रसायन विज्ञान | कक्षा - XII

3. वैद्युत रसायन (Electrochemistry)

पाठ्यक्रम :-

पृष्ठ सं० –

1. वैद्युत रसायन सेल व इसके प्रकार 2
2. गैल्वेनी सेल 3
3. सेल आरेख 5
4. इलेक्ट्रोड विभव 6
5. मानक इलेक्ट्रोड विभव 6
6. विद्युत रासायनिक श्रेणी 7
7. सेल का विद्युत वाहक बल (emf.) व सम्बन्धित आंकिक प्रश्न 9
8. मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड 11
9. नर्नेस्ट समीकरण 13
10. नर्नेस्ट समीकरण से सेल के emf. का परिकलन व सम्बन्धित आंकिक प्रश्न 15
11. नर्नेस्ट समीकरण से साम्य स्थिरांक K_c ज्ञात करना 17
12. गिब्स ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) व सेल विभव में सम्बन्ध 18
13. वैद्युत अपघटनीय चालकत्व 21
14. कोलराउश का नियम व अनुप्रयोग 25
15. वैद्युत अपघटन व वैद्युत अपघटनी सेल 28
16. फैराडे के वैद्युत अपघटन के नियम 29
17. व्यापारिक सेल या बैटरियाँ 30

रसायन विज्ञान की वह शाखा जिसमें वैद्युत ऊर्जा तथा रासायनिक ऊर्जा के बीच परस्पर रूपान्तरण तथा उनके बीच के सम्बन्ध का अध्ययन किया जाता है वैद्युत रसायन कहलाता है,

अर्थात् वैद्युत रसायन में स्वयं व निरन्तर होने वाली रासायनिक अभिक्रिया से विद्युत ऊर्जा उत्पन्न करना तथा स्वत: व निरन्तर न होने वाली अभिक्रियाओं के लिये विद्युत ऊर्जा का प्रयोग कर उसे रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित करना सम्मिलित है,

सेल (Cell):- वह युक्ति जो रासायनिक अभिक्रिया के माध्यम से विद्युत ऊर्जा उत्पन्न करते हैं, या जिनमें विद्युत ऊर्जा देने से उनके अन्दर रासायनिक अभिक्रिया होने लगती है या उसकी गति बढ़ जाती है सेल कहलाती हैं,

सेल दो प्रकार के होते हैं,

1. वैद्युत रासायनिक सेल
2. वैद्युत अपघटनीय सेल

1. वैद्युत रासायनिक सेल (वोल्टीय सेल तथा गैल्वेनी सेल) - वह सेल जिसमें रासायनिक अभिक्रिया से विद्युत ऊर्जा उत्पन्न होती है, अर्थात् रासायनिक ऊर्जा को वैद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करते हैं, वैद्युत रासायनिक सेल कहलाता है,

उदाहरण- घड़ी का सेल, टार्च का सेल,

2. वैद्युत अपघटनीय सेल - वह सेल जिसमें रासायनिक अभिक्रिया होने के लिये बाह्य स्रोत से वैद्युत ऊर्जा प्रयुक्त की जाती है अर्थात् वैद्युत ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित करते हैं वैद्युत अपघटनीय सेल कहलाता है,

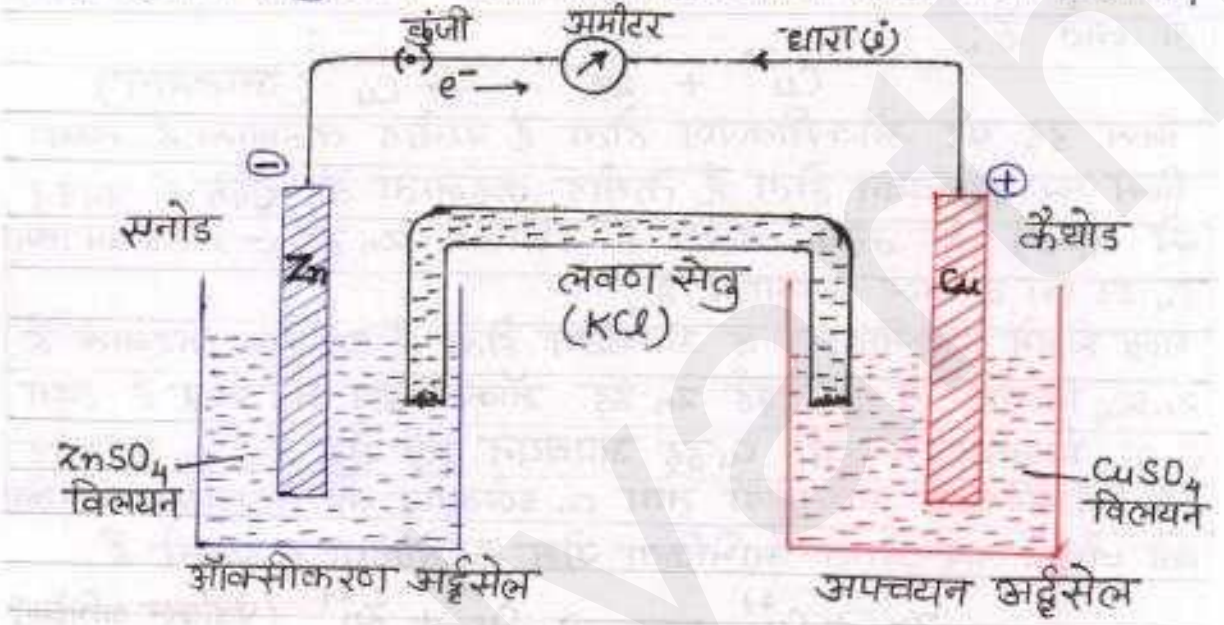
उदा०- धातुओं के वैद्युत लेपन व वैद्युत शुद्धिकरण में प्रयुक्त सेल,

सेलों को समझने के लिये ऑक्सीकरण व अपचयन को जानने की आवश्यकता है, क्योंकि सेल में जो भी रासायनिक अभिक्रियाएँ होती हैं, वे ऑक्सीकरण या अपचयन पर आधारित होती हैं,

किसी तत्व द्वारा इलेक्ट्रॉन (e^-) ग्रहण किया जाना अपचयन कहलाता है तथा किसी तत्व से e^- का निष्कासन होना ऑक्सीकरण कहलाता है,

गैल्वेनी सेल :-

यह सेल रासायनिक ऊर्जा को वैद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करता है, अतः यह एक प्रकार का वैद्युत रासायनिक सेल है, यह दो अर्द्धसेलों का बना होता है,- ऑक्सीकरण अर्द्धसेल तथा अपचयन अर्द्धसेल, तथा परिपथ पूर्ण करने के लिये इसमें एक लवण सेतु लगा दिया जाता है, जिसमें KCl भरा होता है,



$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

$$2e^- + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Cu_{(s)}$$

परिपथ में कुंजी को दबाकर परिपथ को पूर्ण करने पर पाया जाता है कि धारा वाह्य परिपथ से होकर प्रवाहित होती है, जिसे अमीटर में देख सकते हैं, सेल में हुई रासायनिक अभिक्रिया के दौरान निम्न प्रेक्षण दिखाई देते हैं:-

(i) Zn की छड़ से e^- मुक्त होते हैं जिससे यह Zn^{2+} में परिवर्तित होते रहता है और Zn^{2+} आयन $ZnSO_4$ में चले जाते हैं, इस प्रकार Zn छड़ का भार धीरे-धीरे कम हो जाता है,

(ii) $ZnSO_4$ विलयन में Zn^{2+} आयन की सान्द्रता बढ़ जाती है,

(iii) Cu की छड़ पर $CuSO_4$ विलयन से और अधिक Cu निक्षेपित हो जाता है जिससे विलयन में Cu^{2+} की सान्द्रता घट जाती है,

(iv) इलेक्ट्रॉन का प्रवाह Zn की छड़ से Cu की छड़ तक वाह्य परिपथ में होता है, इसलिये विद्युत धारा का प्रवाह Cu की छड़ से Zn छड़ की तरफ होता है,

इन प्रेक्षणों के आधार पर हम निम्न व्याख्या कर सकते हैं—

चले जाते हैं, फलस्वरूप Zn छड़ का भार कम हो जाता है,

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad (\text{ऑक्सीकरण})$$

(ii) जब Zn इलेक्ट्रोड से e^- मुक्त होते हैं वे Cu इलेक्ट्रोड की तरफ जाते हैं, यहां $CuSO_4$ विलयन के Cu^{2+} आयन इन e^- को ग्रहण करते हैं और अपचयित होकर Cu छड़ पर निक्षेपित हो जाते हैं,

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \quad (\text{अपचयन})$$

जिस छड़ पर ऑक्सीकरण होता है एनोड कहलाता है, तथा जिस पर अपचयन होता है कैथोड कहलाता है, चूँकि e^- Zn छड़ से Cu छड़ की तरफ चलते हैं इसलिये Zn छड़ (−) टर्मिनल तथा Cu छड़ (+) टर्मिनल कहलाती है,

पात्र जिनमें ऑक्सीकरण व अपचयन होता है अर्धसेल कहलाते हैं, $ZnSO_4$ विलयन में डूबी हुई Zn छड़ ऑक्सीकरण अर्द्ध सेल है तथा $CuSO_4$ विलयन में डूबी Cu छड़ अपचयन अर्द्ध सेल है, Zn इलेक्ट्रोड की ऑक्सीकरण अभिक्रिया तथा Cu इलेक्ट्रोड की अपचयन अभिक्रिया को जोड़ने पर प्राप्त अभिक्रिया सेल अभिक्रिया कहलाती है,

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Cu + Zn^{2+} \quad (\text{रेडॉक्स अभिक्रिया})$$

<u>लवण सेतु (Salt bridge)</u>- यह अक्रिय वैद्युत अपघट्य KCl, KNO_3, NH_4NO_3 आदि के सान्द्र विलयन से भरी U आकार की नली होती है, जो उल्टी रखी जाती है,

कार्य -

(i) लवण सेतु से परिपथ पूर्ण होता है,

(ii) लवण सेतु दोनों अर्द्धसेलों के विलयनों की विद्युत उदासीनता को नियन्त्रित करता है,

जब परिपथ पूर्ण हो जाता है तब एनोड से कैथोड पर e^- का स्थानांतरण होता है, जिसके फलस्वरूप एनोड के पास धनावेश तथा कैथोड के पास ऋणावेश संकुल हो जाते हैं, एनोड के पास Zn^{2+} जबकि कैथोड के पास SO_4^{2-} आयनों की सान्द्रता बढ़ जाने के कारण एनोड से e^- का प्रवाह तथा कैथोड में इसकी प्राप्ति बन्द हो जाएगी, इस प्रकार अभिक्रिया रुक जाएगी और विद्युत धारा का प्रवाह बन्द हो जाएगा, इस स्थिति में लवण सेतु में उपस्थित वैद्युत अपघट्यों के ऋणायन एनोड सेल में तथा धनायन कैथोड सेल में अनुगमन करते हैं, तथा वैद्युत उदासीनता बनाए रखते हैं, अतः लवण सेतु में उपस्थित

आक्रिय वैद्युत अपघट्य इलेक्ट्रोडों के पास आवेशों को स्फटन होने से रोकता है,

सेल आरेख (Cell Diagram)–

गैल्वेनी सेल दो अर्द्धसेलों ऑक्सीकरण अर्द्धसेल व अपचयन अर्द्धसेल से मिलकर बनता है, यदि धातु को M तथा धातु आयनों को M^{n+} से प्रदर्शित करते हैं तब अर्द्धसेलों को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं;

ऑक्सीकरण अर्द्ध सेल $M \mid M^{n+}$ (C_1)

अपचयन अर्द्ध सेल $M^{n+} \mid M$ (C_2)

जहाँ C_1 व C_2 अर्द्धसेलों की आयनिक सान्द्रतायें हैं,

ऑक्सीकरण अर्द्धसेल जो कि सैनोड होता है को बाईं तरफ तथा अपचयन अर्द्धसेल जो कि कैथोड होता है को दांयी तरफ लिखते हैं, दोनों के मध्य लवण सेतु को दो लम्बवत् समान्तर रेखाओं से दर्शाया जाता है,

NOTE :– LOAN - Left oxidation anode negative

उदाहरण– निम्नलिखित सेल अभिक्रियाओं के लिये सेल आरेख लिखिये,

(i) $Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$

(ii) $Cu + 2Ag^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + Ag$

(iii) $Ni + 2Ag^{+} \longrightarrow Ni^{2+} + Ag$

हल–(i) $Zn_{(s)} \mid Zn^{2+}(1.0M) \,||\, Cu^{2+}(1.0M) \mid Cu_{(s)}$

(ii) $Cu_{(s)} \mid Cu^{2+}(1.0M) \,||\, Ag^{+}(1.0M) \mid Ag_{(s)}$

(iii) $Ni_{(s)} \mid Ni^{2+}(1.0M) \,||\, Ag^{+}(1.0M) \mid Ag_{(s)}$

इलेक्ट्रोड विभव (Electrode potential) –

किसी धातु की छड़ (M) को उसके धातु आयन (M^{n+}) के विलयन के सम्पर्क में लाने पर यदि धातु की प्रवृत्ति ऑक्सीकरण की है तो धातु का परमाणु e^- त्यागता है और e^- धातु की छड़ पर एकत्र हो जाता है जिससे छड़ पर ऋणावेश उत्पन्न हो जाता है, यही आवेश धातु आयनों को अपनी ओर आकर्षित करता है, जिससे धातुआयनों व धातु में साम्यावस्था आ जातीहै.

$$M \rightleftharpoons M^{n+} + e^-$$

यदि धातु की प्रवृत्ति अपचयन की है तो वे धातु छड़ पर धातु परमाणु से e^- ग्रहण करते हैं एवं धातु के आयन विलयन से आकर (e^- के कारण) छड़ पर एकत्र हो जाते हैं, जिसके परिणाम स्वरूप छड़ पर धनआवेश उत्पन्न हो जाता है तथा वहाँ साम्य स्थापित हो जाता है,

$$M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$$

अतः अपचयन हो या ऑक्सीकरण धातु परमाणु व धातु आयनों में साम्य स्थापित होता है, इसी साम्यावस्था के कारण धातु छड़ व धातु धनायनों के मध्य आवेशों का पृथक्करण होता है, परिणाम स्वरूप दोनों के मध्य एक विभवान्तर उत्पन्न होता है, अर्थात्

"जब किसी धातु को उसके किसी लवण के विलयन में मिलाया जाता है तो धातु पर आवेश उत्पन्न हो जाता है, जिसके कारण इसका विभव भी परिवर्तित हो जाता है, अतः विलयन में धातु व धातु आयनों के मध्य उत्पन्न विद्युत विभवान्तर उस धातु का 'इलेक्ट्रोड विभव' कहलाता है।"

मानक इलेक्ट्रोड विभव:- जब किसी धातु को 25°C (298K) ताप पर उसके किसी लवण के 1 मोलर विलयन के सम्पर्क में लाया जाता है तो विलयन में धातु एवं धातु आयनों के मध्य उत्पन्न विभव के अंतर (विभवान्तर) को उस धातु का 'मानक इलेक्ट्रोड विभव' कहते हैं, इसे E° से प्रदर्शित करते हैं,

मानक ऑक्सीकरण विभव को E_{oxd} से तथा मानक अपचयन विभव को E_{red} से प्रदर्शित करते हैं,

मानक अपचयन विभव एक इलेक्ट्रोड की 25°C तथा 1 मोल प्रति लीटर सान्द्रता में e^- ग्रहण करने अथवा अपचयित होने की प्रवृत्ति उसका मानक अपचयन

मानक ऑक्सीकरण विभव :- एक इलेक्ट्रोड की 25°C तथा 1 मोल प्रति लीटर सान्द्रता में e^- त्याग करने अथवा ऑक्सीकृत होने की प्रवृत्ति उसका मानक ऑक्सीकरण विभव कहलाता है,

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

NOTE :- IUPAC के अनुसार मानक इलेक्ट्रोड विभव का प्रयोग केवल मानक अपचयन विभव को प्रदर्शित करने के लिये किया जाता है,

विद्युत रासायनिक श्रेणी (Electrochemical Series)

"विभिन्न धातुओं तथा अधातुओं के मानक इलेक्ट्रोड विभवों को क्रम में रखने पर जो श्रेणी प्राप्त होती है उसे विद्युत रासायनिक श्रेणी कहते हैं,"

(i) यदि तत्वों के मानक इलेक्ट्रोड विभव को मानक अपचयन विभव के क्रम में लिखा गया हो तो श्रेणी में रखे गए तत्वों के मानक इलेक्ट्रोड विभव क्रमशः ऊपर से नीचे की ओर बढ़ते हैं,

(ii) यदि तत्वों के मानक इलेक्ट्रोड विभव, मानक ऑक्सीकरण विभव के क्रम में लिखे गए हों तो श्रेणी में रखे गए तत्वों के मानक इलेक्ट्रोड विभव क्रमशः नीचे से ऊपर की ओर बढ़ते हैं,

(iii) किसी इलेक्ट्रोड के मानक अपचयन विभव तथा मानक ऑक्सीकरण विभव का संख्यात्मक मान बराबर किन्तु उनके चिन्ह विपरीत होते हैं,

इलेक्ट्रोड	अर्द्धसेल अभिक्रिया	मानक अपचयन विभव E° (वोल्ट)
Li^+/Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.04
K^+/K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.92
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	-2.90
Sr^{2+}/Sr	$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	-2.89
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.87
Na^+/Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.71

इलेक्ट्रोड	अर्द्धसेल अभिक्रिया	मानक अपचयन विभव E° (वोल्ट)
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.66
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0.74
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0.40
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0.27
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0.25
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.13
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.12
$2H^+/H_2$	$2H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2$	± 0.00
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34
$2I^-/I_2$	$2I^- \rightleftharpoons I_2 + e^-$	+0.54
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.77
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0.79
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.80
$2Br^-/Br_2$	$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + e^-$	+0.86
Pt^{2+}/Pt	$Pt + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	+1.20
$2Cl^-/Cl_2$	$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + e^-$	+1.36
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1.50
$2F^-/F_2$	$2F^- \rightleftharpoons F_2 + e^-$	+2.87

विद्युत रासायनिक श्रेणी का महत्व :-

(i) वैद्युत रासायनिक श्रेणी में ऊपर से नीचे जाने पर मानक अपचयन विभव बढ़ता है, किन्तु अपचयन क्षमता घटती है।

(ii) वैद्युत रासायनिक श्रेणी में नीचे से ऊपर जाने पर मानक ऑक्सीकरण विभव बढ़ता है, किन्तु ऑक्सीकरण क्षमता घटती है,

(iii) H से ऊपर के सभी तत्व अम्लों से क्रिया करके H_2 गैस मुक्त करते हैं,

(iv) H से ऊपर के सभी तत्व जल या भाप से क्रिया करके H_2

(v) जिस तत्व का अपचयन विभव जितना अधिक होता है, वह उतना ही प्रबल ऑक्सीकारक होता है,

(vi) इस सूची श्रेणी में ऊपर वाला तत्व नीचे वाले तत्व को उसके लवण के विलयन से विस्थापित करता है,

(vii) जिस तत्व का ऑक्सीकरण विभव जितना अधिक होता है, वह उतना ही प्रबल अपचायक होता है.

उदाहरण :-

1. अभिक्रिया $Hg + H_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4 + H_2$ संभव है या नहीं,

चूंकि विद्युत रासायनिक श्रेणी में Hg का स्थान हाइड्रोजन से नीचे है, अतः यह H_2SO_4 से अभिक्रिया करके H_2 गैस मुक्त नहीं करेगा, अतः यह अभिक्रिया सम्भव नहीं है.

2. अभिक्रिया $Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$ सम्भव है या नहीं

चूंकि विद्युत रासायनिक श्रेणी में Zn का स्थान हाइड्रोजन से ऊपर है, अतः Zn, HCl से अभिक्रिया करके H_2 गैस मुक्त करेगा, अतः यह अभिक्रिया सम्भव है,

सेल का विद्युत वाहक बल (Electromotive force)

जब 1M प्रति लीटर Zn^{2+} आयन के विलयन में आंशिक रूप से डूबी एक Zn से निर्मित इलेक्ट्रोड को 1M प्रति लीटर Cu^{2+} आयन के विलयन में आंशिक रूप से डूबी एक Cu छड़ से निर्मित इलेक्ट्रोड के साथ जोड़ दिया जाता है तथा जैसे ही स्विच (कुंजी) ऑन स्थिति में होता है, तब वैद्युत धारा Cu छड़ से Zn छड़ की ओर जबकि e^- इसके विपरीत Zn छड़ से Cu छड़ की ओर प्रवाहित होते हैं, अतः Zn छड़ एनोड का तथा Cu छड़ कैथोड का कार्य करता है, और वोल्टमीटर में विभव प्राप्त होता है, इस प्रकार -

"एक विद्युत रासायनिक सेल के अवयवी दोनों इलेक्ट्रोडों के इलेक्ट्रॉड विभवों के बीच अन्तर को सेल का विद्युत वाहक बल (emf) या सेल विभव (Cell Potential) कहते हैं"

$$\boxed{\underset{(E^\circ_{cell})}{emf} = E^\circ_{Cathode} - E^\circ_{anode}}$$

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

$$emf = +0.34\,V - (-0.76\,V)$$
$$emf = +0.34\,V + 0.76\,V$$
$$emf = 1.10\,V$$

NOTE :- सेल का emf सदैव धनात्मक होता है,

उदाहरण :- एक सेल Cu और Ag इलेक्ट्रोडों के बीच निम्न प्रकार बनाया जाता है, $Cu_{(s)} / Cu^{2+}_{(aq)} \,||\, Ag^{+}_{(aq)} / Ag_{(s)}$, मानक परिस्थितियों में सेल का emf ज्ञात कीजिए, जब $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34\,V$ तथा $E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} = +0.80\,V$.

हल :-
$$emf = E^{\circ}_{Cathode} - E^{\circ}_{Anode}$$
$$emf = 0.80V - (+0.34V)$$
$$emf = +0.46\,V$$

प्रश्न :- निम्न गैल्वेनी सेलों की अर्द्धसेल अभिक्रिया तथा शुद्ध (रेडॉक्स) सेल अभिक्रिया लिखिये,

(i) $Zn_{(s)} / Zn^{2+}_{(aq)} \,||\, Ag^{+}_{(aq)} / Ag_{(s)}$

(ii) $Ni_{(s)} / Ni^{2+}_{(1M)} \,||\, Ag^{+}_{(1M)} / Ag_{(s)}$

हल :-

(i) $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$ (ऑक्सीकरण अर्द्धसेल अभिक्रिया) ..... (i)

$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow Ag_{(s)}$ (अपचयन अर्द्धसेल अभिक्रिया) ..... (ii)

समी० (i) को 1 से तथा (ii) को 2 से गुणा करके जोड़ने पर -

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$
$$2Ag^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow 2Ag_{(s)}$$
$$\boxed{Zn_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}}$$ (रेडॉक्स अभिक्रिया)

(ii) $Ni_{(s)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$ (ऑक्सीकरण अर्द्धसेल अभिक्रिया) ..... (i)

$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow Ag_{(s)}$ (अपचयन अर्द्धसेल अभिक्रिया) ..... (ii)

समी० (i) को 1 से तथा समी० (ii) को 2 से गुणा करके जोड़ने पर-

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

$$2Ag^+ + 2e^- \longrightarrow 2Ag$$

$$\boxed{Ni + 2Ag^+ \longrightarrow Ni^{2+} + 2Ag}$$ (रेडॉक्स अभिक्रिया)

प्रश्न- निम्न रेडॉक्स अभिक्रियाओं के संगत गैल्वेनी सेल की स्थापना कीजिए,

(i) $Cu_{(s)} + 2Ag^+_{(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$

(ii) $Co_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Co^{2+}_{(aq)} + Pb_{(s)}$

हल:- (i) $Cu_{(s)} | Cu^{2+}_{(aq)} || Ag^+_{(aq)} | Ag_{(s)}$

(ii) $Co_{(s)} | Co^{2+}_{(aq)} || Pb^{2+}_{(aq)} | Pb_{(s)}$

प्रश्न- निम्नलिखित धातुओं को उस क्रम में व्यवस्थित कीजिए जिसमें वे एक दूसरे को उनके लवणों के विलयनों में से प्रतिस्थापित करती हैं. Al, Cu, Fe, Mg एवं Zn

हल:- Mg, Al, Zn, Fe एवं Cu

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड :-

जब 1M (मोलर सान्द्रता) वाले किसी प्रबल अम्ल में 1 वायुमण्डलीय दाब पर H_2 गैस प्रवाहित की जाए तथा इसमें प्लेटीनम (Pt) इलेक्ट्रोड डाल दिया जाय तो इस प्रकार प्राप्त इलेक्ट्रोड को मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड कहते हैं, इसका इलेक्ट्रोड विभव शून्य होता है, तथा इसे निम्न प्रकार प्रदर्शित करते हैं;-

$$\boxed{Pt, H_2 \mid H^+_{(aq)}(1M)}$$

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड को एनोड तथा कैथोड दोनों की भाँति व्यवहार करा सकते हैं,

जब यह एनोड की भाँति कार्य करता है तब—

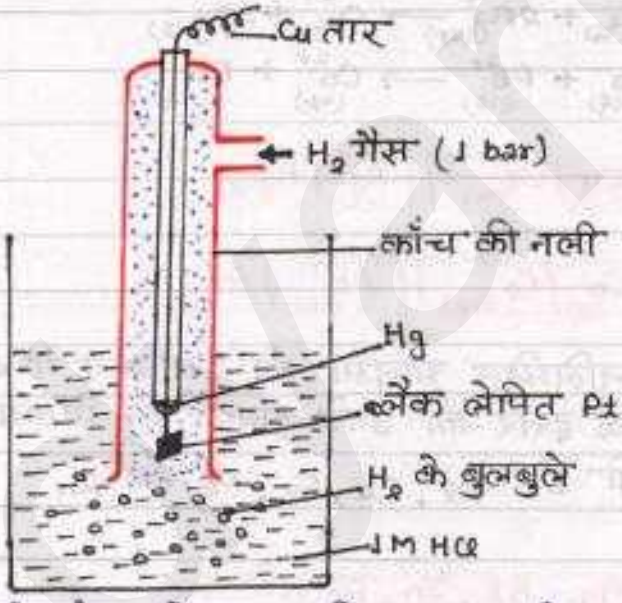
$$\frac{1}{2} H_2 \longrightarrow H^+ + e^- , \qquad E^\circ_{\frac{1}{2}H_2 / H^+(1M)}$$

जब यह कैथोड की भाँति कार्य करता है तब -

$$H^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2} H_2 , \qquad E^\circ_{H^+(1M) | \frac{1}{2}H_2}$$

एक मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के विभव को शून्य माना जाता है.

$$E^\circ_{\frac{1}{2}H_2 | H^+} = E^\circ_{H^+ | \frac{1}{2}H_2} = 0$$



मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड में Pt की एक महीन पत्ती होती है जिसमें H_2 गैस अवशोषित करने के लिये इसमें Pt ब्लैक की परत चढा देते हैं. Pt की यह पत्ती तांबे के तार से जुड़ी रहती है. जिसमें नीचे की ओर पारा भरकर इसे काँच की नली पर सील कर देते हैं, तार के ऊपरी सिरे को वैद्युत सम्पर्क के लिये छोड़ देते हैं, जबकि निचले सिरे को एक बड़े काँच के बीकर में रखे 1M HCl विलयन में रखा जाता है. जब 1 atm. दाब पर H_2 गैस प्रवाहित की जाती है तो इसके कुछ भाग को Pt इलेक्ट्रोड के द्वारा अवशोषित कर लिया जाता है, जबकि शेषभाग बुलबुले के रूप में मिश्रित हो जाता है, कुछ समय बाद इलेक्ट्रोड पर अवशोषित H_2 गैस तथा विलयन में उपस्थित H^+ आयन के बीच साम्य स्थापित हो जाता है,

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

नर्नेस्ट समीकरण :-

माना कोई इलेक्ट्रोड, अभिक्रिया निम्न है,

$$M^{n+} + ne^- \longrightarrow M$$

नर्नेस्ट ने अपचयन इलेक्ट्रोड के लिये निम्न समीकरण प्रस्तुत किया.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \log_e Q$$

जहाँ E = इलेक्ट्रोड विभव
E° = मानक इलेक्ट्रोड विभव
R = गैस नियतांक (8.31 J/mol/K)
T = तापमान (25°C या 298 K)
n = अभिक्रिया में भाग लेने वाले e^- की संख्या
F = फैराडे नियतांक (96500 C, जो 1 mol e^- पर उपस्थित आवेश के बराबर होता है,)
Q = आयनों की सान्द्रता

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \log_e \frac{[M] \text{ (अपचयित अवस्था)}}{[M^{n+}] \text{ (ऑक्सीकरण अवस्था)}}$$

∵ वैद्युत रासायनिक सेल में ठोस के सान्द्रण को इकाई माना जाता है,

अतः $[M] = 1$

$$\therefore \quad E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \log_e \frac{1}{[M^{n+}]}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \log_e [M^{n+}]^{-1}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log_e [M^{n+}]$$

यही नर्नेस्ट समीकरण है,

$\because \ln = \log_e Q$

log के आधार को परिवर्तित करने पर -

$$\ln = 2.303 \log_{10} Q$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log_e Q$$

$$E = E^\circ + 2.303 \times \frac{RT}{nF} \log_{10} [M^{n+}]$$

$$E = E^\circ + 2.303 \times \frac{8.31 \times 298}{n \times 96500} \log_{10} [M^{n+}]$$

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{n} \log_{10} [M^{n+}]$$

उदाहरण:- माना कोई अर्द्धसेल अभिक्रिया निम्नवत है - $\overset{(1M)}{H^+} / H_2 \ {}_{1(bar)}$ यदि दाब (1 bar) में 10 बार की वृद्धि कर दी जाए तब नया E° क्या होगा.

हल :-

उपर्युक्त सेल की अर्द्धसेल अभिक्रिया -

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

$$Q = \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$Q = \frac{10}{(1)^2}$$

$$Q = 10$$

$\because E = E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log_{10} Q$

तब $E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log_{10} 10 \quad (\because n = 2e^-)$

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \times 1 \qquad (\because \log_{10} 10 = 1)$$

$$E = 0 - 0.0295$$

$$E = 0.0295\ V$$

नर्नेस्ट समीकरण से सेल के $e_{m.f.}$ का परिकलन :-

298 K ताप पर किसी सेल का emf परिकलित करने के लिये माना कोई गैल्वेनी सेल निम्न प्रकार से है :-

$$Zn_{(s)} \mid Zn^{2+}_{(aq)} \,||\, Cu^{2+}_{(aq)} \mid Cu_{(s)}$$

नर्नेस्ट समीकरण $E = E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{1}{[M^{n+}]}$ से

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^\circ_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{1}{Zn^{2+}} \quad \text{---- (i)}$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{1}{Cu^{2+}} \quad \text{---- (ii)}$$

समी० (ii) से समी० (i) को घटाने पर -

$$E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{1}{[Cu^{2+}]} - \left[E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{1}{[Zn^{2+}]} \right]$$

$$E_{cell} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{1}{[Cu^{2+}]} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

$$E_{cell} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \left[\frac{1}{Cu^{2+}} + \frac{1}{Zn^{2+}} \right]$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \left[\frac{\text{एनोड}}{\text{कैथोड}} \right]$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{[C_1]}{[C_2]}$$

प्रश्न – निम्नलिखित अभिक्रिया के लिये सेल का e.m.f. ज्ञात कीजिए –

$$Ni_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq.)}(0.002M) \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq.)}(0.160M) + 2Ag_{(s)}$$

$(E^\circ = 1.05V)$

हल:- उपर्युक्त अभिक्रिया को अर्द्धसेल अभिक्रिया के रूप में लिखने पर –

$Ni_{(s)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq.)} + 2e^-$ (ऑक्सीकरण अर्द्धसेल एनोड पर)

$2Ag^{+}_{(aq.)} + 2e^- \longrightarrow 2Ag_{(s)}$ (अपचयन अर्द्धसेल कैथोड पर)

नर्नेस्ट समीकरण $E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{[C_1]}{[C_2]}$ से,

$$E_{cell} = 1.05V - \frac{0.0591}{2} \log_{10} \frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

$$E_{cell} = 1.05 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} \frac{(0.160)}{(0.002)^2}$$

$$E_{cell} = 1.05 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} \frac{0.160}{0.000004}$$

$$E_{cell} = 1.05 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} \frac{0.160 \times 10^6}{0.000004 \times 10^6}$$

$$E_{cell} = 1.05 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} \frac{160000}{4}$$

$$E_{cell} = 1.05 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} 4 \times 10^4$$

$$E_{cell} = 1.05 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} 4 + \log_{10} 10^4$$

$$E_{cell} = 1.05 - \frac{0.0591}{2} \times 0.6021 + 4 \log_{10} 10 \quad (\because \log_{10} 4 = 0.6021)$$

$$E_{cell} = 1.05 - \frac{0.0591}{2} \times 0.6021 + 4 \quad (\because \log_{10} 10 = 1)$$

$$E_{cell} = 1.05 - \frac{0.0591}{2} \times 4.6021$$

$$E_{cell} = 1.05 - 0.0591 \times 2.3015$$

प्रश्न – सेल अभिक्रिया के लिये 25°C पर मापा गया emf 1.3V है, E° का परिकलन कीजिये.

$$Zn + Cu^{2+}_{(1M)} \longrightarrow Cu + Zn^{2+}_{(0.01M)}$$

हल :-

उपर्युक्त अभिक्रिया को अर्द्धसेल अभिक्रिया के रूप में लिखने पर –

$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (ऑक्सीकरण अर्द्धसेल) एनोड पर

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ (अपचयन अभिक्रिया कैथोड पर)

नर्नेस्ट समीकरण से.

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{[\text{एनोड}]}{[\text{कैथोड}]}$$

$$1.3 = E^\circ_{cell} - \frac{0.0591}{2} \log_{10} \frac{0.01}{1}$$

$$1.3 = E^\circ_{cell} - \frac{0.0591}{2} \log_{10} \frac{1}{100}$$

$$1.3 = E^\circ_{cell} + \frac{0.0591}{2} \log_{10} 100$$

$$1.3 = E^\circ_{cell} + \frac{0.0591}{2} \times 2$$

$$E^\circ_{cell} = 1.3 - 0.0591$$

$$E^\circ_{cell} = 1.2409$$

अतः $E^\circ_{cell} = 1.2409\ V$

नर्नेस्ट समीकरण से साम्य स्थिरांक K_c ज्ञात करना –

माना किसी सेल की साम्यावस्था पर अभिक्रिया निम्न प्रकार से है –

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

साम्य स्थिरांक $K_c = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

∵ ठोस की सान्द्रता को इकाई माना जाता है,

अतः $K_c = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ ..... (i)

नर्नेस्ट समीकरण से -

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{2.303\,RT}{nF} \log_{10} \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

साम्यावस्था पर -

$$E_{cell} = 0$$

$$\therefore \quad 0 = E^\circ_{cell} - \frac{2.303\,RT}{nF} \log_{10} K_c \quad (\text{समी० (i) से})$$

$$0 = E^\circ_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} K_c$$

$$E^\circ_{cell} = + \frac{0.0591}{n} \log_{10} K_c$$

$$\log_{10} K_c = \frac{E^\circ_{cell}\, n}{0.0591}$$

$$\boxed{K_c = \text{Anti}\log_{10} \frac{n\,E^\circ_{cell}}{0.0591}}$$

गिब्स ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) व सेल विभव में सम्बन्ध-

गैल्वेनी सेल में रासायनिक ऊर्जा का वैद्युत ऊर्जा में परिवर्तन होता है. इस वैद्युत ऊर्जा को विभिन्न वैद्युतीय कार्य करने में प्रयुक्त करते हैं, इस प्रकार विद्युत ऊर्जा को मात्रात्मक रूप से कार्य में परिवर्तित कर सकते हैं।

विद्युत ऊर्जा जो सेल द्वारा उत्सर्जित होती है उसे निम्न समीकरण द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं,

विद्युत ऊर्जा (W) = सेल का emf X सेल में प्रवाहित विद्युत की मात्रा

$$W = E_{cell} \times nF$$

अतः $\boxed{W = nF E_{cell}}$ ..... (i)

स्थिर ताप पर एवं दाब पर किसी प्रक्रिया में मुक्त ऊर्जा (ΔG) उसके द्वारा किए गए कार्य के बराबर होता है,

अर्थात् (विद्युत ऊर्जा) $W = \Delta G$ (मुक्त ऊर्जा)

∵ सेल एक निकाय है, अतः अभिक्रिया स्वतः होती है, अतः यहाँ मुक्त ऊर्जा ऋणात्मक होती है,

$\boxed{\Delta G = -nF E_{cell}}$ (समी. (i) से $W = nF E_{cell}$)

मानक स्थिति पर अर्थात् 1 atm दाब तथा 298 K ताप पर

$\boxed{\Delta G^\circ = -nF E^\circ_{cell}}$

ΔG° तथा साम्य स्थिरांक (K_c) में सम्बन्ध :—

∵ $E^\circ = 2.303 \frac{RT}{nF} \log_{10} K_c$

$\Delta G^\circ = -nF E_{cell}$ से—

$\Delta G^\circ = -nF\ 2.303 \frac{RT}{nF} \log_{10} K_c$

$\Delta G^\circ = -2.303\ RT \log_{10} K_c$

$\boxed{\Delta G^\circ = -RT \ln K_c}$

जहाँ ΔG° = मानक मुक्त ऊर्जा
R = गैस नियतांक
T = मानक ताप
K_c = साम्य स्थिरांक

प्रश्न:- निम्नलिखित अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक ज्ञात कीजिए -

$Cu_{(s)} + 2Ag^+_{(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$ यदि $E^\circ_{cell} = 0.46V$

हल:— ∵ साम्य स्थिरांक $K_c = \text{Antilog} \frac{nE^\circ_{cell}}{0.0591}$

$K_c = \text{Antilog} \frac{2 \times 0.46}{0.0591}$

K_c = Antilog 15.5932

$\therefore \quad K_c = 3.92 \times 10^{15}$

प्रश्न - 298 K पर निम्न अभिक्रिया के साम्य स्थिरांक की गणना कीजिए. $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

दिया है - $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = 0.771\ V$

$E^\circ_{(Sn^{4+}/Sn^{2+})} = 0.150\ V$

हल :-

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

$= E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe)} - E_{(Sn^{4+}/Sn^{2+})}$

$= 0.771 - 0.150\ V$

$= 0.621\ V$

उपर्युक्त अभिक्रिया में e^- की संख्या (n) = 2

अतः $K_c = \text{Antilog} \dfrac{nE^\circ_{cell}}{0.0591}$

$K_c = \text{Antilog} \dfrac{2 \times 0.621}{0.0591}$

$K_c = \text{Antilog}\ 21.05$

$\therefore \quad K_c = 1.122 \times 10^{21}$

प्रश्न - निम्न सेल अभिक्रिया के लिये गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (ΔG°) ज्ञात कीजिए - $Zn_{(s)} | Zn^{2+}_{(aq.)}(1M) \,||\, Cu^{2+}_{(aq.)}(1M) | Cu$

दिया है :- $E^\circ = Zn^{2+}/Zn = -0.76$, $E^\circ = Cu^{2+}/Cu = +0.34$, $F = 96500$ C

हल :- $\Delta G^\circ = -nF E^\circ_{cell}$ से

$\Delta G^\circ = -2 \times 96500 \times 1.1 \quad \left[\because E^\circ_{cell} = E^\circ_{Cathode} - E^\circ_{anode} = +0.34 - (-0.76) = 1.1\right]$

$\Delta G^\circ = -193000 \times 1.1$

$\Delta G^\circ = -193000 \times \frac{11}{10}$

$\Delta G^\circ = -212300\ J$

अतः $\Delta G^\circ = -212300 J$

वैद्युत अपघटनीय चालकत्व :-

(Conduction of electrolytic solution) किसी वैद्युत अपघट्य के विलयन या उसकी गलित अवस्था में वैद्युत धारा के प्रवाह की सहजता को वैद्युत अपघटनी चालकत्व कहा जाता है, किसी भी वैद्युत अपघट्य की चालकता उसमें उपस्थित आयनों के कारण होती है, जो आवेश वाहक का कार्य करते हैं,

वैद्युत अपघटनीय विलयनों में चालकत्व को समझने के लिये निम्नलिखित पदों को परिभाषित करना आवश्यक है,

1. वैद्युत प्रतिरोध
2. वैद्युत चालकता
3. विशिष्ट प्रतिरोध
4. विशिष्ट चालकता
5. सेल स्थिरांक
6. मोलर चालकता
7. तुल्यांक चालकता,

1. वैद्युत प्रतिरोध – जब किसी चालक के सिरों के बीच विभवान्तर स्थापित किया जाता है, तो चालक में वैद्युत धारा बहने लगती है, इस प्रकार विभवान्तर तथा धारा के अनुपात को उसका वैद्युत प्रतिरोध कहते हैं, वैद्युत प्रतिरोध को R से प्रदर्शित करते हैं,

$$R = \frac{\text{विभवान्तर } (V)}{\text{धारा } (i)}$$

$$\text{मात्रक} = \frac{\text{वोल्ट } (V)}{\text{एम्पियर } (A)} \text{ या ओम } (\Omega)$$

2. वैद्युत चालकता – वैद्युत प्रतिरोध के व्युत्क्रम को वैद्युत चालकता कहते हैं, इसे C से प्रदर्शित करते हैं,

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

$$\text{मात्रक} - \frac{\text{एम्पियर}}{\text{वोल्ट}} = \frac{A}{V} = \text{ओम}^{-1} = \text{म्हो} = \text{Simens}$$

3. विशिष्ट प्रतिरोध :-
(Specific Resistance)

किसी वैद्युत अपघट्नी चालक का प्रतिरोध (R) उसकी लम्बाई (l) के समानुपाती तथा उसके अनुप्रस्थ परिच्छेद के क्षेत्रफल (A) के व्युत्क्रमानुपाती होता है,

$$R \propto l \quad \text{.....(i)}$$

तथा $$R \propto \frac{1}{A} \quad \text{.....(ii)}$$

समी० (i) व (ii) से-

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

या $$\boxed{R = \rho\left(\frac{l}{A}\right)}$$

जहाँ ρ एक स्थिरांक है जिसे विशिष्ट प्रतिरोध कहते हैं,

$$\boxed{\rho = R\left(\frac{A}{l}\right)}$$

मात्रक $= R \times \frac{A}{l}$

$= \text{ओम} \times \frac{\text{क्षेत्रफल}}{\text{लम्बाई}}$

$= \text{ओम} \times \frac{\text{मीटर} \times \text{मीटर}}{\text{मीटर}}$

$= \boxed{\text{ओम-मीटर}}$

4. विशिष्ट चालकता –
(Specific Conductance)

किसी पदार्थ के विशिष्ट प्रतिरोध के व्युत्क्रम को उस पदार्थ की विशिष्ट चालकता कहते हैं, इसे K (कप्पा) से प्रदर्शित करते हैं,

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

$$K = \frac{1}{R \cdot \frac{A}{l}} \qquad \left(\because \rho = R \cdot \frac{A}{l}\right)$$

या $$\boxed{K = c \times \frac{l}{A}} \qquad \left(\because c = \frac{1}{R}\right)$$

मात्रक :- $\Omega^{-1} \times \frac{\text{cm}}{\text{cm}^2} = \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ या cm^{-1}

5. सेल स्थिरांक (Cell Constant) :- किसी सेल के दो समान्तर इलेक्ट्रोडों के बीच की दूरी (l) तथा इलेक्ट्रोडों के अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल (A) का अनुपात (l/A) सेल स्थिरांक कहलाता है, इसे G से प्रदर्शित करते हैं,

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

मात्रक :- $G = \frac{cm}{cm \times cm}$

$$= cm^{-1}$$

6. मोलर चालकता या आण्विक चालकता :- (Molar conductivity)

किसी विलयन के एक निश्चित आयतन में उपस्थित वैद्युत अपघट्य पदार्थ के 1 मोल द्वारा उत्पन्न आयनों की चालकता शक्ति को मोलर चालकता कहते हैं, इसे Λ_m (लैम्डा) से प्रदर्शित करते हैं,

यदि वैद्युत अपघट्य के M मोल उपस्थित हैं = 1 लीटर विलयन में

तब वैद्युत अपघट्य के 1 मोल उपस्थित होंगे = $\frac{1}{M}$ लीटर विलयन में

$= \frac{1}{M} \times 1000$ मिली में

$= \frac{1000}{M}$ ml. में;

चूँकि विलयन के 1 मिली० आयतन की चालकता विशिष्ट चालकता (K) कहलाती है,

अतः

$$\Lambda_m = K \times \frac{1000}{M}$$

मात्रक :- $\Lambda_m = K \times \frac{1000}{M}$

$= Scm^{-1} \times \frac{cm^3}{mole}$ ($\because$ 1 घन सेमी० = 1000 ml.)

$= Scm^2\ mole^{-1}$

7. तुल्यांक चालकता :-

(Equivalent Conductivity) किसी विलयन के एक निश्चित आयतन में उपस्थित वैद्युत अपघट्य पदार्थ के 1 ग्राम तुल्यांक द्वारा उत्पन्न आयनों की चालकता शक्ति को तुल्यांक चालकता कहते हैं, इसे Λ_{eq} (लैम्डा) से प्रदर्शित करते हैं,

$$\Lambda_{equ} = K \times \frac{1000}{N}$$

मात्रक :- $\Lambda_{equ} = S\,cm^{-1} \times \frac{cm^3}{equ}$

$$\Lambda_{eq} = S\,cm^2\,equ^{-1}$$

प्रश्न :- एक वैद्युत अपघट्य के 0.5 N विलयन का प्रतिरोध 25 Ω पाया गया, यदि चालकता सेलों के इलेक्ट्रोडों के बीच की दूरी 1.6 cm और उनका क्षेत्रफल $3.2\ cm^2$ हो तो ज्ञात कीजिये –

(i) विलयन की वैद्युत चालकता
(ii) विशिष्ट चालकता
(iii) तुल्यांक चालकता

हल :- दिया है :-

नॉर्मलता $N = 0.5\ N$

प्रतिरोध $R = 25$ ओम

इलेक्ट्रोडों के बीच दूरी $l = 1.6$ cm

तथा क्षे० $A = 3.2\ cm^2$

(i) विलयन की वैद्युत चालकता $C = \frac{1}{R}$

$= \frac{1}{25}$

$= 0.04$ ओम$^{-1}$

(ii) विशिष्ट चालकता $K = C \times \frac{l}{A}$

$= 0.04 \times \frac{1.6}{3.2}$

$= \frac{4}{100} \times \frac{16}{32}$

$= 0.02$ ओम$^{-1}$ cm^{-1}

(iii) तुल्यांक चालकता $\Lambda_{eq} = K \times \frac{1000}{N}$

$= 0.02 \times \frac{1000}{0.5}$

$= \frac{2}{100} \times \frac{1000}{0.5}$

$= 2 \times \frac{10}{\frac{5}{10}}$

$= 2 \times \frac{10 \times 10}{5}$

$= 2 \times \frac{100}{5}$

$= 2 \times 20$

$= 40\ \Omega^{-1} cm^2$

कोलराउश का नियम :-

सान्द्रता के साथ चालकता तथा मोलर चालकता में परिवर्तन के विभिन्न प्रेक्षणों के आधार पर कोलराउश ने आयनों के स्वतन्त्र अभिगमन का नियम दिया, कोलराउश ने प्रेक्षित किया कि उभयनिष्ठ धनायन या ऋणायन वाले विभिन्न वैद्युत अपघट्यों के युग्मों के मोलर चालकता (Λ_m°) का अन्तर लगभग समान होता है, जैसे-

K^+ तथा Na^+ की मोलर चालकताओं में अन्तर 23.4 ओम$^{-1}$ cm^2 mol^{-1} है, तथा यह ऋणायनों पर निर्भर नहीं करता है,

$\Lambda_{m(KCl)}^\circ = 149.9$ $\quad$ $\Lambda_{m(KNO_3)}^\circ = 145.0$ $\quad$ $\Lambda_{m(KBr)}^\circ = 151.6$

$\Lambda_{m(NaCl)}^\circ = 126.5$ $\quad$ $\Lambda_{m(NaNO_3)}^\circ = 121.6$ $\quad$ $\Lambda_{m(NaBr)}^\circ = 128.2$

अन्तर $= 23.4$ $\quad$ अन्तर $= 23.4$

$\therefore \quad \lambda^\circ_{(K^+)} - \lambda^\circ_{(Na^+)} = 23.4$

जहाँ λ° = आयनिक चालकता

इसी प्रकार Cl^- तथा NO_3^- आयनों की मोलर चालकताओं के मध्य अन्तर 4.9 ओम$^{-1}$ cm^2 mol^{-1} होता है, तथा यह धनायनों पर निर्भर नहीं करता है,

$\Lambda_m^\circ (KCl) = 149.9$	$\Lambda_m^\circ (NaCl) = 126.5$	$\Lambda_m^\circ (LiCl) = 115.0$
$\Lambda_m^\circ (KNO_3) = 145.0$	$\Lambda_m^\circ (NaNO_3) = 121.6$	$\Lambda_m^\circ (LiNO_3) = 110.1$
अन्तर 4.9	अन्तर 4.9	अन्तर 4.9

अतः $\lambda^\circ_{(Cl^-)} - \lambda^\circ_{(NO_3^-)} = 4.9$

इस प्रकार प्रत्येक आयन का अनन्त तनुता पर मोलर चालकता में एक निश्चित योगदान होता है, फिर चाहे उससे कोई भी अन्य आयन जुड़ा हो, अतः कोलराउश के नियमानुसार -

"अनन्त तनुता पर विद्युत अपघट्य की आण्विक चालकता का मान उसके धनायनों व ऋणायनों की अनन्त तनुता पर आयन चालकताओं के योग के बराबर होता है," अर्थात्

$$\Lambda_m^\circ = \lambda^\circ_{cation} + \lambda^\circ_{anion}$$

उदाहरण:-

NaCl के लिये $\Lambda^\circ_{m(NaCl)} = \lambda^\circ_{(Na^+)} + \lambda^\circ_{(Cl^-)}$

KNO_3 के लिये $\Lambda^\circ_{m(KNO_3)} = \lambda^\circ_{(K^+)} + \lambda^\circ_{(NO_3^-)}$

कोलराउश नियम के अनुप्रयोग :-

इस नियम के अनुप्रयोग निम्न हैं-

1.) दुर्बल वैद्युत अपघट्यों की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता की गणना :-

यदि ऐसीटिक अम्ल (दुर्बल वैद्युत अपघट्य) की अनन्त तनुता पर आण्विक (मोलर) चालकता ज्ञात करना है तो इसे प्रबल वैद्युत अपघट्यों जैसे NaCl, HCl एवं CH_3COONa की सहायता से ज्ञात किया जा सकता है,

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

कोलराउश नियम से,

$$\Lambda^\circ_{m(CH_3COOH)} = \lambda^\circ_{(CH_3COO^-)} + \lambda^\circ_{(H^+)} \quad \text{.....(1)}$$

समीकरण (1) में $\lambda^\circ_{Na^+}$ तथा $\lambda^\circ_{Cl^-}$ को जोड़ने व घटाने पर-

$$\Lambda^\circ_{m(CH_3COOH)} = \lambda^\circ_{CH_3COO^-} + \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{Na^+} - \lambda^\circ_{Na^+} + \lambda^\circ_{Cl^-} - \lambda^\circ_{Cl^-}$$

$$\Lambda^\circ_{m\,(CH_3COOH)} = \left(\lambda^\circ_{CH_3COO^-} + \lambda^\circ_{Na^+}\right) + \left(\lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{Cl^-}\right) - \lambda^\circ_{Na^+} - \lambda^\circ_{Cl^-}$$

$$\Lambda^\circ_{m\,(CH_3COOH)} = \Lambda^\circ_{m\,(CH_3COONa)} + \Lambda^\circ_{m\,(HCl)} - \left(\lambda^\circ_{Na^+} + \lambda^\circ_{Cl^-}\right)$$

$$\boxed{\Lambda^\circ_{m\,(CH_3COOH)} = \Lambda^\circ_{m\,(CH_3COONa)} + \Lambda^\circ_{m\,(HCl)} - \Lambda^\circ_{m\,(NaCl)}}$$

उपर्युक्त समीकरण की सहायता से CH_3COOH की आण्विक चालकता ज्ञात कर सकते हैं।

2- दुर्बल विद्युत अपघट्यों के वियोजन की मात्रा को गणना :-

किसी दुर्बल विद्युत अपघट्य की मोलर चालकता इसके वियोजन की मात्रा पर निर्भर करती है, वियोजन की मात्रा उच्च होने पर मोलर चालकता भी अधिक होगी, तनुता बढ़ाने पर चालकता में वृद्धि होती है, तथा अनन्त तनुता पर विद्युत अपघट्य पूर्णतया वियोजित हो जाता है, अर्थात

$\Lambda = \Lambda^\circ$ जब $c = 0$

अतः यदि Λ^c_m = किसी सान्द्रता पर विलयन की मोलर चालकता

तथा Λ°_m = अनन्त तनुता पर विलयन की मोलर चालकता

हो तब किसी सान्द्रता पर वियोजन की मात्रा होगी –

$$\alpha = \frac{\Lambda^c_m}{\Lambda^\circ_m}$$

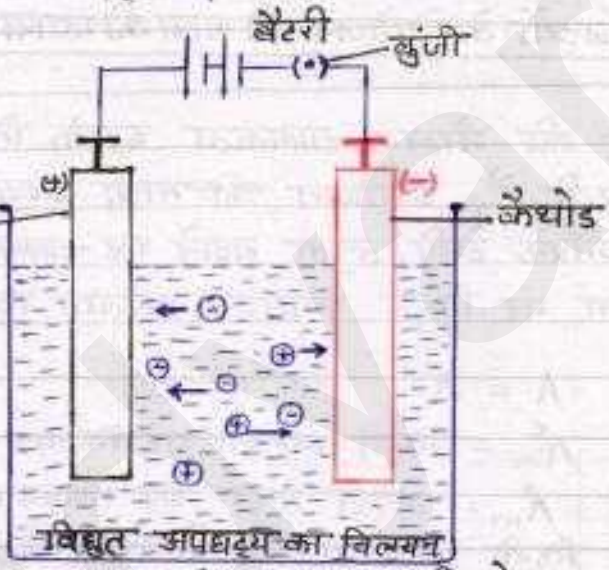
अतः किसी सान्द्रता पर मोलर चालकता (Λ^c_m) का मापन, वियोजन की मात्रा (α) की गणना करने में सहायता करता है, जब Λ°_m ज्ञात हो.

वैद्युत अपघटन :-

(Electrolysis) वैद्युत अपघटन वह प्रक्रिया है जिसमें किसी रासायनिक यौगिक के गलित अवस्था में विद्युत धारा प्रवाहित करने पर उसके रासायनिक बन्धों को तोड़ा जाता है अथवा रासायनिक परिवर्तन प्राप्त होता है,

वैद्युत अपघटनीय सेल :-

(Electrolytic cell) वैद्युत अपघटनीय सेल वह युक्ति है, जिस पर वैद्युत अपघटन के माध्यम से वैद्युत ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित करते हैं,



विद्युत अपघटनी सेल

क्रियाविधि :-

वैद्युत अपघटन की प्रक्रिया की व्याख्या आयनन सिद्धान्त के आधार पर की जा सकती है, वैद्युत अपघट्य में धनायन तथा ऋणायन होते हैं जो अनियमित रूप से गति करते हैं, परन्तु वैद्युत धारा प्रवाहित करने से इनकी गति नियमित हो जाती है, जिससे धनायन कैथोड की ओर तथा ऋणायन एनोड की ओर गति करते हैं,

(i) धनायन कैथोड से e^- ग्रहण करते हैं, और कैथोड पर अपचायित हो जाते हैं,

(ii) ऋणायन एनोड को e^- स्थानान्तरित करते हैं और एनोड पर ऑक्सीकृत हो जाते हैं,

(iii) आयनों के उदासीन होने की प्रक्रिया को प्राथमिक परिवर्तन कहते हैं,

(iv) जब उदासीन उत्पाद पुनः क्रिया कर अंतिम उत्पाद बनाता है,

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

कैथोड पर - $Na^+ + e^- \longrightarrow Na$ (अपचयन प्राथमिक परिवर्तन)

एनोड पर- $Cl^- + e^- \longrightarrow Cl$ (ऑक्सीकरण प्राथमिक परिवर्तन)

$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$ (द्वितीयक परिवर्तन)

फैराडे के वैद्युत अपघटन के नियम :-

फैराडे ने वैद्युत अपघटन सम्बन्धी दो नियम प्रस्तुत किए जो निम्नवत हैं;-

प्रथम नियम :- फैराडे के प्रथम नियम के अनुसार- "वैद्युत अपघटन की क्रिया में किसी इलेक्ट्रोड पर मुक्त पदार्थ की मात्रा, वैद्युत अपघट्य में प्रवाहित सम्पूर्ण आवेश के समानुपाती होता है."

$$m \propto q$$

$$m \propto it \quad (\because q = i \times t)$$

$$\boxed{m = Zit}$$

जहाँ Z = नियतांक (वैद्युत रासायनिक तुल्यांक)

यदि i = 1 एम्पियर तथा t = 1 सेकेण्ड तब

$$m = Z \times 1 \times 1$$

$$\boxed{m = Z}$$

अतः "किसी पदार्थ का इलेक्ट्रोड पर मुक्त द्रव्यमान, जबकि एक एम्पियर धारा एक सेकेण्ड तक प्रवाहित की जाए पदार्थ का वैद्युत रासायनिक तुल्यांक कहलाता है".

द्वितीय नियम :- फैराडे के द्वितीय नियम के अनुसार- "विभिन्न वैद्युत अपघट्यों में समान समय में समान वैद्युत धारा प्रवाहित करने पर मुक्त हुए पदार्थों के द्रव्यमान उनके तुल्यांकी भारों के समानुपाती होती है,

$$m_1 \propto E_1$$

$$m_2 \propto E_2$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

जहाँ m_1 = पहले विद्युत अपघट्य द्वारा इलेक्ट्रोड पर मुक्त धातुओं की मात्रा, E_1 = उस धातु का तुल्यांकी भार, m_2 = दूसरे विद्युत अपघट्य द्वारा इलेक्ट्रोड पर धातु की मुक्त मात्रा.

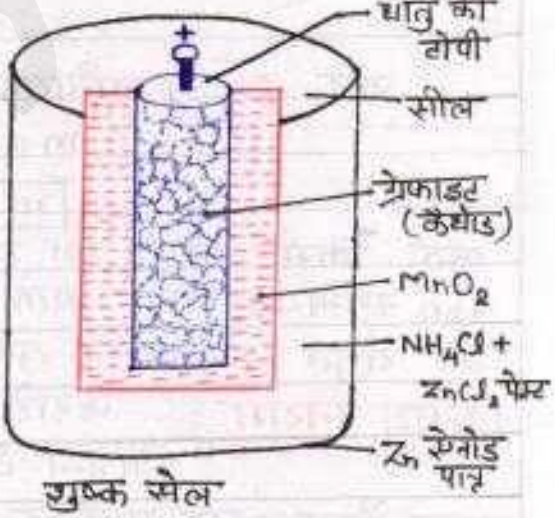
व्यापारिक सेल :-
(Commercial Cell) व्यापारिक सेल या बैटरी दो प्रकार के होते हैं,

(i) प्राथमिक सेल (ii) द्वितीयक सेल

प्राथमिक सेल :- प्राथमिक सेल उन सेलों को कहा जाता है जिनमें सेल अभिक्रिया केवल एक ही दिशा में सम्पन्न होती है, तथा किसी वाह्य ऊर्जा स्रोत से उसे उत्क्रमित करना सम्भव नहीं होता है, अतः इस प्रकार के सेलों को पुनः आवेशित नहीं किया जा सकता है।

उदाहरण :- शुष्क सेल, मर्करी सेल, डेनियल सेल

शुष्क सेल (Dry Cell) :- इस सेल का आविष्कार लैक्लांशे ने किया था, अतः इसे लैक्लांशे सेल भी कहते हैं, शुष्क सेल में जिंक धातु का बना एक पात्र होता है, जो ऐनोड का कार्य करता है, तथा इसके मध्य MnO_2 चूर्ण से घिरी ग्रेफाइट छड़ कैथोड का कार्य करती है, Zn पात्र की दीवारों के मध्य $NH_4Cl + ZnCl_2$ का नम पेस्ट भरा होता है, सेल के चारों ओर की दीवारों को विद्युतरोधी करने के लिये मोटे कागज का आवरण चढ़ा कर सेल के ऊपरी सिरे को मोम से सील कर दिया जाता है,



शुष्क सेल

सेल को विद्युत परिपथ से जोड़ने पर, Zn इलेक्ट्रॉन त्यागकर Zn^{2+} आयनों में परिवर्तित हो जाता है, ये इलेक्ट्रॉन वाह्य परिपथ से होते हुए कैथोड द्वारा ग्रहण होते हैं, कैथोड पर NH_4^+ आयन इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर उदासीन होते हैं, तथा यहाँ पर Mn_2O_3 का भी अपचयन होता है,

सेल में होने वाली अभिक्रिया निम्नवत है,

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq.)} + 2e^-$$ (ऐनोड पर ऑक्सीकरण)

$$2NH_4^+ + 2MnO_2 + 2e^- \longrightarrow Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O$$ (कैथोड पर अपचयन)

इस प्रकार बनी NH_3 गैस, Zn^{2+} आयनों द्वारा अवशोषित होकर संकर आयन $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ बना देती है,

द्वितीयक सेल (संचायक बैटरियाँ) :-

जिन सेलों को एक वाह्य स्रोत से वैद्युत धारा प्रवाहित कर पुनः आवेशित करना सम्भव होता है, उन्हें द्वितीयक सेल कहते हैं, ये विद्युत ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा के रूप में संचय करने में सक्षम होते हैं, इसलिए इन्हें संचायक सेल कहते हैं, इनमें क्रियाकारकों से उत्पाद बनने पर विद्युत ऊर्जा प्राप्त होती है,

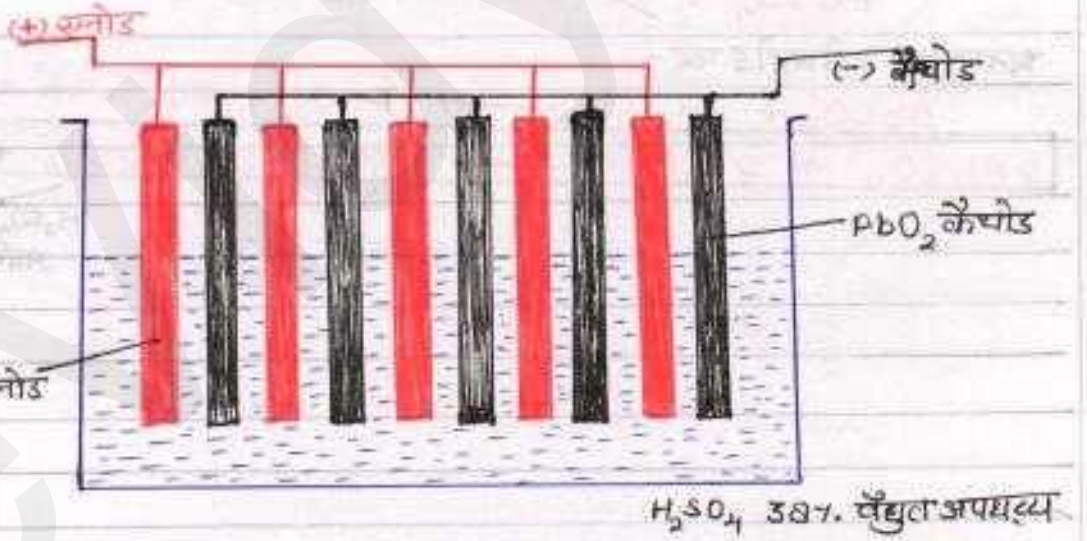
उदाहरण :- लेड संचायक सेल, निकिल कैडमियम सेल आदि

लेड संचायक सेल :-

इस सेल में एनोड सूक्ष्म स्पंजी लेड से पेंक की गयी लेड की एक जाली का बना होता है, जबकि कैथोड PbO_2 (लेड ऑक्साइड) की पर्तयुक्त लेड की जाली का बना होता है, वैद्युत अपघट्य के रूप में H_2SO_4 के तनु विलयन का प्रयोग किया जाता है, इसका विशिष्ट घनत्व 1.3 gm/cm³ होता है, तथा इस सेल को निम्न प्रकार प्रदर्शित करते हैं,

$$Pb \mid PbSO_4 \mid H_2SO_4 \mid PbO_2 \mid Pb$$

एनोड 38% विलयन कैथोड



इस सेल में एनोड तथा कैथोड प्लेटें एकान्तर क्रम में व्यवस्थित होते हैं, एनोड तथा कैथोड इलेक्ट्रोड को H_2SO_4 के 38% विलयन में एक कुचालक पात्र में डुबोकर रखा जाता है, एनोड तथा कैथोड प्लेटें पृथक रूप से एक दूसरे से जोड़ दी जाती है, जिससे इनके पृष्ठीय क्षेत्रफल में वृद्धि होती है, और बैटरी की उत्पादन क्षमता बढ़ती है, इस सेल में होने वाली अभिक्रिया निम्नवत है:-

ऐनोड पर-

$$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$$

कैथोड पर-

$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

$$\boxed{Pb + PbO_2 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O}$$

निरावेशित सेल का पुनः आवेशन :
या (चार्जिंग क्रियाविधि)

संचायक सेल में जब क्रियाकारक पूर्ण रूप से उत्पाद में परिवर्तित हो जाते हैं तो विद्युत ऊर्जा प्राप्त होनी बन्द हो जाती है, तो सेल डिस्चार्ज (निरावेशित) हो जाती है, निरावेशित संचायक सेल को किसी वाह्य स्रोत से विद्युत धारा प्रवाहित कर पुनः आवेशित किया जा सकता है, जिससे उत्पाद पुनः क्रियाकारकों में परिवर्तित हो जाते हैं तथा सेल पुनः आवेशित हो जाती है, जिससे H_2SO_4 का विशिष्ट घनत्व पुनः 1.3 gm/cm³ पहुँच जाता है,

ऋणात्मक इलेक्ट्रोड पर-

$$PbSO_4 + 2e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$$

धनात्मक इलेक्ट्रोड पर-

$$PbSO_4 + 2H_2O \longrightarrow PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$$

$$\boxed{2PbSO_4 + 2H_2O \longrightarrow Pb + PbO_2 + 2SO_4^{2-} + 4H^+}$$

इलेक्ट्रोड की पुनः प्राप्ति

H_2SO_4 की पुनः प्राप्ति