

रसायन विज्ञान

अध्याय-3: वैद्युतरसायन



कोलराउश का नियम

इस नियम के अनुसार, किसी विद्युत अपघट्य की अनंत तनुता पर विलयन की तुल्यांकी चालकता का मान (Λ_m^∞) विद्युत अपघट्य के धनायनों तथा ऋणायनों की अनंत तनुता पर मोलर चालकताओं (Λ_m^+ , Λ_m^-) के योग के बराबर होता है इसे कोलराउश का नियम कहते हैं।

$$\text{अर्थात् } \Lambda_m = \Lambda_m^+ + \Lambda_m^-$$

$$\text{या } \Lambda_m = \frac{1}{n^+} \Lambda_m^+ + \frac{1}{n^-} \Lambda_m^-$$

जहां n^+ , n^- आवेशों की संख्या है।

कोलराउश नियम के उदाहरण

- HCl के लिए $\Lambda_m = \lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}$
- NaCl के लिए $\Lambda_m = \lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}$
- KNO₃ के लिए $\Lambda_m = \lambda_{K^+} + \lambda_{NO_3^-}$
- CH₃COOH के लिए $\Lambda_m = \lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-}$

कोलराउश नियम के अनुप्रयोग

1. दुर्बल विद्युत अपघट्य की अनंत तनुता पर मोलर चालकता ज्ञात करने में।
2. दुर्बल विद्युत अपघट्य की वियोजन की मात्रा ज्ञात करने में।
3. दुर्बल विद्युत अपघटन के वियोजन स्थिरांक ज्ञात करने में।

1. मोलर चालकता ज्ञात करना

कोलराउश के नियम से दुर्बल विद्युत अपघट्य की अनंत तनुता पर मोलर चालकता का मान ज्ञात कर सकते हैं। जैसे -

एसिटिक अम्ल (CH₃COOH) के लिए मोलर चालकता की गणना :-

कोलराउश नियम के अनुसार

$$\Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_{H^+}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty$$

अतः इन सभी की कुछ प्रबल विद्युत अपघट्य पर मोलर चालकता

NaCl, HCl तथा CH₃COONa के लिए

$$\Lambda_{m}^{\infty}(\text{CH}_3\text{COONa}) = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\infty} + \lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} \quad (1)$$

$$\Lambda_{m}^{\infty}(\text{HCl}) = \lambda_{\text{H}^+}^{\infty} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\infty} \quad (2)$$

$$\Lambda_{m}^{\infty}(\text{NaCl}) = \lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\infty} \quad (3)$$

(1) + (2) - (3) करने पर

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\infty} + \lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} + \lambda_{\text{H}^+}^{\infty} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\infty} - \lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\infty}$$

$$\text{अतः } \Lambda_{m}^{\infty}(\text{H}^+) + \Lambda_{m}^{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

$$\text{या } \Lambda_{m}^{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$\text{अब } \Lambda_{m}^{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_{m}^{\infty}(\text{NaCl}) + \Lambda_{m}^{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Lambda_{m}^{\infty}(\text{HCl})$$

2. वियोजन की मात्रा ज्ञात करना

किसी सांद्रता पर वियोजन की मात्रा α हो तो

$$\alpha = \frac{\Lambda_m^c}{\Lambda_m^{\infty}}$$

जहाँ $\Lambda_m^c = c$ सांद्रता पर मोलर चालकता

Λ_m^{∞} = अनंत तनुता पर मोलर चालकता

3. वियोजन स्थिरांक ज्ञात करना

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

जहाँ c = सांद्रता

α = वियोजन की मात्रा है

विद्युत अपघट्य

वह पदार्थ जिनको जल में घुलने पर वह धन्नो राइनों में भी उचित हो जाते हैं अर्थात् वह पदार्थ जो गणित तथा जल व्यवस्था में विद्युत धारा का संचालन करते हैं उन्हें विद्युत अपघट्य कहते हैं। सभी विद्युत अपघट्य विलयन में समान मात्रा में आयनीकृत नहीं होते हैं। इसी आधार पर विद्युत अपघट्य को दो भागों में वर्गीकृत किया गया है।

- दुर्बल विद्युत अपघट्य
- प्रबल विद्युत अपघट्य

1. **दुर्बल विद्युत अपघट्य :-** वह विद्युत अपघट्य जो विलयन में पूर्णतः आयनीकृत नहीं होते हैं। अर्थात् जिन विद्युत अपघट्यों को जल में घोलने पर वह अपने धन या ऋण आयनों में पूर्ण रूप से नहीं टूटते हैं। एवं इनमें विद्युत संचालन का गुण कम पाया जाता है तो इस प्रकार के विद्युत अपघट्य को दुर्बल विद्युत अपघटन कहते हैं। दुर्बल विद्युत अपघट्य की आयनन की मात्रा को आयनन मात्रा या वियोजन की मात्रा कहते हैं।

दुर्बल विद्युत अपघट्य की वियोजन मात्रा

दुर्बल विद्युत अपघट्य की मोलर चालकता उसकी वियोजन की मात्रा पर निर्भर करती है। अर्थात् विलयन में आयनित विद्युत अपघट्य के अणुओं की कुल संख्या का अंश विलयन की आयनन की मात्रा या वियोजन की मात्रा कहलाती है। वियोजन की मात्रा को α से प्रदर्शित करते हैं। तो

$$\alpha = \frac{\Lambda_m^c}{\Lambda_m^\infty}$$

जहां $\Lambda_m^c = c$ सांद्रता पर मोलर चालकता

$\Lambda_m^\infty =$ अनंत तनुता पर मोलर चालकता है।

दुर्बल विद्युत अपघट्य की तनुता बढ़ाने पर इनकी वियोजन की मात्रा बढ़ जाती है।

दुर्बल विद्युत अपघट्य के उदाहरण

- **दुर्बल अम्ल :-** एसिटिक अम्ल (CH_3COOH), कार्बनिक अम्ल, बोरिक अम्ल (H_3BO_3)
- **दुर्बल क्षार :-** अमोनियम हाइड्रोक्साइड (NH_4OH)
- **अन्य :-** HCN , HgCl_2 , ZnCl_2 आदि।

2. **प्रबल विद्युत अपघट्य :-** वह विद्युत अपघट्य, जो विलयन में पूर्णतः अपने आयनों में वियोजित हो जाते हैं। उन्हें प्रबल विद्युत अपघट्य कहते हैं। प्रबल विद्युत अपघट्यों को जल में घोलने पर यह पूर्ण रूप से धन या ऋण आयनों में आयनीकृत हो जाते हैं। जिस कारण इनमें विद्युत धारा का संचालन तीव्रता से होता है।

प्रबल विद्युत अपघट्य के उदाहरण

- सोडियम क्लोराइड NaCl
- पोटेशियम क्लोराइड KCl
- सोडियम हाइड्रोक्साइड NaOH
- अमोनियम क्लोराइड NH_4Cl
- NH_4NO_3 , CH_3COONa आदि प्रबल विद्युत अपघट्य के उदाहरण हैं।

विद्युत अनापघट्य

वह पदार्थ जो विलयन में आयनीकृत नहीं होते हैं। उन्हें विद्युत अनापघट्य कहते हैं। यह जल में घोलने पर धन या ऋण आयनों में वियोजित नहीं होते हैं। जिस कारण विद्युत अनापघट्य में विद्युत का संचालन नहीं होता है।

उदाहरण

चीनी, ग्लूकोस, यूरिया, एथिल ऐल्कोहॉल आदि विद्युत अनापघट्य के उदाहरण हैं।

संक्षारण

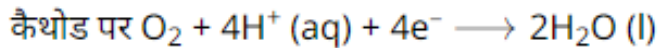
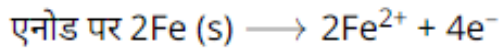
जब धातुओं को वायुमंडल के संपर्क में रखा जाता है तो वायुमंडल में उपस्थित गैसों तथा नमी की उपस्थिति से धातु धीरे-धीरे नष्ट होने लगती है। इस प्रक्रिया को संक्षारण कहते हैं। संक्षारण की प्रक्रिया में धातु वायुमंडलीय गैसों से क्रिया करके ऑक्साइड, कार्बोनेट, सल्फाइड आदि यौगिक का निर्माण करती है जिसके कारण धातु का क्षय होने लगता है।

संक्षारण के उदाहरण

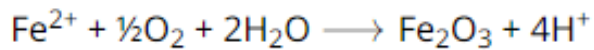
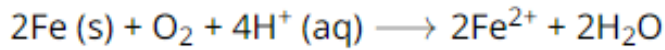
- चांदी की चमक का कम हो जाना
- तांबे की छड़ पर हरी परत का बन जाना
- लोहे पर जंग लगना
- लेड का अपना संरचना खो देना

संक्षारण की क्रियाविधि

संक्षारण की क्रियाविधि की व्याख्या करने के लिए अनेकों सिद्धांत हैं लेकिन इन सब में से विद्युत रासायनिक सिद्धांत को अधिक महत्ता दी गई है। विद्युत रासायनिक सिद्धांत के अनुसार, संक्षारण मूल रूप से एक विद्युत रासायनिक प्रक्रम है यह मुख्य रूप से धातुओं के पृष्ठ पर संपन्न होती है। लोहे पर जंग लगना भी एक विद्युत रासायनिक अभिक्रिया है इस क्रिया में निम्न अभिक्रिया संपन्न होती है।



अतः संपूर्ण सेल पर क्रिया



अतः इस प्रकार लोहे पर जंग लगती है।

संक्षारण के प्रकार

संक्षारण की प्रक्रिया निम्नलिखित चार प्रकार से होती है।

- गैल्वनिक संक्षारण
- विदरिका का संक्षारण
- मृदा संक्षारण
- सूक्ष्म जैविक संक्षारण

संक्षारण को प्रभावित करने वाले कारक

1. **धातु की क्रियाशीलता** :- जिस धातु की क्रियाशीलता अधिक होती है उसकी कम क्रियाशीलता की धातु से संक्षारण होने की संभावना अधिक होती है।
2. **अशुद्धियों की उपस्थिति** :- शुद्ध धातुओं में अशुद्धियों के मिलाने से उसमें संक्षारण की दर बढ़ जाती है।
3. **विद्युत अपघट्य की उपस्थिति** :- विद्युत अपघट्य की उपस्थिति में संक्षारण की दर में वृद्धि हो जाती है। यह शुद्ध जल की अपेक्षा समुद्री जल में अधिक तीव्रता से होता है क्योंकि समुद्री जल में विद्युत अपघट्य की मात्रा अधिक होती है।
4. **वायु की नमी की उपस्थिति** :- संक्षारण की प्रक्रिया वायु तथा नमी की उपस्थिति में अधिक तीव्रता से होती है क्योंकि वायु में कार्बन डाई ऑक्साइड, सल्फर डाईऑक्साइड उपस्थित होते हैं।

संक्षारण को रोकने के उपाय

- धातु की सतह पर पेंट, वर्निश की पतली परत चढ़ाकर।
- मशीन के पुर्जों पर तेल अथवा ग्रीस के लगाने से उनमें जंग नहीं लगती है।
- विद्युत लेपन द्वारा लोहे की सतह पर निकिल, काँपर की परत चढ़ाकर।
- गैल्वनीकरण विधि द्वारा।
- जंगरोधी विलयनों का उपयोग करके।
- कैथोडिक रक्षण द्वारा

प्राथमिक सेल (बैटरी)

वह सेल जिनमें रसायनिक अभिक्रिया केवल एक बार ही होती है अर्थात् इन सेलों को पुनः आवेशित नहीं किया जा सकता है प्राथमिक सेल या प्राथमिक बैटरियां कहते हैं। प्राथमिक सेलों का एक बार प्रयोग करने के बाद यह अनुप्रयोग या मृत्यु हो जाते हैं। जिस कारण इन्हें पुनः चार्ज नहीं किया जा सकता है।

उदाहरण

शुष्क सेल, मरकरी सेल तथा डेनियल सेल आदि प्राथमिक सेल के उदाहरण हैं।

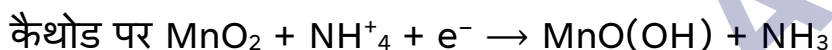
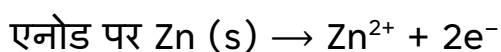
1. शुष्क सेल :- यह सेल सामान्य रूप से घड़ियों, टॉर्च, वायरलेस माउस, की-बोर्ड आदि में प्रयोग किए जाते हैं।

इस सेल में जिंक धातु का एक पात्र होता है जो एनोड के रूप में प्रयुक्त होता है। तथा इसमें ग्रेफाइट की एक छड़ होती है जो चारों ओर से मैग्नीज डाइऑक्साइड की चूर्ण से गिरी होती है। यह ग्रेफाइट की छड़ कैथोड का कार्य करती है। कैथोड के मध्य का स्थान NH_4Cl एवं ZnCl_2 के नम पेस्ट से भरा रहता है।

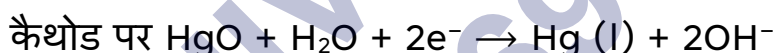
चित्र से स्पष्ट है।



इस सेल के कैथोड एवं एनोड पर निम्न अभिक्रियाएं संपन्न होती हैं।



2. **मरकरी सेल :-** मरकरी सेल एक विशेष प्रकार का शुष्क सेल ही है मरकरी सेल का उपयोग श्रवण यंत्र, घड़ियों, केमरो आदि विद्युत की कम मात्रा वाले यंत्रों में किया जाता है। इस सेल में जिंक एनोड तथा ग्रेफाइट कैथोड का कार्य करते हैं। इनके मध्य HgO तथा पोटेशियम हाइड्रोक्साइड KOH का पेस्ट विद्युत अपघट्य के रूप में प्रयोग में लाया जाता है। मरकरी सेल की अभिक्रियाएं निम्न प्रकार से हैं।



द्वितीयक सेल

वह सेल जिनको विद्युत धारा के प्रवाह द्वारा पुनः आवेशित किया जा सकता है उन्हें द्वितीयक सेल कहते हैं। इन सेलों को एक बार डिस्चार्ज होने के बाद दोबारा चार्ज करके पुनः प्रयोग में लाया जा सकता है।

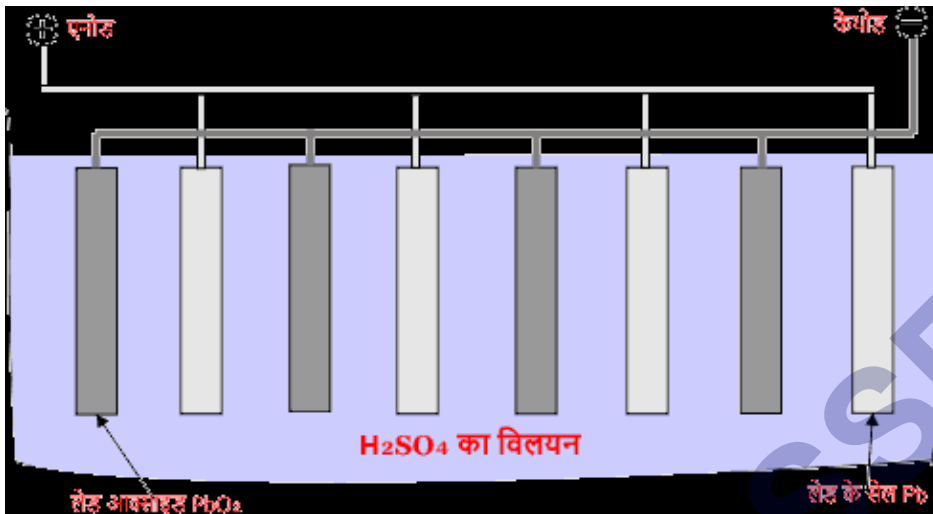
उदाहरण

मोबाइल की बैटरी, इन्वर्टर की बैटरी, चार्जर लाइट आदि द्वितीयक सेल के उदाहरण हैं।

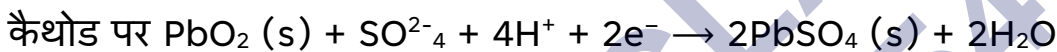
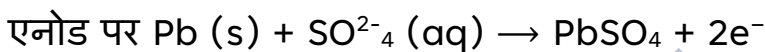
सीसा संचायक सेल

इस प्रकार की बैटरियों का प्रयोग वाहनों, इन्वर्टर, सोलर सेल की बैटरी आदि में किया जाता है। इनमें कई सारे सीसा संचायक सेल श्रेणी क्रम में जोड़े होते हैं। सीसा संचायक सेल में लेड (Pb)

एनोड का कार्य करती है तथा लेड ऑक्साइड (PbO₂) कैथोड के रूप में प्रयुक्त की जाती है। इनमें सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल (H₂SO₄) विद्युत अपघट्य भारानुसार प्रयोग किया जाता है।



जब इस सेल को प्रयोग में लिया जाता है तो निम्न अभिक्रिया संपन्न होती हैं।



अतः एनोड तथा कैथोड को मिलाकर संपूर्ण सेल पर अभिक्रिया



जब बैटरी को आवेशित अर्थात् चार्ज किया जाता है तो यह सारी अभिक्रियाएं विपरीत हो जाती हैं।

एनोड, कैथोड आपस में बदल जाते हैं।

विद्युत रासायनिक श्रेणी

विभिन्न तत्वों को मानक अपचयन इलेक्ट्रोड को बढ़ते हुए क्रम में रखने पर जो श्रेणी प्राप्त होती है। उसे विद्युत रासायनिक श्रेणी कहते हैं।

विद्युत रासायनिक श्रेणी में तत्वों का क्रम कुछ इस प्रकार होता है।

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, H₂, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu, I₂, O₂, Fe, Hg, Ag, Cl₂, Mn, F₂

विद्युत रासायनिक श्रेणी की विशेषताएं

- श्रेणी में नीचे से ऊपर की ओर जाने पर ऑक्सीकृत की दर में वृद्धि होती है।
- श्रेणी में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर अपचयन क्षमता में कमी होती है।
- श्रेणी में हाइड्रोजन से ऊपर वाले तत्व दुर्बल अपचायक है जबकि हाइड्रोजन नीचे वाले तत्व हाइड्रोजन की तुलना में प्रबल अपचायक है।

- श्रेणी में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर इलेक्ट्रॉन को ग्रहण करने की प्रवृत्ति में वृद्धि होती है।

विद्युत रासायनिक श्रेणी के अनुप्रयोग

1. जिस धातु में ऑक्सीकृत की प्रवृत्ति जितनी अधिक होगी। उसकी क्रियाशीलता उतनी ही अधिक होगी। अतः विद्युत रासायनिक श्रेणी में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर धातुओं की क्रियाशीलता कम होती है।
2. विद्युत रासायनिक श्रेणी में जिस धातु का स्थान ऊंचा होता है वह धातु अपने से नीचे स्थान की धातुओं को उनके लवण के विलयन से विस्थापित कर देती हैं।
3. विद्युत रासायनिक श्रेणी में धातुओं की धन विद्युती प्रवृत्ति ऊपर से नीचे की ओर घटती जाती है।
4. हाइड्रोजन के नीचे के सभी क्षीण (कमजोर) तत्व धन विद्युती गुण प्रदर्शित करते हैं।
5. विद्युत रासायनिक श्रेणी में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर धातुओं की अपचायक क्षमता घटती जाती है।
6. जो धातु श्रेणी में हाइड्रोजन से ऊपर है वह तनु अम्लों के साथ हाइड्रोजन गैस मुक्त कर देती हैं।
7. इस श्रेणी में जो अधातु जितनी नीचे होती है उसकी क्रियाशीलता उतनी ही अधिक होती है।

विद्युत रासायनिक श्रेणी के उपयोग

1. विद्युत रासायनिक श्रेणी की सहायता से धातुओं की क्रियाशीलता ज्ञात की जा सकती है।
2. इस श्रेणी की सहायता से धातुओं की अपचायक क्षमता की तुलना की जा सकती है।
3. इस श्रेणी की सहायता से धातुओं की ऑक्सीकृत प्रवृत्ति ज्ञात कर सकते हैं।

विद्युत रासायनिक श्रेणी के गुण

- वह धातुएं जो हाइड्रोजन से दुर्बल अपचायक हैं उनका मानक इलेक्ट्रोड विभव धनात्मक होता है।
- वह धातुएं जो हाइड्रोजन से प्रबल अपचायक हैं उनका मानक इलेक्ट्रोड विभव ऋणात्मक होता है।
- जिन धातुओं की इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति अधिक होती है उनका मानक अपचयन विभव धनात्मक होता है।
- श्रेणी में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर इलेक्ट्रॉन त्यागने का गुण कम होता जाता है।

Note -

विद्युत रासायनिक श्रेणी में बहुत सी धातुएं तथा अधातुएं हैं सभी का मानक इलेक्ट्रोड विभव याद करना काफी मुश्किल है। तो हम कुछ महत्वपूर्ण तत्वों की मानक इलेक्ट्रोड विभव बता देते हैं। अगर आप इनके मान याद कर लेंगे तो लगभग विद्युत रासायनिक श्रेणी से संबंधित सभी सवाल कर पाएंगे। क्योंकि ज्यादातर सवालों में यही तत्व प्रयोग किए जाते हैं।

$$\text{Zn} = - 0.76$$

$$\text{Al} = - 1.66$$

$$\text{Cu} = + 0.34$$

$$\text{Mg} = - 2.37$$

$$\text{Ag} = + 0.80$$

$$\text{Fe}^{2+} = - 0.44$$

$$\text{Fe}^{3+} = - 0.77$$

चालकता

प्रतिरोध के व्युत्क्रम को चालकता कहते हैं।

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

इसका मात्रक प्रति ओम होता है।

मोलर चालकता

किसी विद्युत अपघट्य के 1 ग्राम अणु को घोलने पर प्राप्त विलयन की चालकता को उस विलयन की मोलर चालकता कहते हैं। इसे आणविक चालकता भी कहते हैं। इसे λ_m से प्रदर्शित करते हैं।

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

जहां κ = विशिष्ट चालकता है।

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

जहां M विलयन की मोलरता है।

मोलर चालकता का मात्रक (इकाई) सेंमी/ओम-मोल होता है।

तुल्यांकी चालकता

किसी विद्युत अपघट्य के 1 ग्राम तुल्यांक को घोलने पर प्राप्त विलयन की चालकता को तुल्यांकी चालकता कहते हैं

इसे Λ_{eq} से प्रदर्शित करते हैं।

$$\Lambda_{eq} = \kappa \times V$$

जहां V = विलयन का आयतन मिली (mL) में है तो

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa \times 1000}{N}$$

जहां κ = विशिष्ट चालकता

N = विलयन की नॉर्मलता है।

तुल्यांकी चालकता का मात्रक सेंमी/ओम-तुल्यांक होता है।

विशिष्ट चालकता

जब किसी विद्युत अपघट्य के विलयन में किन्हीं इलेक्ट्रॉडों की सहायता से विद्युत धारा का प्रवाह किया जाता है तो चालक का प्रतिरोध, उन इलेक्ट्रॉडों के बीच की दूरी के अनुक्रमानुपाती होता है। एवं उनके क्षेत्रफल के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

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

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

जहां ρ = विशिष्ट प्रतिरोध है।

अतः विशिष्ट प्रतिरोध के व्युत्क्रम को विशिष्ट चालकता कहते हैं। इसे κ (कप्पा) से प्रदर्शित करते हैं। तो

$$R \propto \frac{1}{\rho}$$

$$\text{तथा } \kappa = C \times \frac{l}{A}$$

जहां C = चालकता है।

विशिष्ट चालकता का मात्रक ओम⁻¹-सेंमी⁻¹ होता है।

मोलर चालकता तथा विशिष्ट चालकता में संबंध

$$\lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{\text{विलयन की मोलरता}}$$

जहाँ λ_m = मोलर चालकता

κ = विशिष्ट चालकता है।

मोलर चालकता तथा तुल्यांकी चालकता में संबंध

$$\lambda_m = \frac{\text{अणुभार}}{\text{तुल्यांकी भार}} \times \Lambda_{eq}$$

जहाँ λ_m = मोलर चालकता

Λ_{eq} = तुल्यांकी चालकता है।

विद्युत अपघटन

वह प्रक्रिया जिसमें किसी विद्युत अपघट्य पर विद्युत धारा प्रवाहित करने पर वह अपघटित हो जाता है उसे विद्युत अपघटन कहते हैं।

फैराडे के विद्युत अपघटन के नियम

वैज्ञानिक माइकल फैराडे के विद्युत अपघटन से संबंधित दो नियमों का प्रतिपादन किया। जिसे फैराडे के विद्युत अपघटन नियम कहते हैं।

1. फैराडे का विद्युत अपघटन का प्रथम नियम

इस नियम के अनुसार, जब किसी विद्युत अपघट्य के विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित की जाती है तो इलेक्ट्रोडों पर मुक्त पदार्थ की मात्रा, विद्युत अपघटन में प्रवाहित विद्युत धारा की मात्रा के समानुपाती होती है। यह फैराडे का पेड़ विद्युत अपघटन का प्रथम नियम है यदि मुक्त पदार्थ की मात्रा W तथा धारा की मात्रा Q हो तो

$$W \propto Q$$

$$\text{या } W = ZQ$$

जहां Z एक नियतांक है जिसे विद्युत रासायनिक तुल्यांक कहते हैं। इसका मात्रक ग्राम/कूलाम होता है तो

$$W = Z \times Q$$

चूंकि $Q = it$ होता है तब

$$W = Z \times i \times t$$

जहां $i =$ विद्युत धारा, $t =$ समय है।

यदि $i = 1$ एम्पीयर तथा $t = 1$ सेकंड है तो

$$W = Z$$

अर्थात् जब 1 एंपियर धारा 1 सेकंड तक प्रवाहित की जाती है। तो पदार्थ की मात्रा उसके विद्युत रासायनिक तुल्यांक के बराबर होती है।

2. फैराडे का विद्युत अपघटन का द्वितीय नियम

इस नियम के अनुसार, जब किसी विद्युत अपघटनों के विलयनों में समान विद्युत की मात्रा प्रवाहित की जाती है। तो इलेक्ट्रोडो पर मुक्त पदार्थों का द्रव्यमान उनके तुल्यांकी भारों के समानुपाती होता है। यह फैराडे का विद्युत अपघटन का द्वितीय नियम है

अर्थात् $W \propto E$

दो विलयनों के लिए

$$W_1 \propto E_1 \Rightarrow W_1 = kE_1$$

$$W_2 \propto E_2 \Rightarrow W_2 = kE_2$$

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

जहां W_1 व W_2 पदार्थों के द्रव्यमान तथा E_1 व $E_2 =$ पदार्थों के तुल्यांकी भार हैं।

फैराडे नियतांक

एक मोल इलेक्ट्रॉन पर स्थित आवेश को फैराडे नियतांक कहते हैं। इसे F से प्रदर्शित करते हैं।

$$1 F = 1 \text{ इलेक्ट्रॉन/ मोल}$$

$$\text{अतः } 1 F = 1.6 \times 10^{-19} \text{ इलेक्ट्रॉन/ मोल} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ कूलाम/ मोल}$$

$$1 F = 96487 \text{ कूलाम/ मोल}$$

1 फैराडे नियतांक का मान 96487 या 96500 कूलाम/ मोल होता है।

अर्थात् किसी पदार्थ का 1 ग्राम तुल्यांक विक्षेपित करने पर 96500 कूलाम विद्युत की आवश्यकता होती है।

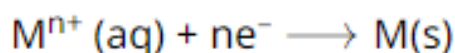
नर्नस्ट समीकरण

प्रत्येक सेल के दो इलेक्ट्रोड होते हैं जिन्हें अर्ध सेल कहा जाता है। एक इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण तथा दूसरे इलेक्ट्रोड पर अपचयन होता है। इनके इलेक्ट्रोड विभव एवं मानक इलेक्ट्रोड विभव को क्रमशः E तथा E° से प्रदर्शित किया जाता है।

वैज्ञानिक नर्नस्ट ने किसी अर्ध सेल का इलेक्ट्रोड विभव ज्ञात करने के लिए एक समीकरण का प्रतिपादन किया जिसे नर्नस्ट समीकरण कहते हैं।

$$\text{अर्थात् } E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \log_e \frac{[\text{अपचयन अवस्था}]}{[\text{ऑक्सीकरण अवस्था}]}$$

सामान्य अभिक्रिया के लिए



नर्नस्ट समीकरण अनुसार

$$E_{m^{n+}/m} = E^\circ_{m^{n+}/m} - \frac{RT}{nF} \log_e \frac{[M(s)]}{[M^{n+}(aq)]}$$

चूंकि $\log_e = 2.303 \log_{10}$ तथा M (s) मोलर सांद्रता है जिसे इकाई माना जाता है तो

$$E_{m^{n+}/m} = E_{m^{n+}/m}^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log_{10} \frac{1}{[M^{n+}(aq)]}$$

जहाँ $E_{m^{n+}/m}$ = इलेक्ट्रोड विभव

$E_{m^{n+}/m}^{\circ}$ = मानक इलेक्ट्रोड विभव

R = गैस नियतांक

T = ताप

n = इलेक्ट्रॉनों की संख्या

F = एक फैराडे

$M^{n+}(aq)$ = धातु आयनों की मोलर सांद्रता

M (s) = धातु की मोलर सांद्रता

चूंकि R = 8.314 जूल/केल्विन-मोल तथा T = 25 + 273 = 298 K

एवं F = 96500 कूलाम/मोल होता है तो नर्नस्ट समीकरण

$$E_{m^{n+}/m} = E_{m^{n+}/m}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log_{10} \frac{1}{[M^{n+}(aq)]}$$

यह नर्नस्ट समीकरण का सूत्र है। अतः यह 25°C या 298 K ताप पर नर्नस्ट समीकरण है। इसे इलेक्ट्रोड विभव तथा मानक इलेक्ट्रोड विभव में संबंध भी कहते हैं।

सेल विभव के लिए नर्नस्ट समीकरण

नर्नस्ट समीकरण से प्रश्नों को हल करना -

अभिक्रिया $aA + bB \rightarrow cC + dD$

इसके लिए नर्नस्ट समीकरण निम्न होगा।

$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{सेल}}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log_{10} \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Note -

आपको नर्नस्ट समीकरण के प्रश्नों में E या E° में से किसी एक का या दोनों का मान दिया होगा। एवं ऑक्सीकरण अवस्था तथा अपचयन अवस्था के मान भी प्रदान होंगे। सभी के मान रखकर आप प्रश्न को हल कर देंगे। जो आपका log में मान आएगा उसका भी मान प्रश्न दिया होगा। जैसे सब हल करने के बाद आपका $\log_{10} 2$ आया है तो $\log_{10} 2 = 0.3010$ दिया होगा।

रेडॉक्स अभिक्रिया

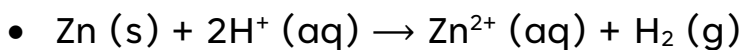
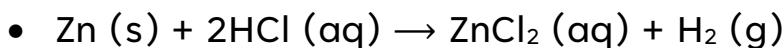
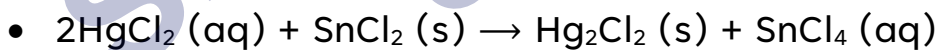
वह अभिक्रियाएं जिसमें ऑक्सीकरण तथा अपचयन एक साथ संपन्न होते हैं उन सभी क्रियाओं को रेडॉक्स अभिक्रिया कहते हैं। तथा इसे ऑक्सीकरण अपचयन अभिक्रिया भी कहते हैं। या इसका दूसरा नाम ऑक्सीकरण अपचयन अभिक्रिया है। अगर सरल भाषा में कहें तो जिन अभिक्रिया में किसी एक पदार्थ का ऑक्सीकरण तथा अन्य दूसरे पदार्थ का अपचयन होता है तो इस प्रकार की अभिक्रिया को रेडॉक्स अभिक्रियाएं कहते हैं।

रेडॉक्स अभिक्रिया के उदाहरण

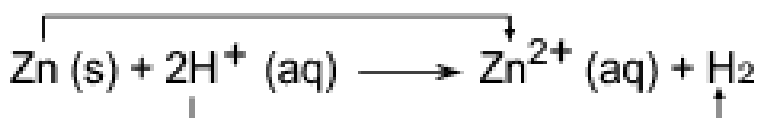


इस अभिक्रिया में Cu^{2+} का Cu में अपचयन हो रहा है तथा Zn का Zn^{2+} ऑक्सीकरण हो रहा है। अतः अभिक्रिया में ऑक्सीकरण तथा अपचयन अभिक्रिया एक साथ संपन्न हो रही हैं तब यह रेडॉक्स अभिक्रिया का एक उदाहरण है

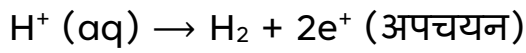
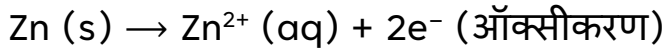
- अन्य उदाहरण



उदाहरण - 3 को विस्तार से समझते हैं।



प्रस्तुत उदाहरण में Zn से दो इलेक्ट्रॉन पृथक हुए हैं जिसके कारण इसमें ऑक्सीकरण अभिक्रिया हुई है। जब H^+ से दो इलेक्ट्रॉन निकलकर H_2 में दो इलेक्ट्रॉन का ग्रहण हुआ है। अतः इसमें अपचयन अभिक्रिया हुई है इस उदाहरण में ऑक्सीकरण तथा अपचयन अभिक्रियाएं हुई हैं अतः यह एक रेडॉक्स अभिक्रिया है। इसे हम ऐसे भी लिख सकते हैं।



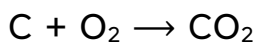
ऑक्सीकरण

जब कोई पदार्थ किसी विद्युत ऋणात्मक तत्व अथवा ऑक्सीजन संयोग करता है तो इसे ऑक्सीकरण कहते हैं।

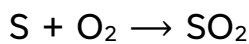
अथवा पदार्थों द्वारा एक या अधिक इलेक्ट्रॉन त्याग करने के प्रक्रम का ऑक्सीकरण कहते हैं ऑक्सीकरण अभिक्रिया को उदाहरण द्वारा अच्छे से समझा जा सकता है।

ऑक्सीकरण के उदाहरण

1. कार्बन का ऑक्सीकरण



2. सल्फर का ऑक्सीकरण



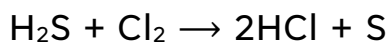
3. मैग्नीशियम का ऑक्सीकरण



जब कोई पदार्थ किसी विद्युत धनात्मक तत्व अथवा हाइड्रोजन का त्याग करता है तो इसे ऑक्सीकरण कहते हैं।

उदाहरण

1. H_2S का ऑक्सीकरण



2. CH_4 का ऑक्सीकरण



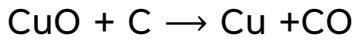
अतः इन अभिक्रियाओं से स्पष्ट होता है कि जो तत्व ऑक्सीजन देता है या हाइड्रोजन का त्याग करता है तो उन अभिक्रियाओं को ऑक्सीकरण अभिक्रियाएं कहते हैं।

अपचयन

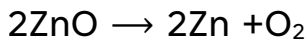
जब पदार्थ विद्युत धनात्मक तत्व अथवा हाइड्रोजन से संयोग करता है तो इसे अपचयन कहते हैं। अथवा “पदार्थों द्वारा एक या अधिक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने के प्रक्रम को अपचयन कहते हैं।”

अपचयन के उदाहरण

1. CuO का अपचयन



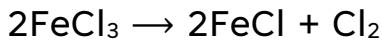
2. ZnO का अपचयन



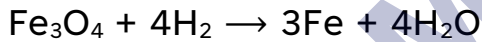
जब कोई पदार्थ किसी विद्युत ऋणात्मक तत्व अथवा ऑक्सीजन का त्याग करता है तो इसे अपचयन कहते हैं।

उदाहरण

1. FeCl₃ का अपचयन



2. Fe₃O₄ का अपचयन



ऑक्सीकरण तथा अपचयन में अंतर

1. ऑक्सीकरण में ऑक्सीजन का संयोग होता है जबकि अपचयन में ऑक्सीजन का त्याग होता है।
2. ऑक्सीकरण में हाइड्रोजन का त्याग होता है जबकि अपचयन में हाइड्रोजन का संयोग होता है।
3. ऑक्सीकरण में विद्युत धनात्मक तत्वों का अनुपात घटता है जबकि अपचयन में विद्युत धनात्मक तत्वों का अनुपात बढ़ता है।
4. ऑक्सीकरण में इलेक्ट्रॉन अलग होते हैं जबकि अपचयन में इलेक्ट्रॉन ग्रहण होते हैं।

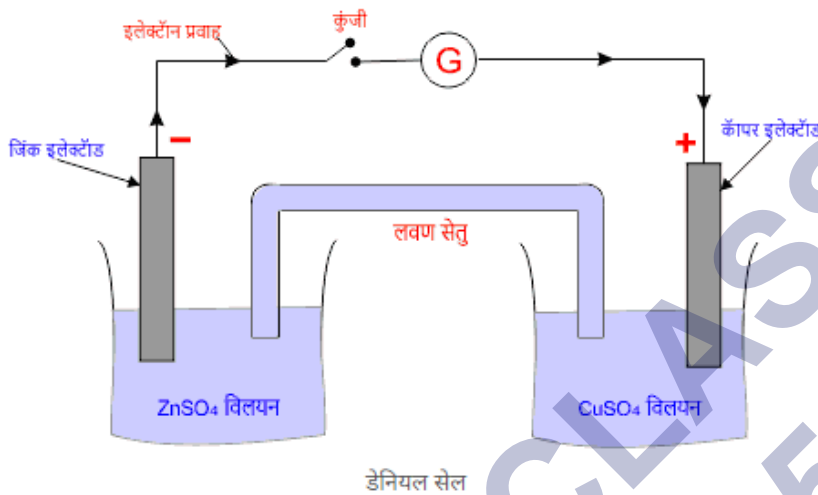
डेनियल सेल

डेनियल सेल, गैल्वनी सेल का एक मुख्य उदाहरण है। डेनियल सेल बनाने के लिए जिंक (Zn) धातु की एक छड़ जिंक सल्फेट (ZnSO₄) के विलयन में तथा कॉपर (Cu) धातु की एक छड़ कॉपर सल्फेट (CuSO₄) के विलयन में रखकर दोनों विलयनों को लवण सेतु की सहायता से जोड़

दिया जाता है।

अतः इस प्रकार जिंक की छड़ एनोड का कार्य करती है तथा कॉपर की छड़ कैथोड का कार्य करती है। सेल के दो इलेक्ट्रोडों के मध्य विभवों का अंतर सेल का विद्युत वाहक बल कहलाता है। तब

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



लवण सेतु

यह एक U आकार की कांच की एक नली होती है जिसमें KCl, KNO₃, NH₄Cl आदि विद्युत अपघट्य भरे होते हैं। लवण सेतु डेनियल सेल में एक महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है। यह U आकार की होती है। परंतु उल्टी रखी जाती है या उल्टी प्रयोग की जाती है।

लवण सेतु के कार्य

लवण सेतु मुख्य रूप से दो कार्यों में संपन्न होता है

1. लवण सेतु एक अर्ध सेल से दूसरे अर्ध सेल में आयनों के परिगमन को आसान करता है। अर्थात् लवण सेतु दोनों अर्ध सेलों के विलयनों को संयोजित करता है जिससे इलेक्ट्रोड एक तार द्वारा आपस में संबंधित रहते हैं अतः इस प्रकार लवण सेतु परिपथ को पूर्ण करता है। लवण सेतु दोनों अर्ध सेलों के विलयनों की विद्युत उदासीनता को नियंत्रित करता है।
2. लवण सेतु के प्रयोग को समझने के लिए एक ऐसे सेल की परिकल्पना करते हैं जिसमें लवण सेतु विद्यमान नहीं है। डेनियल सेल से समझते हैं इस सेल में एनोड पर ऑक्सीकरण अभिक्रिया होती है जिसके फलस्वरूप जिंक परमाणु से Zn²⁺ आयन परिवर्तित हो जाते हैं। जो एनोड विलयन पर एकत्रित होते रहते हैं। तथा कैथोड पर अपचयन की

प्रक्रिया होती है जिसके कारण CuSO_4 विलयन से Cu^{2+} आयन परमाणु में अपचयित होकर कैथोड पर जमा होते रहते हैं।

अतः इस प्रकार ZnSO_4 विलयन में धन आवेश की अधिकता हो जाती है एवं CuSO_4 विलयन पर ऋण आवेश की अधिकता हो जाती है। इस प्रकार काँपर की छड़ के चारों ओर ऋणावेश, काँपर आयनों की ओर इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह रोक देता है। जिसके कारण सेल कार्य करना बंद कर देता है। अतः लवण सेतु दोनों इलेक्ट्रोडों पर प्रयुक्त से अधिक आवेशों को एकत्रित नहीं होने देता है।

विद्युत रासायनिक सेल

वह युक्ति जिसके द्वारा रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है उस युक्ति को विद्युत रासायनिक सेल कहते हैं।

इसमें एक दूसरे से जुड़े हुए दो इलेक्ट्रोड भिन्न-भिन्न विद्युत अपघट्यों के विलयनों में रखे होते हैं।

विद्युत रासायनिक सेल के प्रकार

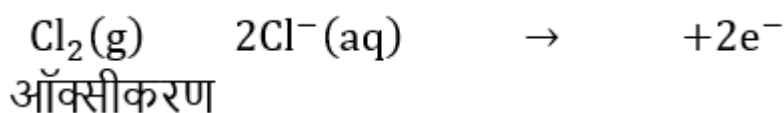
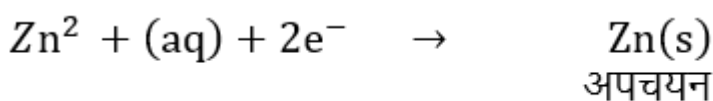
विद्युत रासायनिक सेल दो प्रकार के होते हैं-

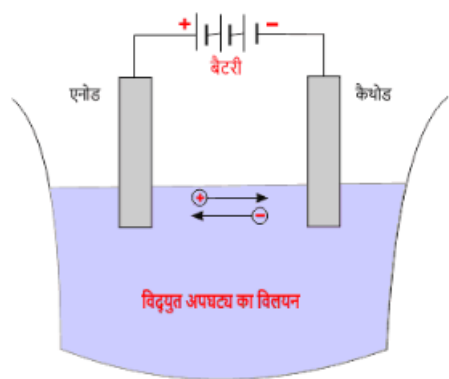
- विद्युत अपघटनी सेल
- गैल्वनी सेल

1. विद्युत अपघटनी सेल :-

वह सेल जो बाह्य स्रोत से विद्युत ऊर्जा लेकर उस ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में बदल देता है विद्युत अपघटनी सेल कहलाते हैं। अर्थात्

वह सेल जिसमें बाह्य स्रोत से विद्युत ऊर्जा देने पर कोई रासायनिक अभिक्रिया होती है उस सेल को विद्युत अपघटनी सेल कहते हैं। विद्युत अपघटनी सेल का एनोड धनात्मक तथा कैथोड ऋणात्मक होता है। चूंकि इसका एनोड सिरा बैटरी के धन सिरे से तथा कैथोड, बैटरी के ऋण सिरे से जुड़ा होता है। किसी विद्युत अपघट्य के विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित करने पर सेल के एनोड ध्रुव पर ऑक्सीकरण तथा कैथोड पर अपचयन होता है।





विद्युत अपघटनी सेल

2. गैल्वनी सेल या वोल्टीय सेल :-

वह सेल जो रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में रूपांतरित कर देते हैं उसे गैल्वनी सेल या वोल्टीय सेल कहते हैं। गैल्वनी सेल में दो इलेक्ट्रोडों को किसी धातु के तार द्वारा जोड़ने पर एक इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण क्रिया और दूसरे इलेक्ट्रोड पर अपचयन क्रिया होती है। एवं इन दोनों क्रियाओं के फलस्वरूप विद्युत ऊर्जा उत्पन्न होती है। गैल्वनी सेल के दो इलेक्ट्रोड को अर्ध सेल कहते हैं।

गैल्वनी सेल की विशेषताएं

- इस सेल के जिस इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण क्रिया होती है उसे एनोड कहते हैं।
- इसके जिस इलेक्ट्रोड पर अपचयन क्रिया होती है उसे कैथोड कहते हैं।
- इस सेल में दो भिन्न प्रकार के इलेक्ट्रोड होते हैं जिन्हें अर्ध सेल कहते हैं।

विद्युत अपघटनी सेल तथा गैल्वनी सेल में अंतर

क्रमांक	विद्युत अपघटनी सेल	गैल्वनी सेल
1	इस सेल में एनोड ऋण ध्रुव होता है।	इस सेल में एनोड ऋण ध्रुव होता है।
2	इसमें कैथोड ऋण ध्रुव होता है।	इसमें कैथोड धन ध्रुव होता है।
3	इसमें रेडॉक्स अभिक्रिया विद्युत धारा के प्रवाहित करने पर होती है।	इसमें रेडॉक्स अभिक्रिया स्वतः ही संपन्न हो जाती है।

4	इसमें विद्युत ऊर्जा का रासायनिक ऊर्जा में रूपांतरण होता है।	इसमें रासायनिक ऊर्जा का विद्युत ऊर्जा में रूपांतरण होता है।
5	इस सेल में लवण सेतु की आवश्यकता नहीं होती है।	इस सेल में लवण सेतु की आवश्यकता होती है।

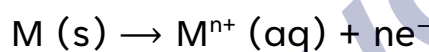
इलेक्ट्रोड

जब किसी धातु की छड़ को उसके लवण के विलयन में रखा जाता है तो धातु की छड़ पर धन या ऋण आवेश आ जाता है। तब इस प्रकार की छड़ को इलेक्ट्रोड कहते हैं। एवं इस पूरे उपकरण को अर्द्ध सेल कहते हैं।

इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण तथा अपचयन की अभिक्रिया होती हैं। अर्थात् जिन इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण होता है उनको एनोड कहते हैं। एवं जिन इलेक्ट्रोड पर अपचयन होता है उन्हें कैथोड कहते हैं।

इलेक्ट्रोड विभव

जब किसी धातु की छड़ को उसके लवण के विलयन में डूबोते हैं तो धातु की छड़ विलयन के सापेक्ष धन या ऋणावेशित हो जाती है। इस प्रकार धातु की छड़ तथा विलयन के मध्य विभवांतर स्थापित हो जाता है। जिसे इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं। इसे E से प्रदर्शित करते हैं।



इलेक्ट्रोड विभव को प्रायः वोल्ट में मापा जाता है। इसका मान धातु की छड़ एवं लवण के विलयन की प्रकृति पर निर्भर करता है।

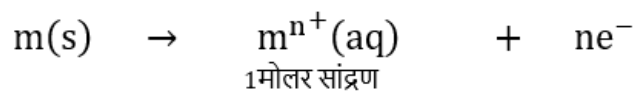
इलेक्ट्रोड को प्रभावित करने वाले कारक

- 1. ताप का प्रभाव :-** इलेक्ट्रोड विभव का मान ताप पर निर्भर करता है एवं ताप बढ़ाने पर इलेक्ट्रोड विभव का मान बढ़ जाता है।
- 2. मोलरता का प्रभाव :-** विलयन की सांद्रता (मोलरता) वृद्धि करने पर इलेक्ट्रोड विभव का मान कम हो जाता है।
- 3. सुचालक की प्रकृति :-** जो धातुएं विद्युत की अच्छी सुचालक होती हैं उनमें इलेक्ट्रॉन प्रवाह की प्रवृत्ति अधिक होती है अतः उनके इलेक्ट्रोड विभव भी अधिक होते हैं।

मानक इलेक्ट्रोड विभव

किसी धातु की छड़ को 25°C ताप पर एक मोलर आयतन के विलयन में डुबोते हैं तो धातु की छड़ तथा विलयन के मध्य जो विभवांतर उत्पन्न होता है। उसे मानक इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं। इसे E° से प्रदर्शित करते हैं।

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{केथोड}} - E^\circ_{\text{एनोड}}$$



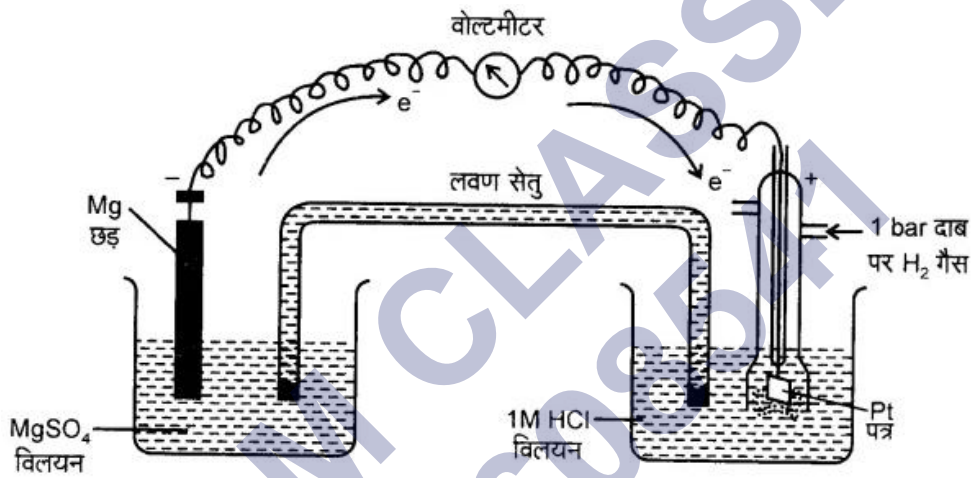
SHIVOM CLASSES
8696608541

NCERT SOLUTIONS

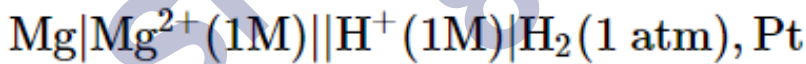
प्रश्न (पृष्ठ संख्या 69)

प्रश्न 1 निकाय $Mg^{2+} | Mg$ का मानक इलेक्ट्रोड विभव आप किस प्रकार ज्ञात करेंगे?

उत्तर- निकाय $Mg^{2+} | Mg$ का मानक इलेक्ट्रोड विभव ज्ञात करने के लिए एक सेल स्थापित करते हैं। जिसमें एक इलेक्ट्रोड $Mg | MgSO_4 (1M)$, एक मैग्नीशियम के तार को $1M MgSO_4$ विलयन में डुबोकर व्यवस्थित करते हैं तथा मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड $Pt, H_2 (1atm) | H^+ (1M)$ को दूसरे इलेक्ट्रोड की भाँति व्यवस्थित करते हैं।



सेल का विद्युत वाहक बल मापते हैं तथा वोल्टमीटर में विक्षेप की दिशा को भी नोट करते हैं। विक्षेप की दिशा प्रदर्शित करती है कि इलेक्ट्रॉनों को प्रवाह मैग्नीशियम इलेक्ट्रोड से हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड की ओर है। अर्थात् मैग्नीशियम इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण तथा हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड पर अपचयन होता है। अतः सेल को निम्नवत् व्यक्त किया जा सकता है-



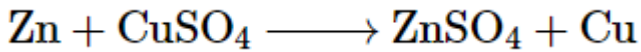
$$E_{cell}^{\ominus} = E_{H^+, \frac{1}{2} H_2}^{\ominus} - E_{Mg^{2+}, Mg}^{\ominus}$$

$$\text{परन्तु } E_{H^+, \frac{1}{2} H_2}^{\ominus} = 0$$

$$\text{अतः } E_{Mg^{2+}, Mg}^{\ominus} = -E_{cell}^{\ominus}$$

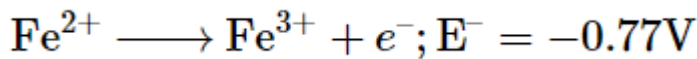
प्रश्न 2 क्या आप एक जिंक के पात्र में कॉपर सल्फेट का विलयन रख सकते हैं?

उत्तर- तांबा की तुलना में जस्ता अधिक प्रतिक्रियाशील होता है। इसलिए, जस्ता अपने नमक समाधान से तांबे को विस्थापित कर सकता है। अगर कॉपर सल्फेट के घोल को जिंक पॉट में स्टोर किया जाता है, तो जिंक कॉपर सल्फेट के घोल से कॉपर को विस्थापित कर देगा।



इसलिए, कॉपर सल्फेट घोल को जिंक पॉट में संग्रहीत नहीं किया जा सकता है। प्रश्न 3 मानक इलेक्ट्रोड विभव की तालिका का निरीक्षण कर तीन ऐसे पदार्थ बताइए जो अनुकूल परिस्थितियों में फेरस आयनों को ऑक्सीकृत कर सकते हैं।

उत्तर- फेरस आयनों के ऑक्सीकरण का अर्थ है-



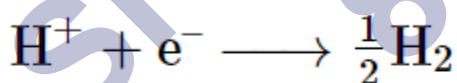
केवल वे पदार्थ Fe^{2+} को Fe^{3+} में ऑक्सीकृत कर सकते हैं जो प्रबल ऑक्सीकारक हों तथा जिनका धनात्मक अपचायक विभव 0.77 V से अधिक हो जिससे सेल अभिक्रिया का विद्युत वाहक बल धनात्मक प्राप्त हो सके। यह स्थिति उन तत्वों पर लागू हो सकती है जो विद्युत-रासायनिक श्रेणी में $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ से नीचे स्थित हैं; उदाहरणार्थ- Br, Cl तथा I.

प्रश्न (पृष्ठ संख्या 74)

प्रश्न 1 pH = 10 के विलयन के सम्पर्क वाले हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के विभव का परिकलन कीजिए।

उत्तर-

हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के लिए,

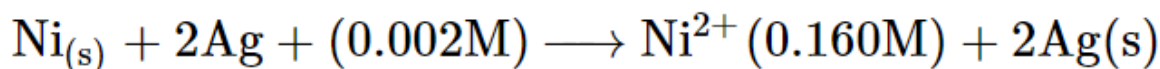


नेर्नुस्ट समीकरण से,

$$\begin{aligned} E_{\text{H}^+, \frac{1}{2} \text{H}_2} &= E_{\text{H}^+, \frac{1}{2} \text{H}_2}^\ominus - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[\text{H}^+]} \\ &= 0 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{10^{-10}} \left[\because \text{H}^+ = 1 \times 10^{-\text{pH}} \right] \\ &= -0.0591 \times 10 = -0.591\text{V} \end{aligned}$$

प्रश्न 2 एक सेल के emf का परिकलन कीजिए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है। दिया गया है:

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



उत्तर-

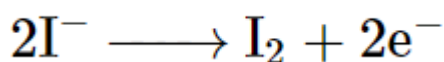
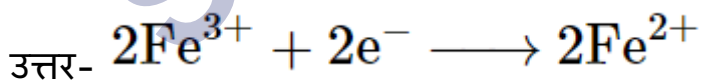
दी गई सेल अभिक्रिया के लिए नेस्ट समीकरण से,

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{cell}}^\ominus - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \\ &= 1.05V - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.160}{(0.0002)^2} \\ &= 1.05 - \frac{0.0591}{2} \log(4 \times 10^4) \\ &= 1.05 - \frac{0.0591}{2} (4.6021) = 1.05V - 0.14V = 0.19V \end{aligned}$$

प्रश्न 3 एक सेल जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है -



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



अतः दी गई सेल अभिक्रिया के लिए, $n = 2$

$$\begin{aligned}\Delta_r G^- &= -nFE_{\text{cell}}^- \\ &= -2 \times 96500 \times 0.236 \text{ J} \\ &= -45.55 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G^- = -2.303RT \log K_C$$

$$\begin{aligned}\log_{10} K_C &= \frac{\Delta_r G^\ominus}{2.303RT} \\ &= \frac{-45.55 \text{ kJ mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} \\ &= 7.983\end{aligned}$$

$$K_C = \text{Antilog}(7.983) = 9.616 \times 10^7$$

प्रश्न (पृष्ठ संख्या 85)

प्रश्न 1 किसी विलयन की चालकता तनुता के साथ क्यों घटती है?

उत्तर- विलयन की चालकता, विलयन के एकांक आयतन में उपस्थित आयनों की चालकता होती है। तनुकरण पर प्रति एकांक आयतन आयनों की संख्या घटती है, अतः चालकता भी घट जाती है।

प्रश्न 2 जल की Δ_m° ज्ञात करने का एक तरीका बताइए।

उत्तर- अनन्त तनुता पर जल की सीमान्त मोलर चालकता Δ_m° , अनन्त तनुता पर सोडियम हाइड्रॉक्साइड, हाइड्रोजेनक्लोरिक अम्ल तथा सोडियम क्लोराइड (जिसमें सभी प्रबल विद्युत-अपघट्य हैं) की मोलर चालकताएँ ज्ञात होने पर निम्न प्रकार प्राप्त की जा सकती है-

$$\Delta_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_m^\circ(\text{NaOH}) + \Delta_m^\circ \text{HCl} - \Delta_m^\circ(\text{NaCl})$$

प्रश्न 3 0.025 mol L^{-1} मेथेनोइक अम्ल की चालकता $46.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ है। इसकी वियोजन की मात्रा एवं वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए। दिया गया है कि

$$\lambda^\circ(\text{H}^+) = 349.6 \text{ S cm mol}^{-1} \text{ एवं}$$

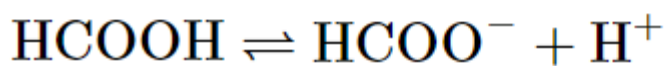
$$\lambda^\circ(\text{HCOO}^-) = 54.6 \text{ S cm mol}^{-1}$$

उत्तर- $\Delta_m^\circ(\text{HCOOH}) = \lambda_{(\text{H}^+)}^\circ + \lambda_{(\text{HCOO}^-)}^\circ = 349.6 + 54.6$
 $= 404.2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

दिया है: $\Delta_m(\text{HCOOH}) = 46.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

अतः वियोजन की मात्रा, $\alpha = \frac{\Delta_m}{\Delta_m^\circ} = \frac{46.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{404.2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$

$= 0.114$



प्रारम्भिक सांद्रता	$c \text{ mol L}^{-1}$	0	0
साम्य पर सांद्रता	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

$$\therefore K_\alpha = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$= \frac{0.025 \times (0.114)^2}{1-0.114} = 3.67 \times 10^{-4}$$

प्रश्न (पृष्ठ संख्या 89)

प्रश्न 1 यदि एक धात्विक तार में 0.5 ऐम्पियर की धारा 2 घंटों के लिए प्रवाहित होती है तो तार में से कितने इलेक्ट्रॉन प्रवाहित होंगे?

उत्तर- Q (कूलॉम) = i (ऐम्पियर) \times t (सेकण्ड)

$= (0.5 \text{ ऐम्पियर}) \times (2 \times 60 \times 60 \text{ s}) = 3600 \text{ C}$

96500 C का प्रवाह 1 मोल इलेक्ट्रॉन अर्थात् 6.02×10^{23} इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह के तुल्य होता है।

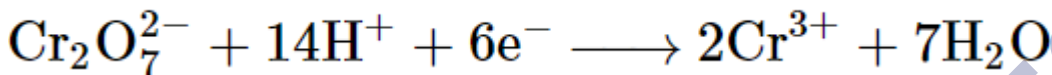
3600 C के तुल्य इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह $= \frac{6.02 \times 10^{23}}{96500} \times 3600$

$= 2246 \times 10^{22}$ इलेक्ट्रॉन

प्रश्न 2 उन धातुओं की एक सूची बनाइए जिनका विद्युत-अपघटनी निष्कर्षण होता है।

उत्तर- Na, Ca, Mg तथा Al.

प्रश्न 3 निम्नलिखित अभिक्रिया में $Cr_2O_7^{2-}$ आयनों के एक मोल के अपचयन के लिए कूलॉम में विद्युत की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी?



उत्तर- दी गई अभिक्रिया के अनुसार,

$Cr_2O_7^{2-}$ आयनों के एक मोल को 6 मोल इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है।

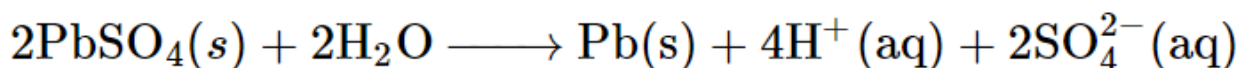
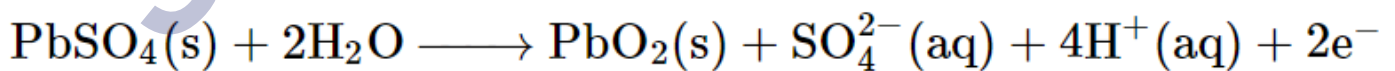
अतः $F = 6 \times 96500C = 579000C$

अतः Cr^{3+} में अपचयन के लिए 579000 C विद्युत की आवश्यकता होगी।

प्रश्न (पृष्ठ संख्या 93)

प्रश्न 1 चार्जिंग के दौरान प्रयुक्त पदार्थों का विशेष उल्लेख करते हुए लेड संचायक सेल की चार्जिंग क्रियाविधि का वर्णन रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से कीजिए।

उत्तर- चार्जिंग (आवेशन) के दौरान एक बाह्य स्रोत से सेल को विद्युत ऊर्जा दी जाती है अर्थात् सेल एक विद्युत अपघटनी सेल की भाँति कार्य करता है। अभिक्रियाएँ डिस्चार्ज (निरावेशन) के दौरान होने वाली अभिक्रियाओं से विपरीत प्रकार होती हैं।

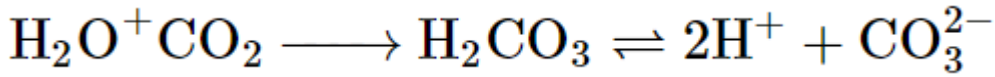


प्रश्न 2 हाइड्रोजन को छोड़कर ईंधन सेलों में प्रयुक्त किए जा सकने वाले दो अन्य पदार्थ सुझाइए।

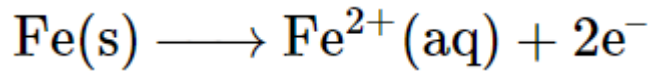
उत्तर- मेथेन (CH_4), मेथेनॉल (CH_3OH)

प्रश्न 3 समझाइए कि कैसे लोहे पर जंग लगने का कारण एक विद्युत-रासायनिक सेल बनना माना जाता है?

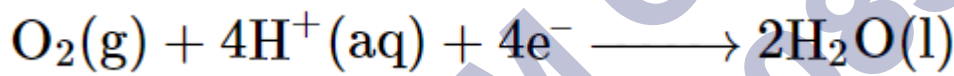
उत्तर- लोहे की सतह पर उपस्थित जल की परत वायु के अम्लीय ऑक्साइडों; जैसे- CO_2 , SO_2 आदि को घोलकर अम्ल बना लेती है जो वियोजित होकर H^+ आयन देते हैं,



H^+ आयनों की उपस्थिति में, लोहा कुछ स्थलों पर से इलेक्ट्रॉन खोना प्रारम्भ कर देता है तथा फेरस आयन बना लेता है। अतः ये स्थल ऐनोड का कार्य करते हैं-



इस प्रकार धातु से उत्सर्जित इलेक्ट्रॉन अन्य स्थलों पर पहुँच जाते हैं जहाँ H^+ आयन तथा घुली हुई ऑक्सीजन इन इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण कर लेती है तथा अपचयन अभिक्रिया हो जाती है। अतः ये स्थल कैथोड की भाँति कार्य करते हैं-



सम्पूर्ण अभिक्रिया इस प्रकार दी जाती है-



इस प्रकार लोहे की सतह पर विद्युत-रासायनिक सेल बन जाता है।

फेरस आयन पुनः वायुमण्डलीय ऑक्सीजन द्वारा ऑक्सीकृत होकर फेरिक आयनों में परिवर्तित हो जाते हैं। जो जल अणुओं से संयुक्त होकर जलीय फेरिक ऑक्साइड $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ बनाते हैं। यह जंग कहलाता है।

अभ्यास प्रश्न (पृष्ठ संख्या 94-95)

प्रश्न 1 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

उत्तर- Mg, Al, Zn, Fe तथा Cu

प्रश्न 2 नीचे दिए गए मानक इलेक्ट्रोड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढ़ती हुई अपचायक क्षमता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

$$K^+ / K = -2.93 \text{ V}, Ag^+ / Ag = 0.80 \text{ V},$$

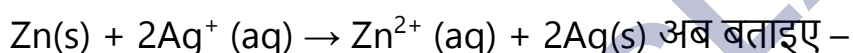
$$Hg^{2+} / Hg = 0.79 \text{ V}$$

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

उत्तर- किसी धातु की अपचायक शक्ति उसके ऑक्सीकरण विभव पर निर्भर करती है। ऑक्सीकरण विभव जितना अधिक होगा, ऑक्सीकृत होने की प्रवृत्ति उतनी अधिक होगी तथा इसलिए उसकी अपचायक शक्ति भी उतनी ही अधिक होगी। अतः दिये गये धातुओं की बढ़ती अपचायक शक्ति का क्रम निम्न होगा-

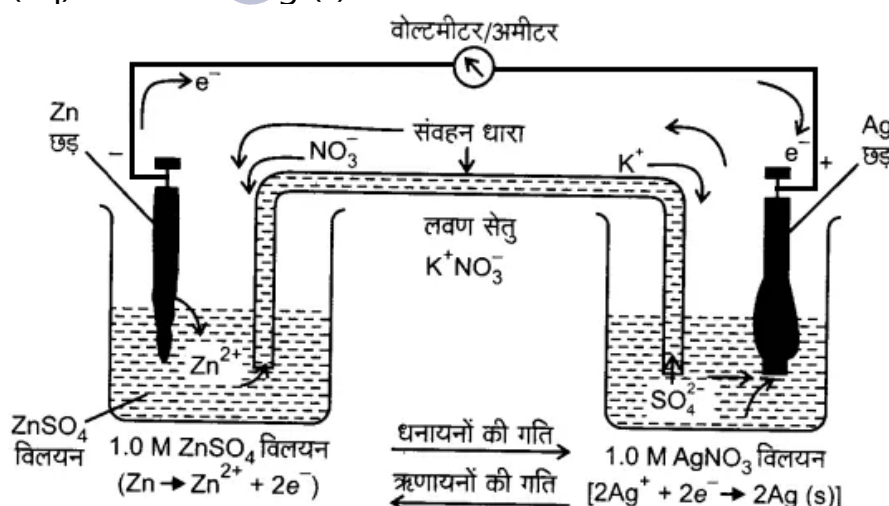
$$Ag < Hg < Cr < Mg < K$$

प्रश्न 3 उस गैल्वेनी सेल को दर्शाइए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है -



- कौन-सा इलेक्ट्रोड ऋणात्मक आवेशित है?
- सेल में विद्युत-धारा के वाहक कौन-से हैं?
- प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रिया क्या है?

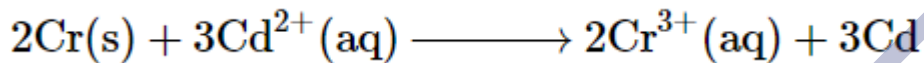
उत्तर- जिंक इलेक्ट्रोड ऐनोड का कार्य करता है, जबकि सिल्वर इलेक्ट्रोड कैथोड का कार्य करता है। सेल को निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं-



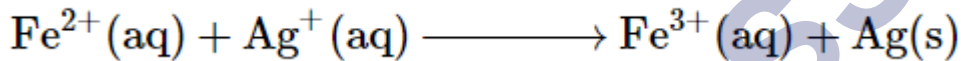
- a) Zn/Zn²⁺ इलेक्ट्रोड ऋणात्मक आवेशित होता है तथा ऐनोड की तरह कार्य करता है।
 b) बाह्य परिपथ में इलेक्ट्रॉन तथा आंतरिक परिपथ में आयन।
 c) ऐनोड पर: Zn(s) → Zn²⁺ (aq) + 2e⁻
 कैथोड पर: Ag⁺ (aq) + e⁻ → Ag(s)

प्रश्न 4 निम्नलिखित अभिक्रियाओं वाले गैल्वेनी सेल का मानक सेल-विभव परिकलित कीजिए।

(i)

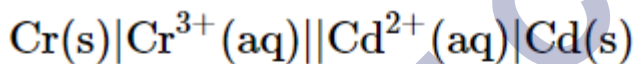


(ii)



उत्तर- सेल को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है-

(i)



$$E_{\text{cell}}^{\ominus} = E_{\text{R}}^{\ominus} - E_{\text{L}}^{\ominus} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\ominus} - E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\ominus}$$

$$= -0.40 - (-0.74) = +0.34\text{V}$$

$$\therefore \Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -nFE_{\text{cell}}^{\ominus} = -6 \times 96500 \times 0.34$$

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

$$= -196860\text{CV mol}^{-1} = -196860\text{J mol}^{-1}$$

$$= -196.86\text{ kJ mol}^{-1}$$

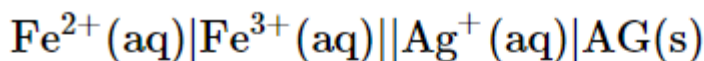
$$\therefore \Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -2.303RT \log_{10} K$$

$$\therefore -196860 = -2.303 \times 8.314 \times 298 \times \log_{10} K$$

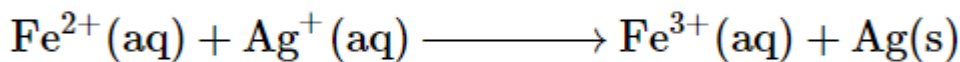
$$\text{या } \log_{10} K = \frac{196860}{2.303 \times 8.314 \times 298} = 34.5014$$

$$\therefore K = \text{Antilog}_{10}(34.5014) = 3.172 \times 10^{34}$$

(ii) सेल को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है-



सेल अभिक्रिया निम्न है-



इसलिए $n = 1$

$$E_{\text{cell}}^{\ominus} = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus}$$

$$= +0.80 - (+0.77) = +0.03\text{V}$$

$$\Delta_r G^{\ominus} = -nFE_{\text{cell}}^{\ominus} = -1 \times 96500 \times 0.03$$

$$= -2895\text{CV mol}^{-1} = -2895\text{J mol}^{-1}$$

$$= -2895\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G^{\ominus} = -2.303RT \log_{10} K$$

$$\therefore -2895 = -2.303 \times 8.314 \times 298 \times \log_{10} K$$

$$\text{या } \log_{10} K = \frac{2895}{2.303 \times 8.314 \times 298} = 0.5074$$

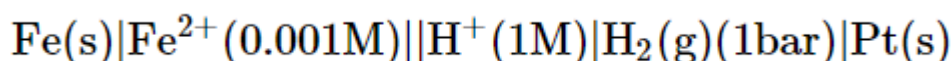
$$\therefore K = \text{antilog}(0.5074) = 3.22$$

प्रश्न 5 निम्नलिखित सेलों की 298K पर नेर्नुस्ट समीकरण एवं emf लिखिए।

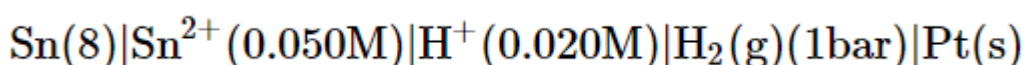
(i)



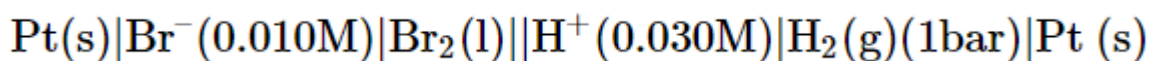
(ii)



(iii)

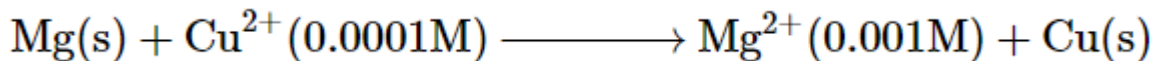


(iv)



उत्तर- विलयन

(i) सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार है -



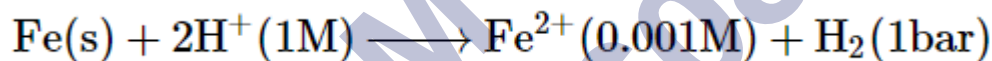
इसलिए $n=2$,

इसके अनुसार नेर्नस्ट समीकरण निम्नवत् होगी-

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\ominus} - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\begin{aligned} \therefore E_{\text{cell}} &= \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\ominus} \right) - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{0.001}{0.0001} \\ &= [+0.34 - (-2.37)] - \frac{0.059}{2} \log_{10} 10 \\ &= 2.17 - 0.0295 = 2.68\text{V} \end{aligned}$$

(ii) सेल अभिक्रिया निम्न है -



इसलिए $n=2$,

इस सेल के epf के लिए नेर्नस्ट समीकरण निम्न होगी-

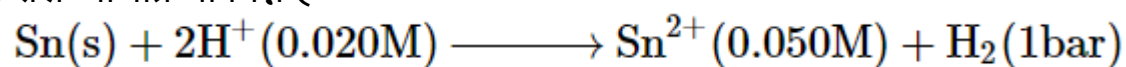
$$E_{\text{cell}} = \left(E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^{\ominus} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\ominus} \right) - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{2+}] \times p\text{H}_2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\therefore E_{\text{cell}} = [0 - (-0.44)] - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{0.001 \times 1}{(1)^2}$$

$$= 0.44 - \frac{0.59}{2} \log_{10} 10^{-3}$$

$$= 0.44 - \frac{0.059}{2} \times (-3) = 0.529\text{V}$$

(iii) सेल अभिक्रिया निम्न है-



इसलिए $n=2$,

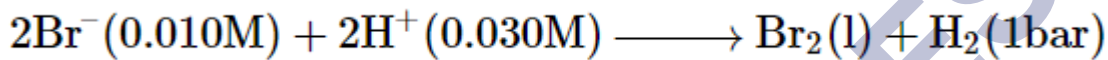
इसके अनुसार, नेर्नस्ट समीकरण निम्न होगी-

$$E_{\text{cell}} = \left(E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^{\ominus} - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\ominus} \right) - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{[\text{Sn}^{2+}] \times p\text{H}_2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\therefore E_{\text{cell}} = [0 - (-0.14)] - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{0.050 \times 1}{(0.020)^2}$$

$$= 0.14 - \frac{0.059}{2} \log_{10} 125 = 0.078\text{V}$$

(iv) सेल अभिक्रिया निम्न है-



इसलिए $n=2$,

सेल के लिए नेर्नस्ट समीकरण के अनुसार emf निम्न है-

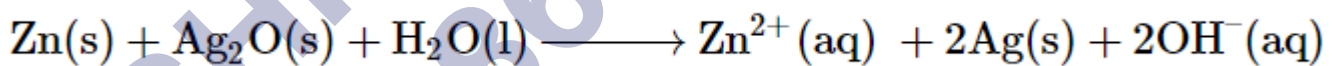
$$E_{\text{cell}} = \left[E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^{\ominus} - E_{\frac{1}{2}\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\ominus} \right] - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{p\text{H}_2}{[\text{Br}^-]^2 [\text{H}^+]^2}$$

$$= [0 - (+1.08)] - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{1}{(0.010)^2 (0.030)^2}$$

$$= -1.08 - \frac{0.059}{2} \log_{10} (1.11 \times 10^7)$$

$$= -1.08 - 0.208 = -1.288\text{V}$$

प्रश्न 6 घड़ियों एवं अन्य युक्तियों में अत्यधिक उपयोग में आने वाली बटन सेलों में निम्नलिखित अभिक्रिया होती है-



अभिक्रिया के लिए $\Delta_r G^{\ominus}$ एवं E^{\ominus} ज्ञात कीजिए।

उत्तर-

$$E_{\text{cell}}^{\ominus} = E_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}}^{\ominus} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = +0.344 - (0.76) = 1.04\text{V}$$

सेल अभिक्रिया के लिए, $n = 2$,

$$\therefore \Delta_r G^{\ominus} = -nFE_{\text{cell}}^{\ominus}$$

$$\therefore \Delta_r G^{\ominus} = -2 \times 96500 \times 1.104 = -2.13 \times 10^5 \text{CV mol}^{-1}$$

$$= -2.13 \times 10^5 \text{J mol}^{-1}$$

प्रश्न 7 किसी विद्युत-अपघट्य के विलयन की चालकता एवं मोलर चालकता की परिभाषा दीजिए। सान्द्रता के साथ इनके परिवर्तन की विवेचना कीजिए।

उत्तर- **विद्युत-अपघट्य के विलयन की चालकता**- यह प्रतिरोध R का व्युत्क्रम होती है तथा इसे उस सरल रूप में परिभाषित किया जा सकता है जिससे धारा किसी चालक में प्रवाहित होती है।

$$c = \frac{1}{R} = \frac{A}{pl}$$

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

यहाँ k विशिष्ट चालकता है। चालकता का SI मात्रक सीमेन्ज है जिसे प्रतीक 'S' से निरूपित किया जाता है तथा यह ohm^{-1} या Ω^{-1} के तुल्य होता है।

मोलर चालकता- वह चालकता जो 1 मोल विद्युत-अपघट्य को विलयन में घोलने पर समस्त आयनों द्वारा दर्शायी जाती है, मोलर चालकता कहलाती है, इसे Δ_m (लैम्ब्डा) से व्यक्त किया जाता है।

$$\Delta_m = K \times V$$

$$\frac{k \times 1000}{\text{मोलरता}} = \frac{k \times 1000}{M}$$

इसकी इकाई $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ या $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ है।

सान्द्रता के साथ चालकता तथा मोलर चालकता में परिवर्तन-

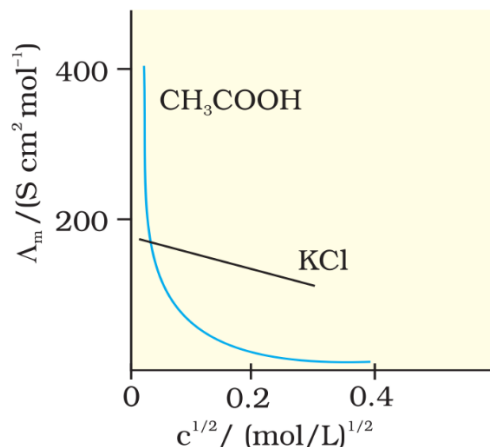
विद्युत-अपघट्य की सान्द्रता में परिवर्तन के साथ-साथ चालकता एवं मोलर चालकता दोनों में परिवर्तन होता है। दुर्बल एवं प्रबल दोनों प्रकार के विद्युत-अपघट्यों की सान्द्रता घटाने पर चालकता सदैव घटती है।

यह निम्नलिखित समीकरण से स्पष्ट है-

$$C = \frac{kA}{l} = k$$

किसी दी गई सान्द्रता पर एक विलयन की मोलर चालकता उस विलयन के V आयतन का चालकत्व है जिसमें विद्युत-अपघट्य का एक मोल घुला हो तथा जो एक-दूसरे से इकाई दूरी पर स्थित, A अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल वाले दो इलेक्ट्रोडों के मध्य रखा गया हो।

अतः



$$\Delta_m = kV$$

सान्द्रता घटने के साथ मीलर चालकता बढ़ती है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि वह कुल आयतन (V) भी बढ़ जाता है जिसमें एक मोल विद्युत अपघट्य उपस्थित होता है। यह पाया गया है कि विलयन के तनुकरण पर आयतन में वृद्धि K में होने वाली कमी की तुलना में कहीं अधिक होती है।

प्रबल विद्युत-अपघट्य- प्रबल विद्युत अपघट्यों के लिए Δ_m का मान तनुता के साथ धीरे-धीरे बढ़ता है एवं इसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा निरूपित किया जा सकता है-

$$\Delta_m = \Delta_m^{\circ} - Ac^{\frac{1}{2}}$$

यदि Δ_m को $c^{\frac{1}{2}}$ के विपरीत आरेखित किया जाए तो हमें एक सीधी रेखा प्राप्त होती है जिसका अन्तःखण्ड A एवं ढाल 'A' के बराबर है। दिए गए विलायक एवं ताप पर स्थिरांक 'A' का मान विद्युत-अपघट्य के प्रकार अर्थात् विलयन में विद्युत-अपघट्य के वियोजन से उत्पन्न धनायन एवं ऋणायन के आवेशों पर निर्भर करता है।

अतः NaCl, CaCl₂, MgSO₄ क्रमशः 1-1, 2-1 एवं 2-2 विद्युत-अपघट्य के रूप में जाने जाते हैं। एक प्रकार के सभी विद्युत-अपघट्यों के लिए 'A' का मान समान होता है।

प्रश्न 8 298 K पर 0.20 M KCl विलयन की चालकता 0.0248 S cm⁻¹ है। इसकी मोलर चालकता का परिकलन कीजिए।

उत्तर-

$$\begin{aligned} A_m &= \frac{k \times 1000}{\text{मोलरता}} \\ &= \frac{0.0248 \text{ S cm}^{-1} \times 1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}}{0.20 \text{ mol L}^{-1}} = 124 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

प्रश्न 9 298K पर एक चालकता सेल जिसमें 0.001 M KCl विलयन है, का प्रतिरोध 1500Ω है। यदि 0.001 M KCl विलयन की चालकता 298K पर 0.146 × 10⁻³ S cm⁻¹ हो तो सेल स्थिरांक क्या है?

उत्तर- विलयन

$$k = \frac{1}{R} \times \text{सेल नियतांक}$$

$$\therefore \text{नियतांक} = k$$

$$R = 0.146 \times 10^{-3} \times 1500 = 0.219 \text{ cm}^{-1}$$

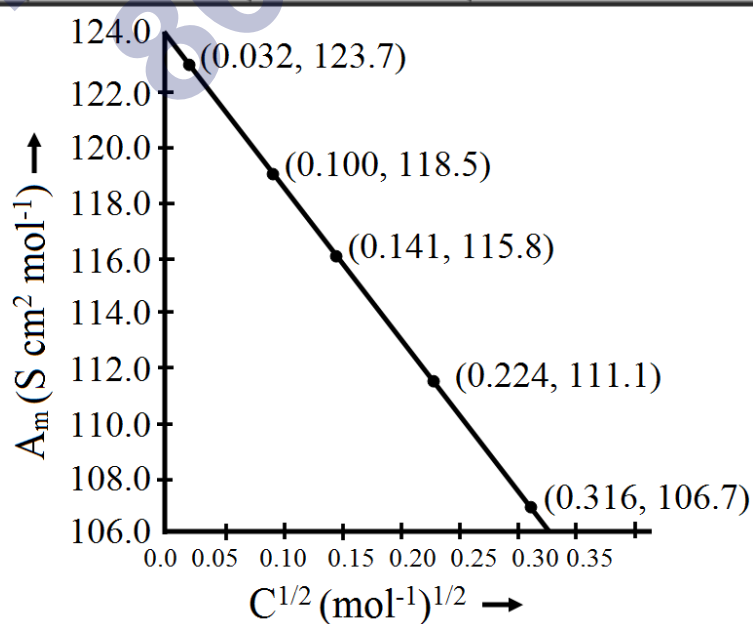
प्रश्न 10 298K पर सोडियम क्लोराइड की विभिन्न सान्द्रताओं पर चालकता का मापन किया गया जिसके आँकड़े अग्रलिखित हैं।

सांद्रता/M	0.001	0.010	0.020	0.050	0.100
$10^2 \times k/S \text{ m}^{-1}$	1.237	11.85	23.15	55.53	106.74

सभी सांद्रताओं के लिए Δ_m का परिकलन कीजिए एवं Δ_m तथा $C^{1/2}$ के मध्य एक आलेख खींचिए। Δ_m° का मान ज्ञात कीजिए।

उत्तर-

सांद्रता (M)	$C^{1/2} (M)^{1/2}$	$k(Sm^{-1})$	$k(Scm^{-1})$	$\Delta_m = \frac{k \times 1000}{M} (S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
0.001	0.032	1.237×10^{-2}	1.237×10^{-4}	$\Delta_m = \frac{1.237 \times 10^{-4} \times 1000}{0.001} = 123.7$
0.010	0.100	11.85×10^{-2}	11.85×10^{-4}	$\Delta_m = \frac{11.85 \times 10^{-4} \times 1000}{0.010} = 118.5$
0.020	0.141	23.15×10^{-2}	23.15×10^{-4}	$\Delta_m = \frac{23.15 \times 10^{-4} \times 1000}{0.020} = 115.8$
0.050	0.224	55.53×10^{-2}	55.53×10^{-4}	$\Delta_m = \frac{55.53 \times 10^{-4} \times 1000}{0.050} = 111.1$
0.100	0.316	106.74×10^{-2}	106.74×10^{-4}	$\Delta_m = \frac{106.74 \times 10^{-4} \times 1000}{0.100} = 106.7$



सीधी रेखा को पीछे तक खींचने पर यह Δ_m अक्ष पर $124.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ पर मिलती है। यह Δ_m° का मान है।

प्रश्न 11 0.00241 M ऐसीटिक अम्ल की चालकता $7.896 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ है। इसकी मोलर चालकता को परिकलित कीजिए। यदि ऐसीटिक अम्ल के लिए Δ_m° का मान $390.5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ हो तो इसका वियोजन स्थिरांक क्या है?

उत्तर-

$$\Delta_m^c = \frac{k \times 1000}{\text{मोलरता}}$$

$$= \frac{7.896 \times 10^{-5} \times 1000}{0.00241} = 32.763 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Delta_m^c}{\Delta_m^\circ} = \frac{32.763}{390.5} = 0.084$$

$$K = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} = \frac{(0.084)^2 \times 0.00241}{1-0.084}$$

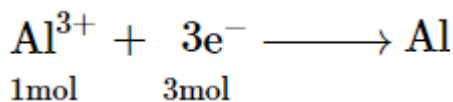
$$= \frac{(0.084)^2 \times 0.00241}{0.916} = 1.86 \times 10^{-5}$$

प्रश्न 12 निम्नलिखित के अपचयन के लिए कितने आवेश की आवश्यकता होगी?

- (i) 1 मोल Al^{3+} को Al में
- (ii) 1 मोल Cu^{2+} को Cu में
- (iii) 1 मोल MnO_4^- को Mn^{2+} में

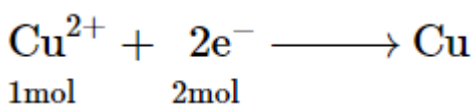
उत्तर-

(i)



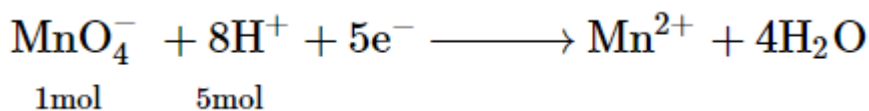
इसलिए आवश्यक आवेश = $3F$, क्योंकि एक मोल इलेक्ट्रॉन का आवेश $1F$ होता है।

(ii)



आवश्यक आवेश = $2F$

(iii)



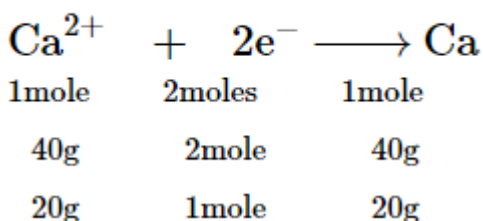
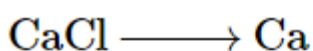
आवश्यक आवेश = 5F

प्रश्न 13 निम्नलिखित को प्राप्त करने में कितने फैराडे विद्युत की आवश्यकता होगी?

- (i) गलित CaCl_2 से 20.0g Ca
(ii) गलित Al_2O_3 से 40.0g Al

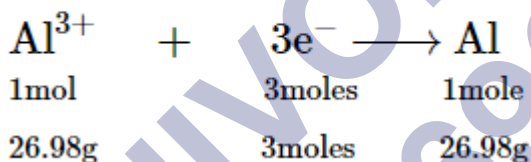
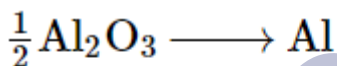
उत्तर-

(i)



∴ आवश्यक विद्युत की मात्रा = 1F

(ii)



∴ Al के 26.98 ग्राम के लिए आवश्यक विद्युत = 3F

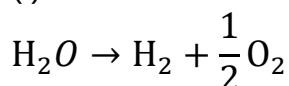
∴ Al के 40 ग्राम के लिए आवश्यक विद्युत = $\frac{3}{26.98} \times 40 = 4.448\text{F}$

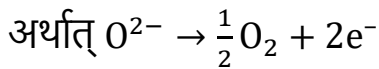
प्रश्न 14 निम्नलिखित को ऑक्सीकृत करने के लिए कितने कूलॉम विद्युत आवश्यक है?

- (i) 1 मोल H_2O को O_2 में
(ii) 1 मोल FeO को Fe_2O_3 में

उत्तर-

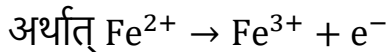
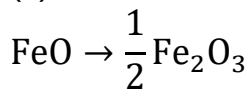
(i) 1mol H_2O के लिए इलेक्ट्रोड अभिक्रिया इस प्रकार दी जाती है-





∴ आवश्यक विद्युत की मात्रा = $2F = 2 \times 96500\text{C} = 193000\text{C}$

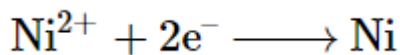
(ii) 1mol FeO के लिए इलेक्ट्रोड अभिक्रिया इस प्रकार दी जाती है-



∴ आवश्यक विद्युत की मात्रा = $1F = 96500\text{C}$

प्रश्न 15 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ के एक विलयन का प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के बीच 5 ऐम्पियर की धारा प्रवाहित करते हुए 20 मिनट तक विद्युत-अपघटन किया गया। Ni की कितनी मात्रा कैथोड पर निक्षेपित होगी?

उत्तर- अभिक्रिया निम्न प्रकार सम्पन्न होती है -



Ni का परमाणु भार = 58.70

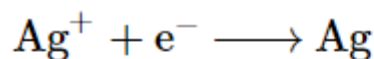
Ni का तुल्यांकी भार = $\frac{\text{परमाणु भार}}{\text{संयोजी एलेक्ट्रॉनों की संख्या}}$

विद्युत अपघटन के फैराडे के प्रथम नियमानुसार,

$$\begin{aligned} \text{विद्युत अपघटन के फैराडे के प्रथम नियमानुसार, } W &= Z.I.t = \frac{\text{तुल्यांकी भार}}{96500} \times I \times t \\ &= \frac{29.35}{96,500} \times 5 \times 20 \times 60 = 1.825\text{g} \end{aligned}$$

प्रश्न 16 ZnSO_4 , AgNO_3 एवं CuSO_4 विलयन वाले तीन विद्युत-अपघटनी सेलों A, B, C को श्रेणीबद्ध किया गया एवं 1.5 ऐम्पियर की विद्युत धारा, सेल B के कैथोड पर 1.45 सिल्वर निक्षेपित होने तक लगातार प्रवाहित की गई। विद्युत धारा कितने समय तक प्रवाहित हुई? निक्षेपित कॉपर एवं जिंक को द्रव्यमान क्या होगा?

उत्तर-

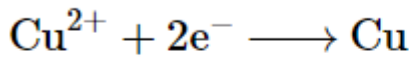


108g Ag निक्षेपित होता है = $1F = 96500\text{C}$

$$\therefore 1.45\text{g Ag निक्षेपित होगा} = \frac{96500}{108} \times 1.45 = 1295.6\text{C}$$

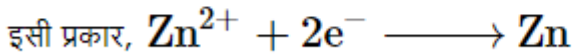
$$Q = I \times t$$

$$\text{या } t = \frac{Q}{I} = \frac{1295.6}{1.5} = 863.7\text{s} = 14\text{min } 24\text{s}$$



अर्थात् $2 \times 96500\text{C}$, Cu निक्षेपित करता है = 63.5g

$$\text{अतः } 1295.6\text{C, Cu निक्षेपित करेगा} = \frac{63.5 \times 1295.6}{2 \times 96500} = 0.4263\text{g}$$



$$\text{निक्षेपित जिंक का द्रव्यमान} = \frac{65 \times 1295.6}{2 \times 96500} = 0.44\text{g}$$

प्रश्न 17 दिए गए मानक इलेक्ट्रोड विभवों की सहायता से अनुमान लगाइए कि क्या निम्नलिखित अभिकर्मकों के बीच अभिक्रिया सम्भव है?

- (i) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ और $\text{I}^-(\text{aq})$
- (ii) $\text{Ag}^+(\text{aq})$ और $\text{Cu}(\text{s})$
- (iii) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ और $\text{Br}^-(\text{aq})$
- (iv) $\text{Ag}(\text{s})$ और $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
- (v) $\text{Br}_2(\text{aq})$ और $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

उत्तर-

- (i) कोई अभिक्रिया तब संभव होती है, जब E_{cell}^\ominus का मान धनात्मक होता है।

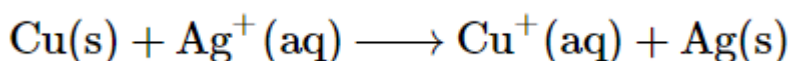
प्रश्नसार, अभिक्रिया निम्न है-



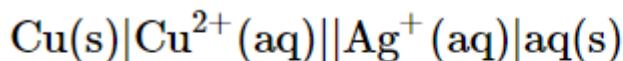
$$\therefore E_{\text{cell}}^\ominus = E_{\text{Fe}^3+/\text{Fe}^2+}^\ominus - E_{\frac{1}{2}\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.77 - (+0.54) = +0.23\text{V}$$

$\therefore E_{\text{cell}}^\ominus$ का मान धनात्मक है अतः अभिक्रिया संभव है।

- (ii) अभिक्रिया निम्न है-



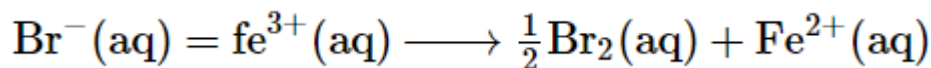
अभिक्रिया निम्न है-



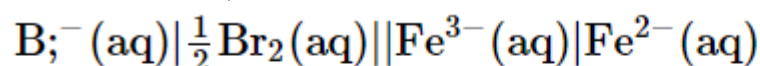
$$\therefore E_{\text{cell}}^\ominus = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = 0.80 - (+0.34) = +0.46\text{V}$$

$\therefore E_{\text{cell}}^{\ominus}$ धनात्मक है, अतः अभिक्रिया होगी।

(iii) अभिक्रिया निम्न है-



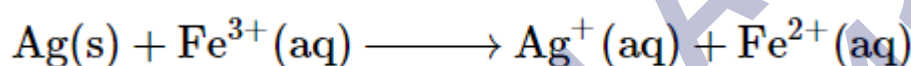
अतः सेल निम्न होगा-



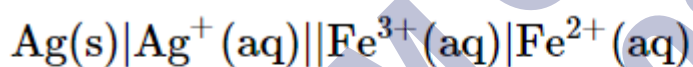
$$E_{\text{cell}}^{\ominus} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - E_{\frac{1}{2}\text{Br}_2/\text{Br}^{-}}^{\circ} = 0.77 - (+1.09) = -0.32\text{V}$$

$\therefore E_{\text{cell}}^{\ominus}$ ऋणात्मक है, अतः अभिक्रिया संभव नहीं है।

(iv) अभिक्रिया निम्न है-



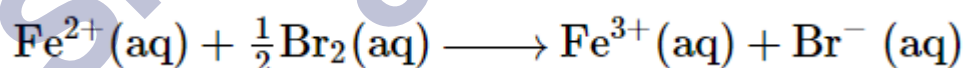
सम्बन्धित सेल निम्न है-



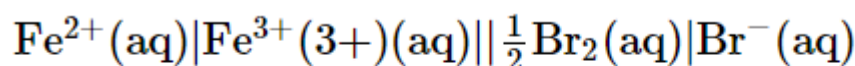
$$E_{\text{cell}}^{\ominus} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} = 0.77 - (+0.80) = -0.03\text{V}$$

$\therefore E_{\text{cell}}^{\ominus}$ का मान ऋणात्मक है, अतः अभिक्रिया संभव नहीं है।

(v) अभिक्रिया निम्न है-



सम्बन्धित सेल निम्न है-



$$E_{\text{cell}}^{\ominus} = E_{\frac{1}{2}\text{Br}_2/\text{Br}^{-}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 1.09 - (+0.77) = +0.31\text{V}$$

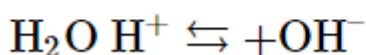
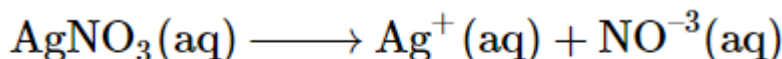
$\therefore E_{\text{cell}}^{\ominus}$ का मान धनात्मक है, अतः अभिक्रिया होगी।

प्रश्न 18 निम्नलिखित में से प्रत्येक के लिए विद्युत-अपघटन से प्राप्त उत्पाद बताइए-

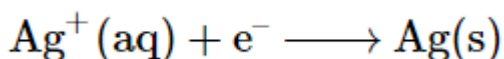
- (i) सिल्वर इलेक्ट्रोडों के साथ AgNO_3 का जलीय विलयन
- (ii) प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ AgNO_3 का जलीय विलयन।
- (iii) प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ H_2SO_4 का तनु विलयन
- (iv) प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ CuCl_2 का जलीय विलयन।

उत्तर-

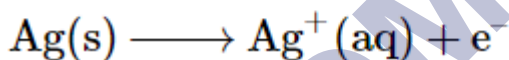
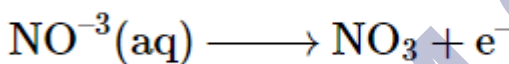
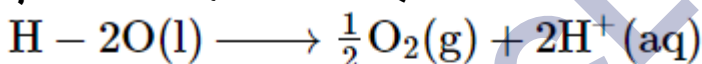
(i)



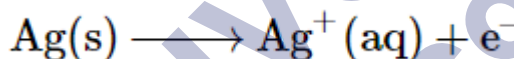
कैथोड पर- चूंकि सिल्वर का अपचयन विभव (+0.80V) जल (-0.830V) से अधिक है, इसलिए Ag^+ वरीयता के आधार पर अपचयित होगा तथा सिल्वर धातु कैथोड पर जमा होगी।



ऐनोड पर- निम्न अभिक्रिया होगी-



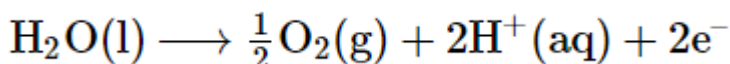
इन अभिक्रियाओं में कॉपर का अपचयन विभव न्यूनतम है। इसलिए सिल्वर स्वयं ऐनोड पर ऑक्सीकरण के फलस्वरूप Ag^+ में परिवर्तित हो जायेगी और Ag^+ आयन विलयन में चले जायेंगे।



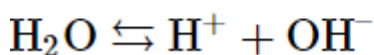
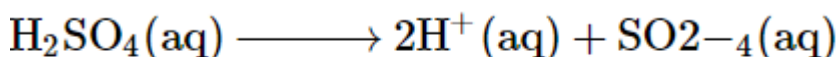
(ii)

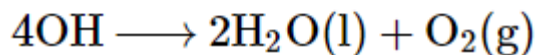
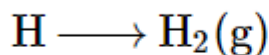
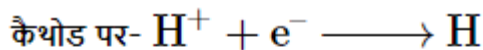
कैथोड पर- सिल्वर आयने अपचयित होंगे तथा सिल्वर धातु जमा होगी।

ऐनोड पर- चूंकि जल का अपचयन विभव NO_3^- आयनों से कम होता है, इसलिए जल वरीयता के आधार पर ऑक्सीकृत होगा तथा ऑक्सीजन मुक्त होगी।



प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ H_2SO_4 के तनु विलयन का विद्युत-अपघटन

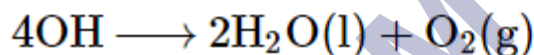
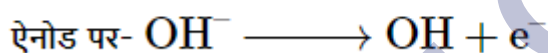
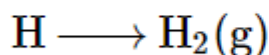
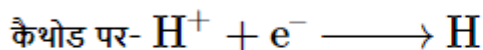
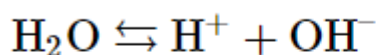
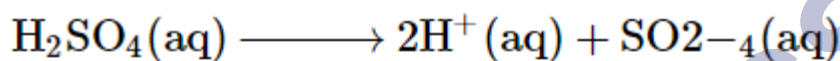




अतः कैथोड पर H, तथा ऐनोड पर O मुक्त होगी।

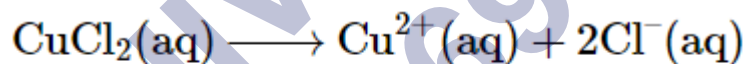
(iii) प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ H_2SO_4 का तनु विलयन

प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ H_2SO_4 का तनु विलयन

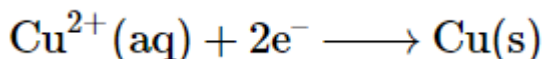


अतः कैथोड पर H, तथा ऐनोड पर O मुक्त होगी।

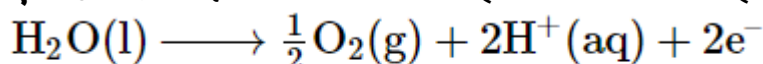
(iv)



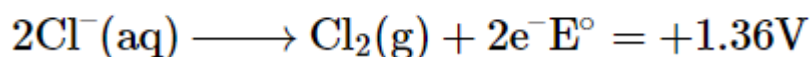
कैथोड पर- चूँकि Cu^{2+} (+0.341V) का अपचयन विभव जल (-0.83V) से अधिक होता है, इसलिए Cu^{2+} वरीयता के आधार पर अपचयित होंगे तथा कैथोड पर कॉपर धातु जमा होगी।



ऐनोड पर- निम्न अभिक्रियाओं के होने की सम्भावना है-



$$E^\circ = +1.23V$$



चूँकि जल का अपचयन विभव Cl^- (जलीय) आयनों से कम होता है, इसलिए जल वरीयता के आधार पर ऐनोड पर ऑक्सीकृत होगा तथा O_2 , गैस मुक्त होगी।