

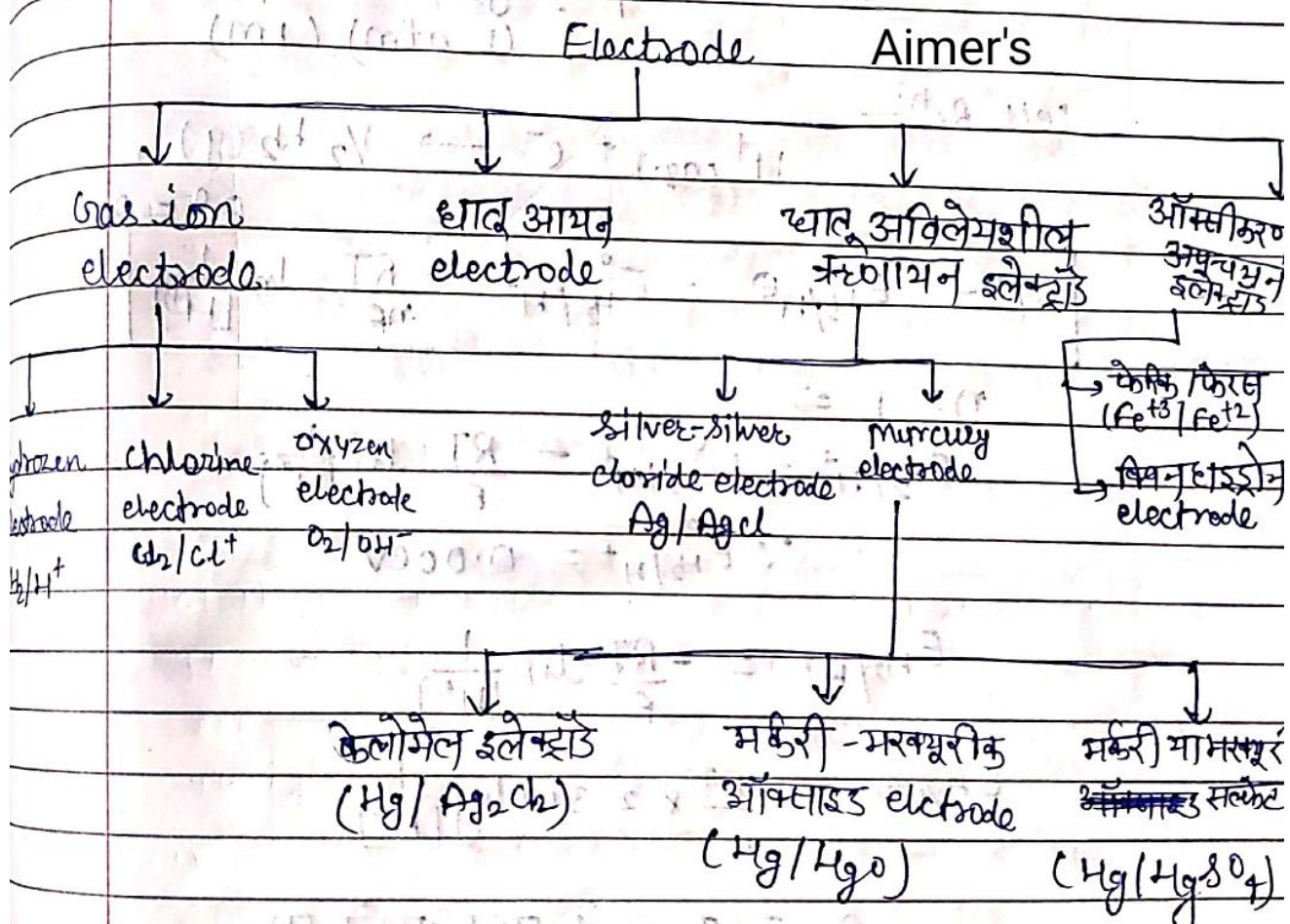
Electrochemistry - II

Page No.	101.
Date	

Introduction :- उत्कृष्टमणीय सेल में उत्कृष्टमणीय इलेक्ट्रोड का उपयोग काम में लिया जाता है ये इलेक्ट्रोड धनात्मक व ऋणात्मक दोनों प्रकार के होते हैं।

एनोड :- सैल का एक भाग जो धनात्मक होता है, एनोड कहलाता है तथा इस पर oxidation की हित्या सम्पन्न होती है।

(2) केमोड :- सैल का एक भाग जो ऋणात्मक होता है जिस पर Reduction की हित्या सम्पन्न होती है। उत्कृष्टमणीय इलेक्ट्रोड 4 प्रकार के होते हैं -

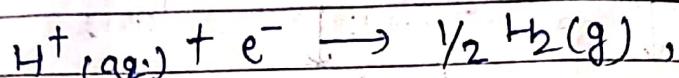


I. गैस आधन इलेक्ट्रोड :- इस इलेक्ट्रोड में कोई गैष तथा उसके आधन से संबंधित विलम्बन लिया जाता है। इसमें किसी अक्षिय या उदाधीन धातु Pt या ग्रैफाइट की छड़ होती है। जो किसी R_{xt} में भाग लिए बिना इलेक्ट्रोड ने का आवान-पुरान करती है। यह छड़ एक gas

पर उसके विलेयशील आयनों के सम्पर्क में रहती हुई गैस इन electrode उष्टकार के होते हैं।

(3) हाइड्रोजन इलेक्ट्रॉड :- इस इलेक्ट्रॉड में acidic क्षेत्र में Pt का इलेक्ट्रॉड दूषित करता है जिसमें पर्याप्त तरफ जैकेट में H_2 गैस उत्पादित करते हैं। यह अम्लीय विलयन की सांस्करिकता में तभी लप 298 K पर दारा 1 atm हो तो हाइड्रोजन इलेक्ट्रॉड की मानक इलेक्ट्रॉड कुण्डली भाता है।

cell Rxⁿ:



$$E^0 = 0.00 \text{ eV}$$

$$E^\circ_{H_2/H} = E^\circ_{H_2/H^+} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H^+}}{P_{H_2}} \right)$$

$$n = 1 \Rightarrow$$

$$E_{H_2/H^+} = E_{H_2/H^+}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{H_2}}{(H^+)} \right)$$

$$\therefore E_{H_2/H^+} = 0.00 \text{ eV}$$

$$E_{H_2/H^+} = -\frac{RT}{P} \ln \frac{1}{[H^+]}$$

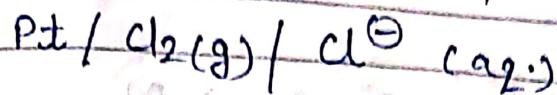
$$E_{H_2/H^+} = \frac{RT}{F} \times 2.303 \log \left(\frac{1}{[H^+]j} \right)$$

R, T & F के मान रखने पर-

$$E_{H_2/H^+} = -0.059 \text{ pH}$$

(2) chlorine Electrode :- यह इलेक्ट्रोड में Pt के गर्म किए जाते हैं जिनके चारों ओर

बैक्ट में Cl_2 गैस प्रवाहित की जाती है। Cl_2 gas उपराहित करने से SO_4^{2-} में Cl^- आयन बनते हैं तो इनका लोल आरेख निम्न है-



cell Rxn:-



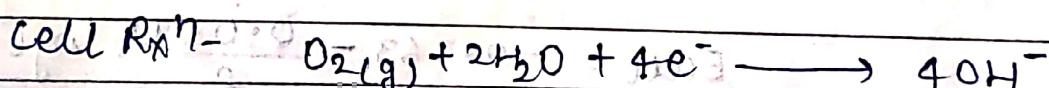
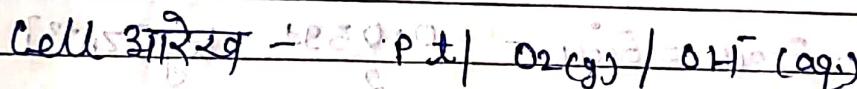
नैनटरी समीक्षा -

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{nf} \ln \frac{P[\text{Cl}^-]^2}{P[\text{Cl}_2]}$$

$n=2$ है

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{2f} \ln \frac{P[\text{Cl}^-]^2}{P[\text{Cl}_2]}$$

3. Oxygen Electrode :- इसमें O_2 गैस प्रवाहित करने से OH^- आयन बनते हैं (तथा) लोल Rxn. के द्वारा एक इलेक्ट्रॉनों का स्थानान्तरण होता है। इस इलेक्ट्रॉड की विपरित Rxn. आसानी से सम्पन्न नहीं होती। इसलिए यह इलेक्ट्रॉड उत्कृष्णीय नहीं है।

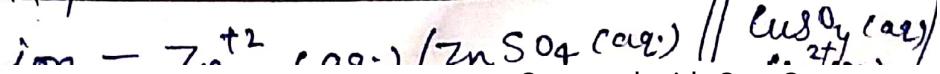


नैनटरी समीक्षा -

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ - \frac{RT}{nf} \ln \frac{P[\text{OH}^-]}{P[\text{O}_2]}$$

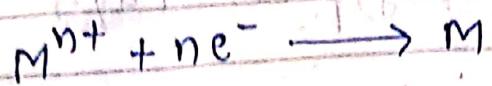
2. धातु आभन धातु इलेक्ट्रॉड :- बहु प्रकार के इलेक्ट्रॉड में जिस धातु की छड़ियाँ ली जाती हैं, उसी धातु का SO_4^{2-} बनाया जाता है, जिसके छड़ियों के लिए ZnSO_4 तथा Cu धातु की छड़ियों के लिए CuSO_4 का शॉल बनाया जाता है।

Cell आरेख -



Electrode - $Zn(s) / ZnSO_4(aq) // CuSO_4(aq) / Cu_{(s)}$

सभी धातु इलेक्ट्रोड के लिए एक सामान्य $R \times n$ होती है।



नेटर्स द्वारा - $E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nf} \ln \frac{[Zn^{n+}]}{[Cu^{+2}]}$

$n=2$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

Q. 298 K ताप पर अद्वैत एल का इलेक्ट्रोड विभव ज्ञान करो यदि Zn - इलेक्ट्रोड $0.01 M ZnSO_4$ में डुबा हुआ हो। ($E_{Zn/Zn^{+2}}^{\circ} = 0.763 V$)

Soln - Given: $Zn^{+2} = 0.01 M$

$$E_{cell} = E_{Zn/Zn^{+2}}^{\circ} = 0.763 V$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log [Zn^{+2}]$$

$$E_{cell} = -0.763 - \frac{0.0591}{2} \log [0.01]$$

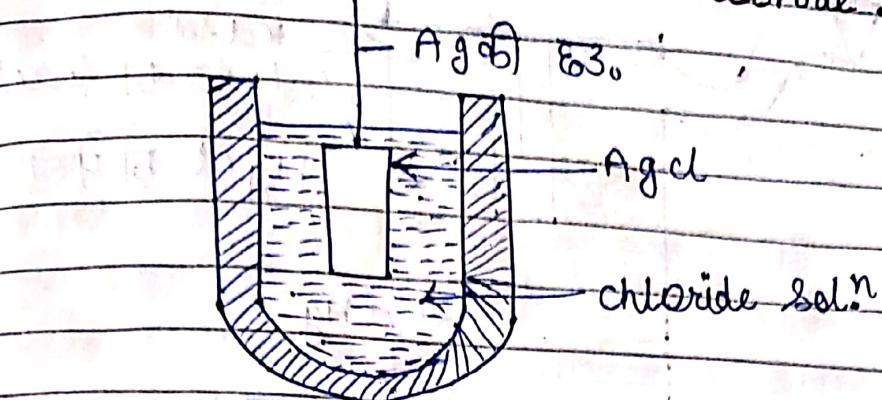
$$E_{cell} = -0.763 - \frac{0.0591}{2} \times 2$$

$$E_{cell} = -0.763 - 0.0591$$

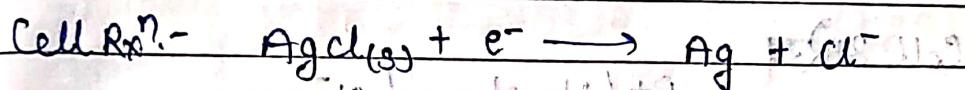
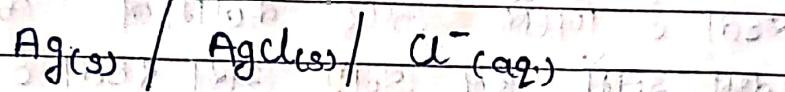
$$E_{cell} = -0.8221$$

3. धातु अविलेयशील लवण ऋणाघन इलेक्ट्रोड :- वन छेल में बिल्डी धातु की छड़ ऐसे विलयन में हुई रहती है, जिसमें धातु का ठोक अविलेयशील लवण और उस लवण के ऋणाघन रहते हैं ये दो प्रकार के होते हैं।

Silver - Silver Chloride Electrode :-



इस इलेक्ट्रोड में सिल्वर का तर किया जाता है। Ag तर के ऊपर AgCl की परत जमीं रहती है तथा Cl- आयन बनते हैं। इसका द्वेष अरेख निम्न है-



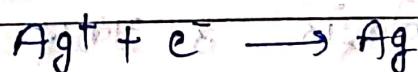
नैनट एक्ज़िक्युशन -

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln[Cl^{-}]$$

$$n=1$$

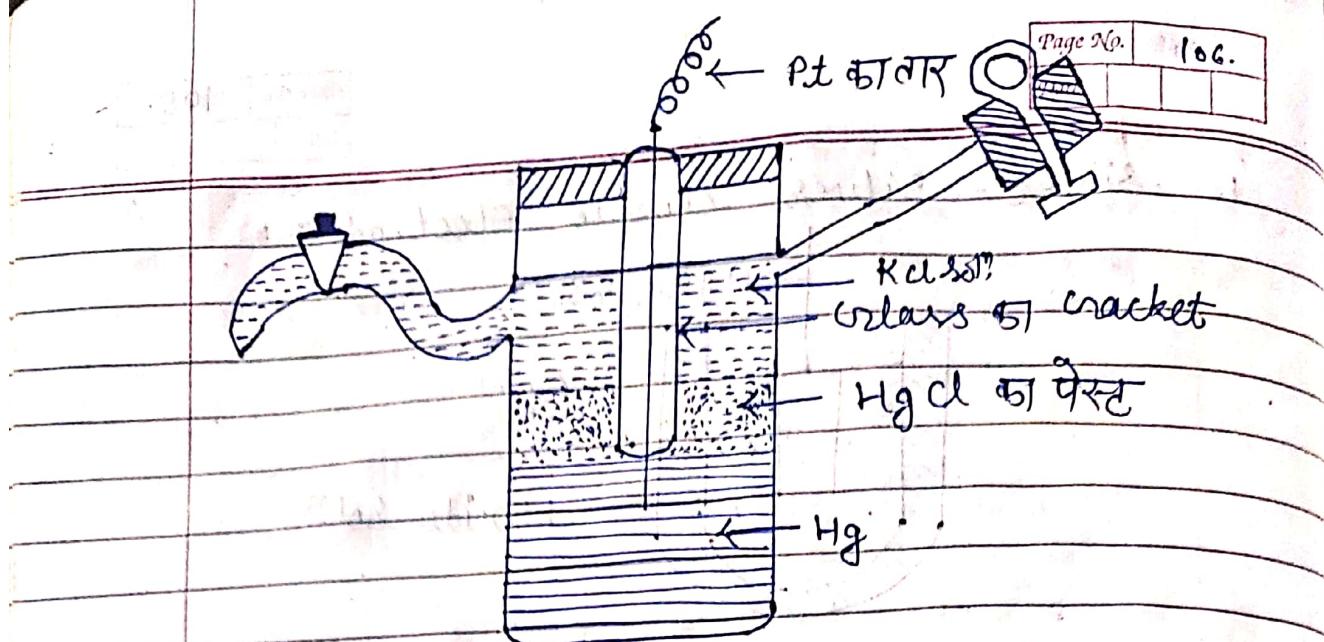
$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{F} \ln[Cl^{-}]$$

इस समी. में AgCl की सांदर्भ तो नहीं लिखा जाता क्योंकि यह बहुत ठीक रूप में हीता है। इस गैस इलेक्ट्रोड का विभव Cl- आयन की सांदर्भ से ज्ञात किया जाता है।



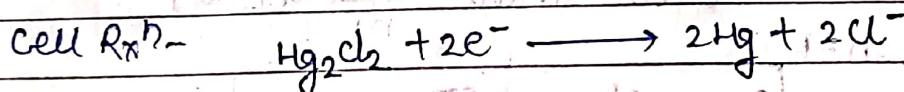
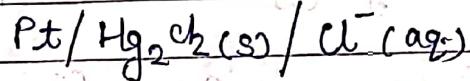
2. मरक्युरी इलेक्ट्रोड :- मण्ड मर्करी पर आधारित इलेक्ट्रोड है, जो तीन उकार के होते हैं -

(i) क्लोरोमेल इलेक्ट्रोड :-



केलोमेल इलेक्ट्रोड को Reference electrode भी कहा जाता है। इसमें Pt का रास. पर क्लियर में हूँगा रहता है तथा यह Pt का तार मर्करी में हूँगा रहता है जिससे ऊपर केलोमेल का पैस्ट होता है तथा इसमें KCl sol भरा रहता है।

Cell आरेख



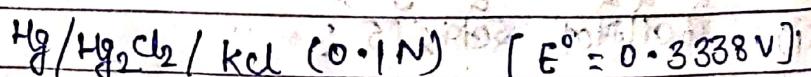
$$\text{नैनदृष्टि द्वारा} \quad E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{2F} \ln [Cl^-]^2$$

R, T वापर का मान रखने पर -

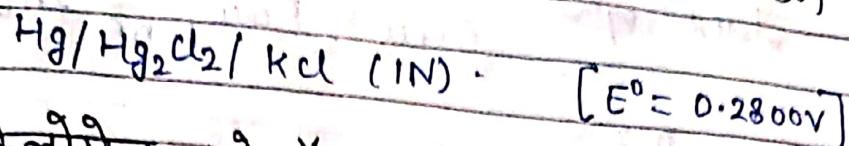
$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{0.0591}{2F} \log [Cl^-]^2$$

केलोमेल इलेक्ट्रोड का द्वारा उत्पादित अधिकार का होता है -

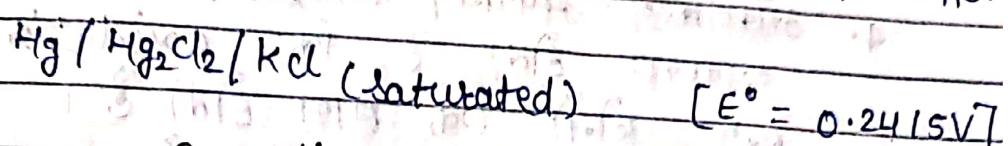
(a) डेसीनॉर्मल केलोमेल इलेक्ट्रोड :- इसमें KCl का डेसीनॉर्मल विलयन भरा जाता है जिसका विभव 0.3338 V होता है।



(b) नार्मल केलीमेल इलैक्ट्रोड :- इसमें KCl का नार्मल विलयन भरा जाता है (जिसका विभव तुरंत कम 0.2800V होता है।)

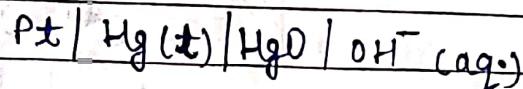


(c) संतुष्ट केलीमेल इलैक्ट्रोड :- यह सबसे अधिक प्रयोग में आने वाला इलैक्ट्रोड है। इसमें KCl का संतुष्ट विलयन भरा जाता है। इसका विभव 0.2415V होता है।

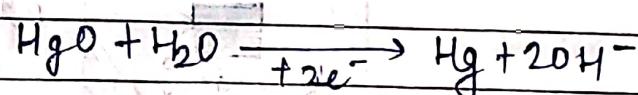


(ii) मर्करी - मरक्षुरीक ऑक्साइड इलैक्ट्रोड :- यह इलैक्ट्रोड भी केलीमेल इलैक्ट्रोड की तरह ही होता है। अंतर केवल इतना होता है कि केलीमेल पेस्ट की जगह मर्करी और ऑक्साइड पेस्ट (HgO) भरा जाता है।

सेल आरेख :-



cell Rxn -



जैनर्ट्स समी. -

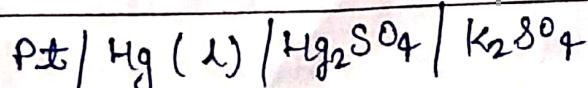
$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln [OH^-]^2$$

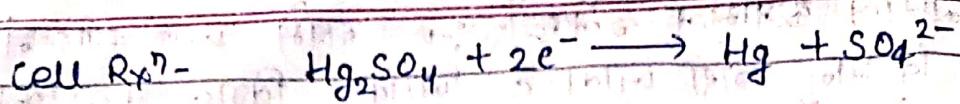
$n=2$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{RT}{2F} \ln [OH^-]^2$$

(iii) मर्करी - मर्क्षुरख सल्फेट इलैक्ट्रोड :- इस electrode में पेस्ट की जगह मर्क्षुरख सल्फेट भरा जाता है और SO_4^{2-} के रूप में K_2SO_4 (पॉटेशियम सल्फेट) को काम में लिया जाता है।

cell आरेख -





नैनट रेन्डर - $E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{nF} \ln [\text{SO}_4^{2-}]$

$n=2$

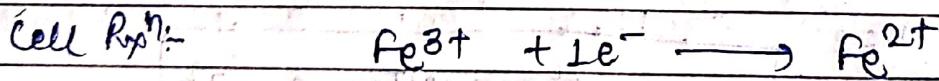
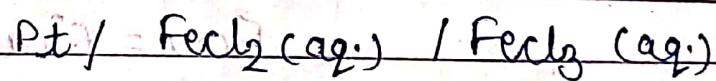
$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{2F} \ln [\text{SO}_4^{2-}]$$

4. आंकड़ीकरण - अपनामन इलेक्ट्रोड :- यह इलेक्ट्रोड में ऐसी घटना होती है कि Oxidation व Reduction Rxn दोनों एक साथ होती है। प्राणि की Redox Rxn होती है। यह भी एक प्रकार का होता है।

<i> फेरिक - फेरिक इलेक्ट्रोड :-



Cell अरेख :-



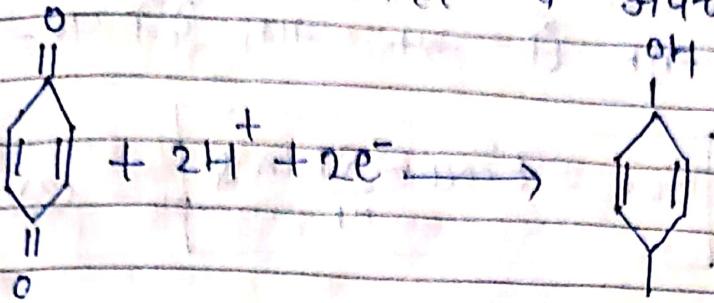
नैनट रेन्डर -

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$n=1$

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

(2) विनलाइङ्गेन इलैक्ट्रोडः -> विनॉन ए हाइड्रोविनॉन
से कार्बनिक गॉगिक है, जो अम्लमणीय रूप से
एक-इंटरैक्शन में आंवलीहृत ए अपचयित हो जाते हैं।



विनॉन

हाइड्रोविनॉन

cell भारेव :- Pt / विनॉन (Cs) / हाइड्रोविनॉन
नेनर्स्ट सभी :-

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[H^+]^2}$$

$n=2$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[H^+]^2}$$

R, T ए F के मान रखने पर -

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - 0.05916 P_H^2$$

इलैक्ट्रोड R_x^n :- किसी छेल में विद्यमान इलैक्ट्रोड़ के पर जो रासायानिक R_x^n सम्पन्न होती है, उसे इलैक्ट्रोड R_x^n कहते हैं।

नेनर्स्ट सभीकरण :- इलैक्ट्रोड विभव का ताप ए सांकेतिक साथ संबंध रखते हैं (वाली सभीकरण की नेनर्स्ट सभी) कहा जाता है। यह एग्जिट्रिक चुक्ति अर्जी द्वारा प्राप्त होती है, जिसे निम्न पुकार द्वारा जाता है।

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \varphi \quad \text{--- (1)}$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}, \quad \Delta G^{\circ} = -nFE_{cell}^{\circ}$$

समी. ① में R, T व F का मान रखने पर -

$$-nFE_{cell} = -nFE_{cell}^{\circ} + RT \ln Q \quad (2)$$

-nF की अपर आग के ने पर -

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT \ln Q}{nF} \quad (3)$$

समी. (3) में R, T व F का मान रखने पर -

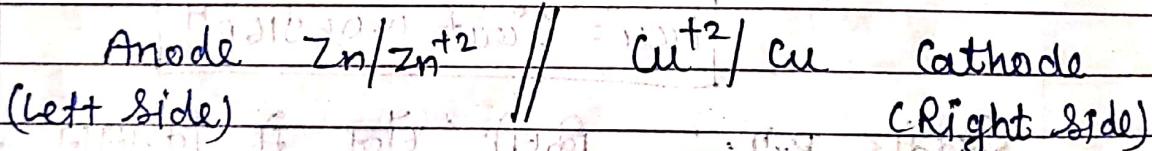
$$R = 8.314, T = 298K, F = 96500$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{8.314 \times 298}{n \times 96500} \ln Q$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{8.314 \times 298 \times 2.303}{n \times 96500} \log Q$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.05916}{n} \log Q$$

एक त्रिनियल सॉल के लिए दोनों आरेख निम्न होते हैं।



Right side के Half cell के लिए इलेक्ट्रॉड विश्व

$$E_{right(cathode)} = E_{Cu^{+2}/Cu} = E_{Cu^{+2}/Cu}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]}$$

$$E_{Cu^{+2}/Cu} = E_{Cu^{+2}/Cu}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [Cu^{+2}] \quad (4)$$

$$E_{left(anode)} = E_{Zn/Zn^{+2}} = E_{Zn/Zn^{+2}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [Zn^{+2}] \quad (5)$$

$$E_{Zn/Zn^{+2}} = E_{Zn/Zn^{+2}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [Zn^{+2}] \quad (5)$$

Cell विभवः-

$$E_{cell} = E_{cathode}(R) - E_{anode}(L)$$

$$E_{cell} = \left[E_{Cu^{+2}/Cu}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{+2}] \right] - \left[E_{Zn^{+2}/Zn}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{+2}] \right]$$

$$E_{cell} = \left[E_{Cu^{+2}/Cu}^{\circ} - E_{Zn^{+2}/Zn}^{\circ} \right] + \frac{RT}{2F} [\ln [Cu^{+2}] - \ln [Zn^{+2}]]$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{+2}]}{[Zn^{+2}]}$$

$$\therefore E_{cell} = E_{Cu^{+2}/Cu}^{\circ} - E_{Zn^{+2}/Zn}^{\circ}$$

R, T व F का मान रखने पर -

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} + \frac{0.05916}{2} \log \left[\frac{Cu^{+2}}{Zn^{+2}} \right]$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.05916}{2} \log \left[\frac{Zn^{+2}}{Cu^{+2}} \right]$$

इस सामान्य cell Rxn. के लिए नैनट इमी. निम्न उत्तर हैं-

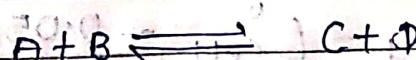


$$\alpha = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} + \frac{RT}{nf} \ln \alpha$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nf} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

इस इल EMF वाले कल बलेक्ट्रोड विभव का अध्ययन :- मान कि किसी उत्कृष्टमणीय इल में निम्न Rxn. घटना होती है-



इस R_{ext} के सम्पन्न होने में लगते ऊर्जे में कमी
 $-ΔG^\circ$ को निम्न उष्मागतिकीय सभी बारा दर्शाया
जा सकता है।

$$-ΔG = -ΔG^\circ - RT \ln J$$

$-ΔG^\circ$ = सामान्य ऊर्जे में कमी

$J =$ अभिकारक / विद्युकारक व उत्पाद की सहित परिवर्तन

$$J = \frac{q_c \times q_b}{q_a \times q_b}$$

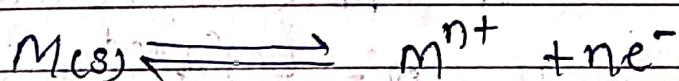
$$-ΔG = -ΔG^\circ nFE_{\text{cell}}, \quad -ΔG^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

$$nFE_{\text{cell}} = nFE_{\text{cell}}^\circ - RT \ln \frac{q_c \times q_b}{q_a \times q_b}$$

nF के भाग के ने पर -

$$\boxed{E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{q_c \times q_b}{q_a \times q_b}}$$

एक एकल electrode की विधि में सामान्य cell R_{ext} निम्न प्रकार दर्शायी जाती है।



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]_{\text{aq.}}}{[M]_{\text{aq.}}}$$

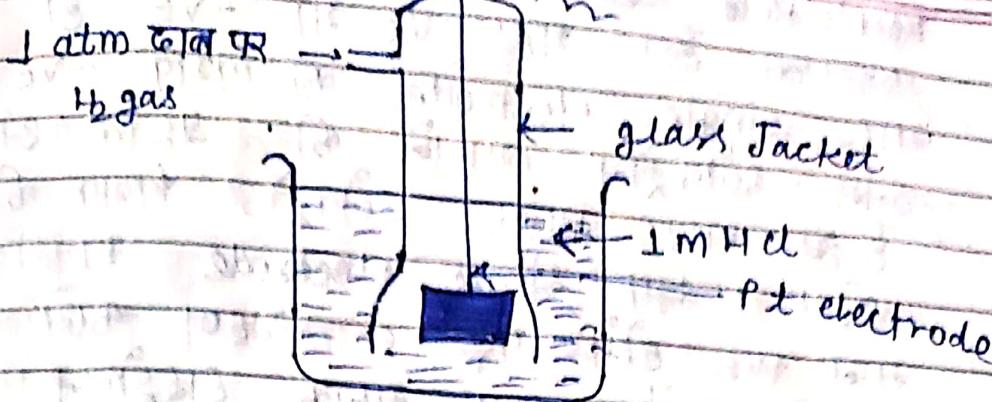
$$\therefore [M]_{\text{aq.}} = 1$$

$$\therefore \boxed{E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]}$$

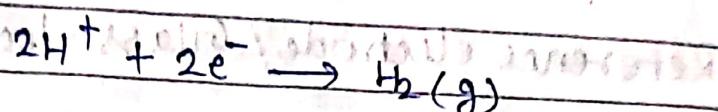
25°C लाप पर R व F का मान रखने पर निम्न नोनर्ट एन आव है।

$$\boxed{E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}]}$$

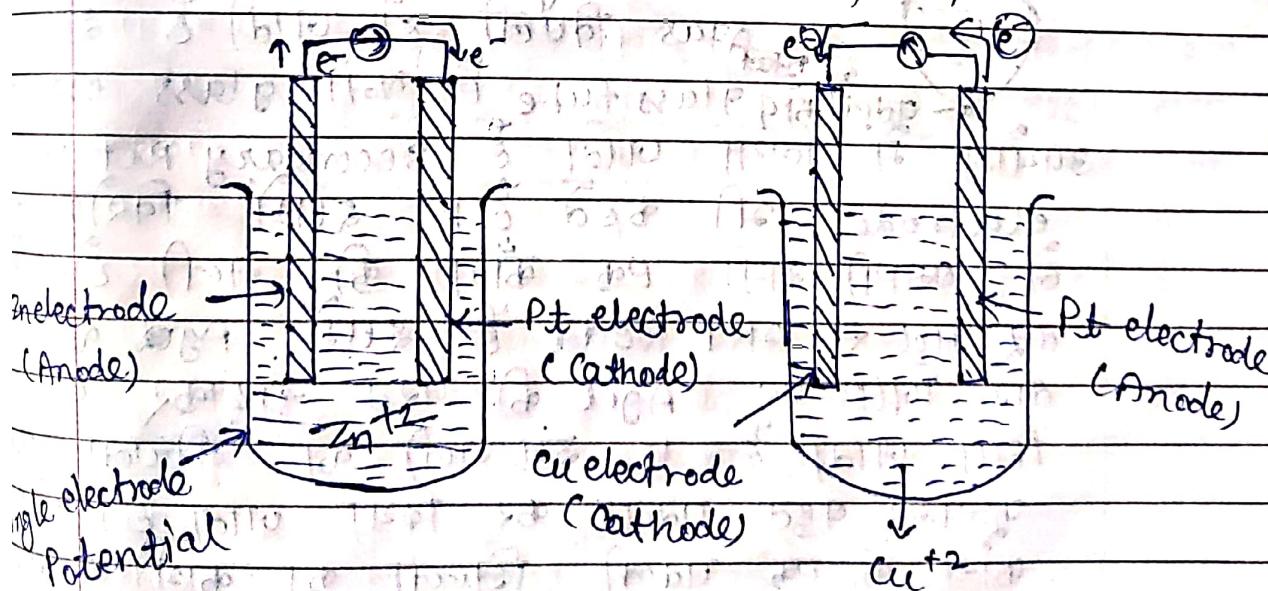
मानक डाइड्रोजन इलेक्ट्रोड़ :-



जिस electrode पर गिम्न Rxn. होती है, उसे मानक डाइड्रोजन इलेक्ट्रोड कहते हैं।

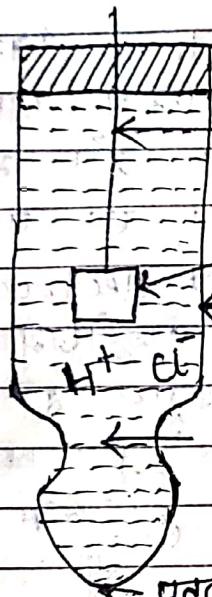


यदि किसी सॉल्वेंस में अक्सात् electrode लिया जाए तथा दूसरा डाइड्रोजन इलेक्ट्रोड लिया जाए तो यह Reference इलेक्ट्रोड होता है। इसे मानक परिस्थितियों में लिया जाता है। एक पात्र में 1M अम्लीय विलयन लेकर उसमें Pt electrode जगाकर 25°C ताप पर 1 atm दाब पर डाइड्रोजन gas उत्पादित की जाती है। इस इलेक्ट्रोड का विशेष मानक इलेक्ट्रोड विशेष कदमलता है।



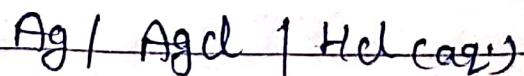
किसी Half cell का विभव Single electrode Potential कहलाता है। यह +ve या -ve हो सकता है। यदि Single electrode का विभव -ve हो तो उनमें इलेक्ट्रोड यांगने की प्रवृत्ति अस्थिक होती है तथा धारा मानक इलेक्ट्रोड विभव की तरफ लगती है तथा Single electrode का विभव का मान +ve होने पर e⁻ गत्तण करने की प्रवृत्ति होती, और धारा मानक हाइड्रोजन electrode विभव की ओर e⁻ विपरित दिखा में बहती।

Reference electrode / Glass electrode / संदर्भ इलेक्ट्रोड़:



हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड की कमियों की ध्यान में रखते हुए Glass-electrode को उपयोग में लिया जाता है क्योंकि प्रत्येक विद्युत में H_2 gas का दबाव 1 atm सम्भव नहीं है। नली HCl में कोई अवृत्ति भिलाने पर पठन की स्थिति बनाए रखना असंभव नहीं होता। H_2 gas LM HCl में कोई अवृत्ति भिलाने पर पठन की स्थिति बनाए रखना असंभव नहीं होता। इसलिए पूर्ण glass tube से अन्य glass electrode उपयोग में लिया जाता है secondary Reference electrode भी कहते हैं। इसमें विशेष आस्ती ले बनायी गयी एक कॉच की नली होती है जो तब मव से भरी रहती है। इसमें AgCl का एक तार जिस पर AgCl की परत चढ़ाकर लटका दिया जाता है। इस नली का नीचला भाग पूलाकर बहुत पतला कर दिया जाता है, जो कॉच की एक पतली सिल्ली का कार्य करता है।

Cell आरेख:-



cell Potential:-

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

$$n=1$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

R, T व F का मान रखने पर -

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - 0.05916 \text{ pH} \quad \left[\because \text{pH} = \frac{1}{[\text{H}^+]} \right]$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + 0.05916 \text{ pH}$$

चिन्ह परिपाठी :- जिस इलेक्ट्रोड पर oxidation होता है उसे धनीय कहते हैं और जिस पर reduction होता है उसे केट्रीय कहते हैं। (विद्युतीय अपघटनी धैल में एनोड पर +ve व केट्रीड पर -ve होता है। जबकि विद्युतीय रासायनिक धैल में एनोड पर -ve व केट्रीड पर +ve charge होता है।)

Electro chemical series:-

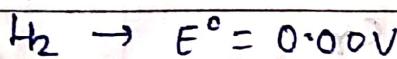
मानक अपचयन विभव के बाते मानों की ओर जो क्षेत्री ऊनाची गयी है उसे विद्युतीय रासायनिक क्षेत्री कहा गया है। या उसे स्थितीय क्षेत्री की कहा जा सकता है।

Li

e- त्यागने की क्षमता (↑)

आक्षीष्णित होने की क्षमता (↑)

अपचयन की क्षमता (↑)



e- ग्रहण करने की क्षमता (↑)

अपचयनित होने की क्षमता (↑)

आक्षीष्णित करने की क्षमता (↑)

F₂

अन्यथागत विभव		दम	Trick
(-)	Li		ली
(-)	K		के
(-)	Ba		बॉडी
(-)	Ca		कॉ
(-)	Na		ना
(-)	Mg		मॉग
(-)	Al	H ₂ element	3-लु
(-)	Zn		हलवा
(-)	Cr		चिक
(-)	Fe		फेर
(-)	Cd		इडी
(-)	Pb → Pb ²⁺		पब्बु
(+)	CO		को
(-)	Ni		नी
(-)	Sn		स्नी
(+)	(gain Pb → Pb ²⁺)		प्रभु
	H ₂ (gas)		हूँ
(+)	Cu		कैंडकर
(+)	F ₂		आयी
(+)	Fe		आयरन
(+)	Hg ₂		हौरी
(+)	Ag		आण
(+)	Hg		ही
(+)	N ₂		ना
(+)	Br		ब्रीटर
(+)	O ₂		O ₂ ग्रोद
(+)	Cr		कैंडकर
(+)	Cl ₂		क्लोरीन
(+)	Au		आॅर
(+)	Mn		माने
(+)	F ₂		फ्लोरीन

Electrochemical Series की प्रमुख विद्युतरूप :-
 जो पदार्थ हाइड्रोजन से अधिक प्रबल अपचायक होते हैं वे H_2 से ऊपर स्थित होते हैं, उनके मानक अपचायन विभव के मान -ve होते हैं। इसके विपरित हाइड्रोजन से कम प्रबल अपचायक होते हैं तो वे वि. रासायनिक क्षेत्री में H_2 से नीचे स्थित होते हैं। उनके मानक अपचायन विभव के मान कम होते हैं।

E° का मान जितना ज्यादा +ve होगा, उतनी ही उम्मीद में अपचायन की हामता कम होगी।

2. किसी धातु की अपचायन हामता e- ल्यागें की माप होती है जाने की ऊपर से नीचे जाने पर पदार्थ में धनविद्युती लक्षण घटता है।

3. जिन परमाणुओं में e- ल्यागें की हामता उम होती है या e- ग्रहण करने की हामता अधिक होती है, उनकी ऊँकसीकारक हामता अधिक होती है। अतः ऊपर से नीचे जाने पर ऊँकसीकरण हामता बढ़ती जाती है।

4. किसी पदार्थ के e- ग्रहण करने की क्षमता वि. ऋणात्मका की मान होती है। ऊपर से नीचे जाने पर e- ग्रहण करने की हामता बढ़ती जाती है तो वि. ऋणात्मकता का मान भी बढ़ता है।

विद्युत रासायनिक क्षेत्री की सार्थकता व उपयोगिता :-

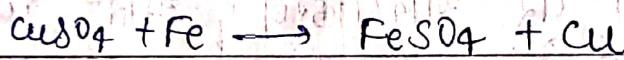
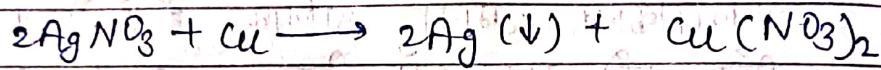
5. ऊँकसीकारक व अपचायक पदार्थ की क्षेत्री का ज्ञान :- मानक अपचायन विभव का

मान -ve होने के कारण सबसे प्रबल अपचायक व दुर्बल ऊँकसीकारक होता है, जबकि F (फ्लौरीन) के मानक अपचायन विभव का मान +ve के कारण यह प्रबल ऊँकसीकारक व दुर्बल अपचायक होता है।

6. धातुओं का धनविद्युती गुण :- जो परमाणु अपने ग्रहणतम कोश में छुविधापूर्वक e- का ल्याग करती वह उच्चतम धनविद्युती वाला गुण पाला

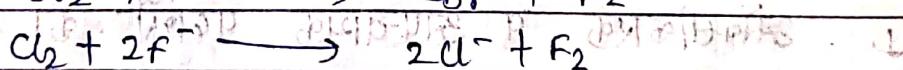
तत्व हीता है। फलीरीन निम्नतम धन विद्युति शुण व पं उच्चतम धन विद्युति शुण क्षात्रि है।

3. धातुओं का विद्यापित :- जिस धातु आग्न बनाने की प्रवृति आधिक हीती है वह अन्य धातु को उसके आग्न से अवक्षेपित कर देती है। अतः इस क्षेत्री में ऊपर विद्यमान तत्व अपने से नीचे विद्यत सभी धातु आग्नों को उनके विलयनों से विद्या करके उन्हें धातु के रूप में अवक्षेपित कर देते हैं।
- eg \rightarrow AgNO_3 के विलयन में Cu छीलन डालने पर Ag अवक्षेपित हो जाएगा। इसी प्रकार CuSO_4 में लौह की कील डालने पर वह लाल रंग की हो जाती है और FeSO_4 का नीला रंग का विलयन हरे रंग का हो जाता है।

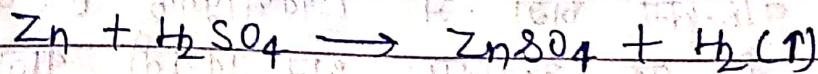


इसके विपरित अद्यात् तत्व जो क्षेत्री में नीचे आता है, आसानी से इसे अहण करेगा और अपने से ऊपर विद्यमान तत्वों को विद्यापित करेगा।

- eg - फलीरीन, ब्य व ड दोनों की विद्यापित कर सकती हैं।



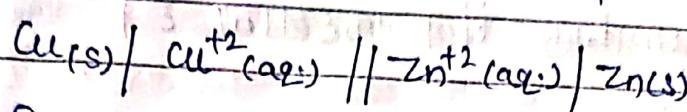
4. धातुओं की अम्ली की रूप से $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{gas}$ मुक्त करना :- जिस तत्व का मानक अपचयन विभव - ve होता है, उस तत्व की अम्ली से R.M. के करवाकर $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{gas}$ मुक्त की जाती है। Cu व Ag, H_2gas मुक्त नहीं करते।



5. गैल्वेनिक सैल में विश्वस्त पाठ्य बल बात करना :-
इलैक्ट्रो रासायन श्रेणी मात्रा गैल्वेनिक cell का यिम्मा
वि. पाठ्य बल बात किया जा सकता है,

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{Cathode}} - E^{\circ}_{\text{Anode}}$$

6. रेडीक्षण अभिके सम्पन्न होने की समावना :- रेडीक्षण Rxn.
सम्पन्न करने के लिए ही electrode से उन्हें cell के
लिए वि. पा. बल का मान +ve होगा।



इस सैल के लिए वि. पा. बल -

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{Anode}}$$

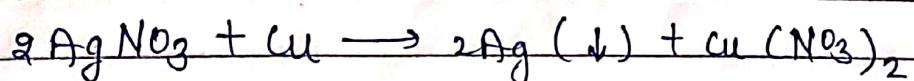
$$E_{\text{cell}} = -(0.76) - (0.34)$$

$$E_{\text{cell}} = -1.10 \text{ V}$$

E_{cell} का मान -ve है, तो Rxn. सम्पन्न नहीं होती। यहि
Zn आयन के विलयन में Cu की छड़ डाल की जाए
वी Rxn. complete नहीं होती। यहि Cu आयन के
विलयन में Zn की छड़ डाल की जाए तो Cu धातु
अवश्यपित होती। इसलिए Anode तो Zn का व cathode
Cu का बनाया जाता है।

7. धातु निष्कर्षण :- अधिक लहिय धातु कम लहिय धातु
की उनके लवणी के विलयन से विस्थापित कर
देती है, इसी त्रैण का प्रयोग धातु निष्कर्षण में
किया जाता है।

- Ag धातु के निष्कर्षण में AgNO_3 के विलयन में Cu
उल्कर Ag की अवश्यपित करना।

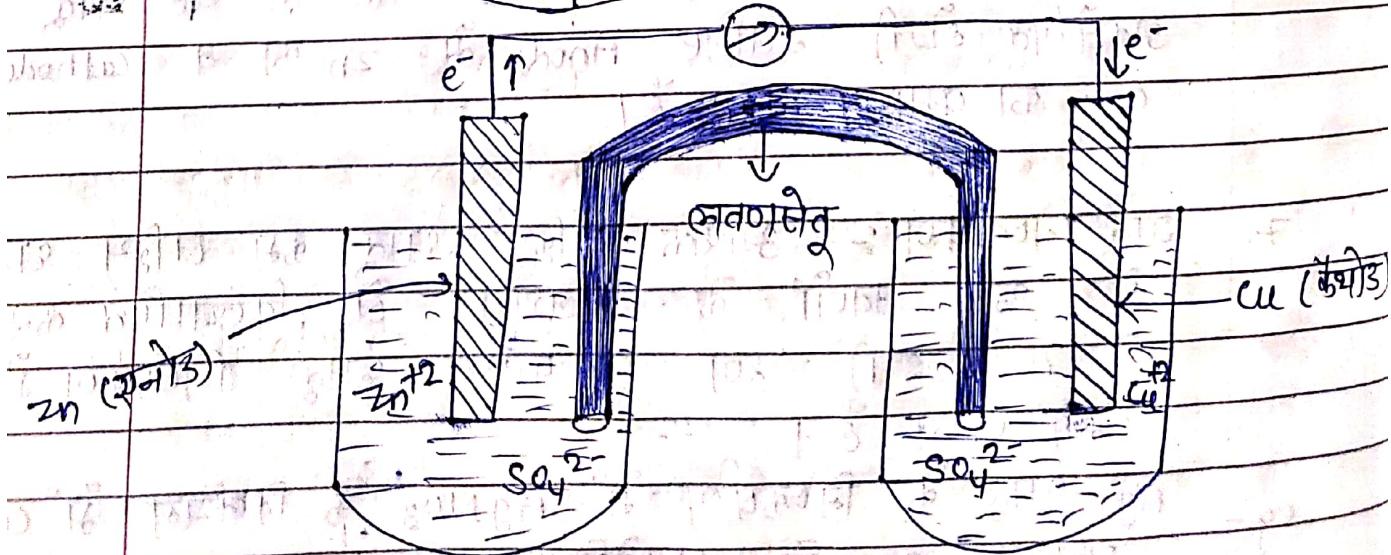
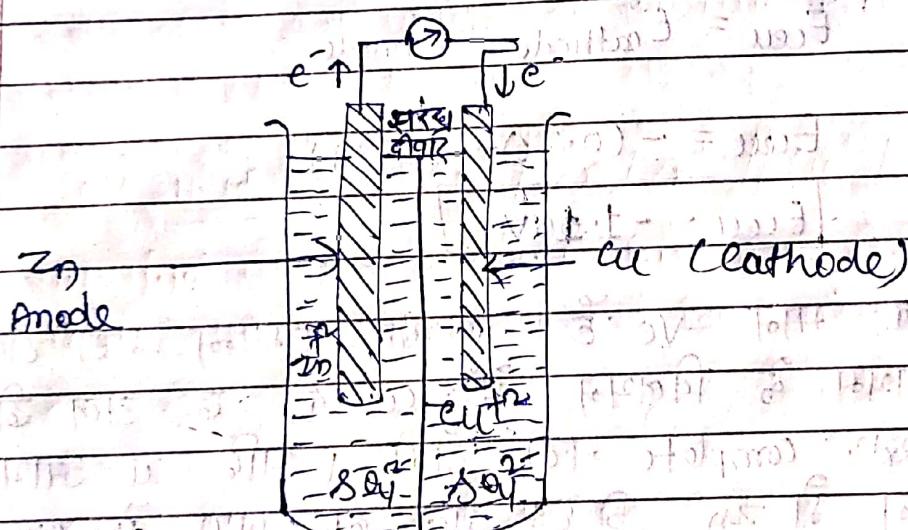


विद्युत अपघटनी घंटे :- विद्युत को उत्पन्न करने के लिए जिस युक्ति की काम में लिया जाता है, उसे घंटे कहा जाता है। घंटे के प्रकार के ही हैं।

(1) **विद्युत अपघटनी घंटे** :- ऐसा घंटे जिसमें विद्युत कर्ज को रासायनिक कर्ज में परिवर्तित किया जाता है, विद्युत अपघटनी घंटे कहलाता है।

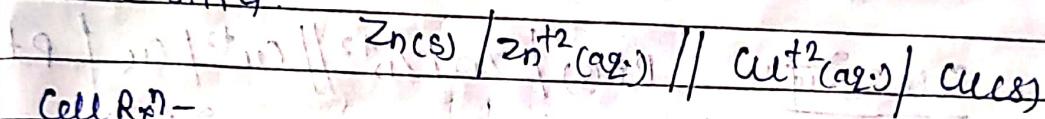
(2) **विद्युत रासायनिक घंटे** :- ऐसा घंटे जिसमें रासायनिक कर्ज को विद्युत कर्ज में बदला जाता है, वि. रासायनिक घंटे कहलाते हैं।

गैल्वेनिक घंटे :-

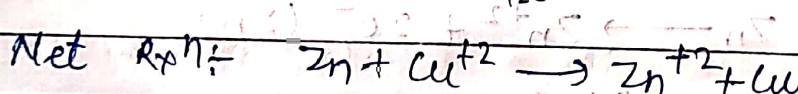
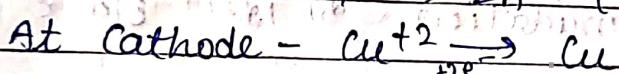
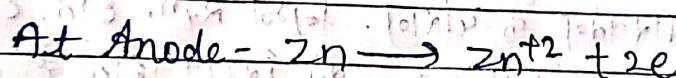


इसमें CuSO_4 के विलयन में Cu की रूप. डाल करते हैं तो ZnSO_4 के विलयन में Zn की रूप. डाल देते हैं, फोनो छोड़ कर तार के साथ पॉल्टमीटर से दारा या लवणधीक से जोड़ दिया जाता है तो कुछ समय पश्चात विद्युत विभव स्थापित हो जाता है और वि. सारा बढ़ने लगती है। लवणधीक में Na_2SO_4 व KCl का एगार जैल में एक अवाईन पैष्ट बनाकर भर देते हैं। और फोनो घिरों पर नींबू की डाट लगा देते हैं। Zn की रूप पर oxidation की रूप सम्भन्न होती है। Zn परमाणु $2e^-$ त्राग कर Zn आयन बना देता है। और Zn रूप से आए e^- Cu रूप पर आकर Cu -आयन द्वारा Rxn , करके Cu में बदल देते हैं।

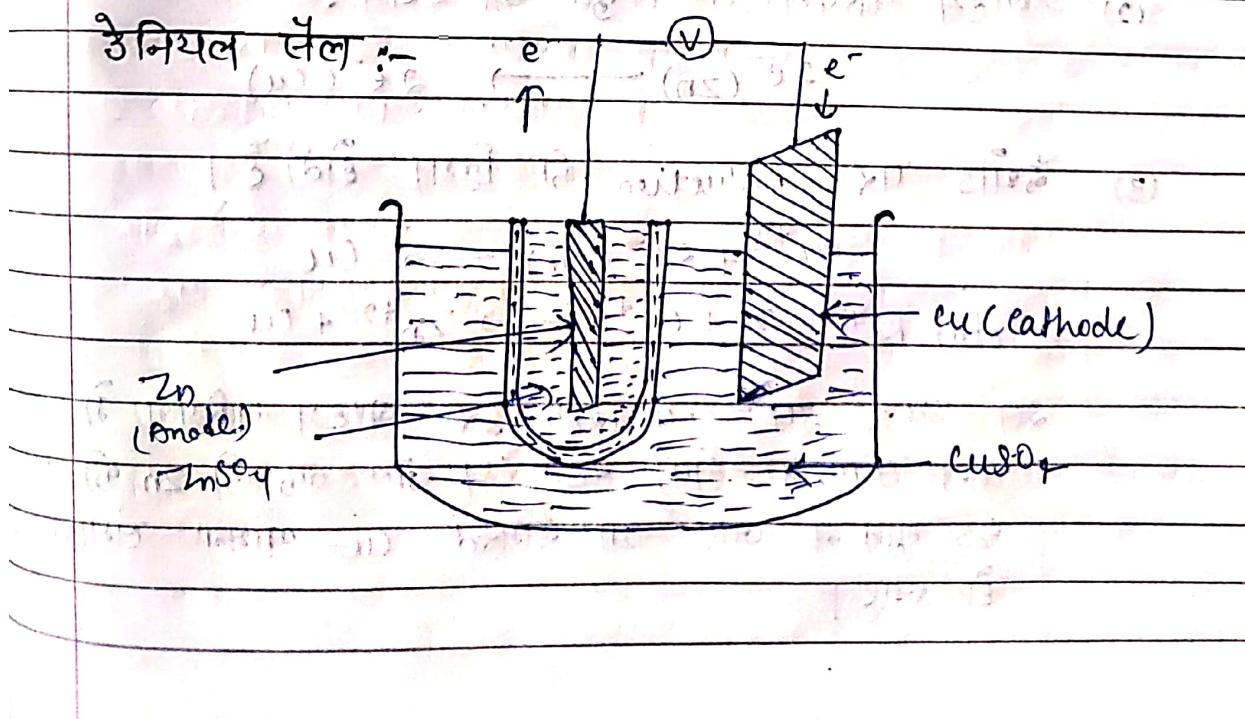
Cell आरेख :-



Cell Rxn -

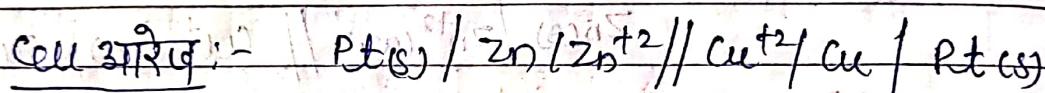


उनियल डैल :-



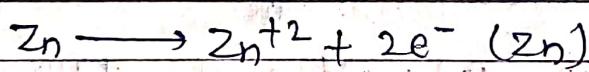
इस सॉल में छक्का जारी होता है जिसमें घरंगृ पात्र रखा होता है, जारी के जारी में Zn^{+2} का विलयन भरकर उसमें Cu की पर्याप्तता दी जाती है जो कैथोड की तरफ कार्बन करती है जबकि अधिक के घरंगृ पात्र में $ZnSO_4$ विलयन भरकर उसमें Zn की छड़ी लटका ही जाती है जो उनोड का कार्बन करती है। दोनों इलेक्ट्रोडों को बाहर की तरफ एक वील्टमीटर से जोड़ दिया जाता है जिससे विद्युत धारा के उपाहित पर्याप्त होने के फलस्वरूप e- बाहर निकलते हैं। और कैथोड द्वारा अदृष्ट कर लिए जाते हैं। कैथोड पर Reduction की हियर सम्पन्न होती है और वि. धारा उपाहित होती है।

इस सॉल में ऐसी विद्युत का उपयोग किसी मीटर की चलाई में किया जाता है।

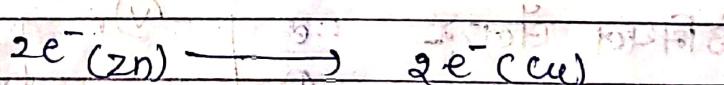


रासायनिक परिवर्तन के दोरान निम्न R.P. होती है :-

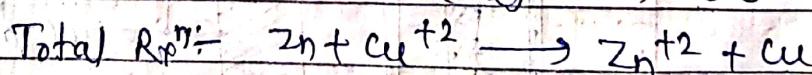
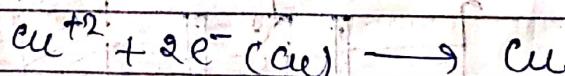
(1) उनोड पर Oxidation की हियर होती है।



(2) बाह्य परिपथ में विद्युत का बहाव :-



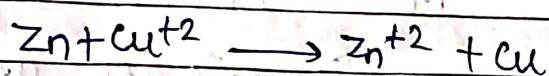
(3) कैथोड पर Reduction की हियर होती है।



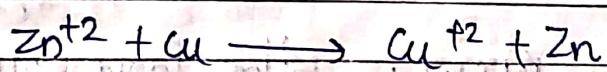
इस अकार इस Cell का R.P. द्वारा बाह्य परिपथ में विद्युत धारा उपाहित होती है। जब तक की Zn की छड़ी छुल न जाए या समस्त Cu- ग्राहन समाप्त न हो जाए।

उल्कमणीय धैल व अनुल्कमणीय धैल:- विद्युत रासायनिक धैल में रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में बदला जाता है। यहि इन परिवर्तियों में ऊष्मागतिकी अनुप्रयोगों को लागू किया जाए तो उष्मागतिकी के आधार पर विद्युत रासायनिक धैल के उत्पादक होते हैं-

1. **उल्कमणीय धैल** :- उस धैल को उल्कमणीय धैल कहा जाता है जिस पर अनंत सुख्म मात्रा में धैल के वि. वाट्क बल द्वारा अधिक विपरित दिशा में विद्युत धारा भी विपरित दिशा में बहने लगेगी और धैल R.R. भी विपरित दिशा में होने लगेगी।
2. **उनियल धैल** :- उल्कमणीय धैल है। इस धैल के विपरित दिशा में कार्य करने वाले वि. वाट्क बल के एक दूसरे स्थीत से जौड़ दिया जाए, जिसका वि. वाट्क बल धैल के वि. वा. बल से कम होता है। इस से Cu की तरफ उपादित होती है।

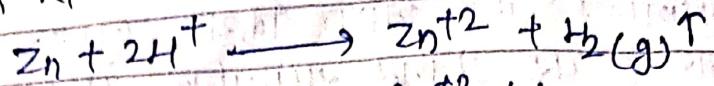


यहि वाट्क स्थीत के वि. वा. बल को इतना बढ़ाया जाए कि इसका मान धैल के वि. वा. बल से अधिक हो तो धैल में विपरित दिशा में वि. धारा बहने लगेगी और e- Cu से Zn की ओर उपादित होती है।



2. **अनुल्कमणीय धैल** :- उस धैल को अनुल्कमणीय धैल कहा जाता है जिस पर धैल के वि. वा. बल से अधिक वि. वा. बल लगाने से वि. धारा की दिशा तो विपरित हो जाती है। परन्तु सैल. R.F.N. विपरित नहीं होती और उक्तनामे पुकार की धैल R.F.N. लम्पन हो जाती है। यहि H₂SO₄ में Cu पर उक्ता

इलैक्ट्रोड लगाया जाए तो यह अनुकूलमणिय सेल हो जाता है क्योंकि दोनों इलैक्ट्रोड पर H_2 gas निकलते हैं और R.F. एक छी लिखा में चलती है।

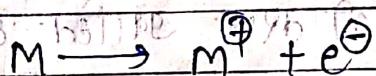


सेल का EMF :-

किसी सेल में दो इलैक्ट्रोड होते हैं और इन दोनों इलैक्ट्रोडों के विषय से सेल के विभव जा निश्चिरण किया जाता है।

सेल विभव की उत्पत्ति के चिह्नान्त :-

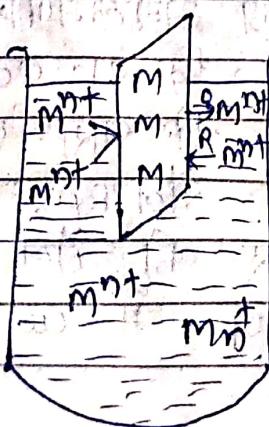
1. नैनर्ट्स का विलयन धाव चिह्नान्त :- यह चिह्नान्त इस बात पर आधारित है कि धातुओं की जल में हुलकर e^- -व्यापन की घूसति से विलयन धाव स्थापित होता है।



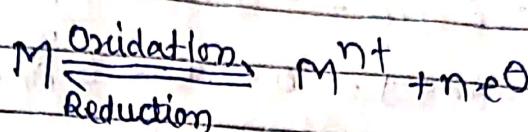
आयनों का विलयन में रहने से परामरण धाव स्थापित होता है।

यहि P धातु की ही सीढ़ी ($P > Ag$) ही वह electrode -ve हो जाता है। यहि P < Ag ही होती वह इलैक्ट्रोड +ve हो जाता है। इन दोनों के अंतर के आधार पर सेल विभव क्वात्र किया जाता है।

2. आधुनिक चिह्नान्त :- सेल विभव या इलैक्ट्रोड विभव का आधुनिक चिह्नान्त यह कहा है कि यहि धातु की परी M की M^{+2} आयन के विलयन में इक्विडिया जाए तो 3 एकार की समावनाएँ हो सकती हैं।



- (1) आयन इलेक्ट्रॉड सा धातु की पती आए और ब्यूरोक्सर वापस लौट जाए (No Rxn.)
- (2) आयन इलेक्ट्रॉड से ब्यूरोक्सर उसके गृह लैकर धातु परमाणुओं में परिवर्तित हो जाए, तो दूसी स्थिति में धातु आयन अपचयित हो जाती है।
- (3) धातु परमाणुओं को फैकर आयन के रूप में विलयन में पले जाते हैं यानि की धातु परमाणु आँकड़ीकृत हो जाती है।



अब यदि धातु की ऊँकड़ीकृत होने की प्रवृत्ति एकत्र अधिक होगी तो इलेक्ट्रॉड पर O_2 की संरक्षण बढ़ जाएगी, और विलयन की छुलना में इलेक्ट्रॉड पर कुछ -ve विभव उत्पन्न हो जाएगा। इसके विपरित यदि धातु की ऊँकड़ीकृत होने की प्रवृत्ति कम हो जाएगी, तो आयन उत्पन्न पर अपचयित हो जाएंगे और O_2 की छुलना में धातु पर कुछ धनात्मक विभव घापित / उत्पन्न हो जाएगा। इस प्रकार धातु के आयनों के मध्य उत्पन्न कुछ इस विभव के इलेक्ट्रॉड के विभव तक प्रभाव जाता है। इन हीनो इलेक्ट्रॉडों के अंतर को ही cell किमव कहते हैं।

सैल विभव व विद्युत वाहक शल:- एक गैलवेनिक सैल में धातु (आयनों) के मध्य उत्पन्न कुछ विभव को इलेक्ट्रॉड किमव या 'वैद्य किमव' कहा जाता है। एक गैलवेनिक सैल में इलेक्ट्रॉड विभव का वह अंतर जिसके कारण विद्युत धारा उत्पन्न विभव पाले इलेक्ट्रॉड से निम्न विभव पाले इलेक्ट्रॉड की ओर बहती है, इसे वि.वा.शल या E.M.F. कहते हैं।

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{Anode}}$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{RT}{4} \ln Q$$

Q. एक डैल $\text{Ni}/\text{Ni}^{+2}(1M) // \text{Cu}^{+2}/\text{Cu}$ का डैल विभव 0.59V है तो $E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}$ का मान 0.34V है तो Ni^{+2}/Ni इलेक्ट्रॉड का मानक इलेक्ट्रॉड विभव क्या है करो?

Sol:-

$\text{Ni}/\text{Ni}^{+2} = \text{Anode}$

$\text{Cu}^{+2}/\text{Cu} = \text{Cathode}$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = 0.34V, E^\circ_{\text{cell}} = 0.59$$

$$\therefore E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}}$$

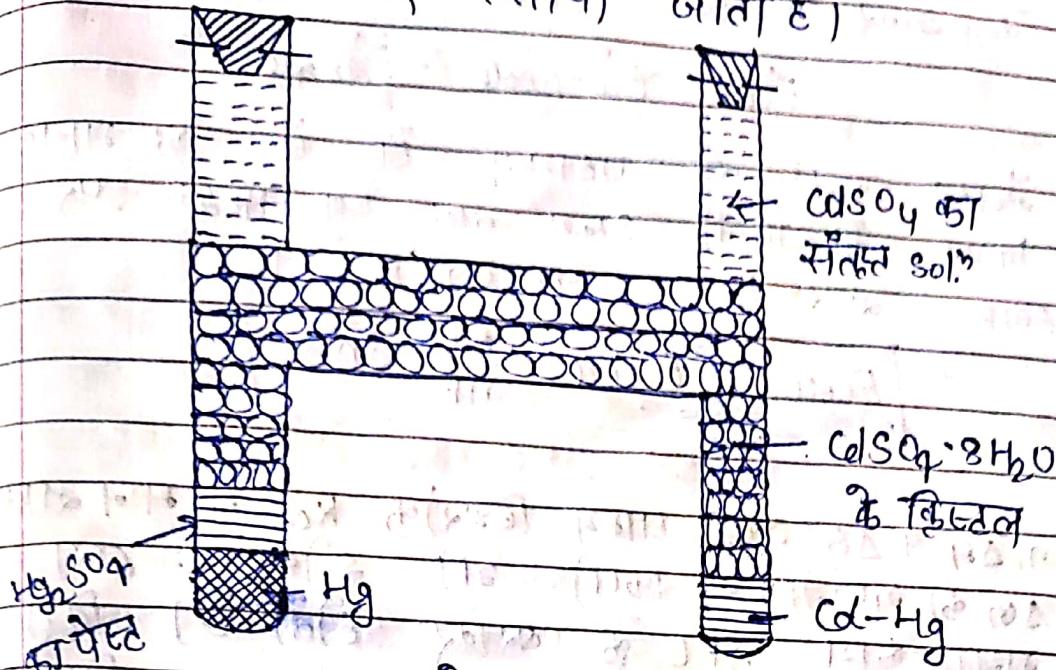
$$0.59 = 0.34 - E^\circ_{\text{anode}}$$

$$E^\circ_{\text{anode}} = 0.34 - 0.59$$

$$E^\circ_{\text{anode}} = E^\circ_{\text{Ni}/\text{Ni}^{+2}} = -0.25V$$

डैल विभव का मापन :- किसी डैल के विभव को मापने के लिए विभवमापी की सहायता (काली जाति) है। इस विधि में विद्युत रासायनिक डैल की इकलौतुर घमातर कम में जैड होती है। अब इस डैल के विभव को खिलाकर वाले तरफ की सहायता से समान मात्रा में विपरित दिशा में एक cell बना विभवांतर गीलगाढ़ी संतुलित कर लेते हैं। (बैटरी B से वि. धारा I को तार R में जैजते हैं) विद्युत रासायनिक डैल की एक गीलवेनी मीटर द्वारा बटन D से जैडते हैं जो तार R पर खिलकर छलता है। जिस किन्हि पर गीलवेनी मीटर द्वारा विशेष ब्याए, उस किन्हि D से P के मध्य की द्वारा तथा धारा I की सात कर लेते हैं। इन व्यैनी का नुणनफ़ ही डैल विभव होता है, जो समान या विपरित दिशा में हीने के कारण कु-पुणरे की संतुलित

कर लेता है। और गोल्डनीमिटर में अन्य विशेष प्राप्त होता है) विभवमापि में जिस सेल की राम में लिया जाता है, वह पेट्टक नामक सेल होता है, जिसे निम्न पुकार द्वाया जाता है,



प्रथम - वेर्स्टन नामक सेल

इस सेल की निम्न विशेषताएँ हैं -

1. अच्छे परिणाम देने वाला है।
2. ताप से अस्वाधित रहता है।
3. घिर cell विभव वाला है।

cell आरेख :- $Hg/Hg_2SO_4 | CdSO_4 \cdot 8H_2O | Cd-Hg$

सेल विभव की गणना :-

- किसी सेल का EMF ज्ञात करने के लिए कौन्त्रों की काम में लिया जाता है।
- उ. किसी सेल के मानक EMF परिकलित करने के लिए Electrochemical Series का प्रयोग किया जाता है।
- cell में प्रमुख इलेक्ट्रोड को देखकर मानक अपचयन विभव के मान श्रेणी से निर्धारित करते हैं। उधर में कॉन्डा Cathode है और कॉन्डा Anode है।
- यह भी निर्धारित किया जाता है। जिस electrode का मानक अपचयन विभव -ve होता है। e- त्यागने की

खबल प्रृष्ठि होती है। वह Anode की ऊँचाई कार्य करता है। इसकी तुलना में इधर electrode cathode की ऊँचाई कार्य करता है। फैले electrodes के बिच के अंतर की ही 'EMF' कहा जाता है।

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{Anode}}^{\circ}$$

2. नैनर्ट सभी ली घटामता से सेल के मानक इलेक्ट्रोड विभव से किसी अन्य ताप तथा घनत्व पर cell का EMF ज्ञात किया जा सकता है।

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln q$$

ΔH , ΔH° व ΔS तथा सामय विधरांक K_c का मान जाते हैं:-

- (1) ΔG की गणना:- किसी भी इलेक्ट्रोड दाव किया गया कार्य nFE के बराबर होता है। विद्युत प्रक्रममें मुक्त हुई ऊष्मा electrode दाव किए गए कार्य के बराबर होती है।

$$-\Delta G = nFE_{\text{electrode}} \quad \text{--- (1)}$$

$$-\Delta G = nFE_{\text{cell}} \quad \text{--- (2)}$$

$$-\Delta G^{\circ} = nFE_{\text{cell}}^{\circ} \quad \text{--- (3)}$$

- (2) ΔS की गणना:- सभी (2) व (3) से मुक्त ऊर्जा परिपर्वन्ति ΔG व cell विभव E में निम्न संबंध होता है।

$$nFE = -\Delta G \quad (4)$$

सभी (4) की विधर दाव पर ताप के सापेक्ष अवक्षलित होने पर -

$$nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \Delta S$$

$$nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \Delta S$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta S}{nF} \quad \text{--- (5)}$$

सभी (5) ताप गुणांक व दृष्टीय के मध्य संतोष ज्ञाति है।

विलम्बनी के लिए दृष्टीय का मान एकत्र कम होता है और द्वेष में कोई gas electrode नहीं है, तो इसका दृष्टीय change एकत्र कम होता है। दृष्टीय परिवर्तन ताप से एकत्र कम प्रभावित होता है।

$$E_T = E_{T_0} + \frac{\Delta S}{nF} (T - T_0) \quad (6)$$

सभी (6) से स्पष्ट है कि ताप का मान जितना बढ़ा जाएगा, तें विभव का मान भी उसी अनुपात में बढ़ता जाएगा।

(3) ΔS की गणना :- उपर्युक्त सभीकरणों की स्थायता से द्वेष R_s के लिए सभी ऊष्मागतिकीय गुण Δf , ΔH , ΔS को बात कर सकते हैं।

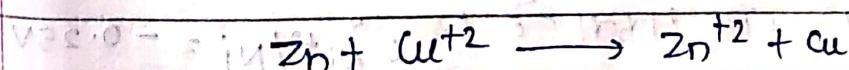
$$\Delta H = \Delta f + T \Delta S \quad (7)$$

सभी (7) में सभी (2) से Δf व सभी (5) से ΔS का मान रखने पर -

$$\Delta H = -nFE + T \left[nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\Delta H = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right]$$

4 साम्य विद्युतांक (R_s) की गणना :- किसी द्वेष के परिपथ में तभी तक e^- का पुवाह जारी रहता है, जब तक कि दोनों electrodes के मध्य कुछ विभवात्मक हो लेकिन अदि वह विभवात्मक समाप्त हो जाए तो R_s में साम्य स्थापित होता है।



$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{Zn^{+2}}{Cu^{+2}} \right]$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nF} \log K_c \quad \left[\because K_c = \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]} \right]$$

$$\therefore E_{cell} = 0$$

$$0 = E_{cell} - \frac{2.303 RT}{nF} \log K_c$$

$$E_{cell} = \frac{2.303 RT}{nF} \log K_c$$

R, T व F का मान रखने पर -

$$E_{cell} = \frac{0.05916}{n} \log K_c$$

$$\log K_c = \frac{n E_{cell}}{0.05916}$$

- Q. मुक्त ऊर्जा परिवर्तन क्या होगा यदि Zn-Cu cell की Rxn- $Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$ में 1 mole Zn व्यय होता है, तो cell का विभव $1.107 V$

Solⁿ- Given- $E_{cell} = 1.107$

$$[nF = 96500, n=2]$$

We know that -

$$[1 - 96500] = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \times 1.107$$

$$\Delta G = -213651 \text{ J/V} \quad \Delta G = -213.65 \text{ kJ}$$

- Q. 298 K ताप पर $Ni(s)/Ni^{+2} \parallel Ag^+/Ag(s)$ के लिए काला कि इस सेल का अधिकतम वितरण तथा किया जा सकता है। $E_{Ni^{+2}/Ni}^{\circ} = -0.25 \text{ V}$ तथा $E_{Ag^+/Ag}^{\circ} = 0.80 \text{ V}$

Solⁿ-

Given- Temp. = 298 K (Cathode)

$$(Anode) E_{Ni^{+2}/Ni}^{\circ} = -0.25 \text{ V}, E_{Ag^+/Ag}^{\circ} = 0.80 \text{ V}$$

$$\therefore E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (0.80 + 0.25) \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.05 \text{ V}$$

$$\therefore -\Delta G = W_{\text{electrode}}$$

$$\Rightarrow W = nFE_{\text{cell}}^{\circ}$$

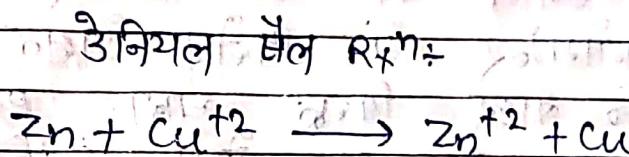
$$W = 2 \times 96500 \times 1.05$$

$$W = 1930 \times 1.05$$

$$\Rightarrow W = 202.65 \text{ kJ}$$

8. 25°C ताप पर डिनियल cell Rxn. के लिए साम्य दिशांक की गणना कीजिए, डिनियल सॉल का EMF 1.10 V होता है।

Given: $E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.10 \text{ V}$



$$\therefore n = 2$$

We know that $\log K_c = \frac{nE_{\text{cell}}}{0.05916}$

$$\Rightarrow \log K_c = \frac{2 \times 1.10}{0.05916}$$

$$\log K_c =$$

Ans.

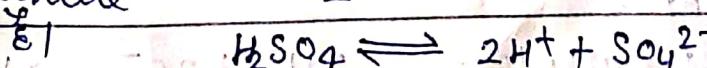
ध्वनि:

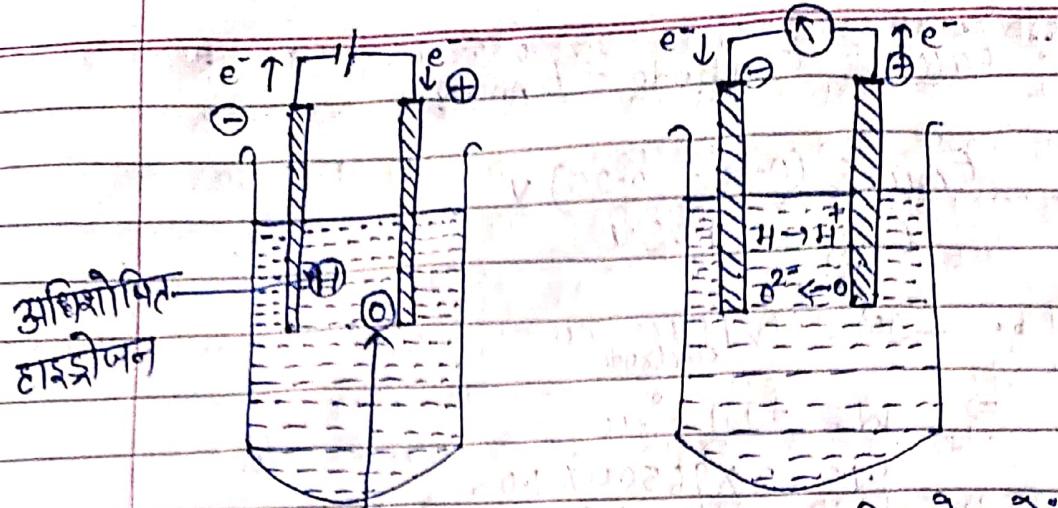
Dilute H₂S_o₄ विलयन में Pt इलेक्ट्रोड अलकर विद्युत शीबा उत्पादित की जाए तो

Cathode

पर H₂

Anode पर O₂ gas मुक्त होती





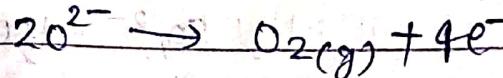
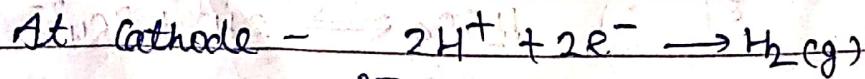
अधिकौषित ऑक्सीजन

शुद्धित लैल में वि. धारा छा पुवा:

वि. अपघटन के दोरान धूवण

इस विलयन के बाहर विद्युत धारा छा पुवा के द्वारा से घनीड़ की ओर होता है। जबकि विलयन के अंदर विद्युत धारा छा पुवा एनोड से कैथोड की ओर होता है। अब यहि बैटरी की हड्डियाँ उसके स्थान पर गैलवेनीमीटर जोड़ दिया जाए तो गैलवेनीमीटर में विहीन विद्युत होता है। यानि इस लैल के बाहर विद्युत धारा घनीड़ से कैथोड की ओर बह रही है, ऐसा इसलिए होता है कि विद्युत अपघटन के दोरान H_2 व O_2 gas के उत्पादन Pt के इलेक्ट्रोड को आटकाकरते हैं जिससे इलेक्ट्रोड एक शैख इलेक्ट्रोड की भाँति व्यवहार करने लग जाता है और इन नये electrode का EMF बैटरी के EMF के विपरित होता है। अतः विद्युत धारा विपरित दिशा में बढ़ने लगती है इसे Back EMF (पश्च �EMF) कहते हैं। वि. अपघटन के उत्पादन बारा उत्पादन के पश्च �EMF जनने के उद्दम की धूवण की बात है।

cell R_{ext}

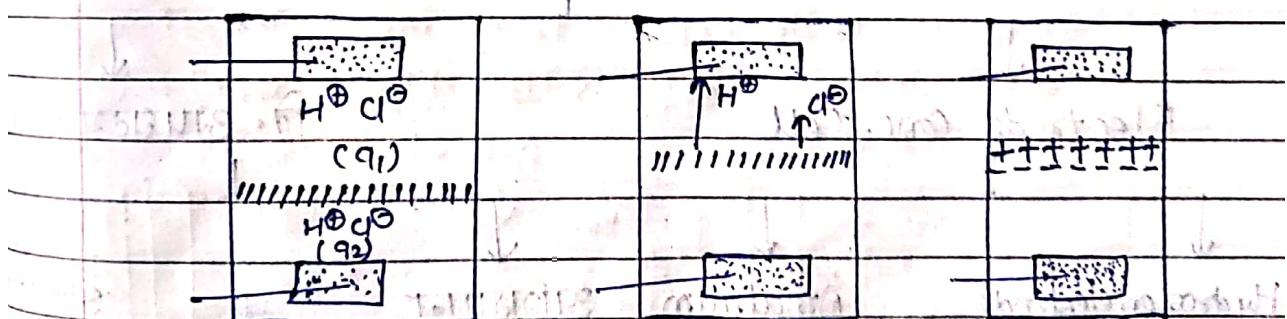


विघटन विभव :- उस न्यूनतम् विभव को विघटन विभव कहते हैं जिस पर धुवण से उत्पन्न पश्च EMF निष्प्रभावी हो जाता है। इसे विघटन विभव कहते हैं।

अति विभव त हाइड्रोजन over Voltage :- पश्च EMF को रोकने के लिए हमें एक त्रि. अपघटनी सॉल में अतिरिक्त विभव लगाना पड़ता है जिसे अतिविभव या over Potential कहा जाता है। सभी धातुओं के हलेक्ट्रोड से वि. अपघटन कारा म सुकृत रूपों के लिए आवश्यक इस आधिक voltage को Hydrogen over Voltage कहा जाता है। H-over voltage न हो तो सीधा - संचापक सॉल भी charge नहीं होता।

साँझा सॉल :- उस एकार के सॉल की साँझा सॉल कहा जाता है जिसमें ही समान विलयनों की अलग - 2 साँझा में लिया जाता है। यह सॉल विघ्रण की द्विया के आधार पर कार्य करता है यह सॉल Liquated Junction Theory पर आधारित है।

पूर्व - संधि सिणान्त / विभव [Liquid Junction Theory] :-

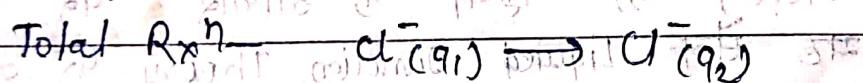
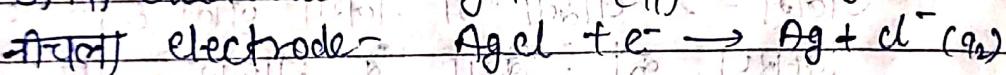
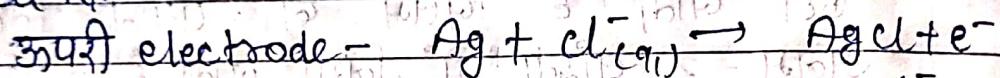


विघ्रण की द्विया में कोई विलयन उच्च साँझा से निज साँझा की ओर विघ्गित होता है। यदि बी Ag-electrode के मध्य ही मव विलयन लिए जाए और हीनो इवो की सीमा रेखा की खुल छोड़ दिया जाए

तो conc. HCl, लव्ह HCl की उत्तरविसरित होगा।
 लघा लौनी द्वारा के संस्थाल पर +ve आयन त
 -ve आयन के अभिगमन के कारण विभव उपन्न
 होता है। मत आयन का अभिगमन वेग आद्युक्त
 होने के कारण वे तीव्र गति उत्तर है और वह
 आयन का अभिगमन वेग कम होने के कारण
 वे M+ आयनों के परिवर्तन-2 गति करते हैं।
 लघा लौनी द्वारा के संस्थाल पर एक विभव उपन्न
 होता है। जिसे इन संस्थाल विभव कहा जाता है।
 इस प्रकार जब इन संस्थाल आयन की गति
 को change उत्तरी है। तेज गति पाले आयन
 की गति को धीरे उत्तरी है। व कम गति पाले आयन
 की गति को बढ़ाती है।

cell आरेख :- Ag_(s) / AgCl_(s) | Cl⁻_(q1) / Cl⁻_(q2) | AgCl_(s)

Cell Rxn -



Types of Conc. Cell :-

सांकेतिक (Conc. Cell)

Electrode conc. cell

वि. अपधटय. conc. cell

Hydrogen electrode

conc. cell

Amalgum

electrode

अभिगमन

रद्दित conc.

अभिगमन

कुरम conc.

conc. Cell

धनायन के प्रति

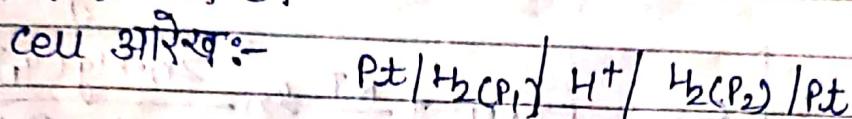
उत्प्रेरणा

प्रक्षेपण के

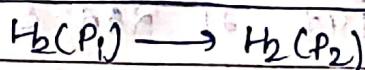
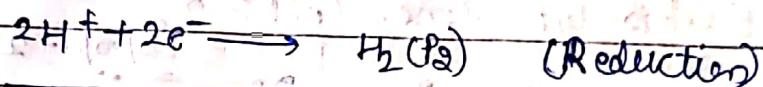
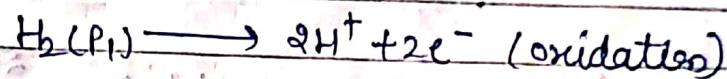
प्रति उत्प्रेरणा

1. Electrode Conc. Cell: → इस प्रकार के सेल में को समान परन्तु गिन्न साँच्चता के इलेक्ट्रॉड लिए जाते हैं। इसे Electrode साँच्चता सेल कहा जाता है। ये को प्रकार के होते हैं,

(1) Hydrogen Electrode Conc. cell: → इस प्रकार के सेल में को अलग - 2 दाल वाली H₂ gas उपकरण electrode लेते हैं। उक्त इलेक्ट्रॉड पर H₂ gas का दाल P₁ व दूसरे electrode पर H₂ gas का दाल P₂ है। यदि P₁ > P₂ तो gas का विसरण P₁ से P₂ की ओर होता है। अधिक दाल वाले electrode पर oxidation व निम्न दाल वाले electrode पर reduction होती है।



cell Rxn:-



नैनल्टर समीक्षा-

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.117$$

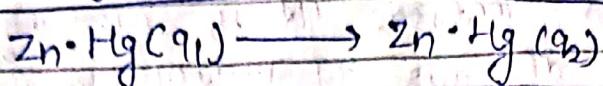
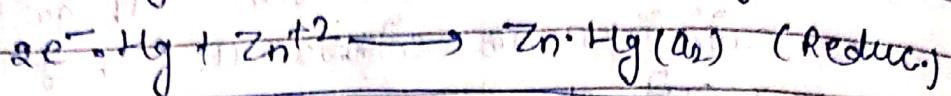
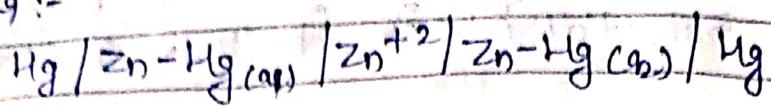
$$E_{\text{cell}} = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$E_{\text{cell}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

(2) अम्लगम साँच्चता सेल: → इस प्रकार के सेल में अलग - 2 साँच्चता वाले ही अम्लगम electrode लिए जाते हैं। Zn - अम्लगम electrode की ZnSO₄ के

विलयन में डाला जाता है और Hg-electrode पर अम्लगम का प्रभाव लगाया जाता है।

Cell आरेख:-



नोट्स सभी:-

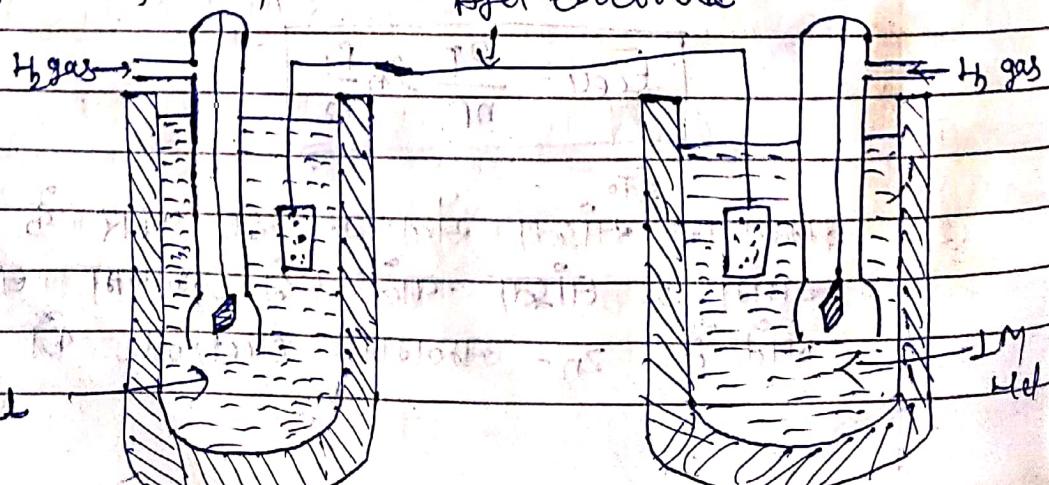
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Zn \cdot Hg(s_2)}{Zn \cdot Hg(s_1)}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Zn \cdot Hg(s_1)}{Zn \cdot Hg(s_2)}$$

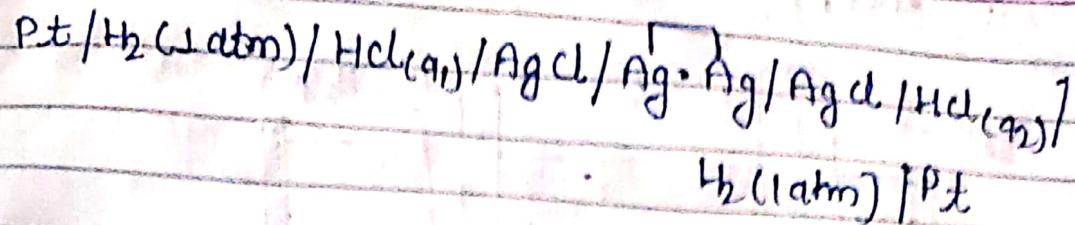
2. Electrolyte conc. Cell:- इसमें ही समान श्लेष्मांड मिन्न-2 संस्थित वारे पर अपघटन के लिए में उत्पन्न होते हैं। ये भी ही पुकार के होते हैं-

①. अभिगमन बहित सांदर्भ सेल:- इसमें ही विलयन एक इस्पत्र के लिए धूपक में नहीं होते तथा अस्थानी के लिए स्थानान्तरण भी नहीं होता इसे liquid Junction Potential उपर्युक्त नहीं होता, इसी कारण इसे अभिगमन बहित सांदर्भ सेल कहा जाता है।

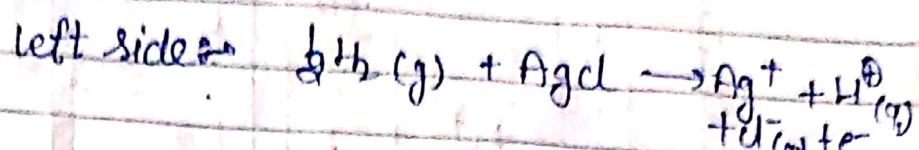
Agel electrode



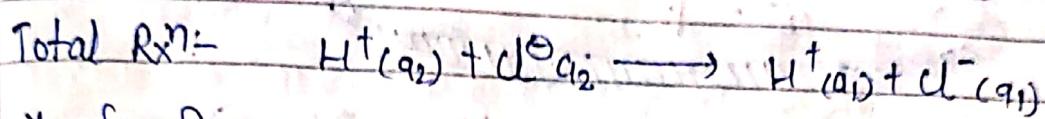
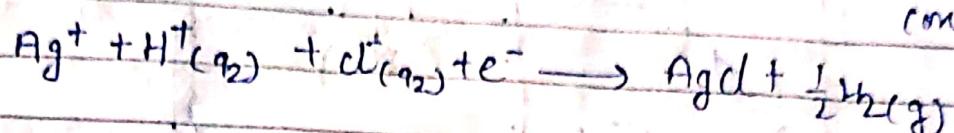
cell आरेयः -



cell Rxn:-



Right side :-



मैनक्ट समीः -

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nf} \ln \frac{[\text{H}^+(q_1)][\text{Cl}^-(q_1)]}{[\text{H}^+(q_2)][\text{Cl}^-(q_2)]}$$

$$E_{\text{cell}} = 0 - \frac{RT}{nf} \ln \frac{[\text{H}^+(q_1)][\text{Cl}^-(q_1)]}{[\text{H}^+(q_2)][\text{Cl}^-(q_2)]}$$

R, T, nF के मान रखने पर

$$E_{\text{cell}} = -0.0591 \log \frac{[\text{H}^+(q_1)][\text{Cl}^-(q_1)]}{[\text{H}^+(q_2)][\text{Cl}^-(q_2)]}$$

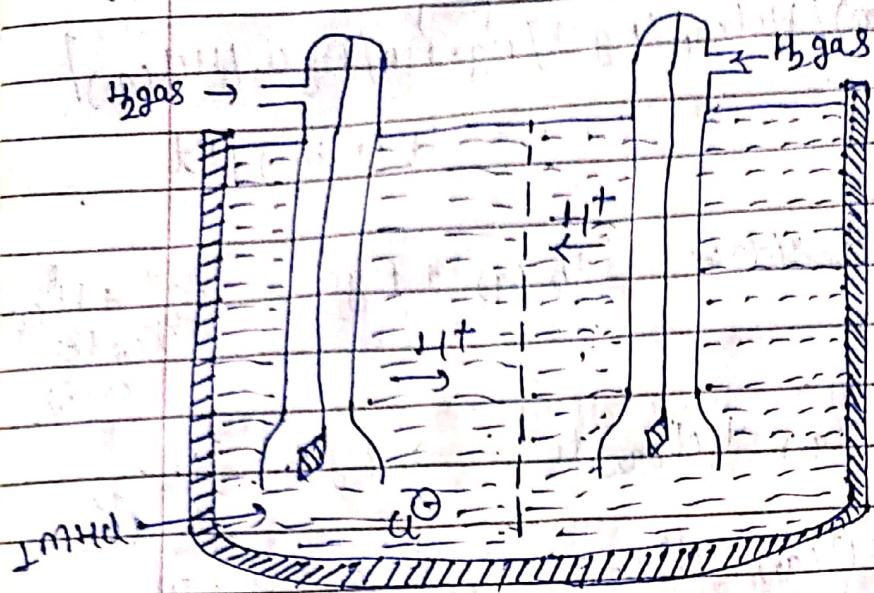
$$E_{\text{cell}} = -0.0591 \log \frac{[q_1]^\pm}{[q_2]^\pm}$$

$$E_{\text{cell}} = -2 \times 0.0591 \log \frac{[q_1]^\pm}{[q_2]^\pm}$$

$$E_{\text{cell}} = \boxed{-2 \times 0.0591 \log \frac{[q_1]^\pm}{[q_2]^\pm}}$$

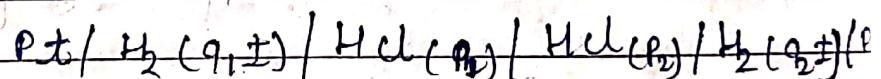
- (ii) अभिगमन शुक्र सांदर्भ से :- उच्च सांदर्भ से ले जिनमें आयनों का अभिगमन होता है तो उच्च अभिगमन शुक्र सांदर्भ से ले करते हैं। ये दो उकार का होता है -

(a) धनायन के पुति उत्कृमणीय :-

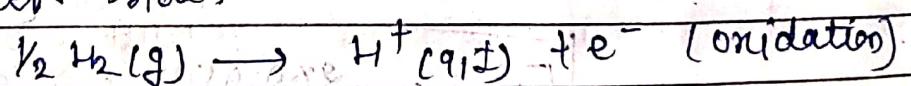


इस घकार के साँच्चर दोल में जो अलग - 2 फ़कार के साँच्चर विलयनों के एक दी पात्र में सर्वध्य कीवार के कारण पृथक किया जाता है। यह कीवार धनायन के पारगम्य के लिए उत्तरदायी होती है। जिस कारण धनायन के स्वरूप अभिगमन होने के कारण इसे धनायन के पुति उत्कृमणीय अभिगमन शुक्र राहिता दोल कहा जाता है।

cell अर्थात् :-



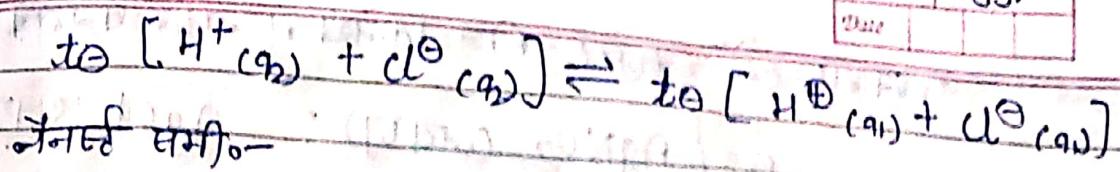
cell Rxn :- Left Side :-



Right Side :- $H^+(g, \pm) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$ (Red.)

Total Rxn :- $H^+(g, \pm) \rightarrow H^+(g, \pm)$

यदि इसमें ऋणायन का अभिगमन (\pm) लिए गए दोनों विलयनों से संबंधित करने पर निम्न समीक्षा बनती है, जो इस संघरण के लिए लिखा गया है -



$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln t_0 \frac{[c_1]_t}{[c_2]_t}$$

$$E_{cell} = 0 - \frac{RT}{nF} \ln t_0 \frac{(c_1)_t^2}{(c_2)_t^2}$$

$$E_{cell} = -2 t_0 \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_1)_t}{(c_2)_t}$$

$$E_{cell} = 2 \times \frac{RT}{nF} t_0 \ln \frac{(c_2)_t}{(c_1)_t}$$

(b) गणायनों के पुरि उत्क्रमणीयः-

$$E_{cell} = 2 t_0 \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_1)_t}{(c_2)_t}$$

⇒ सांकेतिक घैलौं के अनुप्रयोगः-

(i) आयनों की संयोजकता का निधरण :-

सांकेतिक घैलौं की सहायता से आयनों की संयोजकता का निधरण किया जा सकता है।

$$\frac{n}{E} = 0.0591 \log \frac{c_2}{c_1}$$

$$n = \frac{0.0591}{E} \log \frac{c_2}{c_1}$$

(ii) अविलेयशील लवणों की विलेयता का निधरण :-
स्थृति विलयन में लवण पूर्णतया आयनित अवश्या में रहता है, उत्तराः किसी अविलेयशील लवण के संरक्षण विलयन की आयनिक सांकेतिक घैलौं को उसकी विलेयता माना जाता है।

माना हो AgCl की विलेपन सात करनी है-

$\text{Ag} / \text{AgNO}_3$ (लवण) : AgCl सॉल / Ag

C_2

C_1

$$E = 0.0591 \log \frac{C_2}{C_1}$$

(3) संक्षण ताप का निर्धारण :- यदि ही अनु-इकार के इलेक्ट्रोडों के सांप्रत्या द्वेष बनाया जाता है तो सॉल के ताप को परिवर्तित करते हुए विभव का मान ज्ञात कर सकते हैं। कोई ऐसा ताप जिस पर विभव का मान शून्य हो जाए तो वह संक्षण ताप कहलाता है। यानि कि इस परिवर्तिति में दोनों इलेक्ट्रोड एक-दूसरे के साथ में बदलते हैं।

(4) सहित गुणांक का निर्धारण :- सहित सांहृत के समानुपाती होती है और सहित सांहृत के अनुपात को ही सहित गुणांक कहा जाता है।

$$q = \gamma c$$

$$\gamma = \frac{q}{c}$$

$$\gamma = \frac{\text{सहित}}{\text{सांहृत}}$$

(5) विभवमापी अनुमापन :- इस अनुमापन को विभवमापी अनुमापन कहते हैं जिसमें अनुमापन का अंतिम बिन्दु ज्ञात करने के लिए अभिक्षिया मिहान के विभव की ज्ञात कर उनका ग्राफ बनाया जाता है। ग्राफ की सहायता से RA का अंतिम किन्ड ज्ञात किया जाता है। अब इसका अनुमापन विलम्बन में ज्ञात डालते हुए विलयन का EMF ज्ञात किया जाता है और Base के आधारने पर EMF के मध्य ग्राफ रखिया जाता है जिस

मान पर बहुत | अधिक अंतर होता है, उसी end
Point कहते हैं।

विद्युत रासायनिक चौल का वर्णन :- ऐसे चौल जो रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करते हैं। विद्युत रासायनिक चौल कहलाते हैं। ये चौल तीन प्रकार के हैं-

1. Primary cell :- इसे चौल जिसमें रासायनिक Rx. सारा विद्युत उत्पन्न होता है और हीने वाली रासायनिक अभिक्रिया अनुकूलमणीय होती है जिसमें डियाकारक उत्पाद में बदलता है तो विद्युत उत्पन्न होती है। डियाकारक के नष्ट होने से विद्युत का उत्पादन नहीं होता। ऐसे चौल एक बार उपयोग में आगे के बाद या discharge होने के बाद मुनः उपयोग योग्य नहीं होते।
e.g. - धड़ी का चौल, सॉर्च का चौल, लेबलांशी cell, Zn-Hg dry cell.

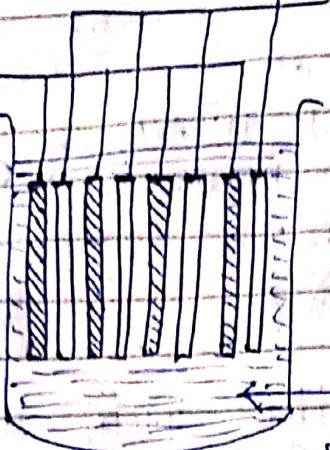
2. Secondary cell :- इस प्रकार के चौल में हीने वाली रासायनिक Rx. अनुकूलमणीय होती हैं। इसमें डियाकारक जैव उत्पाद में बदल जाता है तो discharge होने के बाद मुनः किसी बाह्य स्रोत से जोड़कर विपरित Rx. करवाकर मुनः डियाकारक का निर्माण करवाया जाता है और cell मुनः charge हो जाता है।

3. ईधन चौल :- इस प्रकार के चौलों में डियाकारक कार्बन, लाइटोकार्बन व हाइड्रोजन होता है। इस कारण इस ईधन चौल का बदल जाता है। Primary cell की तरह ही इसमें Rx. एक द्वितीय में होती है, लेकिन डियाकारक समाप्त नहीं होता।

→ सीधा संचापक दोल :- $Pb (O_n)_2$

$Pb(O_n)_2$

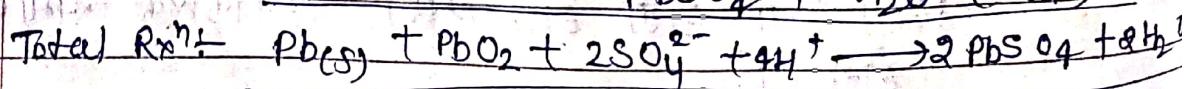
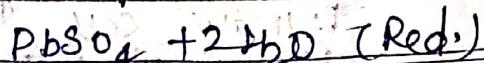
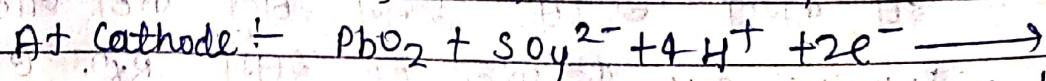
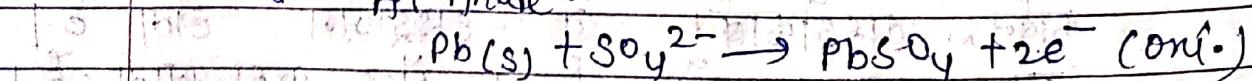
(PbO_2)



तंत्र H_2SO_4

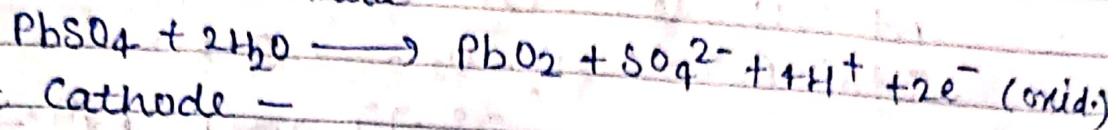
यह Secondary cell है। इस प्रकार के दोल से 2 Volt की विद्युत धारा प्राप्त करने के लिए 6 दोलों की एक series में जोड़ जाता है। उत्तेक्षण दोल में (Pb का $O_n)_2$ होता है जिसे बनाने के लिए लैंड-एंटीमनी का मिश्रधातु की काम में ली जाती है। लैंड-एंटीमनी से बनी एक खाली में Pb और दिया (जाता है) जो $O_n)_2$ की तरह कार्ड करता है। जबकि Cathode के रूप में लैंड-एंटीमनी मिश्रधातु की खाली में PbO_2 का मिश्रण भरा जाता है। Cathode पर Anode की छोटर कम में व्यवस्थित किया जाता है। इनके मध्य फाइबर लगा दी जाती है जिससे एक-द्वितीय के सम्पर्क में न आ सके और विलयन के रूप में H_2SO_4 की डाला जाता है। जो Electrolyte था विषय अपघटन के तहत तारा करता है।

Cell Rxn:- At Anode -

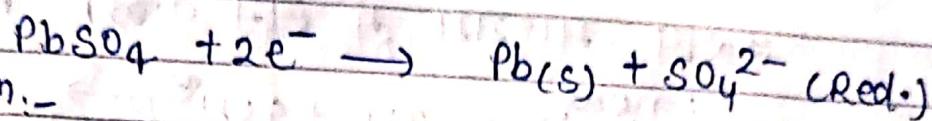


इन दोनों Rxn. में सल्फेट हियाकारक का कार्य करता है। जिससे H_2SO_4 की मात्रा में घटी होती है और विद्युत ऊर्जा उत्पादन कम हो जाता है, इसके लिए दोनों द्वारा बाह्य उपचरण से जीड़कर Rxn. को विपरित त्रिया में सम्पन्न करवाया जाता है। जिससे cathode, Anode का तथा Anode, cathode का कार्य करने लग जाता है।

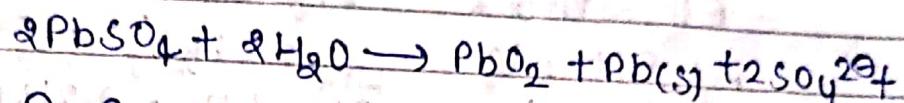
Cell Rxn:- At Anode-



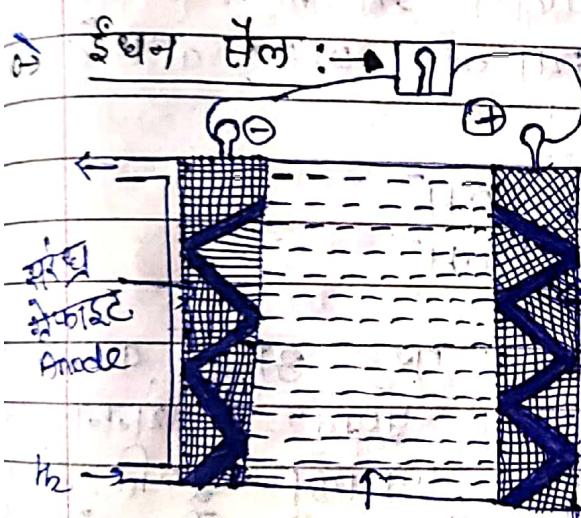
At Cathode -



Total Rxn:-

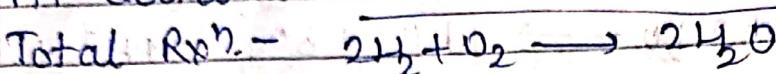
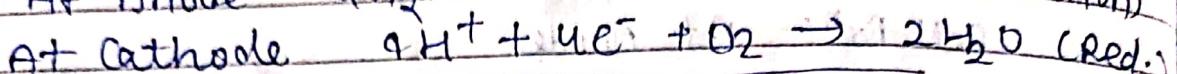
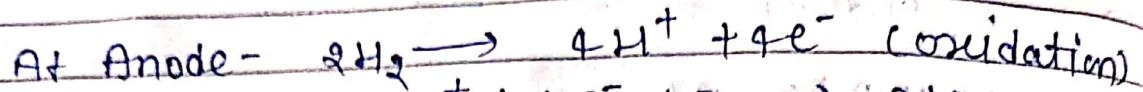


इस प्रकार विपरित Rxn. होने से लिया गया ऊर्जा उत्पादित हुआ। इन दोनों के कारण इसे क्लीयर सॉल कहा जाता है।

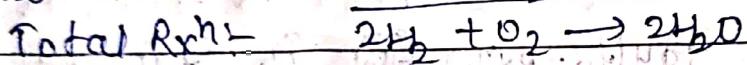
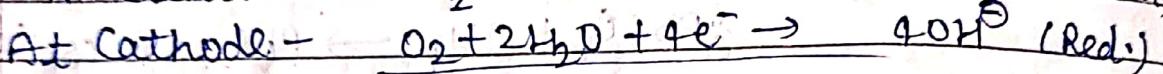
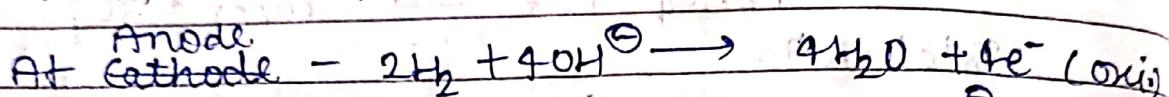


अमरीका वृक्षारोपण पदार्थ
इस द्वारा में प्रयुक्त होने पाए अक्षीय इलेक्ट्रोड धातु का नहीं बल्कि बाह्य पदार्थ C, H, CO व डाइऑक्साइड की प्रयुक्ति किये जाते हैं। जिसी इसने दोनों को प्रयोगित करके Anode पर oxidation करवाया जाता है तथा Cathode पर reduction करवाया जाता है।

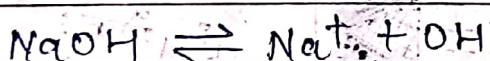
४) इस्थन के विं रासायनिक फृष्ट से विद्युत उत्पन्न होती है। इस्थन घूल का उपयोग अंतरिक्षयान में दिया जाता है और इसकी रासायनिक अभिक्रिया भी अम्लीय व छारीय माध्यम में अलग-⁻² प्रकार से सम्पन्न होती है। अम्लीय माध्यम में होने वाली Rxn:-



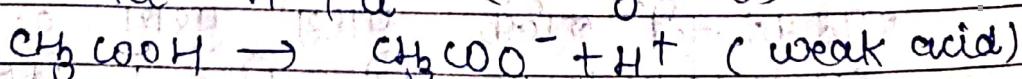
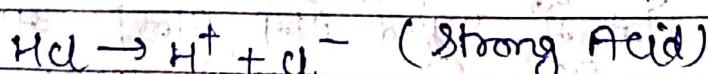
छारीय माध्यम में होने वाली Rxn:-



५) pH मान [Potential of Hydrogen]: → आरहेनियम के अनुसार वे पदार्थ जो H^+ द्वारा व्यागते हैं, अम्ल कहलाते हैं। तथा जो OH^- द्वारा व्यागते हैं, वे छार कहलाते हैं।



आयनन की मात्रा के अस्थार पर अम्ल व छार प्रबल व द्रुवल होते हैं, जिनका पूर्णतः आयनन होता है वे प्रबल होते हैं तथा जिनका शुरूति आयनन नहीं होता या कम होता है, वे द्रुवल होते हैं।



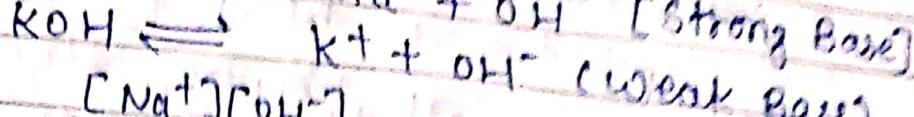
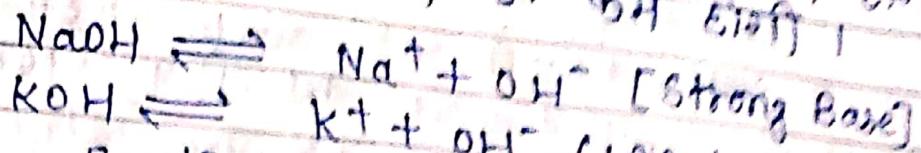
$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}, \quad K_{a_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

where

$$K_{a_1} \gg K_{a_2}$$

Page No. 145.

Ka के असामिक log को pK_a कहा जाता है। इसी
असामिक के लिए pK_a का मान निवार कर दी गया,
उसकी अम्ल सामर्थ्य अवधि ही कम होती है।



$$K_{b1} = \frac{[Na^+][OH^-]}{[NaOH]}, \quad K_{b2} = \frac{[K^+][OH^-]}{[KOH]}$$

$$\text{जहाँ } [K_{b1}] > K_{b2}$$

इस उकार किसी क्षार के pK_b का मान निवार कर दी गया उस क्षार की basic nature अवधि ही अधिक होगी। कोई अम्ल विलयन में किंतु छोटीनुसार मुक्त करता है इससे उसकी अम्ल सामर्थ्य ज्ञात होती है। किसी उकार कोई क्षार विलयन में हाइड्रोक्साइड आयन मुक्त करता है वह उसकी क्षार सामर्थ्य होती है। इस उकार pH पैमाने के आधार पर अम्ल क्षार सामर्थ्य को निर्धारित किया जाता है।

K_w , H_2O का आधिक गुणनफल होता है जिसका मान 1×10^{-14} होता है। उदासीन H_2O में H^+ का मान 1×10^{-7} व OH^- का मान 1×10^{-7} होता है। यदि किसी विलयन में H^+ आयन की सांख्यि 1×10^{-7} से अधिक हो तो विलयन अम्लीय प्रकृति का होता है। यदि विलयन में H^+ आयन की सांख्यि 1×10^{-7} से कम हो तो विलयन क्षारीय प्रकृति का होता है।

सोरेन्हान नामक वैज्ञानिक ने H^+ आयन की सांख्यि बताने के लिए एक प्रतीक दिया जिसे pH scale कहा जाता है। यह एक फ्रॉन्टीली word है जिसका अर्थ है - power of H. H^+ आयन के असामिक लघुगुणक की pH कहते हैं।

$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow pH = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$H^+ = 10^{-pH}$$

pH मान के आधार पर एक प्रैमाना बनाया गया, जिसे pH-scale कहते हैं। pH व pOH का योग संवेदन नहीं होता है।

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH$$

Q. 0.01M HCl का pH क्या है?

$$H^+ = 0.01M = 1 \times 10^{-2}$$

$$pH = -\log H^+$$

$$pH = -\log 10^{-2}$$

$$pH = 2$$

Q. 0.01M NaOH का pH क्या है?

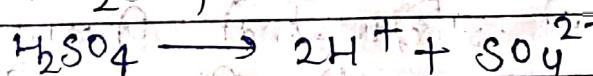
$$pOH = -\log [OH^-] \Rightarrow OH^- = 0.01M = 10^{-2}$$

$$pOH = -\log 10^{-2} \Rightarrow pOH = 2$$

$$pH = 14 - 2$$

$$pH = 12$$

Q. 0.01M H₂SO₄ का pH क्या है?



$$2 \times 0.01$$

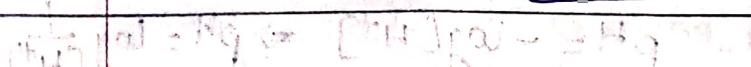
$$H^+ = 0.02 = 2 \times 10^{-2}$$

$$pH = -\log [H^+] \Rightarrow pH = -\log 2 \times 10^{-2}$$

$$pH = 2 - \log 2$$

$$pH = 2 - 0.3010$$

$$pH = 1.6990$$



विभवमापी विधियों द्वारा pH मापने के लिये कई प्रकार के electrode काम में लिये जाते हैं।

(1) Hydrogen Electrode:- एक बीकर में अम्लीय विलयन लेकर उसमें हाइड्रोजन electrode व नॉर्मल केलीमेल electrode को इसके साथ डालकर दोनों electrode को एक विभवमापी के साथ जोड़ जाता है।

$$E_{cell} = E_{NCE} - E_{H^+/H_2}$$

$$E_{H^+/H_2} = 0.05916 \text{ pH}$$

$$E_{NCE} = 0.2422$$

$$E_{cell} = 0.2422 - 0.05916 \text{ pH}$$

$$\boxed{\text{pH} = 14 - E_{cell} + 0.2422}$$

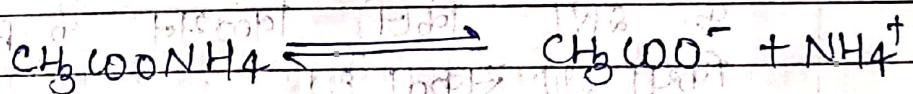
(2) विनहाइड्रीन ब्लैक्स्टॉड :- एक बीकर में विनहाइड्रीन ब्लैक्स्टॉड व सेंटप्ट केलीमेल ब्लैक्स्टॉड डालकर एक पूर्ण घैल बना लिया जाता है तो इस cell के द्वारा किसी विलयन के pH का निश्चिपण किया जा सकता है।

$$\boxed{\text{pH} = 0.4547 - E_{cell}}$$

(3) Glass electrode :- pH मीटर के साथ प्रयुक्त की जाने वाली और सर्वाधिक उपयोग में आने वाली electrode है। एक बीकर में नॉर्मल केलीमेल electrode डालकर घैल को पूर्ण किया जाता है।

$$\boxed{\text{pH} = E_g - E_{cell} - 0.2422}$$

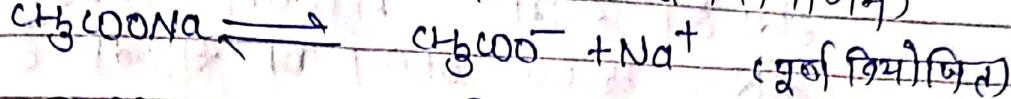
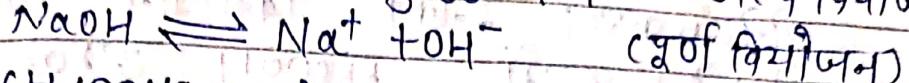
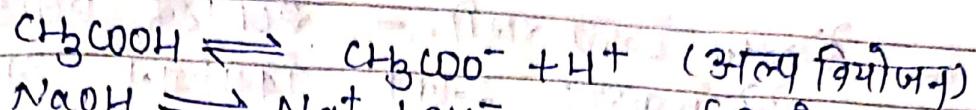
उभय पुतिरीधी (Buffer Soln):- यह से विलयन जो pH परिवर्तन का विरोध करते हैं, उपर और नीचे कहलते हैं। इसे विलयन में यदि कुछ मात्रा अम्ल की डाल दी जाए तो इनका कोई भी आयन अम्ल से मुक्त होती है से क्लियर होता है और pH का परिवर्तन नहीं होता। इसी उकार विलयन में छार की अधिक मात्रा डालने पर विलयन का कोई भी आयन दूषित सांस्कृतिक सांस्कृतिक अम्ल के लवणों का जलीय विलयन। इसी कार्य में आता है।
eg- अमीनियम छुट्टीट के जलीय विलयन की बफर क्लियर निकलता है-



(2) मिश्रित बफर विलयन:- ये बफर विलयन दुर्बल अम्ल पुष्ट छार के साथ या दुर्बल अम्ल छार व पुष्ट अम्ल के साथ उसके लवण के मिश्रण होते हैं। ये बफर विलयन दो उकार का होता है-

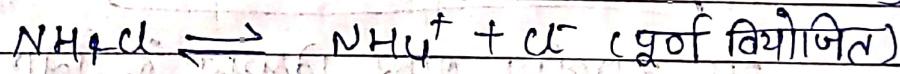
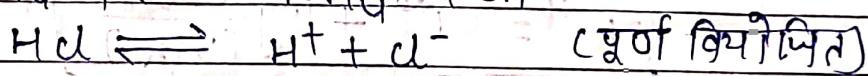
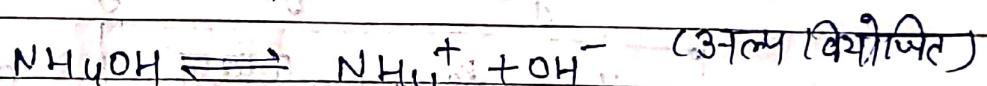
(1) Acidic Buffer :- ये बफर विलयन दुर्बल अम्ल व पुष्ट छार के साथ बने लवण के जलीय विलयन होते हैं। इनका pH संख्या 7 से कम होता है। इसलिए इसे अमीनी बफर विलयन कहा जाता है।

रसायनिक इण्डिकेट व NaOH द्वारा दृष्टित का मिश्रण।
इसे CH₃COOH एक दुर्बल अम्ल हीने के कारण
कम विधीजित होता है। और सौडियम दृष्टित
एक उत्कृष्ट विद्युत अपघटन हीने के कारण घण्ट रूप
से विधीजित होता है।



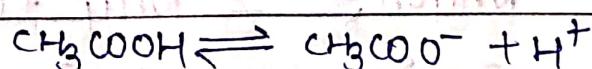
(2) Basic Buffer Soln. :- ऐ बफर विलयन जैसे
दुर्बल श्वार व पुरबल अम्ल के साथ बने लवण
के जलीय विलयन होते हैं। इनका pH 7 से
झौंक अद्वितीय होता है। इन्हें शारीय Buffer भी
कहा जाता है।

Ex - NH₄OH व NH₄Cl इसमें NH₄OH अल्प दुर्बल
श्वार हीने के कारण अल्प विधीजित होता है।
व NH₄Cl पुरबल विद्युत अपघटन हीने के कारण धूर्ष
विधीजित होता है।



हैंडरसन हेंजल सभी के अनुसार अम्लीय व शारीय
बफर विलयन :-

(1) अम्लीय बफर विलयन :- किसी अम्लीय बफर विलयन
के pH को कात लेने के लिए एक्सीटिक इण्डिकेट व
सौडियम दृष्टित का ऊपर लेते हैं। इस बफर विलयनमें
एक्सीटिक इण्डिकेट एक दुर्बल अम्ल है जो अल्प विलेखणील
विधीजित होता है।



$$\text{अम्ल का विधीजित विचरांक } (K_a) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{--- (1)}$$

विलयन में विधमान सीडियम हॉबीट एक कुरल त्रि. अपघट्य है, जो पृष्ठीति; वियोजित अवस्था में होता है।



→ हेंडरसन हेजल सभी। — स्टीटिक एसीड अवयंत कुरल होने के कारण इनका वियोजन अत्यंत कम होता है। इसमें CH_3COOH अम्ल की सहित है तो उसी दर्जे और CH_3COO^- जवण की सहित है तो सभी दर्जे।

$$K_a = \frac{[\text{जवण}][\text{H}^+]}{[\text{अम्ल}]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{[K_a][\text{अम्ल}]}{[\text{जवण}]} \quad \text{--- (2)}$$

सभी (2) में लघुगुणक के बीचे पर —

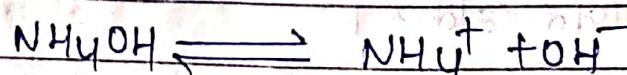
$$\log [\text{H}^+] = \log K_a + \log \text{अम्ल} - \log \text{जवण}$$

$$-\log H^+ = -\log K_a - \log \text{अम्ल} + \log \text{जवण}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{जवण}]}{[\text{अम्ल}]} \quad \left[\because pH = -\log H^+ \right]$$

यह अम्लीय बफर विलयन के लिए हैंडरसन हेजल सभी है।

(३) आक्सीरीय बफर विलयन (४) इस बफर विलयन का प्रमाण करने के लिए NH_4OH पर NH_4Cl दूर्भास करना लिखा है। जिसमें NH_4OH एक कुरल क्षार है जो अत्यंत वियोजित होता है।



$$\text{वियोजन हिस्तरीक } (K_b) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad \text{--- (1)}$$

ऐप्सन ऐल लमी -

$$K_b = \frac{[\text{लवण}][\text{OH}^-]}{[\text{शार}]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{[K_b][\text{शार}]}{[\text{लवण}]} \quad \text{--- (2)}$$

लमी (2) का लघुगुणक लेने पर -

$$\log [\text{OH}^-] = \log K_b + \log \text{शार} - \log \text{लवण}$$

$$-\log [\text{OH}^-] = -\log K_b - \log \text{शार} + \log \text{लवण}$$

$$\therefore p\text{H} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$p\text{H} = pK_b + \log \left[\frac{\text{लवण}}{\text{शार}} \right] \quad \text{--- (3)}$$

$$p\text{H} + p\text{OH} = 14$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} \quad \text{--- (4)}$$

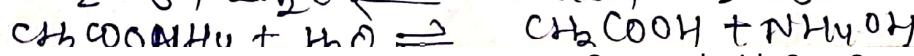
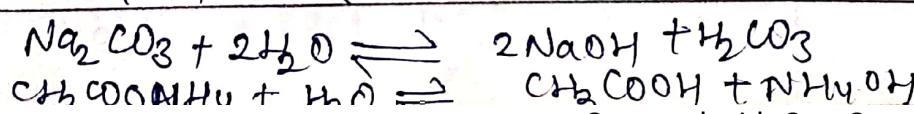
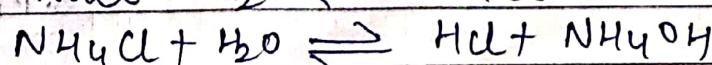
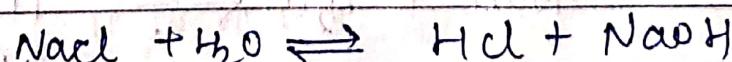
लमी (3) परिपूर्ण है -

$$p\text{H} = 14 - [pK_b + \log \left[\frac{\text{लवण}}{\text{शार}} \right]]$$

या

$$p\text{H} = 14 - pK_b - \log \left[\frac{\text{लवण}}{\text{शार}} \right] \quad \text{के H-H- द्वारा for B. Buff. sy}$$

⇒ लवणों का जल अपघटन :- किसी अणु की जल की अणुओं के साथ R.N. करतायी जाती है तो ये दो या दो से अधिक भागों में बंट जाती है, इसे जल अपघटन कहा जाता है।

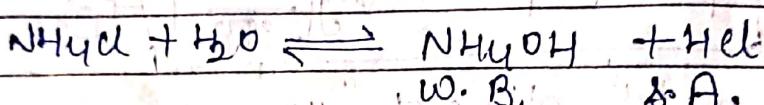


इन सक्ता लिमिट के उत्तिपानार गिन - 2 होता है। NH_4Cl विलयन लिमिट के प्रति अम्लीय प्राप्तार गलति करते हैं और Na_2CO_3 का लिमिट के प्रति उपात्तार हारीग होता है जबकि NaCl का Na_3ONH_4 का जलीय विलयन लिमिट के उत्तिपानार होते हैं। इस उपात्तार अम्ल पानार के प्रबलता के अनुसार लकण + उकार के होते हैं।

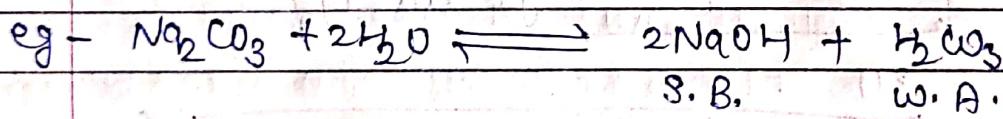
① प्रबल अम्ल पर पुर्वज शार के लवण :- ये लवण प्रबल अम्ल (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) पर पुर्वज शार (NH_4OH , KOH) के संयोग से बने लवण होते हैं।

Eg- NH_4Cl , NH_4NO_3 etc.

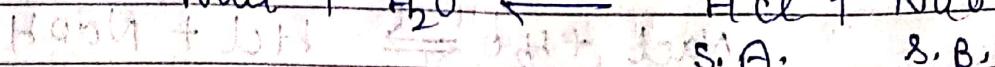
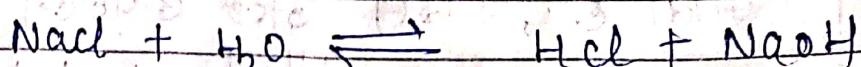
इस उकार के विलयन अम्लीय प्रकृति के लिए है।



② पुर्वज अम्ल पर प्रबल शार के लवण :- इस उकार के लवण पुर्वज अम्ल (NH_4OH , H_2CO_3 , NaCN) पर प्रबल अम्ल (NaOH , KOH) आदि के संयोग से बने लवण होते हैं। इनका जलीय विलयन हारीग होता है।



③ प्रबल अम्ल पर प्रबल शार के लवण :- इस उकार के लवण प्रबल अम्ल पर प्रबल शार से मिलकर बने होते हैं। और ये पूर्ण रूप से विद्युतित होते हैं तथा इनका जलीय विलयन उलसीन होता है।



दुर्बल अम्ल व दुर्बल आम्ल के लिए इस उत्तरांकम्
दुर्बल अम्ल व दुर्बल आम्ल से प्रत्यक्ष के होते हैं। ये कम
उत्तरांक से अन्यथा कहते हैं।



जल अपघटन का अर्थ व जल अपघटन स्थिरांकः - दुर्बल अम्ल व
दुर्बल शार के लिए अमर जल अपघटित होते हैं। 1 mol लिए
लिए जल में धौलने पर उसका किना भाग जल अपघटित
होता है, जो जल अपघटन कहते हैं। और ये वसा प्रशिरित किया
प्रशिरित होता है जल अपघटन स्थिरांक K_b से प्रशिरित होते हैं।



$$K = \frac{[\text{MOH}][\text{H}^+]}{[\text{M}^+][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{MOH}][\text{H}^+]}{[\text{M}^+]}$$

$\therefore K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_b$

युक्त अम्ल व दुर्बल शार के लिए का जल अपघटन स्थिरांकः -



पा. अवधि अवधि अवधि

पूर्ण अवधि $(1-h)$ h h

अवधि $c(1-h)$ ch ch

अवधि $(1-h)/V$ h/V h/V

$$K_b = \frac{[\text{MOH}][\text{H}^+]}{[\text{M}^+]} \Rightarrow K_b = \frac{h/V \cdot h/V}{(1-h)/V} = \frac{h^2}{(1-h)V}$$

$$K_b = \frac{h^2 c}{(1-h)} = h^2 c \quad \{ \because 1-h \approx 1 \}$$

$$h^2 = \frac{K_b}{c}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

① यात्रा शार व दुर्बल अम्ल द्वारा लिए गए जल अपघटन स्थिरांकः



पा. अवधि अवधि अवधि

पूर्ण अवधि $(1-h)$ h h

अवधि $c(1-h)$ ch ch

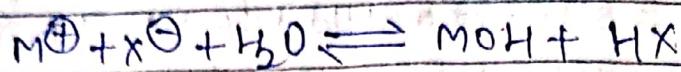
$$K_h = \frac{[HX][OH^-]}{[X^-]} \Rightarrow K_h = \frac{R_h \cdot h/v}{(1-h)/v}$$

$$K_h = \frac{h^2}{(1-h)v} \Rightarrow k_h = \frac{ch^2}{1-h} \quad \{ \because 1-h=1 \}$$

$$h^2 = \frac{K_h}{c}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$$

③. दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार से बने लवण का जल अपघटन स्थिरांक



ध्रा० अवस्था

उ० उ० आधिक मात्रा

स्थान्यावस्था

$(1-h) \quad (1-h)$

$h \quad h$

स्थान्यावस्था

$c(1-h) \quad c(1-h)$

$ch \quad ch$

आयतन

$(1-h)/v \quad (1-h)/v$

$h/v \quad h/v$

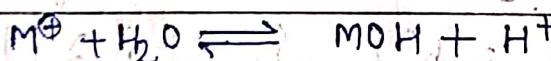
$$K_h = \frac{[MOH][HX]}{[M^+][X^-]} \Rightarrow K_h = \frac{h/v \cdot h/v}{(1-h)/v \cdot (1-h)/v}$$

$$K_h = \frac{h^2}{(1-h)^2} \quad \{ 1-h \approx 1 \}$$

$$k_h = \frac{h^2}{c} \quad \text{या} \quad h = \sqrt{K_h c}$$

④ जल अपघटन स्थिरांक (K_h), जल का आयनिक गुणनफल (k_w) व प्रियोजन स्थिरांक (k_b/k_a) में संबंध :-

(I) प्रबल अम्ल व दुर्बल क्षार से बने लवण का जल अपघटन :-



$$K_h = \frac{[MOH][H^+]}{[M^+]} \quad \text{--- (1)}$$

दुर्बल क्षार के लिए प्रियोजन स्थिरांक :-

$$\text{प्रियोजन स्थिरांक } K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} \quad \text{--- (2)}$$

$$\frac{[MOH]}{[M^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b} \quad \text{--- (3)}$$

$$\text{लभी } (1) \text{ व (3) की तुलना से } - K_h = \frac{[H^+][OH^-]}{[K_b]}$$

$$\therefore K_w = [H^+][OH^-]$$

$$\therefore K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

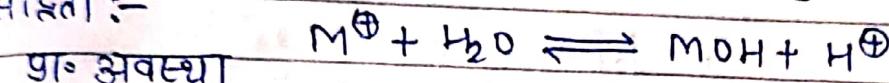
K_w का मान सोकें स्थिर रहता है। K_b का मान गितना कम होगा, तो लवण के लिए जल अपघटन स्थिरांक (K_h) का मान उन्होंने ही अद्वितीय होगा। इस लवण के जल अपघटन स्थिरांक को निम्न प्रकार दर्शायेंगे-

$$h = \sqrt{K_h \cdot V} \quad \text{--- (6)}$$

समी. (6) में समी. (5) से K_h का मान रखने पर-

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot V} \quad \text{या} \quad h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C}} \quad \text{--- (7)}$$

एक दुर्बल लारके जल अपघटन से कौन हॉड H^+ आयनों की सांख्यिकी:-



प्रा. अवस्था

साम्यावस्था

(1-h)

सांख्यिकी

$c(1-h)$

h

h

ch

ch

$$\text{समी. (7) से } h = \frac{H^+}{c} = hc \quad \text{--- (8)}$$

$$\log H^+ = \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log c - \frac{1}{2} \log K_b$$

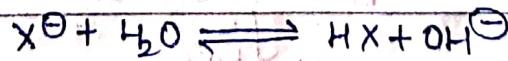
$$-\log H^+ = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log c + \frac{1}{2} \log K_b$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} \log c - \frac{1}{2} pK_b$$

$$\therefore pK_w = 14 \Rightarrow \frac{1}{2} pK_w = 7$$

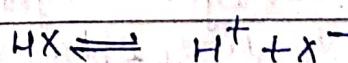
$$\therefore pH = 7 - \frac{1}{2} \log c - \frac{1}{2} pK_b$$

(2) दुर्बल अम्ल व दुर्बल लारके लवण का जल अपघटन :-



$$K_h = \frac{[HX][OH^-]}{[X^+]} \quad \text{--- (1)}$$

दुर्बल अम्ल के लिए प्रियोगजन स्थिरांक -



$$\text{वियोजन विभरांक} \rightarrow (K_a) = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} - ②$$

$$\frac{[HX]}{[X^-]} = \frac{[H^+]}{[K_a]} - ③$$

समी. (1) व (2) से -

$$K_h = \frac{[H^+][OH^-]}{[K_a]} - ④$$

$$\therefore K_w = [H^+][OH^-]$$

$$\therefore K_h = \frac{K_w}{K_a} - ⑤$$

K_w का मान सेंद्र विधि रहता है। K_a का मान जितना कम होगा, उस लवण के लिए जल अपघटन गुणांक (K_h) का मान उतना ही अधिक होगा। इस लवण के जल अपघटन की मिळ पुकार से अलग करते हैं।

$$H^+ HX h = \sqrt{K_a \cdot V} - ⑥$$

समी. ⑥ में ⑤ से K_h का मान रखने पर -

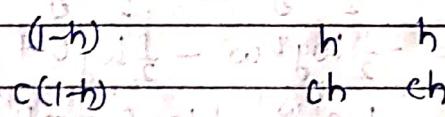
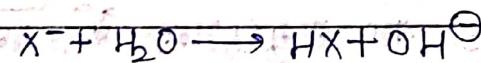
$$h = \sqrt{\frac{K_w \cdot V}{K_a}} \quad \text{या}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C}} - ⑦$$

इस लेख की प्रभावत करने के लिए OH^- आयनों की साझा जात द्वारा होती है।

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} - ⑧$$



समी. ⑧ में $[OH^-]$ का मान रखने पर -

$$[H^+] = \frac{K_w}{hC} - ⑨$$

समी. ⑨ में समी. ⑦ से h का मान रखने पर -

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C}}} \times \frac{1}{C} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C}} - ⑩$$

समी. ⑩ का log लेने पर -

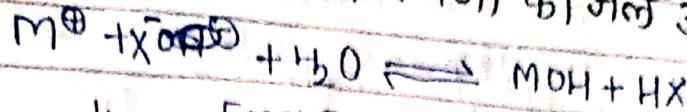
$$\log H^+ = \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C$$

$$-\log H^+ = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C$$

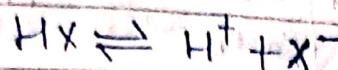
$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C$$

(iii) दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार से लवणों का जल अपघटन सिफारँहः



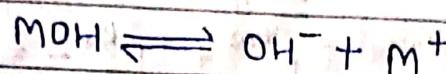
$$K_h = \frac{[MOH][HX]}{[M^+][X^-]} \quad \text{--- (1)}$$

दुर्बल अम्ल का वियोजन करने पर -



$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \Rightarrow \frac{[HX]}{[X^-]} = \frac{[H^+]}{[K_a]} \quad \text{--- (2)}$$

दुर्बल क्षार का वियोजन करने पर -



$$K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} \Rightarrow \frac{[MOH]}{[M^+]} = \frac{[OH^-]}{[K_b]} \quad \text{--- (3)}$$

Put the value of $\frac{[H^+]}{[X^-]}$ and $\frac{[MOH]}{[M^+]}$ in eqn (1)

$$K_h = \frac{[H^+][OH^-]}{[Ka \cdot Kb]} \quad \left\{ \because K_w = [H^+][OH^-] \right\}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad \text{--- (4)}$$

लवण का जल अपघटन - $h = \sqrt{K_h} \quad \text{--- (5)}$

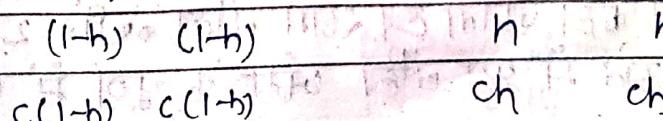
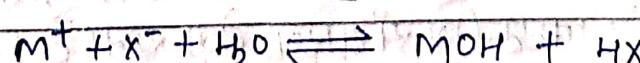
समीक्षा (4) व (5) से -

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} \quad \text{--- (6)}$$

इन लवणों के जल अपघटन की मात्रा विलयन की सांख्य से प्रभावित नहीं होती। दुर्बल अम्ल का वियोजन -

by eqn (2) -

$$[H^+] = \frac{[HX][K_a]}{[X^-]}$$



$$H^+ = \frac{K_a C_{(CH)}}{C(1-h)} = \frac{K_a h}{(1-h)} - (7)$$

$\therefore 1-h \approx 1$

$$[H^+] = K_a h - (8)$$

सभी (8) में h का मान सभी (6) से रखने पर -

$$H^+ = K_a \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} \Rightarrow H^+ = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} - (9)$$

सभी (9) का लघुगणक लेने पर -

$$\log H^+ = \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log K_b$$

$$-\log H^+ = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log K_b$$

$$pH = \frac{1}{2} p^{K_w} + \frac{1}{2} p^{K_a} - \frac{1}{2} p^{K_b}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} p^{K_a} - \frac{1}{2} p^{K_b}$$

संक्षारण :- हमारी प्रृष्ठि में पाए जाने वाली सभी धातुओं जल, नमी, आईटेक के सम्पर्क में आने से नष्ट होने लगती है। धातुओं के इस प्रकार नष्ट होने वाली प्रक्रिया को धातुओं का संक्षारण कहा जाता है। 360 - लोहे पर जंगल भगवा।

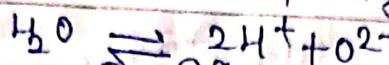
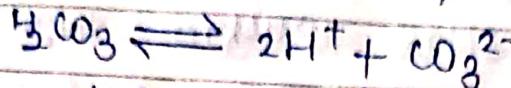
संक्षारण के प्रकार :- संक्षारण की प्रकार का होता है।

(1) धातुओं का वायुमण्डलीय औक्सीजन वितरण में धातुएँ शुष्क वायुमण्डल में वायु की औक्सीजन के साथ अवक्षी़हत होकर गँड़ीया बदरग हो जाती है। उनकी चमकीली सतह पर धातिक औक्साइड की एक पर्वत जाती है जिसले वे धातु मतमेली हो जाती है। इस प्रकार के संक्षारण से धातु को आधिक नुकसान नहीं होता है और धातु पर से पतली औक्साइड की परत होते ही धातु की चमकीली सतह सुखाहर आजानी है और पह धातु मूल अवस्था में आ जाती है।

(2) धातु का पानी में झूँके रहने से या नमी युक्त वातावरण में रहने से धातुओं अपघटनीय संक्षारण होता है। यह धातु के विद्युनिक होता है और इसमें धातु धीरे -2 नष्ट हो जाती है। लोहे के संक्षारण की छींग कहा जाता है। इसमें लोहा धीरे -2 छड़ता ब जाता है और उसमें प्रकार लोहा जंग के घूर्ण में बदल जाता है।

संस्कारण का सिद्धान्त या हिंगविशि : वायुमण्डल की गति CO_2 व ऑक्सीजन के साथ आयरन R_{Fe} , जिसे Fe^{+2} व फेरिक इंडोक्साइड में परिवर्तित हो जाती है। जंग लगाए एक विद्युत रासायनिक हिंग है जिसमें एक होवेनिल बोल की गति हिंग है। जंग लगाने की पुष्टिया निम्न पढ़ों में पूर्ण होती है। धातु की सतह पर विद्यमान जल की दूरी गा जल वाष्प में वायुमण्डल की गति O_2 व CO_2 छल जाती है। धातु की सतह पर CO_2 का SOH गानि तबू कार्बनिक अम्ल का घोल से ढारहत है।

यह बैल के लिए विद्युत अपघटन का कार्य करने लगता है।

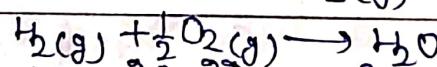
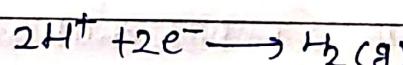


इस विद्युत अपघटन के नीचे बाली आयरन धातु आयनित ही जाती है जो anode का कार्य करती है और ऑक्सीहरण के फलस्वरूप फे धातु Fe^{+2} आयरन में बदल जाती है। इसके मानक इलेक्ट्रोड विभव का मान -0.44 V होता है।

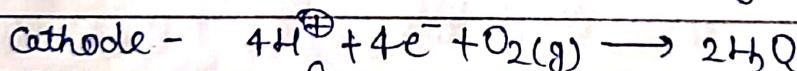
At Anode - $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2e^- \quad E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{+2}}^\circ = -0.44 \text{ V}$

इस प्रकार फे क्षार त्यागी गए उन चौटोनों क्षारा ग्रहण

होते हैं जो सतह पर कार्बनिल अम्ल वजल के विघटन द्वारा उत्पन्न होते हैं -

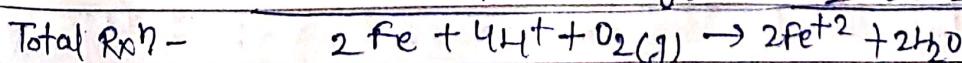
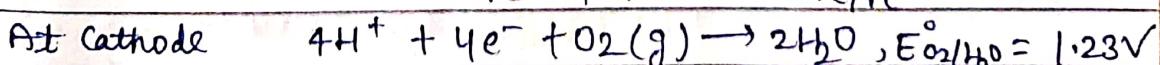
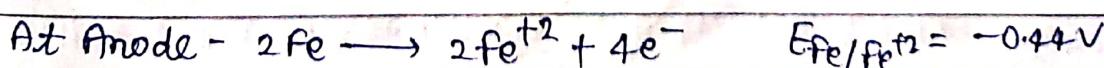


इस प्रकार इस भोग में होने वाली कुल R_{Fe} :-



इस प्रकार धातु की सतह का यह भाग क्षीड़ की तरह कार्य करता है और इसके लिए इलेक्ट्रोड विभव का मान 1.23 V होता है।

Cathode पर Reduction के फलस्वरूप O_2 अपचयित होकर H_2O का निर्माण होता है। इस प्रकार कुल R_{Fe} :-



$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{cathode}}^\circ - E_{\text{Anode}}^\circ$$

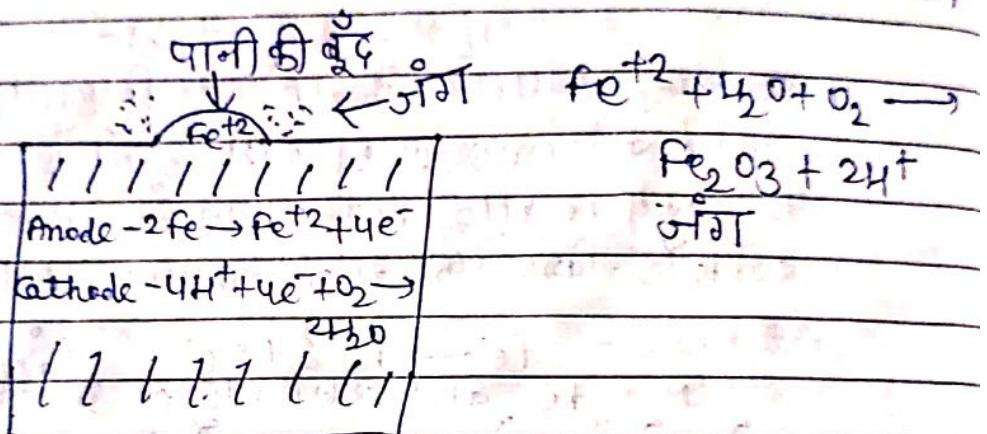
$$= 1.23 + 0.44$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = 1.67 \text{ V}$$

इस उक्तार 1.67 V प्रिवात घोषित हो जाता है। यह हिंदु चलती रहती है। इस प्रिवा में कभी Fe^{+2} आकर वायुमण्डल के ऑक्सीजन के साथ ऑक्सीहूत हो जाते हैं ताकि Fe_2O_3 बन जाए लेते हैं।



फेरिक ऑक्सिहॉड एक नितीयक product है। यह सतह में चिपका हुआ नहीं रहता और लाल गुरे रंग का पाउडर होता है जो सतह से हवा रहता है और इससे सतह के बीचे वाली आयरन वायुमण्डल के सम्पर्क में आकर उपयुक्त अद्वितीय को पौधरते हैं।



Aimer's