विद्युत रसायन

प्राक्कथन

यह अध्याय हमारे नियमित जीवन का आधार है क्योंकि यह ऊर्जा को रासायनिक परिवर्तनों से संबंधित करता है। इस अध्याय को समझने से पूर्व आपको रेडॉक्स व ऊष्मीय रसायन के आधारभूत सिद्धान्तों की जानकारी होना अतिआवश्यक है। इस अध्याय के प्रारंभ में आप वैद्युत ऊर्जा के कारण होने वाले रासायनिक परिवर्तनों को समझेगें कि इसका वैद्युत प्लेटिंग, वैद्युत शोधन, वैद्युत संचयन में कितना योगदान है। उसके पश्चात् आप रासायनिक परिवर्तनों में मुक्त ऊर्जा, वैद्युत–रसायनिक सैलो के बारे में समझेगें।

यह पुस्तिका इस अध्याय में उपयोग होने वाली सभी संकल्पनात्मक (theory) तथा प्रायोगिक व्याख्याओं को सम्मिलित करती है। प्रत्येक टॉपिक की थ्योरी के साथ उदाहरण दिये गये हैं। प्रत्येक टॉपिक के थ्योरी भाग के अन्त में सभी तरह के मिश्रित (miscellaneous) साधित (solved) उदाहरण दिये हुए हैं, जो इस अध्याय की सभी संकल्पनाओं के अनुप्रयोग को स्पष्ट करते हैं।

विद्यार्थियों को सलाह दी जाती है, कि प्रत्येक विद्यार्थी इन सभी हल किये उदाहरणों को अवश्य पढ़ें तथा समझें ऐसा करने से इनसे सम्बन्धित टॉपिक को अच्छी तरह समझने में मदद मिलेगी।

विद्युत रसायन के कुल प्रश्नों की संख्या :

(i)	अध्याय में उदाहरणों की संख्या	07
(ii)	दृष्टान्तीय उदाहरणों की संख्या	10
	कुल प्रश्नों की संख्या.....	**17**

1. चालक तथा अचालक

वह पदार्थ जो विद्युत धारा को अपने में से प्रवाहित होने दे, चालक (conductors) कहलाते हैं तथा वह पदार्थ जो स्वयं में से किसी विद्युत धारा को प्रवाहित नहीं होने दे अचालक या कुचालक कहलाते हैं।

1.1 चालकों के प्रकार - चालकों को निम्न दो प्रकारों में विभाजित किया जाता है।

(a) धात्विक या इलेक्ट्रॉनिक चालक

(i) विद्युत संवहन मुक्त तथा गतिमान इलेक्ट्रॉनों के कारण होता है।

(ii) संवहन के दौरान गर्म (warming) होने के अलावा कोई भौतिक तथा रासायनिक परिवर्तन नहीं होता।

(iii) इसमें विद्युत धारा के संवहन के दौरान किसी पदार्थ का स्थानान्तरण नहीं होता।

(iv) ओम के नियम का पालन करता है।

(v) फेराडे के नियम का पालन नहीं करता।

(vi) ताप में वृद्धि के साथ प्रतिरोधकता बढ़ती है।

(vii) उदाहरण- धातुएँ, मिश्रधातुएँ, ग्रेफाइट इत्यादि।

(b) विलयन या विद्युत अपघटनीय चालक

(i) विद्युत अपघटय के जलीय विलयन में या गलित अवस्था में मुक्त आयनों के कारण विद्युत संवहन होता है।

(ii) विद्युत धारा के संवहन के दौरान भौतिक तथा रासायनिक दोनों परिवर्तन होते हैं क्योंकि इसमें पदार्थ का स्थानान्तरण आयनों के रूप में होता है।

(iii) इलेक्ट्रॉड पर आयन ऑक्सीकृत या अपचयित होते हैं।

(iv) ओम के नियम का पालन करता है।

(v) फेराडे के नियम का पालन करता है।

(vi) ताप में वृद्धि के साथ प्रतिरोधकता घटती है।

(vii) उदाहरण– H_2O, NaCl, $AgNO_3$

2. विद्युत अपघट्य

(a) वह पदार्थ जिसका जलीय विलयन विद्युत धारा का संवहन करता है तथा रासायनिक रूप से अपघटित होता है विद्युत अपघट्य कहलाता है।

(b) विद्युत अपघट्य द्वारा प्रदान किये धनावेशित आयन धनायन (cation) कहलाते हैं जबकि विद्युत अपघट्य द्वारा प्रदान किये ऋणावेशित आयन ऋणायन (anion) कहलाते हैं।

2.1 विद्युत अपघट्य के प्रकार

(a) प्रबल विद्युत अपघट्य - वह विद्युत अपघट्य जो जलीय विलयन में उच्च अपघटनशील (decomposable) होते हैं तथा विद्युत का संवहन तीव्रता के साथ करता है, प्रबल विद्युत अपघट्य (strong electrolytes) कहलाता है। **जैसे**- प्रबल अम्ल तथा क्षारों के लवण, खनिज अम्ल।

(b) दुर्बल विद्युत अपघट्य - वह विद्युत अपघट्य जो इनके तनु विलयनों में बहुत कम सीमा तक अपघटनशील होता है, दुर्बल विद्युत अपघट्य कहलाता है। **जैसे** – कार्बनिक अम्ल, अकार्बनिक अम्ल (H_3PO_4, HCN etc.) व क्षार ($Fe(OH)_3$, NH_4OH etc.)

3. इलेक्ट्रोड

(a) जब विद्युत धारा को विद्युत अपघटनीय चालक में से प्रवाहित किया जाता है, तो दो छड़ या प्लेट की हमेशा आवश्यकता होती है जो कि बेटरी के सिरों से जुड़े होते हैं तथा सेल बनाते हैं, इन्हें इलेक्ट्रॉड कहते हैं। यह अर्द्धसेल भी कहलाता है।

(b) वह इलेक्ट्रॉड जिसमें से विद्युत धारा विद्युत अपघटनीय विलयन में प्रवेश करती है एनोड कहलाता है इसे धनात्मक इलेक्ट्रॉड भी कहते हैं तथा ऋणायन (anions) यहाँ पर ऑक्सीकृत होते हैं।

(c) वह इलेक्ट्रॉड जिसमें से विद्युत धारा विद्युत अपघटनीय विलयन से निकलती है कैथोड (cathode) कहलाता है जो कि ऋणात्मक इलेक्ट्रॉड भी कहलाता है तथा यहाँ पर धनायन (cations) अपचयित होते हैं।

3.1 इलेक्ट्रॉड विभव - इलेक्ट्रॉड तथा इलेक्ट्रॉड के चारो ओर स्थित विद्युत अपघट्य के बीच विभवान्तर इलेक्ट्रोड विभव कहलाता है।

3.1.1 मानक इलेक्ट्रॉड विभव - यह वोल्ट में वह विभव है जो दो इलेक्ट्रॉड युक्त सेल में उत्पन्न विभवान्तर के रूप में परिभाषित किया जा सकता है।

4. सेल

दो इलेक्ट्रॉड या दो अर्द्ध सेलों का संयोजन सेल कहलाता है।

4.1 सेलों के प्रकार - सेलों को निम्न दो प्रकारों में विभाजित किया जाता है।

(a) विद्युत अपघटनीय सेल -

(i) वह सेल जिसमें विद्युत धारा के संवहन के दौरान रासायनिक परिवर्तन होते हैं विद्युत अपघटनीय सेल कहलाता है।

(ii) इस प्रकार के सेल में विद्युत ऊर्जा रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित हो जाती है।

(b) विद्युत रासायनिक सेल

(i) इस प्रकार के सेल में भी विद्युत संवहन के दौरान रासायनिक परिवर्तन होते हैं।

(ii) इस प्रकार के सेल में रासायनिक ऊर्जा विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित होती है।

5. विद्युत अपघटन

(a) किसी विद्युत अपघट्य (electrolyte) के रासायनिक अपघटन का वह प्रक्रम जिसमें इसके जलीय विलयन या गलित (molten) अवस्था में विद्युत धारा प्रवाहित की जाती है, विद्युत अपघटन कहलाता है।

(b) इसमें एनोड पर, ऑक्सीकरण तथा कैथोड़ पर अपचयन प्रक्रिया होती है।

(c) विद्युत अपघट्न पर, यदि एक से अधिक प्रकार के धनायन प्राप्त होते हैं तो जो धनायन कैथोड़ पर मुक्त होते हैं उनका अपचयन विभव उच्च होता है।

(d) विद्युत अपघटन पर, यदि एक से अधिक प्रकार के ऋणायन प्राप्त होते हैं तो एनोड पर प्राप्त होने वाले ऋणायनों का अपचयन विभव निम्न होता है।

(e) इलेक्ट्रोड पर, विद्युत अपघटन प्रक्रम केवल तभी होता है जब विद्युत धारा प्रवाहित की जाती है।

उदाहरण (i) जलीय NaCl का विद्युत अपघटन

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

$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$

कैथोड़ पर $2H^+ \longrightarrow H_2$

एनोड पर $2Cl^- \longrightarrow Cl_2$

उदाहरण (ii) जलीय $CuSO_4$ का विद्युत अपघटन

$CuSO_4 \longrightarrow Cu^{++} + SO_4^{--}$

$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$

कैथोड़ पर $Cu^{++} \longrightarrow Cu$

एनोड पर $4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2$

6. विद्युत अपघटनीय चालकता

(a) ओम का नियम- इस नियम के अनुसार दिये गये मानक ताप पर चालक से प्रवाहित धारा (I) विभवान्तर (V) के समानुपाती तथा प्रतिरोधकता (R) के व्युत्क्रमानुपाती होती है जैसे

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

या $$V = IR$$

(b) विशिष्ट प्रतिरोधकता (ρ) - धातु के 1 सेमी घन के दो विपरित फलकों के बीच प्रतिरोधकता को विशिष्ट प्रतिरोधकता (ρ) कहते है। इसे प्रतिरोधकता (resistivity) भी कहते हैं।

$$\rho = \frac{R.a}{l} = \frac{ohms \times cm^2}{cm}$$

$$= ohms\ cm.$$

(c) विशिष्ट चालकता (k) - विशिष्ट प्रतिरोधकता का व्युत्क्रम विशिष्ट चालकता (k) कहलाता है। इसे चालकता (conductance) भी कहते हैं।

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

या $$k = \frac{l}{a \times R}$$

$\because$ $\frac{l}{a}$ = सेल स्थिरांक

$\therefore$ $$k = \frac{\text{cell constant}}{\text{Resistance (R)}}$$

(d) विद्युत चालकता (C)-

(i) यह प्रतिरोधकता (R) का व्युत्क्रम होता है, जिसे ohm^{-1} या mho में व्यक्त किया जाता है।

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

(ii) विद्युत चालकता की इकाई सीमेन्स (s) कहलाती है।

(e) तुल्यांक चालकता (Λ) -

(i) दिये विलयन में किसी विद्युत अपघट्य के एक ग्राम तुल्यांक के आयनीकरण द्वारा उत्पन्न सभी आयनों की चालकता, तुल्यांक चालकता कहलाती है।

$$\Lambda = k \times \frac{1000}{C}$$

या $$\Lambda = k \times \frac{1000}{N}$$

जहाँ N = नॉर्मलता C = विलयन की सान्द्रता

(ii) तुल्यांक चालकता की इकाई $ohm^{-1}\ cm^2$ तुल्यांक$^{-1}$ है या $S\ cm^2\ eq^{-1}$

(f) मोलर चालकता (μ) - V ml विलयन में उपस्थित किसी विद्युत अपघट्य के 1 g के आयनीकरण द्वारा उत्पन्न सभी आयनों की चालकता, मोलर चालकता कहलाती है।

$$\mu = k \times \frac{1000}{C}$$

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

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

जहाँ M = मोलरता तथा C = विलयन की सान्द्रता

नोट : तनुकरण पर तुल्यांक तथा मोलर चालकता के मान बढ़ते हैं जबकि विशिष्ट चालकता का मान घटता है क्योंकि विलयन के प्रति mℓ में आयनों की संख्या घटती हैं।

Examples based on विद्युत अपघटनीय चालकता पर आधारित

उदा.1 5.4 cm^2 क्षेत्रफल तथा 1.80 cm दूरी पर स्थित प्लेटिनम के दो इलेक्ट्रोडों के बीच किसी लवण के डेसीनॉर्मल विलयन में प्रतिरोधकता 50 ohm पायी गई। विलयन की तुल्यांक चालकता की गणना करो-

हल. हम जानते है तुल्यांक चालकता

$$\Lambda_c = \frac{1000 \times \text{conductance} \times \text{cell constant}}{\text{normality}}$$

दिया है, चालकता $= \frac{1}{\text{resistance}} = \frac{1}{50}\ ohm^{-1}$

$$\text{सैल स्थिरांक} = \frac{l}{a} = \frac{\text{distance}}{\text{area}}$$

$$= \frac{1.80}{5.40} = \frac{1}{3}\ cm^{-1}$$

नॉर्मलता = 0.1 N

$$\therefore \quad \Lambda_c = \frac{1000 \times \frac{1}{50} \times \frac{1}{3}}{0.1}$$

$$= 66.66\ ohm^{-1}\ cm^2\ equiv^{-1}$$

उदा.2 25ºC ताप पर एसीटीक अम्ल के एक 0.040 M विलयन की (स्थिरांक 0.206 cm^{-1} युक्त सेल में) मोलर चालकता, चालकता (conductivity) तथा प्रतिरोधकता क्या है ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

हल. [$\lambda^\circ_m (CH_3COOH) = 390.5\ ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$]

$$\lambda_m = \frac{1000 \times \text{conductivity}}{\text{molarity}}$$

लेकिन $\frac{\lambda_m}{\lambda^\circ_m} = x$ (आयनीकरण की मात्रा)

$$\lambda_m = \lambda^\circ_m x$$

$$\therefore \quad \lambda_m = \lambda^\circ_m \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

(ऑस्टवाल्ड तनुकरण नियम द्वारा)

$$= 390.5 \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.04}}$$

$$= 8.28\ ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$\therefore \quad \text{चालकता} = \frac{\text{molarity} \times \lambda_m}{1000}$$

$$= 3.31 \times 10^{-4}\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$$

लेकिन चालकता (विशिष्ट चालकता)

$$= \text{सैल स्थिरांक} \times \frac{1}{\text{resistance}}$$

$$\therefore \quad \text{प्रतिरोधकता} = \frac{\text{cell constant}}{\text{conductivity}}$$

$$= \frac{0.206}{3.31 \times 10^{-4}} = 621.98\ ohm$$

उदा.3 जब किसी विशिष्ट चालकता वाले सैल को 0.020 M KCl से भरा गया जिसकी विशिष्ट चालकता 0.2768 ohm^{-1} m^{-1} है, इसकी प्रतिरोधकता 25ºC पर 82.40 Ω है। 0.0025 M K_2SO_4 के साथ इसकी प्रतिरोधकता 326.0 Ω है, तो निम्न की गणना कीजिए-

(a) सेल स्थिरांक

(b) K_2SO_4 विलयन की चालकता

(c) K_2SO_4 विलयन की तुल्यांक चालकता तथा मोलर चालकता

हल. (a) 0.020 M KCl विलयन को प्रयुक्त करके गणना की जाती है।

$$\text{विशिष्ट चालकता} = \frac{\text{cell constant}}{\text{resistance (R)}}$$

∴ सेल स्थिरांक = विशिष्ट चालकता × प्रतिरोधकता

$$= 0.2768 \times 82.4$$

$$= 22.81\ m^{-1}$$

(b) अतः K_2SO_4 विलयन की विशिष्ट चालकता

$$= 22.81/326$$

$$= 0.07\ ohm^{-1}\ m^{-1}$$

(c) मोलर चालकता

$$\lambda_m = \frac{1000 \times 0.0007}{0.0025} = 280\ ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$$

(b) से विशिष्ट चालकता

$$= 0.07\ ohm^{-1}\ m^{-1}$$

$$= 0.0007\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$$

नॉर्मलता = 0.005 N

$$\therefore \text{ तुल्यांकी चालकता } \Lambda_{eq} = \frac{1000 \times 0.0007}{0.005}$$

$$= 140\ ohm^{-1}\ cm^2\ equiv.^{-1}$$

7. फेराडे का विद्युत अपघटन का नियम

7.1 फेराडे का प्रथम नियम - विद्युत धारा प्रवाहित करने के दौरान पदार्थ की निवेशित (deposited) मात्राा विद्युत अपघटय से प्रवाहित विद्युत धारा की मात्रा के समानुपाती होती है।

$$W \propto Q$$

या $W \propto i\,t$

$\because$ $Q = i \times t$

या $W = Z.\, i.\, t$

जहाँ Q = विलयन द्वारा प्रवाहित कुल आवेश

i = एम्पीयर में धारा

t = सैकण्ड में प्रवाहित धारा का समय

Z = विद्युत रासायनिक तुल्यांक (स्थिरांक)

7.2 फेराडे का द्वितीय नियम - इस नियम के अनुसार, जब विभिन्न विद्युत अपघट्यों से विद्युत धारा की समान मात्रा प्रवाहित की जाती है तो सम्बन्धित इलेक्ट्रोड पर निवेशित पदार्थ की मात्राा इनके तुल्यांकी भारों के अनुपात में होते हैं माना कि W_1 तथा W_2 इनके विद्युत अपघट्य विलयन में से विद्युत धारा प्रवाहित करने पर निवेशित तत्व की मात्राा है तथा E_1 तथा E_2 सम्बन्धित तुल्यांकी भार है।

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

या $$\frac{Z_1 it}{Z_2 it} = \frac{E_1}{E_2} \qquad (\because W = Z\,i\,t)$$

$\therefore$ $$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

इस प्रकार, किसी तत्व का विद्युत रासायनिक तुल्यांक (Z) इसके तुल्यांकी भार (E) के समानुपाती होता है।

अर्थात् $E \alpha Z$ या $E = FZ$

जहाँ F = समानुपाती स्थिरांक (फेराडे)

यदि F = 96540 Cb.

$\therefore$ E = 96540 Z

या E = 96500 Z

Examples based on फेराडे के विद्युत अपघटन के नियम पर आधारित

उदा.4 एक 0.25 एम्पीयर की विद्युत धारा अम्लीकृत जल में 2 घंटे तक प्रवाहित की जाती है। NTP पर हाइड्रोजन का कितना आयतन बनेगा ? (1 कूलॉम विद्युत 1×10^{-5} g H_2O का निवेश करती है)

हल. $W = Z \times I \times t = 1 \times 10^{-5}$ g/c × 0.25 एम्पीयर × 2 × 3600s = 0.018 g.

चूंकि NTP पर 2 ग्राम H_2 ग्रहण करती है = 22.4 लीटर

$\therefore$ 0.018 ग्राम H_2 NTP पर ग्रहण करेगी

$$= \frac{22.4 \times 0.018}{2} = 0.2016 \text{ लीटर}$$

उदा.5 किसी विद्युत अपघट्य से 0.15 एम्पीयर की धारा 150 मिनट के लिये प्रवाहित की जाती है। निवेशित धातु का द्रव्यमान 0.783 ग्राम था। यदि धातु का परमाणु द्रव्यमान 112 है तो लवण में धातु का तुल्यांकी द्रव्यमान तथा संयोजकता की गणना करो।

हल. चूंकि, Q = I × t = 0.15 ×150 × 60 C = 1350 कूलॉम

अब 1350 कूलॉम विद्युत निवेश करती है = 0.783 ग्राम धातु

$\therefore$ 96500 कूलॉम विद्युत निवेश (deposit) करेगी

$$= \frac{0.783 \times 96500}{1350} = 55.97 \text{ ग्राम}$$

इस प्रकार धातु का तुल्यांकी द्रव्यमान = 55.97 ग्राम

संयोजकता = Atomic mass/Eq. mass

= 112/55.97 = 2

उदा.6 5 एम्पीयर की धारा को जिंक सल्फेट के विलयन से 40 मिनट के लिये प्रवाहित की जाती है। कैथोड़ पर निवेशित जिंक की मात्रा क्या है।

हल. $W = \frac{C \times t \times M}{Z \times F}$; यहाँ t = 40 × 60 सैकण्ड्स, C = 5 एम्पीयर, Z = 2 (कैथोड पर Zn के 1 परमाणु के निवेश में दो इलेक्ट्रॉन भाग लेते हैं जैसे $(Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn)$, M, Zn का ग्राम परमाणु भार = 65.38

$$W = \frac{5 \times 2400 \times 65.38}{2 \times 96500}$$

= 4.065 ग्राम

8. कोलराऊश का नियम

किसी अनन्त तनुता (dilution) के लिये, एक दुर्बल विद्युत अपघट्य की तुल्यांक चालकता दो प्रकार के आयनों की चालकता के योग के बराबर होती है।

$\lambda^{\infty} = a\,(\lambda_c^{\infty}) + b\,(\lambda_a^{\infty})$

जहाँ λ^{∞}_c तथा λ^{∞}_a अनन्त तनुकरण पर क्रमशः धनायन तथा ऋणायन की आयनिक चालकताएँ हैं, जिसे ओम $^{-1}$ सेमी ^{2} तुल्यांक $^{-1}$ में व्यक्त किया जाता है। $\wedge^{\infty}$ = अनन्त तनुकरण पर तुल्यांक चालकता

a = धनायनों की संख्या तथा

b = ऋणायनों की संख्या

उदा. $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

$$\wedge^{\infty} = \lambda^{\infty}_{Na^+} + \lambda^{\infty}_{Cl^-}$$

8.1 कॉलराऊश नियम के अनुप्रयोग

(a) दुर्बल विद्युत अपघट्य के लिये अनन्त तनुकरण पर तुल्यांक तथा मोलर चालकताएँ ज्ञात करना।

(b) दुर्बल विद्युत अपघट्य की कोटि ज्ञात करना।

$$\alpha = \frac{\Lambda^C}{\Lambda^\infty}$$

Λ^C = दी गई सान्द्रता पर तुल्यांकी चालकता है।

व

Λ^∞ = अनन्त (∞) तनुता पर तुल्यांकी चालकता है।

(c) दुर्बल विद्युत अपघट्य का वियोजन स्थिरांक ज्ञात करना।

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

(d) परम आयनिक चालकताएँ ज्ञात करना।

(e) अल्प विलेय लवणों की विलेयता ज्ञात करना।

(f) जल का आयनिक गुणनफल ज्ञात करना।

9. विद्युत रसायन सैल

(a) वह यंत्र जिसमें स्वतः अभिक्रिया के दौरान मुक्त ऊर्जा में कमी, रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तन के लिये प्रयोग किया जाता है, विद्युत रासायनिक सैल कहलाता है।

(b) इस प्रकार के सैलों को गेल्वेनिक तथा वोल्टा नें विकसित किया इसलिये यह सैल गेल्वेनिक सैल या वोल्टा सैल या रेडॉक्स सैल कहलाती है।

(c) डेनियल सैल प्रारूपिक गैल्वेनिक सैल है। इसे जिंक तथा क्यूप्रिक आयन के बीच स्वतः रेडॉक्स अभिक्रिया के प्रयोग से विद्युत धारा उत्पन्न करने के लिये बनाया गया है।

(d) डेनियल सैल अभिक्रिया है

$$Zn_{(s)} + Cu^{+2}_{(aq)} \rightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + Cu\ (s)$$

(e) डेनियल सैल को निम्न प्रकार व्यक्त किया जा सकता है

$Zn(s)\ |Zn\ SO_4\ (aq)\ |$ लवण सेतु $|\ CuSO_4(aq.)|\ Cu\ (s)$

9.1 लवण सेतु - यह उल्टे U-आकृति की काँच की नलिका होती है। जिसमें जैल सदृश्य पदार्थ जैसे अगार–अगार, अक्रिय वैद्युत अपघट्य जैसे KCl, KNO_3 या K_2SO_4 (जिसमें धनायनों तथा ऋणायनों की गतिशीलता बराबर होती है।) के साथ मिश्रित होता है।

9.2 लवण सेतु कार्य

(i) इसके द्वारा वैद्युत परिपथ पूर्ण होता है जिससे धारा का प्रवाह होता है।

(ii) दो अर्द्ध सैलों में दोनों विलयनों की वैद्युत उदासीनता को बनाये रखता है।

(iii) यह दो अर्द्ध सेलों में विलयनों, व आयनों को अन्तर्मिश्रित होने से रोकता है जिससे अवक्षेपण हो सकता है।

10. इलेक्ट्रॉड विभव

जब किसी धातु को इसके आयनों के विलयन में रखा जाता है तो धातु विलयन से सम्बन्धित धनायन या ऋणायन ग्रहण करता है, इसके फलस्वरूप धातु तथा विलयन के बीच विभव अन्तर विकसित हो जाता है। यह विभव अन्तर इलेक्ट्रॉड विभव कहलाता है।

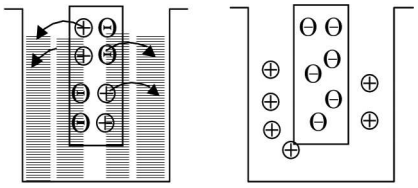
उदाहरण- यदि एक Zn प्लेट Zn^{+2} युक्त विलयन में रखी जाती है तो यह विलयन से ऋणावेशित हो जाती है तथा इस प्रकार Zn प्लेट तथा विलयन के मध्य विभवों में अन्तर स्थापित हो जाता है।

(i) ध्रुवीय जल अणुओं के आकर्षण बल द्वारा धातु परमाणुओं का धातु आयनों में परिवर्तन

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

धातु आयन विलयन में चले जाते हैं तथा इलेक्ट्रॉन धातु पर रह जाते हैं जिससे यह ऋणावेशित हो जाता है।

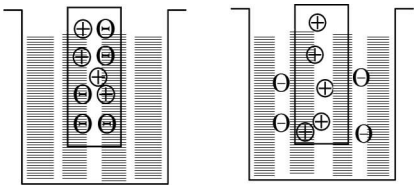
"धातु की आयनों में परिवर्तित होने की प्रवृत्ति विद्युत अपघटनीय विलयन दाब कहलाता है"



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

(ii) धातु आयन धातु सतह पर निवेशित होने से धातु धनात्मक हो जाती है।

"आयनों की यह प्रवृत्ति परासरण दाब कहलाता है"



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

साम्य पर $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne^-$

(i) यदि प्रथम प्रभाव द्वितीय से अधिक हो तो धातु विलयन के सन्दर्भ में ऋणावेश ग्रहण करती है।

(ii) यदि द्वितीय प्रथम से अधिक है तो यह विलयन के सन्दर्भ में धनावेश ग्रहण करेगी।

(iii) किसी धातु के इलेक्ट्रॉड विभव का परिमाण इसकी इलेक्ट्रॉन खोने या ग्रहण करने की आपेक्षिक प्रवृत्ति में मापा जाता है।

(iv) इलेक्ट्रॉड विभव निम्न कारकों पर निर्भर करता है –

(a) इलेक्ट्रॉड का स्वभाव

(b) विलयन में आयनों की सान्द्रता

(c) ताप

10.1 इलेक्ट्रोड विभव के प्रकार -

(i) **ऑक्सीकरण विभव** (E_{oxi}) **:** ऑक्सीकृत होने की प्रवृत्ति।

(ii) **अपचयन विभव** (E_{red}) **:** अपचयित होने की प्रवृत्ति।

⇒ तत्व का E_{oxi} परिमाण में E_{red} के समान होता है परन्तु चिन्ह विपरित होता है। (अतः $E_{oxi} = -E_{red}$)

⇒ परिपाटी या सुविधा की दृष्टि से इलेक्ट्रोड विभव को अपचयन विभव (E_{red}) द्वारा दर्शाया जाता है।

Examples based on इलेक्ट्रॉड विभव पर आधारित

उदा.7 परऑक्सो डाइसल्फेट लवण (जैसे $Na_2S_2O_8$) एक प्रबल ऑक्सीकारक है जिसे वसाओं, तेलों तथा फेब्रिक्स के लिये विरंजीकारक (bleaching agent) के रूप में प्रयुक्त किया

जाता है। क्या ऑक्सीजन गैस अम्लीय विलयन में सल्फेट आयन को परऑक्सो डाइसल्फेट आयन ($S_2O_8^{2-}$) में ऑक्सीकृत कर सकता इसके साथ O_2 (g) जल को अपचयित करता है -

दिया है $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
$E^\circ = 1.23$ V
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq)$
$E^\circ = 2.01$ V

हल. हम SO_4^{2-} का ऑक्सीकरण O_2(g) से करवाना चाहते है जो कि अम्लीय माध्यम में अपचयित होकर जल बनाता है।

ऑक्सीकरण $2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$; $E^\circ = -2.01$ V
अपचयन $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$; $E^\circ = +1.23$ V

कुल $4SO_4^{2-} + O_2(g) + 4H^+ \rightarrow 2S_2O_8^{2-} + 2H_2O$
$E^\circ_{cell} = -0.78$ V

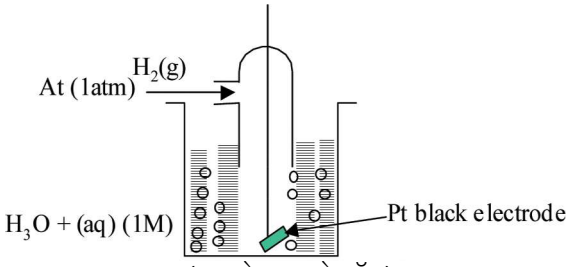
$E^\circ_{सेल}$ का बड़ा ऋणात्मक मान यह दर्शाता है कि O_2(g) SO_4^{2-} को $S_2O_8^{2-}$ में किसी भी सीमा तक ऑक्सीकृत नहीं करेगी।

11. मानक इलेक्ट्रॉड विभव

25°C (298K) पर धातु इलेक्ट्रोड तथा इकाई मोलरता (1M) के इसके आयन के विलयन के मध्य विकसित विभव अन्तर को मानक इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं व इसे E° से व्यक्त किया जाता है।

निर्देश इलेक्ट्रोड (Reference Electrode):
(मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड, SHE या NHE)

हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड प्राथमिक मानक इलेक्ट्रोड ही होता है। इसमें हाइड्रोजन गैस अधिशोषित करने के लिए प्लेटीनम ब्लेक से आवरित एक छोटी प्लेटीनम छड़ होती है।



(हाइड्रोजन इलेक्ट्रॉड)

Pt छड़ से एक प्लेटीनम तार वेल्ड कर दिया जाता है तथा एक ग्लास ट्यूब में मर्करी से बाह्य परिपथ के साथ सम्पर्क बनाने के लिए सील किया जाता है। Pt छड़ एक अम्ल विलयन में रख दी जाती है जिसमें H^+ आयन की सान्द्रता 1 M होती है। शुद्ध H_2 गैस 1 atm व 298K पर विलयन में संचरित (circulated) है,

$$H_2 = 2H^+ + 2e^-$$

(a) SHE विभव निश्चित अर्थात शून्य होता है।

(b) SHE केथोड़ $-2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$
SHE एनोड़ $-H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$

(c) Pt की पन्नी को SHE में प्रयुक्त किया जाता है क्योंकि यह H_2 गैस की अच्छी अवशोषक होती है।

(d) SHE में, अम्लीय विलयन की pH शुन्य होती है।

Zn | Zn^{+2} इलेक्ट्रोड के मानक इलेक्ट्रॉड विभव का निर्धारण

$Zn \mid Zn^{+2}(aq) \parallel 2H^+(aq) \mid H_2(g)$
एनोड (–) कैथोड़ (+)
सेल का e.m.f. 0.76 वोल्ट है।

$E_{सेल} = E^\circ_{एनोड} + E^\circ_{कैथोड}$
$E^\circ_{एनोड} = 0.76$
$E^\circ_{ऑक्सीकरण} = 0.76$
$E^\circ_{अपचयन} = -0.76$
Cu^{2+}/Cu इलेक्ट्रॉड
$H_2(g) \mid 2H^+(aq) \parallel Cu^{+2}(aq) \mid Cu$
एनोड (–) कैथोड़ (+)
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ $Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu$
सैल का e.m.f. 0.34 वोल्ट होता है।

$E^\circ_{सैल} = E^\circ_{एनोड} + E^\circ_{कैथोड}$
$0.34 = 0 + E^\circ_{कैथोड}$
$E^\circ_{अपचयन} = 0.34$

12. EMF या सैल विभव; नर्नस्ट समीकरण

दो अर्द्ध सेलों के इलेक्ट्रॉड विभवों के मध्य अन्तर, सेल का विद्युत वाहक बल (EMF) कहलाता है। इसे सीधे वोल्ट मीटर द्वारा मापा जाता है तथा इसके मान को वोल्ट में अभिव्यक्त किया जाता है।

EMF के कारण, इलेक्ट्रॉन निम्न अपचयन विभव वाले इलेक्ट्रोड़ (एनोड) से उच्च अपचयन विभव वाले इलेक्ट्रोड़ (कैथोड) की ओर प्रवाहित होते हैं।

$$\boxed{EMF = E_{red}(cathode) - E_{red}(anode)}$$

निम्न अभिक्रिया का अवलोकन करो-

$$M_1A + M_2B + \ldots\ldots\ldots \rightleftharpoons n_1x + n_2y + \ldots\ldots\ldots$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303\, RT \log_{10} \frac{a_x^{n_1} \times a_y^{n_2} \ldots}{a_A^{M_1} \times a_B^{M_2} \ldots},$$

$$-nFE_{सैल} = -nFE^\circ_{सैल} + 2.303\, RT \log_{10} \frac{a_x^{n_1} \times a_y^{n_2} \ldots}{a_A^{M_1} \times a_B^{M_2} \ldots}$$

$$E_{सैल} = E^\circ_{सैल} - \frac{2.303}{nF} RT \log_{10} \frac{a_x^{n_1} \times a_y^{n_2}}{a_A^{M_1} \times a_B^{M_2}}$$

या

$$E_{सैल} = E^\circ_{सैल} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{[Products]}{[Reactants]}$$

उपरोक्त सम्बन्ध नर्नस्ट समीकरण कहलाता है।

⇒ धातु का E_{red} सामान्यतया विलयन में इसके आयनों की सान्द्रता घटने के साथ घटता है व इसके आयनों की सान्द्रता बढ़ने के साथ बढ़ता है।

⇒ अधातु (H के अलावा) का E_{red}, विलयनों में इसके आयनों (ऋणायनों) की सान्द्रता बढ़ने के साथ घटता है।

13. विद्युत रासायनिक श्रेणी

हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE) के विरूद्ध विभिन्न इलेक्ट्रोड के विभव के मापन द्वारा एक मानक अपचयन विभव की श्रेणी स्थापित हो जाती है।

जब इलेक्ट्रोड (धातु तथा अधातु) इनके आयनों के सम्पर्क में होते हैं तो इनके मानक अपचयन विभव या मानक ऑक्सीकरण विभव के आधार पर व्यवस्थित (arranged) किये जाते हैं परिणामी श्रेणी तत्वों की विद्युत रासायनिक या इलेक्ट्रोमोटीव या क्रियाशीलता श्रेणी कहलाती है।

The electrochemical series

Element	Electrode reaction (Reduction)	Standard electrode reduction potential E° volts
Li	$Li^+ + e \rightarrow Li$	- 3.05
K	$K^+ + e \rightarrow K$	- 2.925
Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	- 2.87
Na	$Na^+ + e \rightarrow Na$	- 2.714
Mg	$Mg^{+2} + 2e \rightarrow Mg$	- 2.37
Al	$Al^{+3} + 3e \rightarrow Al$	- 1.66
Zn	$Zn^{+2} + 2e \rightarrow Zn$	- 0.7628
Cr	$Cr^{+3} + 3e \rightarrow Cr$	- 0.74
Fe	$Fe^{+2} + 2e \rightarrow Fe$	- 0.44
Cd	$Cd^{+2} + 2e \rightarrow Ni$	- 0.403
Ni	$Ni^{+2} + 2e \rightarrow Sn$	- 0.25
Sn	$Sn^{+2} + 2e \rightarrow Sn$	- 0.14
H_2	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0.00
Cu	$Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu$	+ 0.337
I_2	$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	+ 0.535
Ag	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	+ 0.799
Hg	$Hg^{+2} + 2e \rightarrow Hg$	+ 0.885
Br_2	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br$	+ 1.08
Cl_2	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+ 1.36
Au	$Au^{+3} + 3e \rightarrow Au$	+ 1.50
F_2	$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$	+ 2.87

(Element column, arrow label: increasing tendency to accept elecctrons; Electrode reaction column, arrow label: increasing tendency to loose elecctrons)

13.1 विद्युत रासायनिक श्रेणी के अभिलाक्षणिक

(a) SRP (मानक अपचयन विभव) का ऋणात्मक चिन्ह यह बताता है कि एक इलेक्ट्रोड को जब SHE से जोड़ा जाता है तो यह एनोड की तरह कार्य करता है तथा इस इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण होता है। इसी प्रकार SRP का धनात्मक चिन्ह यह बताता है कि इलेक्ट्रोड को जब SHE से जोड़ा जाता है तो यह कैथोड़ की तरह कार्य करता है तथा इस इलेक्ट्रोड पर अपचयन होता है।

(b) वह पदार्थ जो कि हाइड्रोजन की अपेक्षा प्रबल अपचायक होते हैं श्रेणी में हाइड्रोजन से ऊपर रखे जाते हैं।

(c) वह पदार्थ जो कि H^+ आयन की अपेक्षा प्रबल ऑक्सीकारक होते हैं श्रेणी में हाइड्रोजन से नीचे रखे जाते हैं।

(d) शीर्ष की धातुएँ सक्रिय धातुएँ कहलाती है तथा ऊपर से नीचे आने पर सक्रियता घटती है।

13.2 विद्युत रासायनिक श्रेणी के अनुप्रयोग

(i) धातुओं की क्रियाशीलता

(a) क्षार धातुएँ तथा क्षारीय मृदा धातुएँ जिनके SRP का ऋणात्मक मान उच्च होता है वे रासायनिक रूप से सक्रिय होती है। ये ठण्डे जल से क्रिया करके हाइड्रोजन मुक्त करती है तथा अम्लों में तीव्रता से घुलती है।

(b) Fe, Pb, Sn, Ni, Co, इत्यादि प्रकार की धातुएँ ठण्डे जल से क्रिया नहीं करती है लेकिन भाप से क्रिया करके हाइड्रोजन मुक्त करती है।

(c) धातुएँ Li, Be, Cu, Ag, तथा Au जो कि हाइड्रोजन से नीचे होती है कम क्रियाशील होती है तथा जल से हाइड्रोजन मुक्त नहीं करती।

(ii) धातुओं के विद्युतधनी गुण

धातुओं के विद्युतधनी गुण शीर्ष से नीचे आने पर घटते हैं।

(iii) विस्थापन अभिक्रियाएँ

दी गई धातु के इसके लवण विलयन से अन्य धातु का विस्थापन करेगी या नहीं यह पहचानने के लिए।

धातु जिसका SRP निम्न होगा इसके लवण विलयन उस धातु का विस्थापन करेगी जिसका SRP उच्च होगा।

(iv) धातुओं की अपचायक क्षमता

विद्युत रासायनिक श्रेणी में शीर्ष से नीचे आने पर अपचायक क्षमता घटती है।

(v) अधातुओं की ऑक्सीकारक प्रकृति

विद्युत रासायनिक श्रेणी में शीर्ष से नीचे आने पर ऑक्सीकारक स्वभाव बढ़ता है।

(vi) धात्विक ऑक्साइडों का तापीय स्थायित्व

धातु ऑक्साइडों का तापीय स्थायित्व शीर्ष से नीचे आने पर घटता है।

(vii) विद्युत अपघटन के उत्पाद

आयन जो कि प्रबल ऑक्सीकारक होते हैं सर्वप्रथम कैथोड़ पर मुक्त होते हैं।

K^+, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{+2}, Al^{+3}, Zn^{+2}, Fe^{+2}, H^+, Cu^{+2}, Ag^+, Au^{+3}

निवेश (deposition) का बढ़ता हुआ क्रम

(viii) धातुओं का जंग लगना (Corrosion)

जंग लगना (Corrosion) किसी पदार्थ की इसके वातावरण से क्रिया के कारण क्षय (deterioration) होना है। जंग लगने (corrosion) की प्रवृत्ति शीर्ष से नीचे आने पर घटती है।

(ix) धातुओं का निष्कर्षण

Ag तथा Au का निष्कर्षण सायनाइड प्रक्रम द्वारा किया जाता है।

14. सैल का EMF तथा मुक्त ऊर्जा

$$-\Delta G = n FE_{\text{सैल}}$$

$$-\Delta G^0 = n FE^0_{\text{सैल}}$$

मुक्त ऊर्जा तथा साम्य नियतांक

$$\Delta G^0 = -2.303 RT \log K$$

15. कुछ व्यावसायिक सैल

एक विद्युत रसायन सैल का उपयोग विद्युत के उत्पादन में किया जा सकता है। इस प्रकार के सैल बैटरियाँ कहलाती हैं। बैटरी, शब्द सामान्यतः श्रेणी में जुड़े दो या अधिक गैल्वेनिक सैल के लिए प्रयुक्त किया जाता है, दो तरह के व्यावसायिक सैल दो प्रकार के होते हैं।

(i) प्राथमिक सैल – वह सैल जिसमें इलेक्ट्रोड अभिक्रियाएँ बाह्य ऊर्जा स्रोत से उत्क्रमणित (reversed) नहीं हो सकती। ये आवेशित नहीं होती। शुष्क सैल या लेक्लांशे सैल, मर्करी सैल, इस प्रकार के सैलों के उदाहरण हैं।

(ii) द्वितीयक सैल – वे सैल जो रिचार्जेबल होते हैं। उदाहरण के लिए, सीसा संचायक बैटरी, निकल केडमियम सैल

(iii) ईंधन सैल – ये वोल्टीय सैल है जिसमें क्रियाकारक इलेक्ट्रोड को नियमित रूप से प्रवाहित (supplied) होते रहते हैं। ये इस प्रकार के सैल होते हैं जिसमें ऊर्जा का परिवर्तन ईंधन के दहन जैसे H_2, CO, CH_4, इत्यादि से सीधे ही विद्युत ऊर्जा में होता है। ईंधन सैल के सामान्य उदाहरण है हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, ईंधन सैल। इस सैल में होने वाली अभिक्रियाएँ निम्न हैं -

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

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

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

16. क्षय (जंग)

किसी धातु का वायु अथवा जल के साथ क्रिया क्षय से होना जंग कहलाता है। लोहे का क्षय, जंग कहलाता है। वैद्युत रसायन सिद्धान्त का इसे समझाने हेतु प्रयोग होता है। जंग का सूत्र $Fe_2O_3.xH_2O$ होता है। शुद्ध लोहा जंग मुक्त होता है। लोहे के निर्वात में भी जंग नहीं लगता क्योंकि जंग वायु की उपस्थिति में लगता है। समुद्री जल में घुलित लवणों के कारण जंग अधिक लगता है। निम्न विधियों द्वारा आयरन पर जंग लगने से रोका जा सकता है-

(i) पेन्ट अथवा विद्युत प्लेटिंग द्वारा अवरोध उत्पन्न करना। (ii) सतह पर टिन धातु का गेल्वेनीकरण करना, Zn से गेल्वेनीकरण अधिक उत्तम है। गेल्वेनीकृत आयरन में क्षारीय जिंक कार्बोनेट $ZnCO_3.Zn(OH)_2$ की परत के कारण चमक होती है। (iii) जंगरोधी विलयनों को प्रयुक्त करके। (iv) लौह पाइप को अधिक वैद्युतधनी धातु से तार द्वारा जोड़कर वैद्युत सुरक्षा प्रदान करके।

हल सहित उदाहरण

उदा.1 अभिक्रिया : Zn^{2+} (aq) + $2e^-$ → Zn (s) का विभव – 0.76 V है। इसका अर्थ है-

(A) Zn अम्लों से हाइड्रोजन विस्थापित नहीं कर सकती

(B) Zn अपचायक है

(C) Zn ऑक्सीकारक है

(D) Zn^{2+} एक अपचायक है

हल. **(B)**

ऋणात्मक इलेक्ट्रोड विभव यह प्रदर्शित करता है कि Zn^{2+} को अपचयित करना कठिन है तथा इसलिए Zn एक अपचायक की भाँति कार्य करता है।

उदा.2 अन्य सभी को समान रखते हुए किससे डेनियल सैल का $E_{सैल}$ बढ़ाया जा सकता है-

(A) निम्न ताप रखकर

(B) बड़े कॉपर इलेक्ट्रोड को प्रयुक्त करके

(C) छोटे जिंक इलेक्ट्रोड को प्रयुक्त करके

(D) Cu^{2+} की सान्द्रता घटाकर

हल. (A) Zn (s) + Cu^{2+} (aq) → Zn^{2+} (aq) + Cu (s)

$$E_{सैल} = E^o_{सैल} - \frac{2.303\,RT}{nF}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

ताप में कमी $\frac{2.303\,RT}{nF}$ का मान कम करती है। इस कारक का मान कम होगा तो $E_{सैल}$ का मान अधिक होगा।

उदा.3 एक लवण A_2B के धनायन तथा ऋणायन की अनन्त तनुता पर तुल्यांक चालकताऐं क्रमशः 140 तथा 80 ओम$^{-1}$ सेमी^{2} तुल्यांक$^{-1}$ है। अनन्त तनुकरण पर लवण की तुल्यांक चालकता है-

(A) 160 $ohm^{-1}\ cm^2\ eq^{-1}$

(B) 220 $ohm^{-1}\ cm^2\ eq^{-1}$

(C) 60 $ohm^{-1}\ cm^2\ eq^{-1}$

(D) 360 $ohm^{-1}\ cm^2\ eq^{-1}$

हल.(D) $\Lambda^{\infty}_{eq}(A_2B) = 2 \times \lambda^{\infty}_{eq}(A^+) + \lambda^{\infty}_{eq}(B^{2-}) = 2 \times 140 + 80$

= 300 $ohm^{-1}\ cm^2\ eq^{-1}$ ओम$^{-1}$ सेमी^{2} तुल्युांक$^{-1}$

उदा.4 20ºC ताप पर एक विद्युत अपघट्य के 0.20 mol L^{-1} विलयन की विशिष्ट चालकता 2.48 x 10^{-4} ohm^{-1} cm^{-1}है। विलयन की मोलर चालकता है-

(A) 1.24 $ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$

(B) 4.96 $ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$

(C) 1.24 $ohm^{-1}\ cm^2$

(D) 4.96 $ohm^{-1}\ cm^2$

हल. (A) $\Lambda_m = \frac{\kappa}{M} = \frac{2.48 \times 10^{-4}\ ohm^{-1}cm^{-1}}{0.20\ mol\ L^{-1}}$

$$= \frac{2.48 \times 10^{-4} \times 1{,}000\ ohm^{-1}mol^{-1}cm^2}{0.20}$$

($1L = 1{,}000\ cm^2$)

= 1.24 $ohm^{-1}\ mol^{-1}\ cm^2$

उदा.5 जब अम्लीकृत विलयन से एक विद्युत धारा को प्रवाहित किया जाता है तो 965 सैकण्ड में NTP पर कैथोड़ पर 112 mL हाइड्रोजन गैस सग्रंहीत होती है तो प्रवाहीत धारा एम्पीयर में है-

(A) 1.0 (B) 0.5

(C) 0.1 (D) 2.0

हल. (A) STP या (NTP) पर 22,400 mL हाइड्रोजन = 2g

∴ STP पर 112 mL हाइड्रोजन

$$= \frac{2g \times 112mL}{22{,}400mL} = 10^{-2}\ \text{ग्राम}$$

∴ $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

2F 1 mol

= 2 × 96,500 C = 2 g

2 ग्राम हाइड्रोजन 2 × 96,500 C द्वारा निवेशित होती है।

∴ 10^{-2} ग्राम हाइड्रोजन निम्न द्वारा निवेशित होगी

$$= \frac{2 \times 96{,}500 \times 10^{-2}g}{2g} = 965\ C$$

उदा.6 संगलित $Al_2(SO_4)_3$ से 40.5 ग्राम Al (परमाणु भार = 27.0 ग्राम) निवेशित करने के लिये कितने आवेश की आवश्यकता होगी -

(A) 4.34 × 10^5 C (B) 43.4 × 10^5C

(C) 1.44 × 10^5 (D) इनमें से कोई नहीं

हल. (A) $Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$

3F 1 mol = 27.0 g

= 3 × 96,500 C

27 g निवेश हेतु आवश्यक आवेश

∴ 40.5 g निवेश हेतु आवश्यक आवेश

$$= \frac{40.5g \times 3mol \times 96{,}500C\ mol^{-1}}{27.0g}$$

= 4.34 × 10^5C

उदा.7 विद्युत की समान मात्रा को दो विभिन्न विद्युत अपघटनी सैल क्रमशः निकल नाइट्रेट तथा क्रोमियम नाइट्रेट युक्त विलयनों से प्रवाहित की जाती है। यदि 0.3 ग्राम निकल प्रथम सैल में निवेशित होती है तो क्रोमियम की निवेशित मात्राा है (परमाणु भार Ni = 59, Cr = 52)

(A) 0.1 g (B) 0.176 g

(C) 0.3 g (D) 0.6 g

हल. (B) $\frac{m_{Ni}}{m_{Ce}} = \frac{\text{Eq. mass of Ni}}{\text{Eq. mass of Cr}}$

Ni^{2+} तथा Cr^{3+}, के लिए हमारे पास है :

$$\frac{0.3\ g}{m_{Cr}} = \frac{59/2}{52/3}$$

$$m_{Cr} = \frac{0.3g \times \frac{52}{3}}{(59/2)} = 0.176\ g$$

उदा.8 विद्युत अपघटनी संवहन धात्विक संवहन से भिन्न है। धात्विक संवहन की स्थिति में-

(A) प्रतिरोधकता ताप बढ़ाने पर बढ़ती है

(B) प्रतिरोधकता ताप बढ़ाने पर घटती है

(C) धारा के प्रवाह से ऊष्मा उत्पन्न होती है

(D) प्रतिरोधकता विद्युत अपघटनी चालक की लम्बाई से स्वतन्त्रा होती है

हल. (A) ताप में वृद्धि से आयन तेज गति करना शुरू कर देते हैं तथा इसलिए चालकता (conduction) बढ़ती है तथा इस प्रकार विद्युत अपघटनी चालक की प्रतिरोधकता घटती है।

उदा.9 अक्रिय इलेक्ट्रोडों को प्रयुक्त करते हुए तीन पात्रों में रखे $AgNO_3$, $NiSO_4$ तथा $CrCl_3$ के जलीय विलयनों में से तीन फेराडे विद्युत प्रवाहित की जाती है। Ag, Ni तथा Cr का मोल में निवेशित मात्रा का अनुपात है-

(A) 1 : 2 : 3 (B) 3 : 2 : 1

(C) 6 : 3 : 2 (D) 2 : 3 : 6

हलः(C) (i) $Ag^+ (aq) + e^- \longrightarrow Ag\ (s)$

1 मोल = 1F 1 मोल

3 F 3 mol

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

2 मोल = 2 F 1 मोल

3 F 3/2 मोल

(iii) $Cr^{3+} (aq) + 3e^- \longrightarrow Cr\ (s)$

3 मोल = 3 F 1 मोल

Ag, Ni तथा Cr के मोलों का आवश्यक अनुपात है।

3 mol Ag : 3/2 mol Ni : 1 mol Cr

या 6 मोल **Ag : 3** मोल **Ni : 2** मोल **Cr.**

उदा.10 अभिक्रिया : $4\ Fe + 3\ O_2 \rightarrow 4\ Fe^{3+} + 6O^{2-}$ में निम्न में से कौनसा कथन सत्य है-

(A) एक रेडॉक्स अभिक्रिया है

(B) Fe अपचायक है

(C) Fe^{3+} एक ऑक्सीकारक है

(D) Fe, Fe^{3+} को अपचयित करता है

हल. (A) इस अभिक्रिया में Fe, Fe^{3+} में ऑक्सीकृत तथा O_2, O^{2-} में अपचयित होता है।