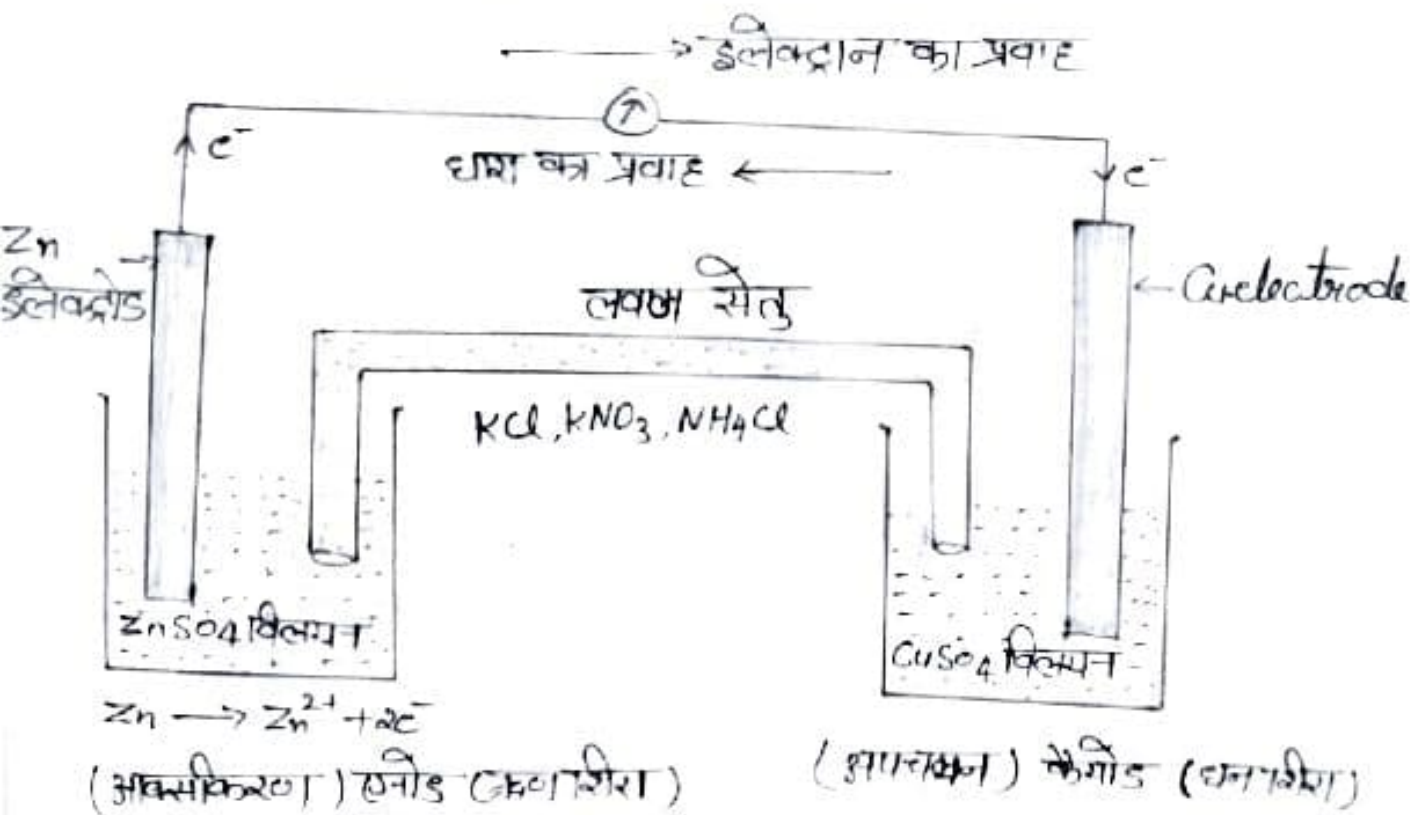


विद्युत रसायन - रसायन विज्ञान की वह शाखा जिसके अन्तर्गत विद्युत एवं रासायनिक ऊर्जा में परस्पर परिवर्तन का अध्ययन किया जाता है विद्युत रसायन कहलाता है।

विद्युत रासायनिक सेल - विद्युत रासायनिक सेल एक ऐसी व्यवस्था है जिसके द्वारा रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है। इस प्रकार के सेल का विद्युत माहक बल सेल में हो रही रासायनिक अभिक्रियाओं की तीव्रता के समानुपाती होता है।

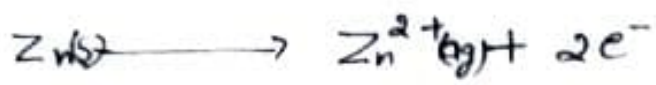
डेनियल सेल - इसे गैल्वेनिक या वोल्टेइक सेल भी कहते हैं।

संरचना - डेनियल सेल की संरचना को निम्न चित्र में दिखाया गया है।

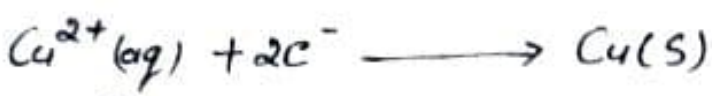


क्रिया विधि -

आक्सीकरण अर्ध सेल विभव (एनोड पर)



अपचयन अर्ध सेल विभव (कैथोड)



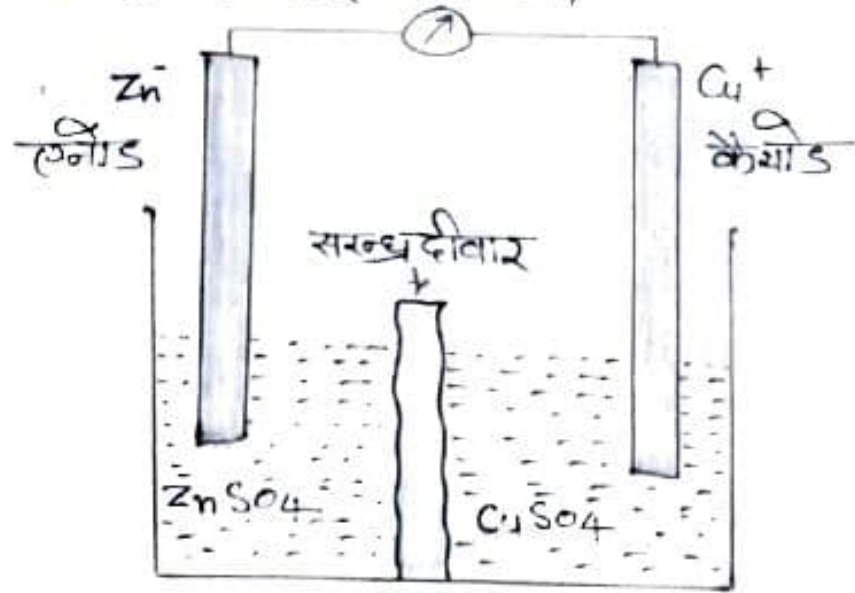
पूर्ण सेल



Note 1) लवण सेतु KCl, KNO_3, NH_4Cl का बना होता है जो सेल की उदासीनता को बनाए रखता है जिसमें आयनों का परागमन होता रहता है।

(2) डेनियल सेल में धारा की दिशा Cu से Zn व इलेक्ट्रान की दिशा Zn से Cu की ओर होती है।

(3) सा-इता सेल - सांद्रता सेल एक ऐसी युक्ति है जिसमें एक ही घात में भिन्न-भिन्न अपघटकों को अरन्ध दीवार से पृथक कर देते हैं।

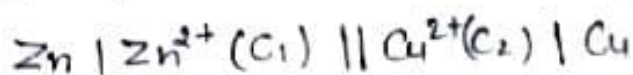


सा-इता सेल

गैल्वेनिक सेल का निरूपण -

- (1) लुनीड || कैथोड (लवण सेतु या सख्ख दीवार)
- (2) लुनीड | कैथोड (सीधे सम्पर्क में)

डेनियल सेल को निम्न प्रकार निरूपित कर सकते हैं

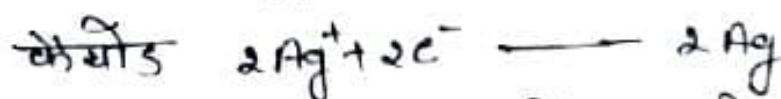
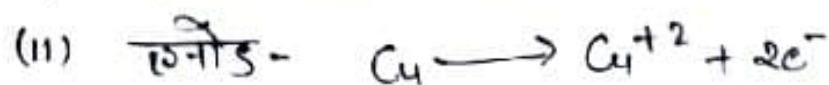


प्रश्न - $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{Ag}$ सेल अभिक्रिया में

- (i) कौन सा इलेक्ट्रोड ऋणावेशित होगा ?
- (ii) इलेक्ट्रोड अभिक्रिया क्या होगी ?
- (iii) धारा प्रवाह क्या होगा

हल - $\text{Cu} | \text{Cu}^{+2} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

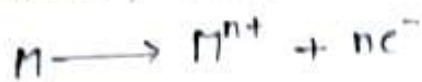
(i) Cu ऋणावेशित होगा



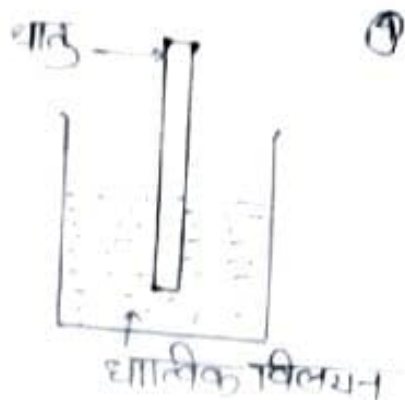
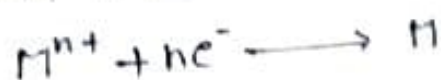
(iii) धारा प्रवाह प्रवाह Ag से Cu की ओर

इलेक्ट्रोड विभव - जब धातु की पत्ती को स्वयं इसी की आयन युक्त विलयन में रखा जाता है तो धातु की पत्ती विलयन के सापेक्ष धनावेशित या ऋणावेशित हो जाती है। तथा विलयन में विपरीत आवेश आ जाता है। इस प्रकार धातु की पत्ती तथा इसके विलयन के मध्य एक विभव उत्पन्न हो जाता है जिसे इलेक्ट्रोड विभव कहा जाता है।

आक्सीकरण विभव



अपचयन विभव



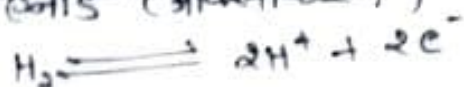
मानक इलेक्ट्रोड विभव - यदि अर्धसेल अभिक्रिया में प्रयुक्त सभी साधनों की सांद्रता इकाई तापमान 298 K तथा दाब एक वायुमण्डलीय हो तो इलेक्ट्रोड विभव मानक इलेक्ट्रोड विभव कहलाता है।

इलेक्ट्रोड विभव का मापन - किसी सेल में अर्धसेल विभव की जगह नहीं की जा सकती इसके लिए सेल में दूसरा इलेक्ट्रोड शून्य विभव वाला जोड़ा जाता है जिसे SHE कहते हैं। इलेक्ट्रोड विभव का मापन करने के लिए प्रयुक्त शून्य विभव वाले इलेक्ट्रोड को SHE (मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड) कहते हैं।

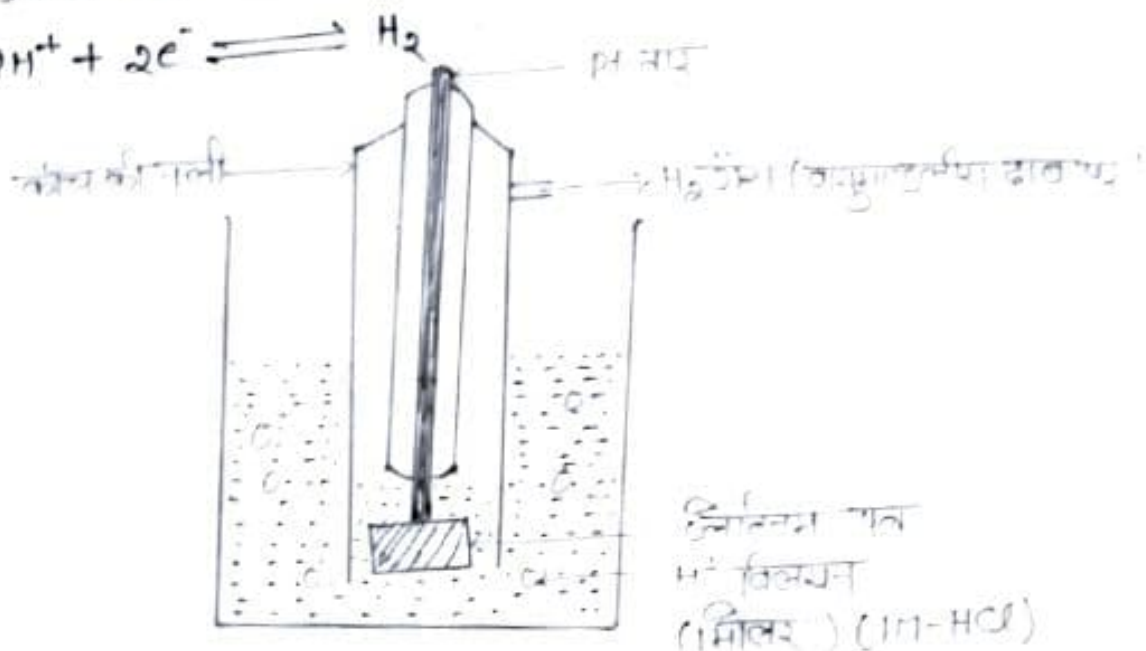
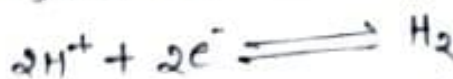
SHE की संरचना - एक मोलर सांद्रता के HCl विलयन को एक पात्र में लेते हैं। इस प्लैटिनम (Pt) के तार के एक छिरे पर (Pt) धातु की छोटी क्लैट को बुझाया में लेकर तार कांच की नली में सील करके पात्र में लिए गए HCl के एक मोल विलयन में डुबाते हैं कांच की नली में एक वायुमण्डलीय दाब प्रावश्यकता अनुसार H_2 गैस प्रवाहित एवं उत्सर्जित की जा सकती है।

क्रियाविधि :- यह एनोड व कैथोड व कैथोड दोनों के समान व्यवहार प्रदर्शित कर सकता है इसके सेल अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है।

एनोड (ऑक्सीकरण)

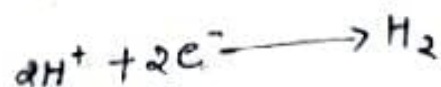
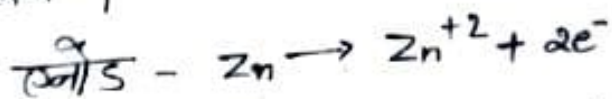


कैथोड (अपचयन)



मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड

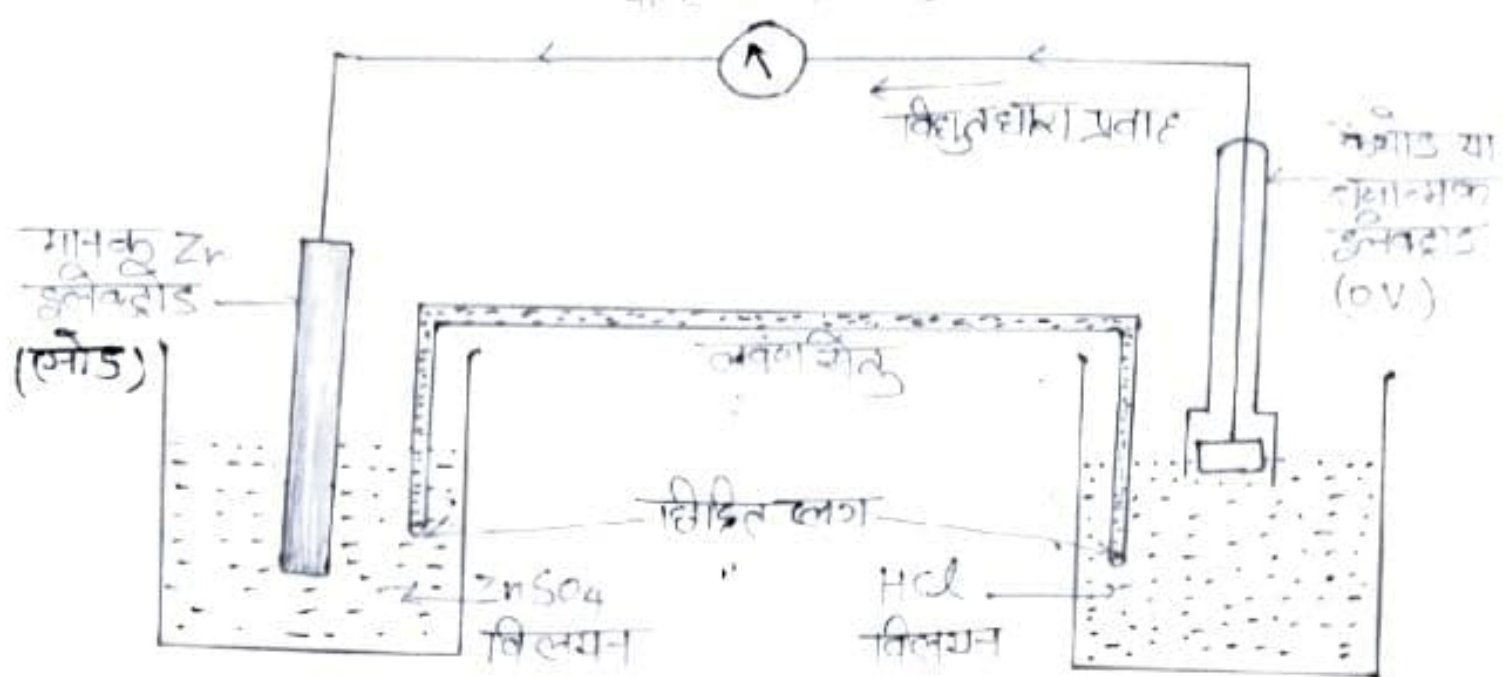
Zn (ऑक्सीकृत होने वाले इलेक्ट्रोड) के विभव का मापन -
 दीये गये इलेक्ट्रोड हाइड्रोजन के मापन ऑक्सीकृत होते हैं
 Zn से इलेक्ट्रॉन अव्यर्जित होकर H इलेक्ट्रोड की ओर
 प्रवाहित होंगे। H इलेक्ट्रोड में H^+ आयन उन्हें ग्रहण
 कर लेंगे।



$$E_{cell} = E_c - E_a$$

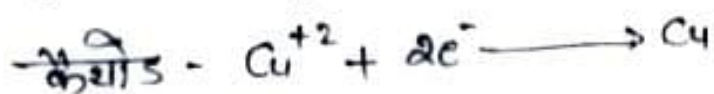
$$E_{cell} = 0 - 0.76$$

$$E_{cell} = -0.76 V$$



Zn इलेक्ट्रोड के मानक विभव का मापन

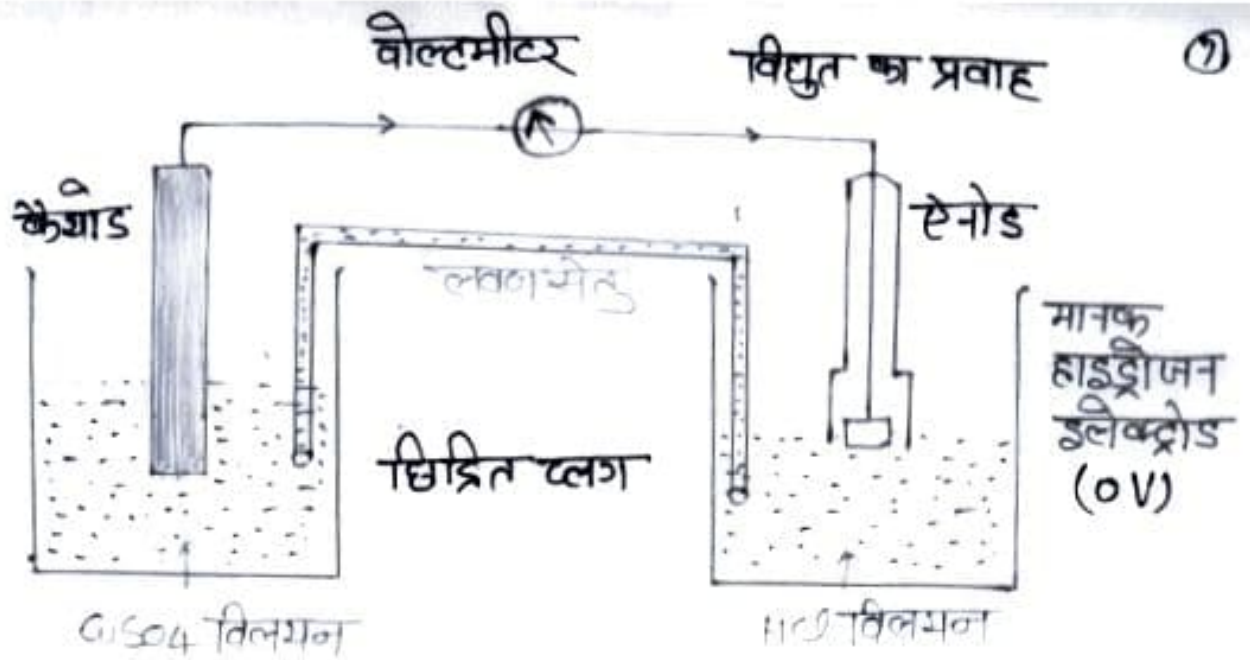
Cu (अपचायित होने वाले इलेक्ट्रोड) के विभव का मापन
 यदि दिया गया इलेक्ट्रोड हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के सापेक्ष अपचायित होता है तो इलेक्ट्रॉन हाइड्रोजन अर्ध सेल से उत्सर्जित होकर अपचायित होने वाले अर्ध सेल की दिशा में प्रवाहित होते हैं।



$$E_{cell} = E_c - E_A$$

$$E_{cell} = +0.34V$$

अपचायित होने वाले इलेक्ट्रोड के लिए, हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड एनोड एवं अपचायित होने वाले इलेक्ट्रोड कैथोड का कार्य करते हैं।



कापर इलेक्ट्रोड के मानक इलेक्ट्रोड विभव का मापन

विद्युत रासायनिक सेल की समस्याएँ -

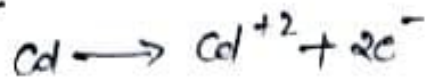
- ① ताप परिवर्तन से इनका विभव स्थिर नहीं रह पाता ।
- ② इनकी सेल अभिक्रियाएँ अनुक्रमणीय होती हैं ।
- ③ इनके ताप गुणांक का मान माघिक होता है ।

विद्युत वाहक बल का मापन -

मानक वेस्टन सेल: यह H सापेक्षता का सेल है जिसमें Cd व Hg के इलेक्ट्रोड $CdSO_4$ व Hg_2SO_4 के विलयन में डूबे रहते हैं तथा शेष भाग में $CdSO_4$ का संतृप्त विलयन भरा होता है तथा Hg_2SO_4 के ऊपर $12.50\% \frac{2}{3} H_2O$ का विलयन भरा होता है।

क्रिया-विधि - इस सेल में Cd धातु का ऑक्सीकरण व विलयन के $2Hg^+$ आयनों का अपचयन होता है।

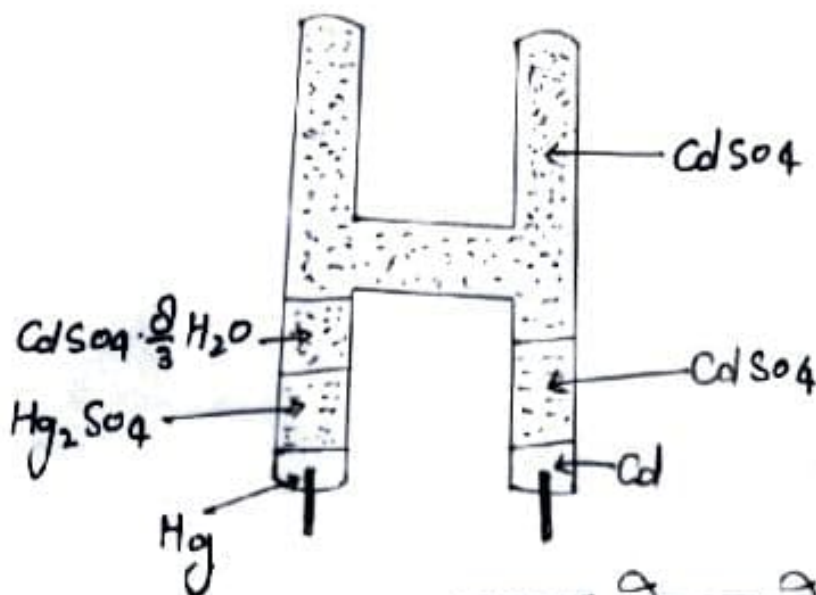
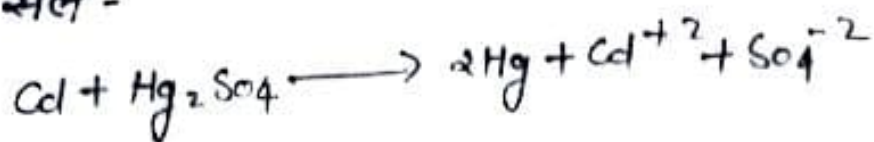
अनोड -



कैथोड -

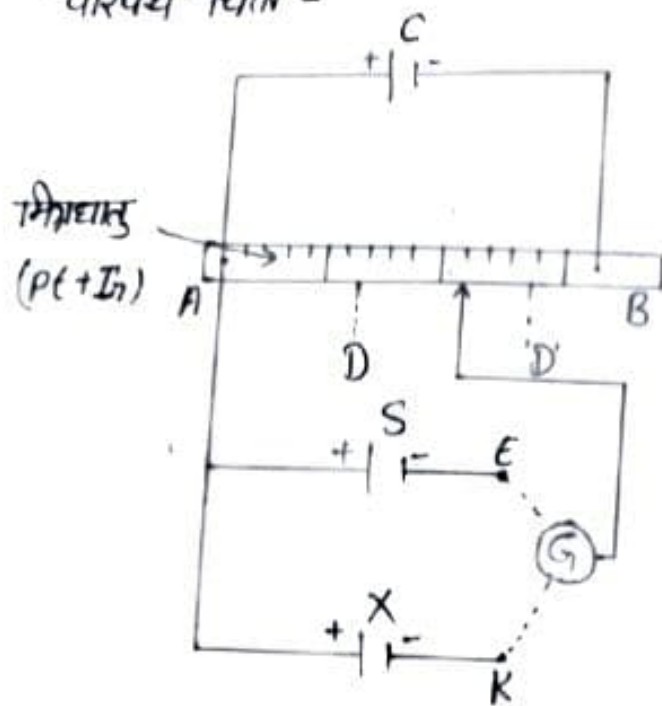


पूर्ण सेल -



मानक वेस्टन सेल

(3)
विभवमापी की सहायता से सेल के विद्युत वाहक बल का मापन
परिपथ चित्र -



C = मानक वेस्टन सेल
S = अज्ञात सेल
X = ज्ञात सेल

कार्यप्रणाली - सर्व प्रथम C और S के मध्य कुंजी लगाकर
परिपथ में धारा प्रवाहित की जाती है जिससे ये वेस्टन सेल
के विद्युत वाहक बल का विरोध करती है जिससे डैल्वेनोमीटर
में शून्य विक्षेप की स्थिति पर AD लम्बाई प्राप्त होती है
इसी प्रकार X सेल को परिपथ में लेकर शून्य विक्षेप की
स्थिति पर AD' लम्बाई प्राप्त होती है।

अतः

$$E_s \propto AD$$

$$E_x \propto AD'$$

$$\therefore \frac{E_s}{E_x} = \frac{AD}{AD'}$$

या

$$E_s = \frac{AD}{AD'} \times E_x$$

सेल द्वारा किया गया कार्य - किसी सेल में प्रवाहित आवेश व सेलकेपैभव का गुणफल किये गये कार्य के बराबर होता है

$$W = n F E_{\text{cell}}$$

यहाँ n = इलेक्ट्रॉनों की संख्या

$$F = फेरॉडे = 96500 \text{ C.}$$

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_A$$

सेल द्वारा किया गया कार्य गिब्स ऊर्जा में हार्मि या कमी के बराबर होता है

$$\text{अतः } \Delta G = - n F E_{\text{cell}}$$

$$\text{मानक गिब्स ऊर्जा} = \Delta G^\circ = - n F E_{\text{cell}}^\circ$$

(298K, 1Atm, 1M)

नर्नस्ट समीकरण :- यह उत्क्रामणीय सेल अभिक्रियाओं के लिए प्रतिपादित किया जाता है।

माना एक उत्क्रामणीय सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार है



$$\text{साध्य स्थिरांक (K)} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

हम जानते हैं गिब्स मुक्त ऊर्जा समीकरण

$$\Delta G = \Delta H + T \Delta S$$

ΔH = एन्थैल्पी में परिवर्तन

ΔS = एन्ट्रॉपी में परिवर्तन

T = तापमान

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log_e K$$

$$-nFE_{cell} = -nFE_{cell}^\circ + RT \log_e K$$

उपरोक्त समीकरण में $-nF$ का भाग देने पर

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ + \frac{RT}{nF} \log_e K$$

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log_{10} K$$

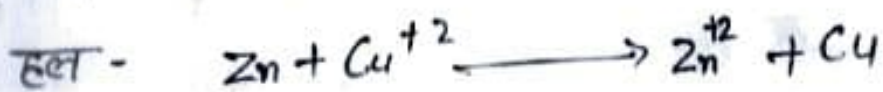
$$\therefore \log_e = 2.303 \log_{10}$$

here $R = 0.314$, $T = 298 K$, $F = 96500 C$
 $J K^{-1} mol^{-1}$

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{0.0591}{n} \log_{10} K$$

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{उत्पाद}{आघिकारक}$$

प्रश्न - डेनियल सेल के लिए नर्नस्ट समीकरण की व्युत्पत्ती कीजिए।



$$K = \frac{[Zn^{+2}][Cu]}{[Cu^{+2}][Zn]}$$

किन्तु $[Zn] = [Cu] = 1$

तब $K = \left[\frac{Zn^{+2}}{Cu^{+2}} \right]$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log_{10} \frac{Zn^{+2}}{Cu^{+2}} \quad (12)$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - 0.0295 \log_{10} \frac{Zn^{+2}}{Cu^{+2}}$$

प्रश्न - यदि कापर इलेक्ट्रोड का मानक इलेक्ट्रोड विभव +0.34 है तो 0.1 M सांद्रता पर कापर आयन मुक्त विलयन के कापर इलेक्ट्रोड का विभव क्या होगा।

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

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{Cu}{Cu^{+2}}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log_{10} \frac{1}{0.1}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - 0.0295 \log_{10} 10$$

$$E_{\text{cell}} = 0.34 - 0.0295$$

$$E_{\text{cell}} = 0.3105 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.31 \text{ V}$$

प्रश्न - माना एक गैल वूल $Ni | Ni^{+2} || Cu^{+2} | Cu$ में $Ni | Ni^{+2} = 0.25 \text{ V}$, $Cu^{+2} | Cu = 0.34 \text{ V}$ हो तो गैल विभव का परिष्करण कीजिए।

हल - $Ni | Ni^{+2} = +0.25 \text{ V}$
आक्सीकरण

$Cu^{+2} | Cu = +0.34 \text{ V}$
अपरमन

$$\Rightarrow Ni^{+2} | Ni = -0.25 \text{ V}$$

हम जानते हैं $E_{\text{cell}} = E_c - E_a$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}^{+2}|\text{Cu}} - E_{\text{Ni}^{+2}|\text{Ni}}$$

(13)

$$E_{\text{cell}} = 0.34 - (-0.25)$$

$$E_{\text{cell}} = 0.59 \text{ V}$$

प्रश्न - $\text{pH} = 10$ के विलयन के सम्पर्क वाले हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के विभव का परिचयन कीजिए।

हल - $\text{pH} = 10$, $\text{H}^+ = 10^{-10} \text{ M}$



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{\text{H}_2}{(\text{H}^+)^2}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} - \frac{0.0591}{2} \log_{10} \frac{1}{10^{-20}}$$

$$\frac{\log_{10} 10^{20}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0 - \frac{0.0591}{2} \times 20$$

$$\frac{20 \log_{10} 10}{2}$$

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

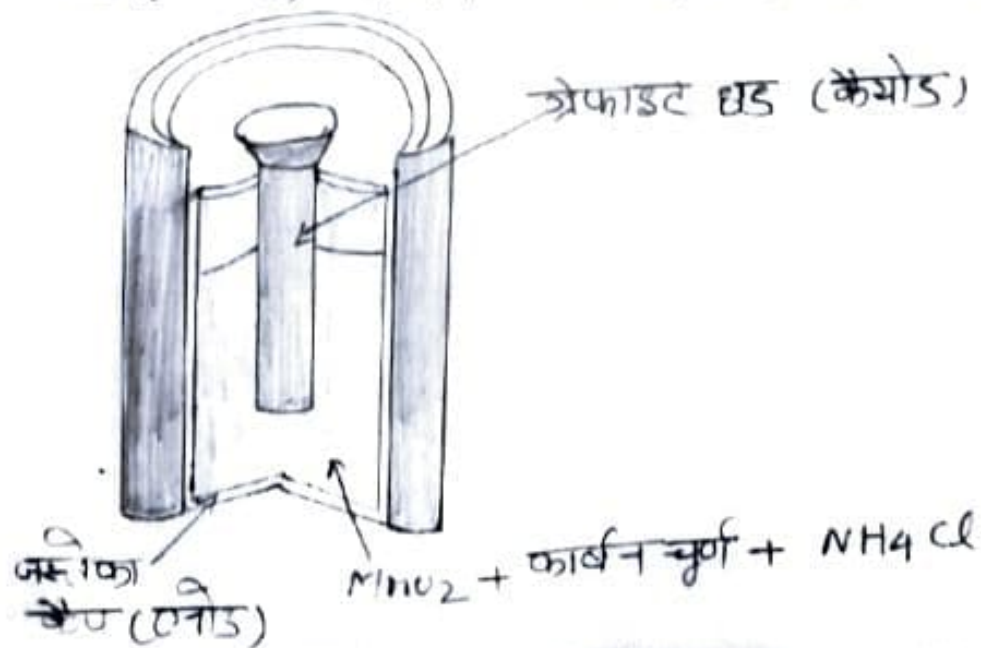
बैटरियाँ: रासायनिक सेल - बैटरियों का प्रयोग ऊर्जा के स्रोत के रूप में किया जाता है। वास्तव में बैटरी में एक से अधिक सेल शामिल रहते हैं। यह मूलतः एक जैलवैनी सेल है जो रेडॉक्स अभिक्रिया की रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में बदल देता है। होते हैं। ये मुख्यतः तीन प्रकार के होते हैं।

① प्राथमिक सेल ② द्वितीयक सेल ③ ईंधन सेल

प्राथमिक सेल - इस प्रकार के सेल का उपयोग केवल एक बार किया जा सकता है इसके बाद ये निष्क्रिय हो जाती हैं।

(ii) शुष्क सेल - यह सामान्य रूप से रेडियों, घड़ियों इत्यादि में उपयोग किया जाता है।

संरचना - इस सेल में जस्ता का एक पात होता है जो लीड का भी कार्य करता है जेफाइट की छड़ जो चारों ओर MnO_2 तथा कार्बन के मिश्रण से घिरी रहती है कैथोड का कार्य करती है। इलेक्ट्रोडों के बीच का स्थान अमोनियम क्लोराइड (NH_4Cl) एवं जिंक क्लोराइड ($ZnCl_2$) के नम पेस्ट से भरा रहता है।



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}^{+2}|\text{Cu}} - E_{\text{Ni}^{+2}|\text{Ni}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.34 - (-0.25)$$

$$E_{\text{cell}} = 0.59 \text{ V}$$

प्रश्न - $\text{pH} = 10$ के विलयन के सम्पर्क वाले हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के विभव का परिचय कीजिए।

हल - $\text{pH} = 10$, $\text{H}^+ = 10^{-10} \text{ M}$



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{\text{H}_2}{(\text{H}^+)^2}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} - \frac{0.0591}{2} \log_{10} \frac{1}{10^{-20}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0 - \frac{0.0591}{2} \times 20$$

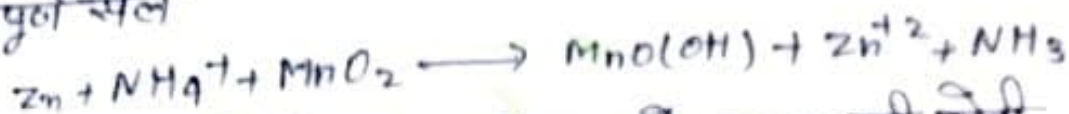
$$E_{\text{cell}} = -0.591 \text{ V}$$

$$\frac{\log_{10} 10^{20}}{20 \log_{10} 10}$$

डैलेवर्टोड आभिक्रिया -



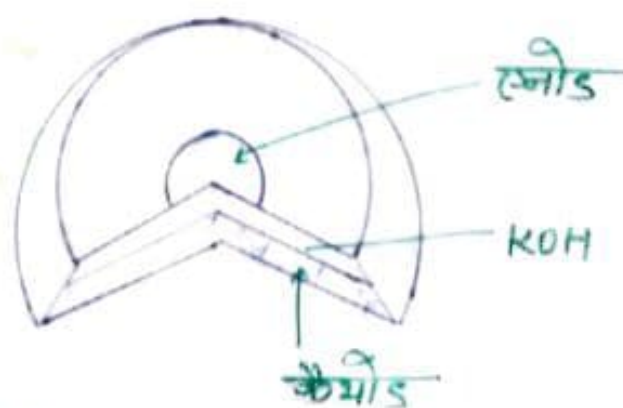
पूर्ण सेल



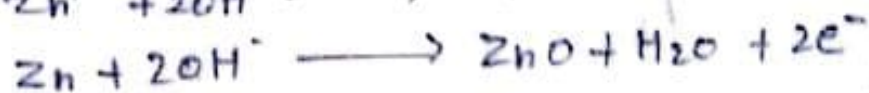
आभिक्रिया में अमोनिया गैस के रूप में मुक्त नहीं होती
 बल्कि Zn^{+2} के साथ संयुक्त होकर $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{+2}$
 आयन बनाती है।

(6) मरकरी सेल - यह विद्युत की कम मात्रा की आवश्यकता
 वाले युक्तियों के लिए उपयुक्त है।

इसमें लैंक मरकरी अमलगम एनोड का तथा HgO
 एवं कार्बन का पेंस्ट केथोड का कार्य करता है।
 KOH एवं ZnO का पेंस्ट विद्युत अपघट्य होता है।

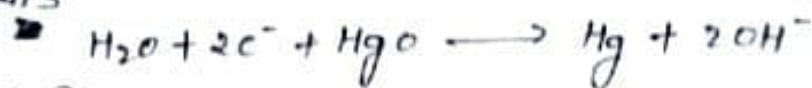


डैलेवर्टोड आभिक्रिया -



कैथोड

(16)



पूर्ण सेल

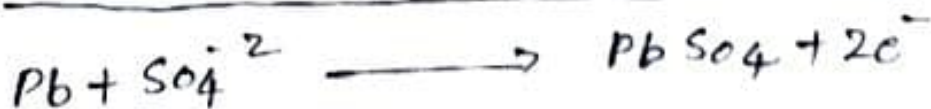
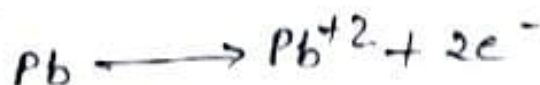


द्वितीयक या संचायक सेल - संचायक से लक से
आधीक बार प्रयोग में लाया जा सकता है।

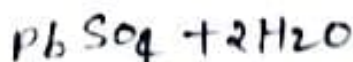
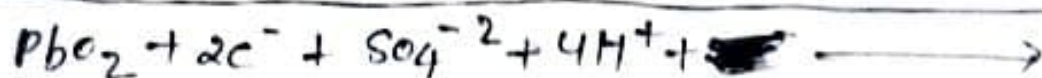
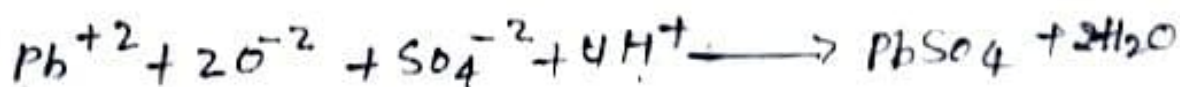
सीसा संचायक सेल - सीसा संचायक सेल सामान्यता
वाहनों एवं इन्वर्टरों में प्रयोग
किया जाता है। इसमें एनोड लीड का बना होता है
तथा कैथोड लीड डायऑक्साइड (PbO_2) से बने हुये
लेड का ग्रिड होता है। 38% अल्पयुक्त अम्ल का
विलयन विद्युत अपघटन का कार्य करता है।
क्रिया विधि - इसकी क्रिया विधि को दो भागों में बटा
जा सकता है।

(1) डिस्चार्जिंग - बैटरी से धारा लेते समय डिस्चार्जिंग
क्रिया सम्पन्न होती है।

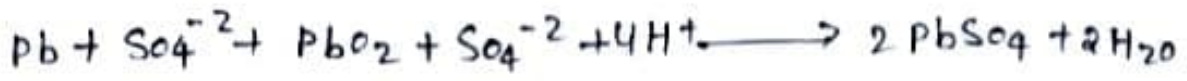
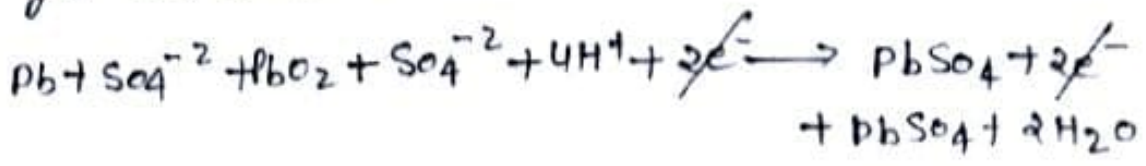
एनोड -



कैथोड

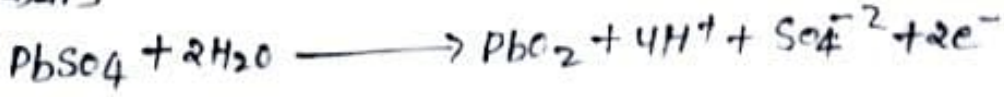


पूर्ण सेल अभिक्रिया -



(ii) चार्जिंग क्रिया - इस क्रिया में बैटरी को वाह्य परिपथ से धारा दी जाती है अतः चार्जिंग क्रिया विद्युत सप्लाई की सिल पर आधारित होती है

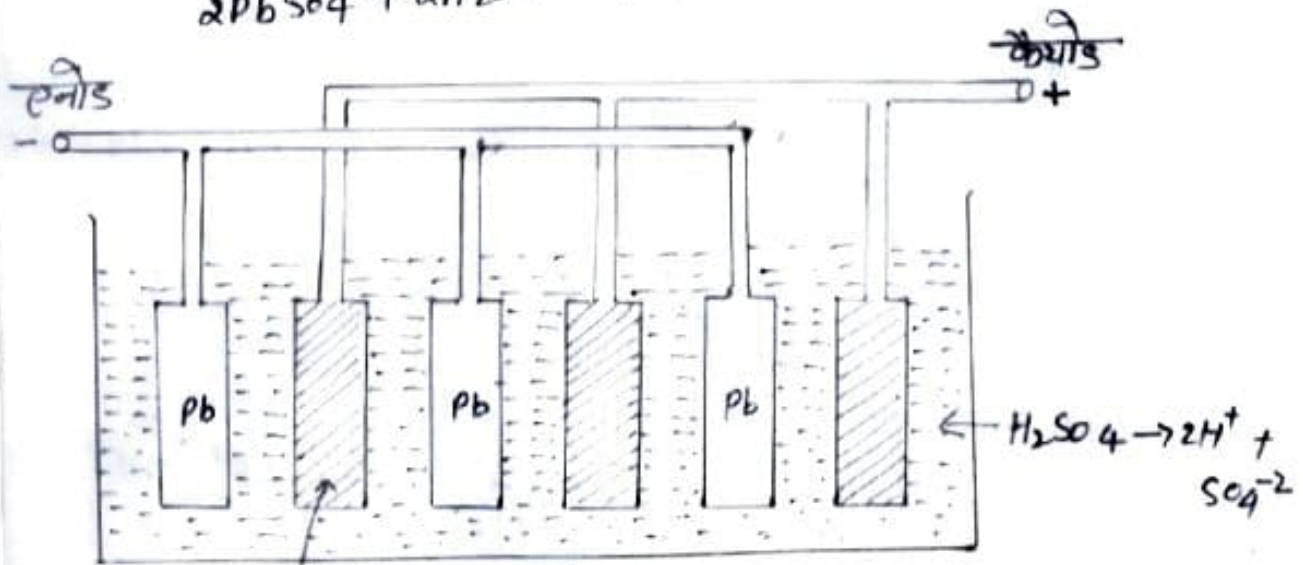
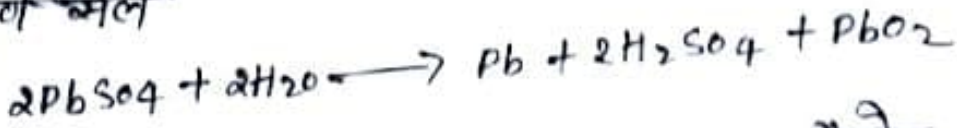
कैथोड



एनोड



पूर्ण सेल



लेड डाई ऑक्साइड (PbO₂)

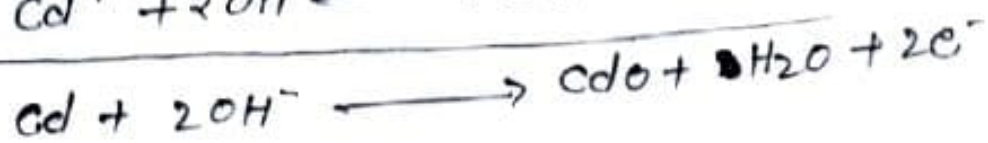
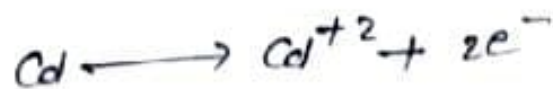
सीसा संचायक बैटरी

निकेल कैडमियम सेल - इसकी कार्यावधि सीसा अंधायुक्त सेल से अधिक होती है। इसमें कैडमियम का एनोड तथा निकेल हाइड्रॉक्साइड का कैथोड लगा होता है तथा इनके मध्य क्षारीय माध्यम भरा होता है।

क्रिया विधि -

Discharging

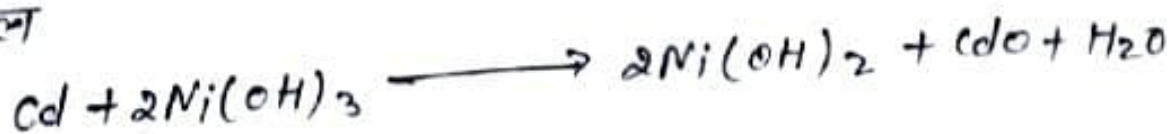
एनोड



कैथोड



पूर्ण सेल



Charging

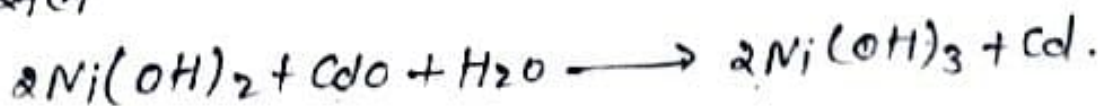
कैथोड



एनोड

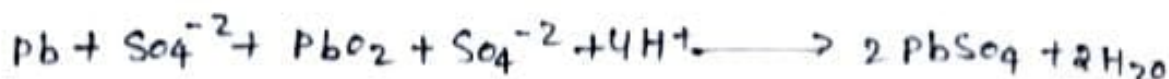
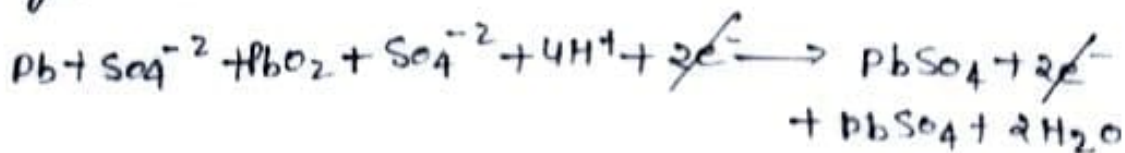


पूर्ण सेल



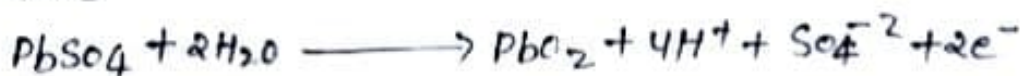
पूर्ण सेल अभिक्रिया -

(17)



(ii) चार्जिंग क्रिया - इस क्रिया में बैटरी को वाह्य परिपथ से धारा दी जाती है अतः चार्जिंग क्रिया विद्युत अपघटनी सेल पर आधारित होती है

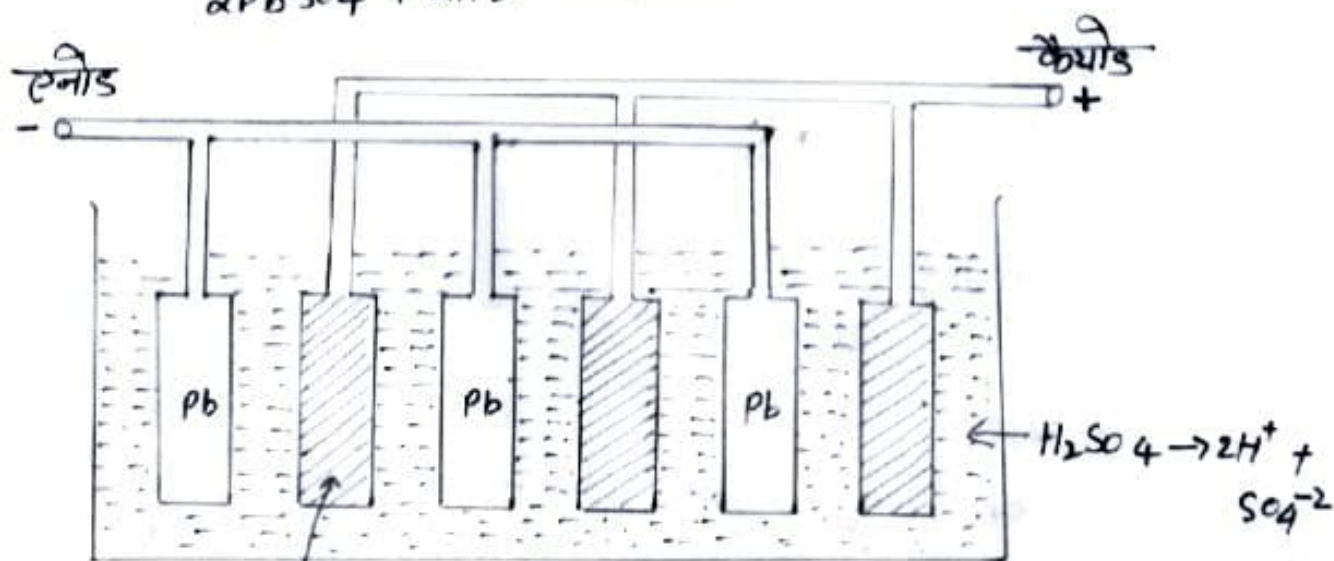
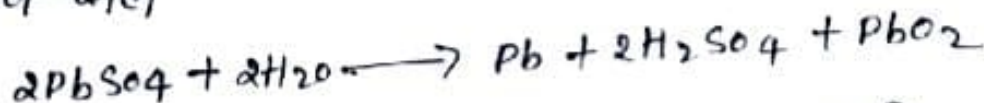
कैथोड



एनोड

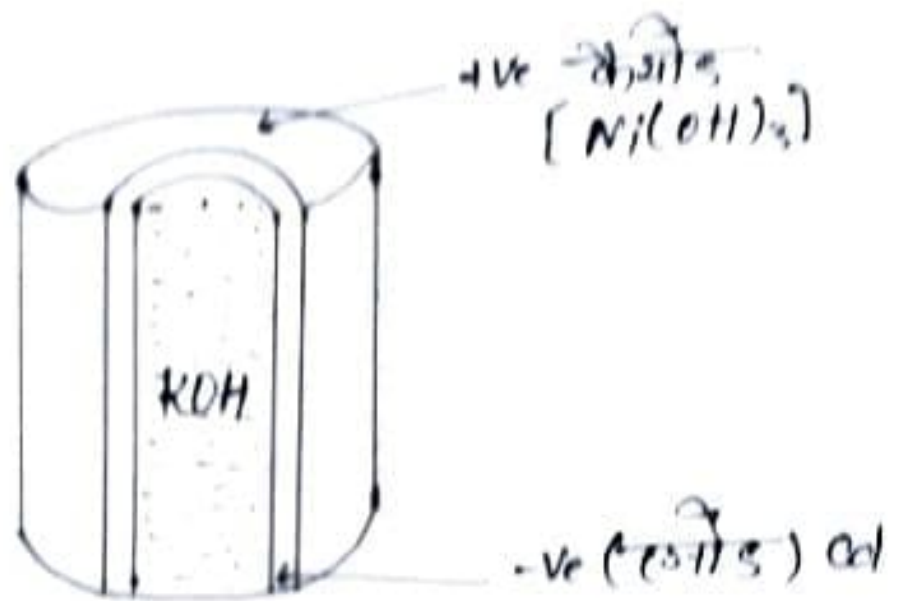


पूर्ण सेल



लेड डाई सल्फेट (PbO₂)

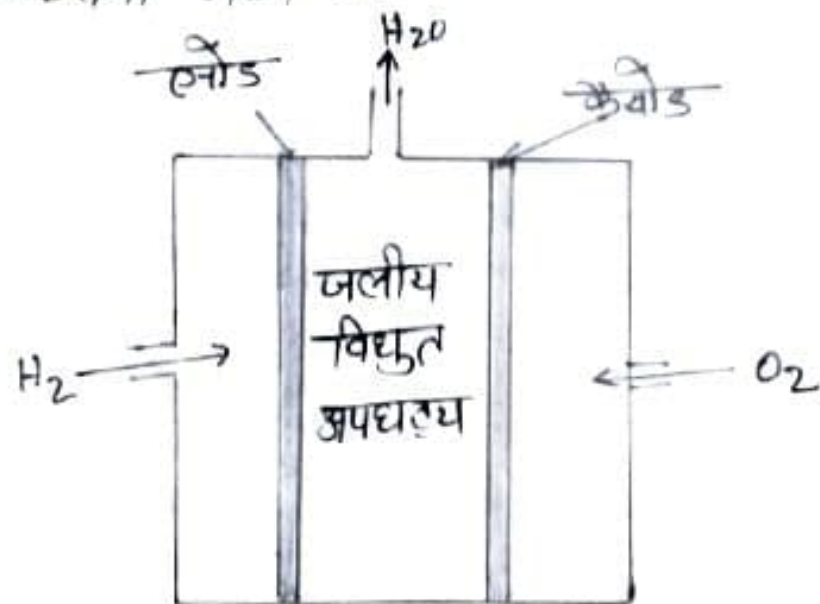
सीसा संचायक बैटरी



निकेल के डायमिड सेल

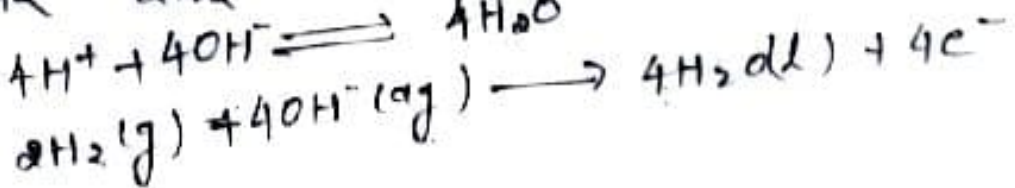
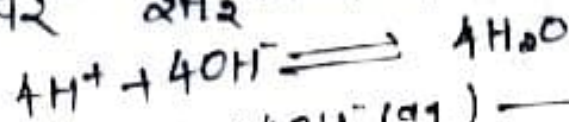
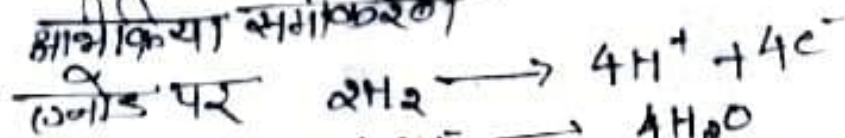
इंधन सेल - ऐसा सेल जिसमें हाइड्रोजन गैस एवं मैथेनॉल जैसे इंधनों की दहन ऊर्जा को सीधे विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है इंधन सेल कहलाता है। इस सेल में इंधन को सेल के अंदर नहीं रखा जाता बल्कि वाह्य स्रोतों से सेल की इंधन की सतह आपूर्ति करायी जाती है।

हाइड्रोजन ऑक्सीजन इंधन सेल - एक बड़े पात्र में ग्रेफाइट के एनोड व कैथोड लगाकर मध्य में क्षारीय माध्यम (NaOH या KOH) भरा जाता है जिसमें एनोड की ओर से हाइड्रोजन गैस एवं कैथोड की ओर से ऑक्सीजन गैस प्रवेश करायी जाती है।

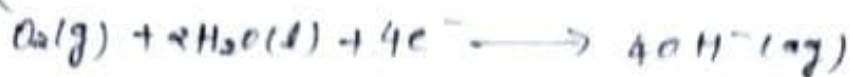


$H_2 - O_2$ इंधन सेल

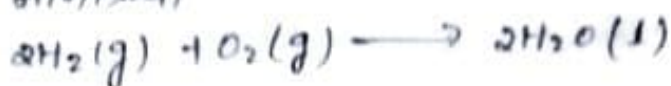
आनेकिया समीकरण



कैथोड पर



कुल आभिक्रिया



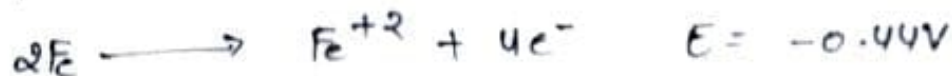
संक्षारण - प्रकृति में जब चातुर्य, कार्बोनेट, सल्फाइड, गैडोलेट, सल्फेट आदि खनिजों का निमज्जित करके धीरे-धीरे चूषित हो जाती है तो इस क्रिया को संक्षारण कहते हैं। संक्षारण दो प्रकार के होते हैं -

(1) रासायनिक संक्षारण

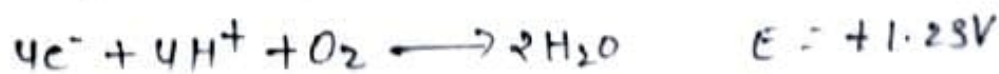
(2) विद्युत रासायनिक संक्षारण

उदाहरण - लौहे में जंग का निमज्जित विद्युत रासायनिक संक्षारण से होता है अर्थात् लौहे में जंग लगना एक सेल आभिक्रिया है।

अतः प्रथम लौहे में जल के H^+ आयनों के कारण Fe का Fe^{+2} में ऑक्सीकरण हो जाता है जिसे एनोड आभिक्रिया कहते हैं।



एनोड से निकाली गई इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन का अपचयन करते हैं जिसे कैथोड आभिक्रिया कहते हैं।

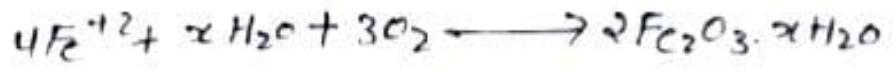


उपरोक्त दोनों आभिक्रियाओं के आधार पर लौहे में जंग लगना एक सेल आभिक्रिया होती है।



$$E_{cell} = 1.67V$$

लोहे में पूर्ण ज्वलनक्रिया से बने Fe^{+2} आयन का हाक्सीजन की उपस्थिति में Fe^{+3} आयन में हाक्सीकरण हो जाता है जिसे लाल भूरे पाउडर का निर्माण होता है जिसे लंग कहा जाता है



लाल भूरा पाउडर

संभरण के उपाय - किसी धातु को संभरण से बचाने के लिए अधिक क्रियाशील धातु का लेप किया जाता है जैसे - लोहे को संभरण से बचाने के लिए Zn, Al, Sn धातु का लेप किया जाता है।

विद्युत अपघटनी सेल - जब विद्युत ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है तो उसे अपघटनी सेल कहते हैं। अपघटनी सेल में धारा का प्रवाह चालकता कहलाता है जब चालकता दो प्रकार के होते हैं।

घात्विक चालक -

- ① इसमें धारा प्रवाह इलेक्ट्रॉन की सहायता से होता है
- ② इसमें रासायनिक परिवर्तन नहीं होता
- ③ इसमें पदार्थ का प्रवाह नहीं होता
- ④ ताप बढ़ाने पर चालकता घटती है।

विद्युत अपघटनी चालक -

- ① धारा प्रवाह आयनों की सहायता से होता है।
- ② इसमें रासायनिक परिवर्तन होते हैं।
- ③ इसमें पदार्थ का प्रवाह होता है (आयन)
- ④ ताप बढ़ाने पर चालकता बढ़ती है (आयनों की गति बढ़ने के कारण)

विद्युत अपघट्य - वे रासायनिक पदार्थ जो धारा प्रवाह से आयनित हो जाते हैं, अपघट्य कहलाते हैं। ये दो प्रकार के होते हैं।

① प्रबल विद्युत अपघट्य

i ये पूर्ण आयनित हो जाते हैं।

ii ये कम मात्रा में भी 100% आयनित हो जाते हैं

HCl , H_2SO_4 , $NaCl$, Na_2SO_4 , $NaOH$ आदि।

② दुर्बल विद्युत अपघट्य

i ये धारा प्रवाह से पूर्ण आयनित नहीं होते।

ii ये लम्बता बढ़ाने पर धीरे-धीरे आयनित होते हैं।

CH_3COOH , NH_4OH , CH_3COONH_4

~~अपघट्य~~

अपघटनी सेल - यह एक स्वतंत्र अपरिवर्तित प्रकृति का सेल है जिसमें गिब्स मुक्त ऊर्जा का मान अधिक होता है। अर्थात् $\Delta G = +ve$

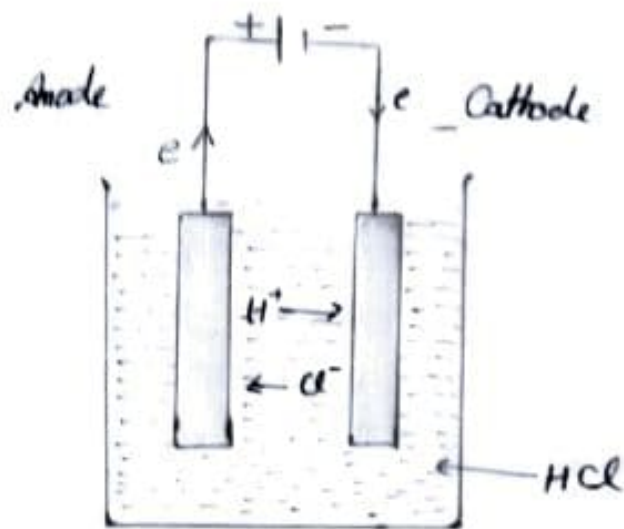
संरचना - विद्युत अपघटन की प्रक्रिया गैल्वनी घात में होती है इसे वोल्टमीटर कहते हैं। एक

वोल्टमीटर में HCl अपघट्य भरकर एनोड व कैथोड की छेद लगाकर सेल से धारा प्रवाह की जाती है। एनोड पर ऑक्सीकरण व कैथोड पर अपचयन से पदार्थ की मात्रा प्राप्त होती है।

क्रिया विधि -

एनोड - $Cl^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + 1e^-$

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



फैराडे के विद्युत अपघटन के नियम - अपघटनी सैल में अपघटनों की मात्रा का अध्ययन फैराडे के नियमों से किया जाता है

प्रथम नियम - इस नियम के अनुसार इलेक्ट्रोड से मुक्त हुये या इलेक्ट्रोड पर लक्षित होने वाले पदार्थ की मात्रा विद्युत अपघट्य में से प्रवाहित आवेश के समानुपाती होता है।

माना Q कूलाम आवेश प्रवाहित होने पर लक्षित पदार्थ की मात्रा m है तो

$$m \propto Q$$

$$m = zQ$$

$z = \frac{\text{विद्युत रासायनिक तुल्यांक}}{\text{तुल्यांक}}$

$$m = z i t$$

$$\therefore Q = i t$$

यदि $i = 1A$ तथा $t = 1 \text{ sec}$ हों तो -

$$m = z$$

अतः यदि किसी विद्युत अपघट्य में 1 एम्पियर की धारा एक सेकण्ड के लिए प्रवाहित की जाए तो प्राप्त पदार्थ की मात्रा विद्युत रासायनिक तुल्यांक के बराबर होती है।

द्वितीय नियम - जब विद्युत धारा की समान मात्रा विभिन्न विद्युत अपघात्यों में प्रवाहित की जाती है तो इलेक्ट्रोडों पर मुक्त मात्राओं उनके तुल्यांकी भार या विद्युत रासायनिक तुल्यांक के बराबर होते हैं।
 माना निम्न-निम्न अपघात्यों को श्रेणीक्रम में जोड़ने पर प्राप्त मात्राओं m_1, m_2, m_3 तथा उनके तुल्यांकी भार E_1, E_2, E_3 हैं तब

द्वितीय नियम से $m = E$

अतः $m_1 = E_1$ — ①

$m_2 = E_2$ — ②

$m_3 = E_3$ — ③

समी० ① एवं ② से

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2} \quad \text{--- ④}$$

समी० ② एवं ③ से

$$\frac{m_2}{m_3} = \frac{E_2}{E_3} \quad \text{--- ⑤}$$

हम जानते हैं कि $m = ZiF$

तब समी० ④ से

$$\frac{Z_1 i F}{Z_2 i F} = \frac{E_1}{E_2} \quad \text{या} \quad \frac{Z_1}{Z_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

अतः किसी तत्व का विद्युत रासायनिक तुल्यांक (Z) उसके तुल्यांकी भार (E) के समानुपाती होता है

$$Z \propto E \quad \text{या} \quad E \propto Z$$

$$\text{या} \quad FZ = E$$

या $z = \frac{E}{F}$

$F =$ फैराडे नियतांक $= 96500 C$

अतः हम कह सकते हैं कि 96500 कूलाम धारा आवेश प्रवाहित करने पर प्राप्त तुल्यांकी भार विद्युत रासायनिक तुल्यांक कहलाता है

प्रथम नियम से $m = zit \Rightarrow z = \frac{m}{it}$

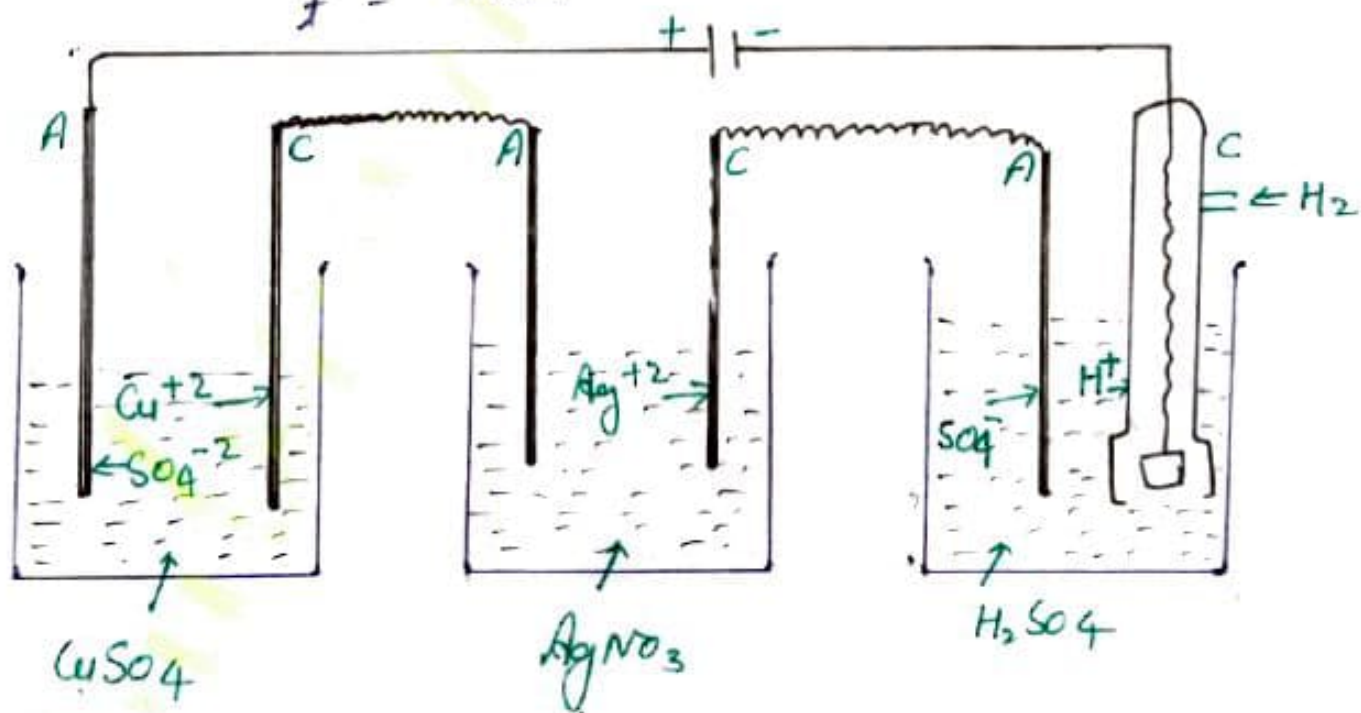
$\therefore m = \frac{E \times it}{96500}$

$m =$ लुकीत पदार्थ की मात्रा

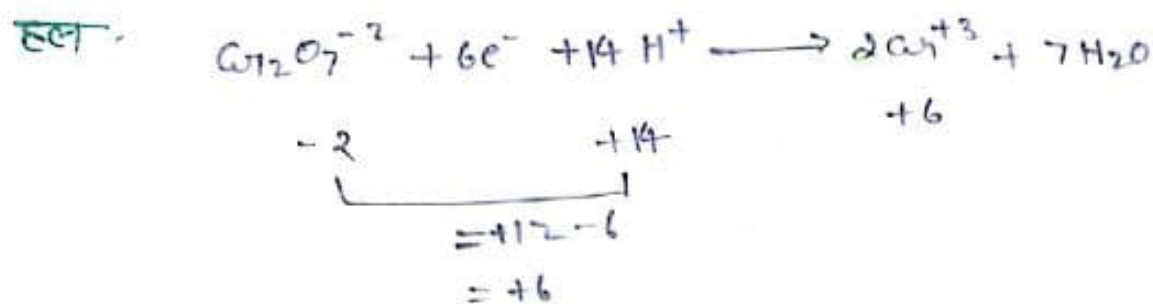
$E =$ तुल्यांकी भार

$i =$ धारा (एम्पियर)

$t =$ समय



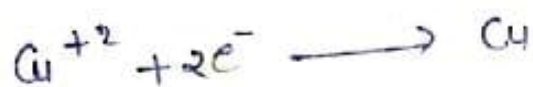
प्रश्न - $\text{Cu}_2\text{O}^{-2} \longrightarrow \text{Cu}^{+3}$ में कितने कूलाम धारा की आवश्यकता होगी ?



अतः धारा = $6F$
 $= 6 \times 96500$
 $= 579000 \text{ C}$

प्रश्न - कापर सल्फेट के विलयन में 1.5 एम्पियर धारा 10 मिनट तक देने पर कैथोड पर कापर का द्रव्यमान क्या होगा ?

हल - $m = z \cdot i \cdot t$
 $m = \frac{E \cdot i \cdot t}{96500}$



$m = \frac{E \cdot i \cdot t}{2 \times 96500}$
 $= \frac{63 \times 1.5 \times 10^3}{2 \times 96500} = \frac{63 \times 4.5}{965}$
 $= \frac{283.5}{965} = 0.293 \text{ gm}$

विद्युत अपघटनी विलयनों की चालकता - किसी विद्युत अपघटय की जलीय विलयन में विद्युत धारा को प्रवाहित करने की क्षमता इसका विद्युत अपघटनी चालकता कहलाती है। यह चालक के प्रतिरोध के व्युत्क्रमानुपाती होती है अतः

$$C = \frac{1}{R} \quad - (i)$$

ओम के नियम से $V = IR$

$$\text{या } R = \frac{V}{I} \quad - (ii)$$

समी० (i) एवं (ii) से

$$C = \frac{I}{V}$$

चालकता का मातक = Ω^{-1} या म्ही

SI = सीमे-स

किसी विद्युत अपघटय के विलयन का चालकत्व उस विलयन में प्रवाहित होने वाली इस विद्युत धारा के समान होता है जो इलेक्ट्रोड के मध्य एक वोल्ट विभवान्तर के कारण उत्पन्न होता है

विशेष चालकता - विशिष्ट प्रतिरोध का व्युत्क्रम विशेष चालकता कहलाती है इसे कपा (k) से प्रदर्शित करते हैं।

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

विद्युत अपघटयों के विलयन की स्थिति में धारा के प्रवाह के लिए विलयन द्वारा डाला गया प्रतिरोध

(i) इलेक्ट्रोडों के बीच की दूरी (d) के समानुपाती होता है

$$R \propto d$$

- (iii)

② इलेक्ट्रोड की अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल के व्युत्क्रमानुपाती होता है

$$R \propto \frac{1}{A} \quad \text{--- ⑩}$$

समीकरण ⑩ एवं ⑪ से

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

जहाँ $\rho =$ विशिष्ट प्रतिरोध

$$\text{अतः } \rho = \frac{RA}{l}$$

$$\therefore \frac{1}{R} = \frac{l}{RA}$$

$$K = \frac{l}{RA}$$

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

$$\text{या } \boxed{K = \frac{Cl}{A}}$$

$$\text{इकाई} = \frac{\text{ओ. सेमी}}{\text{सेमी}^2} = \text{ओ. / सेमी}$$

मोलर चालकता - एक मोल प्रति लीटर सांद्रता के विलयन के अल्पतम विशिष्ट चालकता मोलर चालकता (cm) कहलाती है। इसकी इकाई ओ. सेमी² लुल्यांक⁻¹ या ओ. सेमी² मोल⁻¹

$$\text{cm} = K \times \frac{1000}{C (\text{सांद्रता})}$$

तुल्यांकी चालकता (κ) - एक ग्राम तुल्यांकी प्रतिमोलर सामान्य
 के विलयन में उत्पन्न विद्युत
 चालकता तुल्यांकी चालकता कहलाती है। इसका मात्रक
 ओम⁻¹सेमी² तुल्यांकी⁻¹ या ओम⁻¹सेमी² तुल्यांकी⁻¹।

$$\kappa = k \times \frac{1000}{c \text{ (नार्मलिता)}}$$

प्रश्न - 298 K ताप पर 0.2 M KCl की चालकता 0.0248 ओम⁻¹सेमी है। मोलर चालकता की गणना कीजिए।

हल $\kappa = 0.0248 \text{ ओम}^{-1}\text{सेमी}^{-1}$

$$C = 0.2 \text{ M}$$

$$\lambda_m = 0.0248 \times \frac{1000}{0.2} \text{ ओम}^{-1}\text{सेमी}^2\text{मोल}^{-1}$$

$$= 124 \text{ ओम}^{-1}\text{सेमी}^2\text{मोल}^{-1}$$

प्रश्न - 0.001 M KCl विलयन युक्त चालकता सेल का प्रतिरोध 1500 Ω है। तो सेल स्थिरांक का निर्धारण कीजिए यदि विलयन की विशिष्ट चालकता का मान 0.146×10^{-3} ओम⁻¹सेमी है।

हल - $\kappa = 0.146 \times 10^{-3}$

$$C = 0.001 \text{ M}$$

$$\text{सेल स्थिरांक} = \frac{\kappa}{C} = \frac{0.146 \times 10^{-3}}{\frac{1}{R}}$$

$$= 0.146 \times 10^{-3} \times 1500$$

$$= 0.2190 \text{ cm}^{-1}$$

4.4. कोलराउस का नियम - इस नियम के अनुसार, अनन्त तनुता पर जब वियोजन पूर्ण होता है तो विद्युत अपघट्य की तुल्यांकी चालकता में प्रत्येक आयन अपना निश्चित योगदान देता है।

$$\lambda_{\infty}^{\ominus} = \lambda_{\infty}^{\oplus} + \lambda_{\infty}^{\ominus}$$

दूसरे शब्दों में, किसी विद्युत अपघट्य की मोलर चालकता (λ_m^{\ominus}) अनन्त तनुता पर विद्युत अपघट्यों द्वारा दिये जाने वाले धनायनों तथा ऋणायनों की आयनिक चालकताओं का योग होती है

$$\lambda_m^{\ominus} = \lambda_+^{\ominus} + \lambda_-^{\ominus}$$

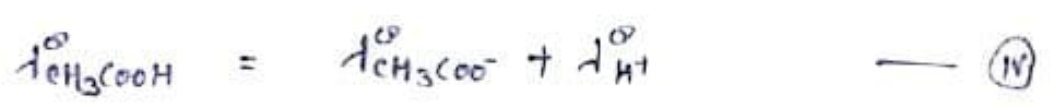
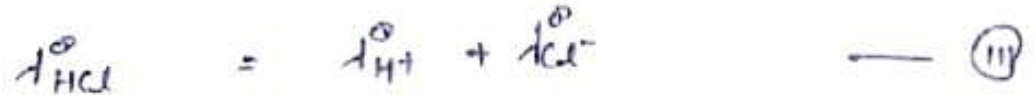
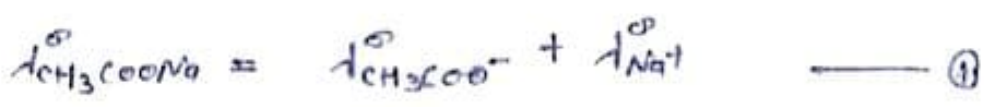
$$\text{या } \lambda_m^{\ominus} = n_+ \lambda_+^{\ominus} + n_- \lambda_-^{\ominus}$$



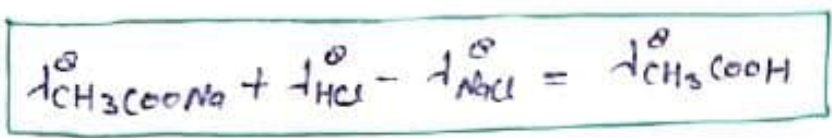
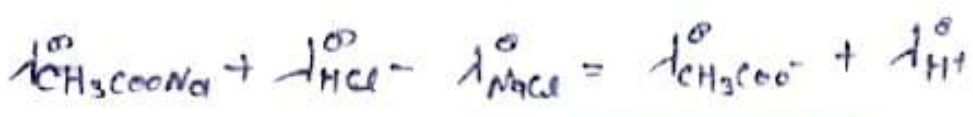
कोलराउस नियम का उपयोग -

- 1- दुर्बल अपघट्य की चालकता का मापन - किसी प्रबल अपघट्य की चालकता को प्रत्यक्ष ज्ञात किया जा सकता है अतः प्रबल अपघट्य की सहायता से कोलराउस के नियम से दुर्बल अपघट्य की चालकता को ज्ञात किया जा सकता है जैसे लसीटिक अम्ल की चालकता का मापन CH_3COONa (सोडियम लसीटेट), NaCl , HCl से ज्ञात किया जा सकता है

कोलराडस नियम से.

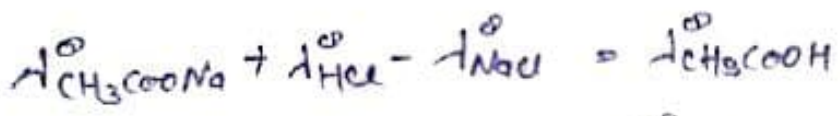


समीकरण (I) व (II) को जोड़कर समीकरण (III) से घटाने पर



प्रश्न - CH_3COONa , HCl , NaCl का अनन्त तनुता पर मान 91.0, 425.4, 126.4 मॉले समी-2 मॉल⁻¹ है तो CH_3COOH की मोलर चालकता क्या होगी?

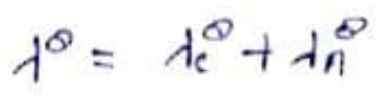
हल -



$$91 + 425.4 - 126.4 = \overset{\ominus}{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$\begin{aligned} \overset{\ominus}{\text{CH}_3\text{COOH}} &= 516.4 - 126.4 \\ &= 390 \text{ मॉले सेमी}^2 \text{ मॉल}^{-1} \end{aligned}$$

2 अभिगमनांक की गणना - अनन्त तनुता पर आयन की मोलर चालकता व अनन्त तनुता पर अपघट्य की मोलर चालकता का अनुपात अभिगमनांक कहलाता है। यह दो प्रकार का होता है।



$$\text{धनायन का आभिव्यक्ति संख्यांक } n_c = \frac{t_c^\infty}{t^\infty}$$

$$\text{ऋणायन का आभिव्यक्ति संख्यांक } n_A = \frac{t_A^\infty}{t^\infty}$$

मोलर चालकता की गणना -

$$t_c^\infty = n_c t^\infty \quad \text{--- (I)}$$

$$t_A^\infty = n_A t^\infty \quad \text{--- (II)}$$

अतः $t^\infty = n_c t^\infty + n_A t^\infty$

3 वियोजन की मात्रा की गणना - C सांद्रता की मोलर चालकता व अनन्त तनुता की मोलर चालकता का अनुपात वियोजन की मात्रा कहलाती है

$$\alpha = \frac{t_c}{t^\infty}$$

$$\therefore t_c = k \times \frac{1000}{C (\text{मोलरता})}$$

$$t^\infty = t_c^\infty + t_A^\infty$$

$$\alpha = \frac{k \times \frac{1000}{C (\text{मोलरता})}}{t_c^\infty + t_A^\infty}$$

वियोजन स्थिरांक

$$k = C \alpha^2$$

प्रश्न -

0.025 मोल / लीटर मैग्नीशियम सल्फेट की चालकता 46.1 $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ है इसकी वियोजन की मात्रा व वियोजन स्थिरांक की गणना कीजिए। यदि $\lambda_{\text{H}^+}^{\circ} = 349.6$
 $\lambda_{\text{HCOO}^-}^{\circ} = 54.6$ है $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

हल -

$$C = 0.025 \text{ M} \quad \lambda_c = 46.1 \text{ mho cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\text{H}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{HCOO}^-}^{\circ}}$$

$$\alpha = \frac{46.1}{349.6 + 54.6} = \frac{46.1}{404.2}$$

$$\alpha = 0.11$$

अब

$$K = C \alpha^2$$

$$K = 0.025 \times (0.11)^2$$

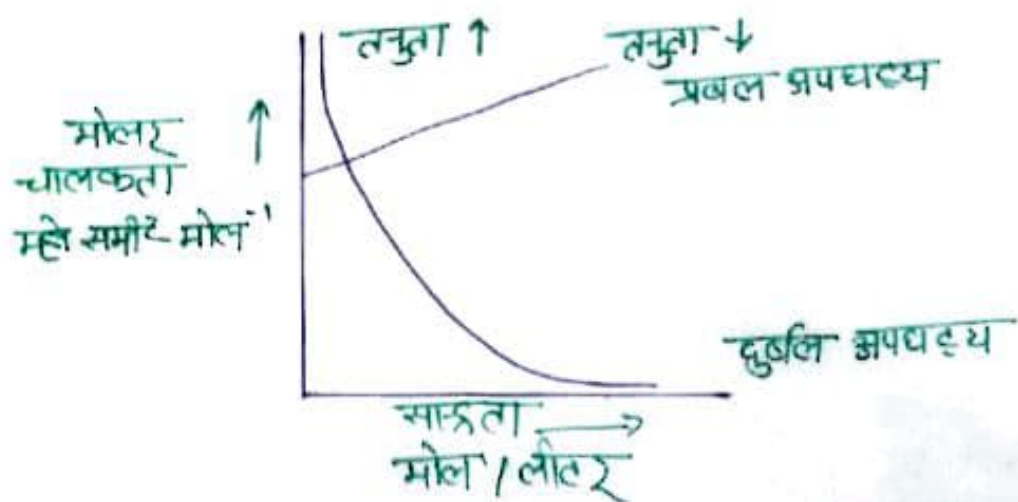
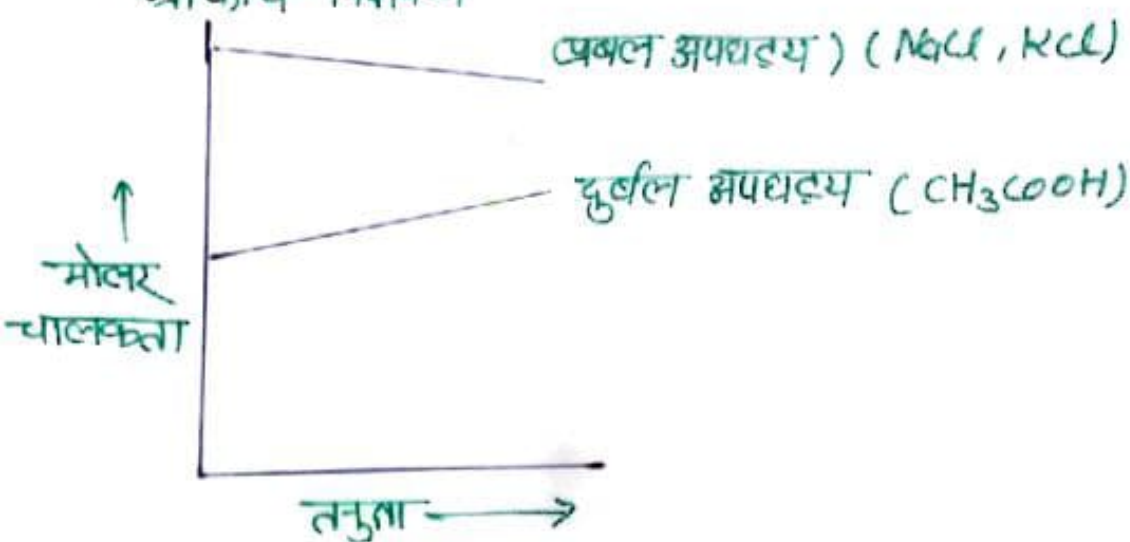
$$K = 0.025 \times 0.0121$$

$$= 0.003025$$

तनुता का प्रभाव - द्रवका तापमान बढ़ता का घटना है।
 किसी प्रबल अपघट्य में तनुता बढ़ाने पर आयनों की संख्या में कोई परिवर्तन नहीं होता लेकिन इकाई आयतन में आयनों के मध्य दूरी बढ़ जाती है जिससे मोलर चालकता में कमी हो जाती है।

किसी दुर्बल अपघट्य में तनुता बढ़ाने पर आयनों की संख्या में व इकाई आयतन में बढ़ि होती है। लेकिन दुर्बल का पूर्ण आयतन अनन्त तनुता पर होता है अतः दुर्बल अपघट्य में आयनों की संख्या इकाई आयतन में आधीक होती है अतः मोलर चालकता बढ़ जाती है।

आफीय निरूपण



चालकता का मापन - कोलराड्स के अनुसार चालकता का प्रायोगिक मापन निम्न सूत्र की सहायता से किया जा सकता है -

$$\kappa_c = \nu^0 - b\sqrt{c}$$

κ_c = c सांद्रता पर मोलर चालकता

ν^0 = अनन्त तनुता की चालकता

b = स्थिरांक

c = सांद्रता

इसी प्रकार कोर्न कोनसटान्ट के अनुसार b स्थिरांक का मान निम्न प्रकार निर्धारित किया जा सकता

$$b = \frac{82.48}{(DT)^{1/2}h} + \frac{82.0}{(DT)^{3/2}} \nu^0$$

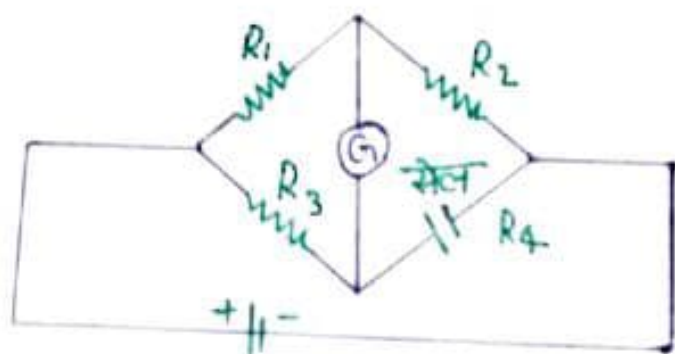
$$\kappa_c = \nu^0 - \left[\frac{82.48}{(DT)^{1/2}h} + \frac{82.0}{(DT)^{3/2}} \nu^0 \right] \sqrt{c}$$

D = माध्यम का परावैद्युतांक

T = परमताप

h = विष्कासीता गुणांक / श्यानता गुणांक

हीटस्टोन ब्रिज की सहायता से चालकता का मापन



$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$$

$$R_4 = \frac{R_2 R_3}{R_1}$$

$$\text{चालकता} = \frac{1}{R_4}$$

$$= \frac{R_1}{R_2 R_3}$$

या $C = \frac{1}{R_4}$

विद्युत रासायनिक श्रेणी - अर्ध-श्रेणी (अथवा तत्वों) के मानक इलेक्ट्रोड विभव के मानों को क्रमबद्ध रूप (घटते या बढ़ते क्रम) में लिखने पर एक श्रेणी प्राप्त होती है जिसे विद्युत रासायनिक श्रेणी कहते हैं। IUPAC के अनुसार मानक इलेक्ट्रोड विभवों को उनके अपचयन विभव के रूप में लिखा जाता है।

इलेक्ट्रोड अभिक्रिया
या अर्ध-
अभिक्रिया

मानक इलेक्ट्रोड
विभव

$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-	-3.04
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-	-2.92
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{s})$	-	-2.90
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	_____	-2.89
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	_____	-2.87
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	_____	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	_____	-2.37
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	_____	-1.66
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	_____	-1.18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$	_____	-0.83
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	_____	-0.76
$\text{Cu}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	_____	-0.74
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	_____	-0.44
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	_____	-0.40
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s})$	_____	-0.27
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	_____	-0.25
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	_____	-0.13
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	_____	-0.12
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	_____	-0.36
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	_____	0.00
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	_____	+0.34
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	_____	+0.401
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	_____	+0.54
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	_____	+0.77

आपसीकरण विभव का बढ़ता क्रम

आपसीकरण विभव का बढ़ता क्रम

