

3- वैद्युत रसायन [ELECTRO-CHEMISTRY]

अध्ययन बिन्दु :-

- ✓ वैद्युत रसायन एक परिचय
- ✓ विद्युत सेल
- ✓ विद्युत रासायनिक सेल – गैल्वेनी / डेनियल सेल
- ✓ सेल विभव व अर्धसेल विभव
- ✓ मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड एवं इसका मापन
- ✓ नेन्स्ट समीकरण
- ✓ वैद्युत अपघटनी विलयन में चालकत्व, चालकता

- ✓ कोलराउश का नियम
- ✓ वैद्युत अपघटनी सेल
- ✓ वैद्युत अपघटन के नियम
- ✓ बैटरिया – लैक्लांशे सेल, मर्करी सेल, सीसा संचायक सेल, निकल कैडमियम सेल, क्षारीय ईंधन सेल
- ✓ संक्षारण प्रक्रिया एवं रोकथाम के उपाय

❖ वैद्युत रसायन –

रसायन की वह शाखा जिसमें स्वतः प्रवर्तित रासायनिक अभि० से विद्युत उर्जा एवं विद्युत उर्जा से स्वतः अप्रवर्तित रासायनिक परिवर्तनों का अध्ययन किया जाता है, इसे वैद्युत रसायन कहा जाता है।

वैद्युत रसायन का मुख्य आधार – रेडॉक्स अभिक्रियाएं हैं।

महत्व – प्रायोगिक व सैद्धांतिक दोनों क्षेत्र में उपयोगी।

❖ विद्युत सैल –

विद्युत उर्जा व रासायनिक परिवर्तनों से उत्पन्न उर्जा में पारस्परिक रूपांतरण करने वाले साधन, विद्युत सैल कहलाते हैं। बिना किसी यांत्रिक कार्य के विद्युत उत्पादन करने वाले साधन, (अवयव : पात्र, इलेक्ट्रोड्स तथा वैद्युत अपघट्य पदार्थ)

विद्युत सेलों के प्रकार –

1. विद्युत रासायनिक सेल : स्वतः प्रवर्तित रासायनिक परिवर्तन → विद्युत उर्जा
2. विद्युत अपघटनी सेल : विद्युत उर्जा → स्वतः अप्रवर्तित रासायनिक परिवर्तन

❖ विद्युत रासायनिक सेल –

स्वतः प्रवर्तित रासायनिक परिवर्तनों द्वारा विद्युत उर्जा उत्पन्न करने वाले साधन, विद्युत रासायनिक सेल कहलाते हैं। सर्वप्रथम लुइस गेल्वेनी एवं ऐ.वोल्टा ने इन प्राथमिक सेलों का अध्ययन किया था, अतः इन्हें गेल्वेनी / वोल्टीय सेल भी कहते हैं।

डेनियल सेल एक गैल्वेनी सेल है जब इसमें प्रयुक्त आयनों की सांद्रता इकाई एवं इसका विभव 1.1 वोल्ट होता है।

वैद्युत रासायनिक सेल के सामान्य भाग [components of ECC]		
ऑक्सीकरण अर्ध सैल [OHC]	लवण सेतू [SB]	अपचयन अर्ध सैल [RHC]
<ul style="list-style-type: none"> ➤ $M_{(s)} \rightarrow M^{n+} + ne^-$ [lose of $e^- = \text{oxi}$] ➤ Sol P > Os P → charge diff = OP ➤ OP [E] as $E_{M M}^{n+}$ ➤ At standard conditions – (P=1bar, T= 298K/25°C, conc. = 1M) SOP [E^0] = $E^0_{M M}^{n+}$ <p>L = Left O = Oxidation A = Anode N = Negative</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ U आकार की लवण युक्त कांच की नली ➤ प्रयुक्त लवण NaCl, KCl, NaNO₃, Na₂SO₄ with agar-agar pest (from alge) ➤ प्रयुक्त लवण के धनायन व ऋणायन की चालकता समान या उच्च हो। लवण सेतू के कार्य– ✓ दोनों अर्ध सैलों को जोड़ता है। ✓ आंतरिक परिपथ पूर्ण करता है। ✓ दोनों अर्ध सेलों के विलयन की उदासीनता बनाये रखता है। द्रव-द्रव सेतू विभव से बचाव 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ $M^{n+} + ne^- \rightarrow M_{(s)}$ [gain of $e^- = \text{red}$] ➤ Sol P < Os P → charge diff = RP ➤ RP [E] as $E_{M}^{n+} M$ ➤ At standard conditions – (P=1bar, T= 298K/25°C, conc. = 1M) SRP [E^0] = $E^0_{M}^{n+} M$ <p>R = Right R = Reduction C = Cathode P = Positive</p>

डेनियल सेल [Danial cell] – galvanic cell

डेनियल सेल एक प्राथमिक श्रेणी के गैल्वेनिक सेल है, जो रासायनिक उर्जा को विद्युत उर्जा में बदलता है।

संरचना – ऑक्सीकरण अर्ध सेल [OHC] + लवण सेतू [SB] + अपचयन अर्ध सेल [OHC]

1. **OHC/oxi half cell** → Anode (-) Zn electrode + ZnSO₄ solution
2. **RHC/red half cell** → Cathode (+) Cu electrode + CuSO₄ solution
3. **लवण सेतू** – U आकार की कांच की नली में प्रबल वैद्युत अपघट्य जैसे KCl/Na₂SO₄/NaNO₃ + agar-agar शैवाल का पेस्ट, नली के दोनो सिरे ग्लास वूल या रूई से बंद करते हैं।

Note - लवण सेतू के स्थान पर सरंघ पात्र या दिवार जैसे मिट्टी द्वारा निर्मित जो आयनों के पारगमन में सहायक हो

सेल प्रक्रम के दौरान –

- एनोड [Zn(s)] पर ऑक्सीकरण तथा कैथोड [Cu(s)] पर अपचयन होता है।
- जिंक छड़ Zn²⁺ के निष्कासन से गलने लगती है जबकि कॉपर छड़ Cu²⁺ के निक्षेपण से मोटी होने लगती है।
- कॉपर सल्फेट की सांद्रता में लगातार कमी जबकि जिंक सल्फेट की सांद्रता में लगातार वृद्धि होती है।
- इलेक्ट्रॉन का प्रवाह एनोड से कैथोड जबकि विद्युत धारा इसके विपरीत दिशा में होता है।

सेल निरूपण –

अर्ध सेल निरूपण : OHC = Zn(s)|Zn²⁺(aq) & RHC = Cu²⁺(aq) | Cu(s)

सम्पूर्ण सेल निरूपण : **Anode || Cathode**

Zn(s)|Zn²⁺(aq)(1M) || Cu²⁺(aq)(1M) | Cu(s) s

क्रियाविधि : रेडॉक्स युग्म

At anode (oxi) : Zn(s) → Zn²⁺(aq) + 2 e⁻ [E⁰_{Zn²⁺|Zn} = -0.76 V]

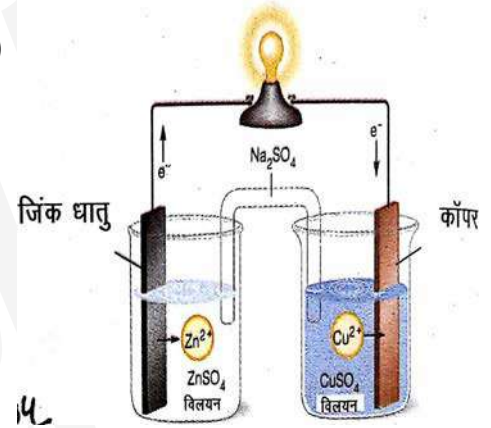
At cathode (red) : Cu²⁺(aq) + 2 e⁻ → Cu(s) [E⁰_{Cu²⁺|Cu} = 0.34 V]

समग्र सेल अभि० **Net cell Rxn** : Zn(s) + Cu²⁺(aq) → Zn²⁺(aq) + Cu(s)

मानक सेल विभव या emf/ E⁰_{cell} = E_R - E_L

E⁰_{cell} = E⁰_{Cu²⁺|Cu} - E⁰_{Zn²⁺|Zn}

E⁰_{cell} = 0.34 - (-0.76) ; E⁰_{cell} = 1.1 Volt



डेनियल सेल का प्रादर्श

❖ **गैल्वेनी सेल का विद्युत अपघटनी व्यवहार** : डेनियल सेल में एक विपरीत बाह्य विभव लगाने पर निम्न प्रभाव पड़ेगा –

1. बाह्य विभव < सेल विभव (1.1V) – सेल सामान्य रासायनिक सेल की भांति व्यवहार करता है।
2. बाह्य विभव = सेल विभव (1.1V) – अभिक्रिया पूर्णतः रुक जाती है एवं धारा प्रवाह भी बंद हो जाता है।
3. बाह्य विभव > सेल विभव (1.1V) – अभिक्रिया विपरीत दिशा में अर्थात् अपघटनी सेल की भांति व्यवहार करता है।

डेनियल सेल पर बाह्य विभव का प्रभाव (E_{cell} = 1.1 V)

E _{ex} < E _{cell}	E _{ex} = E _{cell}	E _{ex} > E _{cell}
<ul style="list-style-type: none"> • एनोड : जिंक का ऑक्सीकरण (जिंक घुलता है) • कैथोड : कॉपर का अपचयन (कॉपर निक्षेपित) • इलेक्ट्रॉन प्रवाह : जिंक से कॉपर छड़ की ओर • धारा का प्रवाह : कॉपर से जिंक छड़ की ओर • कार्य : सामान्य गैल्वेनिक सेल की तरह • सेल अभिक्रिया : Zn + Cu²⁺ → Zn²⁺ + Cu 	<ul style="list-style-type: none"> • एनोड व कैथोड पर कोई क्रिया नहीं • इलेक्ट्रॉन तथा धारा का प्रवाह नहीं • कोई रासायनिक अभि० नहीं 	<ul style="list-style-type: none"> • एनोड : जिंक का अपचयन (जिंक निक्षेपित) • कैथोड : कॉपर का ऑक्सीकरण (कॉपर घुलता है) • इलेक्ट्रॉन प्रवाह : कॉपर से जिंक छड़ की ओर • धारा का प्रवाह : जिंक से कॉपर छड़ की ओर • कार्य : वैद्युत अपघटनी सेल की तरह • सेल अभिक्रिया : Zn²⁺ + Cu → Zn + Cu²⁺

❖ इलेक्ट्रॉड विभव/अर्द्ध सेल विभव (E_{etd}) –

धातु ($M_{(s)}$) एवं धातु आयनों (M^{n+}_{aq}) के विलयन के संधि पृष्ठ पर साम्य अवस्था में आवेश पृथक्करण द्वारा उत्पन्न विभव को इलेक्ट्रॉड विभव कहते हैं।

1. ऑक्सीकरण इलेक्ट्रॉड विभव ($OP_{\text{anode}} / E_{\text{oxi}} / E_{\text{anode}} / E_{M|M^{n+}}$) –

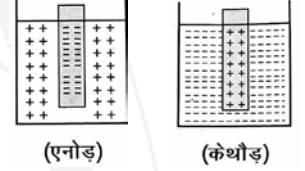
इलेक्ट्रॉड के स्वयं के विलयन में e^- त्याग प्रवृत्ति की माप जैसे : $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ [oxi potential]

2. अपचयन इलेक्ट्रॉड विभव ($RP_{\text{cathode}} / E_{\text{red}} / E_{\text{cathode}} / E_{M^{n+}|M}$) –

इलेक्ट्रॉड के स्वयं के विलयन में e^- ग्रहण प्रवृत्ति की माप जैसे : $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ [red potential]

Note : ऑक्सीकरण विभव का मान, अपचयन विभव के बराबर

परन्तु विपरित होता है जैसे : Zn का $OP = +0.76V$ तथा $RP = -0.76V$



❖ मानक इलेक्ट्रॉड विभव (E^0) – ($P=1\text{bar}, T=298\text{K}/25^\circ\text{C}, \text{Conc.} = 1\text{M}$)

जब अर्द्धसेल अभिक्रिया में 298K पर प्रयुक्त सभी आयनों व परमाणुओं की सांद्रता इकाई हो तो उत्पन्न विभव, मानक इलेक्ट्रॉड विभव कहलाता है अथवा

IUPAC के अनुसार मानक अपचयन विभव को ही मानक इलेक्ट्रॉड विभव कहा जाता है।

इसे निम्न प्रकार से दर्शाया जाता है जैसे – $E^0_{\text{oxi}}(\text{std OP}) = E^0_{M|M^{n+}}$ तथा $E^0_{\text{red}}(\text{std RP}) = E^0_{M^{n+}|M}$

➤ शून्य (Null) इलेक्ट्रॉड – जब धातु आयन विलयन में उपस्थित इलेक्ट्रॉड से टकराकर कोई रासा0 परिवर्तन (e^- gain/lose) नहीं करते हैं।

Extra key - इलेक्ट्रॉड के प्रकार	1. धातु इलेक्ट्रॉड $M-M^{n+}$ eletde	= $Zn Zn^{2+}$
	2. केलोमल इलेक्ट्रॉड	= $Hg Hg_2Cl_2 Cl^-$
	3. गैस इलेक्ट्रॉड जैसे SHE	= $Pt, H_2 H^+$ गैस इलेक्ट्रॉड (pH मापन हेतु उपयोगी)

❖ सेल का विद्युत वाहक बल या सेल विभव [emf/E_{cell}] –

खुले परिपथ में जब सेल द्वारा कोई विद्युत धारा प्रवाहित ना हो तो दोनो इलेक्ट्रॉडों पर उत्पन्न अपचयन विभव का वास्तविक अंतर ही सेल विभव कहलाता है। अतः सेल विभव $E_{\text{cell}} = E_{\text{(cathode)}} - E_{\text{(anode)}}$ or $E_{\text{cell}} = E_R - E_L$

मानक सेल विभव $E^0_{\text{cell}} = E^0_R - E^0_L$

Examples : $Cu(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

Half cell reaction : Anode(oxi) : $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$

Cathode(red) : $2Ag^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s)$

सेल निरूपण : Anode || Cathode ; $Cu(s) | Cu^{2+}(aq) || 2Ag^+(aq) | 2Ag(s)$

अतः सेल विभव : $E_{\text{cell}} = E_R - E_L$; $E_{Ag^+|Ag} - E_{Cu^{2+}|Cu}$

❖ सेल आरेखण या निरूपण – विद्युत सक्रिय पदार्थों के ऑक्सीकृत व अपचयित रूपों व इलेक्ट्रॉड प्रक्रम में भाग लेने वाले पदार्थों की सापेक्ष अवस्थाओं को उनके संकेतों/प्रतीकों के रूप में व्यक्त करना (चित्र रहित सेल का समायोजन)

सेल निरूपण लिखने चरण –

1. धातु इलेक्ट्रॉडों में एनोड को बांयी तथा कैथोड को दांयी ओर एवं वैद्युत अपघट्य को मध्य में लिखा जाता है
2. धातु इलेक्ट्रॉड व धातु आयन विलयन को खडी रेखा से पृथक् करना जैसे : $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)$
3. लवण सेतू या संरन्ध्र दीवार के लिए दो खडी रेखाएं दर्शाना $ZnSO_4(aq) || CuSO_4(aq)$
4. विलयनों की सांद्रताओं को भी दर्शाना चाहिये जैसे : $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)(1M) || Cu^{2+}(aq)(1M) | Cu(s)$

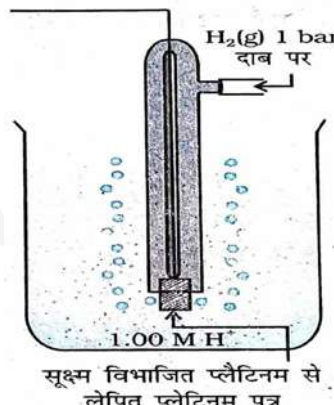
❖ इलेक्ट्रॉड विभव का मापन –

- ✓ एकल/स्वतंत्र अर्द्ध सेल के इलेक्ट्रॉड का वास्तविक विभव ज्ञात करना संभव नहीं।
- ✓ दो अर्द्ध सेलों को परस्पर जोड़ कर ही उनके इलेक्ट्रॉड विभव अंतर का मापा जा सकता है।
- ✓ किसी एक अर्द्धसेल का विभव स्वैच्छा से निर्धारित करते हैं जो संदर्भ/मानक इलेक्ट्रॉड का कार्य करता है।

❖ मानक/संदर्भ इलेक्ट्रोड –

जिस इलेक्ट्रोड का विभव स्वैच्छा से निर्धारित करते हैं अर्थात् ज्ञात विभव वाला इलेक्ट्रोड, मानक इलेक्ट्रोड कहलाते हैं।

1. प्राथमिक संदर्भ इलेक्ट्रोड – मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड(SHE/NHE), विभव : शून्य, अर्थात् $E^0_{SHE} = 0.00 \text{ volt}$
2. द्वितीयक संदर्भ इलेक्ट्रोड – केलोमल इलेक्ट्रोड तथा सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड इलेक्ट्रोड

प्राथमिक संदर्भ इलेक्ट्रोड – मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE/NHE)	
संरचना/बनावट –	
✓ Pt तार युक्त पारे से भरी कांच की नली(जो कांच के परकोटे में बंद) जिसके सिरे पर सूक्ष्म विभाजित Pt-black से लेपित Pt धातु की पन्नी लगी होती है जो इलेक्ट्रोड का कार्य करती है।	
✓ Pt इलेक्ट्रोड को 1M सांद्रता वाले HCl [H ⁺] विलयन में रखा जाता है।	
✓ कांच की नली के उपरी सिरे पर बने निवेश से H ₂ गैस (P=1bar, T=298K) प्रवाहित की जाती है।	
✓ Pt इलेक्ट्रोड पर oxi & red अर्थात् यह anode & cathode दोनों के रूप में कार्य करती है।	
क्रियाविधि – प्लेटिनम पत्र पर अधिशोषित H _{2(g)} व विलयन में H ⁺ _(aq) आयनों के मध्य साम्य स्थापित होता है। एनोड के रूप में कार्य (oxi) ; $H_{2(g)} \rightleftharpoons 2H^+_{(aq)} + 2e^-$ कैथोड के रूप में कार्य (red) ; $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$	
अर्ध सेल निरूपण : $Pt_{(s)} H_{2(g)}(1atm) H^+_{(aq)}(1M)$ Or $Pt_{(s)}, H_{2(g)} H^+_{(aq)}$	
मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड विभव $E^0_{SHE} = 0.00 \text{ volt}$	
दोष या सीमाएं –	
सम्पूर्ण प्रयोग के दौरान HCl विलयन की सांद्रता को इकाई बनाये रखना एवं प्रवाहित H ₂ गैस का दाब 1atm बनाये रखना कठिन कार्य है।	
निवारण –	
SHE के स्थान पर द्वितीयक संदर्भ इलेक्ट्रोड जैसे केलोमल इलेक्ट्रोड तथा सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड इलेक्ट्रोड का उपयोग करना चाहियें।	
	

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड द्वारा अन्य इलेक्ट्रोडों के विभव का मापन	
M-electrode + SHE = oxidation	M-electrode + SHE = reduction
M-elec. works as anode (oxi)	M-elec. works as cathode (red)
SHE works as cathode (red)	SHE works as anode (oxi)
Representation - $M M^{n+} H^+(1M) H_2(1atm) Pt$	Representation - $Pt, H_2 H^+ M^{n+} M$
emf of cell - $E^0_{cell} = E^0_R - E^0_L$	emf of cell - $E^0_{cell} = E^0_R - E^0_L$
$E^0_{cell} = 0.00 - E^0_L$	$E^0_{cell} = E^0_R - 0.00$
$E^0_{cell} = -E^0_{M M^{n+}}$	$E^0_{cell} = E^0_{M^{n+} M}$

Example : $Pt_{(s)} | H_{2(g)}(1bar) | H^+_{(aq)}(1M) | Cu^{2+}(aq)(1M) | Cu(s)$; emf 0.34V ; half cell Rxⁿ : $Cu^{2+}(aq)(1M) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$
 $Pt_{(s)} | H_{2(g)}(1bar) | H^+_{(aq)}(1M) | Zn^{2+}(aq)(1M) | Zn(s)$; emf -0.76V ; half cell Rxⁿ : $Zn^{2+}(aq)(1M) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$

नोट : प्रथम सेल निरूपण में E⁰ का धनात्मक मान यह दर्शाता है कि कॉपर आयन, हाइड्रोजन आयनों की तुलना में आसानी से अपचयित होते हैं अतः मानक परिस्थितियों में H⁺ आयन कॉपर को ऑक्सीकृत नहीं बल्कि अपचयित कर देते हैं यही कारण है कि कॉपर, HCl में नहीं घुलता है जबकि नाइट्रिक अम्ल में यह नाइट्रेट आयनों से ऑक्सीकृत होता है न कि H⁺ से।

द्वितीय सेल निरूपण में E⁰ का ऋणात्मक मान यह दर्शाता है कि H⁺ आयन, जिंक को ऑक्सीकृत कर सकते हैं अथवा जिंक, H⁺ आयनों को अपचयित कर देता है।

अतः बायाँ इलेक्ट्रोड : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq)(1M) + 2e^-$; दायाँ इलेक्ट्रोड : $Cu^{2+}(aq)(1M) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

समग्र सेल अभिक्रिया : $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$; $E^0_{cell} = E^0_R - E^0_L$; $E^0_{cell} = 0.34 - (-0.76) = 1.10 \text{ V}$

➤ **अक्रिय इलेक्ट्रोड :** ऐसे इलेक्ट्रोड जो सक्रिय रूप से इलेक्ट्रोड प्रक्रम(अभि0) में भाग न लेकर केवल सतह प्रदान करती हैं, इन्हें अक्रिय इलेक्ट्रोड कहलाती हैं जैसे : प्लैटिनम व स्वर्ण धातु इलेक्ट्रोड

हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड : $Pt_{(s)} | H_{2(g)} | H^+_{(aq)}$; $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$

ब्रोमीन इलेक्ट्रोड : $Pt_{(s)} | Br_{2(aq)} | Br^-_{(aq)}$; $Br_{2(aq)} + 2e^- \rightarrow Br^-_{(aq)}$

❖ विद्युत रासायनिक श्रेणी :

298K पर धातु इलेक्ट्रॉडों के मानक इलेक्ट्रॉड विभव अनुसार निर्धारित सक्रियता श्रेणी, विद्युत रासा0 श्रेणी कहलाती है। विद्युत रासायनिक श्रेणी की उपयोगिता -

- यदि $E^0 = +ve$ or $E^0 > 0$ तो रेडॉक्स युग्म $H^+ | H_2$ युग्म की तुलना में दुर्बल अपचायक है
- $E^0 = -ve$ or $E^0 < 0$ तो रेडॉक्स युग्म $H^+ | H_2$ युग्म की तुलना में प्रबल अपचायक है
- मानक अपचयन/इलेक्ट्रॉड विभव↑ अपचयित होने की प्रवृत्ति↑ प्रबल ऑक्सीकारक व दुर्बल अपचायक
- मानक अपचयन/इलेक्ट्रॉड विभव↓ अपचयित होने की प्रवृत्ति↓ दुर्बल ऑक्सीकारक व प्रबल अपचायक
- F_2 गैस का E^0 उच्चतम होता है अतः F_2 एक प्रबलतम ऑक्सीकारक परंतु F^- ऋणायन दुर्बलतम अपचायक होते हैं।
- Li धातु का E^0 न्यूनतम होता है अतः Li धातु दुर्बलतम ऑक्सीकारक है परंतु Li^+ धनायन प्रबलतम अपचायक होते हैं।
- यदि रेडॉक्स अभि0 में E^0 का अंतर $E^0 = +ve$ ($E^0 > 0$) तो अग्र दिशा परंतु $E^0 = -ve$ ($E^0 < 0$) तो प्रतीप दिशा होगी।

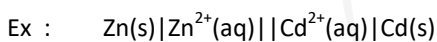
अभिक्रिया (आक्सीकृत अवस्था +ne ⁻ → अपचयित अवस्था)		E^0 / V
$F_2(g) + 2e^-$	→ $2F^-$	2.87
$Co^{3+} + e^-$	→ Co^{2+}	1.81
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	→ $2H_2O$	1.78
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	→ $Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Au^{3+} + 3e^-$	→ $Au(s)$	1.40
$Cl_2(g) + 2e^-$	→ $2Cl^-$	1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	→ $2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	→ $2H_2O$	1.23
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	→ $Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$Br_2 + 2e^-$	→ $2Br^-$	1.09
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	→ $NO(g) + 2H_2O$	0.97
$2Hg^{2+} + 2e^-$	→ Hg_2^{2+}	0.92
$Ag^+ + e^-$	→ $Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+} + e^-$	→ Fe^{2+}	0.77
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	→ H_2O_2	0.68
$I_2 + 2e^-$	→ $2I^-$	0.54
$Cu^+ + e^-$	→ $Cu(s)$	0.52
✓ $Cu^{2+} + 2e^-$	→ $Cu(s)$	0.34
$AgCl(s) + e^-$	→ $Ag(s) + Cl^-$	0.22
$AgBr(s) + e^-$	→ $Ag(s) + Br^-$	0.10
$2H^+ + 2e^-$	→ $H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+} + 2e^-$	→ $Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+} + 2e^-$	→ $Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+} + 2e^-$	→ $Ni(s)$	-0.25
$Fe^{2+} + 2e^-$	→ $Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+} + 3e^-$	→ $Cr(s)$	-0.74
✓ $Zn^{2+} + 2e^-$	→ $Zn(s)$	-0.76
$2H_2O + 2e^-$	→ $H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+} + 3e^-$	→ $Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+} + 2e^-$	→ $Mg(s)$	-2.36
$Na^+ + e^-$	→ $Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+} + 2e^-$	→ $Ca(s)$	-2.87
$K^+ + e^-$	→ $K(s)$	-2.93
$Li^+ + e^-$	→ $Li(s)$	-3.05

❖ सेल के लिए गिब्स उर्जा परिवर्तन-

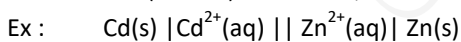
सेल द्वारा किया गया वैद्युत कार्य W_{max} स्वतः प्रक्रमों में $-\Delta G$ के बराबर होता है

$$\Delta G = -W_{max}$$

$$\Delta G = -nFE \quad [at \text{ std condition } \Delta G^0 = -nFE^0]$$



emf (at 298K) = +0.359V ; $\Delta G = -ve$ स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम



emf (at 298K) = -0.359V ; $\Delta G = +ve$ अस्वतः प्रवर्तित प्रक्रम

Note - सेल विभव एक विशिष्ट अर्थात् मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है $\Delta G/n = E$

ΔG = गिब्स मुक्त उर्जा

E = विद्युत वाहक बल

n = इलेक्ट्रॉड पर मुक्त/अवशोषित e^-

$F = 9647 \approx 96500 \text{ C mol}^{-1}$

$\Delta G = -ve$ स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम

$\Delta G = +ve$ अस्वतः प्रवर्तित प्रक्रम

$\Delta G = 0$ साम्यवस्था प्रक्रम

- ❖ **नैन्सर्ट समीकरण** – सेल विभव, इलेक्ट्रोड की प्रकृति, तथा प्रयुक्त वैद्युत अपघट्यों के सक्रीय द्रव्यमानों में संबन्ध – उष्मागतिकी के अनुसार अमानक परिस्थितियों में गिब्स उर्जा परिवर्तन

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \dots\dots\dots (i)$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln K \dots\dots\dots (ii) \text{ समी० के दोनो पक्षों को } -nF \text{ से भाग देने पर}$$

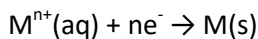
$$\frac{-nFE}{-nF} = \frac{-nFE^0}{-nF} + \frac{RT \ln K}{-nF}$$

$$E = E^0 - \frac{RT \ln K}{nF}$$

$$E = E^0 - \frac{8.314 \times 298 \times 2.303}{n \times 96500} \log_{10} K$$

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log_{10} K \dots\dots\dots (iii)$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= -nFE \\ \Delta G^0 &= -nFE^0 \\ R &= 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ T &= 298\text{K} \\ \ln &= 2.303 \log_{10} \\ K &= \text{साम्य स्थिरांक} \end{aligned}$$



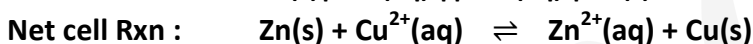
$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} - \frac{RT \ln [M(s)] / [Mn^{n+}(aq)]}{nF} \quad \text{if } [M(s)] = 1M$$

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} - \frac{RT \ln 1 / [Mn^{n+}(aq)]}{nF}$$

एक सामान्य वैद्युत रासायनिक अभिक्रिया $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ के लिए $K = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log_{10} [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b \quad \text{यदि } [A]^a [B]^b = [C]^c [D]^d = 1 \text{ तो } K = 1 \quad [\log 1 = 0] \text{ तो } E = E^0$$

- ❖ **डेनियल सेल के लिए नैन्सर्ट समीकरण** –



$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} [Zn^{2+}][Cu] / [Cu^{2+}][Zn]$$

चूंकि शुद्ध द्रव व ठोस की सान्द्रताओं में परिवर्तन स्थिर रहता है अतः $[Cu] = [Zn] = 1$

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

For anode : $E_{Zn^{2+}|Zn} = E^0_{Zn^{2+}|Zn} - \frac{0.0591}{2} \log 1 / [Zn^{2+}]$

Cell potential : $E_{cell} = E_{Cu^{2+}|Cu} - E_{Zn^{2+}|Zn}$

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

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{2} \log [Zn^{2+}] / [Cu^{2+}] \quad \text{OR} \quad E_{cell} = E^0_{cell} - 0.0295 \log [Zn^{2+}] / [Cu^{2+}]$$

अतः डेनियल सेल का विभव केवल $[Zn^{2+}]$ & $[Cu^{2+}]$ की सान्द्रता पर ही निर्भर करता है।

- ❖ **नैन्सर्ट समीकरण से साम्य स्थिरांक(K_c) ज्ञात करना :**

डेनियल सेल का परिपथ बंद करने पर अभिक्रिया में साम्य स्थापित हो जाता है तो सेल विभव घटकर शून्य हो जाता है

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{2} \log [Zn^{2+}] / [Cu^{2+}] \quad \text{if } E_{cell} = 0 \text{ volt} ; [Zn^{2+}] / [Cu^{2+}] = K_c$$

$$E^0_{cell} = \frac{0.0591}{2} \log K_c \quad \text{OR} \quad E^0_{cell} = \frac{2.303RT}{nF} \log K_c$$

$$\log K_c = n E^0_{cell} / 0.0591 \quad \text{at } 298\text{K} \quad \text{if } E^0_{cell} = 1.1 \text{ V}$$

$$\log K_c = 1.1 \times 2 / 0.0591 = 37.288 ; \quad K_c = 2 \times 10^{37}$$

आकिक प्रश्न : गैल्वेनिक सेल $Ni(s) | Ni^{2+}(aq)(1M) || Cu^{2+}(aq)(1M) | Cu(s)$ का सेल विभव 0.59 V एवं $Cu^{2+}|Cu$ का अर्ध सेल विभव 0.34 V हो तो इलेक्ट्रोड का मानक अपचयन विभव ज्ञात करो। सेल आरेख : $Ni(s) | Ni^{2+}(aq)(1M) || Cu^{2+}(aq)(1M) | Cu(s)$

$$E^0_{cell} = E^0_R - E^0_L ; \quad 0.59 = 0.34 - E^0_L ; \quad E^0_L = 0.34 - 0.59 ; \quad E^0_L = -0.25 \text{ V} \quad \text{Ans}$$

आकिक प्रश्न : यदि $E^0_{Cu^{2+}|Cu} = +0.34 \text{ V}$ हो तो 0.1M कॉपर आयन युक्त विलयन में रखे इलेक्ट्रोड का विभव(emf) ज्ञात करो ($\log_{10} = 1$)

अर्धसेल अभिक्रिया : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ नैन्सर्ट समी० से $E = E^0 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} 1 / [Cu^{2+}]$

$$E = 0.34 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} 1 / 0.1 ; \quad E = 0.34 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} 10 ; \quad E = 0.31 \text{ V} \quad \text{Ans}$$

❖ वैद्युत अपघटनी विलयनों का चालकत्व [G] –

धात्विक चालकों में प्रतिरोध न्यून जबकि अपघटनी चालकों में विद्युत का प्रवाह आयनो द्वारा होने से प्रतिरोध उच्च होता है। अतः वैद्युत अपघटनी चालकों के लिए प्रतिरोध के स्थान पर **चालकत्व (G)** का उपयोग होता है।

चालकत्व(G) –

प्रतिरोध का व्युत्क्रम ही चालकत्व कहलाता है। अतः $G = \frac{1}{R}$ [unit = mho or ohm⁻¹ or SI unit में सीमेन्ज (S)]

विशिष्ट चालकत्व/चालकता (K) [K = kappa]

प्रतिरोधकता या विशिष्ट प्रतिरोध का व्युत्क्रम ही विशिष्ट चालकत्व या चालकता कहलाता है।

विशिष्ट प्रतिरोध/प्रतिरोधकता(ρ) [ρ = rho]

किसी वस्तु का विद्युतीय प्रतिरोध उसकी लंबाई व समानुपाती जबकि मोटाई(अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल) के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

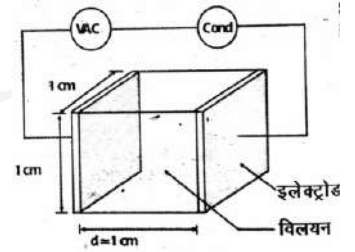
अतः $R \propto l$; $R \propto 1/A$; $R \propto \frac{l}{A}$

$R = \rho \frac{l}{A}$ if $l = 1\text{cm}$, $A = 1\text{cm}^2$ तो $R = \rho$ इकाई लंबाई व मोटाई के चालक का प्रतिरोध ही प्रतिरोधकता है (मात्रक : Ωm)

अतः $K = \frac{1}{\rho}$ if $R = \rho \frac{l}{A}$; $\rho = \frac{RA}{l}$; $\frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A}$

$K = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A}$ if $\frac{l}{R} = G$

$K = G \cdot \frac{l}{A}$



➤ यदि 1 cm² क्षेत्रफल के दो इलेक्ट्रोड्स जो 1 cm की दूरी पर स्थित हो तो इनके मध्य भरे विद्युत अपघट्य विलयन का चालकत्व ही विशिष्ट चालकत्व/चालकता कहलाता है।

➤ अर्थात् 1 ml [1cm³] विलयन का चालकत्व ही उसका विशिष्ट चालकत्व कहलाता है। [K = G]

➤ चालकता या विशिष्ट चालकत्व का मात्रक $K = G \cdot \frac{l}{A} = \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ or S m^{-1} (सीमेन्ज प्रति मीटर)

नोट : वास्तविक सेल का आयतन 1 cm³ से बड़ा होता है अतः $\frac{l}{A}$ के अनुपात को सेल स्थिरांक (G*) कहते हैं अतः $K = G \cdot x$
विशिष्ट चालकत्व, चालकत्व & सेल स्थिरांक में संबंध – [विशिष्ट चालकत्व = चालकत्व(G) X सेल स्थिरांक($\frac{l}{A}$)] [1 Scm⁻¹ = 100 Sm⁻¹]

आंकिक प्रश्न : 0.001M KCl विलयन युक्त चालकता सेल का प्रतिरोध 298 K पर 1500 ओम है। सेल स्थिरांक का निर्धारण कीजिए यदि इस विलयन की विशिष्ट चालकत्व/चालकता का मान $0.146 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ हो।

विशिष्ट चालकत्व = चालकत्व(G) X सेल स्थिरांक (G*)

सेल स्थिरांक (G*) = विशिष्ट चालकत्व K / चालकत्व(G) चूंकि $G = \frac{1}{R}$

सेल स्थिरांक (G*) = विशिष्ट चालकत्व(K) x प्रतिरोध(R)

सेल स्थिरांक (G*) = $0.146 \times 10^{-3} \times 1500 = 0.219 \text{ cm}^{-1}$ Ans

चालकता के आधार पर पदार्थों का वर्गीकरण :

1. चालक : धातुएं, मिश्रधातुएं, कार्बन-ब्लैक, ग्रेफाइट आदि इलेक्ट्रॉनिक चालक होते हैं।
2. अचालक या विद्युतरोधी : काँच, चीनी मिट्टी/सिरेमिक्स, प्लास्टिक, लकड़ी आदि।
3. अर्धचालक : सिलिकन, डोपित सिलिकन, गेलियम आर्सेनाइड आदि।
4. अतिचालक : शून्य प्रतिरोधकता या अनंत चालकता वाले पदार्थ जैसे धातुएं व मिश्रधातुएं ही अतिन्यून ताप(0 से 15K) पर अतिचालक होती हैं परन्तु सिरेमिक्स व मिश्रित ऑक्साइड 150 K उच्च ताप पर अतिचालकता दर्शाते हैं।

धात्विक या इलेक्ट्रॉनिक चालक	वैद्युत अपघटनी या आयनिक चालक
<ul style="list-style-type: none"> विद्युत का चालन/प्रवाह इलेक्ट्रॉनों द्वारा पदार्थ का रासायनिक संघटन अपरिवर्तित रहता है। इनमें पदार्थ का प्रवाह नहीं होता है। ठोस व गलित दोनों अवस्था में सुचालक उच्च ताप पर इलेक्ट्रॉनों में कंपन होने से प्रतिरोध बढ़ेगा अतः चालकत्व घट जाता है। उदाहरण— धातुएँ जैसे— Cu, Zn, Ag, Sn, कुछ अधातुएँ जैसे— ग्रेफाइट, कार्बन ब्लेक, कार्बनिक बहुलक इत्यादि। प्रभावित करने वाले कारक — <ol style="list-style-type: none"> संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या धातु की संरचना, प्रकृति तथा घनत्व ताप बढ़ाने पर धात्विक चालकत्व घटेगा। 	<ul style="list-style-type: none"> विद्युत का चालन/प्रवाह स्वतंत्र आयनों द्वारा पदार्थ में अपघटन द्वारा रासायनिक संघटन परिवर्तित होता है। इनमें आयनों के रूप में पदार्थ का प्रवाह होता है। ठोस अवस्था में कुचालक एवं संगलित अवस्था में चालक उच्च ताप पर आयनों की औसत गतिज उर्जा \uparrow अपघट्य का वियोजन \uparrow अतः चालकत्व \uparrow उदाहरण— अम्ल, क्षार, लवण जैसे संगलित/जलीय नमक, गलित एवं जलीय वैद्युत अपघट्य जैसे — सोडियम क्लोराइड, कॉपर सल्फेट। प्रभावित करने वाले कारक — <ol style="list-style-type: none"> वैद्युत अपघट्य की प्रकृति तथा सांद्रता आयनों का आकार व उनकी विलायकन उर्जा आयनों के मध्य अंतर आयनी आकर्षण विलायक की प्रकृति एवं श्यानता ताप बढ़ाने पर आयनी चालकत्व बढ़ेगा।

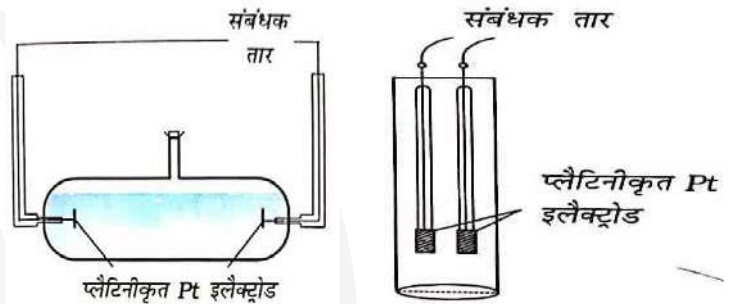
आयनी या वैद्युत अपघटनी विलयनों की चालकता का मापन —

- ✓ व्हीटस्टोन सेतू द्वारा चालकता मापन किया जा सकता है। (ज्ञात से अज्ञात प्रतिरोध मापन विधि द्वारा)
- ✓ आयनी विलयनों के प्रतिरोध मापन में दो समस्याएँ — 1. दिष्ट धारा प्रवाहित होने से संघटन में परिवर्तन होना 2. विलयन को धातु तार/ठोस की भांति व्हीटस्टोन सेतू से नहीं जोड़ा जा सकता है
- ✓ उक्त समस्या के समाधान हेतु — दिष्ट धारा के स्थान पर प्रत्यावर्ती धारा का उपयोग करना तथा विलयन हेतु विशेष प्रकार के चालकता सेल का उपयोग करना।

- ✓ चालकता सेल : इलेक्ट्रोड : प्लैटिनीकृत (Pt ब्लैक से विलेपित) Pt इलेक्ट्रोड्स

$$\text{if } \frac{R_1}{R_2} = \frac{R_1}{R_2}$$

$$\text{अतः अज्ञात प्रतिरोध } R_2 = \frac{R_1 \times R_4}{R_3}$$



❖ सांद्रता के साथ चालकता में परिवर्तन —

- प्रबल व दुर्बल दोनों प्रकार के वैद्युत अपघट्यों की सांद्रता विलयन की चालकता के समानुपाती होती है।
- तनुकरण करने पर प्रति ईकाई आयतन में आयनों की संख्या घट जाती है अतः किसी भी सांद्रता पर विलयन की चालकता ही उसके ईकाई आयतन का चालकत्व होता है जिसमें ईकाई मोटाई वाले दो इलेक्ट्रोड ईकाई दुरी पर स्थित हो। अतः $G = \kappa \cdot \frac{A}{l}$ if $A = 1\text{cm}^2$ & $l = 1\text{cm}$ then $G = \kappa$
- चालकता (κ) $\propto 1/\text{तनुता}$ (अतः तनुता \uparrow वियोजन \uparrow आयनों की सं \uparrow मोलर चालकता \uparrow परंतु आयतन \uparrow चालकता \downarrow)
- अपघट्यों की चालकता \propto आयनों की संख्या

❖ सांद्रता के साथ मोलर चालकता में परिवर्तन —

मोलर चालकता या ग्राम अणुक चालकता (Λ_m) —

1 सेमी दूरी पर स्थित 1 वर्गसेमी की दो इलेक्ट्रोडों के मध्य 1 मोल वैद्युत अपघट्य विलेय उपस्थित हो तो उत्पन्न चालकत्व (1 मोलर विलयन का विशिष्ट चालकत्व) ही मोलर चालकता कहलाता है।

$$\Lambda_m = \kappa V \text{ if } l = 1 \text{ \& } A = V [\text{volume with 1 mole Electrolyte}] \quad V = \frac{1000}{M}$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{M} \quad \text{मात्रक : } \text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$$

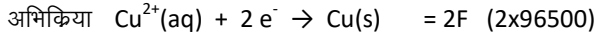
$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{M \times 1000} \quad \text{मात्रक : } \text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$$

आंकिक प्रश्न : 298 K पर 0.20 M KCl विलयन का विशिष्ट चालकत्व 0.0248 Scm^{-1} है तो मोलर चालकता की गणना कीजिए।

$$\begin{aligned} \text{मोलर चालकता} \quad \Lambda_m &= \frac{K \times 1000}{M} \quad K = 0.0248 \text{ Scm}^{-1} \quad M = 0.20 \text{ M} \\ \Lambda_m &= \frac{0.0248 \times 1000}{0.20} \\ \Lambda_m &= 124 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad \text{Ans} \end{aligned}$$

Ex CuSO_4 के विलयन को 1.5 Amp की धारा से 10 मिनट तक वैद्युत अपघटन किया गया है। कैथोड पर निक्षेपित Cu का द्रव्यमान ज्ञात करो।

$$\text{आवेश}(Q) = \text{धारा} \times \text{समय} = 1.5 \times 10 \times 60 = 900 \text{ C}$$



$$\text{निक्षेपित Cu का द्रव्यमान या मात्रा} = \frac{63 \times 900}{2 \times 96500} = 0.2937 \text{ gm} \quad \text{Ans}$$

⊙ अन्नत तनुता— तनुता जिस पर चालकताएँ स्थिर एवं वै० अपघट्य का वियोजन/आयनन पूर्ण (100%) हो जाता है।

अनंत तनुता पर मोलर चालकता या सीमान्त मोलर चालकता (Λ_m°) —

मोलर चालकता तनुता के साथ बढ़ती है परंतु अन्नत तनुता पर जब सांद्रता का मान घटकर शून्य के निकट हो जाता है तो इसे अनंत तनुता पर मोलर चालकता या सीमान्त मोलर चालकता भी कहते हैं।

❖ वैद्युत अपघट्यों की सीमांत मोलर चालकताएँ —

प्रबल वैद्युत अपघट्य — जिनकी मोलर चालकताएँ सामान्य सांद्रता पर भी उच्च हो एवं तनुकरण से अप्रभावी हो।

दुर्बल वैद्युत अपघट्य — जिनकी मोलर चालकताएँ सामान्य सांद्रता पर अतिन्यून हो परंतु तनुकरण से बढ़ती हो।

कॉलराउश के आलेख —

➤ प्रबल व दुर्बल विद्युत अपघट्यों की मोलर चालकताएँ Λ_m एवं उनकी सांद्रता के वर्गमूल $c^{1/2}$ के मध्य खींचे गये आलेख, कोलराउश आलेख कहलाते हैं।

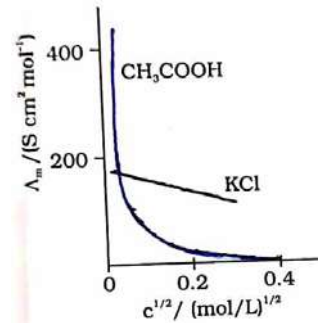
➤ प्रबल वैद्युत अपघट्यों की का मान तनुता(सांद्रता घटाने पर) के साथ बढ़ता है इसे निम्न समीकरण द्वारा दर्शाते हैं : $\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - A\sqrt{c}$ or $\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - A c^{1/2}$

➤ कोलराउश ने अनेक प्रबल वैद्युत अपघट्यों के लिए सीमांत मोलर चालकता के मान व तनुता के साथ परिक्षण कर निष्कर्ष निकाला कि इनकी सीमांत मोलर चालकताओं का अंतर किसी भी ऋणायन के लिए लगभग स्थिर रहता है।

जैसे : 298K पर NaX & KX के लिए Λ_m° के मानों का अंतर किसी भी X के लिए लगभग स्थिर रहता है।

$$\Lambda_m^\circ(\text{KCl}) - \Lambda_m^\circ(\text{NaCl}) = \Lambda_m^\circ(\text{KBr}) - \Lambda_m^\circ(\text{NaBr}) = \Lambda_m^\circ(\text{KI}) - \Lambda_m^\circ(\text{NaI}) \approx 23.4 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^\circ(\text{NaBr}) - \Lambda_m^\circ(\text{NaCl}) = \Lambda_m^\circ(\text{KBr}) - \Lambda_m^\circ(\text{KCl}) \approx 1.8 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$



कॉलराउश आलेखों के निष्कर्ष —

1. प्रबल वैद्युत अपघट्यों के आरेख निम्न सांद्रता पर सरल रेखीय(सीधे) होते हैं। अतः इन्हें शून्य सांद्रता तक बहिर्वेशित कर अनंत तनुता पर मोलर चालकता का निर्धारण किया जा सकता है जैसे : KCl
2. दुर्बल वैद्युत अपघट्यों के आरेख निम्न सांद्रता पर अरेखीय(परवलय) होते हैं। अतः इन्हें शून्य सांद्रता तक बहिर्वेशित नहीं किया जा सकता, अतः बहिर्वेशन विधि से इनकी मोलर चालकता का निर्धारण संभव नहीं है जैसे : CH_3COOH
3. दुर्बल वैद्युत अपघट्य उच्च सांद्रता पर अल्प वियोजित परंतु निम्न सांद्रता पर पूर्ण वियोजन($\alpha=1$) होने से Λ_m तीव्रता से बढ़ती है जिससे वह Λ_m अक्ष के समान्तर अनंत स्पर्शी हो जाता है अतः वह का बहिर्वेशन संभव नहीं होता।
4. अनंत तनुता पर विलयन की चालकता भी न्यून होने से इसका वास्तविक मापन नहीं किया जा सकता है इस प्रकार दुर्बल वैद्युत अपघट्यों की Λ_m° का मापन कोलराउश के स्वतंत्र अभिगमन नियम द्वारा किया जाता है।
5. स्थिर ताप व तनुता पर मोलर चालकता का मान प्रत्येक अपघट्य हेतु स्थिर होता है क्योंकि इस दशा में इनके आयनन की मात्रा भी निश्चित होती है। अतः दी गयी तनुता पर मोलर चालकता व अन्नत तनुता पर मोलर चालकता का अनुपात, आयनन की मात्रा कहलाती है अतः $\alpha = \Lambda_m^c / \Lambda_m^\circ$

❖ कोलराउश स्वतंत्र आयन अभिगमन नियम –

उभयनिष्ठ सहआयन युक्त वैद्युत अपघट्यों की अन्नत तनुता पर मोलर चालकताओं का अंतर सदैव स्थिर रहता है ऐसा तभी संभव है जब वैद्युत अपघट्य के प्रत्येक आयन का विलयन की मोलर चालकता में एक निश्चित योगदान होता है। अतः आयनों का अभिगमन स्वतंत्र/निर्बाध होता है साथ ही प्रत्येक आयन स्वतंत्र रूप से विद्युत प्रवाह में अपना योगदान देता है।

कोलराउश का नियम – वैद्युत अपघट्य की सीमांत मोलर चालकता का मान सदैव उपस्थित धनायन व ऋणायन की आयनी चालकताओं के योग के बराबर होता है। जैसे –

$$\Lambda_m^0 = \lambda_c^0 + \lambda_a^0 \quad [\lambda_c^0 = \text{धनायन की मोलर आयनी चालकता}, \lambda_a^0 = \text{ऋणायन की मोलर आयनी चालकता}]$$

$$\Lambda_m^0 = v_+ \lambda_c^0 + v_- \lambda_a^0 \quad [v_+ = \text{धनायन की संख्या}, v_- = \text{ऋणायन की संख्या}]$$

Ex : Na_2SO_4 में एक ग्राम तुल्यांक आधा मोल के बराबर हो तो इसे कोलराउश नियम में व्यक्त करो।

$$\Lambda_m^0 \frac{1}{2} (\text{Na}_2\text{SO}_4) = \lambda^0 [\text{Na}^+] + \lambda^0 \frac{1}{2} [\text{SO}_4^{2-}]$$

Ex : MgCl_2 & NaCl के लिए कोलराउश को नियम में व्यक्त करो।

$$\lambda_{m(\text{MgCl}_2)}^0 = \lambda_{\text{Mg}^{2+}}^0 + 2\lambda_{\text{Cl}^-}^0 \quad ; \quad \lambda_{m(\text{NaCl})}^0 = \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0$$

⊙ कोलराउश नियम के अनुप्रयोग –

1. **मोलर आयनी चालकता द्वारा सीमांत मोलर चालकता का परिकलन**

कोलराउश के स्वतंत्र अभिगमन नियम अनुसार प्रबल या दुर्बल वैद्युत अपघट्य के आयनों के आयनी मोलर चालकताओं द्वारा सीमांत मोलर चालकता का परिकलन किया जा सकता है। $\Lambda_m^0 = \lambda_c^0 + \lambda_a^0$

2. **दुर्बल वैद्युत अपघट्य की आयनन मात्रा / वियोजन स्थिरांक (α) का परिकलन**

दुर्बल वैद्युत अपघट्यों के लिए : तनुता \uparrow वियोजन \uparrow चालकत्व \uparrow मोलर चालकता \uparrow

अतः अनंत तनुता [$C \rightarrow 0$] पर वियोजन पूर्ण होने से वियोजन की मात्रा (α) = 1

यदि $\Lambda_m^c = C$ सांद्रता पर मोलर चालकता

$\Lambda_m^0 =$ अन्नत तनुता पर मोलर चालकता

अतः वियोजन की मात्रा $\alpha = \Lambda_m^c / \Lambda_m^0$

उदाहरण : ऐसीटिक अम्ल के वियोजन स्थिरांक का निर्धारण –

		$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	
प्रारंभिक मोल :	1	0	0
साम्य पर मोल :	$1 - \alpha$	α	α
सक्रीय द्रव्यमान :	$\frac{C(1-\alpha)}{v}$	$\frac{C\alpha}{v}$	$\frac{C\alpha}{v}$ if $C = \frac{1}{v}$
	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

द्रव्यानुपाती क्रिया नियम से : $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

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

3. **दुर्बल वैद्युत अपघट्यों की अनंत तनुता पर मोलर चालकता का निर्धारण** –

1. **अप्रत्यक्ष विधि (आयनों की मोलर चालकता द्वारा)** :- दुर्बल वैद्युत अपघट्य जैसे CH_3COOH की λ_m^0 के निर्धारण हेतु प्रबल वैद्युत अपघट्यों जैसे : CH_3COONa , HCl , NaCl की λ_m^0 के मान बहिर्वेशन विधि से प्राप्त कर निम्नानुसार किया जाता है।

कोलराउश नियम से – $\lambda_m^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$

$$\text{CH}_3\text{COOH की } \lambda_m^0 \quad \lambda^0 \text{CH}_3\text{COOH} = \lambda^0 \text{CH}_3\text{COO}^- + \lambda^0 \text{H}^+ \quad \dots\dots\dots (i)$$

$$\text{CH}_3\text{COONa की } \lambda_m^0 \quad \lambda^0 \text{CH}_3\text{COONa} = \lambda^0 \text{CH}_3\text{COO}^- + \lambda^0 \text{Na}^+ \quad \dots\dots\dots (ii)$$

$$\text{HCl की } \lambda_m^0 \quad \lambda^0 \text{HCl} = \lambda^0 \text{Cl}^- + \lambda^0 \text{H}^+ \quad \dots\dots\dots (iii)$$

$$\text{NaCl की } \lambda_m^0 \quad \lambda^0 \text{NaCl} = \lambda^0 \text{Cl}^- + \lambda^0 \text{Na}^+ \quad \dots\dots\dots (iv)$$

समीकरण (ii) + (iii) - (iv) करने पर

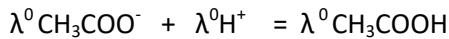
$$\lambda^0 \text{CH}_3\text{COONa} + \lambda^0 \text{HCl} - \lambda^0 \text{NaCl} = \lambda^0 \text{CH}_3\text{COO}^- + \lambda^0 \text{Na}^+ + \lambda^0 \text{Cl}^- + \lambda^0 \text{H}^+ - \lambda^0 \text{Cl}^- - \lambda^0 \text{Na}^+$$

$$\lambda^0 \text{CH}_3\text{COO}^- + \lambda^0 \text{H}^+ = \lambda^0 \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$\text{Hence ; } \lambda^0 \text{CH}_3\text{COONa} + \lambda^0 \text{HCl} - \lambda^0 \text{NaCl} = \lambda^0 \text{CH}_3\text{COOH}$$

आंकिक प्रश्न : CH_3COONa , HCl & NaCl की 298 K पर मोलर चालकता के मान क्रमशः 91.0, 425.4 एवं $126.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ हो तो CH_3COOH की अनंत तनुता पर मोलर चालकत्व ज्ञात कीजिए

कोलराउश नियम से – $\lambda_m^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$



$$91.0 + 425.4 - 126.4 = \underline{390.5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

1. विद्युत अपघटनी सेल	प्रादर्श चित्र
<p>परिभाषा – विद्युत उर्जा द्वारा स्वतः अप्रवर्तित रासायनिक परिवर्तन करने वाले साधन, विद्युत अपघटनी सेल कहलाते हैं एवं ऐसे सेलपात्र को वोल्टमीटर भी कहते हैं।</p> <p>विशेषताएँ –</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ विद्युत उर्जा के व्यय से स्वतः अप्रवर्तित रासायनिक परिवर्तन करना। ➤ रेडॉक्स प्रक्रम स्वतः अप्रवर्तित अर्थात् $\Delta G > 0$ [$\Delta G = +ve$] ➤ Anode [oxi] = +ve electrode ➤ Cathode [red] = -ve electrode ➤ इलेक्ट्रॉन का प्रवाह – ऐनोड से कैथोड की ओर ➤ विद्युत धारा का प्रवाह – कैथोड से ऐनोड की ओर <p>Example :- CuSO_4 अपघटनी सेल : इलेक्ट्रोड्स - कॉपर Cu(s) वैद्युत अपघट्य - $\text{CuSO}_4 (\text{aq})$</p> <p>रेडॉक्स युग्म : At cathode(red) : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu (s)}$ At anode(oxi) : $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$</p> <p>नोट : कॉपर ऐनोड से ऑक्सीकृत होकर कैथोड पर निक्षेपित(अपचयित) होता है। इस प्रक्रम का औद्योगिक उपयोग : कॉपर शोधन में किया जाता है इस प्रक्रम में ऐनोड अशुद्ध कॉपर का लिया जाता है शुद्ध कॉपर कैथोड पर निक्षेपित हो जाता है।</p>	<p>(विद्युत अपघटन की क्रियाविधि)</p>

1. विद्युत अपघटनी सैल	2. वैद्युत रासायनिक (गैल्वेनिक या वोल्टीय) सैल
<ul style="list-style-type: none"> • विद्युत उर्जा को रासायनिक उर्जा में रूपांतरित • रेडॉक्स प्रक्रम स्वतः अप्रवर्तित $\Delta G > 0$ [$\Delta G = +ve$] • anode as +ve electrode ; cathode as -ve electrode • दोनो electrodes पर आयनों का निक्षेपण होता है। • दोनो electrodes एक ही पात्र में रखते हैं। • लवण सेतू का उपयोग नहीं किया जाता है। • परिपथ में बैटरी का उपयोग होता है। • Ex : volta meter of HCl, volta meter of H_2O 	<ul style="list-style-type: none"> • रासायनिक उर्जा को विद्युत उर्जा में रूपांतरित • रेडॉक्स प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित $\Delta G < 0$ [$\Delta G = -ve$] • anode as -ve electrode ; cathode as +ve electrode • केवल cathode पर आयन का निक्षेपण होता है। • दोनो electrodes भिन्न-भिन्न पात्रों में रखते हैं। • लवण सेतू का उपयोग किया जाता है। • परिपथ में वोल्टमीटर का प्रयोग करते हैं। • Ex : denial cell, galvanic cell

❖ **फैराडे के वैद्युत अपघटन नियम** – वैद्युत अपघट्यों के मात्रात्मक रासायनिक परिवर्तनों के नियम, फैराडे नियम कहलाते हैं।

1. **फैराडे का प्रथम नियम** –

वैद्युत अपघटन के दौरान इलेक्ट्रॉड पर निक्षेपित(अपचयित) पदार्थ की मात्रा(m) विलयन में प्रवाहित विद्युत धारा की मात्रा या आवेश(Q) के समानुपाती होता है। अतः

$$m \propto Q \quad [Q = It] \quad Q = \text{आवेश}$$

$$m \propto It$$

$$m = wIt \quad (m = \text{निक्षेपित/मुक्त पदार्थ की मात्रा, } w = \text{वैद्युत रासायनिक तुल्यांक. } I = \text{विद्युत धारा, } t = \text{समय})$$

if $I = 1\text{Amp}$ & $t = 1\text{sec}$ or $1Q$ then $m = w$

⊙ **विद्युत रासायनिक तुल्यांक (w)** – वैद्युत अपघटन के दौरान परिपथ में 1 कुलॉम आवेश प्रवाहित करने पर इलेक्ट्रॉड पर निक्षेपित वैद्युत अपघट्य पदार्थ की मात्रा ही विद्युत रासायनिक तुल्यांक कहलाती है। मात्रक : $\text{gmA}^{-1}\text{sec}^{-1}$

2. फ़ैराडे का द्वितीय नियम –

विभिन्न वैद्युत अपघटनी विलयनों युक्त सेलों को श्रेणीक्रम में जोड़कर इनमें विद्युत की समान मात्रा प्रवाहित की जावे तो इलेक्ट्रॉड पर निक्षेपित(मुक्त) पदार्थों की मात्राएं उनके तुल्यांकि भारों के अनुक्रमानुपाती होती है।

अतः $m \propto E$

$m_1/E_1 = m_2/E_2$ [m_1 & m_2 = निक्षेपित(मुक्त) पदार्थों की मात्राएं, E_1 & E_2 = तुल्यांकि भार]

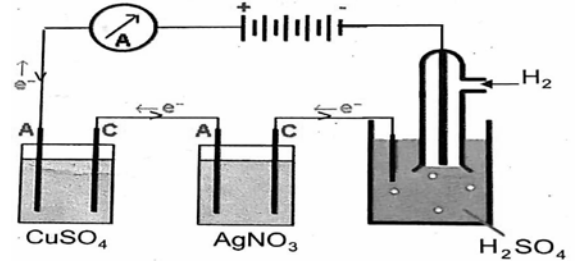
$m_1/m_2 = E_1/E_2$

$E_1/E_2 = w_1lt/w_2lt$ [$m_1 = w_1lt$ & $m_2 = w_2lt$]

$E_1/E_2 = w_1/w_2$

$E \propto w$

अतः $E = Qw$



➤ फ़ैराडे स्थिरांक/एक फ़ैराडे आवेश –

$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag(s)$ सिल्वर के एक मोल अपचयन हेतु एक मोल इलेक्ट्रॉन की आवश्यकता होती है। अतः पदार्थ के 1ग्राम तुल्यांक भार को निक्षेपित या विलेय करने हेतु आवश्यक आवेश की मात्रा, 1 फ़ैराडे आवेश कहलाती है।
1फ़ैराडे आवेश = 1मोल इलेक्ट्रॉन पर आवेश [$1F = 1.66 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23} = 96487 \text{ C mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C mol}^{-1}$]

⊙ वैद्युत अपघटन नियमों के अनुप्रयोग – 1. इलेक्ट्रोप्लेटिंग (विद्युत लेपन) 2. वैद्युत अपघट्यों के व्यवहार का अध्ययन

❖ वैद्युत अपघटन के उत्पाद : वैद्युत अपघटन के उत्पाद निम्न कारकों पर निर्भर करते हैं।

1. अपघटित पदार्थ की अवस्था तथा प्रयुक्त इलेक्ट्रॉड का प्रकार – यदि इलेक्ट्रॉड्स अक्रिय हो (Pt, Au) तो वह प्रक्रम में भाग नहीं लेता बल्कि इलेक्ट्रॉन हेतु स्रोत या सतह का कार्य करता है। परंतु इलेक्ट्रॉड क्रियाशील हो तो वह प्रक्रम में भाग लेगा व उत्पाद बनायेगा।
2. विभिन्न ऑक्सीकारक व अपचायक पदार्थों के मानक अपचयन विभव उत्पाद का निर्धारण करते हैं।
3. गतिकीय रूप से धीमें प्रक्रमों हेतु अतिरिक्त विभव या अधिविभव लगाने की आवश्यकता रहती है।

उदाहरण : गलित NaCl के वैद्युत अपघटन उत्पाद : At cathode(red) : $Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$

At anode(oxi) : $Cl^-(aq) \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2(g) + e^-$

जलीय NaCl विलयन के वैद्युत अपघटन उत्पाद : At cathode(red) : $H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$; $E^0_{cell} = 0.00 \text{ V [more +ve]}$

Net Rxⁿ At cathode : $H_2O(l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-(aq)$

At anode(oxi) : $Cl^-(aq) \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2(g) + e^-$

Net Cell Rxⁿ : $NaCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + \frac{1}{2}Cl_2(g) + \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-(aq)$

सल्फ्यूरिक अम्ल के वैद्युत अपघटन उत्पाद –

तनु सल्फ्यूरिक अम्ल लेने पर उत्पाद : At anode(oxi) : $2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$; $E^0_{cell} = 1.23 \text{ V}$

सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल लेने पर उत्पाद : At anode(oxi) : $2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^-$; $E^0_{cell} = 1.96 \text{ V}$

❖ बैटरी –

दो या दो से अधिक गैल्वेनिक सेलों का श्रेणीक्रम संयोजन करने से बने विद्युत स्रोत/साधन को बैटरी कहते हैं
अतः बैटरियां मूलतः गैल्वेनिक या सांद्रता सेल हैं।

बैटरियों के गुण –

1. हल्की, कॉम्पैक्ट या सुसंबद्ध होनी चाहिये।
2. लंबे समय तक स्थिर वोल्टता उत्पन्न करने वाली हो।

बैटरियों के प्रकार	
प्राथमिक बैटरी	द्वितीयक बैटरी या संचायक सेल
# रासायनिक उर्जा के व्यय से विद्युत उर्जा उत्पन्न करने वाली बैटरिया प्राथमिक होती हैं। # इनमें अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएं संपन्न होती हैं। # इन्हें पुनः चार्ज एवं उपयोग में नहीं लिया जा सकता है। # उदाहरण – शुष्क सेल, मर्करी सेल	# रासायनिक उर्जा \rightleftharpoons विद्युत उर्जा में परिवर्तन संभव # इनमें उत्क्रमणीय अभिक्रियाएं होती हैं। # इन्हें पुनः चार्ज एवं उपयोग में लिया जा सकता है। # उदा०– लेड/सीसा संचायक सेल, कैडमियम सेल

प्राथमिक बैटरियाँ – (रासायनिक उर्जा \rightarrow विद्युत उर्जा में परिवर्तन)	
1. शुष्क सेल(लैक्लांशे सेल)	शुष्क सेल का संरचना चित्र
<p><u>संरचना</u> –</p> # यह सेल सन् 1868 में जी. लैक्लांशें द्वारा विकसित किया गया। # ऐनोड– Zn का पात्र(-ve), कैथोड– C/ग्रेफाइट की छड़(+ve) # वैद्युत अपघट्य – NH_4Cl # सरंघ थैली व कैथोड के मध्य C + MnO_2 का चूर्ण # सरंघ थैली व पात्र के मध्य NH_4Cl पेस्ट एवं ZnCl_2 व गोंद <p><u>कार्यविधि</u> –</p> <p>At anode (Zn)(-ve) : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$</p> <p>At cathode (C)(+ve) : $\text{NH}_4^+ + \text{MnO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO(OH)} + \text{NH}_3$</p> <p>Net cell R_x^n : $\text{Zn} + \text{NH}_4^+ + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{MnO(OH)} + \text{NH}_3$ $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ complex</p> <p><u>सेल निरूपण</u> – $\text{Zn}_{(s)} \text{Zn}^{2+} \text{MnO}_2_{(s)} \text{MnO(OH)}$ <u>सेल विभव emf/ E_{cell}</u> = 1.2 to 1.5 volt</p> # शुष्क सेल में वैद्युत अपघट्य द्रव रूप में हो तो – लेक्लांशे सेल	<p>चित्र : शुष्क सेल(लैक्लांशे सेल)</p>

2- बटन सेल–मर्करी या (Hg- cell)	बटन सेल आरेख चित्र
<p><u>संरचना</u> –</p> # छोटे परिपथ एवं कम वोल्टता से संचालित उपकरणों हेतु उपयोगी जैसे : घड़ियां, श्रवण यंत्र, केलकुलेटर आदि। # ऐनोड : Zn – Hg अमलगम # कैथोड : $\text{HgO} + \text{C}$ का पेस्ट # वैद्युत अपघट्य – $\text{KOH} + \text{ZnO}$ का पेस्ट <p><u>कार्यविधि</u> –</p> <p>At anode (Zn)(-ve)(oxi) : $\text{Zn(Hg)} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ At cathode (HgO)(+ve)(red) : $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$</p> <p>Net cell R_x^n : $\text{Zn(Hg)} + \text{HgO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{Hg(l)}$</p> <p><u>सेल निरूपण</u> – $\text{Zn}_{(s)} \text{Zn}^{2+} \text{KOH} \text{HgO}_{(s)} \text{Hg}_{(l)}$ <u>सेल विभव emf / E_{cell}</u> = 1.35 volt</p>	<p>चित्र : मर्करी सेल(बटन सेल)</p>

द्वितीयक या संचायक सेल (रासायनिक उर्जा ⇌ विद्युत उर्जा में उत्कृष्णणीय परिवर्तन)

सीसा-संचायक सेल (Lead storage batteries) / LAB

संरचना –

अनेक वोल्टीय सेलों के श्रेणीक्रम में संयोजन से बने द्वितीयक सेल है, जैसे 6 V हेतु 3 सेल तथा 12 V हेतु 6 सेलों को जोड़ा जाता है।

ऐनोड : लेड Pb से बना ग्रिड

कैथोड : PbO₂ से बना ग्रिड होता है।

वैद्युत अपघट्य : 38% तनु H₂SO₄ का जलीय विलयन

सेल प्रक्रम –

सेल निर्माण के बाद दोनो इलेक्ट्रोडों का स्पंजी Pb & PbO₂ तनु H₂SO₄ से किया कर ठोस PbSO₄ बनाता है जो विलयन में स्थायी रहता है।

प्रयुक्त तनु H₂SO₄ का घनत्व 1.15 जो आवेशन पर 1.3 हो जाता है

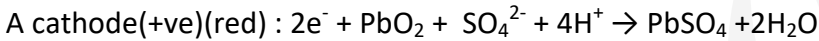
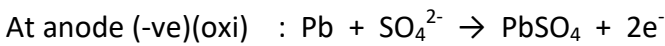
निरावेशित सेल के दोनों टर्मिनल की प्लेटें PbSO₄ युक्त होती है।

आवेशित सेल में धन टर्मिनल प्लेट पर PbO₂ व ऋण प्लेट पर Pb

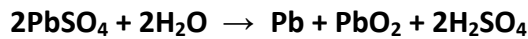
आवेशन के दौरान वि०उर्जा → रासा० उर्जा (विद्युत अपघटनी सेल)

निरावेशन के दौरान रासा० उर्जा → वि०उर्जा (वि०रा०/गैल्वेनिक सेल)

कार्यविधि –

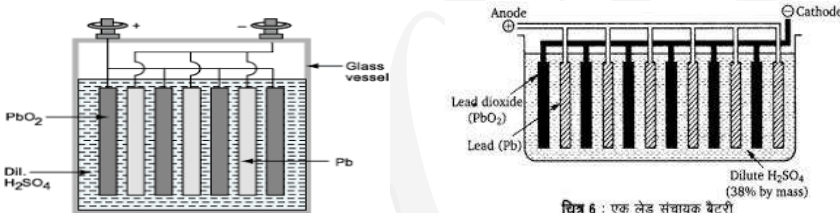


चार्जिंग के दौरान होने वाली अभिक्रिया (अपघटनी सेल की तरह)



आवेशित सेल का विभव emf/ E_{cell} = 2.2 volt

सेल निरूपण : anode || cathode



चित्र 6 : एक लेड संचायक बैटरी

निकल-कैडमियम सेल (Ni-Cd batteries)

संरचना –

इन सेलों में प्रयुक्त पदार्थ ठोस व जेल अवस्था में होते हैं अतः ऐसे सेल शुष्क सेल की भांति होते हैं।

लंबे समय तक उपयोगी सेल परंतु महंगे

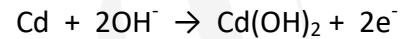
Anode : Cd(s)

Cathode : NiO₂ धातु ग्रिड

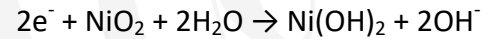
वैद्युत अपघट्य : KOH jelly

कार्यविधि –

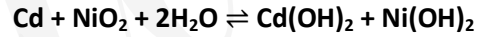
At anode (-ve)(oxi) :



At cathode(+ve)(red) :



Net cell R_xⁿ :

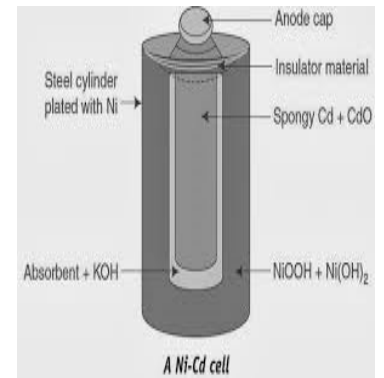


सेल निरूपण –



सेल का विभव emf/ E_{cell} = 1.4 volt

आरेख चित्र –



❖ **ईंधन सेल –** ऐसे गैल्वेनी सेल जो H₂, CH₄, CH₃-OH ईंधनों की दहन उर्जा को सीधे ही विद्युत उर्जा में परिवर्तित करते हैं।

अपोलो अंतरिक्ष कार्यक्रम में विद्युत उर्जा प्राप्त करने हेतु प्रयुक्त ईंधन सेल : **H₂ O₂ Fuel cell**

ईंधन सेल में होने वाली दहन अभिक्रिया के दौरान बनी जलवाष्प को संघनित कर अंतरिक्ष यानियों के पेयजल में उपयोग।

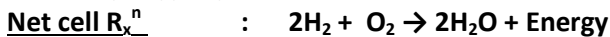
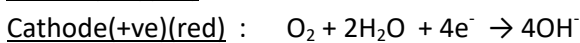
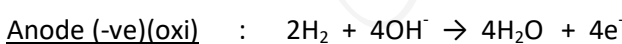
H₂ O₂ – Fuel cell (बेकन सेल)/क्षारीय ईंधन सेल की संरचना

यह प्राथमिक प्रकार का क्षारीय ईंधन सेल है जो हल्के एवं प्रदुषण मुक्त होने से अंतरिक्ष यानों में उपयोगी होते हैं।

carbon/graphite के सरन्ध्र इलेक्ट्रोड जिस पर अभि० दर बढ़ाने हेतु सूक्ष्म विभाजित धातु उत्प्रेरक Pt/Pd प्रयुक्त किया जाता है।

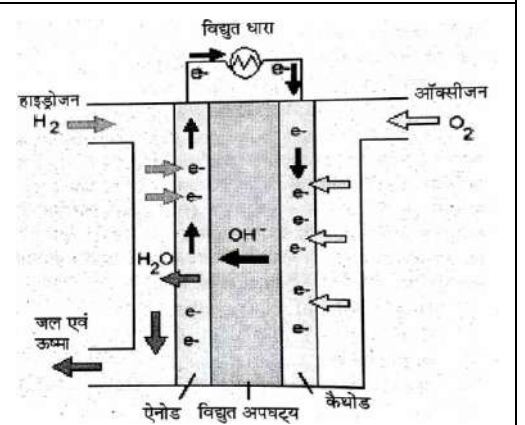
वैद्युत अपघट्य विलयन : सान्द्र NaOH(aq)

कार्यविधि – H₂ & O₂ गैस के बुलबुलों को सरन्ध्र कार्बन इलेक्ट्रोड पर क्षारीय माध्यम में प्रवाहित किया जाता है।



ईंधन सेल विभव emf/ E_{cell} = 1.23 volt & सेल की दक्षता : 70%

आरेख चित्र



चित्र : क्षारीय ईंधन सेल

❖ संक्षारण –

धातु सतह/पृष्ठ का वातावरणीय नमी, अम्लता द्वारा अवनत(विकृत)होना या धातु ऑक्साइड/लवण द्वारा ढकना संक्षारण के उदाहरण – लोहे पर जंग लगना, चांदी का बदरंग होना, कॉपर एवं पीतल पर हरे रंग के धब्बे बनना।

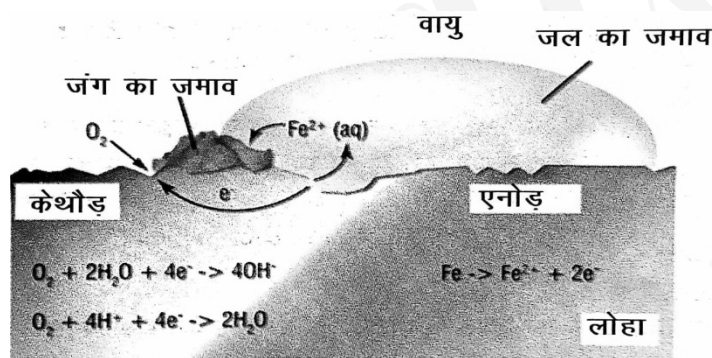
Extra key word :

धातुओं का उनके ऑक्साइडों में ऑक्सीकरण संक्षारण है जबकि धातु ऑक्साइडों का धातु में अपचयन निष्कर्षण कहलाता है अतः संक्षारण निष्कर्षण की विपरित प्रक्रिया है। संक्षारण के प्रकार – 1. शुष्क या रासा० संक्षारण 2. नम या वैद्युत रासा० संक्षारण

1. शुष्क/रासा० संक्षारण – क्रियाशील धातुएँ वायु के सम्पर्क में आकर M-Ox में बदलती हैं (अतः Na का संग्रहण कैरोसीन में)
2. नम/वैद्युत रासा० संक्षारण – धातुएँ नमी की उपस्थिति में वायु के सम्पर्क में आकर M-Ox में बदलती (लोहे पर जंग लगना)

लोहे पर जंग लगने का वैद्युत रासायनिक प्रक्रम (Rusting of iron)

- ✓ जब लोहा नमी की उपस्थिति में जल बूंद के सम्पर्क में आता है तो यह प्रक्रम एक सेल की तरह चलता है
- ✓ एनोड का कार्य – शुद्ध लोहा तथा कैथोड का कार्य – अशुद्ध लोहा(लोहे का ऑक्साइड) करता है।
- ✓ शुद्ध लोहे व अशुद्ध लोहे के मध्य जल की बूंदें वैद्युत अपघट्य का कार्य करती है।
- ✓ शुद्ध व अशुद्ध लोहे के मध्य विभव अंतर के कारण यह प्रक्रम एक वि०रासा० सेल(गैल्वेनिक) की भांति कार्य
- ✓ प्रक्रम का आरेख चित्र –



(जंग की क्रियाविधि)

क्रियाविधि – पानी की बूंद में क्रिया : $H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

At anode (-ve)(oxi) : $2Fe(s) \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^-$ [$E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0.44V$]

A cathode(+ve)(red) : $4e^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$ [$E_{H^+/O_2/H_2O}^0 = +1.23V$]

विलयन में क्रिया : $Fe^{2+} + O_2 + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ [RUST/जंग]

Net cell Rxⁿ : $2Fe + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O$ [$E_{cell} = 1.67 V$]

सेल निरूपण : $Fe|Fe^{2+}|H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-|O_2|H_2O$

- ✓ **संक्षारण से सुरक्षा या रोकथाम के उपाय –**

1. आवरणी सुरक्षा– पेन्ट, रेडॉक्साइड, तेल, ग्रीस, कम सक्रिय धातु का लेपन कर (Fe पर Ni का लेपन)
2. बलिदानी सुरक्षा– लोहे पर अधिक सक्रिय धातु का लेपन कर (यशदलेपन/जस्तीकरण)
3. रोधी विलयन द्वारा– क्षारीय विलयन के लेपन से ,जो संक्षारण की दर धीमी कर देते हैं(रेडॉक्साइड)
4. वि०रासा० सुरक्षा – अधिक सक्रिय धातु के साथ जोड़कर/सेल बनाकर (eg- Fe + Mg)

✓ **ईंधन सेल के अन्य उदाहरण –** CH_4-O_2 , $C_2H_6-O_2$, CH_3-OH-O_2

✓ **संचायक सेल का दोष –** सल्फेटीकरण($PbSO_4$ के अनावेशित क्रिस्टलों का सेल में जमना)