313hi13

13

विद्युत-रसायन

विद्युत-रसायन में वैद्युत ऊर्जा और रासायनिक ऊर्जा के पारस्परिक परिवर्तन का अध्ययन किया जाता है। जब कुछ पदार्थों के जलीय विलयनों या गलित लवणों में से विद्युत धारा प्रवाहित की जाती है तो इससे रासायनिक अभिक्रिया होती है। दूसरी तरफ, शुष्क सेलों या लेड-अम्ल बैटरियों में रासायनिक अभिक्रियाएँ विद्युत ऊर्जा उत्पन्न करती हैं। इस पाठ में आप इन्हीं प्रक्रियाओं के कुछ पहलुओं का अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- ऑक्सीकरण तथा अपचयन को इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण संकल्पना के पदों में समझ सकेंगे;
- एक अणु अथवा आयन में किसी परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या को परिकलित कर सकेंगे;
- अपचयोपचय अभिक्रियाओं के लिए रासायनिक समीकरणों को संतुलित कर सकेंगे;
- विद्युत अपघटनी चालन, चालकत्व और मोलर चालकता स्पष्ट कर सकेंगे;
- किसी विद्युत उपघटी के चालकता एवं मोलर चालकत्व पर तनुकरण के प्रभाव का वर्णन कर सकेंगे;
- विद्युत अपघटनी और गैल्वनी सेलों में भिन्नता कर सकेंगे;
- विद्युत अपघटन के फेराडे के निमयों को बता सकेंगे;
- कुछ प्रचलित विद्युत अपघट्यों के विद्युत अपघट्न से प्राप्त उत्पादों को घोषित व प्रमाणिकता स्पष्ट कर सकेंगे;
- मानक इलैक्ट्रोड विभव और सैल के मानक इलैक्ट्रोड विभव को परिकलित करने में इसके उपयोग की चर्चा कर सकेंगे;
- मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड की व्याख्या कर सकेंगे;
- विद्युत रासायनिक श्रेणी और इसके अनुप्रयोग का वर्णन कर पायेंगे;
- इलैक्ट्रोड विभव पर सान्द्रता के प्रभाव (नर्स्ट समीकरण) को स्पष्ट कर सकेंगे;

- नर्स्ट समीकरण पर आधारित संख्यात्मक प्रश्नों का हल कर सकेंगे;
- सेल के मानक इलैक्ट्रोड विभव (emf) और गिब्ज ऊर्जा परिवर्तन में संबंध स्थापित कर पायेंगे;
- बैटरी एवं फ्यूल सेल की संरचना एवं कार्य को बता सकेंगे; और
- संचारण के क्रियाविधि का वर्णन कर सकेंगे।

13.1 ऑक्सीकरण और अपचयन इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण प्रक्रमों के रूप में

ऑक्सीकरण तथा अपचयन अभिक्रियाएँ रासायनिक अभिक्रियाओं का एक महत्वपूर्ण संघटक वर्ग है। इलेक्ट्रॉनिक धारणा के अन्तर्गत ऑक्सीकरण तथा अपचयन को इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के रूप में इस प्रकार देखा जा सकता है: ऐसा प्रक्रम जिनमें कोई परमाणु या आयन एक या अधिक

क्ट्रॉन होता है, ऑक्सीकरण कहलाता है और वह प्रक्रम जिनमें एक परमाणु या आयन एक या अधिक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं, अपचयन कहलाता है। Na तथा Cl से NaCl के निर्माण में

$$Na \rightarrow Na^+ + e^- \quad \text{(Na से } e^- \text{ की हानि, ऑक्सीकरण)}$$

$$Cl + e^- \rightarrow Cl^- \quad \text{(Cl द्वारा एक } e^- \text{ का ग्रहण; अपचयन)}$$

सोडियम का ऑक्सीकरण होता है तथा क्लोरीन का अपचयन होता है। यहाँ सोडियम क्लोरीन के अपचयन में सहायता करता है और इसलिए अपचयन कारक या अपचायक कहलाता है।

रासायनिक अभिक्रिया में अपचायक वह स्पीशीज है जो कि अपना इलेक्ट्रॉन दूसरे अभिकारक को देता है। दूसरी ओर, क्लोरीन इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है, इसलिए यह एक ऑक्सीकरण कारक या ऑक्सीकारक है। ऑक्सीकारक वह स्पीशीज है जो कि रासायनिक अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं। यह ध्यान दीजिए कि ऑक्सीकरण और अपचयन प्रक्रम अलग-अलग नहीं होते हैं लेकिन साथ-साथ होते हैं और इसलिए इस प्रकार की अभिक्रियाएँ **ऑक्सीकरण-अपचयन अभिक्रियाएँ** या **अपचयोपचय** अभिक्रियाएँ कहलाती हैं। एक अपचयोपचय अभिक्रिया रासायनिक अभिक्रिया में ऑक्सीकरण और अपचयन अर्ध अभिक्रियाओं का योग होती है।

13.2 ऑक्सीकरण संख्या

एक साधारण अणु में आक्सीकृत या अपचित होने वाली स्पीशीज को आसानी से पहचाना जा सकता है। लेकिन बहुपरमाणुक अणुओं में, ऐसा करना कठिन है। पहले लिए गए NaCl के उदाहरण में सोडियम के ऑक्सीकरण की और क्लोरीन के अपचयन की पहचान करना आसान था लेकिन फैरस सल्फेट एवं पोटैशियम परमेगनेट ($KMnO_4$) में होने वाली अभिक्रिया में ऐसा करना कठिन होता है। इसलिए एक नए पद जिसे ऑक्सीकरण संख्या कहा जाता है, को प्रयोग किया गया है। **ऑक्सीकरण संख्या** एक **प्रत्यक्ष** आवेश है जो परमाणु पर प्रतीत होता है जब प्रत्येक इलेक्ट्रॉन युग्म को अधिक ऋण विद्युती परमाणु के साथ गिना जाता है। ऑक्सीकरण संख्या हमेशा परमाणु के लिए निश्चित की जाती है। यह एक संख्या है, जो कि धनात्मक या ऋणात्मक चिह्न से लिखी जाती है। संख्या इलेक्ट्रॉनों की संख्या को सूचित करती है जो कि विषम नाभिकीय सहसंयोजक

आबंध में एक परमाणु से अधिक ऋणविद्युती परमाणु की ओर स्थानांतरित कर जाते हैं, धनात्मक चिन्ह उस परमाणु के लिए इलेक्ट्रॉन स्थानांतरित होता है और ऋणात्मक चिह्न ऋण-विद्युती परमाणु को दिया जाता है। ऑक्सीकरण संख्या की धारणा इस बात पर आधारित है कि एक विषम नाभिकीय परमाणु के सहसंयोजक आबंध में साझा इलेक्टॉन युग्म अधिक ऋण-विद्युती परमाणु से संबंधित होता है। ऑक्सीकरण संख्या के लिए ऑक्सीकरण अवस्था पद का भी उपयोग भी करते हैं।

13.2.1 ऑक्सीकरण संख्या को निर्धारित करने के नियम

कुछ निश्चित नियम हैं जिनके द्वारा अणु के किसी आयन में किसी परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या को अभिकलित किया जाता है।

1. यदि परमाणु तात्विक रूप में होते हैं तो ऑक्सीकरण संख्या शून्य ली जाती है। उदाहरण के लिए, O_2, Na, P_4 तात्विक रूपों में हैं इसलिए ऑक्सीकरण संख्या शून्य है।
2. एक-परमाण्विक आयन की ऑक्सीकरण संख्या उस पर उपस्थित आवेश के समान होती है। उदाहरण के लिए, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cl^-, S^{2-} की ऑक्सीकरण संख्या क्रमशः +1, +2, +3, –1, –2 है।
3. लगभग सभी यौगिकों में आक्सीजन की ऑक्सीकरण संख्या–2 होती है परन्तु (क) परआक्साइडों जैसे Na_2O_2, H_2O_2 में ऑक्सीकरण संख्या–1 होती है और (ख) सुपर आक्साइडों (KO_2) में $-\frac{1}{2}$ है।
4. H की ऑक्सीकरण संख्या + 1 होती है जब यह अधातु से संयोजन करती है और जब धातु से संयोजन करती है तब –1 होती हैं। उदाहरणार्थ, HCl में H की आ. सं. +1 है लेकिन CaH_2 में –1 है।
5. क्षारीय धातुओं की अपने यौगिकों में ऑक्सीकरण संख्या +1 होती है।
6. यदि एक यौगिक दो विभिन्न तत्वों से बना है तो अधिक ऋृण-विद्युती परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या ऋणात्मक होती है और कम ऋण-विद्युती परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या धनात्मक होती है। उदाहरणार्थ NCl_3 में, N की ऑक्सीकरण संख्या +3 है और Cl की ऑक्सीकरण संख्या –1 है।
7. उदासीन यौगिक में उसके समस्त परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्या का योग शून्य होता है।
8. बहुधात्विक आयन में उसके समस्त परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्या का योग आयन पर आवेश के बराबर होता है। CO_3^{2-} में कार्बन और ऑक्सीजना में ऑक्सीकरण संख्याओं का योग –2 है।

   आइए हम कुछ उदाहरणों को लेकर समझते हैं। (क) H_2SO_4 (ख) NO^-_3 (ग) ClO^-_4 में S,N और Cl की ऑक्सीकरण संख्या क्रमश: इस प्रकार परिकलित होगी।

   (क) H_2SO_4 में सल्फर की ऑक्सीकरण संख्या × मानते है।

2. चूँकि O की ऑक्सीकरण संख्या –2 है। इसलिए चार O परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्याओं का योग –8 के बराबर है।

3. प्रत्येक H की ऑक्सीकरण संख्या + 1 है क्योंकि यह अधातु से आबंधित है। इसलिए दो हाइड्रोजन परमाणुओं की कुल ऑक्सीकरण संख्या +2 होती है।

4. H_2SO_4 एक उदासीन अणु है। इसलिए सब ऑक्सीकरण संख्याओं का योग शून्य के बराबर है। इसलिए

$$+2 + x - 8 = 0$$

$$x = +6$$

इसलिए H_2SO_4 में सल्फर की ऑक्सीकरण संख्या + 6 है।

(ख) NO_3^{-1} में पहले प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या को –2 मान लीजिए। यहाँ सभी उपस्थित परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्याओं का योग आयन पर उपस्थित आवेश के बराबर होगा।

$$\therefore \quad x - 6 = -1$$

$$x = +5$$

N की ऑक्सीकरण संख्या + 5 है

(c) ClO_4^- में $\quad x - 8 = -1$

$$x = +7$$

13.3 रेडॉक्स अभिक्रिया को संतुलित करना

रेडॉक्स अभिक्रिया को निम्नलिखित किसी भी विधियों द्वारा संतुलित किया जा सकता है:

(a) ऑक्सीकरण संख्या विधि

(b) आयन इलेक्ट्रॉन विधि

13.3.1 ऑक्सीकरण संख्या विधि द्वारा संतुलित करना

इस विधि द्वारा रेडॉक्स अभिक्रिया को संतुलित करने में निम्नलिखित पद शामिल हैं:

(1) अभिक्रिया की रचनात्मक समीकरण लिखें अर्थात् स्टॉइकियोमिट्रिक गुणांकों के बिना समीकरण।

(2) समीकरण में प्रत्येक परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या उसके संकेत के ऊपर लिखिए।

(3) उन परमाणुओं को पहचानिए जिनकी ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन हो रहा है।

(4) जिन परमाणुओं की आक्सीकरण संख्या में परिवर्तन हो रहा है उनकी ऑक्सीकरण संख्या में प्रति परमाणु में वृद्धि या कमी को परिकलित कीजिए। यदि एक से अधिक परमाणु इसमें शामिल हों तो इस संख्या की वृद्धि या कमी को, उन परमाणुओं जिनमें परिवर्तन हो रहा है, की संख्या से गुणा कर ऑक्सीकरण संख्या में कुल परिवर्तन निकाला जाता है।

(5) अभिकारक की तरफ की ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि या कमी को, ऑक्सीकारकों तथा अपचायकों के सूत्रों को यथायोग्य संख्या से गुणा करके, बराबर कीजिए।

(6) हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन के अलावा समीकरण के सभी परमाणुओं को संतुलित कीजिए।

(7) अन्त में H और O को भी संतुलित कीजिए।

(8) यदि अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में हो रही है तब O परमाणु को संतुलित करने के लिए जिधर O परमाणु कम हों उस तरफ H_2O अणुओं की आवश्यक संख्या जोड़ी जाती है। H परमाणुओं को संतुलित करने के लिए उस ओर, जहाँ H परमाणु की कमी हो, H^+ जोड़ा जाता है।

(9) यदि अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में हो रही है तब जिधर ऋण आवेशों की संख्या कम होती है उधर OH^- को जोड़ा जाता है तथा इसके बाद H_2O अणुओं को जोड़कर OH^- को संतुलित किया जाता है।

उदाहरण 13.1: जब फ़ॉस्फ़ोरस की नाइट्रिक अम्ल से अभिक्रिया की जाती है तो नाइट्रिक आक्साइड बनता है।

(i) इसका रचनात्मक समीकरण है:

$$P + HNO_3 \longrightarrow HPO_3 + NO + H_2O$$

(ii) रचनात्मक समीकरण में प्रत्येक परमाणु के ऊपर उसकी ऑक्सीकरण संख्या लिखते हैं।

$$\overset{0}{P} + \overset{+1+5-2}{HNO_3} \longrightarrow \overset{+1+5-2}{HPO_3} + \overset{+2-2}{NO} + \overset{+1-2}{H_2O}$$

3. P और N की ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन होता है।

$$\overset{0}{P} + \overset{+5}{HNO_3} \xrightarrow{\text{ऑ.सं. में वृद्धि}} \overset{+5}{HPO_3} + \overset{+2}{NO} + H_2O$$

(P → HPO₃ : ऑ.सं. में वृद्धि; HNO₃ → NO : ऑ. सं. में कमी)

4. अभिकारकों की तरफ P और N की ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि अथवा कमी को बराबर करने पर

$$3P + 5HNO_3 \longrightarrow HPO_3 + NO + H_2O$$

5. समीकरण की दोनों ओर P और N परमाणुओं को संतुलित करते हैं

$$3P + 5HNO_3 \longrightarrow 3HPO_3 + 5NO + H_2O$$

6. समीकरण में O तथा H पहले ही संतुलित हैं।

13.3.2 आयन इलेक्ट्रॉन विधि द्वारा संतुलन

यह विधि इस सिद्धान्त पर आधारित है कि ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया के दौरान खो गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या अपचयन अर्ध-अभिक्रिया में ग्रहण किए गए इलेक्ट्रॉनों के बराबर होती है।

इसमें शामिल चरण इस प्रकार हैं–

1. रचनात्मक समीकरण में प्रत्येक परमाणु के संकेत के ऊपर उसकी ऑक्सीकरण संख्या लिखिए।
2. ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन होने वाले परमाणओं को ढूँढ़िए। इस प्रकार उन सपीशीज को ढूँढ़िए जो क्रमश: ऑक्सीकृत और अपचयित होती हैं।
3. पूरी समीकरण को दो अर्ध-अभिक्रियाओं में बांटिए अर्थात् ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया तथा अपचयन अर्ध-अभिक्रिया।
4. प्रत्येक अर्ध-अभिक्रिया में ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन वाले परमाणुओं को संतुलित कीजिए।
5. प्रत्येक अर्ध-अभिक्रिया में ऑक्सीकरण संख्या में कुल परिवर्तन परिकलित कीजिए जो कि कुल इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण की संख्या के समान होता है।
6. स्थानांतरण इलेक्ट्रॉनों की समस्त संख्याओं जैसा कि ऊपर परिकलित किया है, को अभिकारकों की तरफ अपचयन अर्ध-अभिक्रिया में और ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया दायी तरफ जोड़ें।
7. आवेशों को H^+ (अम्लीय माध्यम अभिक्रियाओं के लिए) या OH (क्षारीय माध्यम अभिक्रियाओं के लिए) समीकरण में या तो बायीं ओर या दायीं ओर जोड़कर संतुलित कीजिए।
8. अन्त में H_2O को आवश्यक तरफ जोड़कर H और O को संतुलित कीजिए।
9. दो अर्ध अभिक्रियाओं को इस प्रकार जोड़िए जिससे कुल इलेक्ट्रॉनों की संख्या दोनों तरफ निरस्त हो जाए। ऐसा करने के लिए अर्ध-अभिक्रियाओं को किसी संख्या से गुणा करते हैं जिससे कि इलेक्ट्रॉनों की संख्या दोनों तरफ बराबर हो जाए।

उदाहरण 13.2: निम्नलिखित रचनात्मक अभिक्रिया को आयन इलेक्ट्रॉन विधि द्वारा संतुलित कीजिए

$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+} \text{ अम्लीय माध्यम में}$$

दिए गए नियमों का उल्लेख करते हुए:

चरण I और II : रचनात्मक समीकरण में परमाणु के संकेत के ऊपर ऑक्सीकरण संख्या लिखिए।

$$\overset{+6}{Cr_2}\,O_7^{2-} + \overset{+2}{Fe^{2+}} \longrightarrow \overset{+3}{Cr^{3+}} + \overset{+3}{Fe^{3+}}$$

चरण III : Fe^{2+} की ऑक्सीकरण संख्या बढ़ रही है इसलिए इसका ऑक्सीकरण होता है और Cr^{+6} की ऑक्सीकरण संख्या कम हो रही है इसलिए इसका अपचयन होता है।

चरण IV : अभिक्रियाओं को दो अर्ध-अभिक्रियाओं में बांटे

(a) अपचयन अर्ध-अभिक्रिया

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$$

(b) ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$

पहले अपचयन अर्ध-अभिक्रिया को संतुलित कीजिए

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$$

चरण V : उन परमाणुओं को जिनकी ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन होता है, संतुलित करें।

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2\,Cr^{3+}$$

चरण VI और VII : स्थानांतरण किए गए इलेक्टॉनों की कुल संख्या लिखिए। यहाँ पर प्रत्येक परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या में 3 का परिवर्तन है। इसलिए दो Cr परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्या में 6 का परिवर्तन होता है।

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+}$$

चरण VIII : बायीं तरफ H^+ जोड़कर आवेश को संतुलित करें।

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,e + 14\,H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+}$$

चरण IX : दायीं तरफ H_2O जोड़कर H और O को संतुलित करें।

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

ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया को संतुलित करना

चरणों के अनुसार जिनका कि ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया में अनुसरण किया गया है

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$

(i) परमाणु दोनों तरफ संतुलित हैं, इसलिए हम अगले चरण पर जाते हैं जिसमें यह देखना है कि कितने इलेक्ट्रॉन स्थानांतरित हुए हैं?

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

आवेश को संतुलित करें और यह संतुलित है।

चरण X : दो अर्ध-अभिक्रियाओं को जोड़ें:

$$Fe^{2+} \longrightarrow [Fe^{3+} + e] \times 6$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow 2\,C^{3+} + 7\,H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,H^+ \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

पाठगत प्रश्न 13.1

1. निम्नलिखित में मोटे अक्षरों में लिखे तत्वों की ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात कीजिए:

   $\mathbf{Si}H_4$ $\mathbf{B}H_3$ $\mathbf{B}F_3$ $\mathbf{S}_2O_4^{2}$

   $\mathbf{Br}O_4^-$ $H\mathbf{P}O_4^{2-}$ $H_2\mathbf{S}O_4$ $H\mathbf{N}O_3$

2. ऑक्सीकरण और अपचयन में ऑक्सीकरण संख्या का कैसे परिवर्तन होता है?

3. निम्नलिखित में ऑक्सीकरण कारकों और अपचयन कारकों को लिखिए:

   $H_2S + HNO_3 \longrightarrow NO + S + H_2O$

4. निम्नलिखित के लिए अर्ध-अभिक्रिया लिखिए:

   $2I^-_{(aq)} + 2Fe^{3+}_{(aq)} \longrightarrow I_2(s) + 2Fe^{2+}$ (जलीय)

   $Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow MgCl_2(s)$

   $I_2 + HNO_3 \longrightarrow HIO_3 + NO_2 + H_2O$

5. ऑक्सीकरण संख्या विधि द्वारा संतुलित कीजिए:

   $CuO + NH_3 \longrightarrow Cu + N_2 + H_2O$

   $MnO_4 + HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$

6. निम्नलिखित को आयन इलेक्ट्रॉन अर्ध-अभिक्रिया विधि द्वारा संतुलित कीजिए:

   $NO_3^- + Bi \longrightarrow Bi^{3+} + NO_2$ अम्लीय माध्यम

   $M_nO_4 + Fe^{2+} \longrightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$ अम्लीय माध्यम

   $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3} + Cr^{3+}$ अम्लीय माध्यम

   $Al + NO_3^- \longrightarrow Al(OH)_4^- + NH_3$ क्षारीय माध्यम

13.4 विद्युत अपघटनी चालन

जब विद्युत-धारा को किसी पदार्थ के जलीय विलयन से गुजारा जाता है, तो यह विद्युत धारा प्रवाहित हो भी सकती है और नहीं भी। रासायनिक पदार्थों जो कि जलीय विलयन में विद्युत धारा का प्रवाह करते हैं, विद्युत-अपघट्य कहलाते हैं और जो धारा का चालन नहीं करते हैं वे विद्युत-अनपघट्य कहलाते हैं। विलयन में विद्युत धारा के प्रवाह की इस परिघटना को विद्युत अपघटनी चालन कहते हैं।

विद्युत अपघटनी चालन विलयन में धनायनों और ऋणायनों के गतिशील होने के कारण होता है। विलयन की विद्युत चालकता,(क) विलेय की प्रकृति (ख) आयन की संयोजकता (ग) विलयन की सान्द्रता (घ) तापमान पर निर्भर करती है। इस भाग में आप वैद्युत अपघट्यों की चालकता को व्यक्त करने तथा उन्हें प्रभावित करने वाले कारकों को प्रकट करने के विभिन्न तरीकों को सीखेंगे।

13.4.1 चालकत्व और चालकता

ठोस चालकों की तरह वैद्युत अपघटनी विलयन भी ओम के नियम का पालन करते हैं। जब किसी विलयन में से I ऐम्पियर की विद्युत धारा प्रवाहित होती है और जिससे R ओम का प्रतिरोध होता है तब V वोल्ट के विभवांतर पर ओम नियम के अनुसार

$$V = I \,.\, R$$

यदि विलयन को एक विद्युत-अपघटनी सेल में लिया जाता है और उसमें इलेक्ट्रोडों के बीच l cm की दूरी हो और प्रत्येक के क्रास सेक्शन का क्षेत्रफल A cm^2 हो तो वैद्युत अपघट्य का प्रतिरोध R, l के समानुपाती होता है और A के व्युत्क्रमानुपाती होता है। इस प्रकार

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

और
$$R = \rho . \frac{l}{A} \qquad \text{....(13.1)}$$

जहाँ पर ρ (रो) समानुपातिकता स्थिरांक है और यह आपेक्षिक *प्रतिरोध* या *प्रतिरोधिता* कहलाता है। यह विद्युत अपघट्य के स्वभाव, सान्द्रता और तापमान की एक विशिष्टता है।

विलयनों के संदर्भ में यह अधिक उपयुक्त है कि उनके चालकत्व और चालकता पर विचार किया जाए न कि उनकी प्रतिरोधता और आपेक्षिक प्रतिरोधता पर। चालकत्व प्रतिरोध का व्युत्क्रमी होता है। चालकता को L से इंगित किया जाता है और इसे ohm^{-1} की मात्रकों में मापा जाता है जिसे अब *साइमेनस* (siemens), S नाम दिया जाता है। चालकत्व व चालकता को κ (कप्पा) से इंगित किया जाता है। इस तरह, परिभाषा द्वारा

$$L = \frac{1}{R} \quad \text{तथा} \quad k = \frac{1}{\rho} \qquad \text{...(13.2)}$$

k के मात्रकों को (i) के संबंध से निकाला जा सकता है जैसे–

(i) का उल्टा है :

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

या

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

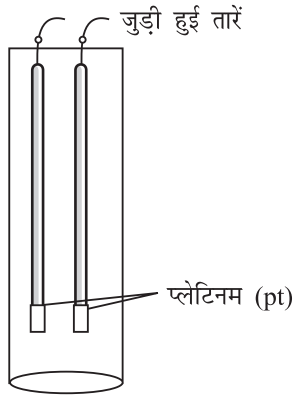
और

$$k = L\frac{l}{A} = S\frac{cm}{cm^2} = S\,cm^{-1} \qquad ...(13.3)$$

चालकत्व (k) को $S\,cm^{-1}$ या $100\,S\,m^{-1}$ में व्यक्त किया जाता है।

13.4.2 चालकत्व का मापन

विद्युत अपघट्य की चालकत्व चालकता सेल की सहायता से मापी जाती है। चालकता सेल एक युक्ति है जिसमें दो समानांतर प्लेटिनम इलैक्ट्रोड प्लेटिनम ब्लैक द्वारा कोल्ड होते हैं।



चित्र 13.1 : *चालकता सेल*

लम्बाई का एस.आई (SI) मात्रक मीटर है, इसलिए चालकता k की मात्रक Sm^{-1} है, लेकिन साधारणतया Scm^{-1} इकाई उपयोग होती है। चालकता के व्यंजक में $\frac{l}{A}$ एक स्थिरांक है। यहाँ पर l दो समानांतर इलेक्ट्रोडों की दूरी को दर्शाता है और A इलेक्ट्रोडों के क्रास सेक्शन क्षेत्रफल को दर्शाता है। इसलिए दिए गए चालकता सेल के लिए $\frac{l}{A}$ एक स्थिरांक है जिसे सेल स्थिरांक कहते हैं।

$$k\ (\text{चालकता}) = \text{चालकत्व} \times \text{स्थिरांक}$$

कुछ पदार्थों की चालकताएँ सारणी 13.1 में दी गई हैं।

तालिका 13.1, 298 K पर कुछ विशेष पदार्थों की चालकता

पदार्थ	$k/S\,cm^{-1}$	पदार्थ	$k/S\,cm^{-1}$
शुद्ध जल	6.0×10^{-8}	सिल्वर धातु	6.1×10^{5}
0.1 M HCl	3.5×10^{-2}	पारा	1.0×10^{4}
0.1M NaCl	9.2×10^{-3}	काँच	1.0×10^{-14}
0.1M CH_3COOH	4.7×10^{-4}		
0.1M NH_4OH	3.4×10^{-4}		

सारणी से हम पाते हैं कि धातुओं की चालकताएँ बहुत उच्च होती है और शुद्ध जल और काँच की बहुत कम।

13.4.3 मोलर चालकता

किसी विलयन की विद्युत अपघटनी चालकता विलयन में विद्युत अपघट्य की सान्द्रता पर निर्भर करती है। इसलिए, विद्युत अपघट्य की चालकता को विधिवत् मोलर चालकता के रूप में स्पष्ट किया जाता है।

मोलर चालकता एक निश्चित सान्द्रता वाले विलयन में एक मोल वैद्युत अपघट्य द्वारा बनने वाले समस्त आयनों का चालकता बल है।

इसे λ_m द्वारा इंगित करते हैं और इसका k से संबंध इस प्रकार है

$$\lambda_m = \frac{1000k}{M} \quad .....(13.4)$$

यहाँ पर M विलयन की मोलरता है। इसके मात्रक $Scm^2\ mol^{-1}$ हैं।

13.5 चालकता को प्रभावित करने वाले कारक

जैसा कि बताया गया है कि विद्युत अपघट्यों की चालकता उनकी प्रकृति के निम्नलिखित पहलुओं पर निर्भर करती है।

(क) वैद्युत् अपघट्य का स्वभाव: वैद्युत अपघट्यों की चालकता उनके स्वभाव के निम्नलिखित बिन्दुओं पर निर्भर करती है।

(i) **दुर्बल या प्रबल वैद्युत अपघट्य:** दुर्बल वैद्युत् अपघट्य कम आयन देता है इसलिए इसकी चालकता समान सान्द्रता के प्रबल वैद्युत अपघट्य से अपेक्षाकृत कम होती है।

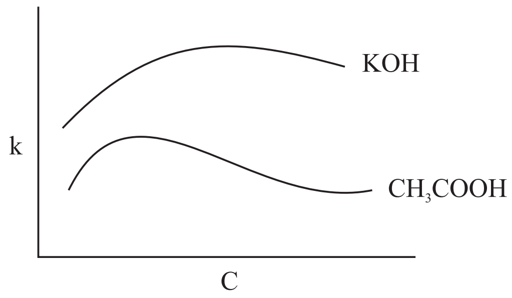
(ii) **आयनों की संयोजकता:** उच्च संयोजकता वाले आयन अधिक ओवश वहन करते हैं और इसलिए वे निम्न संयोजकता वाले आयनों की अपेक्षा अधिक आवेश संचारित करते हैं। इस प्रकार उनकी चालकता कम संयोजकता वाले वैद्युत अपघट्यों से अधिक होती है।

(iii) **आयनों की गति:** वह आयन जिसकी तेज गति होती है, आवेश को भी तेजी से वहन करेगा और इसलिए उसका चालकता बल अधिक होता है।

(ख) तापमान: वैद्युत अपघट्यों की चालकता सामान्यतय: प्रत्येक डिग्री तापमान के बढ़ने से लगभग 2–3 प्रतिशत बढ़ती है। तापमान के बढ़ने पर विलायक की श्यानता घटती है और आयन तेजी से गति करते हैं। दुर्बल वैद्युत अपघट्यों की स्थिति में जब तापमान बढ़ता है, इसकी वियोजन की मात्रा बढ़ जाती है, इसलिए चालकता बढ़ती है।

(ग) सान्द्रता

(i) सान्द्रता के साथ चालकता (k) का परिवर्तन: जब विलयन का तनुकरण किया जाता है तो इसकी चालकता भी कम हो जाती है क्योंकि k विलयन के $1cm^3$ आयतन में उपस्थित सभी आयनों की चालकता बल पर है। जब विलयन का तनुकरण किया जाता है तो आयनों की संख्या प्रति cm^3 भी घटती है, अत: k भी कम हो जाता है।



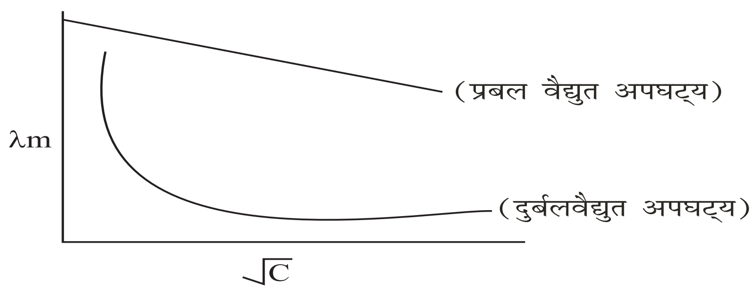
चित्र 13.2: *सान्द्रता के साथ चालकता में परिवर्तन*

(ii) **सान्द्रता के साथ मोलर और तुल्यांकी चालकता में परिवर्तन:** जब विलयन का तनुकरण किया जाता है तो इसके आयनों की संख्या घटती है। λ_m को इस प्रकार निरूपित किया जाता है।

$$\lambda_m = \frac{1000k}{M}$$

यहाँ k वैद्युत चालकता है और M मोलर सान्द्रता है

λ_m में यह वृद्धि दो कारकों के परिणामस्वरूप है। सान्द्रता में कमी करने पर k और M दोनों कम होते हैं। इन दोनों में से k, λ_m को कम करने की कोशिश करता है जब दूसरा कारक M इसे बढ़ाने की कोशिश करता है। चूँकि M में कमी बहुत अधिक है इसलिए 'नेट' परिणाम में λ_m बढ़ता है। लेकिन प्रबल और दुर्बल वैद्युत् अपघट्य तनुकरण करने पर विभिन्न प्रकार के व्यवहार दर्शाते हैं (चित्र 13.3)।



चित्र 13.3 : *सान्द्रता के साथ मोलर चालकता में परिवर्तन*

चित्र 13.3 से हमें ज्ञात होता है कि तनुकरण करने पर प्रबल वैद्युत अपघट्य जैसे KCl की मोलर चालकता में वृद्धि बहुत धीरे-धीरे होती है और इसका सभी सान्द्रताओं पर मान उच्च होता है जबकि दुर्बल अपघट्य जैसे CH_3COOH में तनुकरण करने पर λ_m धीरे-धीरे बढ़ती है जबकि और अधिक तनु करने पर इसकी तेजी से वृद्धि होती है। इन प्रेक्षणों को इस प्रकार स्पष्ट किया जा सकता है: चूँकि KCl एक प्रबल वैद्युत-अपघट्य है, यह सभी सान्द्रताओं पर पूर्णरूप से वियोजित हो जाता है। सान्द्रित विलयनों में, दो विपरीत आयनों में आकर्षण अधिक होता है और इनकी

चालकता की योग्यता कम हो जाती है। तनुकरण करने पर अन्तरा-आायनिक बलों में कमी होती है और आयन तेजी से गतिशील होते हैं जिससे मोलर चालकता बढ़ती है।

दूसरी ओर, वैद्युत् अपघट्यों के सान्द्र विलयनों में मोलर-चालकता कम होती है। ऐसा दुर्बल वैद्युत अपघट्यों के आंशिक वियोजन (आयनन) के कारण होता है। विलयन का तनुकरण करने पर आयनन का स्तर बढ़ता है जिससे आयनों की संख्या बढ़ जाती है और इसके फलस्वरूप दुर्बल अपघट्यों की मोलर चालकता में तेजी से वृद्धि होती है।

13.5.1 कोलराऊश नियम

कोलराऊश ने काफी अधिक संख्या में प्रबल वैद्युत्-अपघट्यों की अनंत तनुता पर मोलर चालकता ज्ञात की। अपने प्रेक्षणों के आधार पर उसने यह निष्कर्ष निकाला कि अनंत तनुता पर प्रत्येक आयन, विद्युत-अपघट्य की कुल चालकता में एक निश्चित मात्रा का योगदान करता है। यह योगदान **मोलर आयनिक चालकता** कहलाता है। उन्होंने अपने प्रेक्षणों का इस प्रकार विश्लेषण किया:

प्रत्येक आयन, विद्युत-अपघट्य की कुल चालकता में एक निश्चित मात्रा का योगदान करता है जो दूसरे आयनों की उपस्थिति पर निर्भर नहीं करता।

यह आयनों के स्वतंत्र अभिगमन का कोलराऊश नियम कहलाता है।

अनंत तनुता पर एक लवण जैसे KCl के लिए मोलर चालकता इस प्रकार लिख सकते हैं

$$\lambda_m^{\infty}\ \mathrm{KCl} = \lambda_m^{\infty}\mathrm{K^+} + \lambda_m^{\infty}\mathrm{Cl^{-1}}$$

सामान्यतया, अनंत तनुता पर सूत्र $A_x B_y$ वाले लवण के लिए मोलर चालकता इस प्रकार लिखी जाती है:

$$\lambda_m^{\infty}\ (A_xB_y) = x\ \lambda_m^{\infty}\ (A^{y+}) + y\ \lambda_m^{\infty}\ (B^{x-})$$

यहाँ λ_m^{∞} अनंत तनुता पर मोलर-चालकता का सूचक है। यह नियम दुर्बल वैद्युत अपघट्यों की अनंत तनुता पर मोलर चालकता परिकलित करने में उपयोग किया जाता है जिनके λ_m^{∞} को आलेखीय विधि द्वारा प्राप्त नहीं किया जा सकता है।

उदाहरण 13.3: NaCl, HCl तथा CH_3COONa के लिए λ^{∞} क्रमशः 126.0, 426.0 तथा 91.0 S cm^2 mol^{-1} है। CH_3COOH. के लिए λ^{∞} परिकलित कीजिए।

हल: $\lambda^{\infty}\,CH_3COOH = \lambda^{\infty}(H^+) + \lambda^{\infty}(CH_3COO^-)$

$$= \lambda^{\infty}(H^+) + \lambda^{\infty}(Cl^-) + \lambda^{\infty}(Na^+) + \lambda^{\infty}(CH_3COO^-) - \lambda^{\infty}(Na^+) - ,$$

पाठगत प्रश्न 13.2

1. वैद्युत अपघट्यों के विलयन विद्युत का चालन कैसे करते हैं?
2. चालकत्व और मोलर चालकता को परिभाषित कीजिए।
3. चालकत्व एवं चालकता की इकाइयाँ दीजिए।
4. एक वैद्युत अपघट्य के मात्रक को प्रभावित करने वाले कारकों को सूचीबद्ध कीजिए।
5. दुर्बल और प्रबल वैद्युत अपघट्यों की मोलर चालकता परिवर्तन का आलेख खींचिए।
6. $Al_2(SO_4)_3$ की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता के लिए व्यंजक लिखिए।

13.6 विद्युत-रासायनिक सेल

एक विद्युत-रासायनिक सेल वह युक्ति है जिसका उपयोग विद्युत ऊर्जा और रासायनिक ऊर्जा के अंतरा-रूपांतरण में होता है। एक विद्युत-रासायनिक सेल में दो इलेक्ट्रोड (कैथोड और ऐनोड) होते हैं और एक वैद्युत अपघट्य।

वे दो तरह के होते हैं: ऊर्जा के रूपांतरण के स्वभाव पर आधारित हैं:

(क) विद्युत-अपघटनी सेल (फेराडियक सेल)

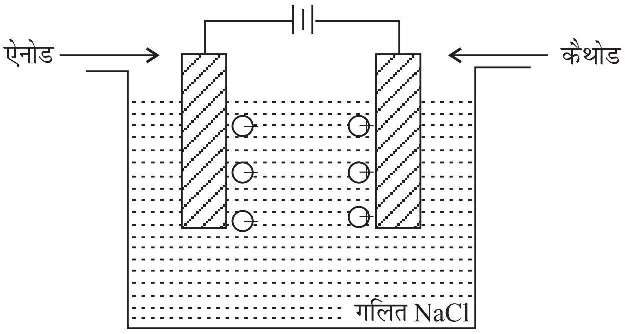
विद्युत अपघटनी सेल में एक बैटरी को सेल के इलेक्ट्रोडों पर अपचयोपचम (रेडॉक्स) अभिक्रिया के होने के लिए प्रयोग करते हैं। इसप्रकार में सेल विद्युत ऊर्जा को रसायनिक ऊर्जा में परिवर्तित करते हैं।

(ख) गैल्वानिक सेल (वोल्टाइक सेल)

गैल्वानिक सेल में इलेक्ट्रोडों पर होने वाली रेडाक्स अभिक्रिया के कारण इलेक्ट्रोड विभव (emf) पैदा होता है। ये सेल रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करते हैं।

13.7 विद्युत-अपघटनी सेल

एक विद्युत अपघटनी सेल में दो इलेक्ट्रोड होते हैं जो बैटरी से जुड़े होते हैं जैसा कि चित्र 13.4 में दर्शाया गया है।



चित्र 13.4: *विद्युत-अपघटनी सेल*

एक विद्युत-अपघटनी सेल में विद्युत ऊर्जा रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित होती है। विद्युत-अपघट्य के उसके आयनों में अपघटित होने के प्रक्रम को, जब उसमें विद्युत धारा प्रवाहित हो रही हो, को **विद्युत अपघटन** कहते हैं। जब एक वैद्युत अपघट्य से विद्युत प्रवाहित होती है, एक रासायनिक परिवर्तन अर्थात् इलैक्ट्रोड पर वैद्युत अपघट्य का आयनों में अपघटन होता है।

विद्युत क्षेत्र में Cl^- आयन धनात्मक इलैक्ट्रोड (ऐनोड) पर जाते हैं और इलेक्ट्रॉन खोकर ऑक्सीकृत हो जाते हैं। Na^+ आयन ऋणात्मक इलैक्ट्रोड (कैथोड) पर जाते हैं और अपचित हो जाते हैं।

इस प्रक्रम को ऐसे दर्शाया जा सकता है।

ऐनोड पर ऑक्सीकरण

$$Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$$

$$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2(g)$$

और कैथोड पर अपचयन, $Na^+ + e^- \longrightarrow Na$

13.7.1 फेराडे के विद्युत अपघटन के नियम

फेराडे ने विद्युत अपघटन के मात्रात्मक पहलूओं का अध्ययन किया और अपने अध्ययन के परिणाम का निम्नलिखित दो नियमों में वर्णन किया जो कि फेराडे के विद्युत अपघटन के नियम से जाने जाते हैं।

(I) फेराडे का विद्युत अपघटन का प्रथम नियम

इस नियम के अनुसार विद्युत अपघटन के समय निकलने वाले पदार्थ का द्रव्यमान गलित या विलयन अवस्था में, विद्युत अपघटित में प्रवाहित विद्युत की मात्रा के समअनुपाती होता है। गणितय रूप में यदि, Q कुलंब विद्युत प्रवाहित करने पर उन्मुक्त पदार्थ का द्रव्यमान w है तो

$$w \propto Q$$

और $$w = zQ \qquad \text{... (13.5)}$$

यहाँ z अनुपातिक स्थिनांक है जिसे पदार्थ का विद्युत रासायनिक तुल्यांक कहते है।

प्रवाहित की गई विद्युत की मात्रा Q, एम्पीयर में प्रवाहित की हुई धारा की प्रबलता I और सेकंड t में समय से सम्बन्धित होती है

$$Q = I.t$$

$\therefore$ $$w = zIt \qquad \text{... (13.6)}$$

1 कुलम्ब ($Q = 1$) आवेश या एक एम्पीयर ($I = 1$) की विद्युत एक सेकंड ($t = 1$) के लिए प्रवाहित करने पर एक पदार्थ का विद्युत तुल्याक z, इससे एकत्रित द्रव्यमान होता है।

(II) फेराडे का विद्युत अपघटन का द्वितीय नियम

यह नियम विभिन्न पदार्थो पर एक समान विद्युत की मात्रा प्रवाहित करने पर उन्मुक्त या निकलने वाले द्रव्यमानों से सम्बन्धित है। इस नियम के अनुसार जब समान विद्युत की मात्रा विभिन्न विद्युत अपघटियों से प्रवाहित की जाती है (विभिन्न विद्युत अपघटीय सेलों को श्रंखलावद्ध जोड़ने पर) तो विभिन्न पदार्थों के निकले गए द्रव्यमान उनके रासायनिक तुल्य द्रव्यमानों के समानुपाती होते हैं। किसी पदार्थ का तुल्य द्रव्यमान जो कि रीडोक्स अभिक्रियाओं (आक्सीकरण अपचयन) इनके मोलर द्रव्यमानों से इस प्रकार सम्बधित होते हैं

$$\text{तुल्याकी द्रव्यमान} = \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{\text{हानि या लाभ इलेक्ट्रानों की संख्या}}$$

मान लिजिए दो पदार्थो के निकलने वाले द्रव्यमानों w_A तथा w_B दो विद्युत अपघटिय सेलों को श्रखलावद्ध करने पर मिलते हैं, तब

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{\text{A का तुल्य द्रव्यमान}}{\text{B का तुल्य द्रव्यमान}}$$

उदाहरण 13.4: जब 500 कुलम्ब की विद्युत $AgNO_3$ के विलयन में प्रवाहित करते हैं तो सिल्वर का कितना द्रव्यमान जमा होगा? (Ag का परमाणु द्रव्यमान = 108 g)

हल

अभिक्रिया के अनुसार कैथोड पर सिल्वर जमा होता है

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$$

1 मोल	1 मोल
96500 C	108 g

इसलिए 108 ग्राम सिल्वर उत्पन्न करने के लिए इलेक्ट्रानों का 1 मोल (1 फेराडे) या 96500 कुलम्ब विद्युत की आवश्यकता होगी

96500 C 108 g Ag उत्पन्न करती है

500 C $\dfrac{108 \times 500}{96500} = 0.56\text{g Ag}$ उत्पन्न होगी।

उदाहरण 13.5: कुछ समय के लिए विद्युत प्रवाहित करने पर यह पाया कि $AgNO_3$ से भरी हुई कैथोड पर 32.4 g Ag जमा हुआ। दूसरे विद्युत अपघटनी सेल में $CuSO_4$ के विलयन का विद्युत अपघटन करने के यदि इसे श्रंखला में $AgNO_3$ सेल से जोड़

दिया जाए तो कितना कॉपर का भार जमा होगा? विद्युत अपघटन से पहले कॉपर कैथोड का द्रव्यमान 27.33 ग्राम था। (तुल्याकी द्रव्यमान Ag = 108 g; Cu = 31.75 g)

हल:

फेराडे के विद्युत अपघटन के दूसरे नियम के अनुसार

$$\frac{\text{जमा हुए कॉपर का द्रव्यमान}}{\text{जमा हुए सिल्वर का द्रव्यमान}} = \frac{\text{कॉपर का तुल्याकी द्रव्यमान}}{\text{सिल्वर का तुल्याकी द्रव्यमान}}$$

$$\frac{\text{जमा हुए कॉपर का द्रव्यमान}}{32.4 \text{ g}} = \frac{31.75 \text{ g}}{108 \text{ g}}$$

$$\text{जमा हुए कॉपर का द्रव्यमान} = \frac{31.75 \text{ g} \times 32.4 \text{ g}}{108 \text{ g}} = 9.53 \text{ g}$$

विद्युत अपघटन से पहले कॉपर कैथोड का द्रव्यमान = 27.33g

विद्युत अपघटन के बाद कॉपर कैथोड का द्रव्यमान = 27.33 + 9.53

= 36.86 g

13.7.2 विद्युत अपघटन के उत्पाद

विद्युत अपघटन के समय धनात्मक आयन का कैथोड पर अपचयन और ऋणात्म आयनों का एनोड पर आक्सीकरण होता है और रासायनिक अभिक्रिया एक अस्वैछिक दिशा में होती है। किसी भी इलेक्ट्रोड प्रक्रम के लिए कम से कम आवश्यक विभव को **उन्मुक्त विभव या विघटन विभव** कहते हैं। उन्मुक्त विभव कैथोड प्रक्रम (अपचयन) के लिए इलेक्ट्रोड विभव के बराबर होता है और एनोडिक प्रक्रम (ऑक्सीकरण) के लिए परिमाण के बराबर होता है। लेकिन संकेत में इलेक्ट्रोड विभव के विपरीत होता है।

किसी भी इलेक्ट्रोड पर वह प्रक्रम (ऑक्सीकरण, अपचयन) जो आसानी से सम्भव है हो सकता है। उस आयन का अपचयन होता है जिस आयन का 3-मूक्त विभव अधिक होता है तथा जिसका उन्मुन्त विभव कम या ऑक्सीकारक विभव अधिक होता है, का ऑक्सीकरण होता है।

बहुत सी स्थितियों में वास्तविक उन्मुक्त विभव का मान अपेक्षा से अधिक हो जाता है। इन दोनो विभवों के बीच में अंतर अधिविभव कहलाता है। सामान्यत: अधिविभव तब होता है जब गैसीय उत्पाद बनते हैं और कैथोड की प्रकृति पर निर्भर करता है। प्लेटीनम कैथोड पर उन्मुक्त H_2 के लिए अधिविभव 0.00 V लेकिन मरकरी कैथोड पर 1.5 V होता है। अधिविभव के कारण वह प्रक्रम नहीं हो पाता जिसे आसानी से हो जाना चाहिये। उदाहरण –

विद्युत अपघटन के उत्पाद

1. गलित NaCl का विद्युत अपघटन (Pt इलेक्ट्राड पर)

गलित NaCl अपने ही धनायन और ऋणायन देता है

$$NaCl(l) \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$

इसलिए एनोड और कैथोड पर केवल एक प्रक्रम ही सम्भव है

एनोडिक प्रक्रम (आक्सीकरण): $2Cl^{-} \rightarrow Cl_2(g) + 2e^{-}$

कैथोडिक प्रक्रम (अपचयन): $2Na^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2Na(l)$

2. जलीय NaCl का अपघटन (Pt इलेक्ट्रोड)

विलेय NaCl अपने विलयन में आयोसीकरण हो जाता है

$$NaCl(aq) \rightarrow Na^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

कैथोड पर

कैथोड पर केवल Na^+ आयन होते हैं जो कि अपचयति हो जाता है लेकिन H_2O भी अपचयति हो सकता है। दो सम्भव अपचयन प्रक्रम हैं

(i) $Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na \quad E° = -2.71 \text{ V}$

(ii) $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2(g) + 2OH^{-} \quad E° = -0.83 \text{ V}$

इनमें से पानी का अपचयन विभव Na^+ के अपेक्षा बहुत अधिक होता है। इसलिए कैथोड पर केवल H_2 गैस निकलती है। (लेकिन यदि मरकरी इलेक्ट्राड का उपयोग किया जाता है तो H_2 के उन्मुक्त होने का अधिविभव अधिक होता है, Na^+ अपचयति हो जाता है Na बनता है जो कि पानी के साथ अभिक्रिया करके NaOH और H_2 देता है। इसका NaOH के निर्माण में उपयोग होता है।)

ऐनोड पर

ऐनोड पर दोनो Cl^- आयन और H_2O ऑक्सीकृत हो सकते हैं

(iii) $2Cl^{-} \rightarrow Cl_2(g) + 2e^{-} \qquad E° = -1.36 \text{ V}$

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

पानी का आक्सीकरण विभव Cl^- की अपेक्षा थोड़ा अधिक होता है। इसलिए इसका आक्सीकरण आसानी से हो जाता है। लेकिन O_2 के उन्मुक्त के लिए अधिविभव के कारण यह मुश्किल हो जाता है और Cl_2 गैस ऐनोड पर उन्मुक्त हो रही है। इसलिए जलीय NaCl का विद्युत अपघटन ऐसे होता है।

ऐनोडिक प्रक्रम (आक्सीकरण): $2Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

कैथोडिक प्रक्रम (अपचयन): $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$

कैथोड पर H_2 और ऐनोड पर Cl_2 उन्मुक्त होती है।

3. जलीय $CuSO_4$ का विद्युत अपघटन (Pt इलेक्ट्रोड)

$CuSO_4$ का अपने जलीय विलयन में आयोनीकरण इस प्रकार होता है

$$CuSO_4(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

कैथोड पर कॉपर जमा होता है क्योंकि पानी की अपेक्षा Cu^{2+} का अपचयन आसान होता है और ऐनोड पर O_2 उन्मुक्त होती है क्योकि SO_4^{2-} आयन की अपेक्षा पानी का आक्सीकरण आसानी से हो जाता है

ऐनोडिक प्रक्रम (आक्सीकरण): $2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$

कैथोडिक प्रक्रम (अपचयन): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

इस लिए कैथोड पर Cu तथा ऐनोड पर $O_2(g)$ उन्मुक्त होते हैं।

4. जलीय $CuSO_4$ का विद्युत अपघटन (Cu इलेक्ट्रोड)

जब कॉपर का इलेक्ट्रोड प्रयोग करते हैं तो Cu (इलेक्ट्रोड से) का आक्सीकरण H_2O या SO_4^{2-} आयनों के आक्सीकरण की अपेक्षा आसानी से हो जाता है लेकिन कैथोड पर Cu^{2+} आयनों का अपचयन होता है क्योंकि पानी का अपचयन कॉपर इलेक्ट्रोड पर अधिक मुश्किल होता है।

ऐनोडिक प्रक्रम (आक्सीकरण): $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$

कैथोडिक प्रक्रम (अपचयन): $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

धातुकर्मी में कॉपर के शुद्धिकरण के लिए इस प्रक्रम का उपयोग होता है।

13.8 गैल्वानिक सेल या वोल्टाइक सेल

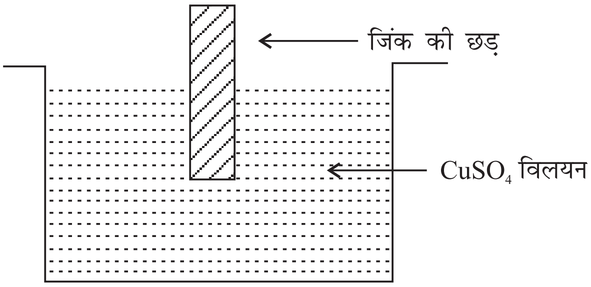
ऐसे सेलों को वोल्टाइक सेल कहते हैं। ऐसी सेलें रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में रूपांतरण करती हैं। शुष्क सेल, कारों में प्रयुक्त बैटरियों और घड़ियों में प्रयुक्त बटन सेलें-सभी विद्युत-रासायनिक सेलों के उदाहरण हैं। ये ऊर्जा उत्पन्न करने वाली युक्तियाँ हैं।

13.8.1 अपचयन (Redox) अभिक्रिया और गैल्वानिक सेल

आप पहले ही सीख चुके हैं कि जब विलयन में विद्युत प्रवाहित होती है अपचयन-उपचयन अभिक्रिया होती है। अब हम पढ़ेंगे कि अपचयन-उपचयन अभिक्रिया विद्युत उत्पन्न करने में कैसे उपयोग हो सकती है।

जब जिंक की छड़ को $CuSO_4$ के विलयन में डुबाया जाता है, तो विलयन में अभिक्रिया शुरू हो जाती है।

$$Zn(s) + CuSO_4(aq) \longrightarrow ZnSO_4(aq) + Cu(s)$$



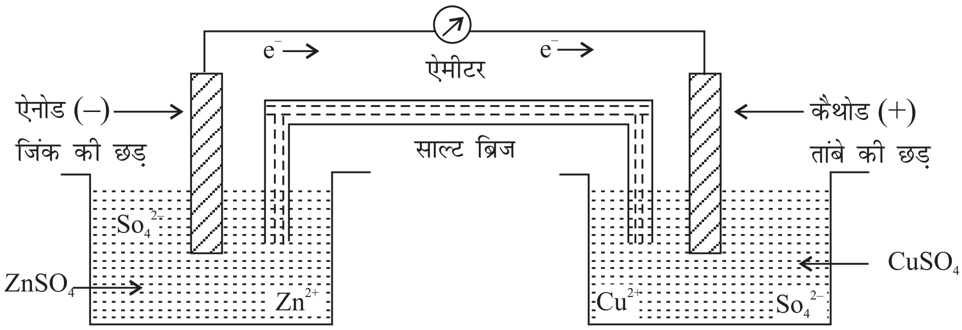
चित्र 13.5: *अपचयन-उपचयन अभिक्रिया*

यह एक अपचयन-उपचयन अभिक्रिया का उदाहरण है। दो अर्ध-अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं:

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

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \quad \text{(उपचयन)}$$

इस अपचयन-उपचयन अभिक्रिया में जिंक की छड़ से निकले इलेक्ट्रानों का सीधे Cu^{2+} उपभोग कर लेता है। यदि जैसे भी हम ऐसा करें कि जो इलेक्ट्रॉन जिंक की छड़ द्वारा दिए जाते हैं वे तार में प्रवाहित होकर Cu^{2+} आयन तक पहुँच जाएँ तो हम विद्युत धारा उत्पन्न कर सकते हैं। ऐसा करने के लिए अभिक्रिया को विद्युत-रासायनिक सेल में किया जाता है जैसा कि चित्र 15. 6 में दर्शाया गया है।



चित्र 13.6: *डेनियल सेल में जिंक और तांबे के इलैक्ट्रोड*

विद्युत रासायनिक सेल में रेडॉक्स अभिक्रिया को रूपांतरित किया है–जिंक की छड़ को एक बीकर में रखे जिंक सल्फेट के विलयन में डुबोया जाता है जबकि दूसरे बीकर में कॉपर सल्फेट में कॉपर की छड़ डुबोई जाती है। दोनों विलयनों को एक साल्ट ब्रिज (लवण सेतु) के माध्यम से जोड़ दिया जाता है और दोनों छड़ों को ऐमीटर से जोड़ दिया जाता है। हम पाते हैं कि इलेक्ट्रॉन तार में से होकर जिंक से कार्पर छड़ पर जाते हैं। जब एक धातु को उसके लवण के विलयन में

डुबोया जाता है तो अर्ध सेल प्राप्त होता है। जिंक सल्फेट विलयन में डूबी हुई जिंक की (छड़) ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया है क्योंकि यहाँ केवल ऑक्सीकरण होता है।

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

कॉपर सल्फेट अपचयन अर्ध-अभिक्रिया है। कॉपर कैथोड की भांति कार्य करता है और यहाँ पर केवल अपचयन होता है। कॉपर की छड़ धनात्मक चार्जयुक्त हो जाती है। कॉपर आयन (Cu^{2+}) इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है और इस प्रक्रम में कॉपर धातु में अपचयित हो जाता है।

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

यहाँ पर इलेक्ट्रॉन ऋणात्मक चार्जयुक्त की ओर से धनात्मक चार्जयुक्त कॉपर इलेक्ट्रोड की तरफ जाते हैं।

बाह्य सर्किट में इलेक्ट्रॉनों का बहाव

उपचयन में ऐनोड पर मुक्त हुए इलेक्ट्रॉन विद्युत बोझ से होते हुए कैथोड पर पहुंचते हैं जहाँ वे अपचयन में प्रयुक्त हो जाते हैं। इस प्रकार, गैल्वानिक सेल में इलेक्ट्रॉन बाह्य पथ (circuit) में ऐनोड से कैथोड की ओर जाते हैं जबकि पारम्परिक विद्युत धारा विपरीत दिशा में बहती है अर्थात कैथोड से ऐनोड।

चूँकि विद्युत धारा हमेशा एक बन्द सर्किट में बहती है, दो अर्ध-अभिक्रियाओं में विद्युत सम्पर्क स्थापित करने के लिए साल्ट ब्रिज का उपयोग होता है।

13.8.2 साल्ट ब्रिज (Salt Bridge)

साल्ट ब्रिज (लवण सेतु) में एक उल्टी U नली होती है जिसमें निष्क्रिय वैद्युत अपघट्य जैसे KCl या NH_4Cl का सान्द्र विलयन भरा रहता है जो स्वयं सेल अभिक्रिया में कोई भाग नहीं लेता है। विद्युत-अपघट्य के विलयन को थोड़ी सी ऐगार की मात्रा के साथ मिलाया जाता है। फिर मिश्रण को गर्म करके नली में भरा जाता है। ठंडा होने पर यह जेली के रूप में जम जाता है और प्रयोग के समय बाहर नहीं बहता है। साल्ट ब्रिज के दो कार्य होते हैं:

(i) यह आंतरिक सर्किट को पूरा करता है। यह दोनों वैद्युत अपघट्यों के बीच वैद्युत सम्पर्क स्थापित करता है और वैद्युत अपघट्यों को मिलने नहीं देता है।

(ii) यह दोनों अर्ध-सेलों के विलयनों में आवेश के एकत्रण को रोकता है। वैद्युत और निरपेक्षता को बनाए रखता है। साल्ट ब्रिज के धनायन एवं ऋणायन दो अर्ध-सेलों में जाते हैं और अधिक आवेश को उदासीन कर देते हैं। ऋणायन ऑक्सीकरण अर्ध-सेल में जाते हैं और अधिक आवेश को उदासीन कर देते हैं। धनायन अपचयन अर्ध-सेल में जाते हैं और आवेश को उदासीन करते हैं।

डैनियल सेल में, साल्ट ब्रिज को सरंध्री पात्र द्वारा बदला गया है और इस प्रकार सेल को प्रयोग करने में आसान बना दिया गया है।

13.8.3 गैल्वानिक सेल का सांकेतिक प्रस्तुतीकरण

पिछले भाग में Cu – Zn एक सेल था। लेकिन कोई दो उचित धातुएँ सेल को बनाने में प्रयोग हो सकती हैं और प्रत्येक समय हम सेल को दिखाने के लिए चित्र नहीं बनाते हैं। इसे सांकेतिक रूप में मानक संकेतनों की सहायता से दर्शाया जाता है।

संकेतन के नियम निम्नलिखित प्रकार हैं:

1. ऐनोड को बायीं ओर तथा कैथोड को दायीं ओर लिखा जाता है।
2. ऐनोड अर्ध-सेल के धातु इलेक्ट्रोड को उसके सूत्र द्वारा लिखा जाता है और इसके बाद धनायन (धातु आयन) लिखा जाता है। इसके बाद एक छोटे कोष्ठक में इसकी सान्द्रता दी जाती है। धातु और धनायन को एक ऊर्ध्वाधर रेखा या सेमीकोलन से अलग किया जाता है।

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

3. अपचयन अर्ध-सेल में, ऋणायन को इसकी सान्द्रता के साथ पहले लिखा जाता है, फिर ऊर्ध्वाधर रेखा और फिर धातु।

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

4. साल्ट ब्रिज को दुहरी ऊर्ध्वाधर रेखाओं (||) से इंगित किया जाता है। इसलिए ऊपर वर्णित गैल्वानिक सेल को इस प्रकार लिखा जाता है।

$$Zn_{(s)} \,|\, Zn^{2+}_{(aq)}(1M) \,||\, Cu^{2+}_{(aq)}(IM) \,|\, Cu_{(s)}$$

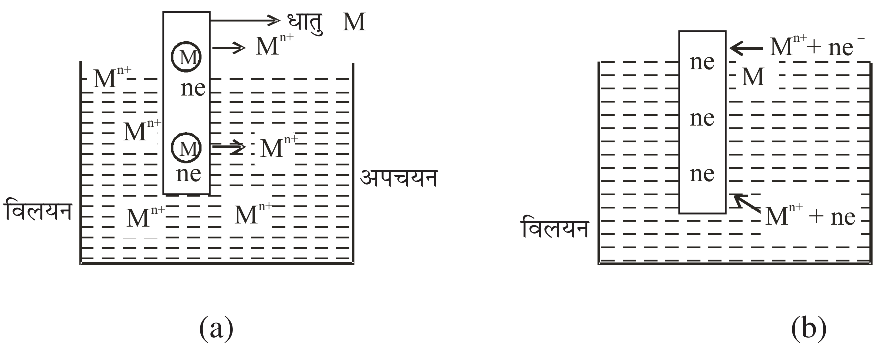
या

$$Zn \,|\, Zn^{2+}_{(1M)} \,||\, Cu^{2+}_{(1M)} \,|\, Cu$$

13.9 इलेक्ट्रोड विभव

धातु परमाणुओं की प्रवृत्ति इलेक्ट्रॉन खोकर विलयन में धातु बनाने की होती है। इलेक्ट्रोड विभव उस प्रवृत्ति का मापन होता है जिससे धातु परमाणु इलेक्ट्रॉन खोते अथवा ग्रहण करते हैं जब ये अपने ही विलयन के अपने आयनों के सम्पर्क में होते हैं।

जब एक धातु पट्टिका M को, उसके लवण वाले विलयन में जिसमें (M^{n+}) आयन हैं, में डुबाया जाता है तो चित्र 13.7 (a) अथवा (b) में दिखाए गए प्रक्रमों में से एक हो सकता है।



चित्र 13.7: *धातु को उसके आयन वाले विलयन में रखना*

(i) विलयन प्रक्रम जहाँ पर धातु इलेक्ट्रोड के परमाणु कुछ इलेक्ट्रॉन दे सकते हैं और विलयन में M^{n+} जैसे प्रवेश करते हैं।

$$M \rightarrow M^{n+} + ne \text{ (धातु का ऑक्सीकरण होता है)}$$

धातु इलेक्ट्रोड ऋणात्मक चार्जयुक्त हो जाता है और विलयन अधिक धनात्मक चार्जयुक्त हो जाता है।

(ii) निक्षेपण प्रक्रम जब विलयन में उपस्थित धातु धनायन M^{n+} धातु पट्टिका के सम्पर्क में आता है, कुछ इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है और धातु परमाणुओं (M) में परिवर्तित हो जाते हैं जो कि धातु पट्टिका की सतह के ऊपर निक्षेपण हो जाते हैं। आवेशों का पृथक्करण हो जाता है और एक विभव पैदा होता है जिसे इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं।

$$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M \text{ (आयन का अपचयन होता है)}$$

इलेक्ट्रोड अभिक्रिया एक साम्य स्थापित कर लेती है जिसे नीचे दर्शाया गया है।

$$M(s) \underset{\text{अपचयन}}{\overset{\text{ऑक्सीकरण}}{\rightleftharpoons}} M^{n+}(aq) + ne^{-}$$

इलेक्ट्रोड विभव वह विभव है जो कि धातु और विलयन के बीच के पार्थक्य पृष्ठ पर पैदा होता है; जब धातु को अपने ही लवण के विलयन में डुबोया जाता है।

13.9.1 मानक इलेक्ट्रोड विभव

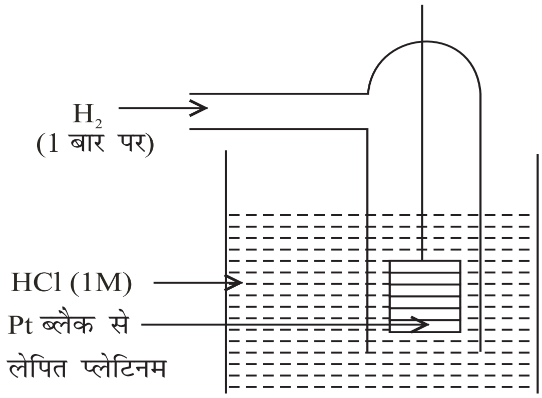
किसी इलेक्ट्रोड को मानक अवस्था में कहा जाएगा यदि वैद्युत अपघट्य की सान्द्रता 1 मोलर हो और तापमान 298 K हो। ऐसे में इलेक्ट्रोड विभव को मानक इलेक्ट्रोड विभव कहा जाता है और इसको E^{o} से संकेतिक किया जाता है। यदि किसी गैस को इलेक्ट्रोड बनाने के लिए प्रयोग किया जाता है तो उसका दाब 1 बार (1 bar) होना चाहिए।

13.10 इलेक्ट्रोड विभव का मापन

एकल इलेक्ट्रोड विभव को मापना असंभव है। यह इसलिए है क्योंकि इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण या अपचयन अभिक्रिया होती है और ये अभिक्रियाएँ अलगाव में नहीं होती हैं। इसे इलेक्ट्रोड के सापेक्ष में मापा जा सकता है। इस कार्य के लिए मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE-Standard Hydrogen Electrode) को संदर्भ इलेक्ट्रोड के रूप में लिया जाता है।

13.10.1 मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड में एक पात्र में 298 K पर एक M HCl विलयन लिया जाता है। विलयन में एक तार से लगा प्लेटिनम ब्लैक से लेपित प्लेटिनम इलेक्ट्रोड डुबाया जाता है। शुद्ध हाइड्रोजन गैस को 1 बार दाब पर विलयन में प्रवाहित किया जाता है।



चित्र 13.8: *मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड*

सभी तापमानों पर SHE का विभव (E^o) शून्य वोल्ट (0.0V) लिया जाता है।

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड, ऐनोड या कैथोड के रूप में कार्य कर सकता है जो इस पर निर्भर करता है कि दूसरे इलेक्ट्रोड का स्वभाव कैसा है। यदि यह ऐनोड की तरह कार्य करे तो ऑक्सीकरण अभिक्रिया होती है।

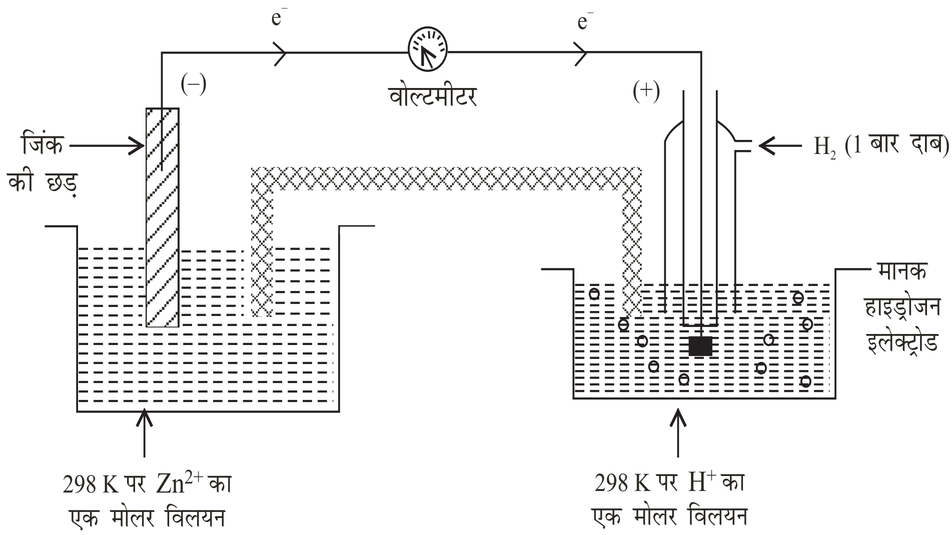
$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$$

यदि यह कैथोड की तरह कार्य करता है तब अपचयन अर्ध-अभिक्रिया निम्नलिखित प्रकार से होती है।

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

13.10.2 मानक इलेक्ट्रोड विभव का मापन

(i) परिमाण का निर्धारण: किसी इलेक्ट्रोड का मानक इलेक्ट्रोड विभव मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड से जोड़कर मापा जा सकता है। इसे समझने के लिए जिंक इलेक्ट्रोड के मानक इलेक्ट्रोड विभव को मापने का उदाहरण लेते हैं। 1M जिंक सल्फेट के घोल में जिंक की एक पट्टिका डुबोकर रखी जाती है और इसे मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड से जोड़ दिया जाता है। इस प्रकार, सेल emf 0.76 V पाया जाता है।



चित्र 13.9: *Zn/Zn^{2+} इलेक्ट्रोड के मानक इलेक्ट्रोड विभव का मापन*

जब कॉपर इलेक्ट्रोड को 1M कॉपर सल्फेट विलयन में डुबोया जाता है और मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड से जोड़ा जाता है तब सेल emf 0.34V होता है।

(ii) इलेक्ट्रोड विभव का चिह्न

अध्ययनरत इलेक्ट्रोड और SHE के जोड़ने से गैल्वानिक सेल बनता है, इसमें इलेक्ट्रोड की ध्रुवीयता को एक वोल्टमीटर की सहायता से ज्ञात किया जाता है। दिये गये इलेक्ट्रोड के धनात्मक इलेक्ट्रोड होने की स्थिति में इसके इलेक्ट्रोड विभव को धनात्मक चिह्न दिया जाता है और यदि यह ऋणात्मक हो तब इसे ऋणात्मक चिह्न दिया जाता है। जिंक को SHE से जोड़ने पर ध्रुवीयता ऋणात्मक होती है जबकि कॉपर की स्थिति में यह धनात्मक होती है।

13.11 विद्युत-रासायनिक श्रेणी और इसके अनुप्रयोग

13.11.1 सेल emf और विभवांतर

किसी गैल्वानिक सेल में दोनों इलेक्ट्रोडों के विभव के अंतर को, जब खुले परिपथ में मापा जाता है तो इसे सेल का विद्युत वाहक बल (electro motive force - emf) कहा जाता है। जब इसे कुछ बाहरी भार के साथ बंद परिपथ में मापा जाता है तो यह विभवांतर कहलाता है। विभवमापी की सहायता से सेल का emf मापा जा सकता है। यह इलेक्ट्रोड के स्वभाव, विद्युत अपघट्य की सांद्रता और तापमान पर निर्भर करता है।

13.11.2 मानक सेल emf

यदि दोनों अर्ध-सेल (इलैक्ट्रोड) अपनी मानक अवस्था में हों तो सेल के emf का मानक मान होता है। इसे E^{o} सेल से व्यक्त करते हैं।

13.11.3 सेल emf और इलेक्ट्रोड विभव

मानक सेल emf सेल के ऐनोड और कैथोड के मानक इलैक्ट्रोड विभवों से संबंधित होता है।

$$E^{0}_{\text{सेल}} = E^{0}_{\text{कैथोड}} - E^{0}_{\text{ऐनोड}}$$

सेल emf कैथोड और ऐनोड के इलैक्ट्रोड विभवों से इस प्रकार संबंधित होता है

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

$$= E_{\text{दायाँ}} - E_{\text{बायाँ}}$$

13.11.4 विद्युत-रासायनिक श्रेणी

बड़ी संख्या में इलैक्ट्रोडों के मानक विभव मापित किए गए हैं। उन्हें एक सारणी में बढ़ते क्रम में एक श्रेणी में प्रस्तुत किया गया है जिसे विद्युत-रासायनिक श्रेणी कहते हैं। सारणी 13.2 में कुछ इलैक्ट्रोडों के मानक विभव दिए गए हैं।

सारणी 13.2: मानक इलैक्ट्रोड विभव और विद्युत-रासायनिक श्रेणी

तत्व	*इलैक्ट्रोड अभिक्रिया*	*E°(V)*
Li	$Li + e^- \rightarrow Li$	– 3.045
K	$K^+ + e^- \rightarrow K$	– 2.925
Cs	$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	– 2.923
Ba	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	– 2.906
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	– 2.866
Na	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	– 2.714
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	– 2.363
Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	– 1.662
H_2	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	– 0.829
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	– 0.763
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	– 0.440
Cd	$Cd^2 + 2e^- \rightarrow Cd$	– 0.403
Pb	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	– 0.310
Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	– 0.280
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	– 0.250
Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	– 0.136
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	– 0.126
Fe	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	– 0.036
H_2	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(SHE)$	0
Cu	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+ 0.153
S	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$	+ 0.170
Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+ 0.337
I_2	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+ 0.534
Fe	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
Ag	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+ 0.799
Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+ 0.854
Br_2	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+ 1.066
O_2	$O_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+ 1.230
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1.330
Cl_2	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+ 1.359
Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+ 1.498
Mn	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^2 + 4H_2O$	+ 1.510
F_2	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+ 2.870

टिप्पणियाँ

अत्यधिक सक्रिय धातु लीथियम सबसे ऊपर और सर्वाधिक सक्रिय अधातु फ्लुओरीन सबसे नीचे रखे गये हैं। इसलिए हमें ज्ञात होता है कि लीथियम सबसे अधिक प्रबल अपचायक है और फ्लुओरीन सबसे अधिक ऑक्सीकारक है।

13.11.5 विद्युत-रासायनिक श्रेणी के अनुप्रयोग

(i) **यह रेडॉक्स अभिक्रिया की प्रागुक्ति करने में सहायता करती है।** एक दिया गया आयन अपने से नीचे वाली सभी धातुओं को उपचयित करेगा और एक दी गई धातु श्रेणी में अपने से ऊपर वाली धातुओं के आयनों को अपचयित करेगा।

उदाहरण 13.6: जिंक और लोहे के बीच उपापचय (रेडॉक्स) अभिक्रिया की प्रागुक्ति कीजिए। दिया है Zn^{2+} / Zn का E^0 है – 0.763 V और Fe^{2+} / Fe के लिए E^0 –0.44 V है।

Zn^{2+}/Zn का E^0 का मान Fe^{2+}/Fe के मान की अपेक्षा कम है। इसका अर्थ है कि Zn की अपचयन शक्ति Fe की अपेक्षा अधिक है या जिंक का ऑक्सीकरण Fe की अपेक्षा अधिक आसानी से होता है।

जिंक Fe^{2+} आयनों का अपचयन करेगा और उसका स्वयं का ऑक्सीकरण हो जाता है। Zn और Fe के बीच नीचे दी गई अभिक्रिया होगी

$$Zn + Fe^{2+} \longrightarrow Fe + Zn^{2+}$$

(ii) **यह गैल्वानिक सेल का emf परिकलन करने में सहायता करता है।**

सेल का E^0 हमेशा धनात्मक होना चाहिए। यदि सेल का E^0 का ऋणात्मक आता है तो इसका अर्थ है कि सेल कार्य नहीं कर सकता है और इलेक्ट्रोडों को परस्पर बदल देना चाहिए।

$$E^0_{\text{सेल}} = E^0_{\text{कैथोड}} - E^0_{\text{ऐनोड}}$$

उदाहरण 13.7: नीचे दिए गए सेल के लिए E^0 की प्रागुक्ति करें

$$Mg / Mg^{2+}(1M) \,||\, Ag^{+}(1M)/Ag$$

सारणी से

$$E^0_{\text{सेल}} = E^0_{\text{कैथोड}} - E^0_{\text{ऐनोड}}$$

$$E^0 Mg^{2+}/Mg = -2.365V \text{ और}$$

$$E^0 Ag+/Ag = 0.80V$$

$$E^0_{\text{सेल}} = 0.80 - (-2.365)V$$

$$= 0.80 + 2.365 = 3.165 \text{ V}$$

(iii) **यह उपापचय (रेडॉक्स) अभिक्रिया की संभावना की प्रागुक्ति करने में सहायक है।**

रेडॉक्स अभिक्रिया के लिए $E^0_{\text{सेल}}$ का परिकलन करके उसके होने की सम्भावना को जाना जा सकता है। रेडॉक्स अभिक्रिया को दो अर्ध-अभिक्रियाओं में बांटा जाता है; ऑक्सीकरण

अर्ध-अभिक्रिया ऐनोड और अपचयन अर्ध-अभिक्रिया कैथोड का कार्य करती है। $E^0_{\text{सेल}}$ का धनात्मक मान संकेत करता है कि रेडॉक्स अभिक्रिया संभव है।

उदाहरण 13.8: निम्नलिखित अभिक्रिया होने की सम्भावना है अथवा नहीं? प्रागुक्ति कीजिए।

$$Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s) \longrightarrow Cu(s) + 2\,Ag^{+}(aq)$$

दिया गया है, $E^0 Ag^+/Ag = 0.80$ V और $E^0\, Cu^{2+}/Cu = 0.34$ V

दी गई रेडॉक्स अभिक्रिया को दो अर्ध-अभिक्रियाओं के रूप में लिखा जा सकता है:

ऐनोड (उपचयन) अभिक्रिया $\quad 2Ag(s) \longrightarrow 2Ag^{+}(aq) + 2e^{-}$.

कैथोड (उपचयन) अभिक्रिया $\quad Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Cu(s)$

$$\begin{aligned} E^0_{\text{सेल}} &= E^0_{\text{कैथोड}} - E^0_{\text{ऐनोड}} \\ &= E^0\, Cu^{2+}/Cu - E^0 Ag^{+}/Ag \\ &= 0.34\text{ V} - 0.80\text{ V} \\ &= -0.46\text{V} \end{aligned}$$

$E^0_{\text{सेल}}$ का ऋणात्मक मान यह स्पष्ट करता है कि यह अभिक्रिया संभव नहीं है और सिल्वर Cu^{2+} आयन के विलयन से कॉपर को विस्थापित नहीं कर सकता है। बल्कि इसके विपरीत वाली अभिक्रिया संभव होगी।

(iv) **यह इसको ज्ञात करने में सहायक होता है कि क्या कोई धातु अम्ल से हाइड्रोजन निकालेगी।** कोई धातु जो विद्युत रासायनिक श्रेणी में हाइड्रोजन से ऊपर है अम्ल से हाइड्रोजन निकाल सकती है क्योंकि यह धातु हाइड्रोजन से अधिक उत्तम अपचायक है इसलिए धातुएँ जैसे जिंक, मैग्नीशियम, कैल्शियम इत्यादि हाइड्रोजन को HCl और H_2SO_4 से विस्थापित कर सकती हैं। लेकिन धातुएँ जैसे कॉपर, सिल्वर इत्यादि अम्लों से हाइड्रोजन को विस्थापित नहीं कर सकती हैं।

13.12 इलैक्ट्रोड विभव का नर्स्ट समीकरण

नर्स्ट समीकरण इलैक्ट्रोड विभव का वैद्युत अपघट्य के आयनों की सान्द्रता का संबंध बताता है। कोई भी इलैक्ट्रोड अभिक्रिया हमेशा अपचयन अभिक्रिया के रूप में लिखी जाती है। आइए, हम एक सामान्य धातु M के लिए उदाहरण लेते हैं।

$$M^{n+}(aq) + ne \longrightarrow M(s)$$

इलैक्ट्रोड विभव के लिए नर्स्ट समीकरण है:

$$E = E^0 - \frac{2.303\,RT}{nF} \log \frac{[M]}{[M^{n+}]} \qquad \text{(i)}$$

इसलिए $\quad E$ = इलैक्ट्रोड विभव

E^0 = मानक इलैक्ट्रोड विभव (अपचयन)

R = गैस स्थिरांक $J\,K^{-1}mol^{-1}$ में

T = केल्विन में तापमान

F = फैराडे स्थिरांक

n = इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में निहित इलेक्ट्रॉनों की संख्या

$[M^{n+}]$ = M^{n+} आयनों की मोलर सान्द्रता

$[M]$ = शुद्ध ठोस धातु की मात्रा, जो 1 ली जाती है।

इसलिए
$$E = E^0 - \frac{2.303\,RT}{nF} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

यदि हम समीकरण में (i) में, R,T और F के मानों को रख दें,

$$R = 8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

F = 96500 कूलम्ब

$$T = 298\ K$$

तो हमें मिलता है
$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]} \qquad \text{(ii)}$$

उदाहरण 13.9 : कॉपर इलेक्ट्रोड जिसमें अर्ध-सेल अभिक्रिया इस प्रकार है:

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

यहाँ $n = 2$ है
$$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34V$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

चूंकि $E^0_{Cu^{2+}/Cu}$ 0.34 V है, अत: समीकरण इस प्रकार होता है

$$= 0.34 - 0.0295 \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

उदाहरण 13.10 : 298 K पर निम्नलिखित अर्ध-सेल का अपचयन विभव परिकलित कीजिए।

$$Ag^+\ (0.1M) + e^- \longrightarrow Ag(s)$$

$$E^0 = 0.80\ V$$

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

$$= 0.80 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{0.1}$$

$$= 0.80 - 0.0591 \log 10$$

$$= 0.80 - 0.0591 = 0.741V$$

13.12.1 सेल emf के लिए नर्स्ट समीकरण

सामान्य सेल अभिक्रिया के लिए:

$$aA + bB \longrightarrow xX + yY$$

$$E_{\text{सेल}} = E^0_{\text{सेल}} - \frac{2.303\,RT}{nF} \log \frac{[X]^x[Y]^y}{[A]^a[B]^b}$$

इसलिए, सेल अभिक्रिया के लिए:

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

$$E_{\text{सेल}} = E^0_{\text{सेल}} - \frac{2.303\,RT}{nF} \log \frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

ध्यान दें: केवल आयन ही भिन्न के रूप में लिखे जाते हैं क्योंकि शुद्ध ठोस एवं द्रव की सान्द्रता 1 ली जाती है।

n का मान निकालने के लिए अभिक्रिया को दो अर्ध-अभिक्रियाओं में लिखते हैं:

ऐनोड (ऑक्सीकरण) अभिक्रिया

$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2e^-$$

कैथोड (अपचयन) अभिक्रिया

$$2\,Ag^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s)$$

इसे सेल के रूप में इस प्रकार दिखाया जाता है:

$$Ni\,|\,Ni^{2+}\,\|\,Ag^+\,|\,Ag$$

n का मान 2 है क्योंकि एनोड और कैथोड के बीच दो इलेक्ट्रॉनों का आवागमन होता है।

उदाहरण 13.11: 298 K पर निम्नलिखित सेल का EMF परिकलित कीजिए।

$$Ni(s)|Ni^{2+}\,(0.001M)\,\|\,Ag^+\,(0.1M)\,|\,Ag(s)$$

$$E^0_{Ni^{2+}|Ni} = 0.25V \qquad E^0_{Ag^+|Ag} = 0.80V$$

दिए गए मानों से हम पहले निम्नलिखित पाते हैं

$$E^0_{\text{सेल}} = E^0_{\text{कैथोड}} - E^0_{\text{ऐनोड}}$$

$$= 0.80 - (-0.25)\ V \ = 1.05V$$

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

$$= 1.05 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.001}{(0.1)^2}$$

$$= 1.05 - 0.0295 \log \frac{10^{-3}}{10^{-2}}$$

$$= 1.05 + 0.0295\ \log 10^{-1} = 1.0795\ V$$

13.12.2 सेल EMF और गिब्ज ऊर्जा

अपनी मानक अवस्था में सेल जो अधिकतम कार्य कर सकता है उसे इस प्रकार दिया जाता है:

$$W_{\text{अधिकतम}} = -n\,FE^0$$

ऋणात्मक चिह्न का यह महत्व है कि **सेल के द्वारा कार्य किया गया है।** चूंकि महत्त्वपूर्ण कार्य की वह अधिकतम मात्रा जो एक निकाय कर सकता है गिब्ज ऊर्जा में कमी के बराबर होता है,

इसलिए $$W_{\text{अधिकतम}} = \Delta G^0 = -nFE^0$$

यदि परिकलन ΔG^0 ऋणात्मक आता है, तब सेल अभिक्रिया स्वतः होती है अन्यथा नहीं।

उदाहरण 15.13: 298 K पर डेनियल सेल में होने वाली अभिक्रिया के लिए मानक गिब्ज ऊर्जा ΔG^0 का परिकलन कीजिए। $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

इस तापमान पर E^0 सेल 1.1V है। क्या अभिक्रिया स्वतः होती है? डेनियल सेल के लिए, $n = 2$ है।

हल:

$$\Delta G^0 = -\,nFE^0$$

$$\Delta G^0 = -2 \times 96500 \times 1.1$$

$$= -212{,}300 \text{ J} = -212.3\text{k J}$$

चूंकि ΔG^0 ऋणात्मक है, अतः सेल अभिक्रिया स्वतः होती है।

पाठगत प्रश्न 13.3

1. गैल्वानिक सेल और विद्युत अपघटनी सेल में अंतर कीजिए।
2. साल्ट ब्रिज क्या है? साल्ट ब्रिज का क्या कार्य है?
3. विद्युत-रासायनिक श्रेणी क्या है? इस श्रेणी के कोई दो अनुप्रयोग लिखिए।
4. विद्युत-रासायनिक श्रेणी के सापेक्ष में निम्नलिखित धातुओं को उस क्रम में व्यवस्थित कीजिए जिसमें कि अपने लवणों के विलयनों में से वे एक-दूसरे को विस्थापित कर दें।

   Al, Cu, Ge, Mg, Zn, Ag
5. इनमें किस प्रकार प्रक्रिया होती है स्वतः प्रवर्तित या अस्वतः प्रवर्तित

   (क) वैद्युत अपघटयी सेल (ख) गैल्वेनिक सेल
6. सिल्वर का परमाणु द्रव्यमान 1084 है। इसका रासायनिक क्या होगा?
7. गैल्वेनिक सेल में लवण सेतु का प्रयोग क्यों किया जाता है।
8. एक गैल्वेनकि सेल में निम्न अभिक्रिया होती है:

   $Fe\ (s) + CuSO_4\ (aq) \longrightarrow FeSO_4\ (aq) + Cu\ (s)$

   इस सेल का संकेतिक प्रस्तुतिकरण लिखें।

9. बताइए कि निम्न अभिक्रिया स्वतः होगी या नहीं।

$$Cu\,(s) + Zn^{2+}\,(aq) \longrightarrow Cu^{2+}\,(aq) + Zn\,(s)$$

दिया गया है

$$\dot{E}\; Cu^{2+}/Cu = +\,0.34\ V$$

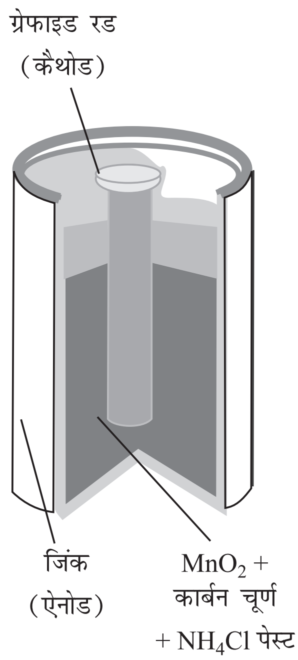
$$\dot{E}\; Zn^{2+}/Zn = -\,0.76\ V$$

13.13 बैटरीज और ईंधन सेल

सेल और बैटरीज (2 या अधिक सेलों के संयोजन) जो कि विभिन्न उद्देश्यों जैसे कि टार्च लाइटस, कैमराओं, घड़ियों, कारें और वाइको में उपयोग की जाती है। यह मूल रूप में तीन प्रकार की होती है जैसे कि शुष्क सेल या मूल सेल, स्टोरेज सेल या अनुपूरक सेल और ईधन सेल। मूल सेल वह होती है जिससे धारा प्राप्त करने पर रासायनिक क्षय होता है। अनुपूरक सेल वह होती है जो कि अन्युक्त होने के बाद विद्युत अपघटन में विद्युत प्रवाहित करने से बाद पुनः आवेशित की जा सकती है। ईधन सेलों में बाहर से सेल में निरंतर ऑक्सीकारक और अपचायक अभिकर्मक डालते हैं।

(i) शुष्क सेल (मूल सेल)

इस सेल का उपयोग साधारणतया टार्चों, ट्राजिस्टर, रेडियो, वहनीय संगीत यंत्रों व घड़ीयों आदि में होता है। इसे लैक्लांशे सेल के नाम भी जाना जाता है। इसमें जिंक का वर्तन होता है जो कि ऐनोड के रूप में भी कार्य करती है और कार्बन (ग्रेफाइट) छड़ जो कि कैथोड के रूप में कार्य करता है। ग्रेफाइट की छड़ के चारों ओर अमोनियम क्लोराइड और मैगनीज डाईआक्साइड का नम पेस्ट होता है जो कि विद्युत अपघटय के रूप में कार्य करता है (चित्र 13.10)। इलेक्ट्रोड अभिक्रिया अत्यन्त जटिल होती हैं लेकिन सरल तरीके से इन्हे इस प्रकार लिखा जा सकता है।



चित्र 13.10: शुष्क सेल

ऐनोडिक प्रक्रिया (ऑक्सीकरण): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

कैथोडिक प्रक्रिया (अपचयन):

$$2MnO_2(s) + NH_4^+(aq)^+\ e^- \rightarrow MnO(OH)(aq) + NH_3(g)$$

कैथोड पर बनने वाली अमोनिया ऐनोड पर उत्पन्न Zn^{2+} आयनो से संयुक्त होकर $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ संकुल आयन बनाती है। एक अकेली शुष्क सेल का विभव लगभग 1.5 V होता है। इसे केवल एक बार उपयोग किया जाता है और पुनः आवेशित नहीं किया जा सकता है।

(ii) लेड संचित बैटरीयाँ (अनुपूरक सेल)

लैड संचित बैटरीयों का उपयोग आटोमोबाइलों (कारों, बाइकों, ट्रकों, बसों, इत्यादि) और इनवर्टरों में होता है।

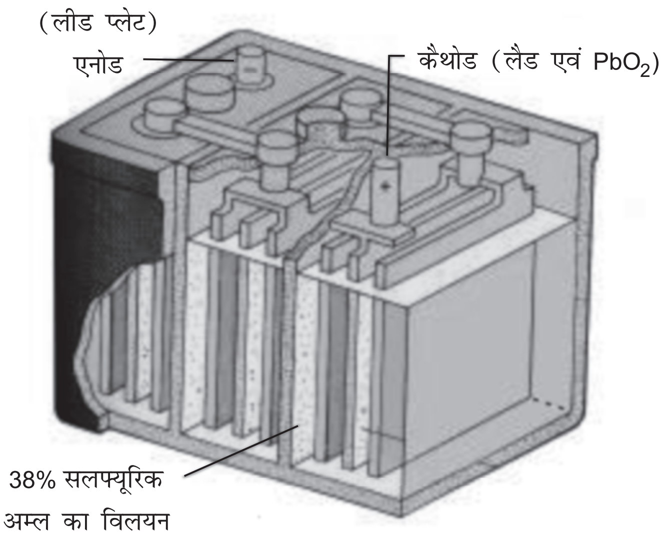
लेड संचित बैटरी में एनोड और कैथेड की प्लेटे एकान्तर होती है। एनोड लेड प्लेट और कैथोड लेड ऑक्साइड (PbO_2) भरी हुई लेड की जाली होती है। विद्युत अपघटन 38% या 3.7 M सल्फ्यूरिक अम्ल का जलीय विलयन होता है (चित्र 13.11 देखें) जब इसका उपयोग धारों को चलाने में होता है तो उन्मुक्त के समय इलेक्ट्रोडो पर अभिक्रिया होती है।

एनोडिक प्रक्रम (आक्सीकरण): $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

कैथोडिक प्रक्रम (अपचयन):

$$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l$$

कुल अभिक्रिया: $Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$



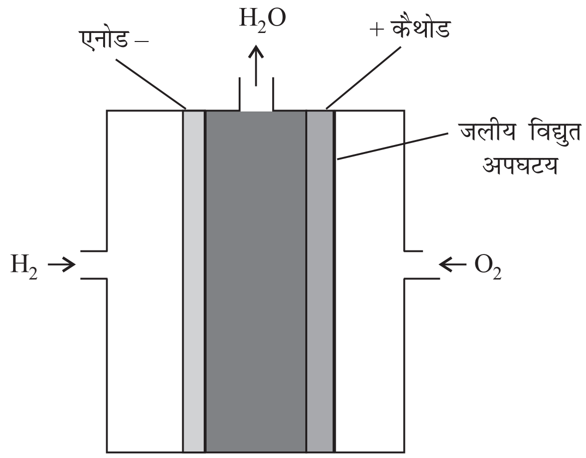
चित्र 13.11: लेड संचित बैटरी

इसमें धारा प्रवाहित करके पुनः आवेशित किया जा सकता है। अब यह विद्युत अपघटनी सेल की भाँति कार्य करती है और इलेक्ट्रोड अभिक्रियाएं विपरीत हो जाती है और प्रारम्भिक अभिकर्मक पुनः आवेशित हो जाते हैं। यह बैटरी लम्बे समय के लिए आवेशित की जा सकती है।

(iii) ईंधन सेल

अत्यधिक मात्रा में तापीय पावर संयत्रों से विद्युत उत्पन्न होती है जिसका उपयोग जीवाश्म ईंधन जैसे कि कोल या प्राकृतिक गैस के रूप में होता है। इनकी क्षमता बहुत कम

होती है लेकिन इन संयत्रों को ईंधन डालकर निरंतर चलाया जा सकता है गैल्वनिक सेल की क्षमता उच्च होती है। लेकिन केवल एक बार ही उपयोग करके छोड़ देते हैं। क्योंकि इनमें अभिकर्मकों को निरंतर नहीं डाल सकते हैं। ईंधन सेलों के दो लाभ हैं। इनमें क्षमता होती है और इनका उपयोग निरंतर किया जा सकता है अधिकांश ईंधन सेले ईंधन के जैसे कि हाइड्रोजन, मीथेन, मीथेनोल आदि अभिक्रियाओं पर आधारित होती हैं। जिन्हें निरंतर ईंधन सेलों में डाला जाता है। हाइड्रोजन के दहन में उपयोग होने वाली यह एक अत्यधिक सफल ईंधन सेल होती है। (चित्र 13.12).



चित्र 13.12 हाइड्रोजन ऑक्सीजन ईंधन सेल

इसमें उपयोग होने वाले इलेक्ट्रोड उत्प्रेरक (Pt या Pd का सूक्ष्म चूर्ण) सहित कार्बन छिद्रितसे बने हुए होते हैं। KOH के जलीय विलयन को विद्युत अपघटनी के रूप में उपयोग किया जाता है। हाइड्रोजन गैस को एनोड और ऑक्सीजन गैस कैथोड के चारों ओर बुलबुले के रूप में होती है। इलेक्ट्रोड प्रक्रम है

एनोडिक प्रक्रम (आक्सीकरण): $2H_2(g) + 4OH^-(aq) \rightarrow 4H_2O + 4e^-$

कैथेडिक प्रक्रम (अपचयन): $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$

कुल प्रक्रम: $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$

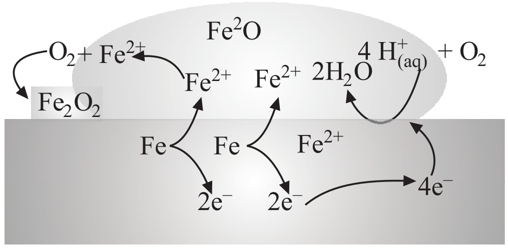
इस सेल का विभव 0.9V होता है। इसका उपयोग अपोलो आकास कार्यक्रम में शक्ति स्त्रोत के रूप में होता है और उत्पन्न पानी एयरक्राफ्ट क्रु के लिए पीने में पयोग होता है।

13.14 संक्षारण

वातावरण में उद्भाषित करने के कारण धातुओं का अदिकविन्यास होता है इस प्रक्रम को संक्षारण कहते हैं। धातुओं के पृष्ठ धीरे-धीरे आक्साइडो, क्षारीय कार्बोनेटों और अन्य लवणों की परत बन जाती है। लोहे पर जंग लगना और सिल्वर की वस्तुओं की चमक

फीकी पड़ना संक्षारण के उदाहरण हैं। संक्षारण के कारण बहुत अधिक पदार्थों की हानि होती है इसके फलस्वरूप भवनों, पानी के जहाजों, पुलों और मशीनों आदि का नुकसान होता है।

संक्षारण एक विद्युत रासायनिक प्रक्रम है जिसमें धातुओं का एनोड पर आक्सीकरण होकर उनके आयन बनते हैं और कैथोडिक प्रक्रम में इलेक्ट्रॉन प्रयोग किए जाते हैं। यद्यपि जंग लगना एक जटिल प्रक्रम है लेकिन निम्नलिखित अभिक्रियाएँ होती हैं। एक जगह पर लोहा का पृष्ठ एनोड की तरह काम करता है और आक्सीकरण हो जाता है।



ऑक्सीकरण $Fe\ (s) \rightarrow Fe^{2+}\ (aq) + 2e^-$

अपचयन $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O\ (l)$

ऑक्सीकरण $2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g) – Fe_2O_3(s) + 4H^+(aq)$

चित्र 13.13: लोहे पर जंग लगना

ऐनोडिक प्रक्रम: $2Fe(s) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 4e^- \qquad E° = –0.44V$

निकलने वाले इलेक्ट्रॉन धातु से गुजर कर दूसरी जगह चले जाते हैं जो कि कैथोड की भाँति कार्य करता है। यहाँ पर ऑक्सीजन का अपचयन H^+ आयन की उपस्थिति में होता है।

कैथोडिक प्रक्रम: $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E° = +1.23\ V$

कुल प्रक्रम

$$2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O \quad E^\circ_{cell} = 1.6$$

E°_{cell} का धनात्मक चिन्ह दर्शाता है कि अभिक्रिया स्वेच्छानुरूपित होती है यहां पर बनने वाले Fe^{2+} वायुमण्डलीय ऑक्सीजन के द्वारा Fe^{3+} आयनों में पुन: ऑक्सीकृत जंग (रस्ट) बना लेते हैं।

$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4H_2O(l) \rightarrow 2Fe_2O_3(s) + 8H^+(aq)$$
$$Fe_2O_3(s) + xH_2O(l) \rightarrow Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s)$$

यहाँ पर बनने वाले H^+ आयन आयरन (लोहे) के पुन: ऑक्सीकरण में सहायक होते हैं।

टिप्पणियाँ

जंग के लिए ऑक्सीजन और पानी के संयुक्त प्रभाव की आवश्यकता होती है। इसके वेग CO_2 या SO_2 (अम्लीय दशा में) द्वारात्वरित और क्षारों द्वारा कम हो जाता है। यह देखा गया है कि पूर्णतया संमागी आयरन पर जंग नहीं लगता है।

संक्षारण से सुरक्षा

धात्विक वस्तुओं को संक्षारण से सुरक्षा के लिए दो सामान्य विधियां होती है।

(a) ऐनोडिक प्रक्रम को रोकने के लिए सुरक्षात्मक परत लगाई जाती है

(b) कैथोडिक सुरक्षा

(a) सुरक्षात्मक परत का प्रयोग करके

संक्षारण को रोकने या सीमित करने के लिए बहुत से पदार्थों की परत का प्रयोग किया जाता है।

(i) मशीनरी, औजारों और ऑटोमोवाइल इंजिन के भागों पर ग्रीस या तेल की पतली परत चढ़ाई जाती है।

(ii) संक्षारण रोकने के लिए धात्विक दरवाजों खिड़िकियों, कुलरों को उचित पेन्ट से पेन्टकृत कर दिया जाता है।

(iii) आटोमोबाइल उद्योग में वाहनों की चैसिसि को फॉस्फोरिक अम्ल द्वारा पेन्ट कर दिया जाता है जो कि आयरन से अभिक्रिया करके अविलेय आयरन (III) फास्फेट की परत बना देता है।

(iv) आयरन के बर्तन टीन प्लेटड चादरों से बनाए जाते हैं। टिन आयरन की अपेक्षा कम क्रियाशील होती है और सुरक्षात्मक परत बनाती है। यदि टिन की परत टूट जाती है तो जंग (रस्टिंग) शुरू हो जाती है क्योंकि टिन की अपेक्षा आयरन अधिक विद्युत धनात्मक होता है ($E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44V$ और $E^{\circ}_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14V$) एक दूसरे और वातावरण के सम्पर्क में आने पर आयरन एनोड और टिन कैथोड हो जाता है और जंग लगना शुरू हो जाता है।

(b) कैथोडिक सुरक्षा

कम इलेक्ट्रोड विभव वाले अधिक क्रियाशील या अधिक धनात्मक वाले धातु की परत चढ़ाके धातु की कैथेडिक सुरक्षा करते हैं।

(i) यशदलेपन

गलित जिंक में डुबोकर या विद्युत अपघटन का प्रयोग करके आयरन की चादरों या अन्य वस्तुओं पर जिंक की परत चढ़ाई जाती है। ZnO की मजबुत परत बनने कारण जिंक की परत यदि जिंक की परत टूट भी जाती है तो भी संक्षारण से सुरक्षा करती है। जिंक आयरन की अपेक्षा अधिक विद्युत धनात्मक के कारण जिंक एनोड और आयरन

($E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76$ V; $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44$ V) कैथोड की तरह कार्य करेंगें, यह सेल अभिक्रिया होती है

$$Zn(s) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Fe(s)$$

यदि वायुमण्डलीय ऑक्सीकरण के कारण Fe^{2+} बनता भी है तो भी जिंक की कीमत पर यह वापिस आयरन में अपचयत हो जाता है। इसलिए जिंक की परत उत्सर्ग एनोड बन जाती है।

(ii) क्रोमियम प्लेटिंग (विद्युत प्लेटिंग) केवल सजावटी ही नहीं है लेकिन आयरन को जंग लगने से बचाती है। जिंक जैसे क्रोमियम भी आयरन की अपेक्षा अधिक विद्युत धनात्मक होता है ($E^{\circ}_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74$ V; $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44$ V) क्रोमियम स्वयं वायुमण्डलीय आक्सीजन से प्रभावित नहीं होता है यदि यह परत टूट भी जाए तो भी इसकी परत आयरन को सुरक्षा देती है, क्रोमियम एनोड और आयरन कैथोड बन जाते हैं और निम्नलिखित अभिक्रिया होती हैं।

$$2Cr(s) + 3Fe^{2+}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3Fe(s)$$

(iii) कैथेडिक सुरक्षा परत चढ़ाने की बजाय आकर्षण से कि जा सकती है। अधिक क्रियाशील धातु पानी के जहाजों, पानी की पाइपों, आयरन टैंकों, आदि को सुरक्षा देता है। इनकी संक्षारण से सुरक्षा प्राय: मैग्नीशियम से सीधे या तार के द्वारा जोड़ दिया जाता है। मैग्नीशियम आयरन की अपेक्षा अधिक क्रियाशील होता है ($E^{\circ}_{Mg^{2+}/Mg} = -2.36V$; $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44V$) और उत्सर्ग एनोड बन जाता है। बनने वाली सेल में निम्नलिखित अभिक्रिया होती है।

$$Mg(s) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Mg^{2+}(a) + Fe(s)$$

पाठगत प्रश्न 13.4

1. लोहे के संचारण की क्रिया विधि में प्रमुक्त रासायनिक समीकरण को लिखें।
2. निम्न सेलों में प्रयुक्त रासायनिक समीकरण को लिखें।

   (i) मूल सेल (ii) लेड संचित बैटरी (iii) फ्यूल सेल

आपने क्या सीखा

- ऑक्सीकरण वह प्रक्रम है जिसमें कोई परमाणु या आयन इलेक्ट्रॉनों को खोता है।
- अपचयन वह प्रक्रम है जिसमें कोई परमाणु या आयन इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करता है।
- वे परमाणु या आयन जिनका ऑक्सीकरण होता है अपचायक कारक होते हैं और वे परमाणु या आयन जिनका अपचयन होता है ऑक्सीकारक होते है।

- किसी यौगिक में किसी तत्व की ऑक्सीकरण संख्या ऑक्सीकरण की वह अवस्था होती है जो कि एक निश्चित नियमों के द्वारा परिकलित की जाती है। यह इस धारणा पर आधारित है कि सहसंयोजी आबंधों में इलेक्ट्रॉन अधिक विद्युतऋणी तत्व से अधिक संबंधित होते हैं।
- तात्विक रूप में एक परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या शून्य के रूप में होती है। अन्यथा संख्या को हमेशा धनात्मक या ऋणात्मक चिह्न के साथ लिखा जाता है।
- एक पदार्थ यदि गलित अवस्था या जलीय विलयन में धारा को प्रवाहित करता है तो विद्युत अपघट्य कहलाता है। और यदि विद्युत धारा को प्रभावित नहीं करता है तो इसे अनअपघट्य कहते हैं।
- विद्युत अपघट्य में आयन आवेश को एक बिन्दु से दूसरे बिन्दु तक वहन करते हैं। विद्युत की चालकता ओम के नियम का पालन करती है।
- प्रतिरोध और प्रतिरोधी के विपरीत को क्रमशः चालकत्व और चालकता कहते हैं।
- विलयन का तनुकरण करने पर, इसकी चालकता कम होती है जबक मोलर चालकता में वृद्धि होती है।
- विद्युत अपघटन एक प्रक्रम है जिसमें कि विद्युत ऊर्जा का विद्युत अपघट्य को अपघटित करने में उपयोग होता है।
- अपनी अर्ध-सेलों में ऑक्सीकरण या अपचयन होने के कारण विद्युत रासायनिक या गैल्वानिक सेल विद्युत उत्पन्न करते हैं।
- गैल्वानिक सेल को सांकेतिक रूप में व्यक्त किया जा सकता है जैसे–ऐनोड | विद्युत अपघट्य | | विद्युत अपघट्य | कैथोड |
- सेल का emf एक खुले परिपथ में दो इलैक्ट्रोडों के बीच का विभवांतर होता है।
- जब एक धातु को उसके अपने लवण के विलयन में डुबोया जाता है तो धातु विलयन के सापेक्ष में धातु के विभव को इलैक्ट्रोड विभव कहते हैं। विभव को संदर्भ इलैक्ट्रोड जिसे मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड कहते हैं, के सापेक्ष मापते हैं।
- विद्युत-रासायनिक श्रेणी इलेक्ट्रोड विभव को उनके बढ़ते क्रम में व्यवस्थित करती है।
- सेल का emf इलैक्ट्रोड विभव (अपचयन) से इस प्रकार संबंधित होता है

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

- नर्स्ट समीकरण निम्नलिखित रूप में है

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[\text{अपचयन}]}{[\text{आक्सीकरण}]}$$

- मानक गिब्ज ऊर्जा ΔG^0 सेल के मानक emf से ऐसे सम्बंधित होती है

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

पाठांत प्रश्न

1. उन तत्वों की ऑक्सीकरण संख्या को परिकलित कीजिए जो मोटे अक्षरों में हैं:

   $[\mathbf{Cr}(H_2O)_6]^{3+}$, $[\mathbf{Fe}\,(CN)_6]^{3-}$, $H\mathbf{C}O_3^-$, $\mathbf{Pb}_3O_4$

2. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को ऑक्सीकरण संख्या विधि द्वारा संतुलित कीजिए।

   (a) $Fe_2O_3 + C \longrightarrow Fe + CO$

   (b) $C_6H_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

3. निम्नलिखित समीकरणों को आयन-इलेक्ट्रॉन विधि से संतुलित कीजिए:

   (i) $Zn + HNO_3 \longrightarrow Zn\,(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$

   (ii) $ClO_3^- + Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2 + Cl^-$ (अम्लीय माध्यम में)

   (iii) $Fe(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow Fe(OH)_3 + H_2O$ (क्षारीय माध्यम में)

4. निम्नलिखित को परिभाषित कीजिए और उनके मात्रक दीजिए:

   (i) चालकता (ii) मोलर चालकता

5. एक आलेख खींचिए जिसमें दुर्बल वैद्युत अपघट्यों और प्रबल वैद्युत अपघट्यों की सांद्रता के साथ मोलर चालकता के परिवर्तन को प्रकट किया गया हो।

6. तनुकरण पर वैद्युत अपघट्य की मोलर चालकता बढ़ती है जबकि चालकता घटती है, व्याख्या कीजिए।

7. एक चालकत्व सेल, जिसमें 25° C पर 7.5×10^{-3} M KCl विलयन लिया गया है, का मापित प्रतिरोध 1005 ओम है। विलयन की (क) चालकता और (ख) मोलर चालकता परिकलित कीजिए। दिया है – सेल स्थिरांक = $1.25\ cm^{-1}$

8. 0.05 M वाले विलयन के एक वैद्युत अपघट्य की 298 K पर चालकता $0.0025\ cm^{-1}$ है। इसकी मोलर चालकता परिकलित कीजिए।

9. मानक इलैक्ट्रोड विभव पद की व्याख्या कीजिए। प्रयोग द्वारा इसे किस प्रकार निर्धारित किया जाता है?

10. उस सेल का चित्र बनाइए जिसकी निम्नलिखित सेल अभिक्रिया है

$$Zn(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

11. सेल के लिए

$$Mg\,|\,Mg^{2+}\,||\,Zn^{2+}\,|\,Zn$$

   (i) सेल का चित्र बनाइए।

   (ii) ऐनोड तथा कैथोड को पहचानिए।

   (iii) सेल अभिक्रिया लिखिए।

   (iv) सेल के लिए नर्स्ट समीकरण लिखिए।

   (v) सारणी 15.2 में दिए गए आंकड़ों के उपयोग से E^0 परिकलित कीजिए।

12. साल्ट ब्रिज के कार्य क्या हैं?

13. वैद्युत-रासायनिक श्रेणी का उपयोग कर बताइए कि क्या निम्नलिखित अभिक्रिया होने की संभावना है अथवा नहीं?

$$Ni(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cu(s) + Ni^{2+}(aq)$$

14. वैद्युत-रासायनिक श्रेणी के उपयोग से व्याख्या कीजिए कि क्या कोई अभिक्रिया होगी जबकि

    (i) गर्म Cu पर भाप गुजारी जाए।

    (ii) टिन को हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में डुबाया जाए।

15. निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए ΔG^0 परिकलित कीजिए:

    $2Al(s) + 3Sn^{4+}(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 2Sn^{2+}(aq)$

16. सेल का emf परिकलित कीजिए

    $Cr \mid Cr^{3+}\ (0.1M) \parallel Fe^{2+}\ (0.1M) \mid Fe$

17. 298 K पर दी गई सेल अभिक्रिया का emf परिकलित कीजिए

$$Sn^{4+}\ (1.5M) + Zn(s) \longrightarrow Sn^{2+}(0.5M) + Zn^{2+}\ (2M)$$

18. $CuSO_4$ का नीला रंग उड़ जाता है जब उसमें एक जिंक की छड़ को डुबोया जाता है। व्याख्या कीजिए।

19. ऑक्सीकरण अपचयन के बिना क्यों नहीं होता?

20. यह जानते हुए कि,

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu\ ; \qquad E^0 = 0.34V$$

$$2Ag^{+} + 2e \longrightarrow 2Ag\ ; \qquad E^0 = +\ 0.80V$$

कारण बताइए कि क्या 1M सिल्वर नाइट्रेट विलयन को तांबे के पात्र में रखा जा सकता है अथवा 1M कॉपर सल्फेट विलयन को चांदी के पात्र में रखा जा सकता है।

पाठगत प्रश्नों के उत्तर

13.1

1. ऑक्सीकरण संख्या

   $-4, -3, +3, +2, +7, +5, 0, +5$

2. ऑक्सीकरण में ऑक्सीकरण संख्या बढ़ती है।

   अपचयन में ऑक्सीकरण संख्या घटती है।

3. ऑक्सीकारक HNO_3

   अपचायक H_2S

4. $I^{-}(aq) \longrightarrow I_2(s)$

(i) ऑक्सीकरण

$$\underset{+3}{Fe^{3+}}(aq) \longrightarrow \underset{+2}{Fe^{2+}}(aq) \quad \text{(अपचयन)}$$

(ii) अपचयन

$$Mg + Cl_2 \longrightarrow \underset{+2}{Mg}\ \underset{-1}{Cl_2}$$

ऑक्सीकरण

(iii) $I_2 \longrightarrow HIO_3$ उपचयन (ऑक्सीकरण)

$HNO_3 \longrightarrow NO_2$ अपचयन

5. ऑक्सीकरण

$$\underset{+2}{3CuO} + \underset{-3}{2NH_3} \longrightarrow \underset{0}{3Cu} + \underset{0}{N_2} + 3H_2O$$

अपचयन

(ii) ऑक्सीकरण

$$\underset{+4}{MnO_2} + 4HCl^{-1} \longrightarrow \underset{+2}{MnCl_2^{0}} + Cl_2 + 2H_2O$$

उपचयन

6. $Bi \longrightarrow Bi^{3+} + 3e^{-}$

(i) $NO_3^{-} + 2H^{+} + e^{-} \longrightarrow NO_2 + H_2O] \times 3$

$Bi + 3NO_3^{-} + 6H^{+} \longrightarrow Bi^{3+} + 3NO_2 + 3H_2O$

(ii) $MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^{-}\ ] \times 5$

$MnO_4^{-} + 5Fe^{2+} + 8H^{+} \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

(iii) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^{-}] \times 6$$

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

(iv) $Al + 4\,OH^{-} \longrightarrow [Al(OH)_4^{-}] \times 8$

$$NO_3^{-} + 6H_2O + 8e^{-} \longrightarrow NH_3 + 9\,OH^{-}] \times 3$$

$$8Al + 3NO_3^{-} + 18H_2O + 5OH^{-} \longrightarrow 8Al(OH)_4^{-} + NH_3$$

13.2

1. वैद्युत अपघट्य विलयन में आयन देते हैं और ये आयन इलैक्ट्रोडों की ओर अर्थात् धनायन कैथोड की तरफ तथा ऋणायन एनोड की तरफ गति कर उसे विद्युत चालन कर देते हैं।
2. एक सेल जिसमें दोनों इलेक्ट्रोड 1cm की दूरी पर तथा जिनमें प्रत्येक का पृष्ठ क्षेत्रफल $1cm^2$ हो, में रखे विलयन की चालकता को विशिष्ट चालकता कहते हैं।
3. किसी विद्युत अपघट्य के एक तुल्यांक द्वारा बनाए गए सभी आयनों की चालकता को उसकी तुल्यांकी चालकता कहते हैं।
4. वैद्युत अपघट्य का स्वभाव (प्रबल अथवा दुर्बल), इसके आयनों की संयोजकता, आयनों की गति, सान्द्रता और तापमान।
5. चित्र 15.2. देखिए।
6. $\lambda_m^{\infty}\ Al_2(SO_4)_3 = 2\lambda_m^{\infty}\ Al^{3+} + 3\lambda_m^{\infty}\ SO_4^{2-}$

13.3

1. वैद्युत अपघट्य सेल में विद्युत ऊर्जा का उपयोग अपापचय अभिक्रिया को करने में होता है जबकि एक वैद्युत रासायनिक सेल में उपापचय अभिक्रिया का उपयोग विद्युत ऊर्जा के निर्माण के लिए होता है।
2. 15.6.2 भाग देखिए
3. 15.8 भाग देखिए
4. $Mg > Al > Zn > Fe > Cu > Ag.$
5. (क) अस्वत: प्रवर्तित

   (ख) स्वत: प्रवर्तित
6. 1.12×10^{-3} g/C
7. खण्ड 123.8.2 देखें।

टिप्पणियाँ

8. $Fe(s) | FeSO_4 (aq) || CuSO_4 (aq) | Cu (s)$

9. स्वत: होगी क्योंकि

   $E^0 = -1.10$ V है।

13.4

1. $2Fe(s) + O_2 + 4H^+ (aq) \longrightarrow 2Fe^{2+} (aq) + 2H_2O.$

2. (i) $2 MnO_2 (s) NH_4^+(aq) + e^- \longrightarrow MnO(OH) (aq) + NH_3(g)$

   (ii) $Pb(s) + PbO_2 (s) + 2H_2bO_4 (aq) \longrightarrow 2PbSO_4 (s) + 2H_2O (l)$

   (iii) $2H_2 (g) + O_2 (g) \longrightarrow 2H_2O (l)$