

# वैद्युत रसायन

## [ELECTROCHEMISTRY]



### Inside the Chapter.....

- |  |  |
|--|--|
| 3.1 धात्विक और विद्युत अपघटनी चालक                       | 3.3.6 कोलराऊश नियम                                   |
| 3.1.1 धात्विक अथवा इलेक्ट्रॉनिक चालक                     | 3.3.7 कोलराऊश नियम के अनुप्रयोग                      |
| 3.1.2 वैद्युत अपघटनी चालक                                | 3.4 विद्युत रासायनिक सैल                             |
| 3.1.3 धात्विक और विद्युत अपघटनी चालकों में अन्तर         | 3.4.1 गैल्वनी सैलों को व्यक्त करना                   |
| 3.2 विद्युत अपघट्यों का वर्गीकरण                         | 3.4.2 सैल का विद्युत वाहक बल अथवा सैल विभव           |
| 3.2.1 प्रबल विद्युत अपघट्य                               | 3.4.3 इलेक्ट्रोड विभव या अर्द्ध सैल विभव की उत्पत्ति |
| 3.2.2 दुर्बल विद्युत अपघट्य                              | 3.4.4 इलेक्ट्रोड विभव का मापन                        |
| 3.2.3 विद्युत अपघट्यों की चालकता प्रभावित करने वाले कारक | 3.4.5 सैल के विद्युत वाहक बल का मापन                 |
| 3.2.4 विद्युत अपघटन की क्रियाविधि                        | 3.4.6 विद्युत वाहक बल और गिब्ज ऊर्जा                 |
| 3.2.5 विद्युत अपघटन के नियम                              | 3.4.7 नेनर्स्ट समीकरण                                |
| 3.3 विद्युत अपघटनी चालकों में चालकत्व और चालकता          | 3.5 बैटरियाँ   |
| 3.3.1 सैल स्थिरांक                                       | 3.6 ईंधन सैल   |
| 3.3.2 आयनिक विलयनों की चालकता का मापन                    | 3.7 संक्षारण   |
| 3.3.3 तुल्यांकी चालकता                                   | 3.8 पाठ्यपुस्तक के प्रश्न एवं उत्तर                  |
| 3.3.4 मोलर चालकता  | 3.9 अन्य महत्वपूर्ण प्रश्न एवं उत्तर                 |
| 3.3.5 चालकता (विशिष्ट चालकत्व) पर तनुता का प्रभाव        |  |

### भूमिका

- वैद्युतरसायन रसायन विज्ञान की वह शाखा है जिसमें स्वतः प्रवर्तित रासायनिक अभिक्रियाओं में उत्पन्न हुई ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है। इसी प्रकार स्वतः अप्रवर्तित रासायनिक अभिक्रियाओं को विद्युत ऊर्जा द्वारा सम्पन्न कराया जाता है।
- वैद्युत रसायन का मुख्य आधार उपापचयन (Redox) अभिक्रियाएँ हैं। वैद्युत रसायन का प्रायोगिक पक्ष उद्योगों के लिये महत्वपूर्ण है। अनेक रासायनिक एवं जैविक अभिक्रिया भी उपापचयन (Redox) अभिक्रिया होती है। जबकि सैद्धान्तिक पक्ष अनुसंधानकर्ताओं और वैज्ञानिकों के लिये महत्वपूर्ण है अनेक सक्रिय धातुओं जैसे Na, Mg, Al आदि के धातुकर्म, NaOH,  $Cl_2$ ,  $F_2$  आदि के निर्माण में वैद्युत रासायनिक विधियों का उपयोग होता है। बैटरी, ईंधन सैल आदि को ऊर्जा के लिये उपयोग किया जाता है। जिनका विभिन्न उपकरणों एवं युक्तियों में प्रयोग होता है, इन सैलों के उपयोग से वातावरण अधिक प्रदूषित नहीं होता है, कोशिका से मस्तिष्क या मस्तिष्क के कोशिकाओं की ओर संवेदी संकेता का संचरण, एवं कोशिकाओं के मध्य संचार का मूल आधार वैद्युतरसायन ही है। इस अध्याय में हम कुछ महत्वपूर्ण प्रारम्भिक पहलुओं का अध्ययन करेंगे।

### 3.1

### धात्विक और विद्युत अपघटनी चालक Metallic and Electrolytic Conductors

जैसा कि हमें ज्ञात है कि सभी पदार्थ विद्युत चालक नहीं होते। वे पदार्थ जिनमें विद्युत धारा प्रवाहित होती है चालक कहलाते हैं। उदाहरण के लिए धातुओं में विद्युत धारा प्रवाहित होती है, जैसे Cu, Ag, Al, Sn आदि। इन्हें धात्विक चालक (Metallic Conductors) कहते हैं। क्रक आयनिक पदार्थ अपनी संगलित अवस्था और जलीय विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित होती है। उदाहरण के लिए NaCl, KCl,  $AlCl_3$  आदि इन्हें वैद्युत अपघटनी चालक (Electrolytic Conductors) कहते हैं। इनके विषय में हम विस्तार से चर्चा करेंगे। वे पदार्थ जिनमें विद्युत धारा प्रवाहित नहीं होती है, कुचालक या अचालक (Non-Conductors) कहते हैं जैसे काँच, प्लास्टिक, रबर रेजिन आदि।

वे पदार्थ जो विद्युत धारा का आंशिक रूप से चालन करते हैं अर्द्धचालक (Semi-Conductors) कहलाते हैं। जैसे, Si, Ge आदि चालक पदार्थों को दो भागों में बाँटा जाता है।

### 3.1.1 धात्विक अथवा इलेक्ट्रॉनिक चालक (Metallic or Electronic Conductors)

सभी धातुएँ विद्युत धारा की चालक होती हैं। विद्युत चालकन के दौरान इनमें कोई रासायनिक परिवर्तन नहीं होता है। धातुओं के अतिरिक्त मिश्र धातुएँ भी इसी प्रकार के चालक हैं।

इन चालकों में विद्युत धारा का प्रवाह इलेक्ट्रॉनों द्वारा होता है। कुछ अधातुएँ भी इस प्रकार की चालकता प्रदर्शित करती हैं, इसका प्रमुख उदाहरण ग्रेफाइट है।

धात्विक चालकों की चालकता प्रभावित करने वाले कारक

- (1) धातु में प्रति परमाणु संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या
- (2) धातु का घनत्व
- (3) धातु की संरचना

### 3.1.2 वैद्युत अपघटनी चालक (Electrolytic Conductors)

वे पदार्थ जो संगलित (पिघली) अवस्था तथा जलीय विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित करते हैं, वैद्युत अपघटनी चालक कहलाते हैं। ये पदार्थ आयनिक यौगिक होते हैं। इनमें विद्युत का प्रवाह आयनों द्वारा होता है। इन पदार्थों में विद्युत धारा का प्रवाह तब ही संभव होता है जबकि आयन गति करने के लिए स्वतंत्र हों। अतः ये पदार्थ ठोस अवस्था में विद्युत का चालन नहीं करते। इन पदार्थों को वैद्युत अपघट्य कहा जाता है। उदाहरण के लिए NaCl, KCl आदि ठोस अवस्था में विद्युत का चालन नहीं करते हैं, परन्तु ये संगलित अवस्था और जलीय विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित करते हैं।

इनके विपरीत कुछ ऐसे पदार्थ भी होते हैं जो न तो ठोस अवस्था और न हो जलीय विलयन में विद्युत धारा का चालन नहीं करते हैं। उदाहरण के लिए शर्करा, यूरिया, एथेनॉल, ग्लूकोज आदि। इस प्रकार के पदार्थों को विद्युत अनअपघट्य कहा जाता है।

### 3.1.3 धात्विक चालक और विद्युत अपघटनी चालकों में अन्तर- Difference between Metallic and Electrolytic Conductors

धात्विक और वैद्युत अपघटनी चालकों में प्रमुख अन्तर निम्न सारणी में दिये गये हैं।

सारणी 3.1 धात्विक और वैद्युत अपघटनी चालकों में प्रमुख अन्तर

क्र.सं. धात्विक चालक	वैद्युत अपघटनीय चालक
1. विद्युत धारा का प्रवाह इलेक्ट्रॉनों के द्वारा से होता है।	विद्युत धारा का प्रवाह आयनों के द्वारा होता है।
2. इन चालकों में विद्युत प्रवाह कोई रासायनिक परिवर्तन नहीं होता है।	इन चालकों में विद्युत प्रवाह से रासायनिक परिवर्तन होता है, अर्थात् इनका अपघटन हो जाता है।
3. ये चालक ठोस अवस्था और अवस्था, दोनों में ही विद्युत का चालन करते हैं।	ये चालक ठोस अवस्था में पिघली का चालन नहीं करते। विद्युत परन्तु पिघली अवस्था और जलीय विलयन में विद्युत का चालन करते हैं।
4. ताप बढ़ाने से इन चालकों की चालकता घटती है।	ताप बढ़ाने से पदार्थ के वियोजन की मात्रा बढ़ने लगती है, जिससे वैद्युत चालकता भी बढ़ती है।

### 3.2 विद्युत अपघट्यों का वर्गीकरण (Classification of Electrolytic)

सभी विद्युत अपघट्य समान मात्रा में वियोजित नहीं होते। अतः वियोजन (आयनन) की मात्रा के आधार पर इन्हें दो भागों में वर्गीकृत किया गया है।

1. प्रबल विद्युत अपघट्य (Strong Electrolyte)
2. दुर्बल विद्युत अपघट्य (Weak Electrolyte)

#### 3.2.1 प्रबल विद्युत अपघट्य (Strong Electrolyte)

वे पदार्थ जिनकी जलीय विलयन में वियोजन की मात्रा अधिक होती है, प्रबल विद्युत अपघट्य कहलाते हैं। जलीय विलयन में इन्हें लगभग पूर्णतः वियोजित अथवा पूर्णतः आयनिक माना जाता है। इस श्रेणी में प्रबल अम्ल (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) आदि, प्रबल क्षार (NaOH, KOH), प्रबल अम्ल और प्रबल क्षार से बने लवण (NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), प्रबल अम्ल और दुर्बल क्षार से बने लवण (NH<sub>4</sub>Cl) तथा दुर्बल अम्ल और प्रबल क्षार से बने लवण (CH<sub>3</sub>COONa) आदि आते हैं।

#### 3.2.2 दुर्बल विद्युत अपघट्य (Weak Electrolyte)

वे पदार्थ जिनके आयनन की मात्रा कम होती है दुर्बल विद्युत अपघट्य कहलाते हैं। प्रबल विद्युत अपघट्यों के समान ये जलीय विलयन में पूर्णतः वियोजित या आयनित नहीं होते हैं। विलयन का तनुकरण करने पर इनके वियोजन की मात्रा बढ़ती है। इस श्रेणी में दुर्बल अम्ल (CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> आदि), दुर्बल क्षार (NH<sub>4</sub>OH, Al(OH)<sub>3</sub> आदि) दुर्बल अम्ल और दुर्बल क्षार से बने लवण (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> आदि) आते हैं।

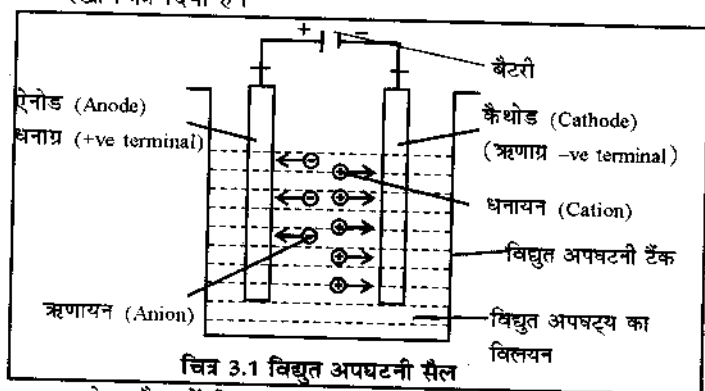
#### 3.2.3 विद्युत अपघट्यों की चालकता का प्रभावित करने वाले कारक Factors Affecting the conductivity of Electrolyte

1. अन्तर आयनिक आकर्षण (Inter Ionic Attraction) - जिन पदार्थों में आयनों के मध्य आकर्षण बल अधिक होते हैं तो विलायक के अणु उस आकर्षण बल को पूर्ण रूप से निरस्त नहीं कर पाते हैं। परिणाम स्वरूप पदार्थ का वियोजन कम होता है। पदार्थ में आयन जिस आकर्षण बल से बंधे रहते हैं वह उस पदार्थ की जालक ऊर्जा (Lattice Energy) कहलाती है। आयन-विलायक अन्तः क्रिया से उत्पन्न ऊर्जा को विलायकीकरण ऊर्जा (Solvation Energy) कहते हैं। यदि जल विलायक हो तो यह जलयोजन ऊर्जा (Hydration Energy) कहलाती है। अतः आयन-आयन आकर्षण ऊर्जा की मात्रा, आयन विलायक आकर्षण से अधिक हो तो विद्युत अपघट्य वियोजित नहीं हो पाता। इस प्रकार के विद्युत अपघट्य दुर्बल अपघट्य होते हैं।
2. आयनों का विलायकीकरण (Solvation of Ions) - यदि आयनों और विलायन अणुओं के मध्य आकर्षण अर्थात् आयन विलायक अन्तः क्रियाएँ प्रबल हों तो आयन सरलता से विलायकीकृत हो जाता है। अर्थात् आयन से विलायक के अणु जुड़ जाते हैं। परिणाम स्वरूप आयन का आकार बढ़ जाता है और विलयन में उसकी गति कम हो जाती है, अतः चालकता घट जाती है।

- विलायक की श्यानता (विस्कासिता) (Viscosity of the Solvent)** - यदि विलायक के अणुओं के मध्य आकर्षण अधिक होता है तो उसकी विस्कासिता बढ़ जाती है जो कि आयनों को सरलता से इलेक्ट्रोड की ओर गति करने में बाधा उत्पन्न करती है। अतः चालकता घटती है।
- विलयन की सान्द्रता (Concentration of Solution)** - यदि विद्युत अपघट्य के विलयन की सान्द्रता अधिक होती है तो उसकी वियोजन की मात्रा कम होती है अर्थात् चालकता भी कम होती है। विलयन को तनु करने पर वियोजन की मात्रा बढ़ती है और विलयन की चालकता बढ़ती है।
- ताप (Temperature)** - ताप बढ़ाने पर विद्युत अपघट्य के आयनन की मात्रा बढ़ती है, अतः ताप बढ़ाने पर विलयन की चालकता भी बढ़ती है। विद्युत अपघटनी चालकों का यह व्यवहार धात्विक चालकों के व्यवहार के विपरीत है, क्योंकि धात्विक चालकों की चालकता ताप बढ़ाने से घटती है।

### 3.2.4 वैद्युत अपघटन की क्रिया विधि (Mechanism of Electrolysis)

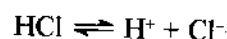
वैद्युत अपघटनी प्रक्रमां में वैद्युत ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तन किया जाता है अर्थात् रासायनिक अभिक्रियाओं को विद्युत ऊर्जा के व्यय से सम्पन्न कराया जाता है। वैद्युत अपघटन की प्रक्रिया जिस पात्र में सम्पन्न की जाती है। उसे वैद्युत अपघटनी सैल या वोल्टामीटर कहते हैं। इस सैल में होने वाली ऑक्सीकरण अपचयन (रेडॉक्स) अभिक्रिया स्वतः अप्रवर्तित प्रकृति की होती है जिसे वैद्युत ऊर्जा से सम्पन्न कराया जाता है। चित्र 3.1 में एक विद्युत अपघटनी सैल का रेखा चित्र दिया है।



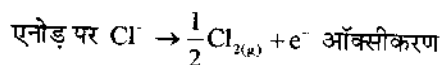
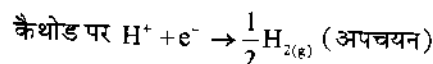
चित्र 3.1 विद्युत अपघटनी सैल

उपरोक्त सैल में विद्युत अपघट्य का जलीय विलयन लिया जाता है, जिसमें धातु की दो छड़े जिन्हें इलेक्ट्रोड कहते हैं, डूबी हुई है इन इलेक्ट्रोडों को बैटरी के दोनों टर्मिनल से जोड़ देते हैं। बैटरी के धन टर्मिनल से जुड़े इलेक्ट्रोड को ऐनोड (धनाग्र) एवं ऋण टर्मिनल से जुड़े इलेक्ट्रोड को कैथोड (ऋणाग्र) कहते हैं। ऐनोड (Anode) पर ऋणायन (Anion) और कैथोड (Cathode) पर धन आयन विसर्जित होते हैं।

माना कि हम HCl का विलयन लेते हैं। विलयन में HCl का वियोजन इस प्रकार होता है।



परिपथ स्थापित होने पर  $\text{H}^+$  आयन कैथोड की ओर तथा  $\text{Cl}^-$  आयन ऐनोड की ओर गति करने लगते हैं। कैथोड पर अपचयन और ऐनोड पर ऑक्सीकरण अभिक्रिया होती है।



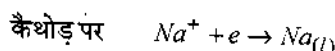
कैथोड से  $\text{H}_{2(g)}$  और ऐनोड से  $\text{Cl}_{2(g)}$  मुक्त होती है। विद्युत अपघट्य का विलयन उदासीन ही बना रहता है।

इसी प्रकार के लिये यदि गलित NaCl में विद्युत धारा Pt इलेक्ट्रोड लगा कर प्रवाहित की जाए तो इलेक्ट्रोडों पर निम्न अभिक्रियायें होती हैं।

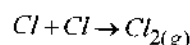
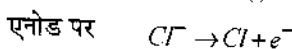
गलित अवस्था में



इस गलित NaCl में विद्युत धारा प्रवाहित करने पर  $\text{Na}^+$  कैथोड (-ve इलेक्ट्रोड) और  $\text{Cl}^-$  ऐनोड (+ve इलेक्ट्रोड) की ओर गमन करते हैं—



$\text{Na}^+$  अपचयित होकर  $\text{Na}_{(l)}$  के रूप में निक्षेपित होता है।



$\text{Cl}^-$  ऑक्सीकृत होकर  $\text{Cl}_2$  गैस बनाता है अतः सैल में कैथोड पर  $\text{Na}_{(l)}$  और ऐनोड पर  $\text{Cl}_2$  गैस प्राप्त होती है।

ये दोनों प्रक्रम वैद्युत अपघटन (Electrolysis) कहलाता है।

### 3.2.5 वैद्युत अपघटन के नियम (Laws of Electrolysis)

फैराडे ने विद्युत अपघटन के मात्रात्मक पक्ष का अध्ययन करके दो महत्वपूर्ण नियम प्रतिपादित किये।

- फैराडे का विद्युत अपघटन का प्रथम नियम** : विद्युत अपघटन के दौरान किसी इलेक्ट्रोड पर मुक्त हुई पदार्थ की मात्रा, प्रवाहित होने वाली विद्युत धारा की मात्रा के समानुपाती होती है। यह फैराडे का प्रथम नियम कहलाता है।

$$\text{अतः } W \propto Q$$

यहां  $W$  मुक्त पदार्थ का भार ग्राम में और  $Q$  प्रवाहित विद्युत धारा (कूलाम्ब में) की मात्रा है।

$$\therefore Q = I \times t \text{ (I = ऐम्पियर में धारा और t सेकण्ड में समय है)}$$

$$\therefore W \propto I \times t$$

या  $W = ZIt$  यहां  $Z$  एक नियतांक है।

इसे मुक्त हुए आयन का विद्युत रासायनिक तुल्यांक कहते हैं।

यदि  $I = 1$  ऐम्पियर और  $t = 1$  सेकण्ड तो  $Q = It = 1$  कूलॉम

$$\therefore W = Z$$

- अतः किसी विद्युत अपघट्य के विलयन में एक ऐम्पियर धारा, एक सेकण्ड तक (एक कूलाम्ब आवेश) प्रवाहित करने पर, इलेक्ट्रोड पर मुक्त पदार्थ की मात्रा, उस पदार्थ का विद्युत रासायनिक तुल्यांक कहलाती है।

Z के मात्रक

$$Z = \frac{W}{It}$$

$$= \text{ग्राम एम्पियर}^{-1} \text{ सेकण्ड}^{-1}$$

$$= \text{g amp}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

- फैराडे का विद्युत अपघटन का द्वितीय नियम : विभिन्न विद्युत अपघट्यों के विलयनों में समान विद्युत धारा, समान समय तक प्रवाहित करने पर, इलेक्ट्रोडों पर मुक्त हुए भिन्न-भिन्न पदार्थों की मात्राएँ, उनके तुल्यांकी भारों के समानुपाती होती है। इसे फैराडे का विद्युत अपघटन का द्वितीय नियम कहते हैं।

फैराडे के प्रथम नियम से—

$$W = Z \times Q$$

- समान विद्युत धारा समान समय तक प्रवाहित करने पर—  
प्रथम विद्युत अपघट्य के लिए  $W_1 = Z_1 \times Q$  ... (1)  
द्वितीय विद्युत अपघट्य के लिए  $W_2 = Z_2 \times Q$  ... (2)  
समीकरण (1) में समीकरण (2) का भाग देने पर

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{Z_1}{Z_2} = \frac{E_1/96500}{E_2/96500} = \frac{E_1}{E_2} \quad \dots (3)$$

$$\text{या } \frac{W_1}{W_2} = \frac{E_1}{E_2} \quad \dots (4)$$

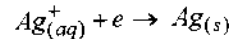
उदाहरण के लिए  $\text{CuSO}_4$  और  $\text{AgNO}_3$  के विलयनों में समान मात्रा में प्रवाहित किया जाये तो कैथोड पर निक्षेपित Cu और Ag की मात्राएँ उनके तुल्यांकी भारों के अनुपात में होती हैं।

$$\text{अर्थात् } \frac{\text{निक्षेपित Cu का भार}}{\text{निक्षेपित Ag का भार}}$$

$$= \frac{\text{Cu का तुल्यांकी भार}}{\text{Ag का तुल्यांकी भार}}$$

अतः समीकरण (3) व (4) से  $W \propto E$  और  $E \propto Z$

- अतः किसी पदार्थ का विद्युत रासायनिक तुल्यांक, उसके तुल्यांकी भार के समानुपाती होता है।
- आधुनिक परिपाटी के अनुसार तुल्यांकी द्रव्यमान (भार) का उपयोग नहीं किया जाता। रासायनिक अभिक्रिया में (रेडॉक्स अभिक्रिया) जितने मोल इलेक्ट्रोड का आदान प्रदान होता है, के आधार पर फैराडे नियम को व्यक्त किया जाता है।
- किसी इलेक्ट्रोड पर निक्षेपित पदार्थ के मोलों की संख्या, अभिक्रिया में विनिमय किये गये इलेक्ट्रॉनों के मोलों की संख्या के समानुपाती होती है।
- अतः प्रवाहित विद्युत धारा की मात्रा के आधार पर इलेक्ट्रोडों पर निक्षेपित पदार्थ की मात्रा ज्ञात की जा सकती है।  
उदाहरण के लिये निम्न अभिक्रिया में—



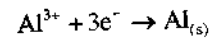
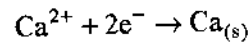
- सिल्वर आयनों के 1 मोल के अपचयन के लिये 1 मोल इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है।

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

$$\text{अतः 1 मोल इलेक्ट्रॉनों पर आवेश} = 1.6021 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} = 96487 \text{ C mol}^{-1}$$

- आवेश की इस मात्रा को 1 फैराडे कहते हैं। और इसे 'F' द्वारा प्रदर्शित करते हैं। सन्निकट गणना के लिये 1F को  $96500 \text{ C mol}^{-1}$  के बराबर लिया जाता है।

- अतः 1F आवेश द्वारा 1 मोल  $\text{Ag}_{(s)}$  इलेक्ट्रोड पर निक्षेपित होगी। इसी प्रकार निम्न अभिक्रियाओं से स्पष्ट है कि



एक मोल  $\text{Ca}^{2+}$  और एक मोल  $\text{Al}^{3+}$  के अपचयन के लिए क्रमशः 2F एवं 3F आवेश की आवश्यकता होगी।

विद्युत रासायनिक तुल्यांक का मान ज्ञात करना

$$1F = 96500 \text{ C आवेश पर धातु की मात्रा } \frac{M}{n} = \text{तुल्यांकी भार (E)}$$

M = निक्षेपित पदार्थ का मोलर द्रव्यमान

n = एक मोल पदार्थ को निक्षेपित करने के लिए प्रयुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या

$$\therefore 1 \text{ C आवेश पर धातु की मात्रा} = \frac{M}{n} \times \frac{1}{96500}$$

$$\therefore Z = \frac{M}{nF} = \frac{M}{n \times 96500}$$

इसी प्रकार विद्युत प्रवाह के कारण किसी इलेक्ट्रोड पर एकत्रित पदार्थ की मात्रा W को परिकलित किया जा सकता है।

$$\text{हम जानते हैं } W = ZQ \quad W = \frac{M}{nF} \times Q$$

$$Q = It$$

$$Z = \frac{M}{nF} \quad Q = \frac{nF \times W}{M}$$

$$W = \frac{M}{nF} \times It$$

W = इलेक्ट्रोड पर एकत्रित पदार्थ की मात्रा ग्राम में

F = फैराडे

n = त्यागे अथवा ग्रहण किये गये  $e^-$  की संख्या

I = धारा ऐम्पियर में

t = समय सेकण्ड में।

नोट- समय मिनट या घंटों में दिया हो तो उसे सैकण्ड में परिवर्तित कर लेना चाहिए।

उदा.1  $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al_{(s)}$

अभिक्रिया में 40.5 gm Al मुक्त करने के लिये कितने कूलाम की आवश्यकता होगी।

हल-  $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al_{(s)}$   
 1 मोल 3 मोल 1 मोल  
 3 मोल इलेक्ट्रॉनों पर आवेश = 3F  
 =  $3 \times 96500 \text{ C}$   
 = 289500 C

Al का परमाणु द्रव्यमान = 27

अतः 27 gm  $Al_{(s)}$  निक्षेपित होता है = 289500 C

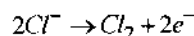
$\therefore$  40.5 gm Al निक्षेपित होगा

$$= \frac{289500 \times 40.5}{27}$$

$$= 4.342 \times 10^5 \text{ कूलॉम}$$

उदा.2 1 amp विद्युत धारा 15 min तक गलित NaCl विलयन में प्रवाहित करने पर कितने ग्राम  $Cl_2$  मुक्त होगी?

हल-  $Cl_2$  गैस एनोड पर मुक्त होती है।



अर्थात् 1 मोल  $Cl_2$  प्राप्त करने के लिये

2 मोल इलेक्ट्रॉन अर्थात् 2F आवेश की आवश्यकता होगी।

आवेश की मात्रा  $Q = I \cdot t$

$$Q = 1 \times 15 \times 60 \text{ C}$$

$$= 900 \text{ C}$$

$\therefore 2 \times 96500 \text{ C}$  से मुक्त होती है  $Cl_2 = 71 \text{ gm}$

$$\therefore 900 \text{ C से मुक्त होती है } Cl_2 = \frac{71 \times 900}{2 \times 96500}$$

$$= 0.331 \text{ gm}$$

उदा.3 यदि एक धात्विक तार में 0.5 एम्पीयर धारा 2 घंटों के लिये प्रवाहित होती है तो तार में से कितने इलेक्ट्रॉन प्रवाहित होंगे।

हल- समय =  $2 \times 60 \times 60 \text{ s}$ .

धारा = 0.5 amp

आवेश की मात्रा  $Q = I \cdot t$

$$Q = 2 \times 60 \times 60 \times 0.5 \text{ C}$$

$$= 3600 \text{ C}$$

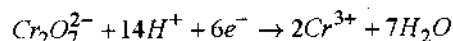
चूँकि 96500 C आवेश = 1 मोल इलेक्ट्रॉन

$$= 6.023 \times 10^{23} \text{ इलेक्ट्रॉन}$$

$$\therefore 3600 \text{ C आवेश} = \frac{6.023 \times 10^{23}}{96500} \times 3600$$

$$= 2.246 \times 10^{23} \text{ इलेक्ट्रॉन}$$

उदा.4 निम्नलिखित अभिक्रिया में  $Cr_2O_7^{2-}$  आयनों के एक मोल के अपचयन के लिये कूलाम में विद्युत की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी?



हल- समीकरण की स्टाइक्योमीट्री द्वारा 1mol  $Cr_2O_7^{2-}$  को अपचयित करने के लिये 6 mol इलेक्ट्रॉन की आवश्यकता होगी।

$$\therefore 1 \text{ mol इलेक्ट्रॉन} = 96500 \text{ C}$$

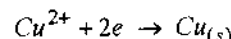
$$\therefore 6 \text{ mol इलेक्ट्रॉन} = 96500 \times 6 \text{ C}$$

$$= 579000 \text{ C}$$

$$= 5.79 \times 10^5 \text{ C}$$

उदा.5 10  $CuSO_4$  के विलयन के 1.5 एम्पीयर धारा से 10 Min. तक विद्युत अपघटित किया गया कैथोड पर निक्षेपित Cu का द्रव्यमान क्या होगा।

हल- Cu का निक्षेपण निम्न अभिक्रिया के अनुसार होगा-



अर्थात् 1 मोल Cu (63.5 gm) निक्षेपित करने के लिये 2F या  $2 \times 96500$  कूलाम आवेश की आवश्यकता है। दिया हुआ आवेश

$$= \text{एम्पीयर} \times \text{समय (से.)}$$

$$= 1.5 \times 10 \times 60$$

$$= 900 \text{ C}$$

अतः 900 C द्वारा निक्षेपित Cu की मात्रा

$$= \frac{63.5 \times 900}{2 \times 96500}$$

$$= 0.296 \text{ gm}$$

### 3.3 विद्युत अपघटनी चालकों में चालकत्व एवं चालकता

Conductance and Conductivity in Electrolytic Conductors

धात्विक चालकों के समान ही विद्युत अपघटनी चालक ओम (Ohm) के नियम का पालन करते हैं। ओम नियम के अनुसार किसी चालक से प्रवाहित होने वाली विद्युत धारा (I), उस पर प्रयुक्त वोल्टता (V) एवं चालक द्वारा उत्पन्न हुये प्रतिरोध (R) के अनुपात के तुल्य होती है

$$\text{अतः } I = \frac{V}{R}$$

विद्युत अपघटनी चालकों में प्रतिरोध की अपेक्षा उनका चालकत्व (Conductance) मापा जाता है, क्योंकि इन विलयनों का प्रतिरोध, धात्विक चालकों के प्रतिरोध अपेक्षाकृत बहुत अधिक होता है। चालकत्व प्रतिरोध का व्युत्क्रम होता है। चालकत्व को C द्वारा प्रदर्शित किया जाता है

$$\text{अतः } C = \frac{1}{R}$$

चालकत्व की इकाई mho या  $ohm^{-1}$  है। SI इकाई में चालकत्व की सीमेन्स (s) होती है।

एक धात्विक चालक का विद्युतीय प्रतिरोध R उसकी लम्बाई के अनुक्रमानुपाती और अनुप्रस्थ काट के व्युत्क्रमानुपाती (प्रतिलोमानुपाती) होता है। अर्थात्-

$$R \propto l$$

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

$$\text{या } R \propto \frac{l}{A}$$

$$\text{या } R = \rho \frac{l}{A} \quad \dots(i)$$

- $\rho$  (Rho) एक समानुपाती स्थिरांक है जो विशिष्ट प्रतिरोध (Specific Resistance) या प्रतिरोधकता (Resistivity) कहलाती है। विद्युत अपघटनी चालकों में विशिष्ट प्रतिरोध के स्थान पर विशिष्ट चालकत्व (Specific Conductance) मापा जाता है। इसे  $\kappa$  (Kappa) से प्रदर्शित करते हैं जोकि विशिष्ट प्रतिरोध का व्युत्क्रम होता है। विशिष्ट प्रतिरोध को चालकता (Conductivity) कहते हैं।

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

समीकरण (i) का व्युत्क्रम लेने पर

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l}$$

$$\text{अतः } C = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad \dots(ii)$$

$$\text{या } \kappa = C \cdot \frac{l}{A} \quad \dots(iii)$$

यहाँ  $l$  = दो इलेक्ट्रोडों के बीच की दूरी जो कि विद्युत अपघट्य के विलयन में डूबे हुये हैं तथा  $A$  = इलेक्ट्रोडों का अनुप्रस्थ काट है। विशिष्ट चालकत्व या चालकता को परिभाषित करने के लिए माना कि  $l = 1\text{cm}$  तथा  $A = 1\text{cm}^2$  है।

समीकरण (iii) में ये मान रखने पर

$$\kappa = C$$

अतः विशिष्ट चालकत्व उस विलयन की चालकता है जो कि  $1\text{cm}^2$  के दो इलेक्ट्रोडों जिनके बीच की दूरी  $1\text{cm}$  है के मध्य उपस्थित है। अर्थात्  $(1\text{ c.c. या } 1\text{mL})$  विलयन का चालकत्व विशिष्ट चालकत्व अथवा चालकता कहलाती है।

विशिष्ट चालकत्व की इकाई—

$$\kappa = C \cdot \frac{l}{A}$$

$$= \text{Ohm}^{-1} \frac{\text{cm.}}{\text{cm}^2} = \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$$

SI इकाई में  $\kappa = \text{S cm}^{-1}$

### 3.3.1 सैल स्थिरांक (Cell Constant)

उपरोक्त चित्र में दिखाया गया सैल विशिष्ट चालकत्व के सिद्धांत को समझने के लिए उपयोगी, परन्तु प्रायोगिक कार्यों हेतु इस प्रकार का सैल बनाना संभव नहीं होता है। वास्तविक सैल आकार में बड़े बनाये जाते हैं।

यदि  $l$  = इलेक्ट्रोडों के बीच की दूरी तथा  $A$  = प्रयुक्त इलेक्ट्रोडों का अनुप्रस्थ काट (Area of Crosssection) हो तो इनका अनुपात सैल स्थिरांक कहलाता है।

$$\text{अतः } x = \frac{l}{A} \quad (x = \text{सैल स्थिरांक})$$

समीकरण (iii) के अनुसार

$$K = C \cdot x \quad \dots(iv)$$

या विशिष्ट चालकत्व = चालकत्व  $\times$  सैल स्थिरांक

सैल स्थिरांक ( $x$ ) की इकाई

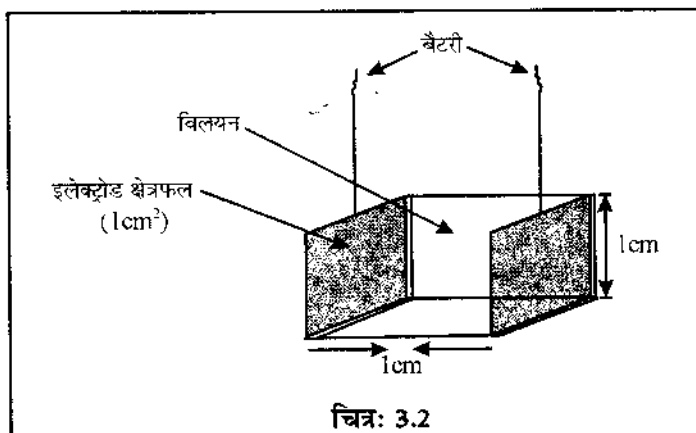
$$x = \frac{l}{A} = \frac{\text{cm}}{\text{cm}^2} = \text{cm}^{-1}$$

### 3.3.2 आयनिक विलयनों की चालकता का मापन (Measurement of conductivity of Ionic Solutions)

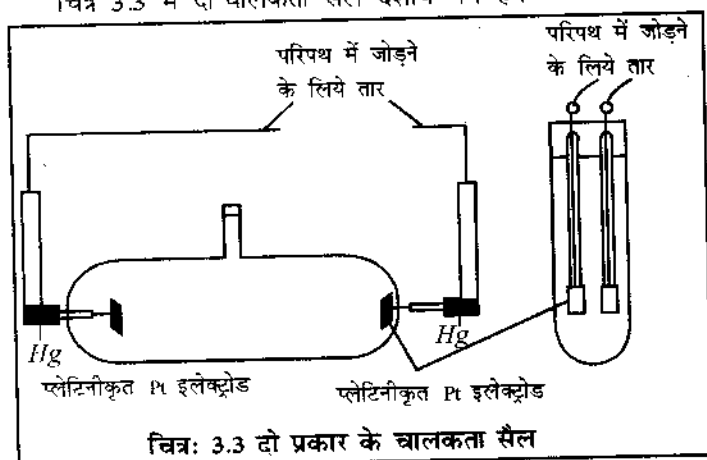
किसी आयनिक यौगिक के विलयन की चालकता का सही मापन उसके प्रतिरोध का मापन करके किया जाता है। प्रतिरोध का मापन व्हीटस्टोन ब्रिज (Wheatstone bridge) द्वारा किया जाता है। प्रतिरोध को फिर चालकत्व और चालकता में परिवर्तित किया जाता है। इस प्रकार प्रतिरोध के मापन में कुछ कठिनाईयाँ आती हैं। प्रथम यह कि दिष्टधारा (DC) प्रवाहित करने पर विलयन का संघटन (सान्द्रता) बदल जाती है। इस कठिनाई को दूर करने के लिये AC (प्रत्यावर्ती धारा) का प्रयोग किया जाता है तथा गेल्बनोमीटर के स्थान पर हैडफोन (Head phone) का संसूचक (detector) के रूप में उपयोग किया जाता है।

चालकता मापन में सबसे पहले काम में लिए जाने वाले चालकता सैल का सैल स्थिरांक ज्ञात किया जाता है। इसके लिए किसी ज्ञात चालकता के विलयन को उस सैल में भर कर उसके प्रतिरोध को मापा जाता है।

सामान्यतया इस कार्य के लिये KCl विलयन का उपयोग किया जाता है। जिसकी चालकता विभिन्न सान्द्रताओं एवं ताप पर परिशुद्धता से ज्ञात होती है। सारणी 3.2 में KCl के कुछ विलयनों के चालकता के मान दिये हुये हैं।



चित्र 3.3 में दो चालकता सैल दर्शाये गये हैं।



चित्र: 3.3 दो प्रकार के चालकता सैल

सारणी 3.2 298.15K पर KCl विलयन की चालकता

सान्द्रता		चालकता	
mol L <sup>-1</sup>	mol m <sup>-3</sup>	S cm <sup>-1</sup>	S m <sup>-1</sup>
1.000	1000	0.1113	11.13
0.100	100	0.0129	1.24
0.0100	10	0.00141	0.141

सैल स्थिरांक = विशिष्ट चालकत्व / चालकत्व  
= विशिष्ट चालकत्व × प्रतिरोध

### 3.3.3 तुल्यांकी चालकता Equivalent Conductivity

विलयन की चालकता अथवा चालकत्व उसमें उपस्थित आयनों की संख्या अर्थात् विलयन की सान्द्रता पर निर्भर करती है। इसके लिए अपघट्यों के तुल्यांकी भारों या अणुभारों के सन्दर्भ में विलयनों का अध्ययन किया जाता है, जहाँ ये क्रमशः तुल्यांकी या मोलर चालकताएँ कहलाती हैं।

**तुल्यांकी चालकता** - किसी विद्युत अपघट्य के एक ग्राम तुल्यांकी भार द्वारा विलयन में दिये गये कुल आयनों की चालकता को उसकी तुल्यांकी चालकता (Equivalent Conductivity) कहते हैं। इसे  $\lambda$  (Lambda) द्वारा व्यक्त किया जाता है।

माना कि एक ग्राम तुल्यांक विद्युत अपघट्य VmL विलयन में घुला हुआ है।

चूँकि 1 mL विलयन के चालकत्व को चालकता परिभाषित किया गया है। अतः

$$\text{तुल्यांकी चालकता} = \text{चालकता} \times V$$

$$\text{या } \lambda = \kappa V \dots\dots\dots$$

V mL विलयन का वह आयतन है जिसमें 1 ग्राम तुल्यांक विद्युत अपघट्य घुला हुआ है।

यदि विलयन की सान्द्रता C ग्राम तुल्यांक प्रति लीटर हो तो

$$V = \frac{1000}{C}$$

चूँकि विलयन की नार्मलता (N) = विद्युत अपघट्य के ग्राम तुल्यांक प्रति लीटर

अतः  $N = C$

$$V = \frac{1000}{N} = \frac{1000}{\text{विलयन की नार्मलता}}$$

$$\lambda = \frac{\kappa \times 1000}{N}$$

तुल्यांकी चालकता के मात्रक

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}}{\text{ग्राम तुल्यांक} \times \text{लीटर}^{-1}} = \frac{\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}}{\text{Equi.} \times \text{cm}^{-3}} \\ &= \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{equi}^{-1} \\ &= \text{ओम}^{-1} \text{सेमी}^2 \text{तुल्यांक}^{-1} \end{aligned}$$

### 3.3.4 मोलर चालकता (Molar Conductivity)

किसी विद्युत अपघट्य के एक मोल (1 ग्राम अणु) द्वारा विलयन में दिये गये आयनों की कुल चालकता विलयन की मोलर चालकता कहलाती है इसे  $\lambda_m$  द्वारा व्यक्त करते हैं। यदि VmL वह आयतन है जिसमें विद्युत अपघट्य के एक मोल घुले हैं तो

$$\lambda_m = \kappa \times V$$

यदि विलयन की मोलरता M मोल प्रति लीटर हो तो

$$V = \frac{1000}{M}$$

$$\text{अतः } \lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{M}$$

मोलर चालकता के मात्रक =  $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$   
=  $\text{ओम}^{-1} \text{सेमी}^2 \text{मोल}^{-1}$

चालकत्व सम्बन्धी कुछ पद और उनकी इकाई सारणी 3.3 में संकलित की गई हैं।

सारणी 3.3

पद (Term)	इकाई (Units)	SI पद्धति में इकाई (SI Units)
चालकत्व (G)	$\text{ohm}^{-1} (\text{mho})$	S
सैल स्थिरांक $\frac{l}{A}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{m}^{-1}$
चालकता (k)	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\text{Sm}^{-1}$
मोलर चालकता ( $\lambda_m$ )	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	$\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$
तुल्यांकी चालकता	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{equi}^{-1}$	$\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$

**उदा.6** एक चालकता सैल जिसमें 0.001M KCl विलयन है का 25°C पर प्रतिरोध 1500 ohm है। यदि 0.001 M KCl की चालकता  $0.146 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  हो तो सैल के सैल स्थिरांक की गणना कीजिए।

$$\text{हल- सैल स्थिरांक (x)} = \frac{\text{चालकता (k)}}{\text{चालकत्व (C)}}$$

$$\kappa = 0.146 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}, \quad C = \frac{1}{R} = \frac{1}{1500} \text{ ohm}^{-1} (\text{S})$$

$$\text{अतः } x = \frac{0.146 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}}{\frac{1}{1500} \text{ S}} \\ = 0.146 \times 10^{-3} \times 1500 \text{ cm}^{-1} = 0.219 \text{ cm}^{-1}$$

उदा.7 0.05 M विद्युत अपघट्य के विलयन की विशिष्ट चालकत्व 298 K पर  $0.001 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  है। मोलर चालकता ज्ञात करो।

$$\text{हल: } \lambda_m = \frac{1000}{M} \times \kappa \\ \lambda_m = \frac{1000}{0.05} \times 0.001 \\ = 20 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

उदा.8 0.05 M NaOH विलयन का प्रतिरोध  $31.6 \Omega$  है। इसका सैल स्थिरांक  $0.357 \text{ cm}^{-1}$  है। इसकी चालकता और मोलर चालकता ज्ञात करो।

हल:  $N = .05$ ,  $R = 31.6 \Omega$ ,

$$\text{सैल स्थिरांक} = \frac{l}{A} = 0.357 \text{ cm}^{-1} \\ \text{चालकता } (\kappa) = \text{चालकत्व} \times \text{सैल स्थिरांक} \\ = \frac{1}{31.6} \times 0.357 \\ = 0.0113 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{तुल्यांकी चालकता} = \lambda = \kappa \times \frac{1000}{N} \\ = \frac{0.0113 \times 1000}{0.05} \\ \lambda = 226 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equi}^{-1}$$

### 3.3.5 चालकता (विशिष्ट चालकत्व) पर तनुता का प्रभाव (Effect of Dilution on Conductivity (Specific Conductance))

जैसा कि हमें विदित है, तनुकरण से विद्युत अपघट्य का आयनन (वियोजन) बढ़ता है, परिणाम स्वरूप विलयन में आयनों की संख्या में वृद्धि होती है और चालकत्व में भी वृद्धि होती है परन्तु चालकता में कमी होती है।

चालकता वास्तव में इकाई आयतन में उपस्थित आयनों की संख्या पर निर्भर करती है। तनुकरण करने पर प्रति इकाई आयन में विद्युत धारा ले जाने वाले आयनों की संख्या घटती है अतः चालकता (विशिष्ट चालकत्व) भी घटती है।

तुल्यांकी चालकता और मोलर चालकता पर तनुता का प्रभाव विलयन का तनुकरण करने पर तुल्यांकी चालकता और मोलर चालकता दोनों के मान बढ़ते हैं।

हमें विदित है कि

$\lambda = \kappa \times V$  ( $V = 1$  ग्राम तुल्यांक घुले पदार्थ के विलयन का आयतन)  
तथा  $\lambda_m = \kappa \times V$  ( $V = 1$  ग्राम मोल घुले पदार्थ के विलयन का आयतन  $V$  का मान बढ़ने से  $\lambda$  और  $\lambda_m$  दोनों के मान बढ़ते हैं। यद्यपि चालकता ( $\kappa$ ) का मान घटता है, परन्तु आयतन ( $V$ ) बढ़ता है। परन्तु आयतन में वृद्धि चालकता में कमी की अपेक्षा अधिक होती है। सारणी 3.4 से स्पष्ट है कि आयतन में वृद्धि, चालकता में कमी की

तुलना में कम घटती है। सारणी में KCl विलयन की सान्द्रताएँ, चालकता और तुल्यांकी चालकताएँ दी हुई हैं। KCl का तुल्यांकी भार और अणुभार अर्थात् उसकी नार्मलता और मोलरता समान होती है अतः सान्द्रता को नार्मलता और मोलरता दोनों में ही व्यक्त किया जा सकता है।

सारणी 3.4

सान्द्रता ग्राम तुल्यांकी लीटर <sup>-1</sup>	तनुकरण से एक ग्राम तुल्यांक विद्युत अपघट्य का कुल आयतन	तुल्यांकी चालकता $\lambda = \text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equi}^{-1}$	विशिष्ट चालकता $\kappa = \text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1.000 N	1,000 ml	111.90	0.1119000
0.100 N	10,000 ml	128.96	0.0128960
0.010 N	100,000 ml	141.27	0.0014127
0.001 N	1000,000 ml	146.95	0.0001469

सारणी के अवलोकन से ज्ञात होता है कि  $\lambda$  और  $\lambda_m$  दोनों के मान विलयन को तनु करने पर बढ़ते हैं, परन्तु एक निश्चित तनुता पर जाकर लगभग स्थिर हो जाते हैं। इस तनुता को अनन्त तनुता (Infinite Dilution) कहते हैं। इस तनुता पर तुल्यांकी चालकता को अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता (Equivalent Conductivity at Infinite Dilution) है, इसे  $\lambda^\infty$  से व्यक्त करते हैं।

इसी प्रकार अनन्त तनुता पर मोलर चालकता होती है, इसे  $\lambda_m^\infty$  द्वारा व्यक्त करते हैं।

अनन्त तनुता वह तनुता मानी जाती है, जिस पर विद्युत अपघट्य का पूर्ण वियोजन (100% वियोजन) हो जाता है। तुल्यांकी चालकताओं के मान के आधार पर विद्युत अपघट्यों को दुर्बल और प्रबल विद्युत अपघट्यों में बाँटा जा सकता है।

प्रबल विद्युत अपघट्यों की तुल्यांकी चालकता अधिक होती है। तनुता से उनकी तुल्यांकी चालकता बढ़ती है। परन्तु उसमें अधिक वृद्धि नहीं होती है क्योंकि प्रबल विद्युत अपघट्य सभी तनुता पर लगभग पूर्ण आयनित होते हैं। उदाहरण के लिए NaOH, NaCl,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  आदि प्रबल विद्युत अपघट्य हैं।

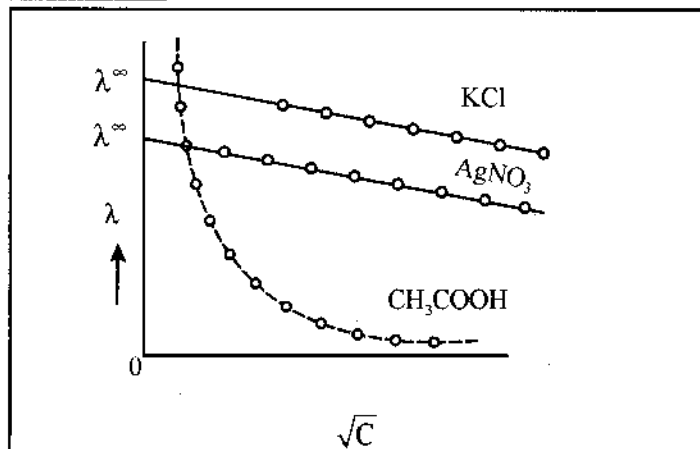
दुर्बल विद्युत अपघट्यों की तुल्यांकी चालकता कम होती है। तनुता के साथ उनकी तुल्यांकी चालकता में वृद्धि अधिक होती है, क्योंकि तनुता बढ़ने से उनकी आयनन की मात्रा तेजी से बढ़ती है। उदाहरण के लिए  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  आदि

### 3.3.6 कोलराउश नियम

#### Kohlrausch's Law

कोलराउश ने प्रबल विद्युत अपघट्यों और दुर्बल अपघट्यों की सान्द्रता परिवर्तन के साथ तुल्यांकी चालकताओं में परिवर्तन का अध्ययन किया। उन्होंने विद्युत अपघट्यों की तुल्यांकी चालकता और सान्द्रता के वर्गमूल के मध्य आरेख खींचे जो कि चित्र 3.4 में दिखाये गये हैं।





चित्र 3.4 : तुल्यांकी चालकता पर तनुता का प्रभाव

दुर्बल विद्युत अपघट्यों की तुल्यांकी चालकता पर तनुता का प्रभाव : दुर्बल विद्युत अपघट्य का आयनन कम होता है अतः उसकी तुल्यांकी चालकता का मान प्रबल विद्युत अपघट्य की अपेक्षा कम होता है। तनुता के साथ मोलर चालकता में अधिक परिवर्तन होता है और  $\lambda^\infty$  का मान  $\sqrt{C}$  और  $\lambda_m$  के आरेख के बहिर्वेशन द्वारा प्राप्त नहीं किया जा सकता चित्र में  $\text{CH}_3\text{COOH}$  के  $\lambda$  का  $\sqrt{C}$  के साथ आरेख दिखाया गया है।

KCl का वक्र लगभग एक सरल रेखा है जिसका ढाल (slope) A है तथा y अक्ष पर अन्तः खण्ड  $\lambda^\infty$  है।

उक्त आरेखों के आधार पर कोलराऊश ने प्रायोगिक प्रेक्षणों को निम्न सूत्र से प्रदर्शित किया

$$\lambda = \lambda^\infty - A\sqrt{C} \quad \dots(i)$$

यहाँ A स्थिरांक है जो कि प्रबल विद्युत अपघट्यों के लिए प्राप्त सरल रेखा का ढाल है। A का मान विद्युत अपघट्य के प्रकार, आयनों पर उपस्थित आवेश पर निर्भर करता है।

डिवाई-हुकेल और ऑनसागर (Debye - Huckel and Onsager) ने एक गणितीय आधार देकर उक्त समीकरण में संशोधन करते हुए विस्तृत रूप में निम्न प्रकार से दिया, जो कि प्रबल विद्युत अपघट्यों के लिए मान्य है।

$$\lambda = \lambda^\infty - \left[ \frac{82.4}{(DT)^{1/2} \eta} + \frac{8.20 \times 10^5}{(DT)^{1/2}} \lambda^\infty \right] \sqrt{C} \quad \dots(ii)$$

D = विलायक का परावैद्युतांक,  $\eta$  = विलायक की विष्कासिता, T = ताप एक निश्चित ताप और निश्चित विलायक के लिए इस समीकरण को इस रूप में लिखा गया है।

$$\lambda = \lambda^\infty [A + B\lambda^\infty] \sqrt{C} \quad \dots(iii)$$

समीकरण में स्थिरांक समूहों को क्रमशः A और B द्वारा प्रदर्शित किया गया है। चित्र 3.4 से यह स्पष्ट है कि-

- (1) प्रबल विद्युत अपघट्यों के लिए  $\lambda$  और  $\sqrt{C}$  के मध्य वक्र एक सरल रेखा है। इन सरल रेखाओं पर शून्य सान्द्रता ( $\sqrt{C} = 0$ ) तक बहिर्वेशन (Extrapolation) किया जा सकता है। शून्य सान्द्रता पर प्राप्त  $\lambda$  का मान अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता ( $\lambda^\infty$ ) के तुल्य होता है।

अतः प्रबल विद्युत अपघट्यों की  $\lambda^\infty$  आरेख द्वारा ज्ञात की जा सकती है। प्रत्येक विद्युत अपघट्य के लिए एक निश्चित ताप पर  $\lambda^\infty$  का मान स्थिरांक होता है।

- (2) दुर्बल विद्युत अपघट्यों के आरेख रेखीय नहीं होते हैं अतः उनके बहिर्वेशन से  $\lambda^\infty$  का मान ज्ञात नहीं किया जा सकता। इनके  $\lambda^\infty$  के मान ज्ञात करने के लिए कोलराऊश ने आयनों के स्वतंत्र अभिगमन (Independent Migration of Ions)

**कोलराऊश का आयनों के स्वतंत्र अभिगमन का नियम**

इस वैज्ञानिक ने एक निश्चित ताप पर कुछ विद्युत अपघट्यों के युग्मों (जिनमें एक आयन समान हो) कि अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकताये ज्ञात की।

विद्युत अपघट्य ऋणायन समान	$\lambda^\infty$ S cm <sup>2</sup> eq <sup>-1</sup>	अन्तर
KCl	149.86	23.41
NaCl	126.45	
KBr	151.91	23.41
NaBr	128.51	
विद्युत अपघट्य धनायन समान	$\lambda^\infty$	अन्तर
KBr	151.92	2.06
KCl	149.86	
NaBr	128.51	2.06
NaCl	126.45	

- उपर्युक्त तालिका से स्पष्ट है कि समान आयन रखने वाले अपघट्यों की अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकताओं ( $\lambda^\infty$ ) का अन्तर हमेशा निश्चित होता है।
- उपर्युक्त प्रेक्षणों के आधार पर वैज्ञानिक कोलराऊश ने निष्कर्ष निकाला की, अनन्त तनुता पर किसी विद्युत अपघट्य के विलयन की कुल तुल्यांकी चालकता में प्रत्येक आयन का योगदान निश्चित होता है तथा यह सहभाजिता आयन की प्रकृति पर निर्भर नहीं करता है तथा इससे स्वतंत्र होता है।
- प्रत्येक आयन का व्यक्तिगत कुल तुल्यांकी चालकता में योगदान, उस आयन की तुल्यांकी आयनिक चालकता कहलाती है।
- इस आधार पर इस वैज्ञानिक ने नियम प्रतिपादित किया जिसे कोलराऊश का स्वतंत्र अभिगमन नियम कहते हैं।
- अनन्त तनुता पर, किसी विद्युत अपघट्य की तुल्यांकी चालकता, उस विद्युत अपघट्य के धनायन और ऋणायन की तुल्यांकी आयनिक चालकताओं के योग के बराबर होती है।

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$$

यहाँ पर  $\lambda_+^\infty$  एवं  $\lambda_-^\infty$  क्रमशः धनायन एवं ऋणायन की अनन्त तनुता पर तुल्यांकी आयनिक चालकता के मान हैं। इन्हें सीमान्त तुल्यांकी चालकता भी कहते हैं।

- यदि विद्युत अपघट्य में धनायनों और ऋणायनों की संख्याएँ एक से अधिक होती है तो-

$$\lambda^\infty = \nu_+ \lambda_{+}^\infty + \nu_- \lambda_{-}^\infty$$

- यहाँ  $\nu_+$  व  $\nu_-$  क्रमशः धनायनों व ऋणायनों की संख्या है, जो उस विद्युत अपघट्य के वियोजन से प्राप्त होते हैं।

उदाहरण के लिये  $\text{NaCl}$  में  $\nu_+ = \nu_- = 1$  है  $\text{MgCl}_2$  में  $\nu_+ = 1$  तथा  $\nu_- = 2$  है।

अतः  $\text{NaCl}$  के लिये  $\lambda^\infty_{(\text{NaCl})} = \lambda^\infty_{\text{Na}^+} + \lambda^\infty_{\text{Cl}^-}$

$\text{KNO}_3$  के लिये  $\lambda^\infty_{(\text{KNO}_3)} = \lambda^\infty_{\text{K}^+} + \lambda^\infty_{\text{NO}_3^-}$

$\text{MgCl}_2$  के लिये  $\lambda^\infty_{(\text{MgCl}_2)} = \lambda^\infty_{\text{Mg}^{2+}} + 2\lambda^\infty_{\text{Cl}^-}$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  के लिये  $\lambda^\infty_{[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]} = 2\lambda^\infty_{\text{Al}^{3+}} + 3\lambda^\infty_{\text{SO}_4^{2-}}$

कुछ धनायनों एवं ऋणायनों की सीमान्त मोलर चालकताएँ सारणी में दी गई हैं-

#### सारणी 3.4

298 K पर कुछ धनायनों एवं ऋणायनों की सीमान्त मोलर चालकताएँ

आयन	$\lambda^\infty \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$	आयन	$\lambda^\infty \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$
$\text{H}^+$	349.6	$\text{OH}^-$	199.1
$\text{Na}^+$	50.1	$\text{Cl}^-$	76.3
$\text{K}^+$	73.5	$\text{Br}^-$	78.1
$\text{Ca}^{2+}$	119.0	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40.9
$\text{Mg}^{2+}$	106.0	$\text{SO}_4^{2-}$	160.0

नोट: आयनिक तुल्यांकी चालकता और आयनिक मोलर चालकता में सम्बन्ध

यदि किसी आयन की आयनिक मोलर चालकता दी हो तो उसमें उस आयन की संयोजकता का भाग देकर आयनिक तुल्यांकी चालकता का मान ज्ञात किया जा सकता है।

$$\text{आयनिक तुल्यांकी चालकता} = \frac{\text{आयनिक मोलर चालकता}}{\text{आयन की संयोजकता}}$$

उदाहरण के लिए सारणी 3-5..... में  $\lambda^\infty_{\text{Mg}^{2+}} = 106 \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$  है।

$$\text{अतः } \lambda^\infty = \frac{106}{2} = 53 \text{Scm}^2 \text{equi}^{-1} \text{ है।}$$

कॉलराऊश का नियम तुल्यांकी चालकता और मोलर चालकता दोनों में समान रूप से लागू होता है।

$$\text{अतः } \lambda_m^\infty = \lambda_{m(+)}^\infty + \lambda_{m(-)}^\infty$$

$\lambda_{m(+)}^\infty$  और  $\lambda_{m(-)}^\infty$  क्रमशः धनायन और ऋणायन की मोलर आयनिक चालकता है। एक-एक संयोजी विद्युत अपघट्यों, के लिए आयनिक, तुल्यांकी और मोलर चालकताएँ समान होती हैं।

उदा.9 सारणी 3.4 में दिये गये आंकड़ों की सहायता से  $\text{CaCl}_2$  एवं

$\text{MgSO}_4$  के  $\lambda_m^\infty$  और  $\lambda^\infty$  के मानों का परिकलन कीजिए।

हल- कॉलराऊश नियम के अनुसार

$$\begin{aligned} \lambda_{m(\text{CaCl}_2)}^\infty &= \lambda_{\text{Ca}^{2+}}^\infty + 2\lambda_{\text{Cl}^-}^\infty \\ &= 119.0 + 2 \times 76.3 \end{aligned}$$

$$\lambda_{m(\text{CaCl}_2)}^\infty = (119.0 + 152.6) \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\text{या } \lambda_{m(\text{CaCl}_2)}^\infty = 271.6 \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \lambda_{m(\text{MgSO}_4)}^\infty &= \lambda_{\text{Mg}^{2+}}^\infty + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\infty \\ &= (106.0 + 160) \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1} \\ &= 266.0 \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\text{CaCl}_2$  की अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता

$$\begin{aligned} \lambda_{(\text{CaCl}_2)}^\infty &= \frac{271.6}{2} \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1} \\ &= 135.8 \text{Scm}^2 \text{equi}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{इसी प्रकार } \lambda_{m(\text{MgSO}_4)}^\infty &= \frac{266.0}{2} \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1} \\ &= 133.0 \text{Scm}^2 \text{equi}^{-1} \end{aligned}$$

उदा.10  $\text{KNO}_3$  और  $\text{LiNO}_3$  की अनन्त तनुता पर मोलर चालकताएँ क्रमशः 145.0 और 110.1  $\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$  है। यदि  $\text{K}^+$  आयन की मोलर आयनिक चालकता 73.5  $\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$  है तो  $\text{Li}^+$  की मोलर आयनिक चालकता ज्ञात कीजिए।

हल: दिया हुआ है-  $\lambda_m^\infty(\text{KNO}_3) = 145.0 \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$

$$\lambda_m^\infty(\text{LiNO}_3) = 110.1 \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^\infty(\text{K}^+) = 73.5 \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \lambda^\infty(\text{NO}_3^-) &= \lambda_m^\infty(\text{KNO}_3) - \lambda^\infty(\text{K}^+) \\ &= 145.0 - 73.5 = 71.5 \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda^\infty(\text{Li}^+) &= \lambda_m^\infty(\text{LiNO}_3) - \lambda^\infty(\text{NO}_3^-) \\ &= 110.1 - 71.5 = 38.6 \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

#### 3.3.7 कॉलराऊश नियम के अनुप्रयोग (Applications of Kohlrausch's Law)

- (1) दुर्बल विद्युत अपघट्य के आयनन की मात्रा ( $\alpha$ ) और आयनन स्थिरांक (K) ज्ञात करना- किसी विद्युत अपघट्य विलयन की मोलर चालकता, उनके आयनन की मात्रा पर निर्भर करती है। तनुता बढ़ने पर आयनन की मात्रा और मोलर चालकता बढ़ती है। अनन्त तनुता पर आयनन की मात्रा 1 अर्थात् आयनन पूर्ण हो जाता है।

यदि  $\lambda$  = सान्द्रता C पर तुल्यांकी चालकता

और  $\lambda^0$  = अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता

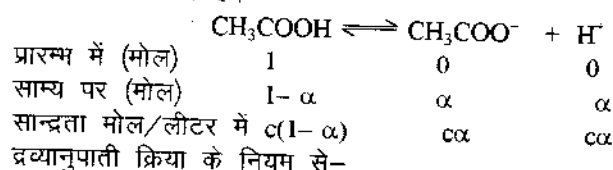
$$\text{तो आयनन की मात्रा } \alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$$

$$\lambda = \frac{\kappa \times 1000}{c} \text{ एवं कोलराऊश नियमानुसार}$$

$$\lambda^\infty = \lambda_{(+)}^\infty + \lambda_{(-)}^\infty$$

$$\alpha = \frac{\kappa \times 1000}{c[\lambda_{(+)}^\infty + \lambda_{(-)}^\infty]}$$

- आयनन स्थिरांक की गणना के लिये हम दुर्बल अम्ल ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) का उदाहरण लेते हैं।



द्रव्यानुपाती क्रिया के नियम से-

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

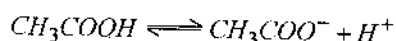
$$\text{मान रखने पर } K = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

$\alpha$  हम ऊपर ज्ञात कर चुके हैं। अतः अम्ल का आयनन स्थिरांक  $K$  ज्ञात कर सकते हैं।

- (2) दुर्बल विद्युत अपघट्यों की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता ज्ञात करना—

माना कि  $\text{CH}_3\text{COOH}$  की मोलर चालकता अनन्त तनुता पर ज्ञात करनी है।

नोट—हमें जिस दुर्बल विद्युत अपघट्य की मोलर चालकता ज्ञात करनी होती है। इसके लिये हमें तीन प्रबल विद्युत अपघट्य पदार्थ लेने होते हैं—



दो प्रबल विद्युत अपघट्य पदार्थ, दुर्बल विद्युत अपघट्य पदार्थ से प्राप्त आयनों  $[\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{H}^+]$  के आधार पर लेते हैं जो  $\text{CH}_3\text{COONa}$  व  $\text{HCl}$  होंगे, तीसरा प्रबल विद्युत अपघट्य पदार्थ  $\text{NaCl}$  होगा।

प्रबल विद्युत अपघट्य  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  और  $\text{NaCl}$  की मोलर चालकताओं के मानों के आधार पर, निम्न प्रकार से ज्ञात कर सकते हैं—

$$\lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\infty(\text{H}^+) \dots (1)$$

- $\text{CH}_3\text{COONa}$  की तुल्यांकी चालकता निम्न है—

$$\lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COONa}) = \lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\infty(\text{Na}^+) \dots (2)$$

- $\text{HCl}$  की तुल्यांकी चालकता निम्न है—

$$\lambda^\infty(\text{HCl}) = \lambda^\infty(\text{H}^+) + \lambda^\infty(\text{Cl}^-) \dots (3)$$

- $\text{NaCl}$  की तुल्यांकी चालकता निम्न है—

$$\lambda^\infty(\text{NaCl}) = \lambda^\infty(\text{Na}^+) + \lambda^\infty(\text{Cl}^-) \dots (4)$$

- उपरोक्त समीकरण (2) व समीकरण (3) को जोड़कर, समीकरण (4) को घटाने पर

$$\lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COONa}) + \lambda^\infty(\text{HCl}) - \lambda^\infty(\text{NaCl}) = \lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\infty(\text{Na}^+) + \lambda^\infty(\text{H}^+) + \lambda^\infty(\text{Cl}^-) - \lambda^\infty(\text{Na}^+) - \lambda^\infty(\text{Cl}^-)$$

$$\begin{aligned} \lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COONa}) + \lambda^\infty(\text{HCl}) - \lambda^\infty(\text{NaCl}) \\ = \lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\infty(\text{H}^+) \dots (5) \end{aligned}$$

समीकरण (1) व (5) से

$\lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda^0(\text{CH}_3\text{COONa}) + \lambda_m^0(\text{HCl}) - \lambda^0(\text{NaCl})$   
इस प्रकार दुर्बल विद्युत अपघट्य की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता, कोलराऊश नियम के द्वारा ज्ञात की जाती है।  
दुर्बल विद्युत अपघट्यों की अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता, आयनों के अभिगमनांकों (Transport Number) द्वारा भी ज्ञात की जाती है।

**अभिगमनांक** = किसी आयन द्वारा विद्युत अपघटन में उसके द्वारा ले जायी गई विद्युत धारा की कुल मात्रा का अंश होता है।

**अभिगमनांक** - किसी आयन का अभिगमनांक, उसके द्वारा ले जायी गई विद्युत धारा की मात्रा और कुल प्रवाहित विद्युत धारा का अनुपात होता है। आयनों के द्वारा ले जायी गई विद्युत धारा की मात्रा उनके वेग की समानुपाती होती है।

$$\text{अतः धनायन का अभिगमनांक } (n_+) = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

यहाँ  $u_+$  तथा  $u_-$  क्रमशः धनायन और ऋणायन के वेग हैं।

$$\text{इसी प्रकार ऋणायन का अभिगमनांक } (n_-) = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

क्योंकि अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता आयनों के वेग पर निर्भर करती है अतः

$$\begin{aligned} n_+ &= \frac{\lambda_+^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty}, & n_- &= \frac{\lambda_-^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} \\ &= \frac{\lambda_+^\infty}{\lambda^\infty}, & n_- &= \frac{\lambda_-^\infty}{\lambda^\infty} \end{aligned}$$

$$\text{अतः } \lambda^\infty = \frac{\lambda_+^\infty}{n_+} \quad \text{तथा } \lambda^\infty = \frac{\lambda_-^\infty}{n_-}$$

अतः अभिगमनांकों की सहायता से भी  $\lambda^\infty$  के मान ज्ञात कर सकते हैं।

**उदा. 11**  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  एवं  $\text{NaCl}$  की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता के मान क्रमशः 426.1, 91.0 एवं 126.45 साइमन सेमी<sup>2</sup> मोल<sup>-1</sup> हो तो अनन्त तनुता पर  $\text{CH}_3\text{COOH}$  की मोलर चालकता  $\lambda_m^0$  ज्ञात कीजिये।

**हल:** दिया हुआ है—

$\text{CH}_3\text{COOH}$  मोलर चालकता और तुल्यांकी चालकता समान है।

$$\lambda_{(\text{HCl})}^\infty = \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty = 426.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \dots (1)$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\infty = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty + \lambda_{\text{Na}^+}^\infty = 91.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \dots (2)$$

$\lambda_{\text{NaCl}}^{\infty} = \lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\infty} = 126.45 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \dots (3)$   
समीकरण (1) व (2) को जोड़कर, समीकरण (3) को घटाने पर

$$\begin{aligned}\lambda_{(\text{CH}_3\text{COOH})}^{\infty} &= \lambda_{(\text{H}^+)}^{\infty} + \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}^{\infty} \\ &= 426.1 + 91.0 - 126.45 \\ &= 390.65 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

उदा. 12  $0.025 \text{ mol L}^{-1}$  मेथेनोइक अम्ल की मोलर चालकता  $46 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  है। इसके वियोजन की मात्रा व वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए। दिया गया है-  $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

$$\lambda_{\text{HCOO}^-}^0 = 54.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\text{हल- } \lambda_{\text{HCOOH}}^0 &= \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{HCOO}^-}^0 \\ &= 349.6 + 54.6 \\ &= 404.2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

दिया हुआ है-  $\lambda_m(\text{HCOOH}) = 46.1$

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\lambda_m(\text{HCOOH})}{\lambda_m^0(\text{HCOOH})} \\ &= \frac{46.1}{404.2} = 0.114\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}K &= \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C \\ &= \frac{0.025 \times (0.114)^2}{1-0.114} \\ K &= 3.67 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

### अभ्यास- 3.1

- प्र.1. चालकत्व और चालकता की इकाईयाँ क्या हैं?
- प्र.2. मोलर चालकता की परिभाषा लिखिए।
- प्र.3. मोलर चालकता की इकाईयाँ क्या हैं?
- प्र.4. एक सैल का सैल स्थिरांक  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  है। इस सैल में  $1.0 \text{ M}$  विलयन भरे जाने पर विलयन का प्रतिरोध  $50 \text{ ohm}$  पाया गया। इस विलयन की मोलर चालकता ज्ञात कीजिए।
- प्र.5. एक चालकता सैल जिसमें  $7.5 \times 10^{-3} \text{ M KCl}$  विलयन  $25^\circ\text{C}$  पर था। इस विलयन का प्रतिरोध  $1005 \text{ ohm}$  है। सैल स्थिरांक  $1.25 \text{ cm}^{-1}$  हो तो विलयन की चालकता और मोलर चालकता ज्ञात कीजिए।
- प्र.6. चालकत्व मापन में दिष्ट धारा (D.C.) के स्थान पर प्रत्यावर्ती धारा (A.C.) का उपयोग करते हैं, क्यों?
- प्र.7.  $0.1 \text{ M HNO}_3$  और  $0.1 \text{ M NaNO}_3$  में से किस विलयन का  $\lambda_m^0$  अधिक होगा।
- प्र.8.  $\text{NaCl}$  के जलीय विलयन विद्युतधारा प्रवाहित करने पर कैथोड और

एनोड पर मुक्त होने वाले पदार्थ कौन-कौनसे हैं?

- प्र.9.  $\text{CuSO}_4$  विलयन का विद्युत अपघटन  $\text{Pt}$  इलेक्ट्रोडों के मध्य करने पर प्राप्त उत्पाद कौन से हैं?
- प्र.10. फैराडे के विद्युत अपघट्य के प्रथम नियम का गणितीय रूप लिखिए।
- प्र.11. एक फैराडे आवेश किसके तुल्य होता है?
- प्र.12. एक फैराडे आवेश का अम्लीय जल,  $\text{AgNO}_3$  विलयन और  $\text{CuSO}_4$  विलयन में प्रवाहित करने पर कैथोड पर कौन-कौन से पदार्थ मुक्त होंगे और उनकी मात्राएँ कितनी-कितनी होंगी?
- प्र.13.  $\text{CuSO}_4$  के जलीय विलयन में  $24125$  कूलॉम आवेश प्रवाहित करने पर कितने मोल  $\text{Cu}$  जमा होगा?
- प्र.14.  $\text{Al}^{3+}$  विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित करने पर  $4.5 \text{ g}$  एल्युमिनियम जमा होता है। विद्युत धारा की समान मात्रा को  $\text{H}^+$  के विलयन में प्रवाहित करने पर मुक्त हुई  $\text{H}_2$  का STP पर आयतन कितना होगा?
- प्र.15.  $0.5 \text{ amp}$  धारा  $30$  मिनट तक गलित  $\text{NaCl}$  में प्रवाहित करने पर कितने ग्राम  $\text{Cl}_2$  मुक्त होगी?
- प्र.16.  $18^\circ\text{C}$  ताप पर  $\text{H}^+$  और  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  की आयनिक चालकतायें क्रमशः  $315$  और  $35 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  हैं। अनन्त तनुता पर  $\text{CH}_3\text{COOH}$  की मोलर चालकता क्या होगी?
- प्र.17. एक फैराडे आवेश को तनु जलीय  $\text{NaCl}$  विलयन में प्रवाहित करने पर कैथोड और एनोड पर निक्षेपित गैसों के आयतन क्या होंगे?

### उत्तरमाला

- उ.1. चालकत्व की इकाई  $\text{ohm}^{-1}$  या  $\text{mho}$  है।  
SI पद्धति में इसे सीमेन्ज 'S' द्वारा व्यक्त करते हैं।  
चालकता की इकाई  $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$   
SI पद्धति में  $\text{Sm}^{-1}$
- उ.2. एक मोल विद्युत अपघट्य को विलयन में घोलने पर उत्पन्न आयनों की चालकता उस विद्युत अपघट्य की मोलर चालकता ( $\lambda_m$ ) कहलाती है।
- उ.3. मोलर चालकता ( $\lambda_m$ ) को  $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  में अथवा  $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  में व्यक्त किया जाता है।  
SI पद्धति में  $\lambda_m$  को  $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$  में व्यक्त करते हैं।
- उ.4. 
$$\lambda_m = \kappa \times \frac{1000}{M}$$
  
M = विलयन की मोलरता ( $\text{mol L}^{-1}$ )  
और  $\kappa$  = चालकत्व  $\times$  सैल स्थिरांक  
$$= \frac{1}{50} \times 0.5 = 0.01 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$
  
$$\lambda = 0.01 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times \frac{1000}{0.5 \text{ mol L}^{-1}}$$
  
$$= 10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$
- उ.5. चालकता ( $\kappa$ ) =  $\frac{1}{\text{प्रतिरोध (R)}} \times$  सैल स्थिरांक

$$\kappa = \frac{1}{1005 \text{ ohm}} \times 1.25 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 1.2 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{मोलर चालकता } (\lambda_m) = \frac{\text{चालकता } (\kappa) \times 1000}{\text{मोलरता } (M)}$$

$$\lambda = 1.2 \times 10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times \frac{1000}{7.5 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}}$$

$$\lambda = 160 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

उ.6. चालकत्व मापन में यदि द्विधारा का उपयोग किया जाता है तो वैद्युत अपघट्य विलयन का विद्युत अपघटन होने लगता है, और इलेक्ट्रोडों के समीप विद्युत अपघट्य की सान्द्रता परिवर्तित हो जाती है। इसके परिणामस्वरूप विलयन का प्रतिरोध परिवर्तित हो जाता है।

उ.7. 0.1 M HNO<sub>3</sub> के  $\lambda_m^0$  का मान अधिक होगा क्योंकि H<sup>+</sup> आयन का छोटा आकार होने के कारण इसकी आयनिक गतिशीलता Na<sup>+</sup> आयन की आयनिक गतिशीलता की तुलना में अधिक होती है।

उ.8. NaCl के जलीय विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित करने पर- कैथोड पर H<sub>2</sub> गैस और एनोड पर Cl<sub>2</sub> गैस मुक्त होती है।

उ.9. CuSO<sub>4</sub> के जलीय विलयन का Pt इलेक्ट्रोडों के मध्य विद्युत अपघटन करने पर-

कैथोड पर Cu धातु और एनोड पर O<sub>2</sub> गैस प्राप्त होती है।

उ.10. फैराडे के प्रथम नियम के अनुसार,

$$W = ZIt$$

W = इलेक्ट्रोडों पर मुक्त होने वाले पदार्थ की मात्रा,

I = एम्पीयर में धारा

t = समय सेकण्ड में

Z = पदार्थ का विद्युत रासायनिक तुल्यांक

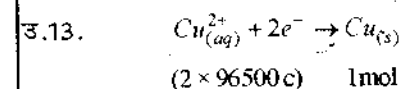
उ.11. 1 मोल इलेक्ट्रॉनों पर कुल आवेश को 1 फैराडे के आवेश माना गया है। जिसका लगभग मान 96500 कूलॉम होता है।

उ.12. कैथोड पर मुक्त होने वाले पदार्थ और उनकी मात्राएँ निम्नलिखित हैं-

अम्लीय जल - H<sub>2(g)</sub>, 1g या 11.2L (NTP)

AgNO<sub>3</sub> विलयन - Ag, 108 g

CuSO<sub>4</sub> विलयन - Cu,  $\frac{63.5}{2} = 31.75 \text{ g}$



2 × 96500 C आवेश से मुक्त होने वाले Cu की मात्रा = 1 मोल

24125 C आवेश से मुक्त होने वाले Cu की मात्रा

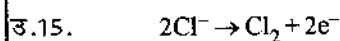
$$= \frac{24125}{2 \times 96500} = 0.125 \text{ mol}$$

उ.14. मुक्त हुए Al के ग्राम तुल्यांक =  $\frac{4.5}{9} = 0.5$  ग्राम तुल्यांक

मुक्त हुई H<sub>2</sub> के ग्राम तुल्यांक = 0.5 = 0.5 g

2g H<sub>2</sub> गैस का STP पर आयतन = 22.4

0.5g H<sub>2</sub> गैस का STP पर आयतन =  $\frac{22.4}{2} \times 0.5 = 5.6 \text{ L}$



1 मोल (2 × 96500) कूलॉम

गलित NaCl में प्रवाहित आवेश (Q) = धारा (I) × समय (t)

$$Q = 0.5 \text{ amp} \times 30 \times 60 \text{ s}$$

$$= 900 \text{ C}$$

2 × 96500 C से मुक्त होती है Cl<sub>2</sub> = 71 g

900 C से मुक्त होती है Cl<sub>2</sub> =  $\frac{71}{2 \times 96500} \times 900 = 0.331 \text{ g}$

उ.16. कोलराऊश नियम के अनुसार,

$$\lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda^0_{\text{H}^+} + \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

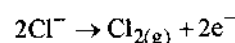
$$= 315 + 35 = 350 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

उ.17. जलीय NaCl विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित करने पर कैथोड पर H<sub>2(g)</sub> और एनोड पर Cl<sub>2(g)</sub> मुक्त होती है।



अतः 2F से मुक्त हुई H<sub>2(g)</sub> = 1 मोल = 22.4L

1F से मुक्त हुई H<sub>2(g)</sub> = ½ मोल = 11.2L



अतः 2F से मुक्त हुई Cl<sub>2(g)</sub> = 1 मोल = 22.4L

1F से मुक्त हुई Cl<sub>2(g)</sub> = ½ मोल = 11.2

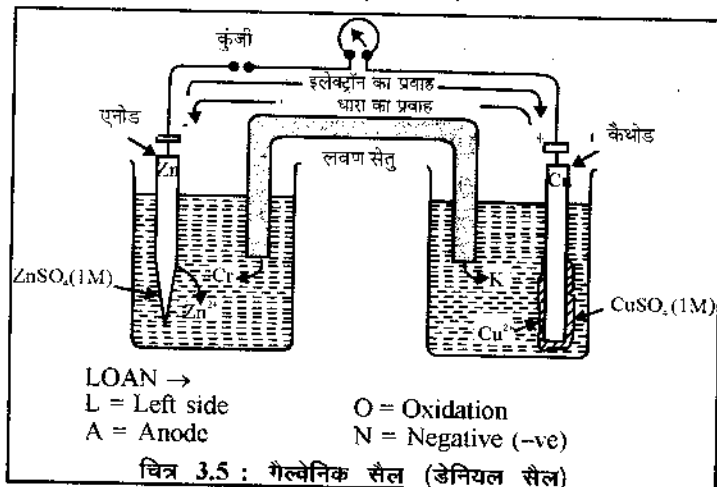
सभी आयतन मानक ताप और दाब (STP) पर हैं।

### 3.4

### वैद्युत रासायनिक सेल (Electrochemical Cell)

- वैद्युत रासायनिक सेल को गैल्वनी या वोल्टीय सेल (Galvanic or Voltaic cell) कहते हैं। यह वह युक्ति (Device) है जिसके द्वारा रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है। इसका सरल उदाहरण डेनियल सेल है जिसकी संरचना और कार्य विधि का अध्ययन हम कक्षा XI में कर चुके हैं। परन्तु उसे यहां दोहराना आवश्यक है।
- गैल्वनी सेल की कार्यविधि को समझने के लिये डेनियल सेल का उदाहरण लेते हैं।
- इस सेल को बनाने के लिए Zn धातु की एक छड़ ZnSO<sub>4</sub> विलयन में तथा Cu धातु की एक छड़ CuSO<sub>4</sub> विलयन में रखकर, दोनों विलयनों को लवण सेतु (KCl लवण सेतु) द्वारा जोड़ देते हैं। इस सेल का एक अर्द्ध सेल Zn / ZnSO<sub>4</sub> इलेक्ट्रोड और दूसरा अर्द्ध सेल Cu / CuSO<sub>4</sub> इलेक्ट्रोड है। इन दोनों अर्द्ध सेलों को KCl लवण सेतु द्वारा जोड़ने पर पूर्ण सेल बनता है।
- किसी धातु तार से जोड़ने पर इलेक्ट्रॉन का प्रवाह Zn इलेक्ट्रोड से बाह्य परिपथ के सहारे कॉपर इलेक्ट्रोड पर होता है। अतः Zn इलेक्ट्रोड के Zn परमाणु इलेक्ट्रॉन त्यागकर Zn<sup>+2</sup> आयनों के रूप में विलयन में जाने लगते हैं और विलयन के Cu<sup>+2</sup>

आयन कॉपर इलेक्ट्रोड पर जमा होने लगते हैं। अतः दोनों अर्द्ध सेलों में निम्न क्रियाएँ होती हैं—



चित्र 3.5 : गैल्वेनिक सेल (डेनियल सेल)

**Zn इलेक्ट्रोड पर**  $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$  (ऑक्सीकरण क्रिया)

**Cu इलेक्ट्रोड पर** —

$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$  (अपचयन क्रिया)

इन्हें अर्द्ध सेल या एकल इलेक्ट्रोड अभिक्रियाएँ कहते हैं पूर्ण अभिक्रिया को सेल अभिक्रिया कहते हैं।

$\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$

यहाँ  $\text{Zn}^{2+}$  तथा  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों की सान्द्रता  $1 \text{ mol L}^{-1}$  या  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  है तथा इसका विद्युतीय विभव 1.1V होता है।

- यहाँ जिंक इलेक्ट्रोड एनोड कहलाता है, क्योंकि इस पर ऑक्सीकरण क्रिया होती है। जबकि Cu इलेक्ट्रोड कैथोड कहलाता है, क्योंकि इस पर अपचयन क्रिया होती है।

### 3.4.1 गैल्वनी सेलों को व्यक्त करना

कुछ नियम और परिपाटियाँ

1. गैल्वनी सेल में इलेक्ट्रोडों का निम्न प्रकार से व्यक्त किया जाता है।

$\text{Zn}_{(s)}|\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$  जिंक इलेक्ट्रोड  
 $\text{Cu}_{(s)}|\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  कॉपर इलेक्ट्रोड  
 $\text{Ag}_{(s)}|\text{Ag}^{+}_{(aq)}$  सिल्वर इलेक्ट्रोड  
 $\text{Pt}|\text{H}_{2(g)}(1\text{bar})|\text{H}^{+}_{(aq)}$  हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड

दो रासायनिक स्पीशीज के मध्य एक खड़ी रेखा उनके मध्य सीधे सम्पर्क को प्रदर्शित करती है।

2. सेल निरूपित करते समय एनोड को बाँयी ओर तथा कैथोड को दाहिनी ओर लिखा जाता है।
3. एनोड को दर्शाने के लिए पहले धातु तथा फिर विद्युत अपघटन से प्राप्त धातु आयन को लिखते हैं और दोनों को एक खड़ी रेखा या अर्द्ध विराम द्वारा पृथक करते हैं। जैसे—  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$  या  $\text{Zn}; \text{Zn}^{2+}$ ।
4. विलयन की मोलर सान्द्रता को आयन के सूत्र के पश्चात् कोष्ठक में लिखते हैं। जैसे—  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(1\text{M})$  या  $\text{Zn}; \text{Zn}^{2+}(1\text{M})$ ।
5. कैथोड को दर्शाने के लिए पहले धातु आयन और फिर धातु को लिखते हैं तथा इन्हें खड़ी रेखा या अर्द्धविराम द्वारा पृथक करते हैं। जैसे—  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$  या  $\text{Cu}^{2+}; \text{Cu}$  या  $\text{Cu}^{2+}(1\text{M})|\text{Cu}$ ।

### वैद्युत रसायन

6. दोनों अर्द्ध सेलों को पृथक करने वाले लवण सेतु को दो समानान्तर खड़ी रेखाओं द्वारा दर्शाते हैं। उदाहरण के लिये डेनियल सेल को निम्न प्रकार दर्शाया जाता है।

$\text{Zn}_{(s)}|\text{Zn}^{2+}_{(aq)}(1\text{M})||\text{Cu}^{2+}_{(aq)}(1\text{M})|\text{Cu}_{(s)}$

नोट— डेनियल सेल को निम्न प्रकार भी दर्शाया जाता है।

Left Side | Right Side

(-ve) | (+ve)

$\text{Zn}_{(s)}|\text{Zn}^{2+}_{(aq)}(1\text{M})$

$(1\text{M})\text{Cu}^{2+}_{(aq)}|\text{Cu}_{(s)}$

Anode (Salt bridge) Cathode  
Oxidation Reduction

यह सेल का सेल डायग्राम या सेल आरेख कहलाता है। सेल डायग्राम से सेल अभिक्रिया लिखी जा सकती है।

$\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$  एनोड पर

$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$  कैथोड पर

$\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$  [नैट सेल अभिक्रिया]

इसी प्रकार अन्य गैल्वनी सेल भी बनाये जा सकते हैं—

- (1)  $\text{Cu}_{(s)}|\text{Cu}^{2+}_{(aq)}(M_1)||\text{Ag}^{+}_{(aq)}(M_2)|\text{Ag}_{(s)}$
- (2)  $\text{Zn}_{(s)}|\text{Zn}^{2+}_{(aq)}(M_1)||\text{H}^{+}_{(aq)}(M_2)|\text{H}_{2(g)}(1\text{bar})|\text{Pt}$
- (3)  $\text{Pt}|\text{H}_{2(g)}(1\text{bar})|\text{H}^{+}_{(aq)}(M_1)||\text{Ag}^{+}_{(aq)}|\text{Ag}_{(s)}$

उपरोक्त सेलों की सेल अभिक्रिया भी लिखी जा सकती है।

उपरोक्त में से तीसरे सेल का उदाहरण लेते हैं—

$\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2\text{H}^{+}_{(aq)} + 2e^-$  एनोड पर

$2\text{Ag}^{+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}_{(s)}$  कैथोड पर

$\text{H}_{2(g)} + 2\text{Ag}^{+}_{(aq)} \rightarrow 2\text{H}^{+}_{(aq)} + 2\text{Ag}_{(s)}$  (नैट सेल अभिक्रिया)

### 3.4.2 सेल का विद्युत बल अथवा सेल विभव

#### Electromotive Force or Cell Potential of Cell

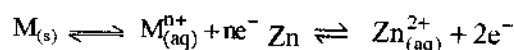
विद्युत रासायनिक सेलों में जब धातु इलेक्ट्रोड को उसके लवण के विलयन में डुबोया जाता है धातु एवं विद्युत अपघट्य विलयन के संधि-पृष्ठ पर एक वैद्युत द्विक स्तर (Electrical double layer) उत्पन्न हो जाता है। इस कारण संधि पृष्ठ पर वैद्युत विभव उत्पन्न हो जाता है जिसे इलेक्ट्रोड विभव या अर्द्ध सेल विभव कहते हैं। सम्पूर्ण सेल में दो इलेक्ट्रोड होते हैं अर्थात् दो अर्द्धसेल विभव होते हैं। दोनों इलेक्ट्रोड के मध्य विभव का वास्तविक अन्तर ही सेल विभव कहलाता है।

$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{कैथोड}} - E_{\text{एनोड}}$$

इन विभवों को ऑक्सीकरण विभव एवं अपचयन विभव कहा जा सकता है।

#### आक्सीकरण विभव (Oxidation Potential)

- किसी इलेक्ट्रोड की विलयन में इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति का माप उस इलेक्ट्रोड का ऑक्सीकरण विभव कहलाता है।
- जिस इलेक्ट्रोड की इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति अधिक होती है उसका ऑक्सीकरण विभव उच्च होता है।

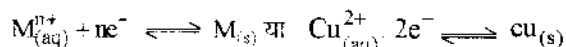


- अपचयन इलेक्ट्रोड विभव: Reduction Electrode Potential
- किसी इलेक्ट्रोड की विलयन में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति का माप उस इलेक्ट्रोड का अपचयन विभव कहलाता है।
- जिस इलेक्ट्रोड की इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति अधिक होती

## विद्युत रसायन

3.15

है, उसका अपचयन विभव उच्च होता है।



- उपरोक्त से यह स्पष्ट है कि ऑक्सीकरण विभव और अपचयन विभव एक दूसरे के विपरीत होते हैं। अर्थात् इनके मान समान होते हैं, परन्तु चिन्ह विपरीत होते हैं।

जैसे Cu का अपचयन विभव +0.34V है जबकि उसका ऑक्सीकरण विभव -0.34V है। Zn का अपचयन विभव -0.76V है तथा ऑक्सीकरण विभव +0.76V है।

### मानक इलेक्ट्रोड विभव (Standard Electrode Potential)

- एक अर्द्ध सेल में 298K पर 1 mol L<sup>-1</sup> सांद्रता के धातु आयन विलयन में इलेक्ट्रोड का विभव, मानक इलेक्ट्रोड विभव कहलाता है।
- इसे E° से व्यक्त करते हैं।
- यदि सेल की अर्द्ध अभिक्रिया को अपचयन के रूप में व्यक्त करें तो, इसे मानक अपचयन विभव (Standard Reduction Potential) कहते हैं इसे E<sub>red</sub>° से व्यक्त करते हैं।
- इसी प्रकार मानक ऑक्सीकरण विभव को E<sub>ox</sub>° द्वारा लिखा जाता है।

**विद्युत वाहक बल (Electromotive Force)** - खुले परिपथ में जबकि सेल में कोई विद्युत धारा प्रवाहित न हो रही हो तो इलेक्ट्रोडों पर उत्पन्न विभवों के अन्तर को विद्युत वाहक बल (emf) कहते हैं।

$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{कैथोड}} - E_{\text{एनोड}}$$

E<sub>कैथोड</sub> और E<sub>एनोड</sub> क्रमशः कैथोड और एनोड के अपचयन इलेक्ट्रोड विभव हैं। मानक अवस्था में-

$$E_{\text{सेल}}^{\circ} = E_{\text{कैथोड}}^{\circ} - E_{\text{एनोड}}^{\circ}$$

$$= E_{\text{अपचयन}}^{\circ} - E_{\text{ऑक्सीकरण}}^{\circ}$$

**विभवान्तर (Potential Difference)** - यदि परिपथ में विद्युत धारा प्रवाहित हो रही हो तो दोनों इलेक्ट्रोडों के विभवों का अन्तर विभवान्तर कहलाता है।

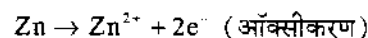
सेल विभव और विभवान्तर में अन्तर

सेल विभव	विभवान्तर
1. दोनों इलेक्ट्रोडों के मध्य विभवान्तर जबकि सेल में कोई विद्युत धारा प्रवाहित न हो रही हो, सेल विभव कहलाता है।	1. दोनों इलेक्ट्रोडों के मध्य विभवान्तर जब सेल में कोई न कोई विद्युत धारा प्रवाहित हो रही हो, विभवान्तर कहलाता है।
2. यह सेल के अधिकतम विद्युत वाहक बल के बराबर होता है।	2. यह सेल के अधिकतम विद्युत वाहक बल से सदैव कम होता है।
3. वोल्टमीटर से इसका मापन संभव नहीं है क्योंकि परिपथ बन्द होते ही अल्प मात्रा में विद्युत धारा प्रवाहित हो जाती है। इसका मापन विभवमापी (Potentiometer) से किया जाता है।	3. इसका मापन वोल्टमीटर से किया जा सकता है।

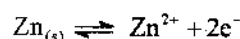
### 3.4.3 इलेक्ट्रोड विभव या अर्द्ध सेल विभव की उत्पत्ति

इलेक्ट्रोड विभव की उत्पत्ति का कारण समझने के लिए इलेक्ट्रोड पर होने वाली ऑक्सीकरण अपचयन अभिक्रियाओं पर विचार करते हैं। माना कि Zn के इलेक्ट्रोड को इसके आयनों के विलयन में रखा गया है तो निम्न तीन संभावनाएँ उत्पन्न हो सकती हैं।

- धातु आयन (Zn) इलेक्ट्रोड से टकराते हैं परन्तु उनमें कोई रासायनिक परिवर्तन नहीं होता है। ऐसा इलेक्ट्रोड शून्य इलेक्ट्रोड (Null Electrode) कहलाता है। स्थिति (b)
- Zn परमाणु इलेक्ट्रोड पर इलेक्ट्रॉन त्यागकर Zn<sup>2+</sup> आयनों में परिवर्तित हो जाते हैं अर्थात् ऑक्सीकृत हो जाते हैं। स्थिति (c)

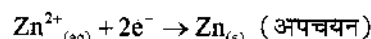


त्यागे गये इलेक्ट्रॉन धातु पृष्ठ पर संग्रहित हो जायेंगे जिससे इलेक्ट्रोड स्वयं आंशिक ऋणावेशित हो जायेगा। ऐसी स्थिति में विलयन से कुछ Zn<sup>2+</sup> आयन धातु पृष्ठ पर उपस्थित इन इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण कर अपचयित हो जायेंगे। इस प्रक्रम में कुछ समय पश्चात् निम्न प्रकार साम्य स्थापित हो जायेगा।

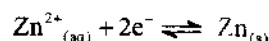


साम्य स्थापित होते ही धातु विलयन संधि पृष्ठ पर आवेश का विभाजन हो जायेगा अर्थात् विद्युत द्विस्तर का निर्माण होता है, परिणाम स्वरूप इलेक्ट्रोड पर विभव उत्पन्न हो जाता है, (स्थिति (a)) : ये इलेक्ट्रोड एनोड होता है, जो कि ऋणात्मक इलेक्ट्रोड है।

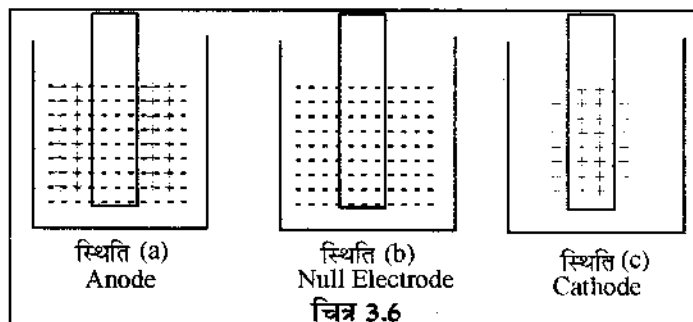
- Zn<sup>2+</sup> आयन इलेक्ट्रोड से टकराते हैं और उससे इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके Zn<sub>(s)</sub> धातु में परिवर्तित हो जाते हैं, अर्थात् Zn<sup>2+</sup> आयनों का अपचयन होता है।



धातु के इलेक्ट्रोड द्वारा इलेक्ट्रॉन छोड़ने पर वह धन आवेशित हो जाती है। इस प्रकार निम्न साम्य स्थापित होता है।



साम्य स्थापित होने पर धातु-विलयन संधि पृष्ठ पर आवेश का विभाजन होता और एक विद्युत द्विस्तर बन जाता है। इसके परिणाम स्वरूप इलेक्ट्रोड पर विभव उत्पन्न होता है (स्थिति c) ये इलेक्ट्रोड कैथोड होता है जो कि धनात्मक इलेक्ट्रोड है। तीनों स्थितिओं चित्र 3.6 में दिखाया

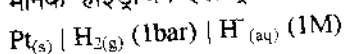


### 3.4.4 इलेक्ट्रोड विभव का मापन (Measurement of Electrode Potential)

- अकेले इलेक्ट्रोड विभव या अर्द्धसेल विभव का मापन नहीं किया जा सकता परन्तु दो इलेक्ट्रोडों के विभव के अन्तर (विभवान्तर)

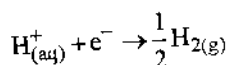
को मापा जाता है जिससे सेल विभव या सेल का emf प्राप्त होता है यदि दोनों में से एक इलेक्ट्रोड का विभव स्वेच्छा से निर्धारित कर लिया जाये तो दूसरे इलेक्ट्रोड का इलेक्ट्रोड विभव ज्ञात किया जा सकता है। जिस इलेक्ट्रोड का इलेक्ट्रोड विभव स्वेच्छा से निर्धारित करते हैं उसे **सन्दर्भ इलेक्ट्रोड (Reference Electrode)** कहते हैं। परिपाटी के अनुसार **मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (Standard Hydrogen Electrode, SHE)** को सन्दर्भ इलेक्ट्रोड के रूप में लिया जाता है जिसका इलेक्ट्रोड विभव स्वेच्छा से शून्य (Zero volt) माना गया है।

- मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड को निम्न प्रकार प्रदर्शित करते हैं।



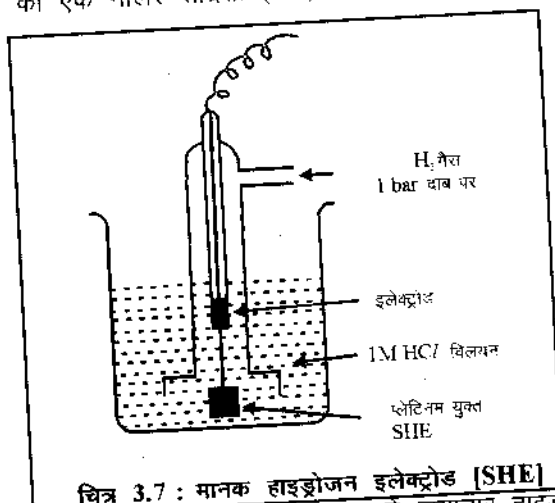
$$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.0 \text{ volt}$$

इलेक्ट्रोड अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है-



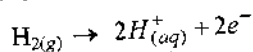
### मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (Standard Hydrogen Electrode [SHE])

- मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड को चित्र (3.7) में दिखाया गया है।
- एक काँच की नली में एक प्लेटिनम तार सील करके, उसके एक सिरे पर सूक्ष्म विभाजित प्लेटिनम से लेपित प्लेटिनम पत्ती (foil) सील कर देते हैं।
- इस इलेक्ट्रोड को एक बीकर में रखते हैं, जिसमें जलीय HCl का एक मोलर सांद्रता (1M) वाला विलयन भरा होता है।



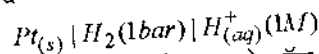
चित्र 3.7 : मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड [SHE]

- 298 K तथा 1 bar दाब पर, इसमें लगातार हाइड्रोजन गैस प्रवाहित करते हैं।
  - SHE में ऑक्सीकरण या अपचयन प्लेटिनम पर्णिका पर होता है। अतः मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड ऐनोड या कैथोड दोनों का कार्य कर सकता है।
- (i) जब यह SHE ऐनोड के रूप में प्रयुक्त होता है, तो इस पर ऑक्सीकरण होता है और अर्द्ध सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है-



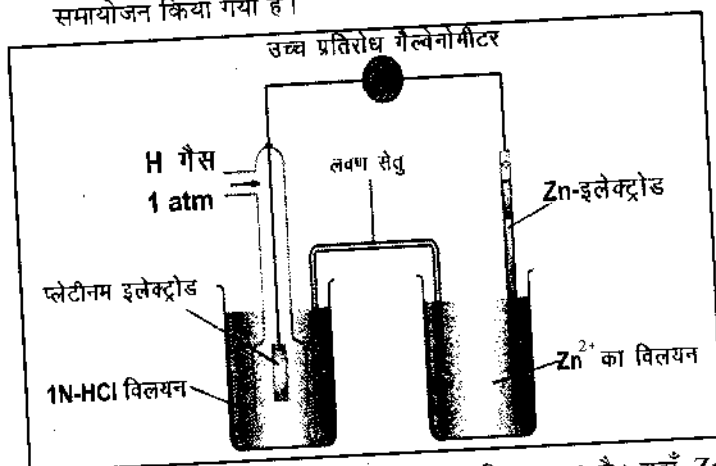
- (ii) जब यह SHE कैथोड के रूप में प्रयुक्त होता है तो इस पर अपचयन होता है और अर्द्ध सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है।

$2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$   
इस अर्द्ध सेल को निम्न प्रकार प्रदर्शित करते हैं-



- 298 K पर मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के इलेक्ट्रोड विभव का मान शून्य माना जाता है। किसी अन्य इलेक्ट्रोड का इलेक्ट्रोड विभव ज्ञात करने के लिये उसे इसके साथ जोड़ देते हैं और प्राप्त सेल का emf माप लेते हैं, जो दूसरे सेल के इलेक्ट्रोड विभव को प्रदर्शित करता है।
- मानक दशाओं में हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के इलेक्ट्रोड विभव की तुलना में किसी अन्य इलेक्ट्रोड का इलेक्ट्रोड विभव **मानक इलेक्ट्रोड विभव (Standard Electrode Potential)** कहलाता है। इसे  $E^0$  से व्यक्त करते हैं।

**इलेक्ट्रोड विभव का मापन:-** किसी इलेक्ट्रोड का विभव ज्ञात करना हो उसे मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के साथ संयोजित कर सेल का निर्माण किया जाता है। उचित विधि से इस सेल का विभव ज्ञात कर लिया जाता है। जैसे चित्रानुसार  $\text{Zn}(s)/\text{Zn}^{2+}(aq.)$  इलेक्ट्रोड का विभव निम्न प्रकार ज्ञात किया जा सकता है। चित्रानुसार सेल का समायोजन किया गया है।



इस सेल का सेल विभव 0.76V ज्ञात किया गया है। यहाँ Zn इलेक्ट्रोड कैथोड तथा मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड ऐनोड है।

$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{कैथोड}} - E_{\text{ऐनोड}}$$

$$E_{\text{सेल}} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$0.76 = 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$\text{या } E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76\text{V}$$

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड को बनाना कठिन होता है इसलिए इसके स्थान पर अन्य इलेक्ट्रोडों को सन्दर्भ इलेक्ट्रोडों के रूप में काम में लेते हैं। इनमें प्रमुख है, संतृप्त केलोमल इलेक्ट्रोड (Saturated Calomel Electrode SCE) सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड इलेक्ट्रोड। इन इलेक्ट्रोडों का मानकीकरण भी मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड द्वारा किया जाता है।

उपरोक्त विधि से प्राप्त Zn का इलेक्ट्रोड विभव उसका मानक इलेक्ट्रोड विभव होता है, क्योंकि उसका इलेक्ट्रोड विभव मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के सन्दर्भ में ज्ञात किया गया है।

इसी प्रकार अन्य धातुओं और अधातुओं के मानक इलेक्ट्रोड विभव भी ज्ञात किये गये हैं, इन्हें श्रेणीबद्ध किया गया है। यह श्रेणी विद्युत रासायनिक श्रेणी (Electro-Chemical Series) कहलाती है।



सारणी: 3.1 कुछ इलेक्ट्रोडों के मानक अपचयन विभव

Elements	Electrode Reaction		$E^\ominus (V)$
	Oxidised Form + $ne^-$	Reduced Form	
Li	$Li^+(aq) + e^-$	Li(s)	-3.05
K	$K^+(aq) + e^-$	K(s)	-2.93
Ba	$Ba^{2+}(aq) + 2e^-$	Ba(s)	-2.90
Ca	$Ca^{2+}(aq) + 2e^-$	Ca(s)	-2.87
Na	$Na^+(aq) + e^-$	Na(s)	-2.71
Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2e^-$	Mg(s)	-2.37
Al	$Al^{3+}(aq) + 3e^-$	Al(s)	-1.66
Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2e^-$	Zn(s)	-0.76
Cr	$Cr^{3+}(aq) + 3e^-$	Cr(s)	-0.74
Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2e^-$	Fe(s)	-0.44
	$H_2O(l) + e^-$	$\frac{1}{2}H_2(g) + OH^-(aq)$	-0.41
Cd	$Cd^{2+}(aq) + 2e^-$	Cd(s)	-0.40
Pb	$PbSO_4(s) + 2e^-$	$Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.31
Co	$Co^{2+}(aq) + 2e^-$	Co(s)	-0.28
Ni	$Ni^{2+}(aq) + 2e^-$	Ni(s)	-0.25
Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2e^-$	Sn(s)	-0.14
Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2e^-$	Pb(s)	-0.13
Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2e^-$	Cu(s)	+0.34
I <sub>2</sub>	$I_2(s) + 2e^-$	$2I^-(aq)$	+0.54
Fe	$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$Fe^{2+}(aq)$	+0.77
Hg	$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^-$	2Hg(l)	+0.79
Ag	$Ag^+(aq) + e^-$	Ag(s)	+0.80
Hg	$Hg^{2+}(aq) + 2e^-$	Hg(l)	+0.85
N <sub>2</sub>	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	$NO(g) + 2H_2O$	+0.97
Br <sub>2</sub>	$Br_2(aq) + 2e^-$	2Br <sup>-</sup> (aq)	+1.08
O <sub>2</sub>	$O_2(g) + 2H_3O^+(aq) + 2e^-$	3H <sub>2</sub> O	+1.23
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + e^-$	2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1.33
Cl <sub>2</sub>	$Cl_2(g) + 2e^-$	2Cl <sup>-</sup> (aq)	+1.36
Au	$Au^{3+}(aq) + 3e^-$	Au(s)	+1.42
Mn	$MnO_4^-(aq) + 8H_3O^+(aq) + 5e^-$	$Mn^{2+}(aq) + 12H_2O(l)$	+1.51
F <sub>2</sub>	$F_2(g) + 2e^-$	2F <sup>-</sup> (aq)	+2.87

(a) Tendency for oxidation to occur  
(b) Power as reducing agent

(a) Tendency for oxidation to occur  
(b) Power as reducing agent

Increase

### 3.4.5 सैल के विद्युत वाहक बल का मापन (Measurement of e.m.f. of a Cell)

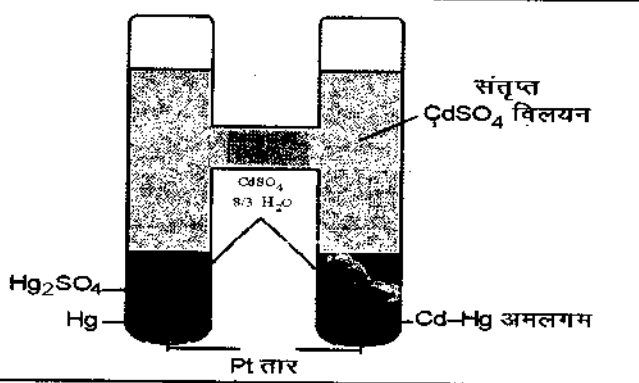
विद्युत वाहक बल (e.m.f.) को सीधे वोल्टमीटर से नहीं मापा जा सकता, क्योंकि वोल्टमीटर केवल विभवान्तर प्रदर्शित करता है। इसलिए किसी उचित युक्ति द्वारा हो सैल के e.m.f. का मापन किया जाना चाहिए। इस कार्य के लिए विभवमापी (Potentiometer) को काम में लेते हैं। इसमें पोगेन्दोर्प सम्पूर्ण सिद्धांत का उपयोग किया जाता है। इस सिद्धांत का उपयोग करने के लिए हमें एक मानक सैल की आवश्यकता होती है। एक मानक सैल में निम्नलिखित गुण होने आवश्यक हैं-

1. मानक सैल एक स्थिर तथा पुनःरूपादनीय विद्युत वाहक बल दे सके।
2. मानक सैल पूर्ण रूप से उत्क्रमणीय हो।
3. सैल का ताप गुणांक बहुत कम हो।

वैस्टन मानक सैल (कैडमियम सैल) में उपरोक्त वर्णित गुण पाये जाते हैं। अतः वैस्टन मानक सैल का उपयोग a के मापन में उपयोगी है।

**वैस्टन मानक सैल (Weston Standard Cell)** - यह सैल काँच की a आकृति से बना पात्र होता है। (चित्र 3.9) जिसके नीचे के दोनों सिरों में Pt के तार लगाये गये हैं। दाहिनी ओर की नली में पहले Cd

- Hg अमलगम फिर ठोस  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{4} \text{H}_2\text{O}$  और उसके ऊपर  $\text{CdSO}_4$  का संतृप्त विलयन भरते हैं।



बाँयी ओर की नली में सबसे पहले Hg फिर उसके ऊपर Hg-Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

का पेस्ट और फिर  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$  और  $\text{CdSO}_4$  का संतृप्त विलयन भरा होता है। इसके पश्चात् पात्र के दोनों उपरी सिरों को सील कर देते हैं। दाहिनी ओर का सिरा एनोड और बाँयी ओर का सिरा कैथोड का कार्य करता है। इलेक्ट्रोड सैल अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार हैं।

एनोड पर  $\text{Cd}_{(s)} \rightarrow \text{Cd}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$  (ऑक्सीकरण)

कैथोड पर  $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$  (अपचयन)

सैल अभिक्रिया  $\text{Cd}_{(s)} + \text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Hg}$

इस सैल का 298K पर वि.वा.ब. 1.0183V तथा ताप गुणांक 0.00005V है जो कि अत्यन्त कम है। इस सैल का वि. वा. बल स्थिर रहता है।

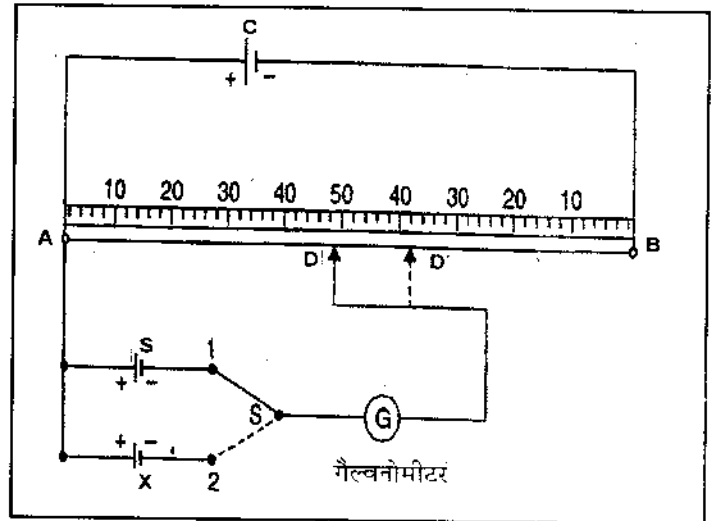
**गणितीय विधि-** पोगेन्दोर्प सम्पूर्ण सिद्धांत के अनुसार यदि किसी सैल के सैल विभव के बराबर विभव किसी अन्य सैल से विपरीत दिशा में

### विद्युत रसायन

लगाया जाए तो परिपथ में धारा प्रवाह रुक जाता है। ऐसी स्थिति में दोनों इलेक्ट्रोडों के मध्य विभवान्तर ही उस सैल का e.m.f होता है। पोटेन्शियो मीटर और उसके परिपथ को चित्र 3.10 में दिखाया गया है। AB एक समान अनुप्रस्थ काट का एक मीटर लम्बा Pt - Ir मिश्रधातु का तार है जो कि एक बैटरी (सीसा संचालक सैल) से जोड़ दिया गया है। बैटरी का विद्युत वाहक बल सैल के वि.वा.ब. से अधिक होना चाहिए। परिपथ स्थापित होने पर बैटरों C का वि.वा.बल सम्पूर्ण तार में समान रूप से विरित हो जाता है। अब मानक सैल S को परिपथ में लिया जाता है। सर्पी सम्पर्क को चला कर गैल्वनोमीटर में शून्य विक्षेप (deflection) D प्राप्त करते हैं। ऐसी स्थिति में बैटरी C का विभवपात (Drop in Potential) लम्बाई AD तक मानक सैल S के विभव के बराबर होगा।

अतः  $E_x$  लम्बाई AD .....(i) ( $E_s$  मानक सैल का वि.वा.ब.)

इसी प्रकार अब अज्ञात सैल X को परिपथ में लिया जाता है। गैल्वनोमीटर



चित्र 3.10 विभवमापी (Potentiometer) का रेखा चित्र में शून्य विक्षेप प्राप्त होने तक सर्पी सम्पर्क को चलाते हैं, माना कि बिन्दु D' पर विक्षेप शून्य होता है तो -

$$E_x \propto AD' \text{ .....(ii)}$$

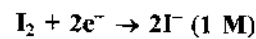
समीकरण (i) और (ii) से

$$\frac{E_x}{E_s} = \frac{AD'}{AD}$$

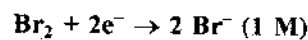
$$E_x = \frac{AD'}{AD} \times E_s$$

मानक सैल का विभव ज्ञात हो तो अज्ञात सैल का विभव  $E_x$  की गणना सरलता से की जा सकती है।

**उदा13.** निम्न दो अर्द्ध सैलों को परस्पर जोड़ने पर होने वाली सैल अभिक्रिया लिखिए-



$$E_{\text{I}^-/\text{I}_2}^0 = +0.54 \text{ V}$$



$$E_{\text{Br}^-/\text{Br}_2}^0 = +1.08 \text{ V}$$

हल: कम  $E^\circ$  मान वाली अर्द्ध अभिक्रिया एनोड पर और अधिक  $E^\circ$  मान वाली अर्द्ध अभिक्रिया कैथोड पर होती है। अतः

एनोड पर—  $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$  (ऑक्सीकरण)

कैथोड पर—  $Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$  (अपचयन)

सैल अभिक्रिया—  $2I^- + Br_2 \rightarrow I_2 + 2Br^-$  होगी।

उदा14. Cu छड़ को 1 M  $CuSO_4$  और निकल छड़ को 1 M  $NiSO_4$  विलयन में डुबाकर बनाये गये सैल में Cu और Ni के  $E^\circ$  क्रमशः +0.34 V और -0.25 V है। तो बताइये- (i) कौन से इलेक्ट्रोड एनोड और कैथोड का कार्य करेंगे। (ii) सैल अभिक्रिया क्या होगी। (iii) सैल को कैसे प्रदर्शित करेंगे। (iv) सैल का emf क्या होगा?

हल: (i) कम  $E^\circ$  मान वाली अर्द्ध अभिक्रिया एनोड पर और अधिक  $E^\circ$  मान वाली अर्द्ध अभिक्रिया कैथोड पर होती है। अतः Ni इलेक्ट्रोड एनोड और Cu इलेक्ट्रोड कैथोड का कार्य करेगा

(ii) सैल अभिक्रिया-

एनोड पर—  $Ni_{(s)} \rightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

कैथोड पर—  $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$

सैल अभिक्रिया—  $Ni_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

(iii) सैल को प्रदर्शित करना-

$Ni_{(s)} | Ni^{2+}_{(aq)} || Cu^{2+}_{(aq)} | Cu_{(s)}$

(iv) EMF of cell =  $E^\circ_{\text{कैथोड}} - E^\circ_{\text{एनोड}}$

$$= (+0.34) - (-0.25) = 0.59 \text{ V}$$

उदा15. क्या  $FeSO_4$  विलयन को Ni के पात्र में रखा जा सकता है?

हल: रखा जा सकता है क्योंकि Fe का मानक इलेक्ट्रोड विभव

$(E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44 \text{ V})$  Ni के मानक इलेक्ट्रोड विभव

$(E^\circ_{Ni^{2+}/Ni} = -0.25 \text{ V})$  से कम होता है।

उदा16. क्या  $CuSO_4$  विलयन को Fe के पात्र में रखा जा सकता है?

हल: नहीं रखा जा सकता क्योंकि Fe का  $E^\circ (E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44 \text{ V})$

Cu के  $E^\circ (E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34 \text{ V})$  से कम है।

अतः Fe,  $Cu^{2+}$  को Cu में अपचयित कर देगा।

$Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

उदा17. यदि  $CuSO_4$  के विलयन में Zn की छड़ डुबाई जाती है तो  $CuSO_4$  का नीला रंग उड़ जाता है।

हल: Zn का मानक अपचयन विभव कम होने के कारण यह  $Cu^{2+}$  आयनों को Cu में अपचयित कर देता है। परिणामस्वरूप  $Cu^{2+}$  का नीला रंग पहले हल्का होता है, फिर रंग उड़ जाता है।

### 3.4.6 विद्युत वाहक बल और गिब्स ऊर्जा

#### Electromotive Force and Gibbs Energy

विद्युत रासायनिक सैल में रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है। इस प्रक्रम में सैल को कुछ कार्य करना पड़ता है।

ऊष्मा गतिकी के अनुसार किसी सैल में अधिकतम कार्य करने के लिए

सैल में अनन्त सूक्ष्म विद्युत धारा प्राप्त हो जो कि किसी उत्क्रमणीय प्रक्रम की आवश्यक शर्त है।

एक स्थिर ताप और दाब पर विद्युत कार्य सैल द्वारा प्राप्त विद्युत धारा की मात्रा तथा सैल के विद्युत वाहक बल के गुणनफल के तुल्य होता है। एक सैल अभिक्रिया में माना कि n ग्राम तुल्यांक अभिकारक उत्पादों में परिवर्तित होते हैं अतः एक इलेक्ट्रोड पर मुक्त हुए अथवा अवशोषित हुए इलेक्ट्रॉनों की संख्या भी n होगी।

अतः विद्युत धारा की मात्रा =  $nF$  ( $F$  = फैराडे)

यदि सैल का वि.वा.बल E है तो

$$\text{कार्य (w)} = nFE \dots\dots\dots(i)$$

यह कार्य गिब्स ऊर्जा (G) के व्यय से उत्पन्न होता है। अतः मुक्त ऊर्जा में कमी ( $-\Delta G$ ) किये गये कार्य के बराबर होगी।

अर्थात्  $-\Delta G = nFE \dots\dots\dots(ii)$

चूँकि  $\Delta G$  का मान ऋणात्मक है अतः E का मान धनात्मक होता है। अर्थात् सैल अभिक्रिया एक स्वतः प्रवर्तित अभिक्रिया है। हमें ज्ञात है कि स्वतः अप्रवर्तित अभिक्रियों के लिए  $\Delta G$  का मान धनात्मक और साम्य की स्थिति में  $\Delta G$  का मान शून्य होता है।

उदाहरण के लिए निम्न सैल पर विचार करते हैं।

$Zn_{(s)} | Zn^{2+}_{(aq)} || Cd^{2+}_{(aq)} | Cd_{(s)}$

सैल अभिक्रिया  $Zn_{(s)} + Cd^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cd_{(s)}$

यह अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित है अतः इसका emf = +0.3590V प्राप्त होता है और इसके  $\Delta G$  का मान ऋणात्मक होगा।

यदि उपरोक्त सैल का निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाए

$Cd_{(s)} | Cd^{2+}_{(aq)} || Zn^{2+}_{(aq)} | Zn_{(s)}$

तो इसका emf = -0.3590V होगा जो ऋणात्मक है। अतः गिब्स ऊर्जा का मान धनात्मक होगा तथा सैल अभिक्रिया निम्न होगी जो कि स्वतः अप्रवर्तित है।

$Cd_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)} \rightarrow Cd^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)}$

समीकरण (ii) के अनुसार

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

यदि n का मान इकाई लिया जाए तो

$$E = -\frac{\Delta G}{F} \text{ या } E \propto -\Delta G$$

अर्थात् सैल का e.m.f. प्रति इलेक्ट्रॉन गिब्स ऊर्जा में कमी के समानुपाती

होता है। चूँकि  $\frac{\Delta G}{n}$  एक मात्रा स्वतंत्र गुण है अतः सैल का c.m.f.

भी एक मात्रा स्वतंत्र गुण है, अर्थात् विशिष्ट गुण धर्म है।

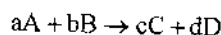
मानक अवस्था में समीकरण (ii) को इस प्रकार लिखा जाता है।

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \dots\dots\dots(iii)$$

यहाँ  $\Delta G^\circ$  मानक अवस्था में गिब्स ऊर्जा परिवर्तन और  $E^\circ$  मानक अवस्था में सैल का वि.वा.बल है।

### 3.4.7 नेर्स्ट समीकरण (Nernst's Equation)

ऊष्मागतिक मान्यताओं के आधार पर नेर्स्ट में सैल विभव और सैल अभिक्रियाओं में अभिकारकों और उत्पादों की सान्द्रताओं (सक्रियताओं) में एक सम्बन्ध स्थापित किया है जोकि नेर्स्ट समीकरण कहलाता है। एक उत्क्रमणीय सैल में माना कि सामान्य सैल अभिक्रिया निम्न है।



द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम के अनुसार

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \dots\dots\dots (iv)$$

$K_c$  = साम्यवस्था स्थिरांक है।

[A], [B], [C] तथा [D] क्रमशः A, B, C और D के सक्रिय द्रव्यमान हैं जो कि मोलर सान्द्रताओं के समान हो माने जाते हैं। यद्यपि सक्रिय द्रव्यमान को सक्रियता (Activity) कहते हैं इसे  $a$  द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। सक्रियता के रूप में समीकरण (i) को इस प्रकार लिखा जाता है

$$K_c = \frac{(a_c)^c (a_d)^d}{(a_a)^a (a_b)^b}$$

सामान्यतया गणनाओं में सक्रियता के स्थान पर मोलर सान्द्रताओं का ही उपयोग किया जाता है।

गिब्स ऊर्जा और साम्यवस्था स्थिरांक में ऊष्मागतिक सम्बन्ध निम्न है।

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_c \dots\dots\dots (v)$$

समीकरण (ii) और (iii) से  $\Delta G$  और  $\Delta G^\circ$  के मान रखने पर

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln K_c$$

$$\text{या } E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K_c$$

$$\text{या } E = E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log K_c$$

उपरोक्त समीकरण में  $K_c$  का मान रखने पर

$$E = E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \dots\dots\dots (vi)$$

समीकरण (vi) नेर्स्ट समीकरण का सामान्य रूप है।

चूँकि  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (गैस नियतांक)

$$F = \text{फैराडे} = 96500 \text{ C mol}^{-1}$$

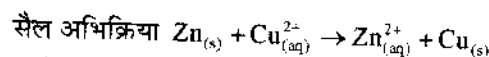
$T$  = केल्विन में ताप सामान्यतया 298 K लेते हैं।

$n$  = सैल अभिक्रिया में प्रयुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या इन मानों के आधार पर

$$\frac{2.303RT}{F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{96500} = 0.0591$$

$$\text{अतः } E = E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \dots\dots\dots (vii)$$

डेनियल सैल के लिए नेर्स्ट समीकरण



यहाँ  $n = 2$  है।

नोट: यह ध्यान रखना आवश्यक है कि ठोस पदार्थों की सान्द्रता इकाई लेते हैं इसी प्रकार गैसों को कि एक वायुमण्डल दाब (या 1 bar दाब) पर होती है तो सान्द्रताएँ भी इकाई लेते हैं।

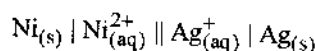
$$[\text{ठोस}] = 1 \quad [\text{गैस}]_{\text{atm}} = 1$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}_{(aq)}^{2+}][\text{Cu}_{(s)}]}{[\text{Zn}_{(s)}][\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]}$$

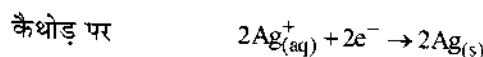
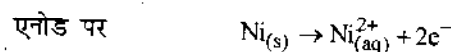
$$\text{चूँकि } [\text{Cu}_{(s)}] = [\text{Zn}_{(s)}] = 1$$

$$\text{अतः } E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

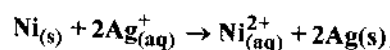
उदा.18. निम्नलिखित सैल की अभिक्रिया लिखकर नेर्स्ट समीकरण द्वारा  $E_{\text{सैल}}$  को व्यक्त कीजिए।



हल: उपरोक्त सैल में अर्द्ध सैल अभिक्रिया इस प्रकार हैं।



नैट सैल अभिक्रिया-

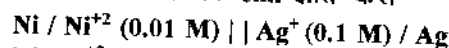


नेर्स्ट समीकरण द्वारा

$$E_{\text{सैल}} = E^\circ_{\text{सैल}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2}$$

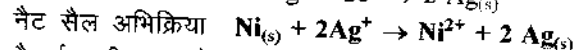
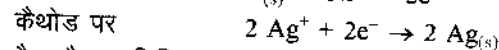
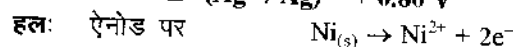
$$\text{या } E_{\text{सैल}} = E^\circ_{\text{सैल}} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2}$$

उदा.19. 298 K पर निम्न सैल का emf ज्ञात करो-



$$E^\circ (\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = -0.25 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Ag}^{+} / \text{Ag}) = +0.80 \text{ V}$$



नेर्स्ट समीकरण के अनुसार

$$E_{\text{सैल}} = E^\circ_{\text{सैल}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2}$$

$$\therefore [\text{Ni}_{(s)}] = 1 \quad \text{तथा } [\text{Ag}_{(s)}] = 1$$

$$E_{\text{सैल}} = E^\circ_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.01}{(0.1)^2}$$

$$= 0.80 - (-0.25) - \frac{0.059}{2} \log \frac{.01}{.01}$$

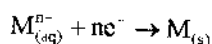
$$\text{या } E_{\text{सेल}} = 0.80 + 0.25 \\ = 1.05 \text{ Volt}$$

नेर्स्ट समीकरण के अनुप्रयोग-

1. इस समीकरण की सहायता से किसी सेल का वि.वा. बल ज्ञात कर सकते हैं। उपरोक्त उदाहरण देखिए।

2. नेर्स्ट समीकरण को अर्द्ध सेल अभिक्रिया (इलेक्ट्रोड अभिक्रिया) पर भी लागू होती है। अतः इलेक्ट्रोड विभव का मान भी ज्ञात किया जा सकता है

माना कि इलेक्ट्रोड अभिक्रिया है-



नेर्स्ट समीकरण के अनुसार

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M_{(s)}]}{[M^{n+}]}$$

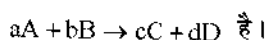
चूँकि  $[M_{(s)}] = 1$  अतः

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

इस समीकरण द्वारा  $E_{M^{n+}/M}$  का मान ज्ञात किया जा सकता है। आगे उदाहरण दिये हुये हैं।

3. नेर्स्ट समीकरण द्वारा सेल अभिक्रिया का साम्यवस्था स्थिरांक ( $K_c$ ) अथवा ( $K_p$ ) ज्ञात किया जा सकता है।

माना कि सेल अभिक्रिया



नेर्स्ट अभिक्रिया द्वारा

$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{सेल}}^0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\text{या } E_{\text{सेल}} = E_{\text{सेल}}^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

उपरोक्त अभिक्रिया जैसे-जैसे साम्यावस्था की ओर बढ़ती है  $E_{\text{सेल}}$  का मान कम होता जाता है। दूसरे शब्दों में अभिकारक और उत्पादों की सान्द्रतायें स्थिरता की ओर अग्रसर होती हैं।

साम्यावस्था की स्थिति में  $E_{\text{सेल}} = 0$  हो जाता है, और उत्पादों और अभिकारकों की सान्द्रताओं का अनुपात स्थिर हो जाता है।

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

ये शर्तें (Conditions) नेर्स्ट समीकरण में रखने पर-

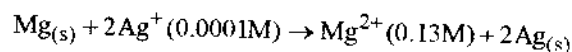
$$0 = E_{\text{सेल}}^0 - \frac{0.0591}{n} \log K_c$$

$$\text{या } E_{\text{सेल}}^0 = \frac{0.0591}{n} \log K_c$$

$$\text{या } \log K_c = \frac{nE_{\text{सेल}}^0}{0.0591}$$

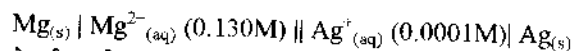
उपरोक्त व्यंजक द्वारा  $K_c$  का मान ज्ञात किया जा सकता है।

उदा.20 निम्नलिखित अभिक्रिया वाले सेल को निरूपित कीजिए।



इसके  $E_{\text{सेल}}$  का परिकलन कीजिये यदि  $E_{\text{सेल}}^0 = 3.17V$  हो।

हल: दी हुई अभिक्रिया द्वारा बना सेल

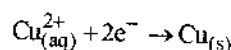


नेर्स्ट समीकरण द्वारा

$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{सेल}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Mg^{2+}]}{[Ag^+]^2} \\ = 3.17 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.130}{(0.0001)^2} \\ = 3.17 - \frac{0.059}{2} \log 1.3 \times 10^7 \\ = 3.17 - 0.21 \\ = 2.96 V$$

उदा.21. Cu का मानक अपचयन विभव +0.34V है। यदि Cu धातु 0.1M  $Cu^{2+}$  के सम्पर्क में हो तो इलेक्ट्रोड विभव क्या होगा। यदि  $Cu^{2+}$  की सान्द्रता परिवर्तित की जाती है तो इलेक्ट्रोड विभव में क्या परिवर्तन होता है।

हल: Cu इलेक्ट्रोड की अर्द्धसेल अभिक्रिया



$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} \\ = +0.34 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.1} \\ = +0.34 - \frac{0.0591}{2} \times 1 \\ = +0.34 - 0.0295$$

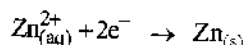
$$E_{Cu^{2+}/Cu} = +0.31V$$

$Cu^{2+}$  की सान्द्रता घटाने से इलेक्ट्रोड विभव घटता है।

उदा.22. Zn की एक छड़  $ZnSO_4$  के 0.1M विलयन में डूबी हुई है,

यदि  $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.76V$  हो और ताप 298K हो तो Zn इलेक्ट्रोड का विभव ज्ञात कीजिये।

हल: इलेक्ट्रोड अभिक्रिया



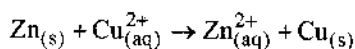
$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.1}$$

$$[Zn_{(s)}] = 1$$

$$\text{तथा } Zn_{(aq)}^{2+} = 0.1 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \therefore E_{Zn^{2+}/Zn} &= -0.76 - \frac{0.0591}{2} \log 10 \\ &= -0.76 - 0.0295 \\ &= -0.789 \text{ V} \end{aligned}$$

उदा.23 डेनियल सेल के लिये मानक इलेक्ट्रोड विभव 1.1V है। निम्नलिखित अभिक्रिया के लिये मानक गिब्स ऊर्जा का परिकलन कीजिए।



$$\text{हल: } \Delta_r G^0 = -nFE_{\text{सेल}}^0$$

उपरोक्त समीकरण में  $n = 2$

$$F = 96500 \text{ C mol}^{-1}, \quad E_{\text{सेल}}^0 = 1.1 \text{ V}$$

$$\therefore \Delta_r G^0 = -2 \times 96500 \times 1.1$$

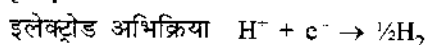
$$= -212270 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{या } \Delta_r G^0 = -212.27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उदा.24  $\text{pH} = 10$  के विलयन के सम्पर्क में रखे हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के विभव का परिकलन कीजिये।

$$\text{हल: } \text{pH} = 10$$

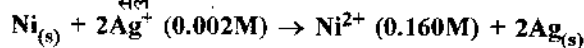
$$[H^+] = 10^{-10}$$



$$\begin{aligned} E_{H^+/H_2} &= E_{H^+/H_2}^0 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{[H^+]} \\ &= 0 - 0.059 \log \frac{1}{10^{-10}} \\ &= -0.059 \times 10 \\ &= -0.59 \text{ V} \end{aligned}$$

उदा.25 एक सेल के emf का परिकलन कीजिए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है।

$$E_{\text{सेल}}^0 = 1.05 \text{ V}$$

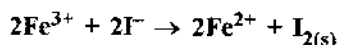


$$\text{हल: } E_{\text{सेल}} = E_{\text{सेल}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

$$= 1.05 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.160}{(0.002)^2}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{सेल}} &= 1.05 - \frac{0.059}{2} \times 4.602 \\ &= 1.05 - 0.14 \\ &= 0.91 \text{ V} \end{aligned}$$

उदा.26 एक सेल जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है-



### वैद्युत रसायन

का 298K ताप पर  $E_{\text{सेल}}^0 = 0.236 \text{ V}$  है। सेल अभिक्रिया की मानक गिब्स ऊर्जा और साम्य स्थिरांक का परिकलन कीजिए।

हल:

$$E_{\text{सेल}}^0 = 0.236 \text{ V}$$

$$\Delta_r G^0 = -nFE_{\text{सेल}}^0$$

$$= -2 \times 96500 \times 0.236$$

$$= -45548 \text{ J}$$

$$\Delta_r G^0 = -45.55 \text{ kJ}$$

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

$$-\log K_c = \frac{\Delta_r G^0}{2.303 RT}$$

$$= \frac{-45.55}{-2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298}$$

$$= 7.983$$

$$K_c = \text{antilog } 7.983$$

$$= 9.62 \times 10^7$$

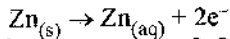
### अभ्यास- 3.2

- प्र.1. वैद्युत रासायनिक सेल किसे कहते हैं?
- प्र.2. डेनियल सेल में इलेक्ट्रॉन का प्रवाह और धारा के प्रवाह की दिशा क्या होती है?
- प्र.3. गैल्वनी सेल का आधार उपापचयन (Redox) अभिक्रिया है। डेनियल सेल का उदाहरण लेते हुए समझाइए।
- प्र.4. सेल का विद्युतवाहक बल किसे कहते हैं?
- प्र.5. मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड को कैसे प्रदर्शित करते हैं? इसका चित्र बनाइए।
- प्र.6. एक सामान्य अभिक्रिया  $n_1 A_{(s)} + n_2 B_{(aq)} \rightarrow m_1 C_{(s)} + m_2 D_{(aq)}$  के लिए नेन्स्ट समीकरण लिखिए।
- प्र.7. मानक गिब्स ऊर्जा और मानक सेल विभव में क्या सम्बन्ध है? प्रयुक्त पद क्या दर्शाते हैं?
- प्र.8. मानक सेल विभव द्वारा किसी अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक का मान कैसे ज्ञात करते हैं?
- प्र.9. मानक अपचयन विभव द्वारा किसी धातु की अपचायक क्षमता को ज्ञात कैसे करते हैं?
- प्र.10. यदि  $\text{CuSO}_4$  के विलयन में  $\text{Zn}$  की छड़ डुबी दी जाती है तो शनैः शनैः  $\text{CuSO}_4$  का नीला रंग उड़ता जाता है, क्यों?

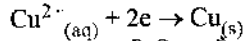
### उत्तरमाला

- उ.1. वह युक्ति जिसके द्वारा स्वतः प्रवर्तित रासायनिक अभिक्रिया की मुक्त ऊर्जा में कमी को वैद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है, वैद्युत रासायनिक सेल या गैल्वनी सेल या वोल्टिक सेल कहते हैं।
- उ.2. डेनियल सेल में इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह  $\text{Zn}$  इलेक्ट्रोड से  $\text{Cu}$  इलेक्ट्रोड की ओर और धारा का प्रवाह  $\text{Cu}$  इलेक्ट्रोड से  $\text{Zn}$ - इलेक्ट्रोड की ओर होता है।

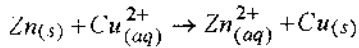
उ.3. डेनियल सेल में एनोड पर ऑक्सीकरण अभिक्रिया



तथा कैथोड पर अपचयन अभिक्रिया



सम्पूर्ण उपापचयन अभिक्रिया है—



उ.4. किसी सेल के दो इलेक्ट्रोडों के मध्य विभवान्तर, जबकि सेल में कोई धारा प्रवाहित न हो रही हो, उस सेल का विद्युत वाहक बल कहलाता है।

उ.5. मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड  $\text{Pt} | \text{H}_{2(g)}(1\text{bar}) | \text{H}^{+}_{(aq)}(1\text{M})$

चित्र के लिए पाठ्य सामग्री देखिए।

उ.6. सामान्य अभिक्रिया  $n_1\text{A}_{(s)} + n_2\text{B}_{(aq)} \rightarrow m_1\text{C}_{(s)} + m_2\text{D}_{(aq)}$  नेर्स्ट समीकरण के अनुसार

$$E_{\text{सेल}} = E^{\circ}_{\text{सेल}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{C}_{(s)}]^{m_1} [\text{D}_{(aq)}]^{m_2}}{[\text{A}_{(s)}]^{n_1} [\text{B}_{(aq)}]^{n_2}}$$

$$\text{या } E_{\text{सेल}} = E^{\circ}_{\text{सेल}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{D}_{(aq)}]^{m_2}}{[\text{B}_{(aq)}]^{n_2}}$$

(उस पदार्थ की सांद्रता इकाई मानी जाती है।)

उ.7.  $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{\text{सेल}}$

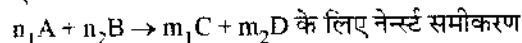
$n$  = सेल अभिक्रिया में प्रयुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या

$F$  = फैराडे = 96500 कूलॉम

$\Delta G^{\circ}$  = मानक गिब्स ऊर्जा तथा

$E^{\circ}_{\text{सेल}}$  = सेल का मानक विभव या मानक वि.वा.बल है।

उ.8. एक सामान्य अभिक्रिया



$$E_{\text{सेल}} = E^{\circ}_{\text{सेल}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{C}]^{m_1} [\text{D}]^{m_2}}{[\text{A}]^{n_1} [\text{B}]^{n_2}}$$

साम्यावस्था पर  $E_{\text{सेल}} = 0$  तथा

$$\log \frac{[\text{C}]^{m_1} [\text{D}]^{m_2}}{[\text{A}]^{n_1} [\text{B}]^{n_2}} = \log K_c \text{ (साम्यस्थिरांक)}$$

$$\text{अतः } 0 = E^{\circ}_{\text{सेल}} - \frac{0.059}{n} \log K_c$$

$$\log K_c = \frac{nE^{\circ}_{\text{सेल}}}{0.059}$$

उपरोक्त सूत्र द्वारा  $K_c$  का मान ज्ञात किया जा सकता है।

उ.9. जिस धातु का मानक अपचयन विभव कम (अधिक ऋणात्मक) होता है वह प्रबल अपचायक होता है।

उ.10. Zn का मानक अपचयन विभव कम (-0.76V) होने के कारण यह  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों को Cu में अपचयित कर देता है क्योंकि Cu का मानक अपचयन विभव अधिक (+0.34V) है। परिणामस्वरूप  $\text{Cu}^{2+}$  का नीला रंग पहले हल्का होता जाता है और फिर रंगहीन हो जाता है।

### 3.5 बैटरियाँ (Batteries)

- बैटरियाँ भी गैल्वनी सेल ही होती हैं जिनमें रेडॉक्स अभिक्रिया द्वारा विद्युत ऊर्जा उत्पन्न होती है। बैटरी में 2 या 2 से अधिक गैल्वनी सेल श्रेणीक्रम में जुड़े होते हैं जिससे अधिक विद्युत धारा प्राप्त की जा सके।
- एक अच्छी बैटरी में निम्न गुण होने चाहिये।

- (1) वजन में हल्की हो।
- (2) स्थिर वोल्टता की विद्युतधारा दे सके।
- (3) अधिक समय तक ऊर्जा दे सके।
- (4) कम कीमत और आकार छोटा हो।

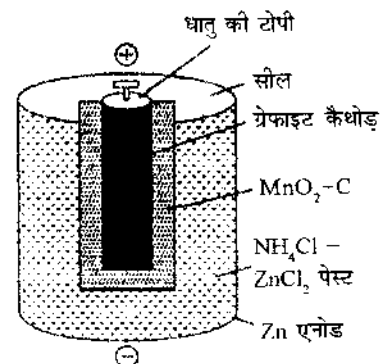
बैटरियाँ मुख्यतः दो प्रकार की होती हैं—

- (1) प्राथमिक बैटरियाँ (Primary Battery)
- (2) द्वितीयक या संचायक बैटरियाँ (Secondary or Storage Battery)

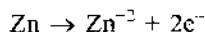
(1) **प्राथमिक बैटरी या सेल**— इन बैटरियों में रासायनिक अभिक्रिया केवल एक ही दिशा में होती है। जब अभिक्रिया पूर्ण हो जाती है तो विद्युत उत्पादन बन्द हो जाता है। इन अभिक्रिया को विद्युत धारा प्रवाहित करके विपरीत दिशा में नहीं करवाया जा सकता है। अतः इन्हें पुनः चार्ज नहीं किया जा सकता है। उदाहरण — शुष्क सेल, मर्करी सेल।

(a) **शुष्क सेल (Dry Cell)**

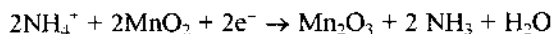
- यह लैक्लांशे सेल पर आधारित है।
- यह सेल गोलाकार Zn धातु का बना सिलिंडर होता है, जो एनोड का कार्य करता है तथा इसके मध्य में ग्रेफाइट की छड़ होती है, जो कैथोड का कार्य करती है।
- ग्रेफाइट छड़ के पास कार्बन व  $\text{MnO}_2$  चूर्ण का गीला पेस्ट होता है तथा पात्र (Zn धातु सिलिंडर) की दीवारों के मध्य  $\text{NH}_4\text{Cl}$  व  $\text{ZnCl}_2$  का गीला पेस्ट भरा होता है।
- सेल के चारों ओर की दीवारों को विद्युत रोधी करने के लिए मोटे कागज का आवरण होता है।
- इस सेल को विद्युत परिपथ से जोड़ने पर, Zn इलेक्ट्रॉन त्याग कर  $\text{Zn}^{+2}$  आयनों में बदलती है। ये इलेक्ट्रॉन बाह्य परिपथ से होते हुए कैथोड द्वारा ग्रहण होते हैं। कैथोड पर  $\text{NH}_4^+$  आयन इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर उदासीन होते हैं तथा यहां  $\text{MnO}_2$  का भी अपचयन होता है।



चित्र 3.9 : शुष्क सेल



(एनोड पर ऑक्सीकरण अभिक्रिया)



(कैथोड पर अपचयन अभिक्रिया)

इस प्रकार बनी  $\text{NH}_3$  गैस,  $\text{Zn}^{2+}$  आयनों द्वारा अवशोषित होकर संकर आयन  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  बना देती है।

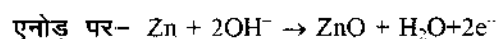
दोष -

- इसमें  $\text{NH}_4\text{Cl}$  की अम्लीय प्रकृति के कारण, जब सेल को कार्य में नहीं ले रहे होते हैं, तब भी सेल की Zn की दीवार संक्षारित होती रहती है, जिससे दीवारों में छेद हो जाते हैं। जिससे रासायनिक यौगिक और विद्युत धारा रिस कर बाहर आने लगती हैं। इसे रोकने के लिए जिंक की दीवारों को धातु की पतली चदर से कवर कर दिया जाता है जो की अक्रिय होती है। ऐसे सेल को **लीक प्रूफ सेल** कहते हैं।

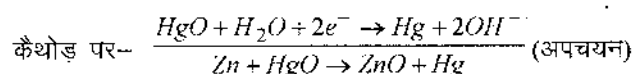
इन सैलों में 1.25 V से 1.5V विद्युत धारा स्थिर रूप से प्राप्त होती है।

#### (b) मर्करी सेल

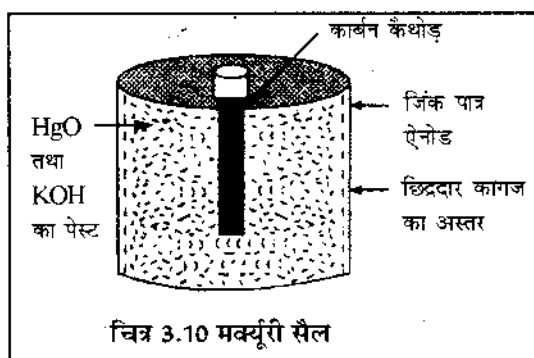
- यह एक नये प्रकार का सेल है, जिसका उपयोग छोटे वैद्युत उपकरणों जैसे- सुनने वाली मशीन, घड़ी, केलकुलेटर, कैमरा आदि में किया जाता है।
- इसमें एनोड Zn धातु का और कैथोड ग्रेफाइट का होता है।
- दोनों इलेक्ट्रोडों के मध्य  $\text{HgO}$  और  $\text{KOH}$  का गीला पेस्ट भर देते हैं, जो वैद्युत अपघट्य का कार्य करता है।
- एक सरन्ध्र कागज, वैद्युत अपघट्य को Zn एनोड से अलग रखता है।
- इस सेल में निम्न रासायनिक क्रियाएँ होती हैं।



(आक्सीकरण)



- इस सेल में पूर्ण अभिक्रिया के दौरान आयनों की सान्द्रता में कोई परिवर्तन नहीं होता है। अतः यह सैल समाप्त होने तक लगातार 1.35 V स्थिर विद्युत देता है।
- यह सैल उपयोग में आने के बाद, इसे इस प्रकार खत्म करना चाहिये की प्रदूषण न हो। क्योंकि मर्करी यौगिक तीव्र विषाक्त होते हैं।



चित्र 3.10 मर्क्युरी सैल

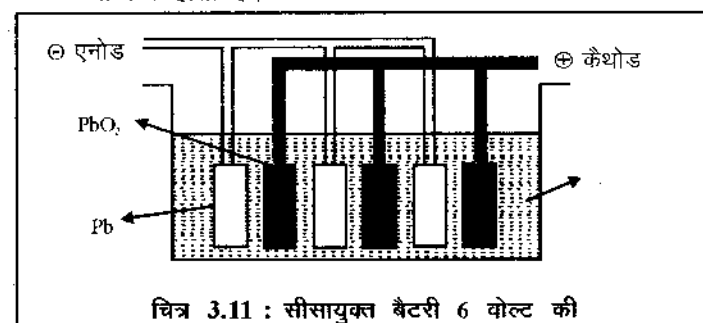
#### 2. द्वितीयक सैल (Secondary Cell)

- इन सैलों में रासायनिक क्रिया दोनों तरफ होती है।
- इनमें क्रियाकारकों से उत्पाद बनते हैं तो विद्युत ऊर्जा प्राप्त होती है।
- जब क्रियाकारक पूर्ण रूप से उत्पाद में बदल जाते हैं तो विद्युत ऊर्जा प्राप्त होनी बन्द हो जाती है। अतः बैटरी डिस्चार्ज हो जाती है।
- अब इसमें विद्युत धारा प्रवाहित करके उत्पाद को पुनः क्रिया कारकों में बदलते हैं तो बैटरी पुनः आवेशित हो जाती है।

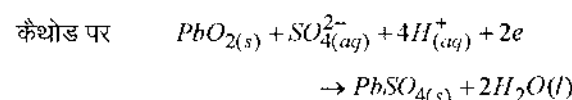
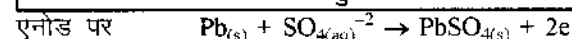
**उदाहरण-** लैड स्टोरेज सेल, निकल कैडमियम स्टोरेज सेल आदि।

#### (a) लैड - अम्ल स्टोरेज या सीसा संचायक बैटरी

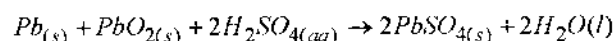
- इन बैटरियों का उपयोग मोटर गाड़ियों में किया जाता है। ये द्वितीयक प्रकार की बैटरी है। इन्हें निरावेशित होने के बाद पुनः आवेशित किया जा सकता है।
- इस प्रकार के एक सेल से 2 Volt विद्युत प्राप्त होती है, अतः 3 या 6 सेल को श्रेणीक्रम में जोड़कर 6 या 12 वोल्ट प्राप्त की जा सकती है। इसमें एनोड Pb का बना होता है। Pb - Sb मिश्र धातु की जाली में महीन चूर्ण किया हुआ स्पंजी लैड भरा रहता है। कैथोड के रूप में Pb - Sb की जाली में  $\text{PbO}_2$  का महीन चूर्ण भरा होता है।
- इन कैथोड व एनोड की अनेकों प्लेटों को एकान्तर क्रम में व्यवस्थित किया होता है तथा इनके मध्य सरन्ध्रमय प्लास्टिक या फाइबर ग्लास की शीट लगी होती है। ये सभी प्लेटें तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (38% और घनत्व 1.30 gm/cc) में डूबी रहती है, जो सख्त रबड़ या प्लास्टिक के पात्र में भरा होता है। यहां  $\text{H}_2\text{SO}_4$  विद्युत अपघट्य का कार्य करता है। बैटरी के डिस्चार्ज होते समय अर्थात् विद्युत धारा देते समय, सेल में निम्न अभिक्रियाएँ सम्पन्न होती हैं।



चित्र 3.11 : सीसायुक्त बैटरी 6 वोल्ट की



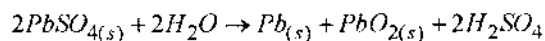
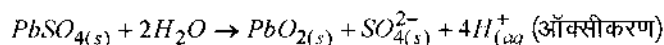
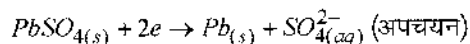
सम्पूर्ण सैल अभिक्रिया-



अतः बैटरी के डिस्चार्ज होते समय  $\text{H}_2\text{SO}_4$  समाप्त होता जाता है। जिससे इसका घनत्व कम होता जाता है। जब घनत्व  $1.20\text{cm}^{-3}$  हो जाता है, तो बैटरी को चार्ज करने की आवश्यकता

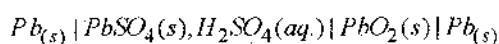


होती है। जब बैटरी डिस्चार्ज हो जाती है तो दोनों इलेक्ट्रोडों पर  $PbSO_4$  जमा हो जाता है। बैटरी को चार्ज करते समय विद्युत धारा प्रवाहित करते हैं तो सेल में डिस्चार्ज की विपरीत अभिक्रिया होती है जो कि निम्न है—



इस प्रकार रिचार्ज बैटरी से पुनः विद्युत धारा प्राप्त हो सकती है। अतः बैटरी बार-बार काम में आती रहती है।

- सीसासंचायक सेल को निम्न प्रकार से निरूपित किया जाता है।



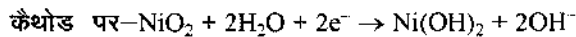
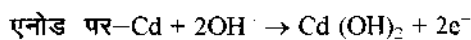
- दोष**—सीसासंचायक सेल का मुख्य दोष यह है कि सेल को पुनः चार्ज करते समय  $PbSO_4$  के जो क्रिस्टल पुनः  $Pb$  और  $PbO_2$  में नहीं बदल पाते हैं, उन्हें यह सेल जमा करता रहता है। जिससे सेल की क्षमता समय के साथ-साथ घटती रहती है।

#### विशेषता -

- (1) इस सेल का बार - बार उपयोग किया जा सकता है।
- (2) सेल की दक्षता बहुत अधिक (80%) है।
- (3) सेल की आयु 2 से 3 साल तक होती है।

#### (b) निकल - कैडमियम बैटरी-

- यह एक द्वितीयक बैटरी है।
- इससे 1.4 Volt की विद्युत धारा प्राप्त होती है।
- इसका उपयोग फोन, पेजर, मोबाइल फोन आदि में होता है।
- इसमें Cd का एनोड होता है तथा  $NiO_2$  युक्त धात्विक जाली कैथोड होती है।
- इसमें विद्युत अपघट्य KOH होता है। इसके डिस्चार्ज के दौरान निम्न अभिक्रिया होती है।

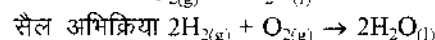
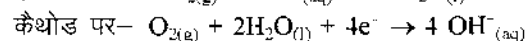
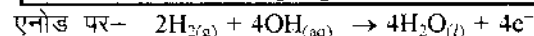
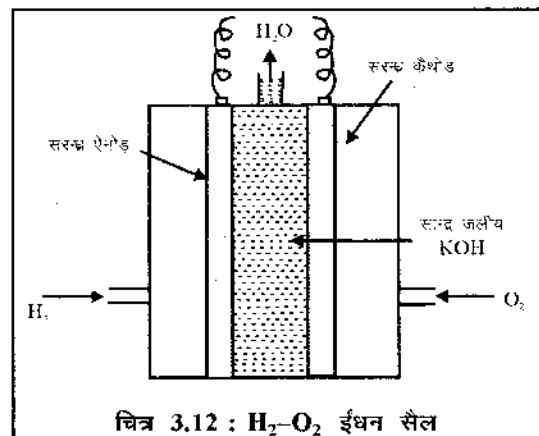


- डिस्चार्ज से बने उत्पाद लोस होते हैं तथा इलेक्ट्रोड पर ही जमा रहते हैं अतः चार्ज करने पर अभिक्रिया विपरीत दिशा में होती है।
- इस सेल के चार्ज व डिस्चार्ज के दौरान कोई गैस बाहर नहीं निकलती है, अतः इस सेल को सील बन्द किया जा सकता है।

### 3.6 ईंधन सेल (Fuel Cell)

- ईंधन सेल में ईंधन की ऊर्जा को, विद्युत ऊर्जा में बदला जाता है। ऐसे परिवर्तन संभव है क्योंकि दहन अभिक्रिया रिडॉक्स होती है।
- ईंधन सेल की कार्य प्रणाली को  $H_2 - O_2$  सेल के द्वारा समझा जा सकता है।

- इसमें दो सरन्ध्रमय टाइटेनियम या कार्बन इलेक्ट्रोड होते हैं।
- इन इलेक्ट्रोडों में Pt का महीन चूर्ण भरा होता है, जो इलेक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रियाओं के लिये उत्प्रेरक का कार्य करता है।
- दोनों इलेक्ट्रोड के मध्य अम्लीय या क्षारीय जल भरा होता है, जो कि विद्युत अपघट्य का कार्य करता है।
- $H_2$  और  $O_2$  गैस का उच्च दाब पर सरन्ध्र इलेक्ट्रोडों द्वारा विद्युत अपघट्य में से प्रवाहित करते हैं।
- इलेक्ट्रोडों पर निम्न अभिक्रिया होती है।



जल की बूंदें

सेल— Pt,  $H_2$  / NaOH /  $O_2$ , Pt

- सेल में  $H_2$  और  $O_2$  का लगातार नियमित प्रवाह रखते हैं।
- ईंधन सेल में लगातार  $H_2$  व  $O_2$  प्रवाहित करने पर लम्बे समय तक विद्युत धारा मिलती रहती है तथा इससे प्रदूषण भी नहीं होता है।
- इस सेल का विभव 1.299 V होता है।
- जब इस प्रकार के (ईंधन सेल) अनेकों सेल जोड़कर सेल की क्षमता बढ़ाई जा सकती है। इस सेल से 1 किलोवॉट ऊर्जा शक्ति तक की पूर्ति की जा सकती है।
- इस ईंधन सेल का उपयोग अपोलो अंतरिक्ष कार्यक्रम में विद्युत ऊर्जा प्राप्त करने के लिये किया गया था। अभिक्रिया के फलस्वरूप उत्पन्न जल वाष्प को संघनित करके अंतरिक्ष यात्रियों के लिये जल की व्यवस्था हुई थी।
- ईंधन सेल का उपयोग दूरदर्शन प्रसारण केन्द्र में ऊर्जा शक्ति के लिये किया जा सकता है।
- इस सेल में  $H_2$  के स्थान पर  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  आदि गैसों को भी ईंधन के रूप में प्रयुक्त कर सकते हैं।

### 3.7 संक्षारण (Corrosion)

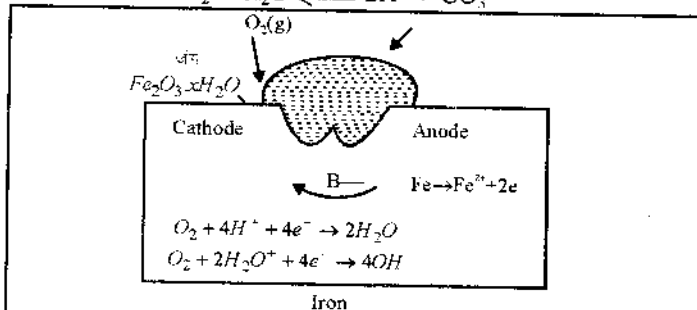
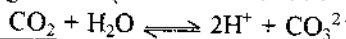
- यदि धातुओं को वायुमंडल के सम्पर्क में रखा जाता है तो नमी और ऑक्सीजन की उपस्थिति के कारण ये धातुयें ऑक्साइड, हाइड्रॉक्साइड कार्बोनेट आदि में परिवर्तित हो जाती है और धीरे-

धीरे नष्ट होने लगती है।

- "अतः धातुओं का वायुमण्डल के सम्पर्क में धीरे-धीरे अन्य अवांछित यौगिकों जैसे-ऑक्साइड, सल्फाइड, कार्बोनेट, सल्फेट आदि में परिवर्तन धातुओं का संक्षारण कहलाता है।"
- जंग लगने से विश्व के कुल उत्पादन का 15% लोहा प्रतिवर्ष नष्ट हो जाता है।
- संक्षारण की प्रक्रिया में ऊर्जा का उत्सर्जन होता है।
- मुख्यतः वायु में उपस्थित  $O_2$  नमी एवं  $HCl$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$  एवं  $H_2S$  आदि गैसों संक्षारण अभिकर्मक हैं।
- संक्षारण निम्न दो प्रकार होता है।
  - (1) रासायनिक या शुष्क संक्षारण
  - (2) विद्युत रासायनिक या नम संक्षारण
- (1) **रासायनिक या शुष्क संक्षारण** : धातु का वायुमण्डल में उपस्थित गैसों जैसे-  $HCl$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2S$  आदि के द्वारा संक्षारण होने को, रासायनिक या शुष्क संक्षारण कहते हैं। ये गैसों, धातु सतह से सीधे अभिक्रिया करके, धातु यौगिक बना देती हैं, जिससे धातु का क्षय होता रहता है। इन अभिक्रियाओं का वेग धातु की सक्रियता ताप और अभिक्रिया से बने उत्पाद पर निर्भर करता है।
- (2) **विद्युत रासायनिक या नम संक्षारण** : धातुओं का नमी और अशुद्धियों की उपस्थिति में संक्षारण तीव्रता से होता है। जिन धातुओं का मानक इलेक्ट्रोड विभव बहुत कम होता है जैसे-  $Fe$ ,  $Zn$  आदि उनका संक्षारण आसानी से होता है।

#### संक्षारण की क्रियाविधि (लोहे के जंग लगना)

- लोहे के जंग लगना एक विद्युत रासायनिक क्रिया है।
- जंग लगने में लोहे की सतह पर एक विद्युत रासायनिक पदार्थ का निर्माण होता है।
- $CO_2$  व  $O_2$  युक्त जल की बूंदें लोहे की सतह पर एक परत बनाती हैं।
- $CO_2$  घुली होने के कारण जल की चालकता बढ़ जाती है और यह विद्युत अपघट्य विलयन का कार्य करती है।

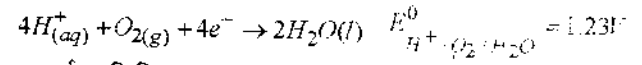


चित्र 3.13 : लोहे का संक्षारण (लोहे पर जंग लगना)

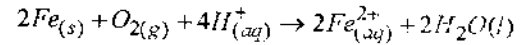
- लोहे के परमाणु एनोड का कार्य करते हैं और अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया में भाग लेते हैं। इस प्रकार लोहे की सतह पर, एक छोटे विद्युत रासायनिक सेल का निर्माण हो जाता है।
- **अम्लीय माध्यम होने पर**, लोहे के जंग लगने पर निम्न रासायनिक अभिक्रियाएँ सम्पन्न होती हैं।
- **एनोड पर**— लोहे की सतह एनोड का कार्य करती हैं और यहां  $Fe$  का  $Fe^{2+}$  में ऑक्सीकरण होता है।



- **कैथोड पर**—जल की बूंद में उपस्थित  $H^+$  की उपस्थिति में एनोड से मुक्त हुये इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन का अपचयन कहते हैं।

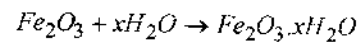
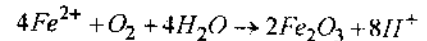


सम्पूर्ण अभिक्रिया—



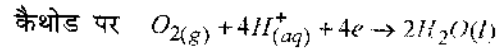
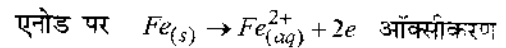
$$E_{\text{सेल}}^0 = 1.23 - (-0.44) = 1.67V$$

इस प्रकार सैल में बने  $Fe^{2+}$  आयन वायुमंडलीय  $O_2$  के द्वारा  $Fe^{3+}$  में ऑक्सीकृत होकर  $Fe_2O_3$  बनाते हैं, जो कि जलयोजित होकर जंग  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  लाल भूरा पाउडर बनाते हैं।

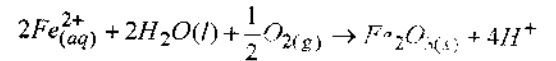


लाल भूरा पावडर (जंग)

जंग लगने की सम्पूर्ण अभिक्रिया को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है—



वायुमंडलीय ऑक्सीकरण



#### संक्षारण से बचाव

1. **उपयुक्त पदार्थ की परत चढ़ाकर**— धातु सतह को जल के सम्पर्क में आने से रोकने के लिए निम्न उपाय विधे जा सकते हैं—
  - (i) धातु सतह को चिकना रखकर
  - (ii) धातु सतह पर पेन्ट करके
  - (iii) तेल या ग्रीस की परत बिछाकर
  - (iv) धातु पर संक्षारित न होने वाली धातुओं जैसे—  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Cr$ ,  $Al$  आदि की परत चढ़ाकर।
2. **बलिदानी सुरक्षा (Sacrificial Protection)** : इस विधि में धातु जैसे— लोहे की सतह पर अधिक सक्रिय ऐसी धातु की परत चढ़ाई जाती है, जो विद्युत रासायनिक श्रेणी में लोहे से ऊपर होती है। अधिक सक्रिय धातु स्वयं रिडोक्स अभिक्रिया में भाग लेकर दूसरी धातु का बचाव करती है। उदाहरण के लिए लोहे को जंग लगने से रोकने के लिए, इसकी सतह पर  $Zn$  धातु की पतली परत चढ़ाई जाती है। यह प्रक्रिया गैल्वेनीकरण कहलाती है। जिक, लोहे से अधिक सक्रिय होती है। गैल्वेनीकृत लोहे में, लोहे के स्थान पर जिक का संक्षारण होता है तथा यह  $ZnCO_3$ ,  $Zn(OH)_2$  (क्षारीय जिक कार्बोनेट) में बदलती रहती है।
3. **विद्युत या कैथोड सुरक्षा**— इस विधि का प्रयोग जल में डूबी वस्तुओं जैसे— शिप और भूमिगत पाइपों, टैंक के बचाव के लिए किया जाता है। इस विधि में अधिक सक्रिय धातुओं जैसे—  $Mg$ ,  $Zn$  या  $Al$  आदि का सम्बन्ध लोहे की पाइपों आदि से कर दिया जाता है। अधिक सक्रिय धातु एनोड का कार्य करती है और लोहे से पहले इलेक्ट्रॉन त्याग देती है। इस प्रकार  $Mg$  ब्लॉक से जूड़ी भूमिगत लोह की पाइप, टैंक आदि का संक्षारण, इसके

Mg से अधिक अपचयन विभव के कारण बाद में होता है।

$$E^\circ \text{ of Mg} = -2.37 \text{ V}, E^\circ \text{ of Fe} = -0.44 \text{ V}$$

4. जंगरोधी पदार्थ— कुछ फॉस्फेट और क्रोमियम लवण जंग रोधी विलयन का कार्य करते हैं। उदाहरण के लिए सो. फास्फेट के उबलते सान्द्र विलयन में लोहे की वस्तु को डुबोने पर, इसके चारों ओर अविलेय आयरन फास्फेट की अविलेय सुरक्षा परत बन जाती है। विलयन की क्षारीय प्रकृति के कारण, यह परत  $\text{H}^+$  आयनों को आयरन के सम्पर्क में नहीं आने देती है, जो Fe का  $\text{Fe}^{2+}$  में ऑक्सीकरण करते हैं।

### 3.8 पाठ्यपुस्तक के प्रश्न व उत्तर

#### बहुविकल्पीय प्रश्न

- निम्न में से कौन चालक नहीं है?
  - Cu-धातु
  - NaCl (aq.)
  - NaCl (पिघला)
  - NaCl (s)
- यदि किसी सेल में चालकत्व एवं चालकता तुल्य है तो सेल स्थिरांक होगा—
  - 1
  - 0
  - 10
  - 1000
- सेल स्थिरांक की इकाई है—
  - $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
  - cm
  - $\text{ohm}^{-1} \text{cm}$
  - $\text{cm}^{-1}$
- चालकता (विशिष्ट चालकत्व) की इकाई है—
  - $\text{ohm}^{-1}$
  - $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
  - $\text{ohm}^{-2} \text{cm}^2 \text{equi}^{-1}$
  - $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2$
- यदि सेल में रेडॉक्स अभिक्रिया सम्पन्न हो रही है तो सेल का विद्युत वाहक बल (e.m.f.) होगा—
  - धनात्मक
  - ऋणात्मक
  - शून्य
  - एक
- वैद्युत रासायनिक श्रेणी के आधार पर बताइये कि जिंक एवं कॉपर से निर्मित सेल के लिए निम्न में से कौनसा कथन सत्य होगा?
  - जिंक कथोड एवं कॉपर एनोड का कार्य करेंगे।
  - जिंक एनोड एवं कॉपर कथोड का कार्य करेंगे।
  - इलेक्ट्रानों का प्रवाह कॉपर से जिंक की ओर होता है।
  - कॉपर इलेक्ट्रोड घुलने लगता है और जिंक इलेक्ट्रोड पर जिंक निक्षेपित होता है।
- एक मोल  $\text{H}_2\text{O}$  के  $\text{O}_2$  में ऑक्सीकृत होने के लिए कितने कूलाम्ब आवेश की आवश्यकता होगी।
  - $1.93 \times 10^5 \text{ C}$
  - $9.65 \times 10^4 \text{ C}$
  - $6.023 \times 10^{23} \text{ C}$
  - $4.825 \times 10^4 \text{ C}$
- लोहे की सीट पर वैद्युत लेपन में किसकी परत चढ़ाई जाती है—
  - C
  - Cu
  - Zn
  - Ni
- जंग लगना निम्न में से किनका मिश्रण होता है—
  - FeO एवं  $\text{Fe}(\text{OH})_3$
  - FeO एवं  $\text{Fe}(\text{OH})_2$
  - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  एवं  $\text{Fe}(\text{OH})_3$
  - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  एवं  $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- जब सीसा संचायक सेल विसर्जित (Discharge) होता है तो—
  - $\text{SO}_2$  उत्पन्न होती है
  - $\text{PbSO}_4$  नष्ट होता है
  - लेड बनता है
  - $\text{H}_2\text{SO}_4$  नष्ट होता है

उत्तर — 1 (d), 2 (a), 3 (d), 4 (b), 5 (a), 6 (b), 7 (b), 8 (c), 9 (c), 10 (d)

#### अतिलघुत्तरात्मक

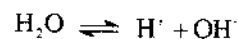
- प्र.1 क्या आप एक जिंक के पात्र में  $\text{CuSO}_4$  का विलयन रख सकते हैं।  
 उत्तर— नहीं रख सकते क्योंकि जिंक का मानक अपचयन विभव कम ( $-0.76\text{V}$ ) होता है। जबकि Cu का मानक अपचयन विभव अधिक ( $+0.34\text{V}$ ) होता है। अतः Zn धातु  $\text{Cu}^{2+}$  को उपचयित कर देगी।
- प्र.2 मानक इलेक्ट्रोड विभव की तालिका का निरीक्षण कर तीन ऐसे पदार्थ बताइए जो अनुकूल परिस्थितियों में फेरस आयनों को ऑक्सीकृत कर सकते हैं।  
 उत्तर—  $\text{Mn}^{7+}$  ( $\text{KMnO}_4$ ),  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{HNO}_3$ )
- प्र.3 किसी विलयन की चालकता तनुता के साथ क्यों घटती है।  
 उत्तर— विलयन को तनु करने पर विलयन में उपस्थित विद्युत अपघट्य के आयनन की मात्रा बढ़ती है, आयनों की संख्या बढ़ती है अतः चालकता बढ़ती है।
- प्र.4 उन धातुओं की सूची बनाइए जिनका विद्युत अपघटनी निष्कर्षण होता है।  
 उत्तर— Na, K, Al, Li, Mg आदि
- प्र.5 हाइड्रोजन को छोड़ कर ईंधन सैलो में प्रयुक्त किये जा सकने वाले दो अन्य पदार्थ सुझाइए  
 उत्तर— मीथेन ( $\text{CH}_4$ ), प्रोपेन ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )
- प्र.6 निम्नलिखित धातुओं को उस क्रम में व्यवस्थित कीजिए जिसमें वे एक दूसरे को उनके लवणों के विलयनों से प्रतिस्थापित कर सकती हैं Al, Cu, Fe, Mg एवं Zn  
 उत्तर—  $\text{Mg} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu}$
- (ख) लघुत्तरात्मक
- प्र.1 निकाय  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  का मानक इलेक्ट्रोड विभव आप किस प्रकार ज्ञात करते हैं।  
 उत्तर—  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  इलेक्ट्रोड को मानक हाइड्रोजन ( $\text{Pt}/\text{H}_{2(g)}$ , (1 atm)/ $\text{H}^+$  के साथ जोड़कर सैल बनाते हैं।
- $$\text{Mg} / \text{Mg}^{2+} \parallel \text{H}^+ (1\text{m}) | \text{H}_{2(g)} (1\text{atm}) | \text{Pt}$$
- $$E^\circ_{\text{सैल}} = E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^+} - E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}$$
- चूँकि  $E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0$  अतः
- $$E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -E^\circ_{\text{सैल}}$$
- अतः सैल का विभव ही इलेक्ट्रोड का मानक इलेक्ट्रोड विभव है।
- प्र.2 pH = 10 के विलयन के सम्पर्क वाले इलेक्ट्रोड के विभव का परिकलन कीजिए।  
 उत्तर— उदाहरण 24 देखिए। (पेज सं. 3.22 देखें)
- प्र.3 एक सैल के emf का परिकलन कीजिए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है। दिया गया है  $E^\circ_{\text{सैल}} = 1.05\text{V}$
- $$\text{Ni}_{(s)} + 2\text{Ag}^+ (0.002\text{M}) \rightarrow \text{Ni}^{2+} (0.160\text{M}) + 2\text{Ag}_{(s)}$$
- उत्तर— उदाहरण 25 देखिए (पेज सं. 3.22 देखें)
- प्र.4 एक सैल जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है—
- $$2\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 2\text{I}^-_{(aq)} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{I}_{2(s)}$$
- का ताप 298 K पर  $E^\circ_{\text{सैल}} = 0.236\text{V}$  है। सैल की मानक

गिब्स ऊर्जा और साम्य स्थिरांक की गणना कीजिए

उत्तर- उदाहरण 26 देखिए (पेज सं. 3.22 देखें)

प्र.5 जल का  $\lambda_m^0$  ज्ञात करने का तरीका बताइए।

उत्तर- कोलराऊश नियम के अनुसार



$$\lambda_m^0 = \lambda_{H^+}^0 + \lambda_{OH^-}^0$$

$\lambda_{H^+}^0$  और  $\lambda_{OH^-}^0$  के मान ज्ञात होने पर  $\lambda_m^0$  ज्ञात किया जा सकता है।

$$\lambda_{H^+}^0 = 349.8 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}, \lambda_{OH^-}^0 = 198.5 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_m^0(H_2O) = 349.8 + 198.5 = 548.3 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

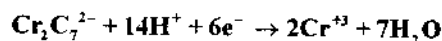
प्र.6  $0.025 \text{ mol L}^{-1}$  मेथेनॉइक अम्ल की चालकता  $46.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  है। इसकी वियोजन मात्रा एवं वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए। दिया गया है कि  $\lambda^0(H^+) = 349.6 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$  एवं  $\lambda^0(HCOO) = 54.6 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$

उत्तर- (पेज सं. 3.12 देखें)

प्र.7 उन धातुओं की एक सूची बनाइए जिनका विद्युत अपघटनी निष्कर्षण होता है।

उत्तर- Na, K, Al, Li, Mg आदि

प्र.8 निम्नलिखित अभिक्रिया में  $Cr_2C_7^{2-}$  आयनों के एक मोल के अपचयन के लिए कूलॉम में विद्युत की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी?



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

6 इलेक्ट्रॉन प्रति एक मोल  $Cr_2O_7^{2-}$  प्रयुक्त होते हैं।

अतः विद्युत धारा की मात्रा = 6F

चूँकि F = 96500 कूलॉम

अतः विद्युत धारा की मात्रा =  $6 \times 96500$  कूलॉम  
= 579000 कूलॉम

प्र.9 चार्जिंग के दौरान पर्युक्त पदार्थों का विशेष उल्लेख करते हुए लेड संचायक सेल की चार्जिंग क्रियाविधि का वर्णन रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से कीजिए।

उत्तर- प्रश्न संख्या 9 और 12 समान हैं।

दोनों के उत्तर के लिए पाठ्य सामग्री देखिए (पेज सं. 3.24 देखें)

प्र.10 नीचे दिये गए मानक इलेक्ट्रोड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढ़ती हुई अपचायक क्षमता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

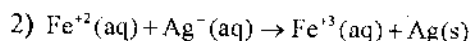
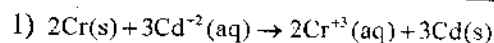
$$K^+ / K = -2.93V, Ag^+ / Ag = 0.80V$$

$$Hg^{2+} / Hg = 0.79V$$

$$Mg^{2+} / Mg = -2.37V, Cr^{3+} / Cr = -0.74V$$

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

प्र.11 निम्नलिखित अभिक्रियाओं वाले गैल्वैनी सेन का मानक सेल-विभव परिकलित कीजिए।



उत्तर- (1)  $E^0_{\text{सेल}} = E^0_{\text{कैथोड}} - E^0_{\text{एनोड}}$

$$= E^0_{Cd^{2+}/Cd} - E^0_{Cr^{3+}/Cr}$$

$$(2) E^0_{\text{सेल}} = E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

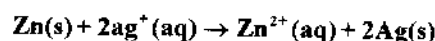
अन्य कोई आँकड़े दिये नहरें हैं-

(ग) निबन्धात्मक

प्र.13 समझाइए कि कैसे लोहे पर जंग लगने का कारण एक वैद्युत रासायनिक सेल बनना माना जाता है।

उत्तर- कृपया पाठ्य सामग्री देखिए

प्र.14 उस गैल्वैनी सेल को दर्शाइए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है।



1) कौन सा इलेक्ट्रोड ऋणात्मक आवेशित है?

2) सेल में विद्युत-धारा के वाहक कौन से हैं?

3) प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रिया क्या है?

उत्तर-  $Zn(s) | Zn^{2+}(aq) || Ag^+(aq) | Ag(s)$

(1) जिंक इलेक्ट्रोड ऋणात्मक आवेशित है।

(2) सेल में विद्युत धारा के वाहक इलेक्ट्रॉन हैं।

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

कैथोड अभिक्रिया  $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag(s)$  (अपचयन)

### 3.9 प्रमुख प्रश्न व उत्तर

प्र.1. चालकता और मोलर चालकता की इकाई SI पद्धति में लिखिए।

उत्तर- चालकता =  $S m^{-1}$

$$\text{मोलर चालकता} = S m^2 \text{ mol}^{-1}$$

प्र.2.  $1 \text{ mol Al}^{3+}$  को Al में अपचयित करने के लिये कितने कूलाम की आवश्यकता होगी।

उत्तर-  $Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Al(s)$

1 मोल  $Al^{3+}_{(aq)}$  का अपचयित करने के लिये 3 मोल इलेक्ट्रॉन के आवेश की आवश्यकता होगी।

$$1 \text{ मोल इलेक्ट्रॉन} = 96500 C$$

$$3 \text{ मोल इलेक्ट्रॉन} = 96500 \times 3 C \\ = 289500 C$$

प्र.3. Fe पर जंग लगने से कैथोडिक सुरक्षा करने के लिये कोई दो धातुओं के नाम लिखिये।

उत्तर- मैग्नीशियम (Mg) और जिंक (Zn)

प्र.5. डेनियल सेल की अर्द्धसेल अभिक्रिया तथा सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया लिखिए।

उत्तर- एनोड पर-  $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

कैथोड पर  $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$

सम्पूर्ण अभिक्रिया  $Zn_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+} \rightarrow Zn_{(aq)}^{2+} + Cu_{(s)}$

प्र.6. फैराडे का विद्युत अपघटन का द्वितीय नियम लिखिए।

उत्तर- विभिन्न विद्युत अपघटनों के विलयन में विद्युत की समान मात्रा प्रवाहित करने पर निक्षेपित पदार्थ की मात्रा उनके रासायनिक तुल्यांकी द्रव्यमान के समानुपाती होती है।

प्र.7. किसी चालकता सैल का सैल स्थिरांक क्या होता है?

उत्तर- चालकता सैल के इलेक्ट्रोडों के बीच की दूरी और उनके क्षेत्रफल का अनुपात उसका सैल स्थिरांक कहलाता है।

$$* = \frac{l}{A}$$

प्र.8. मानक इलेक्ट्रोड विभव की परिभाषा लिखिए।

उत्तर- किसी धातु की छड़ को 25°C (298K) ताप पर 1M धातु आयन की सान्द्रता के विलयन में डुबाने पर, धातु और विलयन के अन्तःपृष्ठ पर जो विभवान्तर उत्पन्न होता है, इसे मानक इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं।

प्र.9. दुर्बल विद्युत अपघट्य की वियोजन की मात्रा और उसकी मोलर चालकता में सम्बन्ध लिखिये।

$$\text{उत्तर- } \alpha = \frac{\lambda_m}{\lambda_m^0}$$

$\alpha$  = वियोजन की मात्रा,  $\lambda_m$  = मोलर चालकता

$\lambda_m^0$  = अनन्त तनुता पर मोलर चालकता।

प्र.10. NaCl जलीय विलयन का pH = 7 है यदि इस विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित की जाये तो pH पर क्या असर होगा?

उत्तर- NaCl के विद्युत अपघटन से कैथोड पर  $H_{2(g)}$  एनोड पर  $Cl_{2(g)}$  तथा विलयन में NaOH बनता है। परिणामस्वरूप विलयन का pH सात से अधिक हो जाता है।

pH > 7 विलयन क्षारीय हो जाता है।

प्र.11. किसी अभिक्रिया की मानक मुक्त ऊर्जा ( $\Delta_r G^\circ$ ) परिवर्तन उसके मानक विभव से किस प्रकार सम्बन्धित है?

$$\text{उत्तर- } \Delta_r G^\circ = -nFE_{\text{सेल}}^0$$

n = अभिक्रिया में प्रयुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या

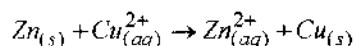
F = फैराडे = 96500 C

$E_{\text{सेल}}^0$  = अभिक्रिया से बनने वाले सैल का मानक emf

प्र.12. डेनियल सैल की अभिक्रिया लिखिये तथा नेन्स्ट समीकरण द्वारा इसके emf को व्यक्त कीजिये।

उत्तर-  $Zn_{(s)} | Zn_{(aq)}^{2+} || Cu_{(aq)}^{2+} | Cu$

सैल अभिक्रिया



$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{सेल}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn_{(aq)}^{2+}]}{[Cu_{(aq)}^{2+}]}$$

$$= E_{\text{सेल}}^0 - \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[Zn_{(aq)}^{2+}]}{[Cu_{(aq)}^{2+}]}$$

$$= E_{\text{सेल}}^0 - \frac{.059}{2} \log \frac{[Zn_{(aq)}^{2+}]}{[Cu_{(aq)}^{2+}]}$$

प्र.13. दो धातुओं A और B के मानक अपचयन विभव क्रमशः -0.42V और +0.24V हैं। इनमें से कौनसा धातु तनु  $H_2SO_4$  के साथ क्रिया करके  $H_2$  गैस उत्पन्न करेगा, और क्यों?

उत्तर- धातु A तनु  $H_2SO_4$  के साथ  $H_2$  गैस उत्पन्न करेगा। धातु A का मानक अपचयन विभव (-0.42V) हाइड्रोजन के मानक अपचयन विभव (0.0V) से कम होने के कारण यह  $H^+$  आयन का अपचयन कर सकता है।

प्र.14. यदि रजत इलेक्ट्रोड जिसका मानक अपचयन विभव 0.8V है को मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE) के साथ युग्मित करके सैल बनाया जाये तो रजत इलेक्ट्रोड, एनोड का कार्य करेगा या कैथोड का और क्यों?

उत्तर- रजत इलेक्ट्रोड कैथोड का कार्य करेगा। सैल में जिस इलेक्ट्रोड का मानक अपचयन विभव कम होता है, वह एनोड और जिसका मानक अपचयन विभव अधिक होता है, वह कैथोड होता है। यहाँ

$$E_{Ag^+/Ag} = 0.8V \text{ तथा } E_{H^+/H_2}^0 = 0.0V \text{ है।}$$

प्र.15. जल में उपस्थित  $CO_2$  गैस का आयरन के संक्षारण पर क्या प्रभाव होता है?

उत्तर- जल में  $CO_2$  की उपस्थिति से आयरन पर जंग लगने की प्रक्रिया का वेग बढ़ जाता है। जल विद्युत अपघट्य की तरह कार्य करने लगता है। साथ ही Fe द्वारा लगाये गये इलेक्ट्रॉन को ग्रहण करने के लिए  $H^+$  की उपलब्धता बढ़ जाती है।

प्र.16. किसी विद्युत अपघट्य के विलयन का चालकत्व मापन के लिए प्रत्यावर्ती धारा (A.C.) का उपयोग किया जाता है, क्यों?

उत्तर- विद्युत अपघट्य के विलयन का विद्युत विश्लेषण (Electrolysis) रोकने के लिए प्रत्यावर्ती धारा का उपयोग किया जाता है। विद्युत विश्लेषण से विलयन की सान्द्रता परिवर्तित हो सकती है।

प्र.17.  $MgCl_2$  की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता ( $\lambda_m^0$ ) ज्ञात कीजिए।  $Mg^{2+}$  और  $Cl^-$  की मोलर आयनिक चालकताएँ क्रमशः  $106.1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  और  $76.3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  हैं।

$$\text{उत्तर- } \lambda_m^0(MgCl_2) = \lambda^0(Mg^{2+}) + 2\lambda^0(Cl^-)$$

$$\text{दिया हुआ है- } \lambda^0(Mg^{2+}) = 106.1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda^0(Cl^-) = 76.3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Thus } \lambda_m^0(MgCl_2) = 106.1 + 2 \times 76.3 = 258.7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$