Chapter 03 वैद्युत रसायन (Electro Chemistry)

CONTENT

- परिचय INTRODUCTION
- गैल्वेनिक सेल (डेनियल सेल) GALVANIC CELL (DANIEL CELL)
- नेर्न्स्ट समीकरण NERNST EQUATION
- वैद्युत अपघटनी चालकता ELECTROLYTIC CONDUCTANCE
- वैद्युत अपघटन ELECTROLYSIS
- कुछ व्यवसायिक बैटरीयाँ SOME COMMERCIAL BATTERIES
- ईंधन सेल (FUEL CELLS)

1. परिचय (INTRODUCTION)

विद्युत रसायन भौतिक रसायन की वह शाखा है जिसमें रासायनिक ऊर्जा तथा विद्युत ऊर्जा के अन्तरपरिवर्तन का अध्ययन किया जाता है।

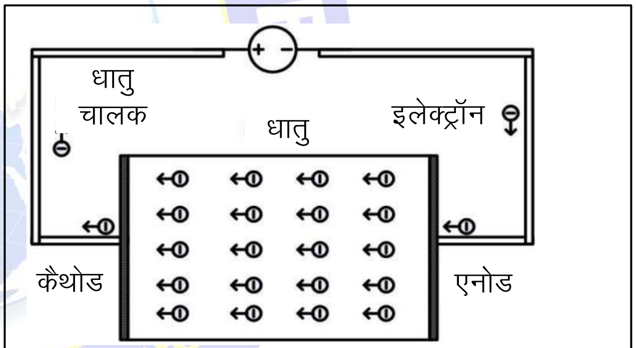
1.1 चालक और कुचालक (CONDUCTOR AND NONCONDUCTORS)

➢ वे पदार्थ जो अपने में से विद्युत धारा को प्रवाहित नहीं होने देते, **अचालक या कुचालक** कहलाते हैं।

उदाहरण: शुद्ध जल, बर्फ, कांच, रबर आदि।

➢ वे पदार्थ जिनमें से विद्युतधारा का प्रवाह होता है **चालक** कहलाते है।

उदाहरण: धातु, अम्ल, क्षार तथा लवणों के जलीय विलयन, गलित लवण तथा अशुद्ध जल इत्यादि।



एक धात्विक चालक के माध्यम से चालन धारा प्रवाहित होती है।

चालक दो प्रकार के होते है : -

(I) धात्विक चालक या इलेक्ट्रॉनिक चालक

(II) वैद्युत अपघटनी चालक या आयनिक चालक

(I) धात्विक चालक (METALLIC CONDUCTORS) :-

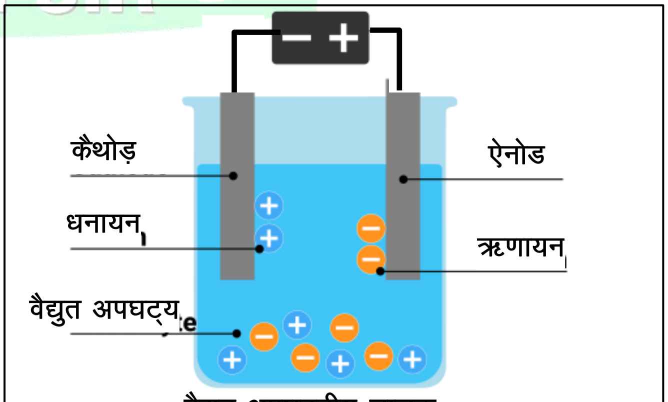
➢ वे चालक जिनमें बिना किसी रासायनिक परिवर्तन के इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह द्वारा विद्युत धारा का प्रवाह होता है धात्विक चालक कहलाते है।

उदाहरण – धातु (Cu,Ag,Fe,Al आदि), अधातु (ग्रेफाइट) तथा विभिन्न मिश्रधातु तथा खनिज

(II) वैद्युत अपघटनी चालक (ELECTROLYTIC CONDUCTORS) :-

➢ वे पदार्थ जिनके जलीय विलयन में या गलित अवस्था में आयनों के द्वारा विद्युत धारा का प्रवाह होता है। विद्युतअपघटनीचालक कहलाते हैं।

उदाहरण – प्रबल अम्ल, प्रबल क्षार तथा लवण



वैद्युत अपघटनीय चालक

- **प्रबल वैद्युत अपघट्य (STRONG ELECTROLYTE) :** वे वैद्युत अपघट्य जो अपने जलीय विलयन में पूर्णतया आयनित होते हैं, प्रबल वैद्युत अपघट्य कहलाते है।
  उदाहरण – प्रबल अम्ल प्रबल क्षार तथा सभी लवण
- **दुर्बल वैद्युत अपघट्य (WEAK ELECTROLYTE) :** वे वैद्युत अपघट्य जो अपने जलीय विलयन या उनकी गलित अवस्था में पूर्णतया आयनित नहीं होते हैं, दुर्बल वैद्युत अपघट्य कहलाते है।
  उदाहरण – सभी कार्बनिक अम्ल (सल्फोनिक अम्ल के अतिरिक्त), CH_3COOH, HCN, NH_3, एमीन आदि।

धात्विक तथा वैद्युत अपघटनी चालक में अन्तर (DIFFERENCE BETWEEN METALLIC AND ELECTROLYTIC CONDUCTOR)

	धात्विक चालन	वैद्युत अपघटनी चालन
(i)	आवेश वाहक मुक्त इलेक्ट्रॉन होते हैं	आवेश वाहक मुक्त आयन होते हैं
(ii)	बिना किसी रासायनिक परिवर्तन के विद्युतधारा का प्रवाह होता है।	इलेक्ट्रॉडों पर रासायनिक परिवर्तन के द्वारा विद्युतधारा का प्रवाह होता है।
(iii)	पदार्थ का स्थानांतरण नहीं होता।	पदार्थ का स्थानान्तरण इलेक्ट्रॉड पर होता है।
(iv)	कर्नेल के कम्पन्न के कारण प्रतिरोध उत्पन्न होता है।	अंतर आयनिक आकर्षण तथा माध्यम की श्यानता के कारण प्रतिरोध उत्पन्न होता है।
(v)	ताप के बढ़ने के साथ प्रतिरोध बढ़ता है।	ताप के बढ़ने के साथ प्रतिरोध घटता है।
(vi)	वैद्युत अपघटन में फैराडे के नियमों का पालन नहीं होता है।	वैद्युत अपघटन के फैराडे के नियमों का पालन होता है।

विद्युतरासायनिक सेल (ELECTROCHEMICAL CELL) :

वह युक्ति जो विद्युतीय ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित करती है तथा इसका व्युत्क्रम। विद्युतरासायनिक सेल दो प्रकार के होते हैं।

वैद्युतरासायनिक सेल

गेल्वेनीक या वोल्टैक सेल
- वह युक्ति जो रासायनिक ऊर्जा को विद्युतीय ऊर्जा में परिवर्तित करती है। इस सेल में स्वतः रेडॉक्स अभिक्रिया घटित होती है।

विद्युतअपघटनी सेल
- वह युक्ति जो विद्युतीय ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित करती है। इस सेल में रेडॉक्स अभिक्रिया स्वतः घटित नही होती है।

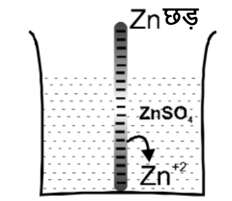
2. गैल्वेनिक सेल (GALVANIC CELL) : कार्यकारी सिद्धान्त (Working principle)

जब एक धातु छड़ को उसी के वैद्युत अपघटनी लवण के विलयन में रखते हैं तो धातु अवस्था तथा द्रव अवस्था (वैद्युत अपघट्य लवण) के मध्य एक विभव उत्पन्न होता है।

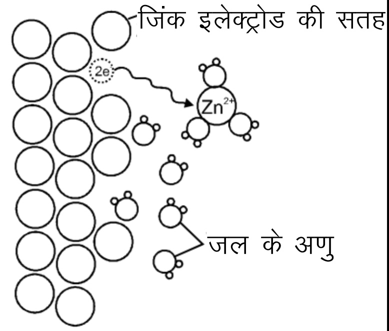
एनोड (ANODE) :

- कुछ धातुओं (क्रियाशील) को जब इनके आयनों अथवा लवणों के विलयन के सम्पर्क में रखा जाता है, तो ये विलयन में जाने की प्रवृति रखती है।
  उदाहरण : Zn छड़ $ZnSO_4$ के विलयन में रखी जाती है।

KHAN GLOBAL STUDIES Most Trusted Learning Platform KHAN SIR

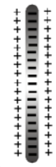


चित्र : 1



इलेक्ट्रॉड की सतह पर Zn परमाणु का Zn^{2+} आयन में परिवर्तन

चित्र : 2

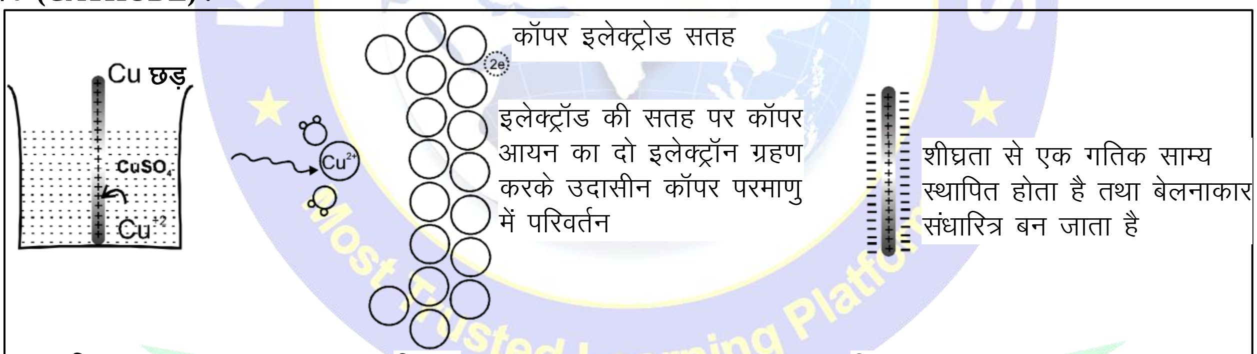


शीघ्रता से एक गतिक साम्य स्थापित होता है तथा बेलनाकार संधारित्र बन जाता है

चित्र : 3

- Zn परमाणु या धातु परमाणु विलयन में जाकर Zn^{+2} आयन बनाते है तथा कुछ समय बाद निम्न साम्य स्थापित होता है।
  $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$
- धातु छड़ पर पर्याप्त ऋण आवेश एकत्रित हो जाता है जिसके कारण अतिरिक्त Zn^{+2} आयन विलयन में नही जा सकते अर्थात् विलयन Zn^{+2} आयनों से संतृप्त हो जाता है।
- अतिरिक्त धनावेश ऋणावेशित छड़ के चारों ओर एकत्र हो जाता है।
- निकाय में एक विद्युतीय द्विपरत उत्पन्न हो जाती है, अतः धातु छड़ तथा विलयन के मध्य एक विभव उत्पन्न होता है जिसे इलेक्ट्रॉड विभव कहते है। इस इलेक्ट्रॉड को एनोड कहते है।
  एनोड पर ऑक्सीकरण होता है (इलेक्ट्रॉन का मुक्त होना)

कैथोड (CATHODE) :



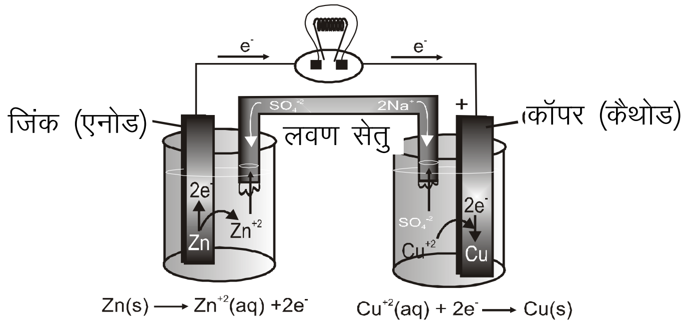
चित्र:1 **चित्र**:2 **चित्र**:3

- कुछ धातुओं (Cu, Ag, Au आदि) की इसके विपरीत प्रवृति होती है अर्थात् इन धातुओं को जब इनके आयनों के संपर्क में रखते हैं तो आयन विलयन से धातु छड़ पर जमा हो जाते है तथा निम्न साम्य स्थापित होता है।

  $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$
- अतः धातु छड़ पर इलेक्ट्रॉन की कमी होती है (धनावेशित हो जाती है)
- अतिरिक्त ऋण आवेश धन आवेशित छड़ के चारों ओर एकत्र होता है
- निकाय में एक विद्युतीय द्विपरत बनती है अतः धातु छड़ व विलयन के मध्य एक विभव उत्पन्न होता है जिसे इलेक्ट्रॉड विभव कहते है। इस इलेक्ट्रॉड को कैथोड़ कहते है।
  कैथोड पर अपचयन होता है (e^- ग्रहण करता है)

सेल का निर्माण (Construction of cell) :

- इसमें दो अर्द्ध सेल होते हैं, प्रत्येक अर्द्ध सेल में धातु छड़ को इसके लवण के जलीय विलयन में रखते हैं।
- इन धातु छड़ों को इलेक्ट्रॉड कहते है तथा इन्हें एक सुचालक तार द्वारा जोड़ते हैं।
- दोनों विलयनों को लवण सेतु द्वारा जोड़ते है।
- ऑक्सीकरण तथा अपचयन अर्द्ध अभिक्रियाएें पृथक इलेक्ट्रॉडों पर होती है तथा विद्युत धारा का प्रवाह तार द्वारा होता है।



लवण सेतु तथा इसके कार्य :

- लवण सेतु U-आकार की उल्टी नलिका है जिसमें अक्रिय वैद्युत अपघट्य अगर–अगर या जिलेटिन के साथ भरा जाता है जिससे यह अर्धठोस बन जाता है।
- वैद्युत अपघट्य के आयन किसी भी रासायनिक परिवर्तन में भाग नहीं लेते है।
- लवण सेतु में भरे जाने वाले वैद्युत अपघट्य इस प्रकार होने चाहिए जिनके धनायन का वेग ऋणायन के वेग के लगभग समान हो।
  उदाहरण – KCl, KNO_3, NH_4NO_3
- यदि Ag^+, Hg_2^{+2}, Pb^{+2}, Tl^+ आयन सेल में उपस्थित हो, तो KCl का प्रयोग नहीं होता हैं क्योंकि AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ या TiCl का अवक्षेप बन सकता है।

  कार्य (Functions) :
  - ये दोनों अर्द्ध सेलों के विलयनों को जोड़ता है तथा परिपथ को पूर्ण करता है।
  - यह धारा के सतत् प्रवाह या उत्पति के लिये विलयन की विद्युतीय उदासीनता को बनाये रखता है।
  - यदि लवण सेतु को हटाते हैं तो वोल्टेज शून्य हो जाता है।
  - यह द्रव–द्रव संगम विभव को उत्पन्न होने से रोकता है। दो द्रवों को परस्पर सम्पर्क में रखने पर इसके मध्य विभवांतर द्रव–द्रव संगम विभव कहलाता है।

सेल प्रदर्शन (Cell Representation) :

दो अर्द्ध सेल की सहायता से विद्युत रासायनिक सेल को नीचे दिये गये कुछ नियमों की सहायता से लिखा जाता है।

- एनोड अर्द्ध सेल को बांयी ओर तथा कैथोड अर्द्ध सेल को दाहिनी ओर लिखते हैं।
- पदार्थ की दो प्रावस्थाओं का पृथक्करण एक उर्ध्वाधर रेखा द्वारा लिखते हैं।
- यदि विभिन्न पदार्थ समान प्रावस्था के हैं तो इनको आपस में कोमा (,) द्वारा पृथक करते है।
- लवण सेतु को दो उर्ध्वाधर रेखाओं (II) द्वारा प्रदर्शित करते हैं।
- पदार्थ के विशिष्ट लक्षण जैसे गैस का दाब, आयनों की सांद्रता इत्यादि पदार्थ के तुरंत बाद कोष्ठक में प्रदर्शित करते है।
  $Zn(s) \mid ZnSO_4(aq) \parallel CuSO_4(aq) \mid Cu(s)$

2.1 इलेक्ट्रॉड विभव (ELECTRODE POTENTIAL):

- धातु इलेक्ट्रॉड तथा विलयन में इसके आयनों के मध्य उत्पन्न विभवांतर को इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं।
- 1 बार दाब तथा 298 K ताप पर 1M सांद्रता वाले धातु इलेक्ट्रॉड और इसके आयनिक विलयन के मध्य उत्पन्न विभव को मानक इलेक्ट्रॉड विभव के रूप में जाना जाता हैं।
- इलेक्ट्रॉड विभव दो प्रकार के होते है।

(a) ऑक्सीकरण विभव (O.P.)
- ऑक्सीकरण अर्द्धअभिक्रिया के लिए इलेक्ट्रॉड विभव
  $M(s) \rightarrow M^{+n}(aq) + ne^-$
- ऑक्सीकृत होने की प्रवृति
- **O.P. का मान अधिक होने पर ऑक्सीकृत होने की प्रवृति अधिक होती है।**

(b) अपचयन विभव (R.P.)
- अपचयन अर्द्धअभिक्रिया के लिए इलेक्ट्रॉड विभव
  $M^{+n}(aq) + ne^- \rightarrow M(s)$
- अपचयित होने की प्रवृति
- **R.P. का मान अधिक होने पर अपचयित होने की प्रवृति अधिक होती है।**
- इलेक्ट्रॉड विभव निम्न पर निर्भर करता है :
  (i) विलयन की सांद्रता (ii) धातु की प्रवृति (iii) दाब तथा ताप

संदर्भ इलेक्ट्रॉड (REFERENCE ELECTRODE) :

- किसी भी एक अकेले अर्ध सेल का विभव ज्ञात नहीं किया जा सकता परन्तु संदर्भ इलेक्ट्रॉड को प्रयुक्त करके दो अर्ध सेलों के मध्य विभवांतर परिशुद्धता से मापा जा सकता है।
- एक इलेक्ट्रॉड जिसका विभव सभी इलेक्ट्रोडों के सापेक्ष ज्ञात होता है, संदर्भ इलेक्ट्रॉड कहलाता है।
- संदर्भ इलेक्ट्रॉड दो प्रकार के हैं–

(a) प्राथमिक संदर्भ इलेक्ट्रॉड (PRIMARY REFERENCE ELECTRODES) :

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रॉड (SHE)

प्रदर्शन : $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)$ (1M)

एनोड के समान व्यवहार करने पर

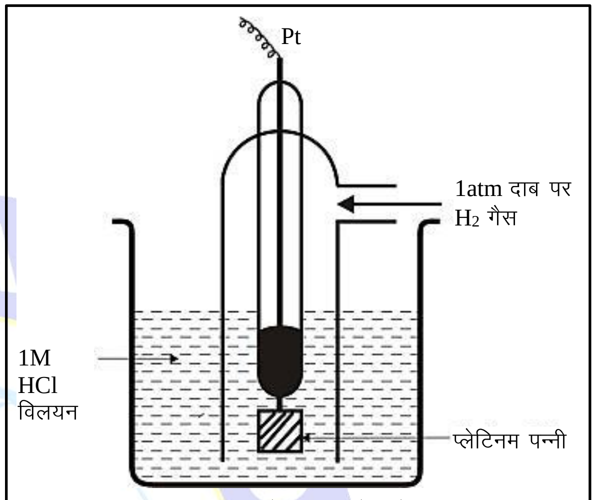
$$H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$$

$$E^o_{H_2(g)/H^+(aq.)} = SOP$$

कैथोड के समान व्यवहार करने पर

$2H^+ + 2e^-$ $H_2(g)$

$$E^o_{H^+/H_2(g)} = SRP$$



मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड

- SHE के लिए प्रत्येक ताप पर संदर्भ विभव का मान शून्य लेते है।
  SHE के लिए SOP = –SRP = 0
- किसी अन्य इलेक्ट्रॉड का इलेक्ट्रॉड विभव ज्ञात करने के लिए इसे मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रॉड के साथ जोड़कर विभवान्तर ज्ञात करते है तथा इसके विभव का मापन किया जाता है जो उस इलेक्ट्रॉड के इलेक्ट्रॉड विभव का मान देता है।

(b) द्वितीयक संदर्भ इलेक्ट्रॉड (SECONDARY REFERENCE ELECTRODE) :

(i) कैलोमल इलेक्ट्रॉड (Hg_2Cl_2) –

प्रदर्शन :

$Pt|Hg\text{-}Hg_2Cl_2|KCl(aq)$

कैथोड के रूप में व्यवहार करने पर

$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$

$Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg_2^{2+} + 2Cl^-$

पूर्ण अभिक्रिया:

$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$ (अपचयन अभिक्रिया)

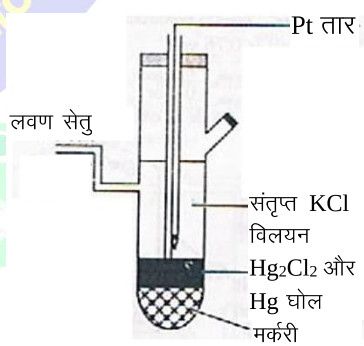
एनोड के रूप में व्यवहार करने पर

$2Hg(l) \rightarrow Hg_2^{2+} + 2e^-$

$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2$

पूर्ण अभिक्रिया:

$2Hg + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2e^-$ (ऑक्सीकरण अभिक्रिया)



कैलोमल इलेक्ट्रोड

(ii) सिल्वर–सिल्वर क्लोराइड इलेक्ट्रॉड :

प्रदर्शन : $Pt \mid Ag\text{-}AgCl_{(s)} \mid KCl_{(aq)}$

कैथोड के रूप में व्यवहार करने पर $AgCl_{(s)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)}$

एनोड के रूप में व्यवहार करने पर $Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + e^-$

सेल विभव (CELL POTENTIAL) ($E°_{cell}$) :

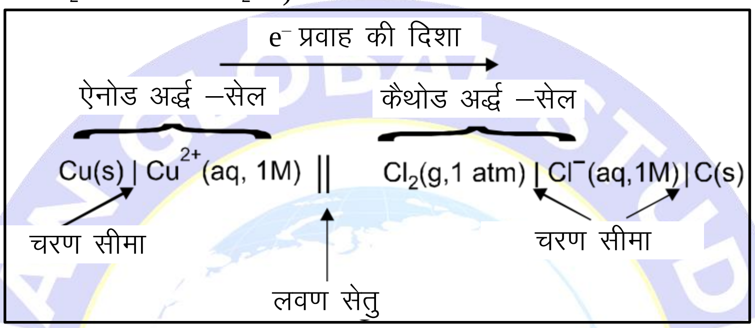
$E°_{cell}$= कैथोड का SRP – एनोड का SRP

$E°_{cell}$= कैथोड का SRP + एनोड का SOP

$E°_{cell}$= एनोड का SOP – कैथोड का SOP

गेलवेनिक सेल के लिए संकेतक (Shorthand Notation for Galvanic Cell)

- एक वैद्युत रासायनिक सेल के उत्पादन के लिए हमें दो अर्ध सेल की आवश्यकता होती है, जिसे कुछ नियमों का पालन करके प्रदर्शित किया जा सकता है
- एनोड अर्ध–सेल को हमेशा बायीं ओर एवं उसके बाद दायीं ओर कैथोड अर्ध–सेल लिखा जाता है।
- दो चरणों (पदार्थ की अवस्था) का पृथक्करण एक ऊर्ध्वाधर रेखा द्वारा दर्शाया जाता है।
- एक ही चरण में उपस्थित विभिन्न सामग्रियों को अल्पविरामों का उपयोग करके एक साथ दिखाया गया है।
- लवण सेतु को दो उर्ध्वाधर रेखाओं (||) द्वारा दर्शाया जाता है
- पदार्थ की महत्वपूर्ण विशेषताएं जैसे। पदार्थ लिखने के तुरंत बाद कोष्ठक में गैस का दाब, आयनों की सांद्रता आदि का संकेत लिखा जाता है।
- गैस इलेक्ट्रोड के लिए, एनोड के लिए इलेक्ट्रोड के बाद और कैथोड के मामले में इलेक्ट्रोड से पहले गैस का संकेत दिया जाता है। (उदा. Pt H_2 / H^+ or H^+ /H_2 Pt)



उदाहरण: 1 एक ऋणात्मक E.M.F से एक सेल के लिए क्या संकेत मिलता है?
(1) इलेक्ट्रॉन बाहरी परिपथ के माध्यम से विपरीत दिशा में प्रवाहित होते हैं
(2) विपरीत अर्ध–सेल अभिक्रियाएं स्वचालित रूप से होती हैं
(3) लिखित रूप में अभिक्रियाएं स्वतः प्रवर्तित नहीं हैं
(4) उपरोक्त सभी

उत्तर : (4)

2.2 विद्युत रासायनिक श्रेणी (ELECTROCHEMICAL SERIES) :

विभिन्न तत्वों को SRP के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित करने पर प्राप्त श्रेणी विद्युत रासायनिक श्रेणी या सक्रियता श्रेणी कहलाती है।

इलेक्ट्रॉड	अभिक्रिया	मानक अपचयन विभव (298K पर)
Li	$Li^+ + e^- \rightarrow Li(s)$	– 3.05 V
K	$K^+ + e^- \rightarrow K(s)$	– 2.93 V
Ba	$Ba^{+2} + 2e^- \rightarrow Ba$	– 2.91 V
Ca	$Ca^{+2} + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	2.87 V
Na	$Na^+ + e^- \rightarrow Na(s)$	– 2.71 V
Mg	$Mg^{+2} + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	– 2.37 V
Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	– 1.66 V
Mn	$Mn^{+2} + 2e^- \rightarrow Mn$	– 1.18 V
H_2O	$H_2O(l) + e^- \rightarrow ½H_2 + OH^-$	– 0.828 V
Zn	$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	– 0.76 V
Cr	$Cr^{+3} + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	– 0.74 V
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	– 0.44 V
Cd	$Cd^{+2} + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	– 0.40 V
Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	– 0.28 V
Ni	$Ni^{+2} + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	– 0.24 V
Sn	$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	– 0.14 V
Pb	$Pb^{+2} + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	– 0.13 V
H_2	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00 V
Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	0.34 V

I_2	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.54 V
Fe	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.77 V
Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg(l)$	0.79 V
Ag	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.80 V
Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg(l)$	0.85 V
Br_2	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.06 V
Pt	$Pt^{+2} + 2e^- \rightarrow Pt$	1.20 V
O_2	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O(l)$	1.23 V
Cl_2	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36 V
Au	$Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au(s)$	1.40 V
F_2	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87 V

वैद्युत रासायनिक श्रेणी के अनुप्रयोग (APPLICATIONS OF ELECTROCHEMICAL SERIES)

(i) ऑक्सीकारक तथा अपचायक क्षमता (OXIDISING AND REDUCING POWER) :

ऑक्सीकारक क्षमता $\propto SRP \propto \frac{1}{SOP}$

अपचायक क्षमता $\propto SOP \propto \frac{1}{SRP}$

(ii) धातुओं की क्रियाशीलता (REACTIVITY OF METALS) :

धातु की क्रियाशीलता $\propto SOP \propto \frac{1}{SRP}$

- वैद्युत रासायनिक श्रेणी में धातु की क्रियाशीलता ऊपर से नीचे की ओर घटती है।
- Li सर्वाधिक क्रियाशील धातु है।

(iii) अधातुओं की क्रियाशीलता (REACTIVITY OF NON-METAL) :

अधातुओं की क्रियाशीलता $\propto SRP \propto \frac{1}{SOP}$.

- विद्युत रासायनिक श्रेणी में अधातु की क्रियाशीलता ऊपर से नीचे की ओर बढ़ती है।
- F_2 सर्वाधिक क्रियाशील अधातु हैं।

(iv) विलयन में विस्थापन अभिक्रियाऐं (DISPLACEMENT REACTIONS IN SOLUTION) :

अधिक क्रियाशील धातु/अधातु कम क्रियाशील धातु/अधातु को उनके लवण के विलयन से विस्थापित करती है।

- $Cu + 2AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag$
  $Ag + Cu(NO_3)_2 \rightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं
- $2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2$
  $I_2 + 2\,KCl \rightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं

(v) हाइड्रोजन के ऊपर स्थित धातु तनु अम्ल विलयन से H_2 को विस्थापित करती है।

- $Zn + H_2SO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4 + H_2(g)$
  $Cu + H_2SO_4$(तनु) $\rightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं

(vi) सेल के मानक EMF की गणना करने के लिए $\left(E^\circ_{Cell}\right)$:

$\left(E^\circ_{Cell}\right)$ = कैथोड़ का SRP – ऐनोड़ का SRP = कैथोड़ का SRP + ऐनोड़ का SOP = ऐनोड़ का SOP – कैथोड़ का SOP

उदाहरण: 2 कैलोमेल इलेक्ट्रोड के संबंध में उत्क्रमणीय है

(1) मर्करी (2) H^+ (3) Hg^{2+} (4) Cl^-

हल: **(4)**

चूँकि अर्ध सेल अभिक्रिया

$$Hg_2Cl_2(aq.) + 2e \rightleftharpoons 2Hg(\ell) + 2Cl^-$$

उदाहरण: 3 एक गैल्वेनिक सेल दो हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड से बना है, जिनमें से एक मानक है। अधिकतम EMF प्राप्त करने के लिए निम्नलिखित में से किस विलयन में अन्य इलेक्ट्रोड को डुबोया जाना चाहिए।

(1) 0.01 M HCl (2) 0.1 M CH_3COOH (3) 0.1 M H_3PO_4 (4) 0.1 M H_2SO_4

हल: **(4)**

H_2SO_4 अधिकतम H^+ आयन देगा

उदाहरण: 4 अभिक्रिया $Fe + Zn^{2+} = Zn + Fe^{2+}$ के लिए $E° = -0.35$ V है। दी गई सेल अभिक्रिया है

(1) सम्भव (2) असम्भव (3) साम्य में (4) कोई नहीं

हल: **(2)**

चूंकि सेल का EMF ऋणात्मक है यानी, मुक्त ऊर्जा परिवर्तन धनात्मक होगा इसलिए सेल अभिक्रिया संभव नहीं होगी

उदाहरण: 5 वैद्युतरासायनिक सेल के emf के लिए दिए गये निम्न सम्बधों पर विचार कीजिए :

(a) सेल का emf = (एनोड का उपचयन विभव) – (कैथोड का अपचयन विभव)
(b) सेल का emf = (एनोड का उपचयन विभव) + (कैथोड का अपचयन विभव)
(c) सेल का emf = (एनोड का अपचयन विभव) + (कैथोड का अपचयन विभव)
(d) सेल का emf = (एनोड का उपचयन विभव) – (कैथोड का उपचयन विभव)

उपरोक्त सम्बन्धों में से कौन से सही हैं

विकल्प

(1) (a) तथा (b) (2) (c) तथा (d) (3) (b) तथा (d) (4) (c) तथा (a)

हल : **(3)**

तथ्य

उदाहरण: 6 $Cu\,|\,Cu^{2+}\,(0.001\text{ M})\,||\,Cu^{2+}(0.1\text{ M})\,|\,Cu$

सेल अभिक्रिया के लिए E = का मान है:-

(1) $-\frac{RT}{2F}\ln(0.01)$ (2) $-\frac{RT}{2F}\ln(0.1)$ (3) $+\frac{RT}{F}\ln(0.01)$ (4) $\frac{RT}{F}\ln(0.1)$

हल: **(1)**

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{0.001}{0.1}$$

$$E_{cell} = -\frac{RT}{2F}\ln(0.01)$$

3. नेर्न्स्ट समीकरण (NERNST EQUATION)

यह समीकरण इलेक्ट्रॉड विभव/सेल के विद्युत वाहक बल तथा वैद्युत अपघट्य विलयन की सान्द्रता के मध्य सम्बन्ध प्रदर्शित करती है। नेर्न्स्ट ने मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) तथा अभिक्रिया लब्धि (Q) के मध्य एक सम्बन्ध स्थापित किया।

$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$ .... (1)

जहॉ ΔG तथा ΔG° क्रमशः मुक्त ऊर्जा परिवर्तन तथा मानक युक्त ऊर्जा परिवर्तन है तथा 'Q' अभिक्रिया स्थिरांक है।

$\therefore -\Delta G = nFE$ तथा $-\Delta G° = nFE°$

इस प्रकार समीकरण (1) से, $-nFE° + RT \ln Q$

$$E = E° - \frac{2.303RT}{nF}\log Q$$

जहॉ E° = मानक इलेक्ट्रॉड विभव

R = गैस स्थिरांक

T = ताप (केल्विन में)

F = फैराड़े (96500 कूलॉम मोल$^{-1}$),

n = संतुलित समीकरण में ग्रहण किये गये या त्यागे गए e^-

25°C पर उपरोक्त समीकरण को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है $E = E° - \frac{0.0591}{n}\log Q$

$$E = E° - \frac{0.0591}{n}\log\frac{[P]}{[R]}$$

सामान्य रूप से, n इलेक्ट्रॉन के स्थानान्तरण युक्त एक रेडॉक्स सेल अभिक्रिया के लिए–

$aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.0591}{n}\log\frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b}$$ या $$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.0591}{n}\log\frac{[\text{उत्पाद}]}{[\text{क्रियाकारक}]}$$

नर्न्स्ट समीकरण के अनुप्रयोग (APPLICATIONS OF NERNST EQUATION)

(i) इलेक्ट्रॉड विभव की गणना (E_{RP} या E_{OP}) :

$M^{+n} + ne^- \xrightarrow{\text{अपचयन}} M(s)$

$$E_{RP} = E^\circ_{RP} - \frac{0.0591}{n}\log\frac{[M]}{[M^{+n}]}$$

$$\boxed{E_{RP} = E^o_{RP} - \frac{0.0591}{n}\log\frac{1}{[M^{+n}]}}$$

यदि $[M^{+n}]$ बढ़ती है, तो E_{RP} भी बढ़ता है।

(ii) हाइड्रोजन इलेक्ट्रॉड के इलेक्ट्रॉड विभव तथा pH की गणना :

$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$

$$E_{RP} = E^\circ_{RP} - \frac{0.0591}{2}\log\frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$\because$ $E^\circ_{RP} = 0;\ E_{RP} = E^0_{RP} - \frac{0.0591}{2}\log\frac{1}{[H^+]^2}$ [P_{H_2}, 1 atm लिया गया है]

$E_{RP} = 0.0591 \log [H^+]$ $\boxed{E_{RP} = -0.0591\,pH}$ $\boxed{E_{OP} = +0.0591\,pH}$

(iii) सेल के EMF की गणना E_{cell} :

उदाहरण : $Zn(s) + Cu^{+2}(aq) \xrightarrow{n=2} Zn^{+2}(aq) + Cu(s)$

$$\boxed{E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{0.0591}{2}\log\frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}}$$

यदि $[Cu^{+2}]$ बढ़ती है, तो E_{cell} भी बढ़ता है। यदि $[Zn^{+2}]$ बढ़ती है, तो E_{cell} घटता है।

(iv) सेल अभिक्रिया की सम्भाव्यता तथा अनुमान :

एक सम्भव सेल अभिक्रिया के लिए

$\Delta G = -ve (\Delta G = -nFE_{cell})$

$E_{cell} = +ve$

उदाहरण: 7 वह धातु जो एल्युमिनियम द्वारा उसके ऑक्साइड को अपचयन करने पर उत्पन्न नहीं हो सकती है, वह है

(1) K (2) Mn (3) Cr (4) Fe

हल : **(1)**

K का E°_{OP} > Al का E°_{OP}.

उदाहरण: 8 $Zn|Zn^{2+}(C_1)||Zn^{2+}(C_2)|Zn$. इस सेल के लिए ΔG ऋणात्मक है यदि

(1) $C_1 = C_2$ (2) $C_1 > C_2$ (3) $C_2 > C_1$ (4) कोई नहीं

हल : **(3)**

$$E = E^\circ = \frac{0.0591}{2}\log\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = \frac{0.0591}{2}\log\frac{C_2}{C_1}$$

यदि $\Delta G = -\Delta ve$

$E = +ve$

इसलिए $C_2 > C_1$

उदाहरण 9: निम्न सेल $Pt|Fe^{+2}, Fe^{+3}||Cr_2O_7^{-2}, Cr^{+3}, |H^+ Pt$ का विभव ज्ञात करें जिनमें $[Fe^{+2}]$ and $[Fe^{+3}]$ क्रमशः 0.5 M और 0.75 M हैं और $[Cr_2O_7^{-2}]$, $[Cr^{+3}]$ and $[H^+]$ क्रमश 2 M , 4 M और 1 M है।

दिया है : $Fe^{+3} + e \longrightarrow Fe^{+2}$ $\quad E° = 0.770$ V

और $14H^+ + 6e + Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$ $\quad E° = 1.35$V

(1) 0.60 V (2) 0.62 V (3) 0.56 V (4) 0.50 V

हल : $\because \ E°_{OP Fe^{+2}/Fe^{+3}} > E_{Cr^{+3}/Cr_2^{+6}}$

$\therefore$ ऑक्सी–अपचयन परिवर्तत होगा।

एनोड : $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e$

केथोड़ : $14H^+ + 6e + Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$

$$E^0_{cell} = E^0_{OP\frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}} - E_{\frac{Cr^{+3}}{Cr^{+6}}} = 0.58 \quad E_{cell} = E°_{cell} - \frac{0.059}{6}\log\frac{(0.75)^6(4)^2}{(2)(1)^{14}(0.5)^6}$$

$$= 0.58 - \frac{0.059}{6}\log\frac{(0.75)^6(4)^2}{(2)(1)^{14}(0.5)^6} = 0.58 - \frac{0.059}{6}\log(91.125) = 0.58 - 0.0192 = 0.56 \text{ V}$$

उदाहरण 10: निम्नलिखित E° के मानों के आधार पर सबसे प्रबल ऑक्सीकारक है :–

$[Fe(CN)_6]^{-4} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-3} + e^{-1}, E° = -0.35$V

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-1}$; $\quad E° = -0.77$V

(1) Fe^{3+} (2) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (3) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (4) Fe^{2+}

हल: **(1)**

सबसे प्रबल ऑक्सीकारक = ऑक्सीकारक क्षमता न्यूनतम होनी चाहिए

Fe^{+2} की ऑक्सीकरण क्षमता $[Fe(CN)_6]^{4-}$ से कम है, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ की तुलना में Fe^{+2} प्रबलतम ऑक्सीकारक है। प्रबलतम ऑक्सीकारक को आसानी से स्वयं को अपचयित करना चाहिए, Fe^{+3} को Fe^{+2} की तुलना में आसानी से अपचयित किया जा सकता है, Fe^{+3} प्रबलतम ऑक्सीकारक है।

उदाहरण: 11 दिया गया है :

(i) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, E° = 0.337 V (ii) $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$, E° = 0.153 V

अभिक्रिया $Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$ के लिए इलेक्ट्रोड विभव E° होगा :–

(1) 0.38 V (2) 0.52 V (3) 0.90 V (4) 0.30V

हल: **(2)**

$\Delta G° = -nFE°$

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

$\Delta G° = 2 \times F \times 0.337$ ——(I)

अभिक्रिया $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$ के लिए

$\Delta G° = 1 \times F \times 0.153$ ——(II)

अतः दोनों समीकरणों को जोड़ने पर हमे प्राप्त होता है।

$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$ $\quad \Delta G° = -0.521$ F

$\Delta G° = -nFE°$

$\Delta E° = 0.52$ V

(v) साम्य स्थिरांक (K_{eq}) तथा $\Delta G°$ की गणना :

नर्न्स्ट समीकरण से -

$$E_{cell} = E°_{cell} - \frac{0.0591}{n}\log\frac{[P]}{[R]}$$

साम्य पर, $E_{cell} = 0$ तथा $\frac{[P]}{[R]} = K_{eq}$

$$\boxed{E^o_{cell} = \frac{0.0591}{n}\log K_{eq}} \qquad E^o_{cell} = \frac{2.303RT}{nF}\log K_{eq}$$

$nFE°_{cell} = 2.303$ RT log K_{eq} $\qquad \boxed{\Delta G° = -2.303RT\log K_{eq}}$

SPOT LIGHT

- इलेक्ट्रॉड विभव का मान अर्द्ध अभिक्रिया की रससमीकरणमिति पर निर्भर नहीं करता है। चूंकि यह एक मात्रा स्वतंत्र या विस्तीर्ण गुण है।
- गिब्स मुक्त ऊर्जा एक मात्रात्मक गुण है।
- वैद्युत अपघटनी सेल में कैथोड नेगेटिव टर्मिनल होता है जबकि गैल्वेनिक सेल कैथोड में पॉजिटिव टर्मिनल होता है।
- सेल अभिक्रिया स्वतः होती है, यदि
  $\Delta G = -ve$ या $E_{cell} = +ve$
- सेल अभिक्रिया साम्यावस्था में होगी, यदि
  $\Delta G = 0$ या $-nFE_{cell} = 0$ या $E_{cell} = 0$
- **सेल द्वारा किया गया कार्य (Work done by a cell) :**
  (i) माना एक सेल जिसका EMF 'E' है, के द्वारा 'n' फैराडे आवेश प्राप्त होता है तो सेल द्वारा किये गये कार्य की गणना निम्न प्रकार करते है। :
  कार्य = आवेश × विभव = $nF \times E$
  (ii) सेल द्वारा किया गया कार्य = मुक्त ऊर्जा में कमी
  $W_{max} = -\Delta G$
  अतः $-\Delta G = nFE$ या $W_{max} = + nFE°$, जहॉ E° सेल का मानक EMF है।

कुछ विशिष्ट सेल (SOME SPECIAL CELLS)

(A) सान्द्रता सेल (Concentration cells)

- सान्द्रता सेल गेल्वेनिक सेल का एक रूप है जिसमें समान पदार्थ से बने दो एक समान अर्द्धसेल होते है जो केवल सान्द्रताओं में भिन्नता रखते है।
- ऐसे सेलों के लिए एनोड तथा कैथोड समान होते हैं अतः $E°_{cell} = 0$.

उदाहरण Pt, $H_2(g)$ (P_1 atm) | $H^+(C_1)$ || $H^+(C_2)$ | $H_2(g)$ (P_2 atm), Pt

एनोड अभिक्रिया : $H_2(P_1) \longrightarrow 2H^+(C_1) + 2e^-$

कैथोड अभिक्रिया : $2H^+(C_2) + 2e^- \longrightarrow H_2(P_2)$

सेल अभिक्रिया : $H_2(P_1) + 2H^+(C_2) \longrightarrow 2H^+(C_1) + H_2(P_2)$

$$E_{cell} = E°_{cell} - \frac{0.0591}{n}\log\frac{[P]}{[R]}$$

अतः $$E_{cell} = 0 - \frac{0.0591}{2}\log\left[\frac{C_1}{C_2}\right]^2\frac{P_2}{P_1}$$

Case 1 : यदि $P_1 = P_2 = 1$ atm $E_{cell} = -\frac{0.0591}{2}\log\left[\frac{C_1}{C_2}\right]^2$

$$\boxed{E_{cell} = -0.0591\log\left[\frac{C_1}{C_2}\right]}$$

यदि $C_2 > C_1$ तो $E_{cell} > 0$ तथा सेल स्वतः प्रवर्तित होगा।

Case 2 : यदि $C_1 = C_2$ $E_{cell} = -\frac{0.0591}{2}\log\left[\frac{P_2}{P_1}\right]$

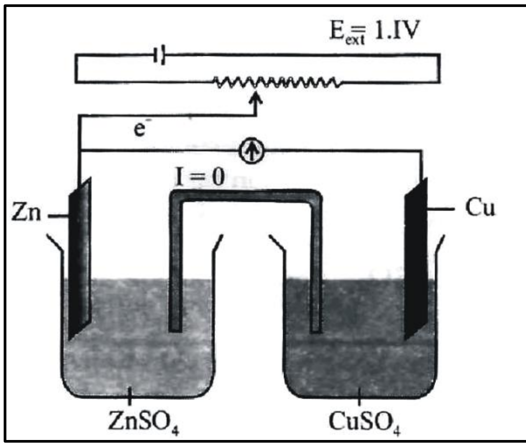
$P_1 \neq P_2$

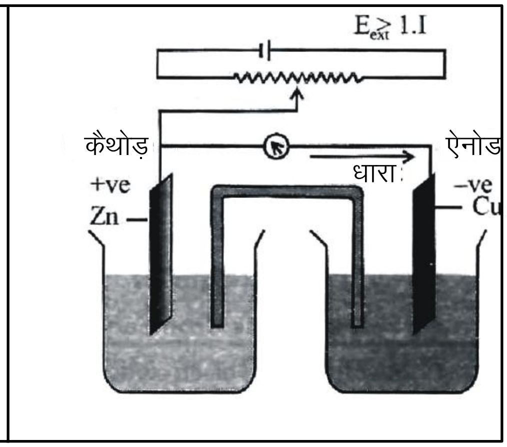
यदि $P_1 > P_2$ तो $E_{cell} > 0$ तथा सेल स्वतः प्रवर्तित होगा।

(B) उत्क्रमणीय सेल (Reversible cells) :

- ऐसे सेल जिनमें विपरीत दिशा में बाह्य विद्युत वाहक बल आरोपित करने पर रासायनिक अभिक्रियाऐं व्युत्क्रमित हो जाती है, उत्क्रमणीय सेल कहलाते है।

➢ एक डेनियल सेल को उत्क्रमणीय कहा जाता हैं। यदि यह निम्न दो परिस्थितियों का पालन करता है :
(i) तब $E_{ext} > 1.1$ V (डेनियल सेल का विद्युत वाहक बल) : सेल अभिक्रियाएें व्युत्क्रमित हो जाती है।
(ii) जब $E_{ext} = 1.1$ V (डेनियल सेल का विद्युत वाहक बल); साम्य स्थापित होता है।
सामान्यतः द्वितीय सेल उत्क्रमणीय प्रकृति के होते हैं





जब $E_{ext} = 1.1$ V
(i) इलेक्ट्रॉन या धारा का प्रवाह नही होता है।
(ii) रासायनिक अभिक्रिया नहीं होती है।

जब $E_{ext} > 1.1$ V
(i) इलेक्ट्रॉन का Cu से Zn की ओर तथा धारा का Zn से Cu की ओर प्रवाह होता है।
(ii) जिंक का जिंक इलेक्ट्रॉड पर निक्षेपण तथा कॉपर का कॉपर इलेक्ट्रॉड पर ऑक्सीकरण होता है।

4. वैद्युत अपघटनी चालकतव (ELECTROLYTIC CONDUCTANCE)

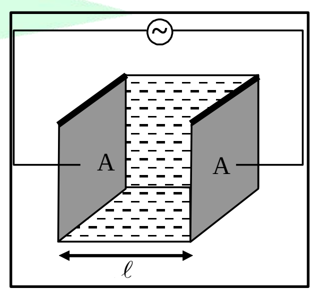
(a) प्रतिरोध (RESISTANCE) (R) :- धात्विक तथा विद्युतअपघटनी चालक ओम के नियम का पालन करते है, जिसके अनुसार चालक का प्रतिरोध लगाये गये विभवान्तर (V) तथा प्रवाहित विद्युतधारा (I) के अनुपात के बराबर होता है।

$R = \frac{V}{I}$ R ohms (Ω) में अभिव्यक्त किया जाता है।

(b) चालकत्व (CONDUCTANCE) (G) :- किसी भी चालक का वह गुण जिसके कारण वह धारा के प्रवाह में मदद करता है चालकत्व कहलाता है। एक चालक का चालकत्व उसके प्रतिरोध R का व्युत्क्रमानुपाती होता है।

$G = \frac{1}{R}$ G का मात्रक mho (℧) या ohm^{-1} या Siemens (S).

(c) विशिष्ट प्रतिरोध / प्रतिरोधकता (SPECIFIC RESISTANCE / RESISTIVITY) (ρ) : किसी भी चालक का प्रतिरोध (R) उसकी लम्बाई (*l*) के समानुपाती तथा अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल (A) के प्रतिलोमानुपाती होता है।



$R \propto \frac{\ell}{A}$; $R = \rho \frac{\ell}{A}$

$R = \rho.\frac{\ell}{A}$; $\rho = R.\frac{A}{\ell}$

यदि $\ell = 1$ cm, A = 1 cm^2, इसलिए ρ = R

$\because V = A \times \ell = 1\ cm^3$

1cm^3 वैद्युत अपघटनी विलयन के द्वारा उत्पन्न किया गया प्रतिरोध, प्रतिरोधकता कहलाती है।

ρ की इकाई → ohm - cm

(d) चालकता/विशिष्टचालकत्व (CONDUCTIVITY / SPECIFIC CONDUCTANCE) (κ) :- प्रतिरोधकता का प्रतिलोम चालकता कहलाता है। $\kappa = \frac{1}{\rho}$

$$R = \rho\frac{\ell}{A} \qquad \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R}.\frac{\ell}{A} \qquad \boxed{\kappa = G \times G^*}$$

सेल नियतांक : $G^* = \frac{\ell}{A}$; इसकी इकाई cm^{-1} है।

विशिष्ट चालकत्व = चालकता × सेल नियतांक

एक विलयन की विशिष्ट चालकता विद्युतअपघटनीय विलयन के 1 cm^3 के द्वारा प्रदान की गई चालकता के रूप में परिभाषित की जाती है।

विशिष्ट चालकता की इकाई = $\boxed{Siemens\, cm^{-1}}$

(e) मोलर चालकता (MOLAR CONDUCTIVITY) :- (Λ_m, λ_m या μ) : विलयन के दिये गये आयतन में एक मोल वैद्युत अपघट्य द्वारा उत्पन्न सभी आयनों की चालकता मोलर चालकता कहलाती है।

$\Lambda_m = \kappa \times V$

V = 1 मोल वैद्युत अपघट्य युक्त विलयन का आयतन

यदि विलयन की सान्द्रता M (mol/L) है, तब

$$\Lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{M} \quad \boxed{\text{मात्रक} \rightarrow ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}}$$

(f) तुल्यांकी चालकता (EQUIVALENT CONDUCTANCE) (Λ_{eq} या λ_{eq}) :- विलयन के दिये गये आयतन में एक ग्राम तुल्यांक वैद्युत अपघट्य द्वारा उत्पन्न सभी आयनों की चालकता तुल्यांकी चालकता कहलाती है।

∴ $\Lambda_{eq} = \kappa \times V$

V = 1 ग्राम तुल्यांक वैद्युत अपघट्य युक्त विलयन का आयतन

यदि विलयन की सांद्रता N (gm,eq/L) है, तो

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

$\boxed{\text{मात्रक} \rightarrow ohm^{-1}\ cm^2\ eq^{-1}}$

Λ_{eq}. और Λ_m में सम्बन्ध :-

$$\Lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{M} \quad \text{तथा} \quad \Lambda_{eq} = \frac{\kappa \times 1000}{N}$$

हम जानते है : नॉर्मलता = संयोकता गुणांक × मोलरता

अतः $\Lambda_{eq} = \frac{\Lambda_m}{V.F.}$

4.1 वैद्युत अपघटनी चालकता को प्रभावित करने वाले कारक (FACTORS AFFECTING ELECTROLYTIC CONDUCTANCE)

(a) अन्तर आयनिक आकर्षण (INTER IONIC ATTRACTION) : यदि विलेय के आयनों के मध्य अन्तर आयनिक आकर्षण अधिक है, तो चालकत्व कम होगा।

(b) विलायक की ध्रुवता (POLARITY OF SOLVENT) : यदि विलायक का परावैद्युत स्थिरांक उच्च है, तो आयनन तथा चालकता भी अधिक होगी।

(c) माध्यम की श्यानता (VISCOSITY OF MEDIUM) : माध्यम की श्यानता बढ़ाने पर चालकता घटती है।

(d) ताप (TEMPERATURE) : वैद्युत अपघट्य विलयन का ताप बढ़ाने पर चालकता बढ़ती है क्योंकि आयनों की गतिज ऊर्जा बढ़ती है तथा सभी प्रकार के आकर्षण बलों व माध्यम की श्यानता में कमी होती है।

(e) तनुता (DILUTION) :-

(i) तनुता बढ़ाने पर चालकत्व (G)का मान बढ़ता है।

- प्रबल वैद्युत अपघट्य के लिए तनुता बढ़ाने पर अन्तर आयनिक आकर्षण घटता है जिससे चालकता बढ़ती है।
- दुर्बल वैद्युत अपघट्य के लिए तनुता बढ़ाने पर आयनन की मात्रा (α) बढ़ जाती है जिससे चालकता बढ़ जाती है।

विशिष्ट चालकता पर तनुता का प्रभाव :

(ii) तनुता बढ़ाने पर विशिष्ट चालकता घट जाती है क्योंकि तनुता बढ़ाने पर $1cm^3$ विलयन में उपस्थित आयनों की संख्या घट जाती है।

तुल्यांकी चालकता व मोलर चालकता पर तनुता का प्रभाव :

(iii) तनुता बढ़ाने पर तुल्यांकी चालकता व मोलर चालकता बढ़ जाती है क्योंकि तनुता बढ़ाने पर नार्मलता व मोलरता कम हो जाती है। (1 ग्राम तुल्यांक या 1 मोल वैद्युत अपघट्य युक्त विलयन का आयतन बढ़ जाता है।)

अनन्त तनुता पर वैद्युत अपघट्यो की मोलर चालकता का निर्धारण :

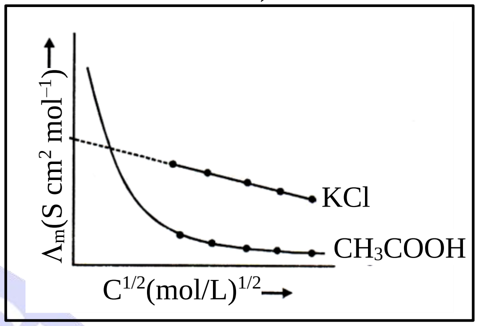
डिबाई हकल ऑनसेगर समीकरण से

$\Lambda_m = \Lambda_m^{\infty} - b\sqrt{C}$ [केवल प्रबल वैद्युत अपघट्य के लिये]

जहाँ Λ_m = C सान्द्रता पर मोलर चालकता,

Λ_m^{∞} = ∞ तनुता पर मोलर चालकता

b = स्थिरांक तथा इसका मान किसी एक प्रकार के वैद्युत अपघट्य के लिए समान होता है।



यदि Λ_m का $\sqrt{C}$ के साथ वक्र आरेखित किया जाये तो प्रबल वैद्युत अपघट्य के लिए एक सीधी रेखा प्राप्त होती है। बर्हिवेंशन करने पर यह रेखा Λ_m अक्ष को स्पर्श करती है जिससे प्रबल वैद्युत अपघट्य के लिए Λ_m^{∞} का मान अन्तःखण्ड से प्राप्त किया जा सकता है। दुर्बल वैद्युत अपघट्य के लिए वक्र का ढाल नियत नहीं होता है। अतः इसके बर्हिवेशन से Λ_m^{∞} प्राप्त नहीं किया जा सकता।

4.2 आयनों के स्वतंत्र अभिगमन का कोलराउस नियम (KOHLRAUSCH'S LAW OF INDEPENDENT MIGRATION OF IONS)

➢ अनन्त तनुता पर जब वैद्युत अपघट्य पूर्णतया वियोजित होते है तथा प्रत्येक आयन का तुल्यांकी चालकता में एक निश्चित योगदान होता है जो इससे सम्बद्ध दूसरे आयन की प्रकृति से प्रभावित नहीं होता।

➢ इस नियम के अनुसार एक वैद्युत अपघट्य की अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता $\left(\Lambda_{eq}^{\infty}\right)$ वैद्युत अपघट्य द्वारा प्रदान किए गए धनायन तथा ऋणायन की तुल्यांकी आयनिक चालकताओं के योग के बराबर होती है।

$$\boxed{\Lambda_{eq}^{\infty} = \lambda_c^{\infty} + \lambda_a^{\infty}}$$

जहाँ $\lambda_{eq(c)}^{\infty}$ = अनन्त तनुता पर धनायन की तुल्यांकी चालकता

$\lambda_{eq(a)}^{\infty}$ = अनन्त तनुता पर ऋणायन की तुल्यांकी चालकता

$A_xB_y \rightarrow xA^{y+} + yB^{x-}$ के लिए,

धनायन तथा ऋणायन की मोलर चालकताओं के रूप में

$$\boxed{\Lambda_{eq}^{\infty} = \frac{1}{y}\lambda_{m(c)}^{\infty} + \frac{1}{x}\lambda_{m(a)}^{\infty}}$$

जहाँ $\lambda_{m(c)}^{\infty}$ = धनायन की सीमान्त मोलर चालकता

$\lambda_{m(a)}^{\infty}$ = ऋणायन की सीमान्त मोलर चालकता

y = धनायन पर आवेश

x = ऋणायन पर आवेश

$$\boxed{\Lambda_m^{\infty} = x\lambda_{m(c)}^{\infty} + y\lambda_{m(a)}^{\infty}}$$

जहाँ x = धनायन का रससमीकरणमितिक स्थिरांक

y = ऋणायन का रससमीकरणमितिक स्थिरांक

कोलराऊश नियम के अनुप्रयोग (APPLICATIONS OF KOHLRAUSCH'S LAW) :

(a) दुर्बल वैद्युत अपघट्य की चालकता की गणना :

$$\Lambda_m^{\infty}\ CH_3COONa. = \Lambda_{m\left(Na^{+1}\right)}^{\infty} + \Lambda_{m\left(CH_3COO^{-1}\right)}^{\infty}$$

(b) वियोजन की मात्रा की गणना (α) :

$\therefore$ वियोजन की मात्रा $\alpha = \frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_{eq}^{\infty}} = \frac{\text{दी गई सांद्रता पर तुल्यांकी चालकता}}{\text{अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता}}$

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

(c) दुर्बल वैद्युत अपघट्य के वियोजन स्थिरांक की गणना :

$$\boxed{K_a = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}}$$

यदि $\alpha \le 5\%$ तो $K_a = C\alpha^2$

(d) किसी अल्प विलेय लवण की विलेयता (S) तथा K_{sp} :

- अल्प विलेय लवण का अर्थ है अत्यन्त कम विलेयता वाले लवण।
- अल्प विलेय लवण के संतृप्त विलयन को अनन्त तनुता वाले विलयन के समान माना जा सकता है।
- अल्प विलेय लवण के संतृप्त विलयन में $\Lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{M}$

  M = विलेयता (S).
- Λ_m (संतृप्त) = $\Lambda_m^{\infty} = \frac{\kappa \times 1000}{\text{विलेयता}}; S = \frac{\kappa \times 1000}{\Lambda_m^{\infty}}$

अभिगमनांक संख्या/हिटॉर्फ संख्या (TRANSPORT NUMBER/HITTORF'S NUMBER) (t)

किसी वैद्युत अपघट्य विलयन में धारा का प्रवाह आयनों (धनायन तथा ऋणायन) के द्वारा सम्पन्न होता है। कुल धारा का वह अंश जो किसी आयन द्वारा प्रवाहित होता है, उसका अभिगमनांक कहलाता है।

धनायन का अभिगमनांक (t_c) = $\frac{\lambda_c}{\lambda_c + \lambda_a} = \frac{u_c}{u_c + u_a}$

ऋणायन का अभिगमनांक (t_a) = $\frac{\lambda_a}{\lambda_c + \lambda_a} = \frac{u_a}{u_c + u_a}$

तथा $\boxed{t_c + t_a = 1}$

यदि $u_c = u_a$ तो $t_c = t_a = 0.5$.

आयनिक चालकता (λ) तथा आयनों की गतिशीलता (u) में सम्बन्ध [IONIC CONDUCTANCE (λ) AND MOBILITY OF IONS (u)]

वैद्युत अपघट्य विलयन में किसी आयन की आयनिक चालकता उसकी गतिशीलता या आयनों के वेग के समानुपाती होती है।

$\lambda \propto u$

धनायन के लिये $\lambda_c \propto u_c$

या $\boxed{\lambda_c = Fu_c}$ जहाँ F = 96500 C

ऋणायन के लिए $\lambda_a \propto u_a$

या $\boxed{\lambda_a = Fu_a}$

उदाहरण: 12 नमक के 1N विलयन का प्रतिरोध 50 Ω है। विलयन के समतुल्य चालकता की गणना करें, यदि विलयन में दो प्लैटिनम इलेक्ट्रोड 2.1 सेमी अलग हैं और प्रत्येक का क्षेत्रफल 4.2 सेमी 2 है।

(1) 8 $ohm^{-1}\ cm^2\ eq^{-1}$ (2) 9 $ohm^{-1}\ cm^2\ eq^{-1}$

(3) 5 $ohm^{-1}\ cm^2\ eq^{-1}$ (4) 10 $ohm^{-1}\ cm^2\ eq^{-1}$

हल: **(4)**

$K = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R}\left(\frac{\ell}{A}\right) = \frac{50}{1} \times \frac{2.1}{4.2} = \frac{1}{100}$ तथा $\Lambda_{eq.} = \frac{k \times 1000}{N} = \frac{1}{100} \times \frac{1000}{1} = 10\ ohm^{-1}\ cm^2\ eq^{-1}$

उदाहरण: 13 निम्नलिखित में से किसमें अधिकतम मोलर चालकता है।

(i) 0.08 M विलयन और इसकी विशिष्ट चालकता $2 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}$ सेमी$^{-1}$ है।

(ii) 0.1 M विलयन और इसकी प्रतिरोधकता 50Ω सेमी है।

(1) (i) > (ii) (2) (ii) > (i) (3) (i) > (ii) (4) कोई नहीं

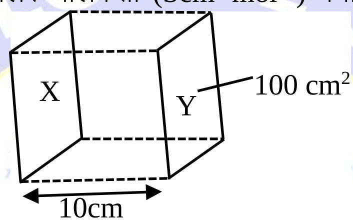
हल: **(1)**

(i) $\Lambda_M = \dfrac{k \times 1000}{M} = 2 \times 10^{-2} \times \dfrac{1000}{0.08} = 250\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$

(ii) $\Lambda_M = \dfrac{k \times 1000}{M}$, $\because k = \dfrac{1}{\rho}$, $\Lambda_m = \dfrac{1}{50} \times \dfrac{1000}{0.1} = 200\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$

तो, 0.08 M विलयन की मोलर चालकता 0.1 M विलयन से अधिक होगी

उदाहरण: 14 100 सेमी² क्षेत्र के दो समानांतर इलेक्ट्रोडों को 10 सेमी से अलग करके मापे गए नमक के विलयन (AB) का चालन 0.0001 Ω^{-1} पाया गया। यदि दो इलेक्ट्रोडों के बीच घिरे आयतन में 0.5 मोल नमक है। समान सांद्रता पर नमक की मोलर चालकता ($Scm^2\ mol^{-1}$) क्या है?



(1) 0.01 (2) 0.02 (3) 2×10^{-5} (4) इनमें से कोई नहीं

हल: **(2)**

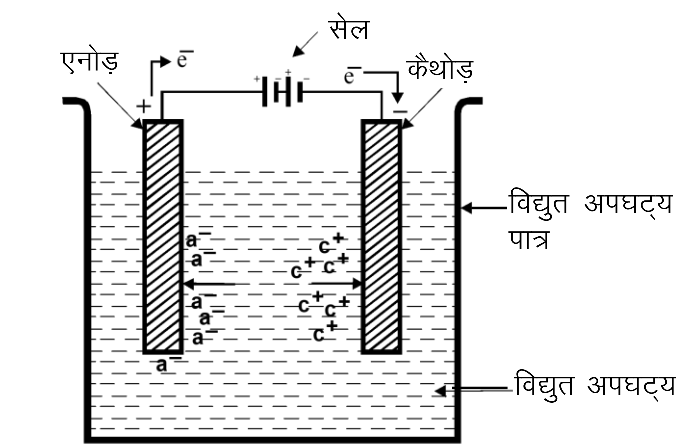
$G^* = \dfrac{\ell}{A} = \dfrac{10}{100} = 0.1$; G = 0.0001 S; V = 100 × 10 = 1000 cm^3 = 1 litre

$k = G\,G^* = 0.1 \times 0.0001 = 10^{-5}$

$\Lambda_m = \dfrac{k \times 1000}{M} = \dfrac{(0.1 \times 0.0001) \times 1000}{0.5} = 0.02\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

5. वैद्युत अपघटन (ELECTROLYSIS) :

- किसी वैद्युत अपघट्य में विद्युत धारा प्रवाहित करने पर होने वाले रासायनिक परिवर्तन की प्रक्रिया को वैद्युत अपघटन अथवा वैद्युत अपघटनी वियोजन कहते हैं।
- यह प्रक्रिया वैद्युत अपघटनी सेल में की जाती है जिसमें विद्युत ऊर्जा रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित होती है।
- वैद्युत अपघटन के लिये दो उपयुक्त इलेक्ट्रॉडों को वैद्युत अपघट्य के विलयन में डुबोते हैं।
- जब इन इलेक्ट्रॉडों के मध्य विद्युत विभव आरोपित करते हैं तो धनावेशित आयन कैथोड की ओर तथा ऋणावेशित आयन एनोड की ओर प्रवाहित होते है।
- कैथोड पर इलेक्ट्रॉन का लाभ होता है (ऑक्सीकरण संख्या में कमी) अर्थात् कैथोड पर अपचयन होता है तथा एनोड पर इलेक्ट्रॉन की हानि होती है (ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि) अर्थात एनोड पर ऑक्सीकरण होता है।



विद्युत अपघटनी सेल

वैद्युत अपघटन के दो पहलू है :

(A) वैद्युत अपघटन का गुणात्मक विश्लेषण :

गुणात्मक विश्लेषण में इलेक्ट्रॉडों पर बनने वाले उत्पादों को पहचाना जाता है। इलेक्ट्रॉडों पर उत्पाद निर्माण निम्न पर निर्भर करता है :

(i) वैद्युत अपघट्य की प्रकृति

(ii) इलेक्ट्रॉडों की प्रकृति : धातु छड़ जिससे विद्युत धारा प्रवेश करती है, एनोड कहलाता है। वैद्युत अपघटनी सेल में एनोड धनावेशित होता है। जबकि इलेक्ट्रॉड जिससे विद्युतधारा बाहर निकलती है, कैथोड कहलाता है जो ऋणावेशित होता है। इलेक्ट्रॉड दो प्रकार के होते है।

(a) आक्रमण योग्य (Attackable) :

- आक्रमण योग्य इलेक्ट्रॉड, इलेक्ट्रॉड अभिक्रिया में भाग लेते हैं।
- ये सक्रिय धातुओं जैसे Zn, Cu, Ag आदि को इनके विद्युत अपघटय विलयनों में रखकर बनाए जाते है।
- ऐसे इलेक्ट्रॉडों में धातु परमाणु उसके धनायन में ऑक्सीकृत होता है जो विलयन में प्रवाहित हो जाता है। इस प्रकार ऐसे एनोड विलेय होते जाते है तथा द्रव्यमान घटता है।
- यदि कैथोड पर इलेक्ट्रॉड सक्रिय हैं तो धातु का निक्षेपण होता है तथा एनोड पर धातु विलेय होती है। इस प्रक्रिया को विद्युत लेपन कहते हैं।

(b) आक्रमण अयोग्य (Non - attackable) :

- आक्रमण अयोग्य इलेक्ट्रॉड, इलेक्ट्रॉड अभिक्रिया में भाग नही लेते है क्योंकि ये अक्रियाशील तत्वों जैसे - Pt, ग्रेफाइट आदि से बने होते है।
- ऐसे इलेक्ट्रॉड विलेय नही होते है तथा इनका द्रव्यमान समान रहता है।
- दो धनायनो में से कैथोड पर वह धनायन निक्षेपित होता है जिसका अपचयन विभव अधिक हो।
- दो ऋणायनों में से एनोड पर वह ऋणायन निक्षेपित होता है जिसका अपचयन विभव कम हो या ऑक्सीकरण विभव अधिक हो।
- जलीय विलयनों से सामान्यतः एनोड पर NO_3^-, PO_4^{3-} तथा SO_4^{2-} आयनों का विसर्जन/निक्षेपण नहीं होता है।

(iii) वैद्युत अपघट्य विलयन की सान्द्रता

वैद्युत अपघटन के उदाहरण (EXAMPLES OF ELECTROLYSIS) :

(a) गलित सोडियम क्लोराइड का वैद्युत अपघटन (ELECTROLYSIS OF MOLTEN SODIUM CHLORIDE)

$NaCl_{(गलित)} \longrightarrow Na^+ + Cl^-$

एनोड पर अभिक्रिया (ऑक्सीकरण) : $2Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

कैथोड पर अभिक्रिया (अपचयन) : $2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na(s)$

(b) सोडियम क्लोराइड विलयन का वैद्युत अपघटन (ELECTROLYSIS OF SODIUM CHLORIDE SOLUTION)

- सोडियम क्लोराइड के जलीय विलयन का वैद्युत अपघटन करने पर अर्द्ध अभिक्रियाओं में संभावित स्पीशीज Na^+, Cl^- व H_2O होती है।
- कैथोड पर संभावित अर्द्ध अभिक्रियाएँ–

  $Na^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Na_{(s)}$ $E° = -2.71$ V

  $2H_2O_{(l)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$ $E° = -0.83$ V
- मानक परिस्थितियों में, Na^+ के स्थान पर H_2O प्राथमिकता से अपचयित होता है तथा कैथोड पर हाइड्रोजन गैस मुक्त होती है।
- एनोड पर संभावित अर्द्ध अभिक्रियाऐं

  $2Cl^-_{(aq)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$ $E° = -1.36$ V

  $2H_2O_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$ $E° = -1.23$ V
- मानक परिस्थितियों में, Cl^- आयन की तुलना में H_2O के ऑक्सीकृत होने की अपेक्षा की जा सकती है।
- चूंकि इलेक्ट्रॉड विभव सांद्रता पर निर्भर करते हैं। इससे यह परिवर्तन होता है कि जब विलयन में Cl^- आयन की सान्द्रता पर्याप्त है, Cl_2 गैस प्राप्त होती है, लेकिन तनु विलयन में O_2 गैस प्राप्त होती है।
- **NaCl के अति तनु विलयन से प्रारम्भ करने पर Cl^- का ऑक्सीकरण विभव अधिक ऋणात्मक होता है अतः Cl^- की अपेक्षा H_2O अपचयित होता है।**
- **लेकिन NaCl की सान्द्रता बढ़ने पर Cl^- का ऑक्सीकरण विभव बढ़ता है तथा H_2O के स्थान पर Cl^- के ऑक्सीकृत होने की अपेक्षा की जाती है। फलस्वरूप O_2 की अपेक्षा Cl_2 उत्पन्न होती है।**
- जलीय सोडियम क्लोराइड के वैद्युत अपघटन के लिए अर्द्ध अभिक्रियाऐं तथा सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार है :

  $2H_2O_{(l)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$ (कैथोड)

  $2Cl^-_{(aq)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$ (एनोड)

$2H_2O_{(l)} + 2Cl^-_{(aq)} \longrightarrow H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$

- सोडियम क्लोराइड से वैद्युत अपघटन प्रारम्भ करने पर वैद्युत अपघट्य विलयन में धनायन Na^+ है।
- वैद्युत अपघट्य विलयन का वाष्पन करने पर सोडियम हाइड्रॉक्साइड NaOH प्राप्त होता है।

(c) अक्रिय इलेक्ट्रॉड (Pt / ग्रेफाइट) को प्रयुक्त करते हुए गलित लैड ब्रोमाइड का वैद्युत अपघटन

कैथोड (अपचयन) : $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb(s)$ $E° = 0.126$ V

एनोड (ऑक्सीकरण) : $2Br^- \rightarrow Br_2(g) + 2e^-$ $E° = -1.08$ V

संपूर्ण अभिक्रिया $Pb^{+2} + 2Br^- \rightarrow Pb(s) + Br_2(g)$

$E_{cell} = -0.126 - 1.08 = -1.206$ V

$E_{ext} > 1.206$ V

(d) अक्रिय इलेक्ट्रॉड Pt / ग्रेफाइट को प्रयुक्त करते हुए जलीय $CuSO_4$ का वैद्युत अपघटन

कैथोड (अपचयन) : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ $E° = 0.34$ V

$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$ $E° = -0.83$ V

- कैथोड पर जल के अपचयन के स्थान पर Cu^{2+}(जलीय) का अपचयन प्राथमिकता से होगा क्योंकि इसका मानक अपचयन विभव H_2O से अधिक होता है।

अतः कैथोड पर अभिक्रिया : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

एनोड (ऑक्सीकरण) : $2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$ $E° = -1.96$ V

$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ $E° = -1.23$ V

- एनोड पर सल्फेट आयन के स्थान पर H_2O का ऑक्सीकरण होता है क्योंकि जल का मानक ऑक्सीकरण विभव SO_4^{-2} से अधिक होता है।

अतः एनोड पर अभिक्रिया : $2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$

वैद्युत अपघटन के पश्चात् विलयन अम्लीय हो जाता है ($pH < 7$)

(e) Cu इलेक्ट्रॉड प्रयुक्त करते हुए जलीय $CuSO_4$ का वैद्युत अपघटन

कैथोड (अपचयन) : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ $E° = +0.34$ V

$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$ $E° = -0.83$ V

- कैथोड पर H_2O के स्थान पर Cu^{2+} का अपचयन प्राथमिकता से होगा क्योंकि Cu^{2+} का मानक अपचयन विभव H_2O से अधिक होता है।

अतः कैथोड पर अभिक्रिया : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

एनोड (ऑक्सीकरण) : $SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$ $E°_{OX} = -1.96$ V

$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ $E° = -1.23$ V

$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ $E° = -0.34$ V

- एनोड पर जल या सल्फेट आयन के स्थान पर ठोस Cu का ऑक्सीकरण होता है क्योंकि इसका मानक ऑक्सीकरण विभव H_2O तथा SO_4^{-2} आयन से अधिक होता है।

अतः एनोड पर अभिक्रिया : $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

- यह वैद्युत अपघटनी शोधन का उदाहरण है जिसमें वैद्युत अपघट्य की सान्द्रता तथा pH में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

(f) तनु H_2SO_4 का वैद्युत अपघटन :

कैथोड (अपचयन) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ $E° = 0$

$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$ $E° = -0.83$ V

- H^+ आयनों की कम उपलब्धता के कारण यह H_2 गैस के निर्माण में भाग नही लेगा अतः जल का अपचयन होगा।

एनोड (ऑक्सीकरण) $SO_4^{-2} \rightarrow S_2O_8^{-2} + 2e^-$ $E° = -1.96$ V

$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ $E° = -1.23$ V

- सल्फेट आयन के स्थान पर जल का ऑक्सीकरण प्राथमिकता से होगा चूंकि जल का मानक ऑक्सीकरण विभव सल्फेट आयन से अधिक होता है।

(g) सान्द्र H_2SO_4 का वैद्युत अपघटन

कैथोड (अपचयन) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ $E° = 0$

$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$ $E° = -0.83$ V

H^+ आयनों के अपचयन से H_2 गैस का निर्माण होता है।

एनोड (ऑक्सीकरण) $SO_4^{-2} \rightarrow S_2O_8^{-2} + 2e^-$ $E° = -1.96$ V

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \qquad E° = -1.23 \text{ V}$$

SO_4^{2-} आयनों के ऑक्सीकरण से परसल्फेट आयन ($S_2O_8^{-2}$) का निर्माण होता है।

उदाहरण: 15 Cu^{+2} लवण का एक अम्लीय घोल जिसमें 0.4 g cu^{+2} है, इसे तब तक वैद्युत अपघटीत किया जाता है जब तक कि पूरा कॉपर जमा न हो जाए। वैद्युत अपघटन को और सात मिनट तक जारी रखा जाता है और विलयन की मात्रा 100mL रखी जाती है; और विद्युत धारा 1.2 एम्पीयर पर। N.T.P. पर विकसित गैसों की मात्रा की गणना करें। कॉपर का भार = 63.6

(1) 58.46 ml, 99.68 ml (2) 55.45 ml, 95.68 ml

(3) 52.46 ml, 90.68 ml (4) 57.46 ml, 92.68 ml

हल. **(1)**

वैद्युत अपघटन के I- भाग में

ऐनोड़ :

$$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4e$$

कैथोड़ :

$$Cu^{+2} + 2e \longrightarrow Cu$$

$\therefore$ बनने वाली O_2 के तुल्यांक = Cu के तुल्यांक = $\frac{0.4 \times 2}{63.6}$ = 12.58×10^{-3}

वैद्युत अपघटन **के II भाग के लिए:** चूंकि Cu^{2+} आयन पूरी तरह से अनावेशित (डिस्चार्ज) हो जाते हैं और इस प्रकार विलयन के माध्यम से विद्युत धारा के आगे बढ़ने से निम्नलिखित परिवर्तन होंगे।

ऐनोड़ :

$$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4e$$

कैथोड़ :

$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

$\therefore$ H_2 के तुल्यांक= O_2 के तुल्यांक = $\frac{i.t}{96500}\frac{1.2 \times 7 \times 60}{96500}$ = 5.22×10^{-3}

$\therefore$ O_2 के कुल तुल्यांक = $5.22 \times 10^{-3} + 12.58 \times 10^{-3} = 17.8 \times 10^{-3}$

$\because$ NTP पर H_2 के 2 तुल्यांक = 22.4 litre

या NTP पर O_2 के 4 तुल्यांक = 22.4 litre

$\therefore$ NTP पर 5.22×10^{-3} तुल्यांक = $\frac{22.4 \times 17.8 \times 10^{-3}}{4}$ = 58.46 ml

NTP पर O_2 के 17.8×10^{-3} तुल्यांक = $\frac{22.4 \times 17.8 \times 10^{-3}}{4}$ = 99.68 ml

नोट: यदि लवण $CuCl_2$ है तो **वैद्युत अपघटन** के II भाग से Cl_2 गैस मुक्त होगी।

कुछ वैद्युत अपघटयों के वैद्युत अपघटन उत्पाद (Products of electrolysis of some electrolytes)

क्र.सं.	वैद्युत अपघट्य	इलेक्ट्रॉड	एनोड पर प्राप्त उत्पाद	कैथोड पर प्राप्त उत्पाद
(i)	जलीय NaCl	Pt या ग्रेफाइट	Cl_2	H_2
(ii)	गलित NaCl	Pt या ग्रेफाइट	Cl_2	Na
(iii)	जलीय NaOH	Pt या ग्रेफाइट	O_2	H_2
(iv)	गलित NaOH	Pt या ग्रेफाइट	O_2	Na
(v)	जलीय $CuSO_4$	Pt या ग्रेफाइट	O_2	Cu
(vi)	जलीय $CuSO_4$	कॉपर	Cu, Cu^{+2} आयनों में ऑक्सीकृत होता है	Cu
(vii)	जलीय $CuCl_2$	कॉपर	Cu, Cu^{+2} आयनों में ऑक्सीकृत होता है	Cu
(viii)	तनु HCl	Pt या ग्रेफाइट	Cl_2	H_2
(ix)	तनु H_2SO_4	Pt या ग्रेफाइट	O_2	H_2
(x)	सान्द्र H_2SO_4	Pt या ग्रेफाइट	$S_2O_8^{-2}$	H_2
(xi)	जलीय $AgNO_3$	Pt या ग्रेफाइट	O_2	Ag
(xii)	तनु NaCl	Pt या ग्रेफाइट	O_2	H_2

- वैद्युत अपघटन के लिए $\Delta G = +ve$, अतः यह अस्वतः प्रवर्तित प्रक्रिया है।
- वैद्युत अपघटनी सेल में दिष्ट धारा प्रयुक्त होती है।

(B) वैद्युत अपघटन का मात्रात्मक विश्लेषण (QUANTITATIVE ASPECTS OF ELECTROLYSIS)

1 मोल इलेक्ट्रॉन = N_A इलेक्ट्रॉन = 96500 कूलॉम = 1 फैरोड़े

$$\underset{1 mol}{Na^+} + \underset{1 F}{e^-} \rightarrow \underset{1 mol}{Na}$$

$$\underset{1 mol}{Cu^{2+}} + \underset{2F}{2e^-} \rightarrow \underset{1 mol}{Cu}$$

$$\underset{1 mol}{Mn^{+n}} + \underset{nF}{ne^-} \rightarrow \underset{1 mol}{M}$$

अतः nF आवेश से विसर्जित होता है = M^{+n} आयन का 1 मोल

∴ 1F आवेश से विसर्जित होता है = M^{+n} आयन का मोल

$\frac{1}{n} = \times n = M^{+n}$ आयन का 1 ग्राम तुल्यांक

अतः $\boxed{1 \text{ मोल } e^- = 1F = 1g \text{ ग्राम तुल्यांक}}$

5.1 फैराडे के वैद्युत अपघटन के नियम (FARADAY'S LAWS OF ELECTROLYSIS)

(a) वैद्युत अपघटन का प्रथम नियम (FIRST LAW OF ELECTROLYSIS):

एक इलेक्ट्रॉड पर निक्षेपित अथवा विसर्जित होने वाले पदार्थ की मात्रा विलयन से प्रवाहित आवेश की मात्रा के समानुपाती होती है।

$W \propto Q$

W = निक्षेपित पदार्थ की मात्रा, Q = कूलॉम में आवेश

$W = ZQ$

Z = विद्युत रासायनिक तुल्यांक

जब Q = 1 कूलॉम है तो W = Z

अतः 1 कूलॉम आवेश द्वारा निक्षेपित पदार्थ की मात्रा को विद्युत रासायनिक तुल्यांक कहते है।

माना 1 एम्पियर विद्युतधारा विलयन से 't' सैकण्ड तक प्रवाहित की जाती है, तो

$Q = It$ ∴ $W = Z\,I\,t$

1 फैराडे = 96500 कूलॉम = एक मोल इलेक्ट्रॉन का आवेश

किसी पदार्थ के एक ग्राम तुल्यांक को संगत इलेक्ट्रॉड पर निक्षेपित या विसर्जित करने के लिये एक फैराडे अथवा 96500 कूलॉम आवेश की आवश्यकता होती है।

माना तुल्यांकी भार 'E' है, तो 96500 कूलॉम द्वारा E ग्राम निक्षेपित होता है।

∴ 1 कूलॉम द्वारा निक्षेपित भार $\frac{E}{96500}$ ग्राम;

परिभाषा से $Z = \frac{E}{96500}$, ∴ $W = \frac{E\,I\,t}{96500}$

$$\boxed{\frac{W}{E} = \frac{1}{96500} = \text{ग्राम तुल्यांकों की संख्या} = \text{फैराडे की संख्या}}$$

(b) वैद्युत अपघटन का द्वितीय नियम (SECOND LAW OF ELECTROLYSIS):

जब आवेश की समान मात्रा को श्रेणी में जुड़े हुए विभिन्न वैद्युत अपघट्यों के विलयनों से प्रवाहित करते हैं, तो इलेक्ट्रॉडों पर एकत्र अथवा निक्षेपित होने वाली मात्राओं का अनुपात उनके तुल्यांकी भारों के अनुपात के बराबर होता है। $\frac{W_1}{W_2} = \frac{E_1}{E_2}$

उदाहरण: 16 $ZnSO_4$ अम्लीय पानी और $CuSO_4$ युक्त श्रृंखला में जुड़े तीन सेलो के माध्यम से एक विद्युत प्रवाह क्रमशः पारित किया जाता है। 6.25g Cu जमा करने पर Zn और H_2 की कितनी मात्रा मुक्त होती है? तुल्यांकी भार Cu और Zn का क्रमशः 31.70 और 32.6 है।

(1) 0.192 g (2) 0.197 g (3) 0.195 g (4) 0.205 g

हल : **(2)**

Cu के तुल्यांक = Zn के तुल्यांक = H_2 के तुल्यांक

$= \frac{6.25}{31.70} = \frac{w_{Zn}}{32.6} = \frac{W_{H_2}}{1}$

$\therefore W_{Zn} = 6.43$ g और $W_{H_2} = 0.197$ g

उदाहरण: 17 यदि फेरस ब्रोमाइड के विलयन में से 3 फैराडे आवेश प्रवाहित किये है, तो उसका परमाणु भार 56 होने पर कितने ग्राम आयरन निक्षेपित होगा?

(1) 84 g (2) 82 g (3) 86 g (4) 88 g

हल : (1)

चुंकि Fe ($Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$) के निक्षेपण के लिए $2e^-$ शामिल है। इसलिए Fe का Fe^{+2} में ग्राम तुल्यांक भार 28g निक्षेपित होने के लिए 1F चाहिए।

$\therefore$ 3F आवेश निक्षेपित करेगा = Fe का 84 g

उदाहरण:18 तांबे का विद्युत रासायनिक समतुल्य का 0.0003296 ग्राम/कुलाम्ब है। 50 मिनट के लिए तांबे के विलयन से बहने वाली 0.5 एम्पीयर की धारा द्वारा जमा किए गए तांबे की मात्रा की गणना करें।

(1) 0.4944 g (2) 0.4542 g (3) 0.4345 g (4) 0.4348 g

हल : **(1)**

फैराडे के प्रथम नियम के अनुसार

$W = I \times t \times z$

$W = 0.5 \times 50 \times 60 \times 0.003296 = 0.4944$ g

उदाहरण : 19 STP पर 5600 mL ऑक्सीजन एनोड पर मुक्त होता है जब 96500 कूलॉम आवेश को अम्लीय जल से गुजारा जाता है। एक इलेक्ट्रॉन पर आवेश की गणना करें।

(1) 1.603×10^{-19}C (2) 1.401×10^{-19}C (3) 1.502×10^{-19}C (4) 1.203×10^{-19}C

हल: **(1)**

96500 C विद्युत 5600 mL O_2 STP पर मूक्त करता है, O_2 के तुल्यांक के बराबर या 6.023×10^{23} इलेक्ट्रोन के बराबर

$\therefore$ 6.023×10^{23} इलक्ट्रोन पर 96500 C आवेश है।

$\therefore$ 1 इलेक्ट्रोन पर आवेश = $\frac{96500C}{6.023 \times 10^{23}} = 1.603 \times 10^{-19}$ C

उदाहरण:20 MnO_4 के 1 mol को MnO_2 में कम करने के लिए आवश्यक आवेश है

(1) 1F (2) 3F (3) 5F (4) 7F

हल: **(2)**

$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$

MnO_4^- में Mn की ऑक्सीकरण संख्या = + 7

MnO_2 में Mn की ऑक्सीकरण संख्या = + 4

MnO_4 के 1 मोल अपचयन के लिए 3F आवेश की आवश्यकता होगी।

---

6. कुछ व्यवसायिक बैटरीयाँ (SOME COMMERCIAL BATTERIES)

- कोई भी बैटरी या सेल जिसे हम विद्युत ऊर्जा के स्रोत के रूप में उपयोग करते हैं, मूलतः एक विद्युत रासायनिक सेल है जहां ऑक्सीकरण और अपचयन अभिकर्मक को एक उपयुक्त उपकरण का उपयोग करके अभिक्रिया करने के लिए बनाया जाता है।
- सिद्धांत रूप में, किसी भी रेडॉक्स अभिक्रिया का उपयोग विद्युत रासायनिक सेल के आधार के रूप में किया जा सकता है, लेकिन व्यावहारिक बैटरी के आधार के रूप में अधिकांश अभिक्रियाओं के उपयोग की सीमाएँ हैं।
- बैटरी के प्रायोगिक उपयोग के लिए इसे हल्की तथा सुसंबध्द होना चाहिए एवं प्रयोग में लाते समय इसकी वोल्टता में अधिक परिवर्तन नहीं होना चाहिए।

बैटरियाँ मुख्यतः दो प्रकार की होती हैं –

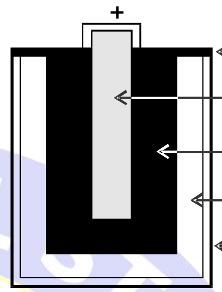
(i) प्राथमिक (Primary cells)

(ii) संचायक सेल (Secondary cells)

- प्राथमिक सेल में, अभिक्रिया केवल एक बार होती है और एक निश्चित समय के बाद सेल खत्म हो जाता है। इसका फिर से प्रयोग नहीं किया जा सकता है।
- इसके विपरीत संचायक सेलों को फिर से उसमें धारा प्रवाहित करके आवेशित किया जा सकता है जिससे इनकी अभिक्रियाऐं व्युत्क्रमित हो जाती है तथा उनको फिर प्रयोग में लाया जा सकता है।

6.1 प्राथमिक सेल (PRIMARY CELLS) : शुष्क सेल तथा मर्करी सेल

- सबसे अधिक चिर–**परिचित** बैटरी, शुष्क सेल है जो लेक्लांशे सेल का ही एक सूक्ष्म रूप है। जो इसके आविष्कारक लेक्लांशे के नाम पर है।
- इस सेल में एनोड जिंक का पात्र तथा कैथोड़ के रूप में ग्रेफाइट की छड़ जो MnO_2 पाउडर तथा कार्बन से घिरी होती है, का प्रयोग होता है
- इलेक्ट्रोडों के बीच में NH_4Cl तथा $ZnCl_2$ का जलीय पेस्ट होता है।
- इलेक्ट्रोड अभिक्रियाऐं जटिल हैं, लेकिन उन्हें नीचे दिये गये ढंग से लिखा जा सकता है।



चित्र : शुष्क सेल

एनोड : $Zn(s) \longrightarrow Zn^{+2} + 2e^-$

कैथोड : $MnO_2 + NH_4^+ + e^- \longrightarrow MnO(OH) + NH_3$

- कैथोड अभिक्रियाओं में, मैग्नीज को +4 ऑक्सीकरण अवस्था से +3 अवस्था में अपचयित किया जाता है।
- अभिक्रिया में उत्पन्न अमोनिया Zn^{2+} के साथ संयुक्त होकर $Zn(NH_3)_4^{2+}$ संकुल बनाती है।
- शुष्क सेल का जीवन निश्चित होता है, क्योंकि अम्लीय NH_4Cl, जिंक पात्र का अपक्षयन (Corrosion) करता है। अतः अपक्षयन तब भी होता है जब सेल प्रयोग में न लाया जाए।
- शुष्क सेल का विभव लगभग **1.25** से **1.5V** होता है।
- **मर्करी सेल** एक नए प्रकार का सेल है, जिसका उपयोग छोटे विद्युत परिपथों (जैसे श्रवण सहायक, घड़ियों तथा कैमरा) में किया जाता है।
- यहाँ जिंक/मर्करी अमलगम एनोड का कार्य करता है, HgO तथा कार्बन की छड़ कैथोड़ का कार्य करती है।
- सेल की अभिक्रिया नीचे दिए ढंग से होती है :

एनोड : $Zn(Hg) + 2OH^- \longrightarrow ZnO(s) + H_2O + 2e^-$

कैथोड : $HgO(s) + H_2O + 2e^- \longrightarrow Hg(I) + 2OH^-$

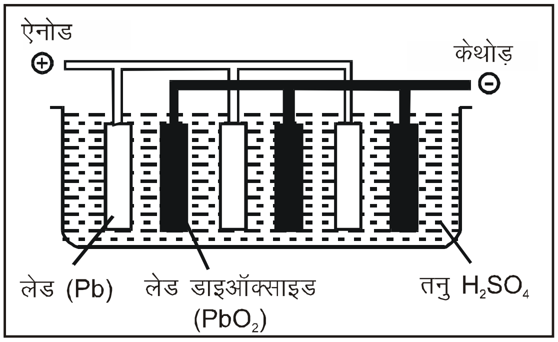
———————————————————————

परिणामी अभिक्रिया : $Zn(\text{अमलगम}) + HgO(s) \longrightarrow ZnO(s) + Hg(I)$

- क्योंकि नेट सेल अभिक्रिया में विलयन में कोई ऐसा आयन नहीं है जिसकी सांद्रता परिवर्तित होती हो, अतः ऐसे सेल अपने सम्पूर्ण जीवनकाल में नियत विभव वाले होते है।
- **सेल विभव लगभग 1.35V होता है।**

6.2 द्वितीयक सेल (SECONDARY CELLS) या पुनः आवेशन योग्य बैटरियां

- अत्यधिक महत्वपूर्ण द्वितीयक सेल सीसा संचायक बैटरी है।
- इसमें एनोड के रूप में लैड छड़ तथा कैथोड के रूप में लेड डॉइऑक्साइड से भरी लेड छड़ उपस्थित होती है।
- सल्फ्यूरिक अम्ल का विलयन (भार अनुसार 38 प्रतिशत या घनत्व 1.30 ग्राम सेमी$^{-3}$) वैद्युत अपघट्य का कार्य करता है।
- सेल से विद्युत उर्जा प्रवाहित किए जाने पर यह गेल्वेनिक सेल के समान कार्य करता है।
- लैड Pb^{+2} आयन में ऑक्सीकृत होता है तथा लैड प्लेट ऋणावेशित हो जाती है।



एनोड पर: $Pb(s) \longrightarrow Pb^{+2} + 2e^-$ .....(i)

- Pb^{+2} आयन सल्फेट आयनों से क्रिया करके अविलेय $PbSO_4$ बनाता है।

$Pb^{+2} + SO_4^{\,2-} \longrightarrow PbSo_4$ (अवक्षेप) .....(ii)

- Pb द्वारा प्रदान किये गये इलेक्ट्रॉन कैथोड (PbO_2 इलेक्ट्रॉड) पर प्रयुक्त होते हैं।

कैथोड पर: $PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$ .....(iii)

$Pb^{+2} + SO_4^{-2} \longrightarrow PbSO_4$ (अवक्षेप) .....(iv)

अतः सेल से धारा प्रवाहित किये जाने पर सम्पूर्ण अभिक्रिया–

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

$E_{cell} = 2.041$ volt

(सीसा संचायक बैटरी का विभव 12 V होता है इसमे 6 सेल होते है व प्रत्येक सेल का विभव 2 volt है।)

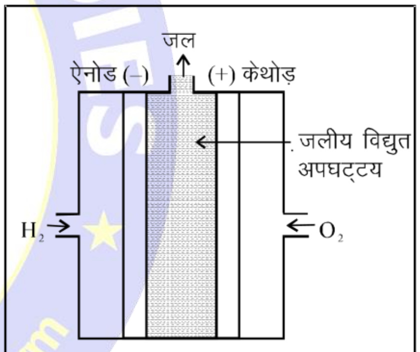
- जब बैटरी के विभव से अधिक विभव आरोपित किया जाता है तो बैटरी को पुनः आवेशित किया जा सकता है।
- पुनः आवेशन के दौरान सेल वैद्युत अपघटनी सेल के समान कार्य करता है। इस समय बाहय स्त्रोत से विद्युत ऊर्जा सेल में दी जाती है। इलेक्ट्रॉड अभिक्रियाऐं आवेशन के दौरान होने वाली अभिक्रियाओं से विपरीत होती है।

$2PbSO_4(s) + 2H_2O \longrightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4$

- यह स्पष्ट है कि निरावेशन के दौरान H_2SO_4 सेल अभिक्रिया में प्रयुक्त होता है तथा पुनः आवेशन के दौरान पुनः उत्पन्न हो जाता है।
- संचायक सेल का निरावेशन प्रक्रम विद्युत रासायनिक सेल के सिद्धांतो पर आधारित होता है जबकि पुनः आवेशन प्रक्रम वैद्युत अपघटनी सेल के सिद्धांतों पर आधारित होता है।

7. ईंधन सेल (FUEL CELLS)

- ऐसी बैटरियों का निर्माण भी सम्भव है जिनमें क्रियाकारकों का इलेक्ट्रॉडों पर सतत् प्रवाह हो। ऐसे विद्युत सेल जो हाइड्रोजन, CO अथवा मेथेन के दहन से उत्पन्न ऊर्जा को प्रत्यक्षतः विद्युत उर्जा में परिवर्तित करते हैं, ईंधन सेल कहलाते है।
- अत्यधिक सफल ईंधन सेल में हाइड्रोजन के साथ ऑक्सीजन की अभिक्रिया से जल बनने की प्रक्रिया का उपयोग होता है।
- ऐसे सेलों का उपयोग अपोलो स्पेस प्रोग्राम में वैद्युत शक्ति प्राप्त करने के लिए हुआ है।
- उत्पन्न जल वाष्प को संघनित करके अन्तरिक्ष यात्रियों के लिए पीने के जल में मिलाया जाता है।
- इस सेल में हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन को एक छिद्रयुक्त कार्बन इलेक्ट्रॉड के द्वारा बुलबुलों के रूप में सांद्र जलीय सोडियम हाइड्राक्साइड में प्रवाहित किया जाता है।
- इलेक्ट्रॉडों में उत्प्रेरक समावेशित होते है। इलेक्ट्रोड अभिक्रियाऐं निम्न प्रकार होती है।



आकृति : एक साधारण ईंधन सेल

ऐनोड पर : $2[H_2(g) + 4OH^-(aq) \longrightarrow 2H_2O(\ell) + 4e^-]$

कैथोड पर : $O_2(g) + 2H_2O(\ell) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$

समग्र अभिक्रिया : $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(\ell)$

- ऐसे सेल सतत् कार्य करते हैं जब तक कि क्रियाकारकों की निरन्तरता बनी रहती है, चूंकि ईंधन सेल, ईंधन की उर्जा को सीधे विद्युत में परिवर्तित करते हैं, इसलिए हाइड्रोजन, कार्बन–ईंधन अथवा नाभिकीय रिएक्टरों के प्रयोग द्वारा बड़े पैमाने पर विद्युत की परम्परागत विधि से अधिक सक्षम होते है।
- यद्यपि सैद्धान्तिक तौर पर यह अपेक्षित है कि **ईंधन, सेलों की दक्षता 100% होती है फिर भी, अभी तक केवल 60-70% दक्षता ही प्राप्त की जा सकती है।**
- चूंकि ईंधन सेल सक्षम है तथा प्रदूषणरहित हैं, इसलिए अच्छे व्यवसायिक रूप से उपयोगी ईंधन सेलों के बनाने का प्रयास किया जा रहा है।

ईंधन/सेल की दक्षता $\eta = \frac{|\Delta G|}{|\Delta H|} \times 100$

महत्वपूर्ण बिन्दु

(1) वैद्युत अपघट्य विद्युत का चालन संगलित अवस्था में भी करते हैं तथा धारा प्रवाहित करने पर विघटित हो जाते हैं।

(2) आयनन का सिद्धान्त आरिनियस ने दिया था।

(3) गेल्वेनिक सेल रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करने में उपयोगी है।

(4) आवेश की मात्रा, जो एक ग्राम तुल्यांक पदार्थ जमा कर सके, फैराडे कहलाती है।

(5) Mg, HCl से H_2 गैस विस्थापित कर सकती है।

(6) जब $CuSO_4$ के विलयन में Zn का टुकड़ा डालते हैं, तो कॉपर अवक्षेपित हो जाता है। क्योंकि जिंक का मानक अपचयन विभव कॉपर से कम होता है।

(7) गेल्वेनिक सेल में कैथोड धनात्मक इलेक्ट्रोड की भांति तथा ऐनोड ऋणात्मक इलेक्ट्रोड की भांति कार्य करता है।

(8) वैद्युत अपघटनी सेल में कैथोड. ऋणात्मक इलेक्ट्रोड की भांति तथा ऐनोड धनात्मक इलेक्ट्रोड की भांति कार्य करता है।

(9) एक धातु का मानक अपचयन विभव जितना कम होता है उतनी ही अधिक इसकी अम्लों से हाइड्रोजन हटाने की सामर्थ्य होती है।

(10) अधिक अपचयन विभव होने पर अपचायक क्षमता कम होती है।

(11) सेल विभव, सेल या इलेक्ट्रोडों की आकृति पर निर्भर नहीं करता है।

(12) मानक विभव, 25^0 C, 1 atm दाब तथा 1 मोलर सान्द्रता पर मापे गये विभव के बराबर होता है।

KHAN GLOBAL STUDIES
Most Trusted Learning Platform
KHAN SIR

QUICK FOLLOW

वैद्युत रसायन

मूल पद प्रयुक्त

प्रतिरोध (R) :-

$R = \frac{V}{I}$ मात्रक: ओम

चालकत्व (C) : $C = \frac{1}{R}$

मात्रक: ओम$^{-1}$ या साइमन

विशिष्टि चालकता (k) :

$k = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{A}$

मात्रक: $ohm^{-1}cm^{-1}$ या Scm^{-1}

तुल्यांकी चालकता (Λ_{eq}):

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

जहाँ

k = विशिष्ट चालकता

मात्रक: $cm^2\ ohm^{-1}\ g^{-1}eq^{-1}$

मोलर चालकता **(Λ_m):**

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

जहाँ

k = विशिष्ट चालकता

मात्रक: $S\ cm^{-1}\ mol^{-1}$

नेर्न्स्ट समीकरण

➢ **नेर्न्स्ट समीकरण:**

अभिक्रिया के लिए:

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

$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{M}{[M^{n+}]}$ or

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

298 K पर

➢ **सान्द्रता सेल के लिए:**

$E_{cell} = \frac{0.0591}{n} \log \frac{C_2}{C_1}$

E_{cell} =+ve यदि $C_2 > C_1$

➢ **साम्यता पर:** $E_{cell} = 0$

$E^0_{cell} = \frac{2.303RT}{nF} \log K_c$

➢ **गिब्स मुक्त ऊर्जा:**

$\Delta G = -nFE_{cell}$ या

$\Delta G^0 = -nFE^0_{cell}$

सेल के प्रकार

विद्युत रसायन सेल: ये ऐसे सेल है जिनमें रेडॉक्स अभिक्रियाओं के कारण विद्युत ऊर्जा उत्पन्न होती है।

H_2–O_2 ईंधन सेल

एनोड:

$2H_2(g) + 4OH^-(aq) \to 4H_2O(\ell) + $

कैथोड:

$O_2(g) + 2H_2O(\ell) + 4e^- \to 4OH^-(aq)$

कुल अभिक्रिया:

$2H_2(g) + O_2(g) \to 2H_2O(\ell)$

प्रकार	ऊर्जा परिवर्तन	एनोड	कैथोड
विद्युत सेल	विद्युत ऊर्जा → रसायन ऊर्जा	+	–
गेल्वेनिक (वोल्टिक सेल)	रसायन ऊर्जा → विद्युत ऊर्जा	–	+

सीसा संचायक सेल

बैटरी के उपयोग के समय सेल की अभिक्रिया:

एनोड: $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \to PbSO_4(s) + 2e^-$

कैथोड: $PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \to PbSO_4(s) + 2H_2O(\ell)$

नियम

➢ **फैराडे का प्रथम नियम:**

W = ZIt

➢ **फैराडे का द्वितीय नियम:**

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

➢ **कोलराउश नियम:**

वैद्युत अपघट्य के लिए A_xB_y,

$\Lambda^0_m = x\lambda^0_{m(c)} + y\lambda^0_{M(c)}$

या

$\Lambda^0_{eq} = \lambda^0_{eq(c)} + \lambda^0_{eq(A)}$

विभव

विद्युत विभव: इसे इलेक्ट्रोड की प्रवृत्ति के रूप में परिभाषित किया जाता है, अर्थात, जब यह अपने स्वयं के आयनों के विलयन के संपर्क में होता है तो ऑक्सीकरण या अपचयन की प्रवृत्ति को इलेक्ट्रोड विभव के रूप में जाना जाता है।

सेल विभव: दो अर्ध सेल की क्षमता के बीच के अंतर को सेल का विभव या सेल वोल्टेज या विद्युत वाहक बल (EMF) कहते हैं।

KHAN GLOBAL STUDIES
Most Trusted Learning Platform
KHAN SIR