

पाठ नं 2

वैद्युत रसायन

09

(1+1+1+2+4)

वैद्युत रसायन

"वैद्युत रसायन", रसायन शास्त्र की वह शाखा है, जिसके अंतर्गत वैद्युत तथा रासायनिक घटनाओं के परस्पर संबंध का अध्ययन किया जाता है अर्थात् रसायन शास्त्र की वह शाखा जिसके अंतर्गत वैद्युत ऊर्जा तथा रासायनिक ऊर्जा के परिवर्तन के विषय में अध्ययन किया जाता है।

चालक

जिन पदार्थों में से विद्युत द्वारा प्रवाहित की जा सकती है, उन्हें विद्युत चालक कहते हैं।
उदा० - धातु, (सबसे अधिक चालक चाँदी है।)

कुचालक

जिन पदार्थों में से विद्युत द्वारा प्रवाहित नहीं की जा सकती है, उन्हें विद्युत कुचालक कहते हैं। उदा० - काँच, रबड़, प्लास्टिक आदि।

चालक दो प्रकार के होते हैं—

- ① धात्विक चालक
- ② वैद्युत अपघटनी चालक

धात्विक चालकता एवं वैद्युत अपघटनी चालकता में अंतर —

धात्विक चालकता

वैद्युत अपघटनी चालकता

* (i) धातुओं में विद्युत धारा का चालन इलेक्ट्रॉनों के उच्च विभव से निम्न विभव की ओर प्रवाह के कारण होता है।

वैद्युत अपघट्यों के विलयन में विद्युत धारा का चालन आयनों की गति के कारण होता है।

(ii) धात्विक चालकता में चालक धातु के रासायनिक गुणों में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

इसमें वैद्युत अपघट्य का विघटन हो जाता है, अतः उसके रासायनिक गुणों में परिवर्तन हो जाता है।

(iii) इस प्रकार की चालकता में पदार्थ का स्थानांतरण नहीं होता है।

इस प्रकार की चालकता में पदार्थ का स्थानांतरण होता है।

* (iv) ताप वृद्धि पर इसका मान कम हो जाता है।

ताप वृद्धि पर इसका मान बढ़ जाता है।

(v) इसकी चालकता सामान्यतः अधिक होती है।

इसकी चालकता धात्विक चालकता की अपेक्षा कम होती है।

वैद्युत अपघट्य

यह वह पदार्थ होते हैं, जो जलीय विलयन या गलित अवस्था में विद्युत द्वारा का चालन करते हैं। ये गलित अवस्था में या जलीय विलयन में आयन देते हैं, जो विद्युत द्वारा का चालन करते हैं, वैद्युत अपघट्य कहलाते हैं। उदा० - अम्ल, क्षार, लवण।

वैद्युत अपघट्य दो प्रकार के होते हैं -

① प्रबल वैद्युत अपघट्य :-

वह वैद्युत अपघट्य जो जलीय विलयन में पूर्ण रूप से आयनित हो जाते हैं, प्रबल वैद्युत अपघट्य कहलाते हैं।

उदा० -
 HCl (अम्ल)
 NaOH (क्षार)
 NaCl (लवण)

② दुर्बल वैद्युत अपघट्य :-

वह वैद्युत अपघट्य जो विलयन में कम आयनित होते हैं, दुर्बल वैद्युत अपघट्य कहलाते हैं।

उदा० -
 CH_3COOH (ऐसिटिक अम्ल)
 NH_4OH (अमोनिय हाइड्रॉक्साइड)
 H_2CO_3 (कार्बोनिक अम्ल)

ओम का नियम

इस नियम के अनुसार " किसी चालक का विभवांतर उस चालक में बहने वाली विद्युत धारा के समानुपाती होता है । "

विभवांतर (V) $\propto$ (I) विद्युत धारा

$$V = R I \quad \therefore (R = \text{प्रतिरोध})$$

(जो कि एक स्थिरांक है)

ईकाई $\Rightarrow$

विभवांतर की ईकाई = वोल्ट

विद्युत धारा की ईकाई = एम्पियर

प्रतिरोध की ईकाई = ओम

प्रतिरोध $\Rightarrow$

" किसी चालक का प्रतिरोध उस चालक में प्रवाहित हो रही विद्युत धारा के लिए चालक द्वारा प्रस्तुत की गई रुकावट या बाधा को कहते हैं । " इसका मान चालक की लंबाई (L) के अनुक्रमानुपाती तथा अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल (A) के व्युत्क्रमानुपाती होता है ।

प्रतिरोध को R से प्रदर्शित करते हैं

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

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

ρ = ρ , प्रतिरोधकता
विशिष्ट प्रतिरोध

प्रतिरोध की इकाई ओम होती है।

प्रतिरोधकता / विशिष्ट प्रतिरोध $\Rightarrow$

इसे ρ से दर्शाते हैं। " किसी विलयन में दो इलेक्ट्रोड लगाकर विद्युत द्वारा प्रवाहित करने पर प्रतिरोध चालक की लंबाई के समानुपाती तथा अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल व्युत्क्रमानुपाती होता है अर्थात्

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

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

ρ = प्रतिरोधकता (स्थिरांक)

" प्रतिरोधकता वह प्रतिरोध होता है, जब किसी चालक की लंबाई 1 C.m. तथा क्षेत्रफल 1 C.m.² होता है। "

$$\text{यदि } l = 1 \text{ C.m.}, A = 1 \text{ C.m.}^2$$

$$R = \rho$$

प्रतिरोधकता की इकाई ओम C.m. होती है।

(चालकता) वैद्युत अपघटनीय चालकता

इसे σ से दर्शाते हैं। वैद्युत अपघटनीय की चालकता को प्रतिरोध का विनिर्माण द्वारा व्यक्त किया जाता है।

वैद्युत अपघटनीय चालकता =

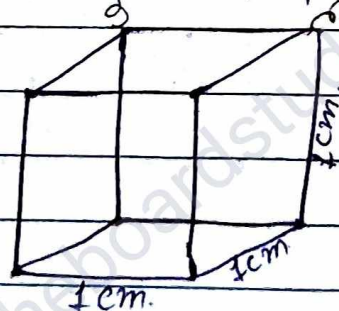
$$\sigma = \frac{1}{R}$$

इस प्रकार किसी विद्युत अपघट्य के विभजन की विद्युत धारा को प्रवाहित करने वाला गुण वैद्युत अपघट्य की चालकता कहलाता है।

इसकी इकाई Ω^{-1} (ओम⁻¹) होती है।
इसकी S.I इकाई सीमेन (सीमेन्स) होती है।

विशिष्ट चालकता $\Rightarrow$

किसी वैद्युत अपघट्य के विभजन की प्रतिरोधकता का विनिर्माण उसकी विशिष्ट चालकता कहलाता है। अतः " किसी विभजन की विशिष्ट चालकता उसके 1 C.m के विभजन की चालकता होती है। "



जिसी ग्रीक लेटर K (Kappa) द्वारा दर्शाया जाता है।

$$\text{विशिष्ट-चालकता } K = \frac{\text{एक}}{\text{प्रतिरोधकता}}$$

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

$$K = \frac{1}{\frac{RA}{A}}$$

$$\left\{ P = \frac{RA}{A} \right\}$$

$$K = \frac{1}{R} \times \frac{1}{A}$$

विशिष्ट चालकता = चालकता $\times$ सैल स्थिरांक

इसकी इकाई ओम⁻¹ से.मी.⁻¹ होती है।

सैल स्थिरांक

★ किसी चालक के सैल के इलेक्ट्रोडों के बीच की दूरी (A) तथा किसी एक इलेक्ट्रोड के ताल का क्षेत्रफल (A) (निश्चित रहता है) अतः इसका अनुपात एक स्थिरांक होता है, जिसे सैल स्थिरांक कहते हैं। इसे G^* से प्रदर्शित किया है।

$$G^* = \frac{1}{A}$$

सैल स्थिरांक के बर्बर C_m^* (सै.मी.) है।

विशिष्ट चालकता और सैल स्थिरांक में संबंध

किसी चालक पदार्थ के लिए प्रतिरोध (R) का मान लंबाई (l) के समानुपाती तथा अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल (A) के व्युत्क्रमानुपाती होती है।

$$\text{या } R \propto \frac{l}{A}$$

$$\text{या } R = \rho \frac{l}{A}$$

$$R = \rho \times C_m^* \left[C_m^* = \frac{l}{A} \right]$$

$$\text{सैल स्थिरांक } (C_m^*) = \frac{R}{\rho}$$

$$\left[R = \frac{l}{\text{चालकता}}, \rho = \frac{1}{\text{विशिष्ट चालकता}} \right]$$

$$(\text{सैल स्थिरांक}) C_m^* = \frac{1}{\text{चालकता}}$$

$$\frac{1}{\text{विशिष्ट चालकता}}$$

$$\text{सैल स्थिरांक } C_m^* = \frac{\text{विशिष्ट चालकता}}{\text{चालकता}}$$

विशिष्ट चालकता = चालकता $\times$ सैल स्थिरांक

* मोलर / आयविक चालकता

किसी वैद्युत अपघट्य विलयन की आयविक चालकता उन समस्त आयनों की चालकता है, जो एक ग्राम (अथवा मोल) वैद्युत अपघट्य को $V_{m.l.}$ में विलेय करने से उत्पन्न होती है। इसका Λ_m से दर्शाते हैं। यह विलयन की विशिष्ट चालकता व आयतन के गुणनफल के बराबर होती है। अर्थात्

$$\Lambda_m = K \times V \quad \text{--- (1)}$$

यदि Mg. मोल 1000 c.m.^3 में विलेय हो, तो 1 g. मोल $\frac{1000}{M} \text{ c.m.}^3$ में विलेय होगा। अतः

$$V = \frac{1000}{M} \text{ c.m.}^3 \quad \text{--- (2)}$$

समी. ① व ② से

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

इसकी इकाई ओम⁻¹ सेमी.² मोल⁻¹ ($\frac{\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{(S)}$)

★ तुल्यांकी चालकता

" किसी विद्युत प्रवाह की तुल्यांकी चालकता उन समस्त आयनों की चालकता है, जो एक ग्राम 1% तुल्यांक वैद्युत अपवाह्य को V_m में विभेय करने से उत्पन्न होती है। "

यस Λ_{eq} से दर्शाते हैं।

यह विद्युत प्रवाह की विशिष्ट चालकता $(Kappa)$ व आयतन के गुणनफल के बराबर होती है।

अर्थात्

$$\Lambda_{eq} = K \times V \quad \text{--- (1)}$$

यदि C_{eq} तुल्यांक 1000 c.m^3 में विभेय हो तो एक तुल्यांक $\frac{1000}{C_{eq}} \text{ c.m}^3$ में विभेय होगा।

अतः

$$V = \frac{1000}{C_{eq}} \text{ c.m}^3 \quad \text{--- (2)}$$

समी. ① व ② से

$$\Lambda_{eq} = \frac{K \times 1000}{C_{eq}}$$

जहाँ C_{eq} की नार्मलता भी कहते हैं।

★ तुल्यता की सामकता

" किसी विद्युत आसत की तुल्यता की सामकता उन समत आसतों की सामकता है, जो एक सम तुल्यता के तुल्य आसतों को V_m में विभक्त करने से उत्पन्न होती है।" $\therefore$

यही Λ_{eq} से दर्शाते हैं।

यह विद्युत की विशिष्ट सामकता (K_{sp}) व आसत के घुलनफल के बराबर होती है।

अर्थात्

$$\Lambda_{eq} = K \times V \quad \text{--- (1)}$$

यदि C_{eq} तुल्यता 1000 c.m^3 में विभक्त हो तो एक तुल्यता $\frac{1000}{C_{eq}} \text{ c.m}^3$ में विभक्त होगा।

अतः

$$V = \frac{1000 \text{ c.m}^3}{C_{eq}} \quad \text{--- (2)}$$

समी. ① व ② से

$$\Lambda_{eq} = \frac{K \times 1000}{C_{eq}}$$

जहाँ C_{eq} की सामकता भी कहते हैं।

$$\Delta eq = \frac{K \times 1000}{N}$$

$$\text{इकाई} \quad \frac{\text{ओम}^{-1}}{\text{ohm}^{-1}} \cdot \frac{\text{से.मी.}^2}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\text{ग्राम. तुल्यांक}^{-1}}{g \cdot \text{eq}^{-1}}$$

$$\frac{\text{सी.मी.}}{s} \cdot \frac{\text{से.मी.}^2}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\text{ग्राम. तुल्यांक}^{-1}}{g \cdot \text{eq}^{-1}}$$



★ कोलरॉश का नियम

कोलरॉश ने 1876 ई. में निम्नलिखित नियम का प्रतिपादन किया "अनंत तनुता पर जब समान विद्युत अपघट्य पूर्णतः आयनित हो जाते हैं तथा अंतर आयनिक आकर्षण नगण्य हो जाता है, तब वैद्युत अपघट्य की आणविक चालकता में प्रत्येक आयन का एक निश्चित योगदान होता है। इस अवस्था पर आणविक चालकता का मान वैद्युत अपघट्य के धनायनों और ऋणायनों की चालकता के योग के बराबर होता है।"

अर्थात्

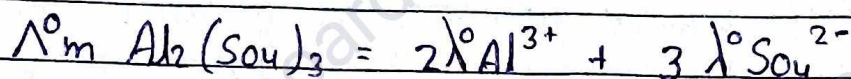
$$\Lambda^\circ_m = \nu_+ \lambda^\circ_+ + \nu_- \lambda^\circ_-$$

ν_+ तथा ν_- आयनों की संख्या होती है।

λ°_+ तथा λ°_- धनायन तथा ऋणायन होता है।

$$\alpha = 1 \text{ (प्रबल वैद्युत अपघट्य)}$$

उदा० -

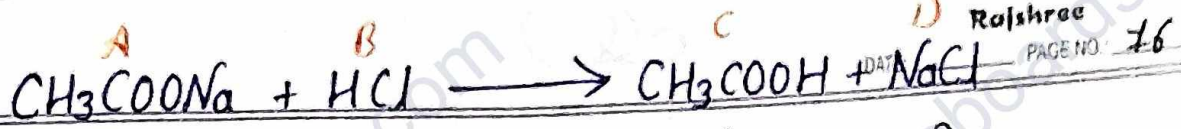


कात्सरॉश के नियम के अनुप्रयोग $\Rightarrow$

I दुर्बल वैद्युत अपघट्यों के वियोजन या आयनन की मात्रा की गणना :

किसी दुर्बल वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा तथा उसकी आणविक चालकता में सीधा संबंध है। अनंत तनुता पर वैद्युत अपघट्य की चालकता अधिकतम होती है, क्योंकि इस अवस्था में वैद्युत अपघट्य पूर्णतः आयनित माना जाता है, अर्थात् $\alpha = 1$, अर्थात् स्थिर ताप पर किसी वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा (α), C सांद्रता पर आणविक चालकता तथा अनंत तनुता के अनुपात के बराबर होती है।

$$\begin{aligned} \alpha \text{ (वियोजन की मात्रा)} &= \frac{\Lambda_m^\circ}{\Lambda_m^\circ} \\ &= \frac{\Lambda_m^\circ}{\lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ} \end{aligned}$$



II अनंत तनुता पर दुर्बल वैद्युत अपघट्यों की आण्विक चालकता की गणना :

इस नियम की सहायता से दुर्बल वैद्युत अपघट्य की आण्विक चालकता ज्ञात की जा सकती है। आण्विक चालकता अनंत तनुता की $\Lambda_m^\infty \sqrt{C}$ के बहिर्वेशन द्वारा नहीं निकाला जा सकता, किंतु कोलरॉश नियम की सहायता से इसकी गणना आसानी से की जा सकती है।

उदा० के लिए ऐसिटिक अम्ल (CH_3COOH) के लिए Λ_m^∞ की गणना CH_3COONa , HCl , NaCl , की अनंत तनुता पर आण्विक चालकताओं की सहायता से ज्ञात की जा सकती है, क्योंकि ये तीनों प्रबल वैद्युत अपघट्य हैं, जिनकी आण्विक चालकता अनंत तनुता पर ज्ञात से ज्ञात कर ली जाती है।

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

$$\begin{aligned} \Lambda_m^\infty \text{CH}_3\text{COOH} &= \Lambda_m^\infty \text{CH}_3\text{COONa} + \Lambda_m^\infty \text{HCl} - \Lambda_m^\infty \text{NaCl} \\ &= \Lambda_m^\infty \text{CH}_3\text{COO}^- + \cancel{\Lambda_m^\infty \text{Na}^+} + \Lambda_m^\infty \text{H}^+ + \cancel{\Lambda_m^\infty \text{Cl}^-} - \cancel{\Lambda_m^\infty \text{Na}^+} \cancel{\Lambda_m^\infty \text{Cl}^-} \end{aligned}$$

$$= \Lambda_m^\infty \text{CH}_3\text{COO}^- + \Lambda_m^\infty \text{H}^+$$

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

Ques: ऐपिटिक अम्ल के लिए Λ°_m ज्ञात कीजिए। दिया गया है —

$$\Lambda^\circ_m \text{CH}_3\text{COONa} = 91 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$\Lambda^\circ_m \text{HCl} = 425.9 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$\Lambda^\circ_m \text{NaCl} = 126.4 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-2}$$

Sol: $\Lambda^\circ_m \text{CH}_3\text{COOH} = \Lambda^\circ_m \text{CH}_3\text{COONa} + \Lambda^\circ_m \text{HCl} - \Lambda^\circ_m \text{NaCl}$

$$= 91 + 425.9 - 126.4$$

$$= 390.5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-2}$$

Ques: दिए गए आकड़ों की सहायता से $\Lambda^\circ_m \text{NH}_4\text{OH}$ ज्ञात कीजिए दिया है —

$$\Lambda^\circ_m \text{NH}_4\text{Cl} = 129 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_m \text{NaOH} = 248 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_m \text{NaCl} = 126.40 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_m \text{NH}_4\text{OH} = \Lambda^\circ_m \text{NH}_4\text{Cl} + \Lambda^\circ_m \text{NaOH} - \Lambda^\circ_m \text{NaCl}$$

$$=$$

$$= 129 + 248 - 126.4$$

$$= 250.6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

III दुर्बल वैद्युत अपघट्यों के लिए वियोजन स्थिरांक की गणना करना :

ओस्टवॉल्ट के तनुता नियम के अनुसार —
दुर्बल वैद्युत अपघट्यों के वियोजन प्रवण अनुपाती

क्रिया के नियम का पालन करते हैं। माना कि AB कोई दुर्बल वैद्युत अपघट्य है, जिसके विलयन का सांद्रण C मोल / लीटर है तथा α उसके वियोजन की मात्रा है। अतः साम्य अवस्था पर



प्रारंभिक सांद्रता



साम्य अवस्था पर



द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के अनुसार :

$$\text{वियोजन स्थिरांक (K)} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha}$$

$$= \frac{C^2 \alpha^2}{C - C\alpha}$$

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

$$K = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \quad \dots \dots \text{--- (1)}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\circ}$$

स्फी. α में α का मान रखने पर :

$$K = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$K = \frac{C \left(\frac{\lambda_m^0}{\lambda_m^c} \right)^2}{1 - \frac{\lambda_m^0}{\lambda_m^c}}$$

$$K = \frac{C (\lambda_m^c)^2}{(\lambda_m^0)^2}$$

$$\frac{\lambda_m^0 - \lambda_m^c}{\lambda_m^0}$$

$$K = \frac{C (\lambda_m^c)^2}{\lambda_m^0 (\lambda_m^0 - \lambda_m^c)}$$

कैराडे के विद्युत अपघटन के नियम :

★ सन् 1833 में कैराडे ने विद्युत विद्युत अपघटन के प्रयोगों के आधार पर दो नियम दिए हैं —

I कैराडे का विद्युत अपघटन का प्रथम नियम $\Rightarrow$

"विद्युत अपघटन ने किसी इलेक्ट्रोड पर जमाया मुक्त होने वाले पदार्थ की मात्रा संचालित विद्युत द्वारा की मात्रा के समानुपाती होते हैं।"

अथवा यदि 'Q' कूलॉम विद्युत आवेश
प्रवाहित करने में W g. पदार्थ का जमा होता है,
तो

$$W \propto Q$$

$$W = Z Q$$

Z = एक समानुपाती स्थिरांक, जिसे पदार्थ का विद्युत
रासायनिक तुल्यांक कहते हैं।

$$Q = I \times t \text{ (कूलॉम में विद्युत की मात्रा)}$$

Q का मान रखने पर:

$$W = Z I t$$

यदि

$$I = 1 A$$

$$t = 1 s$$

$$\boxed{W = Z}$$

विद्युत रासायनिक तुल्यांक $\Rightarrow$

विद्युत रासायनिक तुल्यांक किसी पदार्थ
का वह द्रव्यमान है, जो एक एम्पियर की
विद्युत धारा को एक सेकंड तक प्रवाहित करने
पर जमा या मुक्त होती है।

II फेराडे का विद्युत अपघटन का द्वितीय नियम $\Rightarrow$

इस नियमानुसार " जब श्रेणी क्रम में लगे हुए विभिन्न विद्युत अपघटकों के विभजन से होकर विद्युत की समान मात्रा प्रवाहित की जाती है तो कनेक्ट्रीड पर एकत्रित विभिन्न पदार्थों की मात्राएँ उनके रासायनिक तुल्यांक समानुपाती होती हैं। "

माना श्रेणी क्रम में जुड़े हुए दो विद्युत अपघटकों में विद्युत की समान मात्रा प्रवाहित करने पर विक्षेपित पदार्थ की मात्राएँ क्रमशः W_1 एवं W_2 तथा उनके रासायनिक तुल्यांक क्रमशः E_1 एवं E_2 हैं।

$$\text{या } W \propto E$$

$$W/E = \text{स्थिरांक}$$

$$\text{या } W_1 \propto E_1$$

$$W_2 \propto E_2$$

या

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

उदा० -

श्रेणी क्रम में जुड़े CuSO_4 और AgNO_3 विभयनों में विद्युत द्वारा की समान मात्रा प्रवाहित की जाए।

$E_{ext} > 1.10V$ [विद्युत अपघटनीय सेल]
 $E_{ext} < 1.10V$ [विद्युत रासायनिक सेल]
 $E_{ext} = 1.10V$ [सेल कोई कार्य नहीं करेगा]

Rajshree

DATE: PAGE NO: 82

अतः

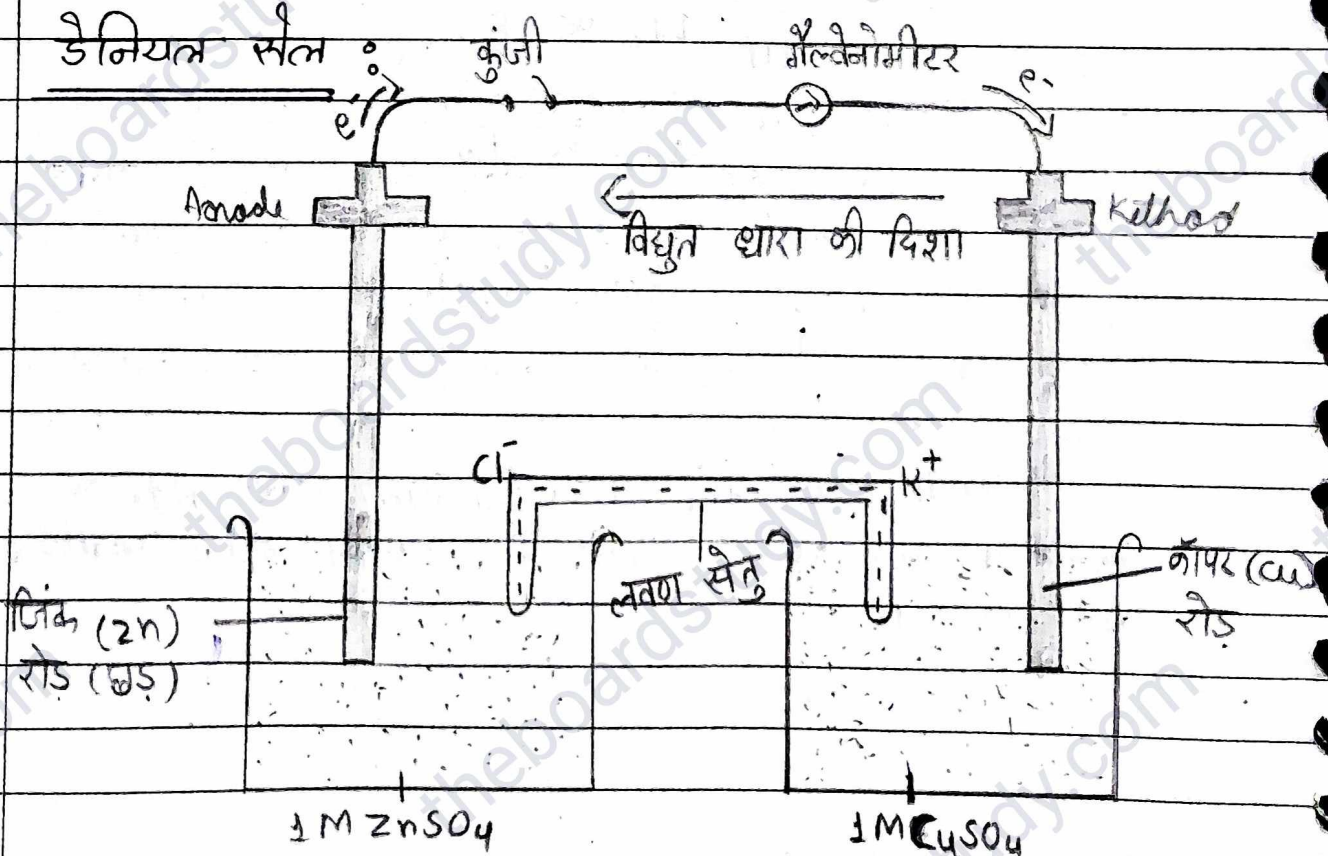
कॉपर (Cu) की एकत्रित मात्रा = कॉपर का तुल्यांकी भार
 सिल्वर (Ag) की एकत्रित मात्रा = सिल्वर का तुल्यांकी भार

विद्युत रासायनिक सेल एवं उसकी क्रियाविधि डैनियल (Daniell) सेल का उदा० लेकर समझाइए।

विद्युत रासायनिक सेल :

यह एक युक्ति है, जिसमें रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है। इसकी कार्य प्रणाली रेडॉक्स अभिक्रिया पर आधारित है, किंतु ऑक्सीकरण और अपचयन अर्द्धअभिक्रियाएँ अप्रत्यक्ष रूप से भिन्न-भिन्न पात्रों में होती हैं। इन्हें "गैल्वेनिक" या "वोल्टीज सेल" भी कहा जाता है।

डैनियल सेल :



यह एक सामान्य गैल्वेनिक सेल होता है। इसमें जिंक धातु की एक रीड एक पात्र (Beaker) में रखे जिंक सल्फेट ($ZnSO_4$) के विलयन में और कॉपर धातु की रीड का दूसरा पात्र में रखे कॉपर सल्फेट ($CuSO_4$) के विलयन में डूबा देते हैं। दोनों धातुओं की रीड इलेक्ट्रोनों के अभिगमन के लिए प्रयुक्त की जाती है। इसलिए इन्हें इलेक्ट्रोड कहते हैं। दोनों इलेक्ट्रोडों को गैल्वेनीमीटर में से होकर एक तार द्वारा जोड़ दिया जाता है, अब दोनों बीकर में रखे विलयन को एक ड्रूट U के आकार की नली द्वारा जोड़ दिया जाता है। U नली में KCl , NH_4NO_3 लवण, जिलेटिन या एगार-एगार युक्त अर्द्ध ठोस पेस्ट भर दिया जाता है। इस U नली को लवण संतु कहते हैं।

सेल की कार्यविधि $\Rightarrow$

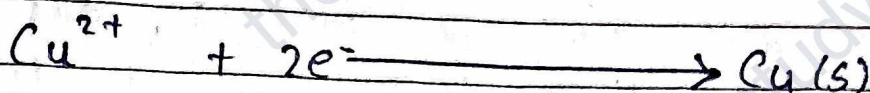
इस सेल में जिंक रीड एनोड का कार्य करती है तथा उस पर ऑक्सीकरण होता है, जिससे जिंक 2 इलेक्ट्रॉन देता है, जिससे वह Zn^{2+} में परिवर्तित हो जाता है। वहीं कॉपर रीड कैथोड का कार्य करती है तथा उसपर अपचयन होता है, जिससे Cu^{2+} 2 इलेक्ट्रॉन लेकर Cu में परिवर्तित हो जाता है। इलेक्ट्रॉन का प्रवाह जिंक रीड से कॉपर रीड की ओर होता है। विद्युत द्वारा इसके विपरीत प्रवाह करती है। इस प्रकार बना डेनियल सेल 1.10 V (वोल्ट) की विद्युत द्वारा उपन्न करता है।

सैल अभिक्रियाएँ :

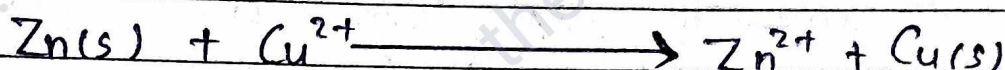
ऐनोड (ऑक्सीकरण)



कैथोड (अपचयन)



कुल अभिक्रिया



मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड

Standard Hydrogen Electrode

इसमें एक पात्र में 1M HCl का विलयन होता है, जिसमें कॉच की नली डूबी होती है, जिसमें प्लैटिनम के तार की सहायता से एक प्लैटिनम की पत्ती (फ्लैट) लगी होती है, जिसपर प्लैटिनम ब्लैक का लेप लगा होता है। प्लैटिनम की पत्ती एक चौड़े कॉच के बेलनाकार जैकेट से घिरी होती है रहती है, जिसमें से 1 (वोल्ट) वायुमंडलीय दाब पर शुद्ध हाइड्रोजन गैस (H_2) प्रवाहित की जाती है। इस जैकेट में H_2 गैस

जिंक का इलेक्ट्रोड विभव = -0.76 V

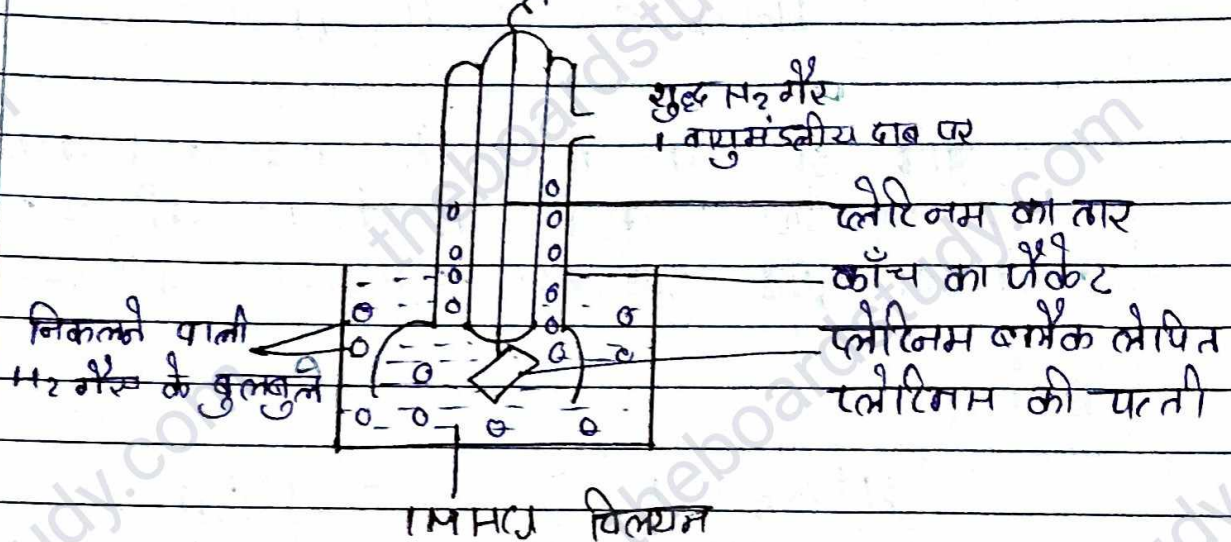
कॉपर का इलेक्ट्रोड विभव = $+0.34 \text{ V}$

Rajshree

DATE: _____

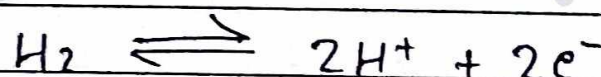
PAGE NO. 85

निकलने के लिए कुछ छिद्र होते हैं। प्रवाहित हाइड्रोजन का कुछ अंश प्लैटिनम पर अवशोषित हो जाता है तथा शेष बुलबुल के रूप में वाहरी जैकेट के छिद्रों से निकल जाती है। काल्पनिक अवशोषित हाइड्रोजन एवं विलयन के बीच साम्य स्थापित हो जाता है।

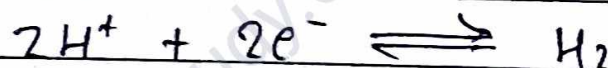


इलेक्ट्रोड अभिक्रिया निम्नानुसार होती है—

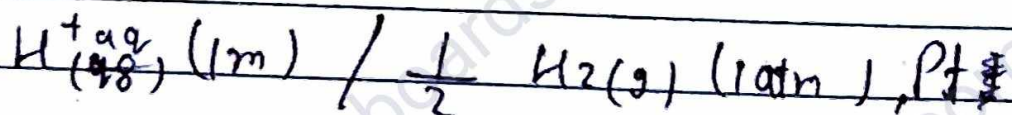
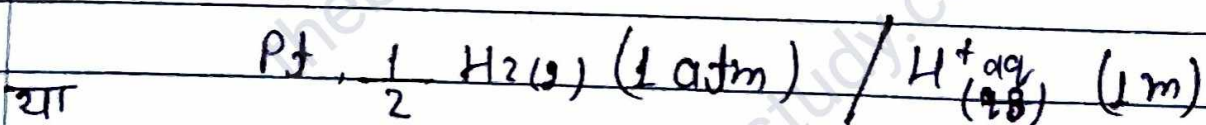
ऐनाड :



कैथोड :



इस इलेक्ट्रोड को निम्नानुसार प्रदर्शित कर सकते हैं—



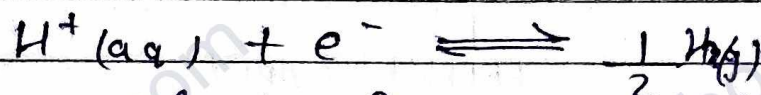
जब यह एनोड की तरह कार्य करता है, तब इस पर ऑक्सीकरण होता है एवं इसकी इलैक्ट्रोड अभिक्रिया इस प्रकार होती है —

एनोड :



यदि यह एक कैथोड की तरह कार्य करता है, तो इस पर अपचयन की क्रिया होती है और इसकी इलैक्ट्रोड अभिक्रिया इस प्रकार होगी —

कैथोड :



इसका इलैक्ट्रोड विभव शून्य होता है।

$$\Delta G < 0 \text{ (स्वतः)}$$

$$\Delta G > 0 \text{ (अस्वतः)}$$

$$\Delta G = 0 \text{ (साम्य अवस्था)}$$

★ विद्युत-रासायनिक सेल एवं विद्युत-अपघटनीय सेल में अंतर :-

विद्युत-रासायनिक सेल

- (1) यह रासायनिक-ऊर्जा को विद्युत-ऊर्जा में परिवर्तित करता है।
- (2) इसमें लवण-संतु की आवश्यकता होती है।
- (3) दोनो इलेक्ट्रोड अलग-अलग पिलयन एवं अलग-अलग पात्रों में रखे जाते हैं।
- (4) सेल के कार्य करने पर मुक्त ऊर्जा में कमी आती है। ($\Delta G < 0$)
- (5) सेल में होने वाली रेडॉक्स अभिक्रिया स्वतः होती है।
- (6) इस सेल में ऐनोड क्षणात्मक तथा कैथोड क्षणात्मक होता है।

विद्युत-अपघटनीय सेल

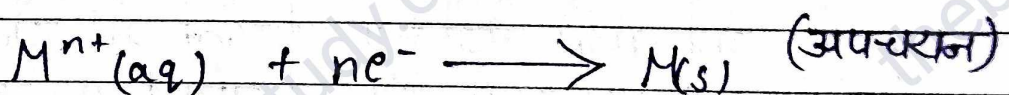
- यह विद्युत-ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित करता है।
- इसमें लवण-संतु की आवश्यकता नहीं होती है।
- दोनों इलेक्ट्रोड एक ही पिलयन में रखे जाते हैं।
- सेल पर कार्य होने से मुक्त ऊर्जा में वृद्धि होती है। ($\Delta G > 0$)
- सेल में होने वाली रेडॉक्स अभिक्रिया अस्वतः होती है।
- इस सेल में ऐनोड क्षणात्मक एवं कैथोड ऋणात्मक होता है।

* एकल इलेक्ट्रोड विभव के लिए नर्नस्ट समीकरण व्युत्पन्न कीजिए :

Nernst Equation

किसी धातु का इलेक्ट्रोड विभव धातु आयन की सांद्रता एवं ताप पर निर्भर करता है। इसलिए किसी सेल का EMF (विद्युत वाहक बल) भी इन्हीं कारकों पर निर्भर करता है। किसी सेल के EMF का मान सांद्रता व ताप पर किस प्रकार निर्भर करता है, इसका अध्ययन नर्नस्ट ने किया और इन कारकों के प्रभाव को व्यक्त करने वाला एक समीकरण प्रस्तुत किया, जिसे "नर्नस्ट समीकरण" कहते हैं। यह किसी अपचयन अर्ध-अभिकारक के लिए इलेक्ट्रोड विभव के मान को सकट करता है।

माना अर्ध सेल अभिकारक :



उपर्युक्त अभिकारक के लिए नर्नस्ट समीकरण निम्नलिखित है —

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M(s)]}{[M^{n+}(aq)]}$$

$$\frac{M(s)}{M(l)} > 1, \text{ [प्राकृतिक लवण] } \ln M = 2.303 \log_{10} M$$

[] - मोल / लीटर

Rajshree

DATE: _____

PAGE NO. 89

या

$$\therefore [M(s) = 1]$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{n+}(aq)]}$$

जहाँ

n = अभिक्रिया में भाग लेने वाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या

E = इलेक्ट्रोड विभव

E° = मानक इलेक्ट्रोड विभव

R = गैस स्थिरांक ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T = परम ताप (298 K) (25°C)

★ F = फेराडे स्थिरांक (96500 C)

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{n \times 96500} \log_{10} \left(\frac{1}{[M^{n+}(aq)]} \right)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \left(\frac{1}{[M^{n+}(aq)]} \right)$$

विद्युत वाहक बल और विभवांतर में अंतर:—

Electro Motive Force & Potential Difference

विद्युत वाहक बल

किसी खुले परिपथ में अर्थात् जब कोई विद्युत धारा प्रवाहित नहीं हो रही हो, एक सैल के दो इलेक्ट्रोडों के मध्य विभवांतर "विद्युत वाहक बल" है।

यह सैल से प्राप्त होने वाला अधिकतम वोल्टेज है।

सैल के EMF द्वारा गणना किया गया कार्य सैल से प्राप्त होने वाला अधिकतम कार्य होता है।

EMF परिपथ में निरंतर विद्युत धारा प्रवाहित होने के लिए उत्तरदायी है।

सैल के EMF को विभवमापी द्वारा मापा जाता है।

विभवांतर

किसी बंद परिपथ में सैल के दो इलेक्ट्रोडों के मध्य विभव में अंतर विभवांतर कहलाता है।

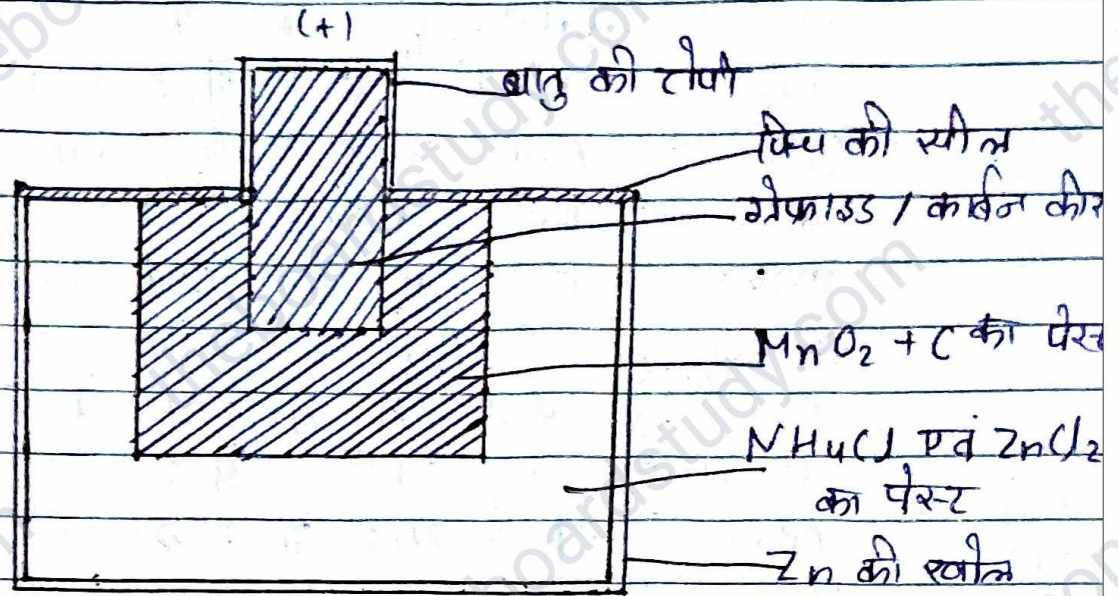
यह सैल से प्राप्त होने वाला अधिकतम वोल्टेज (सैल के EMF) से हमेशा कम होता है।

सैल के विभवांतर द्वारा गणना किया गया कार्य सैल से प्राप्त अधिकतम कार्य से कम होता है।

विभवांतर परिपथ में निरंतर विद्युत धारा प्रवाहित होने के लिए उत्तरदायी नहीं है।

सैल का विभवांतर वोल्टमीटर द्वारा मापा जाता है।

शुष्क सेल



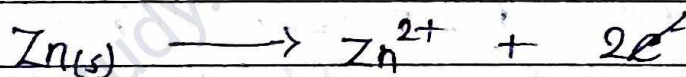
इन सेलों का उपयोग टॉर्च, टैप रिकॉर्डर, बैटरी, खिलौने, कैल्कुलेटर आदि में होता है। इस प्रकार के सेल में जब तक बैट्रीवस अभिक्रिया होती रहती है, यत तक कार्य करते हैं। इनकी अभिक्रिया केवल एक ही दिशा में संपन्न होती है। इन्हें पुनः आवेशित नहीं किया जा सकता। ये लेकलांशी सेल के (Leclanché) सिद्धांत पर कार्य करता है।

शुष्क सेल में जिंक का एक खीखला आवरण रहता है, जिसके ऊपर अमोनियम क्लोराइड (NH_4Cl) और कम मात्रा में जिंक क्लोराइड (ZnCl_2) का

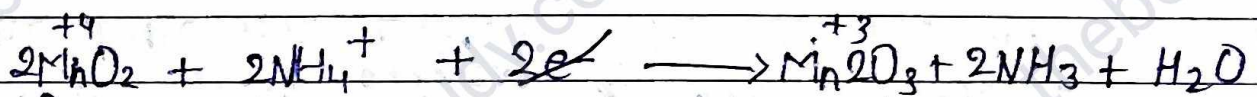
जल में घना पेस्ट लगा रहता है। जिंक सिलेंडर एनोड का कार्य करता है। कैथोड एक कार्बन की छड़ होती है। कार्बन के छड़ के चारों ओर मैंगनीज डाईऑक्साइड (MnO_2) तथा कार्बन (C) चूर्ण का काला पेस्ट भरा होता है। जिंक के खोखले आवरण के ऊपर मोटे कागज का आवरण लगा रहता है। जब सेल कार्य करता है, तो जिंक धातु इलेक्ट्रॉन खोकर Zn^{2+} आयनों के रूप में MnO_2 के रूप में विभक्त हो जाता है। इलेक्ट्रॉन बाहरी परिपथ में गमन करते हैं तथा कैथोड द्वारा ग्रहण कर लिए जाते हैं।

सेल अभिक्रिया निम्नानुसार होती है—

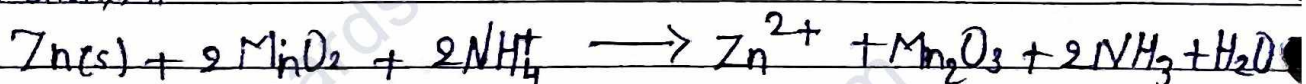
एनोड (ऑक्सीकरण)



कैथोड (अपचयन)



कुल अभिक्रिया



कैथोड अभिक्रिया में Mn^{4+} धनात्मक से Mn^{3+} में अपचयन हो जाता है अमोनिया NH_3 के रूप में

बाहर नहीं निष्कासती है। सेल में होने वाली कुछ मात्रा में संयोजन होकर जटिल आयन Zn^{2+} बना लेती है जिससे सेल के भीतर का दबाव बढ़ नहीं पाता।



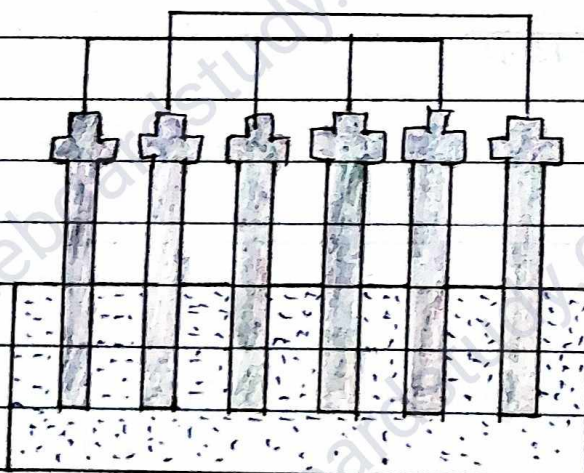
शुष्क सेल का वोल्टेज 1.25 वॉल्ट से 1.5 वॉल्ट के मध्य होता है।

शुष्क सेल का दोष $\Rightarrow$

अमोनियम क्लोराइड की अम्लीय प्रकृति के कारण जिंक पात्र का संक्षारण होकर अम्ल छिद्र हो जाते हैं। इन छिद्रों से अन्य रासायनिक यौगिक रिसकर बाहर आने लगते हैं। आजकल शुष्क सेलों को सुधारकर लीक-फ्री बना दिया गया है। इसमें NH_4Cl के स्थान पर KOH का उपयोग किया जाता है।

[द्वितीयक बैटरी]

लैंड संचयी सेल



एक सेल से 2 volt का voltage उत्पन्न होता है।

Rajshree

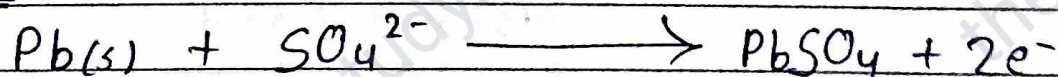
DATE

PAGE NO 94

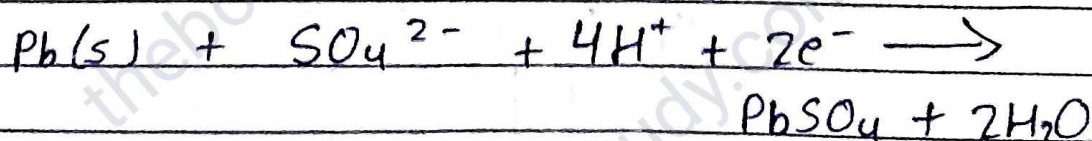
लेड बैटरी या सेल कई संचायक सेलों की श्रृंखला में जोड़कर बनाया जाता है। बैटरी के प्रत्येक सेल का एनोड आपस में जुड़ा रहता है। इस तथा कैथोड अलग से आपस में जुड़ा रहता है। इस प्रकार इस बैटरी में दो प्रकार के सेल से व्यवस्थित लेड प्लेटों के समूह होते हैं। तीन या 6 सेलों की आपस में जोड़ने पर 6 या 12 volt की बैटरी प्राप्त होती है। इस प्रकार के सेलों को डिस्चार्ज होने के बाद डिष्ट द्वारा द्वारा पुनः चार्ज किया जाता है। प्रत्येक सेल में इसका एनोड लेड (Pb) से बना ग्रीड होता है। जिसमें सूक्ष्म वितरित स्पंजी लेड भरा रहता है। कैथोड भी लेड से बना ग्रीड होता है, जिसमें लेड डाई ऑक्साइड (PbO_2) भरा रहता है। इन ग्रीडों को तनु H_2SO_4 (38%) में डूबी दिया जाता है। इस अम्ल का घनत्व 1.3 g/ml होता है।

सेल अभिक्रिया निम्नानुसार होता है —

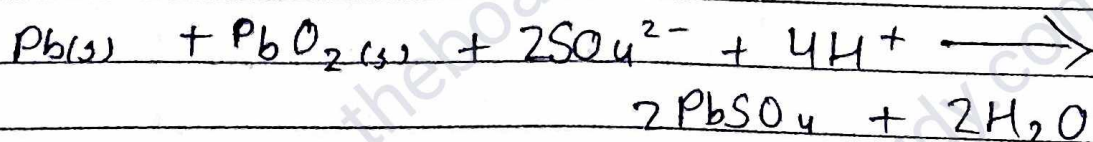
एनोड : (ऑक्सीकरण)



कैथोड : अपचयन



कुल अभिक्रिया :



$PbSO_4$ तथा H_2O के बनने के कारण, H_2SO_4 की सांद्रता या घनत्व कम होता है। जब H_2SO_4 का घनत्व 1.29 g/ml से कम हो जाता है, तब बैटरी विद्युत ऊर्जा नहीं दे पाती। इसे फिर से चार्ज करना पड़ता है।

बैटरी या सेल को चार्ज या पुनः आवेशित करना:

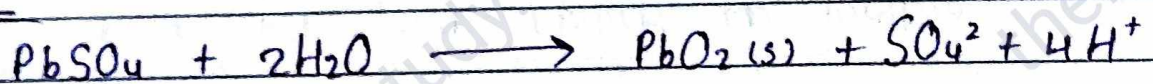
बैटरी को चार्ज करने के लिए उपयुक्त वोल्टेज की द्वारा विपरीत दिशा में झोली जाती है अर्थात् इस सेल के लेड (Pb) एनोड की विद्युत स्त्रीत के प्रदूषण भाग से व कैथोड (PbO_2) को घनात्मक सिरे से जोड़ दिया जाता है।

सेल अभिक्रिया:

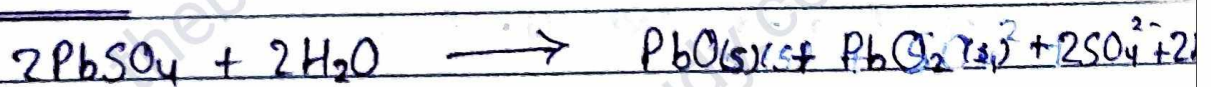
एनोड:



कैथोड:



कुल अभिक्रिया:



Note: सैन चार्ज होने पर विद्युत अपघटनी सैन का कार्य करता है।

Gold & platinum का संस्कारण जैसी ही संस्कारण $(Fe_2O_3 \cdot xH_2O)$

संस्कारण एक विद्युत रासायनिक व्यटना है। " वायु-मंडल में उपस्थित गैसीय तथा नमी द्वारा धातुओं के धीमी गति से अव्यंछित यौगिकों की (सामान्यतः ऑक्साइड) में परिवर्तन होने का प्रक्रम संस्कारण कहलाता है। "

लोहे पर जंग लगना संस्कारण का एक प्रमुख उदा० है।

Note:

सीना तथा प्लैटिनम जंग रहित धातु हैं।

संस्कारण को प्रभावित करने वाले कारक →

धातुओं का संस्कारण अनेक कारकों एवं परिस्थितियों पर निर्भर करता है, जिनमें से कुछ मुख्य कारक इस प्रकार हैं।

★ धातु की प्रकृति ⇒

किसी धातु की क्रियाशीलता जितनी अधिक होती है, वह धातु उतनी ही अधिक शीघ्रता से संक्षारित होती है।

अशुद्धियों की उपस्थिति ⇒

समधातु में अशुद्धियों की उपस्थिति से छोटे-छोटे संक्षारण सेल बन जाते हैं, जिससे धातु की संक्षारण की दर बढ़ जाती है।

वायुमंडल की प्रकृति ⇒

वातावरण में नमी, खारापन, अथवा CO_2 , SO_2 , SO_3 , आदि गैसों अशुद्धि के रूप में होने से संक्षारण की दर बढ़ जाती है, क्योंकि ये अशुद्धियाँ विद्युत अपघटन की तरह कार्य करके सेल अभिक्रिया को बढ़ाने में सहायक होती हैं।

★ धातुओं में विकृति ⇒

चिकनी या समतल सतह वाली धातुओं का संक्षारण अपेक्षाकृत कम तथा मुड़ी हुई, कटी, फटी या खुरदरी सतह वाली, संक्षारण ज्यादा या तेजी से होता है। धातुओं का

विद्युत अपघट्य की उपस्थिति $\Rightarrow$

धातु की सतह पर अम्ल - क्षार और लवण युक्त विलयन जैसे विद्युत अपघट्य की उपस्थिति में धातु की संक्षारित होने की दर बढ़ जाती है।

माध्यम का pH $\Rightarrow$

धातुओं का संक्षारण माध्यम के pH पर भी निर्भर करता है। क्षारीय माध्यम में संक्षारण धीमी गति से व अम्लीय माध्यम में तेज गति से होता है।

संक्षारण से बचाव $\Rightarrow$

धातुओं के संक्षारण को निम्न द्वारा रोक जा सकता है या आंशिक से कम किया जा सकता है।

(i) रोधिका रक्षण $\Rightarrow$ (Inhibitor Protection)

धातुओं को संक्षारित होने से रोकने के लिए, धातु और वायुमंडल के बीच एक रोक रूपास्थापित कर दिया जाता है। इसके लिए निम्नलिखित विधियाँ का प्रयोग किया जा सकता है -
 (i) धातु की सतह पर चूँट लगाना।

(ii) धातु की सतह पर तेल या ग्रीस की पतली

परत लगाना विद्युत लेपन (electroplating) के द्वारा धातु पर निकल (Ni) के डैमियम (Co) आदि ऐसी धातु की पतली परत चढ़ा देना, जो कि संक्षारित नहीं होती है।

(2) बलिदानी या उत्सर्ग रक्षण (Sacrificial Protection) :-

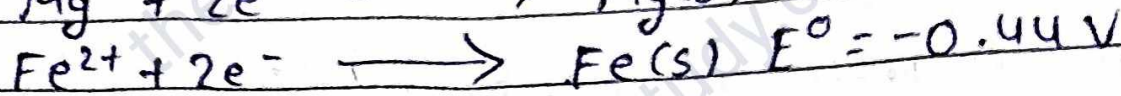
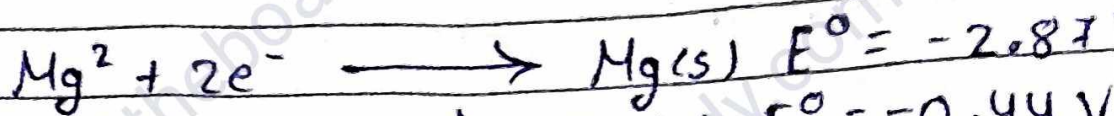
इस विधि में धातु को संक्षारित होने से बचाने के लिए उसपर ऐसी धातु की परत चढ़ाई जाती है, जो संक्षारित की जाने वाली धातु से ज्यादा क्रियाशील हो या अपेक्षाकृत अधिक आसानी से ऑक्सीकृत होती है। समय के साथ-साथ इस सक्रिय धातु की परत नष्ट होती जाती है, किंतु मूल धातु संक्षारित होने से बची रहती है। लोहे को जंग लगने से बचाने के लिए उसपर जिंक की परत चढ़ाई जाती है। इस प्रक्रिया को गैल्वनीकरण (Galvanization) कहते हैं।

(3) वैद्युत रक्षण या कैथोडिक रक्षण :

(Electrical Protection or Cathodic Protection) :-

यह भी एक प्रकार का बलिदानी रक्षण है इस विधि में धातुओं की बनी, उन वस्तुओं को संक्षारण से बचाया जाता है, जो जमीन के अंदर दबी हो या जल के साथ संपर्क में रहती हैं। जैसे लोहे के बने पाइप, पेट्रोल या डीजल के टैंक, पहाज की पेंदी आदि को संक्षारित होने से बचाने के लिए उन्हें अधिक सक्रिय धातु जैसे Mg या Zn

के साथ जोड़ दिया जाता है, क्योंकि सक्रिय धातु का अपचायन विभव कम होता है।



(iv) जंगरोधी विलयन लगाना (Anodic dissolution) :-

धातुओं (लोहे) की वस्तुओं को जंग लगाने से बचाने के लिए उबलते प्रबल क्षारीय फॉस्फेट या क्षारीय क्रोमेट विलयन में डुबाया जाता है, जिसमें इनके ऊपर धातु की फॉस्फेट या क्रोमेट की घतली अविलेय परत चढ़ा दी जाती है। यह परत लोहे को जंग लगाने से बचाती है। कार रेडियटर एवं इंजन में लगे लोहे के कलथुनों को जंग से बचाने के लिए इन्हीं जंग विरोधी विलयनों का प्रयोग किया जाता है।

ईंधन सेल

Fuel Cell

ऐसा सेल जो वायु को प्रदूषित नहीं करता है।

एनोड (-)

कैथोड (+)

NaOH या KOH
का विलयन

उत्प्रेरक युक्त संधि
(P+) इलेक्ट्रोड

H_2 गैस $\rightarrow$

$\leftarrow O_2$ गैस

ईंधन सेल साधारण विद्युत-रासायनिक सेलों से कुछ भिन्न होते हैं। इनमें ऑक्सीकृत होने वाला पदार्थ इलेक्ट्रोड की धातु का नहीं होता, परंतु सेल में भर्जित वाला ईंधन होता है।

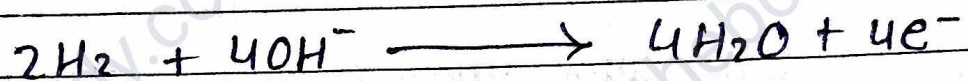
किसी ईंधन गैस को एनोड पर प्रवाहित करके ऑक्सीकृत कराया जाता है। कैथोड पर दहन में सहायक वायु अथवा ऑक्सीजन को प्रवाहित किया जाता है, जिसका कैथोड पर अपचयन हो जाता है। इस प्रकार के सेल भिन्न-भिन्न H_2 , O_2 , CO आदि जैसे ईंधन के दहन से प्राप्त ऊर्जा को सीधे विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है। ईंधन सेल कहलाते हैं।

H_2, O_2 ईंधन सेल का सबसे अच्छा उदाहरण है।

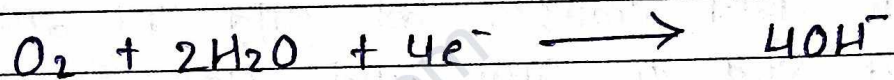
इस सेल में H_2 तथा O_2 गैसों की सरंध्र युक्त कार्बन इलेक्ट्रोड से होकर सांद्र $NaOH$ या KOH विलयनों में शुल्लभ के रूप में प्रवाहित करने हैं। H_2 गैस एनोड कम में प्रवाहित है, जहाँ उसका अपचयन होता है। प्रवाहित गैसों का ताप $525 K$ तथा दाब 50 वायुमंडलीय होता है। इस सेल का विभव $0.9 V$ होता है।

सेल अभिक्रिया इस प्रकार होती है —

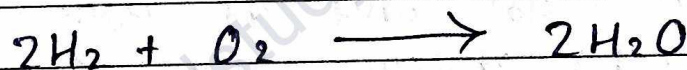
एनोड:



कैथोड:



कुल अभिक्रिया:



$H_2 - O_2$ ईंधन सेल का उपयोग अवीनी अंतरिक्ष कार्यक्रम में किया जाता है।

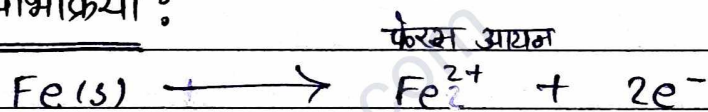
इंधन सैल के विशेषताएँ $\Rightarrow$

- (i) इसकी दक्षता उच्च (70-75%) होती है।
- (ii) इनके उपयोग से किसी भी प्रकार का प्रदूषण नहीं होता है।
- (iii) ये लगातार विद्युत का उत्पादन कर सकते हैं।
- (iv) इसका वोल्टेज 1.29 जूल होता है।

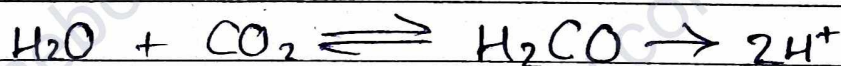
जंग लगने का विद्युत रासायनिक सिद्धांत

इस सिद्धांत के आधार पर अशुद्ध धातुओं का संक्षारण सफलतापूर्वक स्पष्ट किया जा सकता है। उदाहरण के लिए लोहे पर जंग लगने का वर्णन किया गया है। लोहे पर जंग लगना (संक्षारण) एक विद्युत रासायनिक क्रिया है। लोहे में अशुद्धि के कारण उसकी सतह पर अनेक गैल्वैनिक सेल बच जाते हैं। ये सेल संक्षारण सेल या संक्षारण युग्म कहलाते हैं। इन संक्षारण सेलों में शुद्ध लोहा ऐनोड का व अशुद्ध भाग कैथोड का कार्य करता है। घुली हुई ऑक्सीजन व कार्बन-डाई ऑक्साइड युक्त नमी की पतली परत विद्युत अपघट्य के विलयन के रूप में कार्य करती है। लोहे पर जंग लगने में ऐनोड पर लोहा ऑक्सीकृत होकर दो इलेक्ट्रॉन मुक्त करता है।

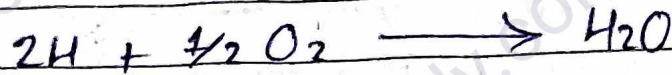
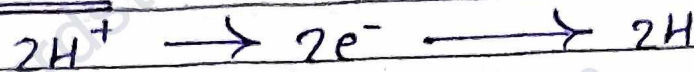
ऐनोड अभिक्रिया :



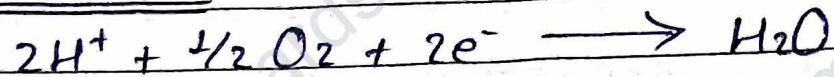
कैथोड पर ये इलेक्ट्रॉन हाइड्रोजन आयन या घुलित ऑक्सीजन द्वारा ग्रहण कर लिए जाते हैं।



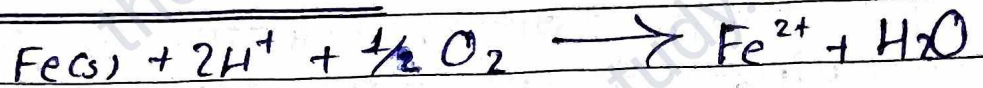
कैथोड अभिक्रिया :



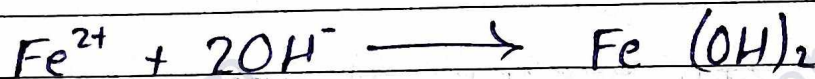
कुल कैथोड अभिक्रिया :



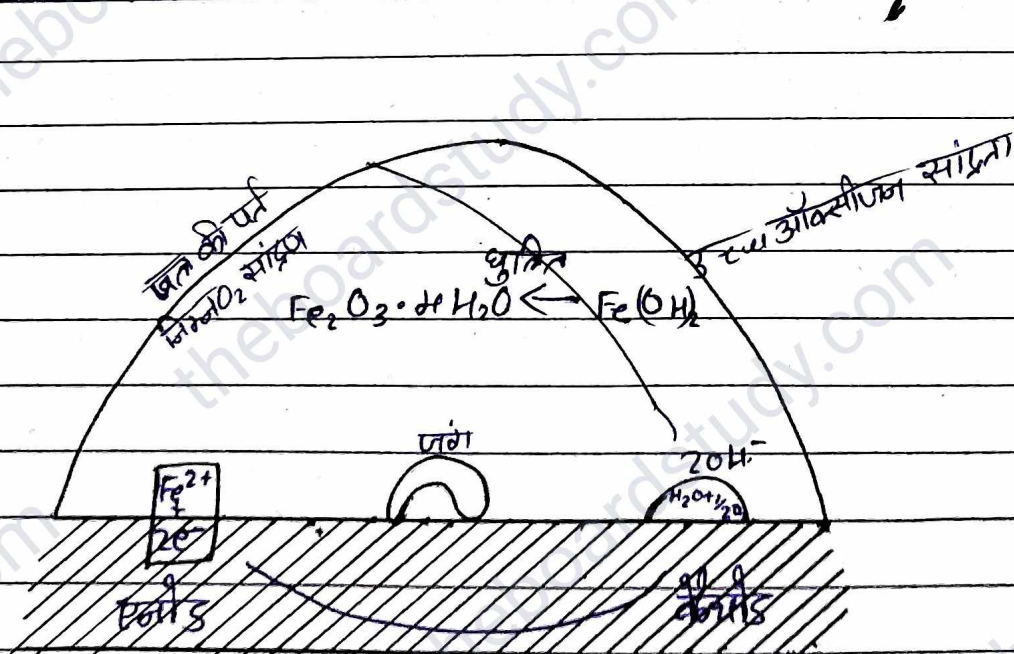
कुल संव्हारण सेल अभिक्रिया :



कैथोड अभिक्रिया से प्राप्त हुए OH^- , Fe^{2+} आयनों से क्रिया करके $Fe(OH)$ (फेरस हाइड्रोक्साइड) बनाते हैं।



फेरस हाइड्रोक्साइड वायुमंडल की ऑक्सीजन द्वारा नमी की उपस्थिति में हाइड्रेट फेरिक ऑक्साइड (xH_2O) बनता है यह हाइड्रेट फेरिक ऑक्साइड जंग है।



जंग लगने का विद्युत रासायनिक सिद्धांत

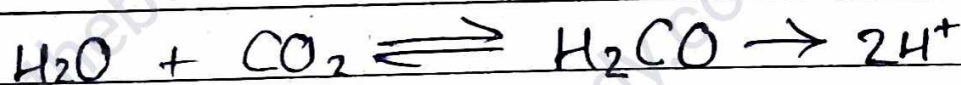
इस सिद्धांत के आधार पर अशुद्ध धातुओं का संक्षारण सफलतापूर्वक स्पष्ट किया जा सकता है। उदाहरण के लिए लौह पर जंग लगने का वर्णन किया गया है। लौह पर जंग लगना (संक्षारण) एक विद्युत रासायनिक क्रिया है। लौह में अशुद्धि के कारण उसकी सतह पर अनेक गैल्वेनिक सेल बच जाते हैं। ये सेल संक्षारण सेल या संक्षारण युग्म कहलाते हैं। इन संक्षारण सेलों में शुद्ध लौह एनोड का व अशुद्ध भाग कैथोड का कार्य करता है। घुली हुई ऑक्सीजन व कार्बन - डाई ऑक्साइड युक्त नमी की पतली परत विद्युत अपघट्य के विलयन के रूप में कार्य करती है। लौह पर जंग लगने में एनोड पर लौहा ऑक्सीकृत होकर दो इलेक्ट्रॉन मुक्त करता है।

एनोड अभिक्रिया :

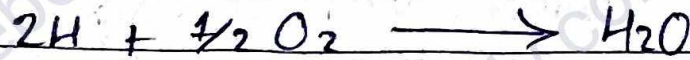
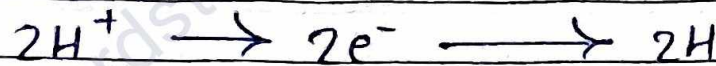
फेरस आयन



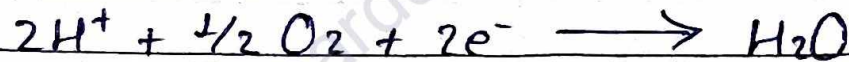
कैथोड पर ये इलेक्ट्रॉन हाइड्रोजन आयन या घुलित ऑक्सीजन द्वारा ग्रहण कर लिए जाते हैं।



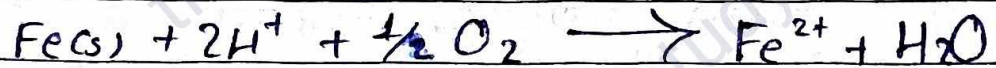
कैथोड अभिक्रिया:



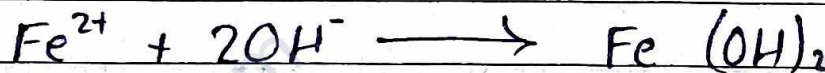
कुल कैथोड अभिक्रिया:



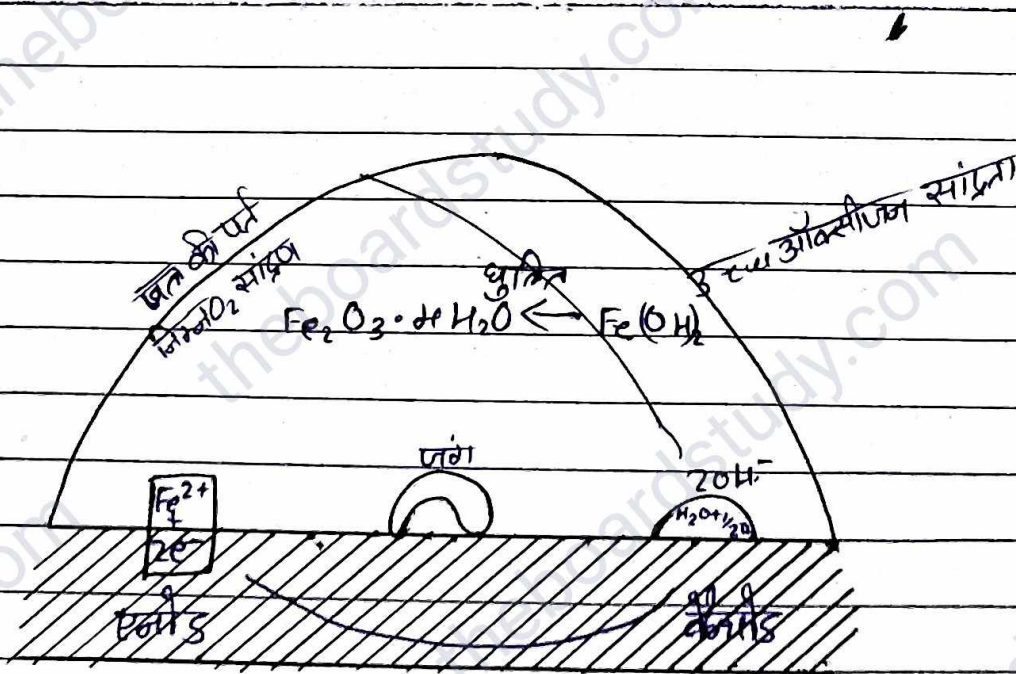
कुल संव्हारण सेल अभिक्रिया:



कैथोड अभिक्रिया से प्राप्त हुए OH^- , Fe^{2+} आयनों से क्रिया करके $Fe(OH)$ (फेरस हाइड्रोक्साइड) बनाते हैं।



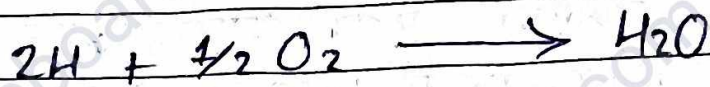
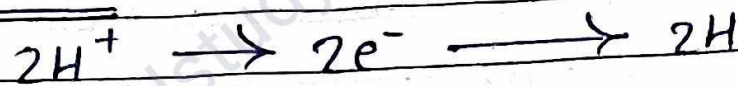
फेरस हाइड्रोक्साइड पायुमंडल की ऑक्सीजन द्वारा नमी की उपस्थिति में हाइड्रेट फेरिक ऑक्साइड (xH_2O) बनाता है यह हाइड्रेट फेरिक ऑक्साइड जंग है।



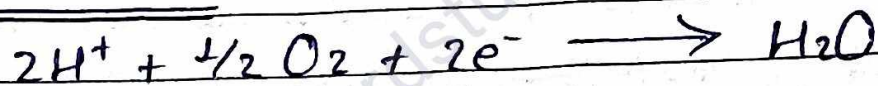
$+ 4H^+$

H_2O जंग

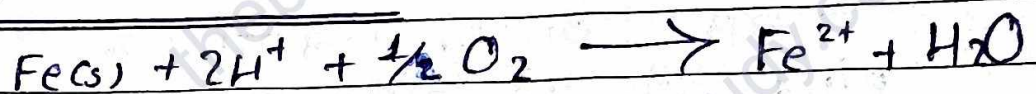
कैथोड अभिक्रिया :



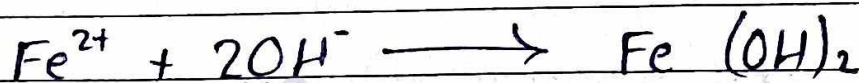
कुल कैथोड अभिक्रिया :



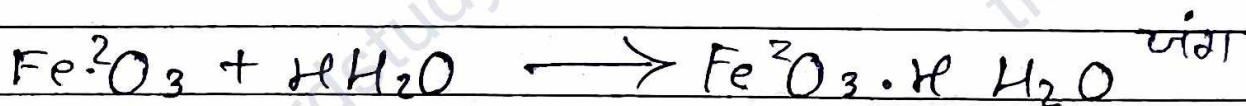
कुल संव्हारण सेल अभिक्रिया :



कैथोड अभिक्रिया से प्राप्त हुए OH^- , Fe^{2+} आयनों से क्रिया करके $Fe(OH)_2$ (फेरस हाइड्रोक्साइड) बनाते हैं।



फेरस हाइड्रोक्साइड पायमंडल की ऑक्सीजन द्वारा नमी की उपस्थिति में हाइड्रेट फेरिक ऑक्साइड (xH_2O) बनाता है यह हाइड्रेट फेरिक ऑक्साइड जंग है।



लवण सेतु

यह एक ऊर्ध्व μ आकार की नली होती है, जिसमें KCl या NH_4NO_3 तथा अगर-अगर-... विलयन की जैसी भरी होती है, यह नली लवण सेतु कहलाती है।

लवण सेतु के कार्य :-

- (i) इसके द्वारा दो विलयनों के मध्य विद्युत संपर्क होता है तथा विद्युत परिपथ पूर्ण होता है।
- (ii) इसके कारण दोनों विलयन आपस में नहीं मिलते।
- (iii) दोनों विलयनों की विद्युत-शीलता को बनाए रखना है।

Ques: 0.02 mol/l . KCl विलयन की 298 K पर विशिष्ट चालकता $0.00258 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ है, तो मोलर चालकता की गणना कीजिए।

Solve: दिया है -

$$\begin{aligned} \text{विशिष्ट चालकता} &= 0.00258 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \text{मोलरता (संग्रता)} &= 0.02 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

मोलर चालकता $(\Lambda_m) = \frac{K \times 1000}{M}$

$$\Lambda_m = \frac{0.00248 \times 1000}{0.02}$$

$$\Lambda_m = 124 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

Ques: 298 K पर एक चालकता सेल जिसमें 0.001 M KCl विलयन है, का प्रतिरोध 1500 Ω है यदि 0.001 M KCl विलयन की चालकता 298 K पर $0.146 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^2$ (विशिष्ट चालकता) है, तो सेल स्थिरांक क्या होगा।

Sol: दिया है -

$$\begin{aligned} \text{विशिष्ट चालकता} &= 0.146 \times 10^{-3} \\ \text{प्रतिरोध} &= 1500 \Omega \end{aligned}$$

$$\text{विशिष्ट चालकता} = \frac{1}{\text{प्रतिरोध}} \times \text{सेल स्थिरांक } (G^*)$$

$$\begin{aligned} G^* &= K \times R \\ &= 0.146 \times 10^{-3} \times 1500 \\ &= 0.219 \text{ cm}^2 \\ &= 219 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Ques: 0.025 mol/l. मैथेनोइक अम्ल (HCOOH) की चालकता $56.1 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ है। इसकी वियोजन मात्रा एवं वियोजन स्थिरांक की गणना कीजिए। दिया है - $\lambda^\circ \text{H}^+ = 349.6 \Omega \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

$$\lambda^\circ \text{COO}^- = 54.6 \Omega \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

Solve:

दिया है -

$$\lambda^\circ \text{H}^+ = 349.6 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ \text{COO}^- = 54.6 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_m = 46.1$$

$$\Lambda^\circ_m = \lambda^\circ \text{H}^+ + \lambda^\circ \text{HCOO}^-$$

$$= 349.6 + 54.6$$

$$= 404.2$$

$$[\text{वियोजन की मात्रा}] \alpha = \frac{\Lambda^\circ_m}{\Lambda^\circ_m}$$

$$\alpha = \frac{46.1}{404.2}$$

विद्युत वाहक बल या सेल विभव

"किसी विद्युत रासायनिक सेल के दोनों इलेक्ट्रोडों के इलेक्ट्रोड विभवों का अंतर विद्युत वाहक बल (EMF) या सेल विभव (E°_{cell}) कहलाता है।" इसे वोल्ट में दर्शाते हैं।

विभवांतर के कारण निम्न अपचयन विभव वाले इलेक्ट्रोड से उच्च अपचयन वाले इलेक्ट्रोड की ओर विद्युत धारा बहती है। सेल के EMF को अपचयन विभवों के अंतर के रूप में निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है।

सेल या सेल विभव = कैथोड इलेक्ट्रोड का मानक अपचयन-
एनोड इलेक्ट्रोड का मानक अपचयन-
विभव

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{cell} &= E^{\circ}_{cathode} - E^{\circ}_{anode} \\ &= E^{\circ}_{right} - E^{\circ}_{left} \end{aligned}$$

उदा० - डैनीयल सेल के अर्ध सेलों में कॉपर सल्फेट ($CuSO_4$) एवं जिंक सल्फेट ($ZnSO_4$) विलयनों के सांद्रता 1M होते हैं तथा 289 K पर इस सेल का EMF 1.10 V होता है।

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cell}}^{\circ} &= 0.34 - (-0.76) \\
 &= 0.34 + 0.76 \\
 &= 1.10 \text{ V}
 \end{aligned}$$

विद्युत रासायनिक श्रैणी

त्त्वों का मानक अपचयन विभव (E°) या SMF की तुलना में इलेक्ट्रॉन ग्राहण करने की क्षमता की बढ़ती क्रम में व्यवस्थित करने पर प्राप्त श्रैणी को विद्युत रासायनिक श्रैणी कहते हैं।

विद्युत रासायनिक श्रैणी के अनुप्रयोग $\Rightarrow$

- (i) सैल का EMF ज्ञात करना $\Rightarrow$ किसी सैल का EMF उसके कैथोड एवं एनोड के मानक अपचयन विभव (E°) का अंतर होता है।

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

यदि EMF धनात्मक हो, तो सैल अभिक्रिया निश्चित दिशा में होती है और यदि सैल का EMF ऋणात्मक हो, तो सैल की अभिक्रिया विपरीत दिशा में होती है।

(ii) सैन के साम्य अवस्था स्थिरांक की गणना करना :-

विद्युत रासायनिक श्रेणी की सहायता से सैन का EMF ज्ञात करके सैन के साम्य अवस्था स्थिरांक K की गणना की जा सकती है।

$$\log_{10} K_e = \frac{nE^\circ_{cell}}{0.0591}$$

विद्युत रासायनिक श्रेणी की विशेषताएँ :-

- (i) श्रेणी में जो धातुएँ हाइड्रोजन से ऊपर होती हैं, वे अम्लीय से किया कर हाइड्रोजन गैस उत्पन्न करती हैं।
- (ii) यह श्रेणी तत्वों के मानक अपचयन विभव अर्थात् इलेक्ट्रोड ग्रहण करने की समतु प्रदर्शित करती है, जिन तत्वों के E° ऋणात्मक हैं अर्थात् वे इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति रखते हैं।
- (iii) श्रेणी में जो धातुएँ पहले आती हैं, वे नीचे आने वाली धातुओं को उनके तत्वों से विस्थापित कर देती हैं।
- (iv) श्रेणी में सबसे ऊपर प्रबल अपचायक उपस्थित होते हैं, क्योंकि उनमें इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति होती है। तथा श्रेणी में सबसे नीचे प्रबल ऑक्सीकारक होते हैं, क्योंकि उनमें इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति होती है।

$$\left\{ \begin{array}{l} \log m^n = n \log m \\ \log mn = \log m + \log n \\ \log \frac{m}{n} = \log m - \log n \end{array} \right\}$$

उदा -

$$E_1 = -3.05 \text{ V}$$

$$E_2 = +2.87 \text{ V}$$

NCERT

Ques:

pH = 10 के विन्यून के संपर्क वाले हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के विभव का परिकलन कीजिए।

Soln:

दिया है -

$$\text{pH} = 10$$

$$[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{1}{[H^+]}$$

$$= 0 - \frac{0.0591}{1} \log_{10} \frac{1}{[10^{-10}]}$$

$$= -0.0591 \log_{10} [10^{10}]$$

$$= -0.0591 \times 10 \log_{10} 10$$

$$\therefore (\log_{10} 10 = 1)$$

$$= -0.0591 \times 10$$

$$= -0.591 \text{ V}$$

वैद्युत अपघट्य की लंबाई बढ़ाने पर विशिष्ट चालकता (K) बढ़ेगी और मोलर चालकता (Λ_m) बढ़ेगी।

H_2O की मोलर चालकता



$$\Lambda_m^{H_2O} = \Lambda_m^{HCl} + \Lambda_m^{NaOH} - \Lambda_m^{NaCl}$$

$$= \cancel{\Lambda_{H^+}^0} + \cancel{\Lambda_{Cl^-}^0} + \cancel{\Lambda_{Na^+}^0} + \Lambda_{OH^-}^0 - \cancel{\Lambda_{Na^+}^0} - \cancel{\Lambda_{Cl^-}^0}$$

$$= \Lambda_{H^+}^0 + \Lambda_{OH^-}^0$$

सरक्यूरी सेल एक प्रकार का प्राथमिक सेल होता है, तथा इसका उपयोग हाथ की घड़ियाँ तथा कान की मशीनों में किया जाता है।

कॉमर्सीय का नियम (अनुपयोग - 2) 74

कैपेसिटर के विद्युत अपवाहन के नियम (2) 75

विशिष्ट चालकता 89

मोलर, तुल्यांकी चालकता 72/73

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड 84

डेनियल सेल 82

नॉनस्ट समीकरण 88

विद्युत रासायनिक सेल & अपवाहीय सेल में अंतर 87