

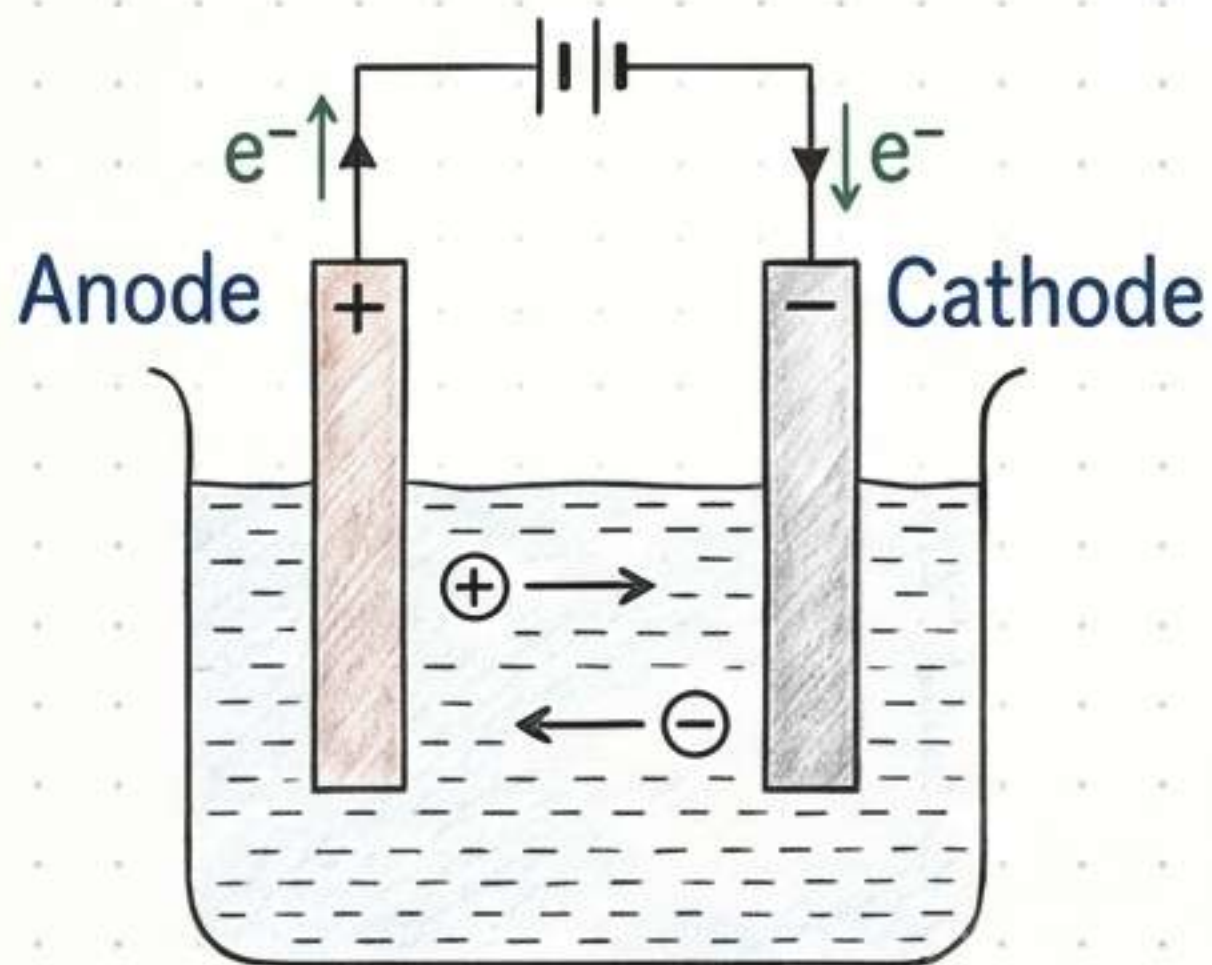
* विद्युत रसायन विज्ञान *

पाठ 2

हस्तलिखित नोट्स

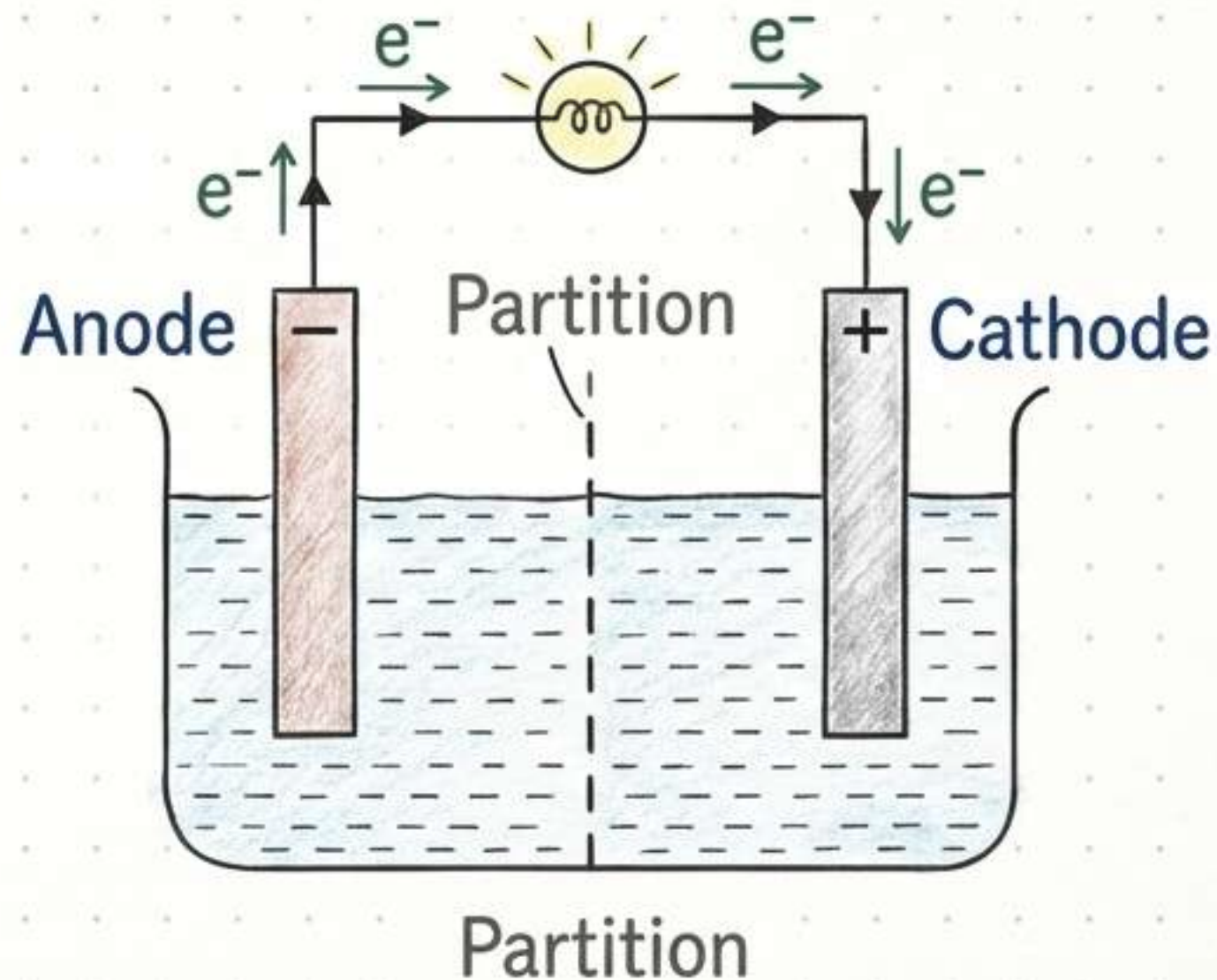
विद्युत्-अपघटनी सेल

विद्युत् की सहायता से विद्युत्-अपघट्यों का विद्युत्-अपघटन किया जाता है। इस प्रकार की सेल में विद्युत् ऊर्जा का रासायनिक ऊर्जा में रूपान्तरण होता है।



विद्युत्-रासायनिक सेल

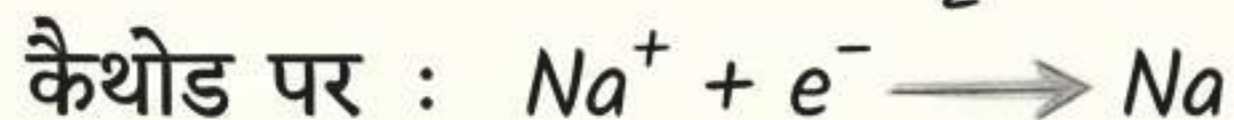
वह युक्ति जिसमें रासायनिक ऊर्जा को विद्युत् ऊर्जा में रूपान्तरित किया जाता है, विद्युत्-रासायनिक सेल कहलाती है।



विद्युत्-अपघटन के कुछ उदाहरण

उदाहरण 1 - गलित NaCl

(Pt इलेक्ट्रोडों की उपस्थिति में)



कैथोड पर सोडियम धातु तथा ऐनोड पर क्लोरीन प्राप्त होते हैं।

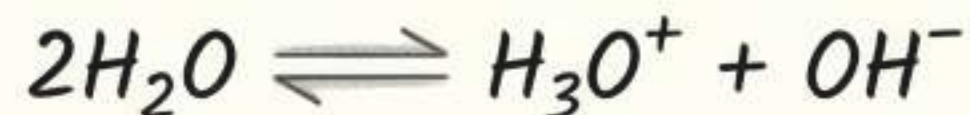
उदाहरण 2 - जलीय NaCl

(Pt इलेक्ट्रोडों की उपस्थिति में)

जल की उपस्थिति में NaCl पूर्णतः आयनित हो जाता है।



जल का वियोजन भी इस प्रकार होता है।



मानक इलेक्ट्रोड विभव

- * 25°C ताप पर इलेक्ट्रोड में इलेक्ट्रॉनों द्वारा किया गया कार्य।
- * इसे E° इलेक्ट्रोड से प्रदर्शित किया जाता है।
- * कैथोड $E^{\circ} \uparrow$ (कम क्रियाशील)
- * ऐनोड $E^{\circ} \downarrow$ (अधिक क्रियाशील)

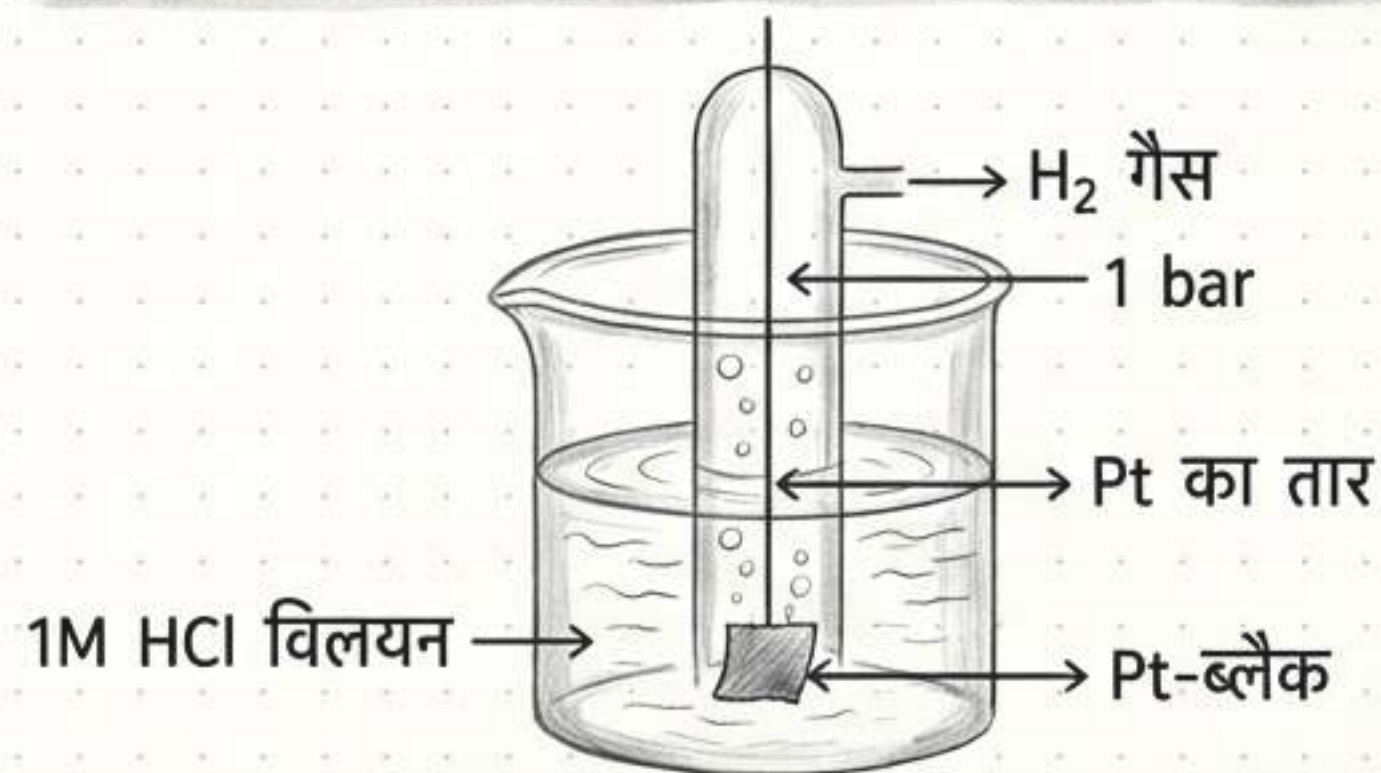
Ex : Zn के बर्तन में CuSO_4 विलयन रखा जा सकता है क्या? कारण सहित बताएँ।

Sol : नहीं, क्योंकि Zn, CuSO_4 से Cu को विस्थापित कर देता है।

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड

H_2 गैस को 1 bar दाब पर 1M HCl विलयन में डूबे हुए Pt धातु पर अधिशोषित कराने पर 25°C ताप के लिए मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड बनता है।

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड विभव = 0.00 Volt
संकेत : $\text{H}_2|\text{Pt} / \text{H}^+$



मानक सेल विभव

* 25°C ताप पर किसी सेल में इलेक्ट्रॉन का कार्य मानक सेल विभव कहलाता है।

$$E^{\circ}(\text{सेल}) = E^{\circ}(\text{कैथोड}) - E^{\circ}(\text{ऐनोड})$$

Ex: $E^{\circ}(\text{A}) = +0.80 \text{ Volt}$, $E^{\circ}(\text{B}) = -0.70 \text{ Volt}$

Sol: $E^{\circ}(\text{सेल}) = 0.80 - (-0.70) = 1.50 \text{ Volt}$

* $E^{\circ}(\text{सेल})$ का मान सदैव धनात्मक होना चाहिए यदि सेल कार्य कर रहा है।

नेर्स्ट समीकरण (EMF की गणना)

$$E(\text{सेल}) = E^{\circ}(\text{सेल}) - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \left(\frac{[\text{ऐनोड}]}{[\text{कैथोड}]} \right)$$

* $E^{\circ}(\text{सेल}) =$ मानक सेल विभव

* $n = e^{-}$ की संख्या

डेनियल सेल के लिए अभिक्रिया है: 1.50 Volt

डेनियल सेल के लिए अभिक्रिया है:

$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} (0.01\text{M}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+} (0.1\text{M}) + \text{Cu}$
यदि $E^{\circ}(\text{सेल}) = 1.10\text{V}$ है तो EMF की गणना करें।

$$E(\text{सेल}) = 1.10 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} \left(\frac{0.10}{0.01} \right)$$

$$E(\text{सेल}) = 1.07 \text{ Volt}$$

उदाहरण 33.



दिया है — $E^\circ_{\text{O.P.}}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = +0.76$ वोल्ट, $E^\circ_{\text{R.P.}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.35$ वोल्ट

हल — (i) चूँकि Zn का $E^\circ_{\text{O.P.}}$ अधिक धनात्मक है अतः Zn ऐनोड की तरह कार्य करेगा।



(ii) कैथोड का कार्य Cu इलेक्ट्रोड करेगा तथा इस पर निम्नलिखित अभिक्रिया होगी।



(iii) सेल अभिक्रिया इस प्रकार प्रदर्शित की जा सकती है।



(iv) रेडॉक्स परिवर्तन में प्रयुक्त होने वाले इलेक्ट्रॉन (प्रति परमाणु) $n = 2$

(v) सेल का मानक विद्युत् वाहक बल (E°_{cell}) :

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{O.P.}}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + E^\circ_{\text{R.P.}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = 0.76 + 0.35 = 1.11 \text{ वोल्ट}$$

(vi) सेल का विद्युत् वाहक बल (E_{cell}) ।

$$E_{cell} = E_{O.P.}(Zn/Zn^{2+}) + E_{R.P.}(Cu^{2+}/Cu)$$

$$E_{O.P.}(Zn/Zn^{2+}) = E^{\circ}_{O.P.} - \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{[Zn^{2+}]}{[Zn]} \right)$$

$$\text{तथा } E_{R.P.}(Cu^{2+}/Cu) = E^{\circ}_{R.P.} + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]} \right)$$

$n = 2$ तथा $[Zn] = [Cu] = 1$ (शुद्ध धातु हैं), $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1 \text{ M}$

$$\therefore E_{cell} = E^{\circ}_{O.P.} - \frac{0.059}{2} \log[Zn^{2+}] + E^{\circ}_{R.P.} + \frac{0.059}{2} \log[Cu^{2+}]$$

$$= 0.76 + 0.35 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \right)$$

$$= 0.76 + 0.35 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{1}{1} \right)$$

$$= \boxed{1.11 \text{ वोल्ट}}$$

मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा (ΔG°)

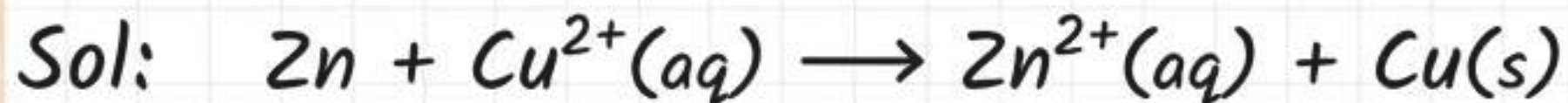
* 25°C ताप पर किसी सेल में अधिकतम कार्य के बराबर मुक्त ऊर्जा को मानक गिब्स ऊर्जा कहते हैं।

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cell}}$$

* $n = e^-$ की संख्या

* $F = 96500$ कूलॉम/मोल

Q1: डेनियल सेल के लिए मानक सेल विभव 1.1 V है। मानक गिब्स ऊर्जा ज्ञात कीजिए।



$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cell}}$$

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

$$\Delta G^\circ = -212300\text{ J/mol}$$

3A.1 चालकत्व तथा विशिष्ट चालकत्व

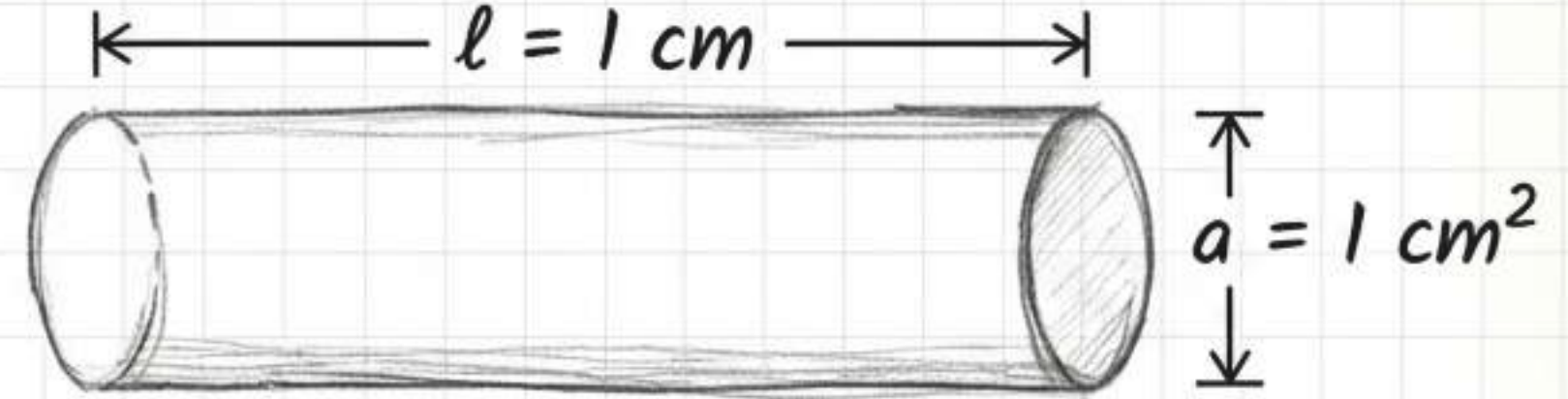
$$R = \rho \times \frac{l}{a}$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \times \frac{a}{l}$$

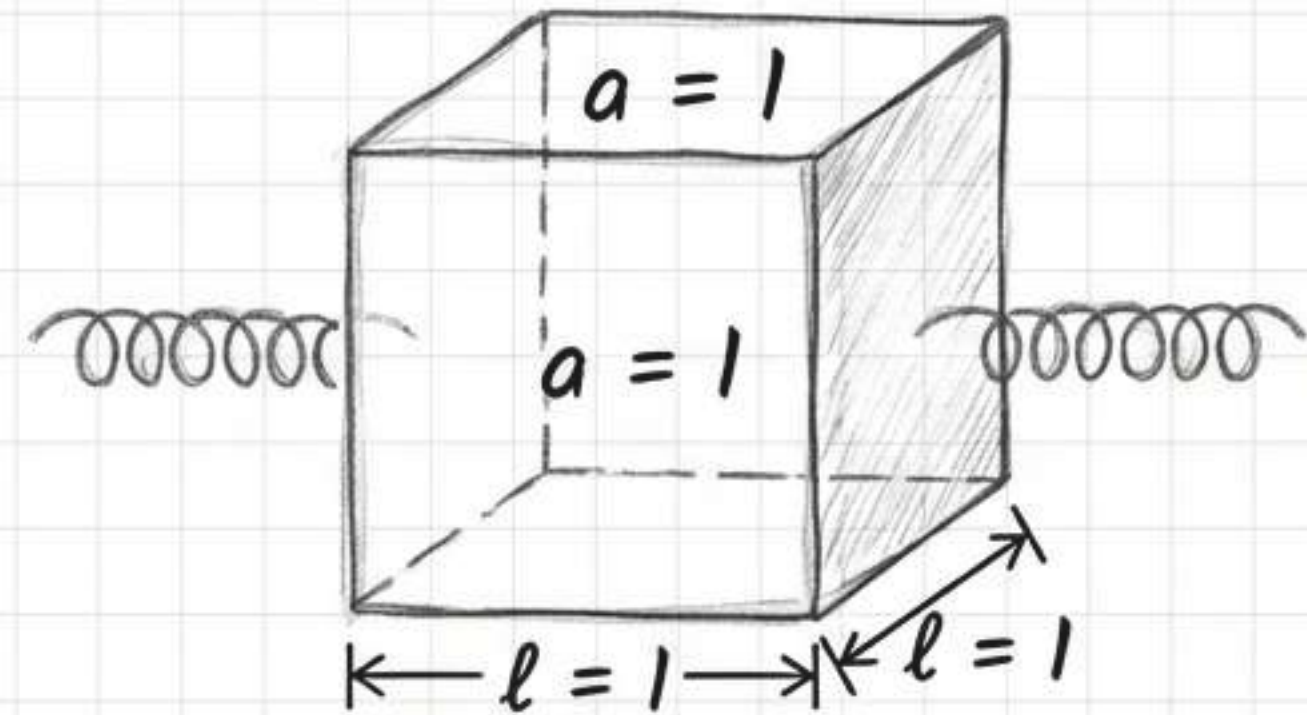
यहाँ $\frac{1}{R} =$ चालकत्व (G) तथा,

$\frac{1}{\rho} =$ विशिष्ट चालकत्व या
चालकता (K)

अतः $G = K \times \frac{a}{l}$



Electronic conductor, $K = G$



Electronic conductor

चित्र 3.1 चालकत्व का प्रदर्शन

उदाहरण 2. किसी लवण के N/10 विलयन का प्रतिरोध 32 ओम है। सेल के इलेक्ट्रोडों के बीच की दूरी 1.80 सेमी तथा क्षेत्रफल 5.4 सेमी² है। विलयन का विशिष्ट चालकत्व तथा तुल्यांकी चालकता ज्ञात करो।

हल— दिया है, $R = 32$ ओम, $\ell = 1.80$ सेमी, $a = 5.4$ सेमी²

$$\kappa = \frac{1}{R} \times \frac{\ell}{a} = \frac{1}{32} \times \left(\frac{1.80}{5.4} \right) = \frac{1}{96} = 0.01041 \text{ ओम}^{-1} \text{ सेमी}^{-1}$$

$$\text{इसी प्रकार, } \lambda = \frac{\kappa \times 1000}{N} = \frac{0.01041 \times 1000 \times 10}{1} = 104.2 \text{ ओम}^{-1} \text{ सेमी}^2 \text{ तुल्यांकी}^{-1}$$

उदाहरण 6. 25°C पर KCl के N/50 विलयन वाली सेल का विशिष्ट चालकत्व 0.002765 mho cm⁻¹ है। यदि सेल का प्रतिरोध 400 ओम (ohm) हो तो सेल स्थिरांक की गणना करो।

हल— दिये गये N/50 विलयन के लिए,

$$\kappa = 0.002765 \text{ mho cm}^{-1}; R = 400 \text{ ओम}$$

$$\kappa = \left(\frac{1}{R} \right) \times \left(\frac{\ell}{a} \right) \therefore \left(\frac{\ell}{a} \right) = \text{सेल स्थिरांक}$$

$$0.002765 = \frac{1}{400} \times \text{सेल स्थिरांक}$$

$$\text{सेल स्थिरांक} = 1.106 \text{ सेमी}^{-1}$$

उदाहरण 9. जब एक चालकता सेल को 0.02 M KCl विलयन (विशिष्ट चालकत्व $0.002768 \text{ ओम}^{-1} \text{ सेमी}^{-1}$) में भरा गया तो 298 K पर इसका प्रतिरोध 82.4 ओम पाया गया। जब 0.005 N K_2SO_4 विलयन भरा तो इसका प्रतिरोध 324 ओम पाया गया। ज्ञात करो—

(a) KCl के लिए सेल स्थिरांक: $\kappa = \frac{1}{R} \times \frac{l}{a} \therefore \text{सेल स्थिरांक (x)} = \frac{l}{a} = \kappa \times R = 0.002768 \times 82.4$
 $= 0.2281 \text{ सेमी}^{-1}$

(b) K_2SO_4 के लिए चालकता: $R = 324 \text{ ओम} \therefore \text{चालकता } G = \frac{1}{R} = \frac{1}{324}$
 $= 3.086 \times 10^{-3} \text{ म्हो}$

(c) विशिष्ट चालकत्व: $\kappa = G \times \frac{l}{a} = 3.086 \times 10^{-3} \times 0.2281$
 $= 7.04 \times 10^{-4} \text{ म्हो सेमी}^{-1}$

(d) तुल्यांकी चालकता, λ_{eq} : $= \kappa \times \frac{1000}{N} = 7.04 \times 10^{-4} \times \frac{1000}{0.005}$
 $= 140.80 \text{ म्हो सेमी}^2 \text{ तुल्यांक}^{-1}$

(e) आव्विक चालकता, Λ_M : $= \kappa \times \frac{1000}{M} = 7.04 \times 10^{-4} \times \frac{1000 \times 2}{0.005}$
 $= 281.6 \text{ म्हो सेमी}^2 \text{ मोल}^{-1}$

मोलर चालकता (Λ_m)

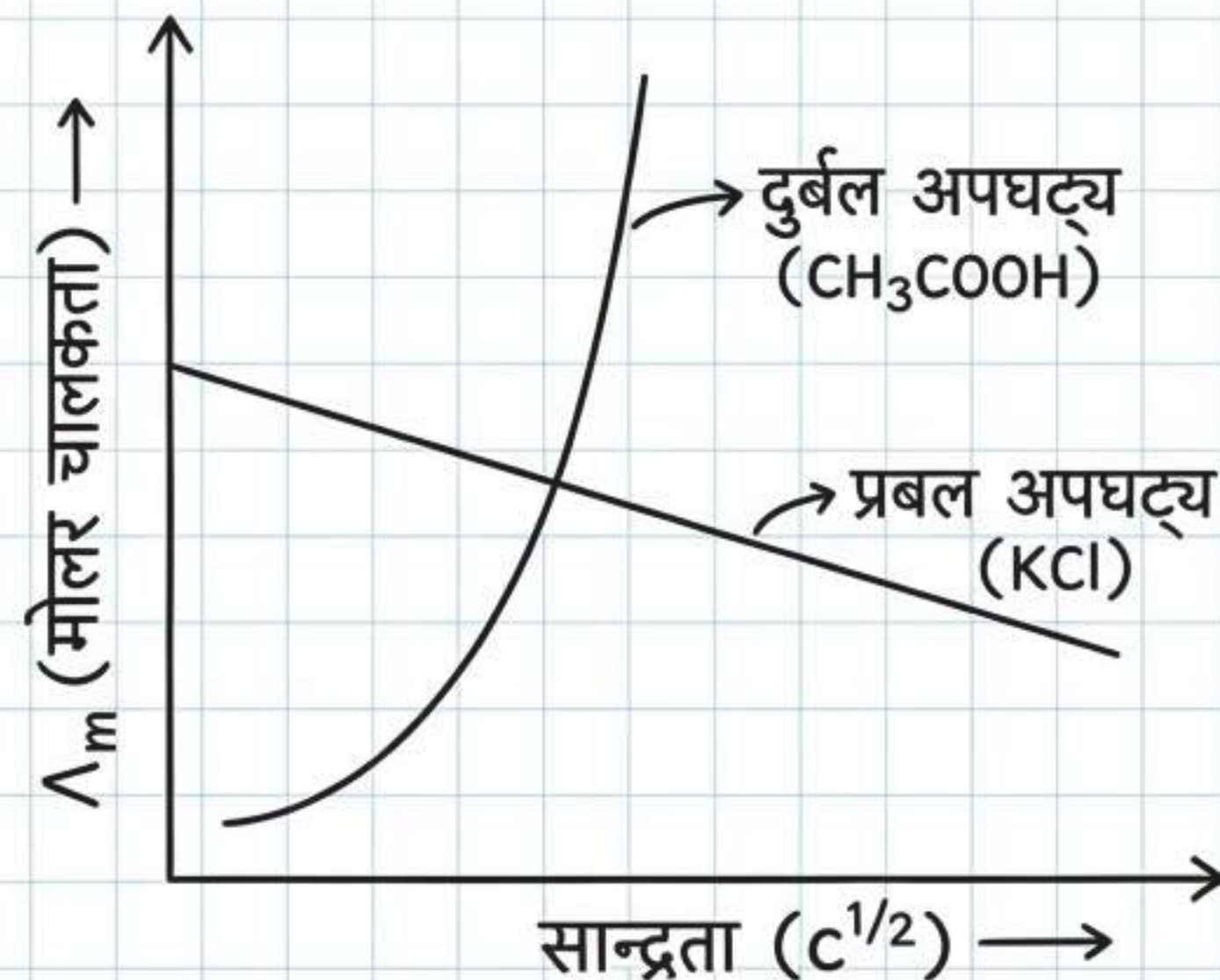
- * किसी विलयन में 1 ग्राम मोल वैद्युत अपघट्य के द्वारा प्राप्त चालकता को मोलर चालकता कहते हैं।
- * मात्रक : $S\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$
- * तनुता पर सान्द्रता कम होगी, $\Lambda_m^c \propto \frac{1}{c}$

$$\Lambda_m^c = \frac{K \times 1000}{C}$$

Ex: 298K पर 0.20M KCl विलयन की चालकता 0.0248 S cm^{-1} है। Λ_m ज्ञात करें।

Sol: $\Lambda_m^c = \frac{0.0248 \times 1000}{0.20} = 124$

$$\Lambda_m^c = 124\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1} \quad \text{Ans}$$



सीमान्त मोलर चालकता या अनंत तनुता पर :

$$\Lambda_m^\circ = \lambda_{\text{धनायन}}^\circ + \lambda_{\text{ऋणायन}}^\circ$$

☆ कोलराउश का नियम ☆

वैद्युत अपघट्यों की सीमान्त मोलर चालकता उनके धनायनों व ऋणायनों की चालकताओं के योग के बराबर होती है।

Ex: NaCl

$$\text{Sol: } \Lambda_{\text{NaCl}}^{\circ} = \underbrace{\lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ}}_{\substack{+ve \quad -ve}}$$

अनुप्रयोग

1. दुर्बल वैद्युत अपघट्य की सीमान्त मोलर चालकता की गणना

Q1: Given $\Lambda_{\text{NaCl}}^{\circ} = 126.4$, $\Lambda_{\text{HCl}}^{\circ} = 425.9$, $\Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^{\circ} = 91$

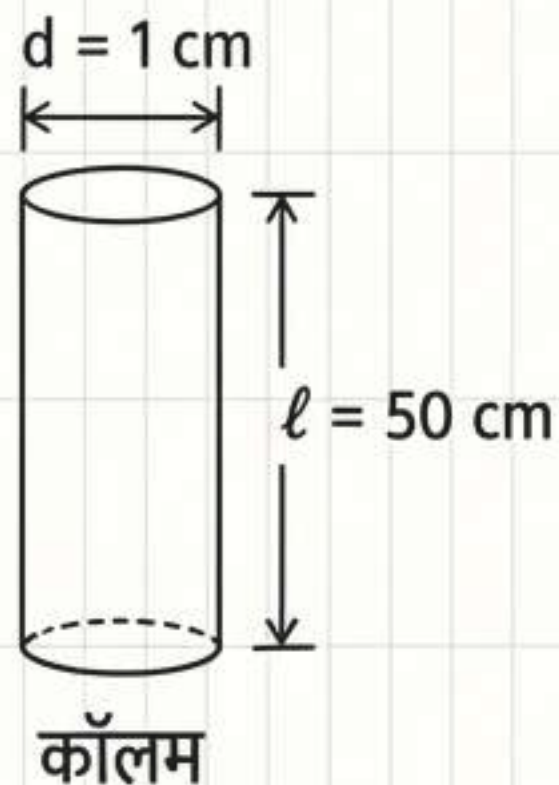
$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\circ} &= 91 + 425.9 - 126.4 \\ &= 390.5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ Ans} \end{aligned}$$

2. वियोजन की मात्रा (α) की गणना

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

3. वियोजन स्थिरांक (K) की गणना

$$K = C\alpha^2$$



उदाहरण 6.

0.05 M NaOH विलयन के कॉलम का विद्युत् प्रतिरोध 5.55×10^3 ओम है। इसका व्यास 1 सेमी तथा लम्बाई 50 सेमी है। इसकी प्रतिरोधकता, विशिष्ट चालकत्व एवं मोलर चालकता की गणना कीजिए।

हल — कॉलम की त्रिज्या $= \frac{1}{2} = 0.5$ सेमी

कॉलम के अनुप्रस्थ परिच्छेद का क्षेत्रफल (a) $= \pi r^2 = \frac{22}{7} \times (0.5)^2 = 0.786$ सेमी²

कॉलम की लम्बाई (l) = 50 सेमी

$\therefore$ प्रतिरोधकता या विशिष्ट प्रतिरोध (ρ) $= R \times \frac{a}{l} = \frac{5.55 \times 10^3 \times 0.786}{50} = \boxed{87.25 \text{ ओम सेमी}}$

विशिष्ट चालकत्व, $\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{87.21} = \boxed{1.146 \times 10^{-2} \text{ ओम}^{-1} \text{ सेमी}^{-1}}$

मोलर चालकता, $\Lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{M} = \frac{1.146 \times 10^{-2} \times 1000}{0.05} = 229.2 \text{ ओम}^{-1} \text{ सेमी}^2 \text{ मोल}^{-1}$

3A.4 चालकता को प्रभावित करने वाले कारक



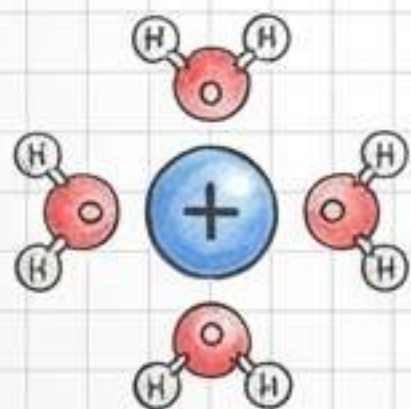
1. ताप

ताप बढ़ने के साथ आयनों की गतिज ऊर्जा (*kinetic energy*) बढ़ जाती है जिसके फलस्वरूप उनकी गतिशीलता बढ़ जाती है जिससे चालकता बढ़ जाती है। प्रति 1°C ताप वृद्धि के लिए चालकता में वृद्धि लगभग 2-3% होती है।



2. माध्यम की श्यानता

माध्यम (विलायक) की श्यानता जितनी कम होती है, विलयन की चालकता उतनी ही अधिक होती है।



3. आयनों का विलायकीकरण

आयन के साथ विलायक के अणुओं का जुड़ना विलायकीकरण कहलाता है तथा विलायकीकृत आयनों का आकार बढ़ने के कारण चालकता घट जाती है।



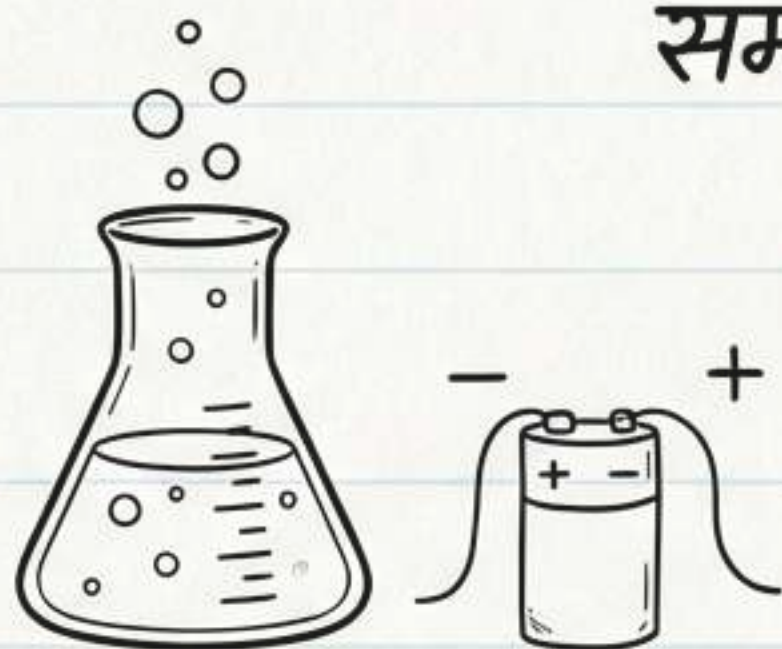
4. आयनों के मध्य लगने वाले बल

आयनों के मध्य लगने वाले बल जितने प्रबल होते हैं उनकी गतिशीलता उतनी ही कम होती है, अतः चालकता कम होती है।

Chemistry Notebook

फैराडे के विद्युत-अपघटन के नियम, सेल और चालकता

सम्पूर्ण कक्षा नोट्स (Complete Class Notes)



परीक्षा के लिए
महत्वपूर्ण सूत्र, चित्र
और प्रश्न-उत्तर
शामिल हैं!

फैराडे के विद्युत-अपघटन के नियम (Faraday's Laws of Electrolysis)

1. प्रथम नियम (First Law)

जब किसी विद्युत-अपघट्य के विलयन में विद्युत प्रवाहित की जाती है, तो इलेक्ट्रोडों पर ऑक्सीकृत अथवा अपचयित होने वाले आयनों की मात्रा, विलयन में प्रवाहित होने वाले आवेश पर निर्भर करती है।

माना किसी पदार्थ के विलयन में Q कूलॉम आवेश प्रवाहित करने पर मुक्त होने वाले पदार्थ की मात्रा W है अतः

$$W \propto Q \times 1 \quad (\because Q = i \times t)$$

यहाँ i = धारा-सामर्थ्य (ऐम्पियर में) तथा t = समय (सैकण्ड में)

$$\text{अतः } W \propto i \times t$$

$$\text{अथवा } W = Z \cdot i \cdot t$$

जहाँ Z = विद्युत-रासायनिक तुल्यांक (Electrochemical Equivalent)

यदि $Q = 1$ कूलॉम या ($i = 1$ ऐम्पियर; $t = 1$ सैकण्ड) या ($i = \frac{1}{2}$ ऐम्पियर; $t = 2$ सैकण्ड) या अन्य इसी प्रकार

$$\text{तब } W = Z$$

अर्थात् किसी आयन का विद्युत-रासायनिक तुल्यांक वह मात्रा है जो 1 कूलॉम आवेश के प्रवाह से अपचायित अथवा ऑक्सीकृत होती है।

चूँकि एक मोल इलेक्ट्रॉनों पर स्थित कुल विद्युत-आवेश एक फैराडे या फैराडे नियतांक कहलाता है।

$$\text{अतः } F = N \times e$$

(जहाँ F फैराडे नियतांक, N ऐवोगेड्रो संख्या तथा e इलेक्ट्रॉन का आवेश है।)

$$F = 6.023 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19}$$

$$F = 96488 \text{ कूलॉम} \approx 96500 \text{ कूलॉम}$$

96500 कूलॉम या एक फैराडे आवेश विद्युत आवेश की वह मात्रा है जो E ग्राम या 1 ग्राम अपचयन अथवा ऑक्सीकरण करता है। अतः 1 कूलॉम आवेश $E/96500$ ग्राम-आयन को मुक्त करेगा।

अतः $Z = \frac{E}{96500}$ (जहाँ E ऑक्सीकृत या अपचयित हुए आयन का तुल्यांकी द्रव्यमान है)

किन्तु $W = Z \cdot i \cdot t$ से, $W = \frac{E \cdot i \cdot t}{96500}$ अथवा $\frac{W}{E} = \frac{i \cdot t}{96500} = \frac{Q}{F}$

विशेष

(i) यदि E ग्राम में है तो W ग्राम में तथा E किग्रा में है तो W किग्रा में होगा।

(ii) मुक्त ग्राम-तुल्यांकों की संख्या $= \frac{W}{E} = \frac{i \cdot t}{96500}$

2. द्वितीय नियम (Second Law)

यदि विभिन्न विद्युत-अपघट्यों के विलयन में समान आवेश प्रवाहित किया जाये तो प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर आयनों के समान ग्राम-तुल्यांक मुक्त होते हैं। अर्थात् $\frac{W}{E} = \frac{i \cdot t}{96500}$ से यदि i व t स्थिर हों तो, $\frac{W}{E} =$ स्थिरांक अथवा $W \propto E$ अर्थात् किसी इलेक्ट्रोड पर मुक्त आयनों की मात्रा आयन के तुल्यांकी द्रव्यमान के समानुपाती होती है। अथवा

$$\frac{W_A}{E_A} = \frac{W_B}{E_B} = \frac{W_C}{E_C} = \text{स्थिरांक}$$

धारा दक्षता (Current Efficiency)

किसी विद्युत्-अपघटन की क्रिया के दौरान धारा दक्षता का मान निम्न सूत्र से दिया जाता है—

$$\rightarrow \text{धारा दक्षता} = \frac{\text{धारा प्रवाह से वास्तविक प्राप्ति (Actual yield)}}{\text{सैद्धान्तिक प्राप्ति (Theoretical yield)}} \times 100$$

जहाँ वास्तविक प्राप्ति = इलेक्ट्रोड पर निक्षेपित हुई मात्रा

सैद्धान्तिक प्राप्ति = फैराडे नियम से प्राप्त परिकलित मात्रा जो इलेक्ट्रोड पर होनी अपेक्षित थी।

संख्यात्मक प्रश्न (Numerical Examples)

उदाहरण 24. गलित MgCl_2 से 24 ग्राम Mg को मुक्त करने के लिए कितने कूलॉम आवेश की आवश्यकता होगी?

हल— चूँकि Mg का तुल्यांकी द्रव्यमान 12 है। अतः फैराडे के प्रथम नियमानुसार, ($\because \text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$)

$\therefore$ 12 ग्राम Mg मुक्त होता है = 96500 कूलॉम से

$\therefore$ 24 ग्राम Mg के लिए आवश्यक आवेश = $\frac{96500 \times 24}{12} = 193000$ कूलॉम = 1.93×10^5 कूलॉम (Answer)

उदाहरण 25. सिल्वर नाइट्रेट के किसी विलयन से 10 ग्राम सिल्वर प्राप्त करने में 1.24 ऐम्पियर विद्युत् धारा प्रवाहित करने में कितना समय लगेगा? (U.P. 2020)

हल— $W_{\text{Ag}} = 10$ ग्राम, $i = 1.24$ ऐम्पियर, $t = ?$

चूँकि $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ ($\because E_{\text{Ag}} = x = \frac{\text{परमाणु द्रव्यमान}}{1} = 108$)

$t = \frac{W \times 96500}{E \times i} = \frac{10 \times 96500}{108 \times 1.24} \Rightarrow t = 7205$ सेकण्ड ≈ 2 घण्टे (Answer)

उदाहरण 26. Al_2O_3 के किसी विलयन से 100 ग्राम ऐलुमिनियम मुक्त करने में कितनी समया समय लगेगा, यदि 125 ऐम्पियर धारा प्रवाहित हो रही हो?

हल— $\therefore (\text{Al}^{3+})_2 + 6e \rightarrow 2\text{Al}$ $[\because \text{Al का तुल्यांकी द्रव्यमान (E)} = \frac{\text{परमाणु द्रव्यमान}}{3} = \frac{27}{3} = 9]$

$$\text{अब } W = \frac{E \cdot i \cdot t}{96500} \quad (W = 100 \text{ ग्राम, } i = 125 \text{ ऐम्पियर, } E = 9)$$

$$100 = \frac{9 \times 125 \times t}{96500} \Rightarrow t = 8577.77 \text{ सेकण्ड (Answer)}$$

उदाहरण 27. यदि CuSO_4 के विलयन के विद्युत्-अपघटन के लिए 2 ऐम्पियर धारा 10 मिनट तक प्रवाहित की जाए तो NTP पर कितनी गैस मुक्त होगी?

हल— $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ (कैथोड पर)

$4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e$ (ऐनोड पर) $E_{\text{O}_2} = \frac{\text{O}_2 \text{ का अणुभार}}{4} = \frac{32}{4} = 8$

$$W = \frac{E \cdot i \cdot t}{96500} = \frac{32 \times 2 \times 10 \times 60}{4 \times 96500} = 0.0995 \text{ ग्राम } (\because i = 2 \text{ ऐम्पियर, } t = 10 \times 60 \text{ सेकण्ड})$$

$$\text{NTP पर आयतन} = \frac{0.0995 \times 22.4}{22.4} = 0.0696 \text{ लीटर (Answer)}$$

उदाहरण. अनन्त तनुता पर Ba(OH)_2 , BaCl_2 तथा NH_4Cl की मोलर चालकताएँ क्रमशः 457.6 म्हो सेमी² मोल⁻¹, 240.5 म्हो सेमी² मोल⁻¹ तथा 130.0 म्हो सेमी² मोल⁻¹ है।

NH_4OH की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता ज्ञात कीजिए।

हल—कोलराऊश के नियमानुसार,

$$\Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{NH}_4\text{OH} = \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{NH}_4^+ + \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{OH}^-$$

$$\Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{Ba(OH)}_2 = \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{Ba}^{2+} + 2 \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{OH}^- = 457.6 \quad \dots (1)$$

$$\Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{BaCl}_2 = \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{Ba}^{2+} + 2 \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{Cl}^- = 240.5 \quad \dots (2)$$

$$\Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{NH}_4\text{Cl} = \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{NH}_4^+ + \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{Cl}^- = 130.0 \quad \dots (3)$$

समी० (1) में $2 \times$ समी० (3) जोड़कर समी० (2) घटाने पर:

$$\begin{aligned} & \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{Ba(OH)}_2 + 2(\Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{NH}_4\text{Cl}) - \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{BaCl}_2 \\ &= \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{Ba}^{2+} + 2 \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{OH}^- + (2 \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{NH}_4^+ + 2 \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{Cl}^-) - \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{Ba}^{2+} - 2 \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{Cl}^- \\ &= 2 \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{OH}^- + 2 \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{NH}_4^+ = 2 \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{NH}_4\text{OH} \end{aligned}$$

अतः $2 \Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{NH}_4\text{OH} = 457.6 + (2 \times 130) - 240.5 = 477.1$

या $\Lambda_{\infty M}^{\infty} \text{NH}_4\text{OH} = \frac{477.1}{2} = 238.55 \text{ म्हो सेमी}^2 \text{ मोल}^{-1} \text{ (Answer)}$

उत्क्रमणीय तथा अनुत्क्रमणीय सेल (Reversible and Irreversible Cells)

उत्क्रमणीय (Reversible) सेल: यदि किसी सेल को उस सेल के विद्युत् वाहक बल से अधिक विद्युत् वाहक बल के स्रोत से जोड़ने पर उस सेल की अभिक्रिया विपरीत दिशा में होने लगे। जब सेल व स्रोत का विद्युत् वाहक बल बराबर होता है तो अभिक्रिया रुक जाती है।

उदाहरण— डेनियल सेल, सीसा-संचायक सेल।

अनुत्क्रमणीय (Irreversible) सेल: वे सेल जो उपरोक्त व्यवहार प्रदर्शित नहीं करती हैं।

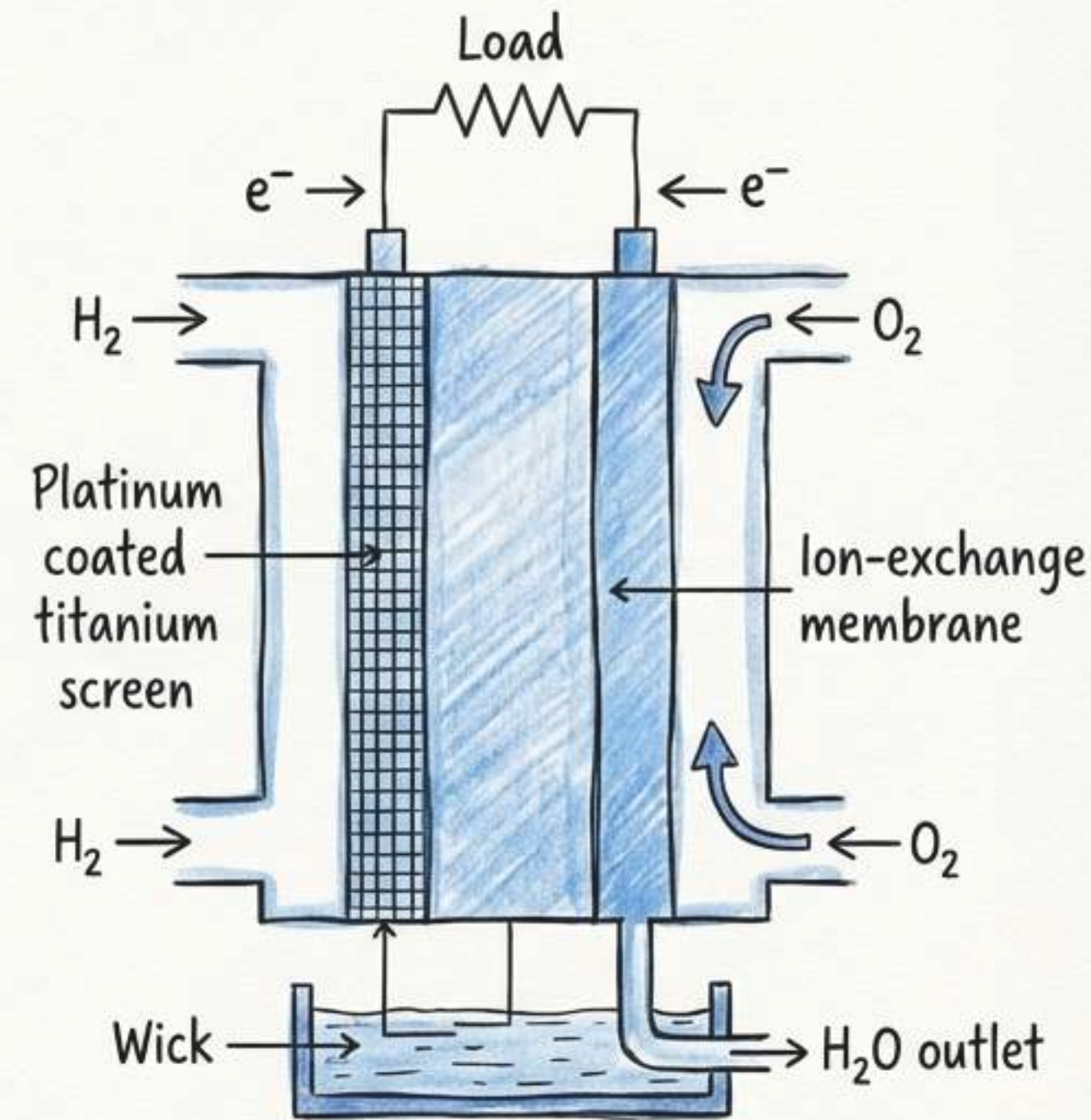
उदाहरण— जिंक तथा ताँबे के इलेक्ट्रोडों को H_2SO_4 में डूबाकर बनायी गयी सेल।

ईंधन सेल (Fuel cell)

ईंधन सेलों में विद्युत् ऊर्जा का उत्पादन ईंधन गैसों (जैसे— H_2 , CO , CH_4 इत्यादि) के दहन से किया जाता है। पारम्परिक विधि में विद्युत् उत्पादन की दक्षता लगभग 40% होती है।

सर्वाधिक प्रयुक्त होने वाली ईंधन सेल $\text{H}_2 - \text{O}_2$ ईंधन सेल है।

विशेष उपयोग: $\text{H}_2 - \text{O}_2$ ईंधन सेल का प्रयोग अपोलो अंतरिक्ष कार्यक्रम में विद्युत् आपूर्ति के लिए किया गया था। अभिक्रिया में बनने वाले जल का उपयोग अंतरिक्ष यात्रियों द्वारा पीने के लिए किया गया था।



$H_2 - O_2$ ईंधन सेल में होने वाली अभिक्रियाएँ

ऐनोड पर: $2H_2(g) + 4OH^-(aq) \rightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$

कैथोड पर: $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

संपूर्ण: $2H_2(s) + O_2(s) \rightarrow 2H_2O(l)$

ईंधन सेल लगातार तब तक कार्य करती रहती है जब तक ईंधन की आपूर्ति होती रहती है।

ईंधन सेल के लाभ (Advantages of Fuel Cells)

✓ उच्च दक्षता (High efficiency): दक्षता उच्च 70-75% होती है।

$$\eta = \frac{\text{रेडॉक्स अभिक्रिया में कृत वैद्युत कार्य}}{\text{अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nFE}{\Delta H}$$

अर्थात् H_2 के दहन से उत्पन्न उष्मा का लगभग 70-75% उपयोगी कार्य में परिवर्तित हो जाता है।

✓ प्रदूषण रहित होना: कोई प्रदूषक (जैसे CO_2) नहीं होते। उत्पाद जल पीने योग्य होता है।

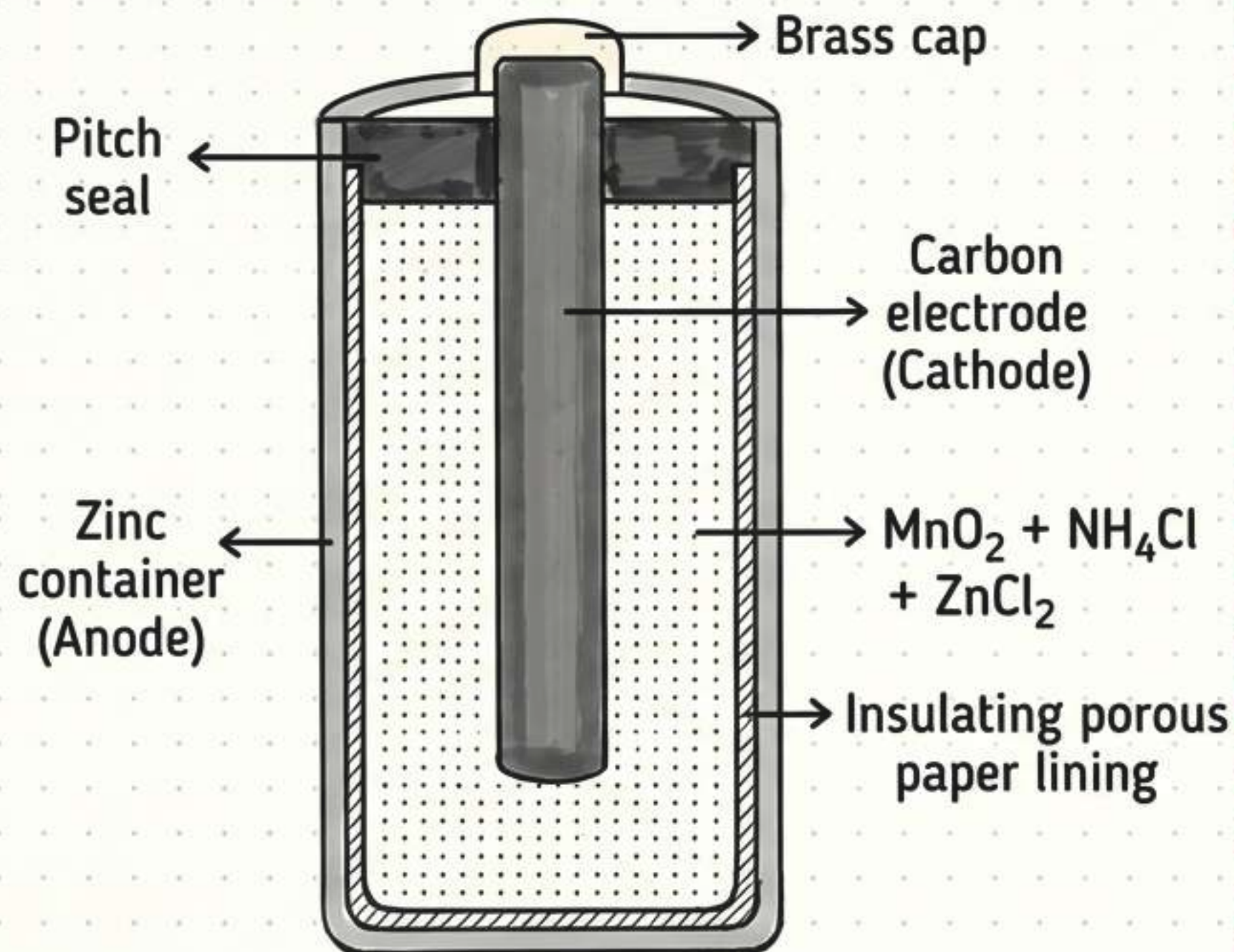
✓ ऊर्जा का निरन्तर स्रोत: जब तक ईंधन प्रवाहित किया जाता रहेगा, विद्युत् प्राप्त होती रहेगी। वोल्टता भी स्थिर रहती है।

ईंधन सेल की सीमाएँ (Limitations of Fuel Cell)

✗ इसमें प्रयुक्त होने वाले उत्प्रेरकों की कीमतें उच्च होने के कारण ये महँगी हैं।

✗ गैसीय ईंधनों का संग्रहण (storage) कठिन है।

✗ $NaOH$ (जलीय) की प्रकृति संक्षारक (corrosive) है।



शुष्क सेल तथा सीसा संचायक बैटरी

(a) शुष्क सेल (Dry Cell)

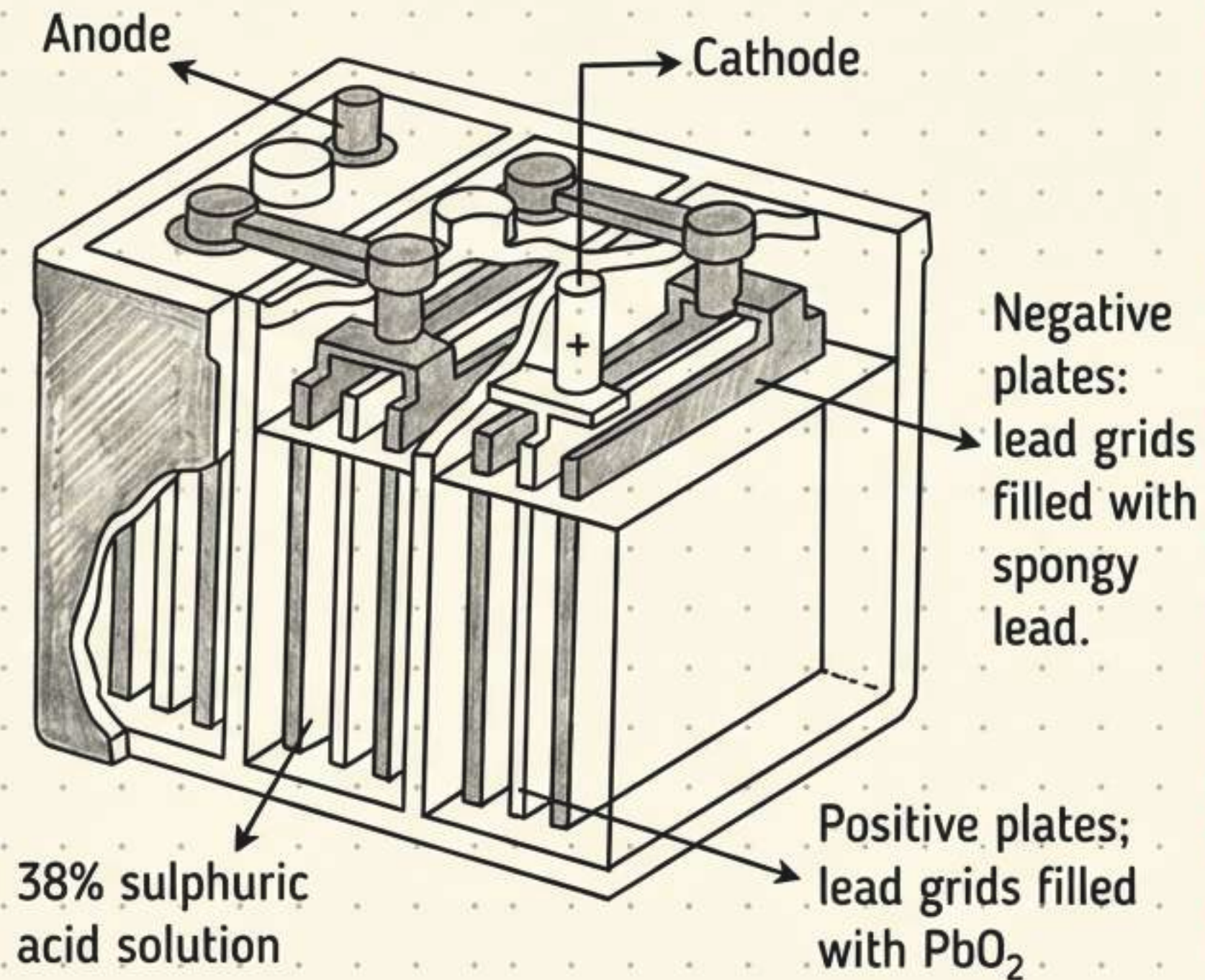
यह एक प्राथमिक सेल (वह सेल जो एक बार प्रयोग होती है तथा जिसे पुनः चार्ज नहीं किया जा सकता)। शुष्क सेल लेक्लांशे सेल का उदाहरण है जिसमें Zn का बर्तन ऐनोड का कार्य करता है तथा MnO_2 कार्बन चूर्ण में धंसी ग्रेफाइट छाड़ कैथोड का कार्य करती है। ऐनोड तथा कैथोड के मध्य का स्थान $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{ZnCl}_2$ के पेस्ट से भरा रहता है। MnO_2 विध्रुवक का कार्य करता है। शुष्क सेल का विभव 1.5 V होता है।

शुष्क सेल में होने वाली अभिक्रियाएँ:

ऐनोड पर— $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

कैथोड पर— $\text{MnO}_2 + \text{NH}_4^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO(OH)} + \text{NH}_3$

मुक्त होने वाली NH_3 , Zn^{2+} आयनों से संयोग करके $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ बना लेती है।

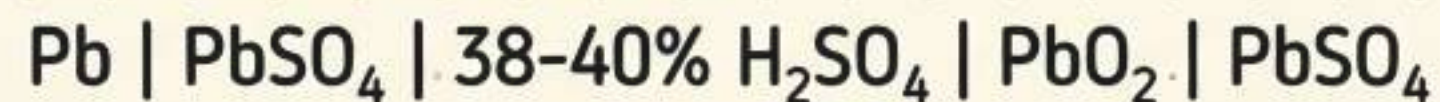


(b) सीसा संचायक सेल (Lead Storage Battery) 2027

यह एक द्वितीयक सेल है जो एक बार प्रयोग करने के पश्चात् पुनः आवेशित करके प्रयोग की जा सकती है।

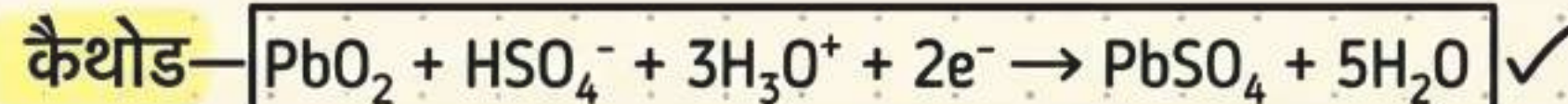
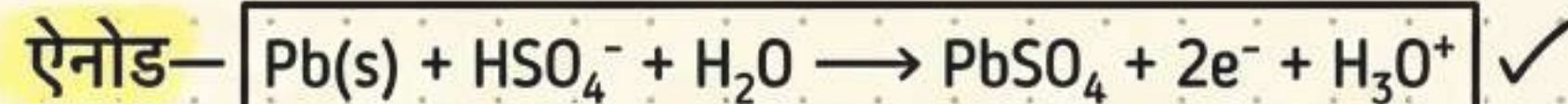
इस सेल के घटक:

- ऐनोड— Pb धातु
- कैथोड— Pb/PbO₂ संयुग्म
- विद्युत-अपघट्य— 38% (द्रव्यमानानुसार) H₂SO₄
- सेल अभिक्रिया निरूपण:



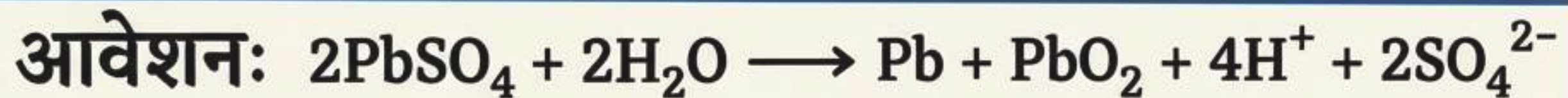
$$E^\circ = 2.041 \text{ V}$$

जब यह सेल विद्युत् धारा प्राप्त करने के लिए प्रयोग हो रही होती है (Discharging):



सीसा संचायक सेल - पुनः आवेशन (Recharging)

जब सेल को पुनः आवेशित किया जाता है तो उपरोक्त के विपरीत अभिक्रियाएँ होती हैं।



बहुविकल्पीय प्रश्न (Multiple Choice Questions) – चालकता तथा कोलराऊश नियम

- 1) (a) आण्विक चालकता (b) तुल्यांकी चालकता (c) विशिष्ट चालकत्व (d) चालकत्व
- 2) (a) ओम⁻¹ सेमी² मोल⁻¹ (b) ओम सेमी⁻² मोल⁻¹ (c) ओम⁻¹ सेमी² मोल⁻¹ (d) ओम सेमी² मोल
- 3) (a) ओम सेमी (b) ओम⁻¹ सेमी² ग्राम-तुल्यांक⁻¹ (c) ओम सेमी² ग्राम-तुल्यांक (d) सीमेन्स सेमी⁻²
- 4) (a) सीमेंस मी मोल⁻¹ (b) सीमेंस मी² मोल⁻¹ (c) सीमेंस⁻² मी मोल⁻¹ (d) सीमेंस² मी² मोल⁻¹
- 5) (a) $\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa \times 1000}{C}$ (b) $\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa \times 1000}{C}$ (c) $\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa \times 1000}{C}$

बहुविकल्पीय प्रश्न - विद्युत्-अपघटन तथा धातु संक्षारण

6. विद्युत्-अपघटन में ऑक्सीकरण होता है :

- ☒ (a) ऐनोड पर (b) कैथोड पर
(c) दोनों पर (d) इलेक्ट्रोड के पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करता है

7. जब अम्लीकृत जल में एक विद्युत् धारा प्रवाहित की जाती है तो सा० ता० दा० पर 112 मिली हाइड्रोजन गैस कैथोड पर 965 सेकण्ड में संग्रह होती है। प्रवाहित धारा ऐम्पियर में है :

- ☒ (a) 1.0 (b) 0.5 (c) 0.1 (d) 2.0

8. प्लैटिनम इलेक्ट्रोड पर H^+ आयन किससे पहले अपचयित होता है?

- ☒ (a) Zn^{2+} (b) Cu^{2+} (c) Ag^{2+} (d) I_2

9. विद्युत्-अपघटन की प्रक्रिया में विद्युत्-अपघट्य के धनायन तथा ऋणायन होते हैं :

- (a) जल-अपघटित (b) जलयोजित (c) आवेशित ☒ (d) निरावेशित

10. जलीय NaOH के विद्युत्-अपघटन पर कौन-से आयन ऐनोड पर जायेंगे?

- (a) Na^+ (b) OH^- (c) H^+ (d) O^{2-}

अतिलघु उत्तरीय प्रश्न (Very Short Answer Qs)- विलयनों की चालकताएँ

प्रश्न 1: तुल्यांकी चालकता तथा विशिष्ट चालकत्व (चालकता) के मध्य क्या सम्बन्ध है?

उत्तर: $\Lambda_{eq} = \frac{\kappa \times 1000}{C}$ ✓

प्रश्न 2: विशिष्ट चालकत्व (चालकता) का मात्रक बताइए।

उत्तर: ओम⁻¹सेमी⁻¹ या म्हो सेमी⁻¹ या सीमेन्स सेमी⁻¹। ✓

प्रश्न 3: चालकत्व का मात्रक बताइये।

उत्तर: ओम⁻¹ या म्हो या सीमेन्स। ✓

प्रश्न 4: सेल स्थिरांक का मात्रक लिखिए।

उत्तर: सेमी⁻¹। ✓

प्रश्न 5: विशिष्ट चालकत्व (चालकता), चालकत्व तथा सेल स्थिरांक में सम्बन्ध बताइए।

उत्तर: विशिष्ट चालकत्व (κ) = चालकत्व (G) × सेल स्थिरांक (l/a)।

प्रश्न 6: मोलर चालकता की SI इकाई लिखिए।

उत्तर: सीमेन्स मीटर² मोल⁻¹। ✓

Important Formula!

प्रश्न 7: तुल्यांक चालकता का मात्रक लिखिए।

उत्तर: म्हो सेमी² तुल्यांक⁻¹। ✓

Remember Units!

प्रश्न 8: किस आयन की आयनिक चालकता सर्वाधिक होती है?

उत्तर: H⁺ (ग्रोथस चालकता, जिसे Jumping mech भी कहते हैं)।

प्रश्न 9: किसी विलयन की चालकता पर ताप का क्या प्रभाव होता है?

उत्तर: बढ़ जाती है।

Temperature Effect!

विद्युत् अपघटन तथा धातु संक्षारण (Electrolysis & Corrosion)

Important!

प्रश्न 10: AgNO_3 का विद्युत्-अपघटन करने पर ऐनोड पर क्या अभिक्रिया होगी? (i) Ag इलेक्ट्रोड (ii) Pt इलेक्ट्रोड

उत्तर: (i) $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$; (ii) $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ ✓

Important!

प्रश्न 11: जंग का रासायनिक सूत्र क्या है?

उत्तर: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Important!

प्रश्न 14: क्या लोहे को निर्वात में रखने पर भी जंग लग जायेगा?

उत्तर: नहीं।

प्रश्न 12: 1 मोल इलेक्ट्रॉनों पर कितना आवेश होगा?

उत्तर: 96500 कूलॉम। ✓

Important!

प्रश्न 13: जंग लगना किस प्रकार की अभिक्रिया है?

उत्तर: रेडॉक्स अभिक्रिया।

Important!

प्रश्न 15: वोल्ट को स्पष्ट कीजिए।

उत्तर: $\text{वोल्ट (volt)} = \frac{\text{ऊर्जा (जूल में)}}{\text{आवेश (कूलॉम में)}}$

Remember This!

लघु उत्तरीय प्रश्न (Short Answer Qs)

Important!

प्रश्न 1: जब Zn^{2+} व Ag^+ युक्त विलयन में धारा प्रवाहित की जाती है तब कैथोड पर सिल्वर मुक्त होती है, क्यों?

उत्तर: क्योंकि Ag का मानक ऑक्सीकरण विभव Zn से कम है। ✓

Important!

प्रश्न 2: सिल्वर नाइट्रेट के विलयन में Cu डालने पर विलयन का रंग नीला हो जाता है, क्यों?

उत्तर: AgNO_3 में Cu डालने पर Ag^+ आयन Ag में अपचयित हो जाते हैं तथा Cu परमाणु नीले $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ में ऑक्सीकृत हो जाते हैं। ऐसा Cu के Ag से अधिक क्रियाशील होने के कारण होता है। ✓

Remember This!

प्रश्न 3: क्या कारण है कि H_2 , CuO को अपचयित कर देती है, जबकि MgO को अपचयित नहीं कर पाती?

उत्तर: विद्युत्-रासायनिक श्रृंखला के अनुसार H_2 , Cu से अधिक क्रियाशील है जबकि Mg से कम क्रियाशील है। अतः H_2 , ✓

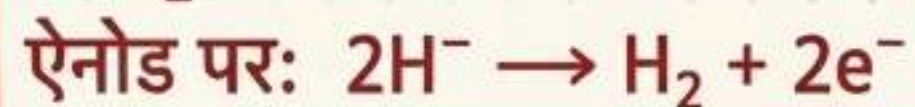
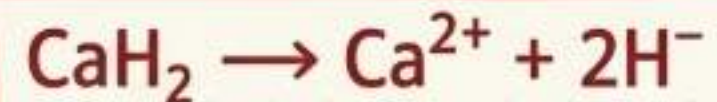
लघु उत्तरीय प्रश्न (Short Answer Qs) - आगे

प्रश्न 4: स्टार्चयुक्त पोटैशियम आयोडाइड विलयन में क्लोरीन जल मिलाने पर विलयन नीला हो जाता है, क्यों?

उत्तर: Cl_2 , KI विलयन से I_2 मुक्त कर देती है। मुक्त हुई यह I_2 स्टार्च के साथ क्रिया करके नीला यौगिक बनाती है। ✓

प्रश्न 5: गलित कैल्शियम हाइड्राइड (CaH_2) का विद्युत्-अपघटन करने पर, ऐनोड पर H_2 मुक्त होती है, क्यों?

उत्तर: गलित CaH_2 में हाइड्रोजन, हाइड्राइड आयन के रूप में रहता है तथा विद्युत्-अपघटन करने पर H^- का ऑक्सीकरण होता है।



प्रश्न 6: प्लेटिनम इलेक्ट्रोड बारीक काले प्लेटिनम चूर्ण से आच्छादित रहते हैं, क्यों?

उत्तर: ध्रुवण कम करने के लिए। ✓

प्रश्न 7: क्या यह अभिक्रिया $2\text{KCl} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{KI} + \text{Cl}_2$ होगी?

उत्तर: नहीं, I_2 , Cl_2 को विस्थापित नहीं कर सकती क्योंकि Cl_2 , I_2 से प्रबल ऑक्सीकारक है। ✓

प्रश्न 8: क्षार धातुओं व मुद्रा धातुओं दोनों के बाह्य कोश में एक इलेक्ट्रॉन होता है, किन्तु क्षार धातुएँ मुद्रा धातुओं की तुलना में बहुत अधिक क्रियाशील होती हैं, क्यों?

उत्तर: क्षार धातुओं का $E^\circ_{\text{O.P.}}$, मुद्रा धातुओं के $E^\circ_{\text{O.P.}}$ से बहुत अधिक होता है, अतः मुद्रा धातुओं की तुलना में क्षार धातुएँ आसानी से आयन में परिवर्तित हो जाती हैं। ✓

प्रश्न 9: F^- दुर्बलतम अपचायक है जबकि Li^+ प्रबलतम अपचायक है, क्यों?

उत्तर: Li^+ का $E^\circ_{\text{R.P.}}$ सबसे अधिक ऋणात्मक तथा F^- का $E^\circ_{\text{R.P.}}$ सबसे अधिक धनात्मक होता है अतः Li^+ प्रबलतम अपचायक है तथा F^- सबसे दुर्बलतम अपचायक है। ✓

प्रश्न 10: यद्यपि वि० रा० श्रेणी में Al हाइड्रोजन से ऊपर है, यह जल और वायु में स्थाई है। क्यों?

उत्तर: वायु की उपस्थिति में ऐलुमिनियम पर Al_2O_3 की पतली परत जम जाती है, जिस पर वायु तथा जल का कोई प्रभाव नहीं पड़ता।