

वैद्युत रसायन (Electro Chemistry)

विज्ञान की वह शाखा जिसमें स्वतः प्रवर्तित रसायनिक अभिक्रियाओं से विद्युत ऊर्जा का उत्पादन तथा विद्युत ऊर्जा के व्यय से स्वतः अप्रवर्तित रसायनिक परिवर्तनों का अध्ययन किया जाता है, वैद्युतरसायन कहलाती है। यह विषय सेद्वान्तिक अध्ययन एवं प्रायोगिक उपयोगिता, दोनों ही विचारों से बहुत महत्वपूर्ण है। इस प्रकार के प्रक्रमों का आधार रेडॉक्स अभिक्रियायें हैं। अनेकों रसायनिक एवं जैविक अभिक्रिया से रेडॉक्स (अपचयन—ऑक्सीकरण) अभिक्रिया होती है। रेडॉक्स अभिक्रियाये ईधन के जलने में, औद्योगिक प्रक्रमों में, जीवों द्वारा भोजन के पाचन में, सूर्य से ऊर्जा प्राप्त करने के लिए प्रकाश संश्लेषण में, धातु निष्कर्षण में, महत्वपूर्ण रसायन बनाने में, शुष्क व नम बेट्रीयों बनाने में, ईधन सैलों इत्यादि में प्रयुक्त होती है। वैद्युतरसायनिक प्रक्रमों द्वारा सम्पन्न होने वाली रसायनिक अभिक्रियायें ऊर्जा समृद्ध तथा कम प्रदूषण उत्पन्न करने वाली होती हैं। अतः वैद्युत रसायन का अध्ययन नई पारिस्थितिकी मैत्रिय तकनिकों को विकसित हेतु अत्यन्त महत्वपूर्ण है। संवेदन संकेतों को मरित्तिष्ठ से कोशिकाओं अथवा इसके विपरीत पहुंचाने जैसा महत्वपूर्ण जैविक तंत्र भी वैद्युतरसायन द्वारा ही संचालित होता है। इस अध्याय में हम इसके कुछ महत्वपूर्ण प्रारम्भिक पहलुओं से परिचित होंगे।

धात्विक एवं वैद्युतअपघटनी चालक (Metalic & Electrolytic Conductor):—

हम जानते हैं कि सभी पदार्थ विद्युत चालकता प्रदर्शित नहीं करते हैं। वे पदार्थ जिनसे विद्युत धारा गुजर सकती है, चालक कहलाते हैं। धातुएँ विद्युत की अच्छी चालक होती है जैसे ताम्बा, चांदी, टिन इत्यादि। इनके विपरीत वे पदार्थ जिनसे विद्युत धारा नहीं गुजर सकती कुचालक या अचालक पदार्थ कहलाते हैं जैसे रबर, कॉच, प्लास्टिक इत्यादि।

चालक पदार्थों को दो प्रकारों में विभाजित किया जा सकता है—

1. धात्विक चालक या इलेक्ट्रॉनिक चालक—ये धात्विक पदार्थ होते हैं जो बिना कोई रासायनिक परिवर्तन हुए विद्युत का

चालन करते हैं। धातुएँ एवं मिश्र धातुएँ इसी प्रकार के चालक हैं। इन चालकों में इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह से विद्युत धारा प्रवाहित होती है। इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह के विपरीत दिशा में विद्युत धारा का प्रवाह होता है। इन चालकों का चालकत्व निम्न कारकों पर निर्भर करता है।

- 1) धातु में प्रति परमाणु संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या
- 2) धातु की संरचना एवं प्रकृति
- 3) धातु का घनत्व
- 4) ताप (ताप बढ़ाने पर इनकी चालकत्व घटता है)

इन चालकों में एक छोर से इलेक्ट्रॉन अन्दर घुसते हैं जो दूसरे छोर से बाहर निकल जाते हैं। कुछ अधातुएँ जैसे ग्रेफाइट, कार्बनब्लेक, कार्बनिक बहुलक इत्यादि में भी इस प्रकार का चालकत्व प्रदर्शित होती है।

2. वैद्युत अपघटनी चालक (Electrolytic Conductor)—

ये वे पदार्थ होते हैं जो पिघली (संगलित) अवस्था अथवा जलीय विलयन में वैद्युत चालकत्व प्रदर्शित करते हैं। इन पदार्थों को वैद्युत अपघट्य कहते हैं जैसे अम्ल, क्षार एवं लवण पदार्थ। इन विलयनों में विद्युत का चालन आयनों द्वारा होता है अतः जब तक इन पदार्थों के आयन गति करने हेतु स्वतंत्र न हो, ये वैद्युत चालकत्व प्रदर्शित नहीं कर सकते। इस प्रकार ये वैद्युत अपघट्य ठोस अवस्था में कुचालक पदार्थ जैसा व्यवहार करते हैं परन्तु ये विलयन या संगलित अवस्था में चालकों जैसा व्यवहार करने लगते हैं। उदाहरणार्थ ठोस NaCl एक कुचालक पदार्थ है जबकि NaCl का जलीय विलयन वैद्युत का चालक है। इसके विपरीत वैद्युत-अनपघट्य पदार्थ वे होते हैं जो संगलित अवस्था या जलीय विलयन में विद्युत का चालन नहीं कर पाते हैं जैसे शक्कर, ग्लूकॉज, यूरीया, एथिल एल्कॉहॉल इत्यादि।

सारणी 1— निम्न सारणी में धात्विक एवं वैद्युत अपघटनी चालकों में अन्तर प्रदर्शित किये गये हैं।

क्र.सं.	धात्विक चालक	अपघटनीय चालक
1.	इनमें इलेक्ट्रोनों के प्रवाह से वैद्युत धारा प्रवाहित होती है।	इनमें विपरीत आवेशित इलेक्ट्रोडों पर आयनों के प्रवाह से वैद्युत धारा प्रवाहित होती है।
2.	वैद्युत प्रवाह से इनमें कोई रासायनिक परिवर्तन नहीं होते हैं।	वैद्युत प्रवाह के साथ ही इन यौगिकों का अपघटन हो जाता है अर्थात् रासायनिक परिवर्तन हो जाता है।
3.	इनमें पदार्थ का प्रवाह नहीं होता है।	आयनों के विपरीत आवेशित इलेक्ट्रोडों पर अभिगमन से ही वैद्युत प्रवाह होता है।
4.	ताप बढ़ाने पर परमाणविक कम्पन्न बढ़ जाते हैं जिसमें इनका प्रतिरोध बढ़ जाता है और वैद्युत चालकत्व घटने लगती है।	ताप बढ़ाने पर आयनों में वियोजन की मात्रा बढ़ने लगती है जिससे वैद्युत चालकत्व भी बढ़ने लगती है।

वैद्युत अपघट्यों का वर्गीकरण (Classification of Electrolytes):—

सभी अपघट्य दी गई तनुता पर समान मात्रा में वियोजित नहीं होते हैं। इसी आधार पर अपघट्यों के मुख्य रूप से दो भागों में विभाजित किया गया है। प्रबल वैद्युत अपघट्य एवं दुर्बल वैद्युत अपघट्य।

“प्रबल अपघट्य” वे पदार्थ होते हैं जो अपने जलीय विलयन में लगभग पूर्णतः आयनित हो जाते हैं। सामान्यतः इस श्रेणी में प्रबल अम्ल, प्रबल क्षार, प्रबल अम्ल व दुर्बल क्षार से बने लवण तथा दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षार से बने लवण आते हैं, जैसे HCl , NaOH , NaCl , CH_3COONa , NH_4Cl इत्यादि। ये अपनी सामान्य तनुता पर भी लगभग पूर्णतः वियोजित हो जाते हैं।

इसके विपरीत “दुर्बल अपघट्य” वे पदार्थ होते हैं जो अपने जलीय विलयन में पूर्णतः वियोजित नहीं हो पाते हैं और तनुकरण के साथ—साथ इनके वियोजन की मात्रा बढ़ती जाती है। दुर्बल अपघट्यों के आयनित भाग को दी गई तनुता पर “वियोजन की मात्रा” या “आयनन की मात्रा” कहते हैं। इसे α द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। दुर्बल अम्ल, दुर्बल क्षार एवं दुर्बल अम्ल दुर्बल क्षार से बने लवण को दुर्बल अपघट्यों की श्रेणी रखा गया है। जैसे— CH_3COOH , H_2CO_3 , H_2BO_3 , NH_4OH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ इत्यादि।

वैद्युत अपघट्यों के चालकत्व को प्रभावित करने वाले कारक (Factors affecting the conductance of Electrolytes)—

वैद्युत अपघट्यों के विलयनों की चालकत्व निम्नांकित

कारकों पर निर्भर करती है—

- अन्तरायायनी आकर्षण** — विलेय अणुओं या अपघट्यों में आयनों के मध्य आकर्षण अधिक होता है तो विलायक अणु उस आकर्षण को निरस्त नहीं कर पायेंगे जिससे अपघट्य पदार्थ वियोजित नहीं होता है। आयन—विलायक अन्तक्रिया में उत्पन्न ऊर्जा को ‘विलायकीन ऊर्जा’ कहते हैं और यदि जल ही विलायक हो तो यह “जल—योजना ऊर्जा” कहलाती है। अतः आयन—आयन आकर्षण ऊर्जा की मात्रा आयन—विलायक आकर्षण से अधिक हो तो अपघट्य वियोजित नहीं हो पाता। इस प्रकार के अपघट्य दुर्बल अपघट्यों की श्रेणी में लिये जाते हैं।
- आयनों का विलायकीयन**— ये आयनों एवं विलायक अणुओं के मध्य आकर्षण बलों पर निर्भर करता है, जो “आयन—विलायक अन्तक्रियायें” कहलाता है। यदि यह आकर्षण बहुत प्रबल हो तो आयन विलायकीयत हो जाता है जिसमें आयन पर विलायक अणुओं की परते जुड़ जाती है और उसका आकार बढ़ा देती है। ऐसी दशा में भी इलेक्ट्रोड की ओर आयन की गति कम हो जाती है अर्थात् चालकत्व घट जाती है।
- विलायक की विस्कासिता**— विलायक की विस्कासिता विलायक—विलायक अन्तक्रियाओं पर निर्भर करती है। यह आकर्षण जितना अधिक होता है विलायक की विस्कासिता (श्यानता) उतनी ही अधिक होती है जो चालकत्व को कम करती है।
- विलयन की सान्द्रता**— वैद्युत अपघट्य विलयन की सान्द्रता जितनी अधिक होती है उसकी चालकत्व उतनी

कम होती है। तनुता बढ़ने के साथ साथ वियोजन की मात्रा बढ़ती है जिससे अपघट्य विलयन की चालकत्व बढ़ती है।

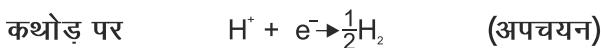
- 5. ताप का प्रभाव—** ताप बढ़ने पर अपघट्य के आयनों की औसत गतिज ऊर्जा में वृद्धि होती है जिससे अपघट्य के वियोजन की मात्रा बढ़ती है। अतः ताप बढ़ने पर चालकत्व की मात्रा भी बढ़ती है। वैद्युत अपघटनी चालकों का यह व्यवहार धात्विक चालकों के व्यवहार के बिलकुल विपरीत है क्योंकि ताप बढ़ने पर धात्विक चालकों की चालकत्व घटती है।

वैद्युत अपघटनी सेल (Electrolytic Cells) :-

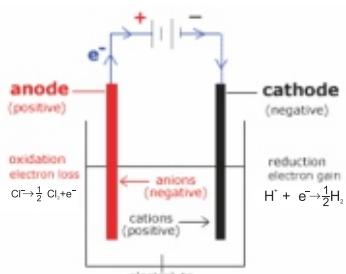
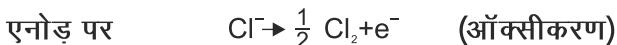
वैद्युत अपघटनी प्रक्रमों में वैद्युत ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है। अर्थात् विद्युत ऊर्जा के व्यय से रासायनिक प्रक्रम सम्पन्न होते हैं। ऐसे प्रक्रम जिन युक्तियों में सम्पन्न किये जाते हैं उन्हें “वैद्युत अपघटनी सेल” कहा जाता है। स्पष्ट है कि ऐसे सेल में सम्पन्न होने वाली ऑक्सीकरण-अपचयन अभिक्रियाये स्वतः अप्रवर्तित प्रकृति की होती है अर्थात् सेल अभिक्रिया में मुक्त ऊर्जा में वृद्धि ($\Delta G > 0$) होती है।

वैद्युत अपघटन की प्रक्रिया जिस पात्र में सम्पन्न की जाती है उसे वैद्युत अपघटनी सेल या वोल्टामीटर कहते हैं। वैद्युत अपघटन की क्रियाविधि समझने के लिए निम्न वित्तानुसार (1) एक वोल्टामीटर में तनु HCl विलयन है जिसमें प्लेटीनम के दो इलेक्ट्रोड लगाकर उन्हें एक वैद्युत स्त्रोत (बेटरी) से जोड़ दिया जाता है। बेटरी के धन-टर्मीनल से जुड़े इलेक्ट्रोड को एनोड एवं ऋण टर्मीनल से जुड़े इलेक्ट्रोड को कैथोड कहते हैं। ऐनोड इसलिए कि उस पर ऋणायन (Anion) आकार विसर्जित होते हैं और कैथोड पर धनायन (Cation) आकार विसर्जित होते हैं।

परिपथ स्थापित होते ही हाइड्रोजन आयन कैथोड की ओर तथा क्लोराइड आयन एनोड की ओर गति करने लगते हैं। कैथोड पर निम्न प्रकार अपचयन अभिक्रिया होती है।



इसी प्रकार क्लोराइड आयन का एनोड पर निम्न प्रकार ऑक्सीकरण हो जाता है।



चित्र (1) वैद्युत अपघटन की क्रियाविधि

स्पष्ट है कि परिपथ बनाने के लिए बाह्य परिपथ में इलेक्ट्रोन एनोड से कैथोड (विद्युत प्रवाह दिशा के विपरीत) की ओर गमन करते हैं और आयन परस्पर विपरीत आवेशित इलेक्ट्रोडों पर गमन करने लगते हैं। इस प्रक्रम में विद्युत-चालन के साथ ही ऑक्सीकरण अपचयन प्रक्रम सम्पन्न हो रहे हैं। एनोड से क्लोरीन गैस एवं कैथोड से हाइड्रोजन गैस निष्कासित होती है। वैद्युत अपघट्य प्रत्येक क्षण वैद्युत उदाहरणीय बना रहता है क्योंकि दोनों आयन एक साथ विसर्जित होते हैं। यह प्रक्रम चलता रहता है तब तब कि—

1. वैद्युत परिपथ बन्द है, या

2. सम्पूर्ण HCl समाप्त नहीं हो जाता।

वैद्युत अपघटन के नियम (Laws of Electrolysis) -

1833-34 में माइकल फैराडे ने वैद्युत-अपघटनी प्रक्रमों पर अनेक प्रयोग किये तथा दो महत्वपूर्ण निष्कर्ष प्राप्त किये। ‘फैराडे के नियमों’ से प्रसिद्ध दो नियमों में वैद्युत अपघटन में अपघटयों के मात्रात्मक रासायनिक परिवर्तनों के बारे में महत्वपूर्ण निष्कर्ष प्राप्त होते हैं।

1. वैद्युत अपघटयों के लिए फैराडे का प्रथम नियम— इस नियम के अनुसार “वैद्युत अपघटन क्रिया में किसी इलेक्ट्रोड पर किसी पदार्थ की एकत्रित हुई अथवा मुक्त हुई मात्रा उस विलयन में प्रवाहित की गई विद्युत की मात्रा के अनुक्रमानुपाति होती है।” अर्थात्

$$m \propto Q$$

$$m \propto It$$

$$m = wIt$$

$$Q = It$$

$$= (\text{वैद्युत धारा} \times \text{प्रवाह का समय})$$

$$w = \text{पदार्थ का रासायनिक तुल्यांक}$$

$$m = \text{पदार्थ का एकत्र या मुक्त द्रव्यमान}$$

यदि $I = 1$ एम्पीयर, $t = 1$ सैकण्ड के लिए प्रवाहित की जाती है तो, $m = w$

अर्थात् “किसी विद्युत अपघट्य विलयन में एक कूलाम्ब विद्युत आवेश के प्रवाह से मुक्त हुई उस पदार्थ की मात्रा को पदार्थ का रासायनिक तुल्यांक कहते हैं।”

$$\text{मात्रक, } w = \frac{m}{It} \quad \text{ग्राम एम्पीयर}^{-1} \text{ सैकण्ड}^{-1}$$

2. विद्युत अपघटन का फैराडे का द्वितीय नियम— इस नियम के अनुसार यदि विद्युत की समान मात्रा को भिन्न-भिन्न वैद्युत अपघटयों में से प्रवाहित किया जाये तो इलेक्ट्रोडों पर निष्केपित भिन्न-भिन्न पदार्थों की मात्राएँ उनके तुल्यांकी भारों के अनुक्रमानुपाती होती हैं।

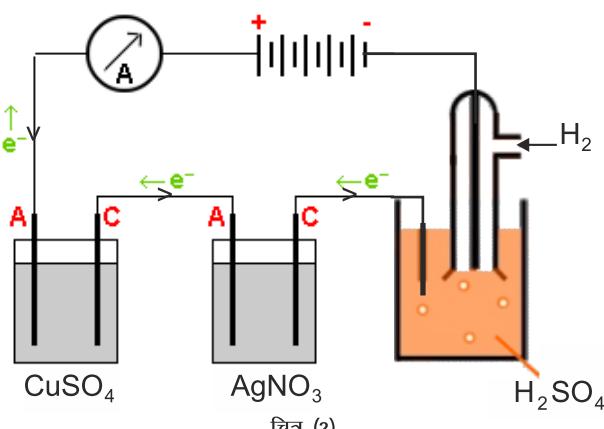
उदाहरणार्थ तीन वैद्युत अपघट्य विलयनों क्रमशः $CuSO_4$ एवं $AgNO_3$ से प्रवाहित किया जाये जो कि श्रेणीक्रम में जुड़े हुए हैं, तो कॉपर एवं सिल्वर की निष्केपित मात्राएँ उनके

तुल्यांकी भारों के अनुपात में होती है। अर्थात्

$$\frac{\text{निष्केपित कॉपर का भार}}{\text{निष्केपित सिल्वर का भार}} = \frac{\text{कॉपर का तुल्यांकी भार}}{\text{सिल्वर का तुल्यांकी भार}}$$

आजकल आधुनिक इलेक्ट्रो रसायन में तुल्यांकी का भार का उपयोग कम होता है इसके स्थान पर अणुभार का प्रचलन है। अतः फैराडे के द्वितीय नियम का कथन इस प्रकार किया जाता है, “रासायनिक परिवर्तन की मात्रा, अर्थात् निष्केपित या उत्पन्न पदार्थ के मोलों की संख्या ऑक्सीकरण—अपचयन के दौरान विनियम हुए कुल इलेक्ट्रानों के मोलों की संख्या के अनुक्रमानुपाती होती है।”

जब विद्युत की समान मात्रा श्रेणीक्रम में संयोजित विभिन्न विद्युत अपघटयों से गुजरते हैं तो प्रत्येक अपघट्य की इलेक्ट्रोडों पर निष्केपित पदार्थों की मात्राओं की गणना सरलतापूर्वक की जा सकती है। जिसमें H_2SO_4 , CuSO_4 , एवं AgNO_3 के अघटनी विलयन तुल्यांक मात्राओं में स्थित हैं।



तीनों अपघट्यों के कथेंडों पर मुक्त या निष्केपित H_2 , Cu एवं Ag के भारों की गणना करने पर यह ज्ञात हुआ ये भार सदैव अपने तुल्यांकी भारों 1:31.78:107.88 के अनुपात में प्राप्त होते हैं।

फैराडे के द्वितीय नियम से—

$$m \propto E \quad \dots \dots \dots (1)$$

यदि किन्हीं दो अपघटनी सेलों से मुक्त होने वाली पदार्थ की मात्राएँ क्रमशः m_1 व m_2 भार मात्रक हों, जिनके तुल्यांकी भार क्रमशः E_1 व E_2 हों तो

$$\frac{m_1}{E_1} = \frac{m_2}{E_2} \Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2} \quad \dots \dots \dots (2)$$

परन्तु फैराडे के प्रथम नियम से $m_1 = w_1 \text{ It}$ एवं $m_2 = w_2 \text{ It}$ होता है जिसमें w_1 व w_2 दोनों निष्केपित पदार्थों के रासायनिक तुल्यांक होते हैं।

$$\frac{w_1 \text{ It}}{w_2 \text{ It}} = \frac{E_1}{E_2} \Rightarrow \frac{w_1}{w_2} = \frac{E_1}{E_2} \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$\text{या } w \propto E$$

$$\text{या } E = Qw \quad \dots \dots \dots (4)$$

अतः किसी पदार्थ का वैद्युत रासायनिक तुल्यांक उसके तुल्यांकी भार के समानुपाती है।

प्रायोगिक रूप से यह देखा गया है कि यदि 1 एम्पीयर विद्युत धारा 1 सैकण्ड तक प्रवाहित की जाये अर्थात् 1 कूलाम्ब विद्युत आवेश प्रवाहित करने पर Ag की 0.00111180 gm मात्रा, Cu की 0.0003296 gm मात्रा एवं H_2 की 0.00001036 ग्राम मात्राएँ मुक्त होती हैं। ये मात्राएँ ही क्रमशः इनकी वैद्युत रासायनिक तुल्यांक मात्राएँ कहलाती हैं।

इस प्रकार विद्युत की वह मात्रा (Q) जो एक ग्राम तुल्यांक Ag को निष्केपित करने के लिए आवश्यक है—

$$\text{आवेश, } Q = \frac{\text{Ag का तुल्यांकी भार}}{\text{Ag का वैद्युत रासायनिक तुल्यांक}}$$

$$= \frac{E}{w} = \frac{107.88}{0.00111180} = 96493 \text{ कूलाम्ब}$$

इसी प्रकार हाइड्रोजन के लिए—

$$Q = \frac{E}{w} = \frac{1}{0.00001036} = 96,515 \text{ कूलाम्ब}$$

एवं कॉपर के लिए

$$Q = \frac{E}{w} = \frac{31.88}{0.0003296} = 96,567 \text{ कूलाम्ब}$$

अर्थात् किसी पदार्थ का एक ग्राम तुल्यांक भार निष्केपित करने अथवा विलेय करने के लिए आवश्यक विद्युत की मात्रा (आवेश) 96495 कूलाम्ब अथवा 96500 कूलाम्ब की आवश्यकता होती है। आवेश की यह मात्रा एक फैराडे के तुल्य होती है।

इस प्रकार यदि I एम्पीयर विद्युत धारा को E तुल्यांकी भार वाले पदार्थ को अपघट्य विलयन से निष्केपित करने के लिए t समय तक प्रवाहित किया जाये तो, पदार्थ की निष्केपित मात्रा निम्न सूत्र द्वारा ज्ञात की जा सकती है।

$$m = \frac{I \cdot t \cdot E}{F}$$

फैराडे के दोनों नियम वैद्युत अपघटन के नियम कहलाते हैं। इन नियमों का उपयोग इलेक्ट्रोप्लेटिंग अर्थात् वैद्युत लेपन तकनीकों में किया जाता है। साथ ही विभिन्न वैद्युत

अपघट्यों के व्यवहार को समझने में ये नियम बहुत सहायक है।
1 फैराडे आवेश एक मोल इलेक्ट्रॉनों के आवेश के तुल्य होता है।

एक इलेक्ट्रॉन का आवेश = 1.66×10^{-19} कूलाम्ब

अतः एक मोलों इलेक्ट्रॉन का आवेश
 $= 1.66 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23}$
 $= 96500$ कूलाम्ब।

विद्युत अपघटनी विलयनों में चालकत्व (Conductance in Electrolytic Solutions):—

चालकों के व्यवहार का तुलनात्मक अध्ययन करने के लिए ओम का नियम अत्यन्त महत्वपूर्ण है। धात्विक अथवा विद्युत अपघटनी, सभी प्रकार के चालक ओम के नियम का पालन करते हैं। इनके अनुसार “किसी चालक से प्रवाहित होने वाली विद्युत धारा (I), उस पर प्रयुक्त वोल्टता (E) एवं चालक द्वारा उत्पन्न किये गये प्रतिरोध (R) के अनुपात के तुल्य होती है।

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

प्रयुक्त वोल्टता का अभिप्रायः आयोजित विद्युत वाहक बल से है। उक्त सम्बन्ध से स्पष्ट है कि विद्युत धारा चालक के प्रतिरोध के व्युत्क्रमानुपाती होती है।

धात्विक चालकों में प्रतिरोध का मान कम होता है। अतः उनके अध्ययन प्रतिरोध का मापन अधिक सुविधाजनक एवं उपयोगी है। इसके विपरीत जैसा कि विद्वित है अपघटनी चालकों में विद्युत का प्रवाह आयनों द्वारा होता है जिससे इनमें प्रतिरोध अपेक्षाकृत बहुत अधिक होता है। यही कारण है कि इन अपघटनी चालकों के लिए प्रतिरोध के स्थान पर चालकत्व का उपयोग अधिक सुविधाजनक होता है। प्रतिरोध का व्युत्क्रम ही चालकत्व होता है जिसे C से प्रदर्शित किया जाता है। अर्थात्—

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

चालकत्व की इकाई ओम⁻¹ या महो (mho, Ohm का विपरीत) होता है। SI प्रणाली में चालकता की इकाई सीमेन्स (S) होती है।

चालकत्व या विशिष्ट चालकता (Conductivity or Specific Conductance):—

धात्विक चालकों का संगठन स्थिर रहता है परन्तु विद्युत अपघटनी चालकों में पदार्थ में भी परिवर्तन होता है। विद्युत धारा के प्रवाह के साथ ही रासायनिक परिवर्तन होने लगते हैं जिससे इनके संगठन परिवर्तित होने लगते हैं। इस कारण अपघटनी चालकों में मात्र चालकत्व (C) अधिक उपयोगी नहीं है। इनमें तुलनात्मक अध्ययन हेतु विशिष्ट चालकत्व, मोलर चालकत्व, तुल्यांकी चालकता इत्यादि बहुत महत्वपूर्ण हैं।

इस हेतु सर्वप्रथम विशिष्ट प्रतिरोध (प्रतिरोधकता) को जानना आवश्यक है।

जब किसी समान अनुप्रस्थ काट वाली चालक छड़ में विद्युत धारा प्रवाहित की जाती है तो छड़ का प्रतिरोध (R) उस छड़ की लम्बाई (l) के अनुक्रमानुपाती तथा उसके अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल (A) के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

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

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

यहाँ ρ (rho) एक स्थिरांक है जो चालक का विशिष्ट प्रतिरोध कहलाता है।

यदि $l = 1$ सेमी. तथा $A = 1$ सेमी.² हो तो

$$R = \rho \quad \dots\dots\dots(3)$$

अतः 1 सेमी.लम्बाई एवं 1 सेमी.² अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल वाले किसी चालक प्रतिरोध ही उसका विशिष्ट प्रतिरोध कहलाता है। “विशिष्ट प्रतिरोध का व्युत्क्रम चालकता कहलाता है जिसे K (Kappa) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है” अर्थात्

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad \dots\dots\dots(4)$$

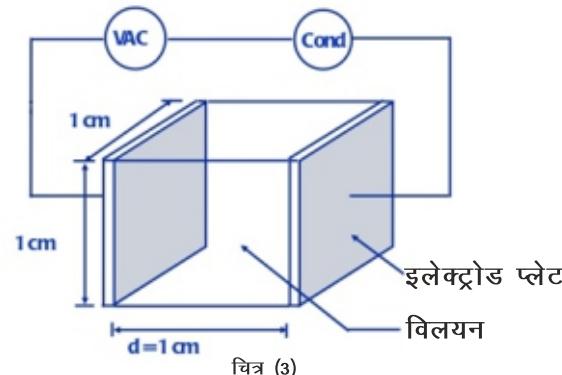
उक्त समीकरण (2) से

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

$$\kappa = C \cdot \frac{1}{A}$$

चित्रानुसार A व B दो 1 सेमी.² के इलेक्ट्रॉड हैं जिनके मध्य 1 सेमी. की दूरी रखी गई है, अर्थात् यह 1 सेमी.³ आयतन हो गया है। यदि इस प्रकार के विन्यास वाले सेल में विद्युत अपघट्य विलयन भर दिया जाता है तो इस सेल की चालकत्व ही इसकी विशिष्ट चालकत्व होगी।

$$= L \quad \dots\dots\dots(6)$$



टिप्पणी— IUPAC ने विशिष्ट प्रतिरोध को प्रतिरोधकता पद की अनुशंसा की है। इसी प्रकार विशिष्ट चालकत्व को चालकता पद दिया है।

इस प्रकार 1 ml विलयन की चालकत्व को विशिष्ट चालकत्व कहते हैं।

हम जानते हैं कि उक्त प्रकार का सेल बनाया जाना उपयोगी नहीं है क्योंकि उसमें अपघट्यों का अध्ययन संभव नहीं है। अर्थात् वास्तविक सेल आकार में बड़े होते हैं अतः उनके लिए ($\frac{1}{A}$) अनुपात को सेल रिथरांक कहते हैं। अतः

$$\text{सेल स्थिरांक } (x) = \frac{1}{A} \quad \dots\dots\dots(7)$$

इस प्रकार,

विशिष्ट चालकत्व = चालकत्व X सेल स्थिरांक

चालकता के मात्रक निम्न प्रकार निर्धारित किये जा सकते हैं।

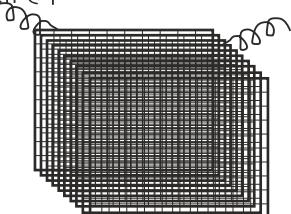
$$\kappa = C \cdot \frac{1}{A} = \text{ohm}^{-1} \times \frac{\text{cm}}{\text{cm}^2}$$

$\Rightarrow \kappa$ के मात्रक : प्रति ओम प्रति सेमी. या $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ या सीमेन्स मी $^{-1}$ है।

तुल्यांकी चालकता (Equivalent Conductivity)–

हम जानते हैं कि विद्युत अपघटयों में विद्युत धारा आयनों द्वारा प्रवाहित होती है और आयनों की संख्या अपघटय विलयन की सान्द्रता पर निर्भर करती है। अतः विभिन्न प्रकार के अपघट्य विलयनों के व्यवहार को समझने के लिए सान्द्रता कारक बहुत महत्वपूर्ण है। इस हेतु या तो अपघटयों को तुल्यांकी भारों या अणुभारों के अनुपात में विलयनों का अध्ययन किया जाता है जहाँ ये क्रमशः तुल्यांकी या मोलर चालकताएँ कहलाती हैं।

विद्युत धारा केवल आयनों द्वारा ले जायी जाती है अतः तुल्यांकी चालकता विद्युत अपघटयों के लिए विशेष महत्वपूर्ण है। “किसी विद्युत अपघट्य के एक ग्राम तुल्यांकी भार को V मिली। विलयन में विलेय 1 सेमी. दूरी पर रखी दो समानान्तर इलेक्ट्रोडों के मध्य रखने पर समस्त आयनों द्वारा उत्पन्न चालकता को तुल्यांकी चालकता कहते हैं।” इसे λ_e (या λ) से प्रदर्शित किया जाता है।



पितृ (4)

तुल्यांकी चालकता को विशिष्ट चालकत्व के साथ सम्बन्धित किया जा सकता है। मानाकि 1 सेमी दूरी पर रखे इलेक्ट्रोडों के मध्य 1 सेमी³ (1 मिली.) विलयन में एक ग्राम तुल्यांक विद्युत अपघट्य रखा गया है। स्पष्ट है कि इस विलयन में उपरिथित समस्त आयनों द्वारा उत्पन्न चालकत्व अपघट्य की तुल्यांकी चालकता कहलाती है।

यहाँ यह चालकता विशिष्ट चालकता के तुल्य भी होगी क्योंकि यह 1 मिली. विलयन की चालकत्व के भी तुल्य होती है। अतः ऐसी दशा में

चालकता (C) = तुल्यांकी चालकता (λ_e) = विशिष्ट चालकत्व (K)

यह भी स्पष्ट है कि 1 मिली. विलयन में एक ग्राम तुल्यांक विद्युत अपघट्य को विलेय नहीं किया जा सकता है। अतः यदि एक सेमी की दूरी पर स्थित इलेक्ट्रॉडो के मध्य 100 मिली. विलयन में विलेय करके तुल्यांकी चालकता का मापन किया जा सकता है। इस स्थिति में कुल अपघट्य विलयन में 100 घन सेमी उपस्थित होंगे। अर्थात्

तुल्यांकी चालकता (λ_e) = 100 X विशिष्ट चालकता
(κ)

$$y = 100 \text{ K}$$

अतः तुल्यांकी चालकता का मान विशिष्ट चालकत्वे एवं एक ग्राम तुल्यांक अपघट्य वाले विलयन के सेमी³ में आयतन के गुणनफल के बराबर होती है। इस प्रकार तुल्यांकी चालकता = वि.चा. x एक ग्राम तुल्यांक अपघट्य विलयन का आयतन (मिली में)

$$\text{या } \lambda = \kappa \times v$$

यदि विलयन की सान्द्रता C ग्राम तुल्यांक प्रति लीटर (नार्मलता) में हो तो –

$$V = \frac{1000}{C} = \frac{1000}{N}$$

$$= \frac{K \times 1000}{C} = \frac{K \times 1000}{N} \because N = \text{नार्मलता}$$

इस प्रकार तूल्यांकी चालकता का मात्रक निम्न होगा—

$$= \frac{\text{ओम}^{-1} \text{ सेमी}^{-1}}{\text{gm तुल्यांकी लीटर}^{-1}} = \frac{\text{ओम}^{-1} \text{ सेमी}^{-1}}{\text{तुल्यांक लीटर}^{-3}}$$

अर्थात् तुल्याकी चालकता के मात्रक Om^{-1} सेमी $^{-1}$ तुल्याक $^{-1}$ होंगे एवं SI पद्धति में Sm^1 तुल्यांक $^{-1}$ होंगे।

मोलर चालकता (Molar Conductivity)

धात्विक चालकों में चालकता स्थिर रहती है क्योंकि वैद्युत चालन के साथ—साथ उनके संगठन अपरिवर्तित रहते हैं परन्तु वैद्युत अपघटनी चालकों का व्यवहार तनुता के साथ—साथ अत्यधिक प्रभावित होता है अतः स्पष्ट है कि इनकी चालकता का अध्ययन किसी सुस्पष्ट भौतिक राशि के रूप में किया जाना उचित होगा। इस क्रम में एक व्यापक एवं अर्थपूर्ण राशि मोलर चालकता (ग्राम अणुक चालकता) है जो विलयन की चालकता के साथ निम्न प्रकार सम्बन्धित है—

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{M}$$

जहाँ M मोलर सान्द्रता है। यदि M की इकाई मोलरता ली जाये अर्थात् मोल प्रति लीट (mol L^{-1}), हो तो—

$$\lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{M}$$

SI प्रणाली में मोलर चालकता को $\text{Sm}^2 \text{ mol}^{-1}$ के रूप में व्यक्त किया जाये एवं सान्द्रता को mol m^{-3} में व्यक्त किया जाये तो, क्योंकि

$$1 \text{ mol m}^{-3} = 1000 \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) \times \text{मोलरता} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{अब } \lambda_m &= \frac{\kappa}{M} \\ &= \frac{\kappa (\text{Sm}^{-1})}{(1000 \text{ Lm}^{-3}) \times \text{मोलरता} (\text{mol L}^{-1})} \end{aligned}$$

अब: λ_m के मात्रक $= \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$

लेखन में दोनों प्रकार की इकाइयाँ प्रयुक्त की जाती हैं जो परस्पर निम्न प्रकार सम्बन्धित हैं—

$$1 \text{ S m mol} = 10^4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow 1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

**चालकता एवं मोलर चालकता में सम्बन्ध—
(Relation between conductivity and molar conductivity)**

मोलर चालकता भी तुल्यांकी चालकता की भौति चालकता के साथ सम्बन्धित की जा सकती है। यदि 1 cm दूरी पर स्थित 1 cm² की दो इलेक्ट्रोडों के मध्य एक मोल वैद्युत अपघट्य विलेय हो तो उत्पन्न चालकत्व निम्न प्रकार प्रदर्शित होती है—

$$\text{चालकत्व (c)} = \text{मोलर चालकता} (\lambda_m) = \text{चालकता} (\kappa)$$

परन्तु हम जानते हैं कि एक मोल वैद्युत अपघट्य को उक्त प्रकार 1 ml विलयन में विलेय किया जाना सम्भव नहीं है अतः यदि दोनों इलेक्ट्रोडों का क्षैत्रफल 100 cm² हो तो अब विलयन में 100 cm³ आयतन है अतः

$$\text{मोलर चालकता} (\lambda_m) = 100 \times \text{चालकता} (\kappa)$$

अन्य शब्दों में

$$\lambda_m = 100 \times \text{चालकता} (\kappa)$$

जहाँ V विलयन का वह आयतन है जिसमें 1 मोल अपघट्य विलेय है।

यदि विलयन में मोल प्रति लीटर में सान्द्रता M हो तो M मोल वैद्युत अपघट्य 1000 cm³ आयतन में विलेय होगा।

$$1 \text{ मोल अपघट्य उपस्थित है} = \frac{1000}{M} \text{ cm}^3 \text{ विलयन में}$$

अतः $\lambda_m = k \times$ एक मोल अपघट्य का cm³ में आयतन

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

सारणी—295.15 K पर KCl की चालकता एवं मोलर चालकता

सान्द्रता / मोलरता (M)		चालकता (K)		मोलर चालकता (λ_m)	
mol L ⁻¹	mol m ⁻³	S cm ⁻¹	S m ⁻³	S cm ² mol ⁻¹	S m ² mol ⁻¹
1000	1000	0.1113	11.13	111.3	111.3 X 10 ⁻⁴
0.100	100.0	0.0129	1.29	129.0	129.0 X 10 ⁻⁴
0.010	10.00	0.00141	0.141	141.0	141.0 X 10 ⁻⁴

मापन—

वैद्युत अपघट्यों को विशिष्ट प्रकार के चालकता सेलों में भरकर व्हीटरस्टोन ब्रिज (सेतु) द्वारा अपघट्य विलयन का प्रतिरोध एवं प्रतिरोधकता (Resistance and Resistivity) ज्ञात करके चालकत्व एवं चालकता का मापन कर लिया जाता है। इससे मोलर या तुल्यांकी चालकताओं का निर्धारण कर लिया जाता है। आजकल सरल युक्तियों के रूप में तरह—तरह के चालकता मीटर उपलब्ध हैं जिससे चालकता निर्धारण और भी सरल हो गया है।

चालकत्व, चालकता एवं मोलर चालकता पर तनुता का प्रभाव—

विद्युत धारा प्रवाह अपघट्यों में आयनों द्वारा होता है अतः अपघट्यों की चालकता आयनों की संख्या के अनुक्रमानुपाती होती है। मोलर मात्रा में लिए गये विद्युत अपघट्य विलयन के तनुकरण से अपघट्य का वियोजन बढ़ता फलस्वरूप विलयन में आयनों की संख्या बढ़ती है और विलयन की मोलर चालकता भी बढ़ती है। साथ ही यह भी स्पष्ट है कि तनुकरण से ग्राम मोलर अपघट्य विलयन का आयतन बढ़ता है जिससे एक धन सेमी. विलयन में आयनों की संख्या घट जाती है जिससे चालकता का मान घट जाता है—

चालकत्व (C) \propto तनुता

$$\text{चालकता (k)} \propto \frac{1}{\text{तनुता}}$$

तनुता से आयनों की संख्या में वृद्धि तो होती है परन्तु बढ़े हुए आयनों की संख्या की तुलना में अपघट्य के आयतन में अपेक्षाकृत कहीं अधिक वृद्धि हो जाती है अतः चालकता में मान में बहुत कमी आ जाती है। साथ ही यह भी स्पष्ट है कि चालकता का मान तनुता वृद्धि के अनुपात में नहीं घटता वरन् उससे कुछ कम घटती है क्योंकि तनुकरण से सम्पूर्ण विलयन में आयनों की संख्या में भी आंशिक वृद्धि हो रही है। उक्त सारणी में स्पष्ट है।

सारणी में स्पष्ट है कि मोलर (इसी प्रकार तुल्यांकी) चालकताएँ तनुकरण पर बढ़ती परन्तु एक निश्चित तनुता पर जाकर स्थिर हो जाती है। इस तनुता को “अनन्त तनुता” कहते हैं जिस पर विद्युत-अपघट्य का सम्पूर्ण मात्रा में आयनन हो जाता है। इस अनन्त तनुता पर मोलर चालकता को “अनन्त तनुता पर मोलर चालकता कहते हैं। जिसे λ^∞ या λ_m^∞ से प्रकट किया जाता है। उदाहरणार्थ उक्त सारणी से KCl विलयन की λ^∞ का मान 147 होता है। अन्य शब्दों में “अनन्त तनुता वह तनुता है जिस पर विद्युत अपघट्य का शत-प्रतिशत वियोजन या आयनन हो जाता है।

विद्युत अपघट्यों की चालकताएँ (Conductivities of Electrolytes) – प्रबल एवं दुर्बल वैद्युत अपघट्य,

तनुता के साथ-साथ तुल्यांकी चालकताओं में परिवर्तन के आधार पर अपघट्यों को प्रबल एवं दुर्बल विद्युत अपघट्य, अर्थात् दो श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है। निम्न सारणी में 25°C पर विभिन्न विद्युत विद्युत अपघट्यों की मोलर चालकताओं में तनुता के साथ परिवर्तनों को प्रदर्शित किया गया है।

सान्द्रता ग्राम अणु प्रति लीटर	KCl	NaCl	Na ₂ SO ₄	CH ₃ COONa	CH ₃ COOH	NH ₄ OH
0.1	129.0	106.7	90.0	72.8	5.2	3.6
0.01	141.3	118.5	112.4	83.8	16.3	19.3
0.001	146.3	123.7	124.1	88.5	49.2	34.0
0.0005	147.8	124.5	125.7	89.2	67.7	47.0

उक्त सारणी के अवलोकन से स्पष्ट है कि कुछ अपघट्यों जैसे KCl, Na₂SO₄ व CH₃COONa इत्यादि विद्युत अपघट्यों की सामान्य सान्द्रता पर भी मोलर चालकाओं के मान बहुत उच्च हैं और तनुकरण से इनमें कोई तीव्र परिवर्तन नहीं होता है। ये ‘प्रबल विद्युत अपघट्य’ कहलाते हैं। जैसे—

$$0.1\text{M KCl} = 129.0 \quad 0.1\text{M CH}_3\text{COONa} = 72.8 \\ 0.001\text{M KCl} = 146.3 \quad 0.001\text{M CH}_3\text{COO Na} = 88.5$$

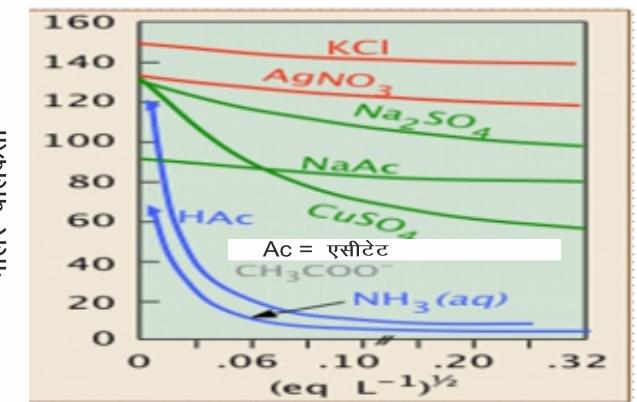
इसके विपरीत कुछ अपघट्य CH₃COOH, NH₄OH इत्यादि ऐसे हैं जिनकी सामान्य सान्द्रताओं पर मोलर चालकताओं के मान बहुत कम होते हैं और तनुकरण के साथ तेजी से बढ़ते हैं। ये दुर्बल विद्युत अपघट्य कहलाते हैं। जैसे—

$$0.1\text{M - CH}_3\text{ COOH} = 5.2 \quad 0.1\text{M NH}_4\text{ OH} = 3.6 \\ 0.001\text{ M CH}_3\text{ COOH} = 49.2 \quad 0.001\text{M NH}_4\text{OH} = 34.0$$

इस प्रकार दुर्बल अम्ल, दुर्बल क्षार एवं दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार से बने लवण दुर्बल विद्युत अपघट्य होते हैं शेष सभी प्रबल विद्युत अपघट्य कहलाते हैं।

कॉलराउश का नियम (Kohlrausch's Law)

प्रबल एवं दुर्बल विद्युत अपघट्यों के लिये विभिन्न प्रयोगों के आधार पर कॉलराउश ने विभिन्न विद्युत अपघट्यों की मोलर चालकता तथा सान्द्रता के वर्गमूल के मध्य अत्यन्त रोचक आरेख खींचे जो निम्नानुसार है।



उक्त आलेखों के आधार पर 1875 में कॉलराउश ने प्रायोगिक प्रेक्षणों को निम्न सूत्र से दिया

$$\lambda_c = \lambda_\infty - b \sqrt{c}$$

जहाँ

b = स्थिरांक

C = सान्द्रता,

λ_c = मोलर चालकता

λ_∞ = अ.त.पर मोलर चालकता

इस सम्बन्ध का कोई सैद्धान्तिक आधार नहीं था। ऑसेंगर (1923) ने एक गणितीय आधार देकर उक्त समीकरण में सुधार करते हुए विस्तृत रूप में निम्न प्रकार दिया।

$$\lambda_c = \lambda_\infty - \left[\frac{82.48}{(DT)^{\frac{1}{2}} n} + \frac{8.20 \times 10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}} \lambda_\infty \right] \sqrt{C}$$

जहाँ D माध्यम (विलायक) का पैरावैद्युत स्थिरांक, n विस्कासिता, C सान्द्रता एवं T परमताप को प्रदर्शित करते हैं। समीकरण में स्थिरांक समूहों को क्रमशः A व B से प्रदर्शित

किया जा सकता है। अर्थात्

$$\lambda_c = \lambda_{\infty} - [A + B\lambda_{\infty}] \sqrt{c}$$

उक्त आलेखों से निम्न निष्कर्ष प्राप्त होते हैं—

- कम सान्द्रताओं पर प्रबल विद्युत अपघट्य जैसे KCl , Na_2SO_4 , CH_3COONa इत्यादि लगभग सीधी रेखा देते हैं जबकि दुर्बल अपघट्य सान्द्रताओं के इस क्रम पर अरेखिय होते हैं। अतः “वे अपघट्य जो रेखिये आलेख देते हैं प्रबल विद्युत अपघट्य और जो अरेखिय आरेख देते हैं, दुर्बल विद्युत अपघट्य कहलाते हैं।”
- तनुकरण से मोलर चालकता में वृद्धि का कारण विद्युत अपघट्य के वियोजन या आयनन की मात्रा में वृद्धि है। इस प्रकार स्थिर ताप पर एक निश्चित तनुता पर तुल्यांकी चालकता का मान भी प्रत्येक विद्युत अपघट्य के लिए निश्चित होता है, क्योंकि ऐसी दशा में आयनन की मात्राएँ भी प्रत्येक के लिए निश्चित होती हैं। अर्थात्

आयनन की मात्रा (α) =

$$\frac{\text{दी गई तनुता पर मोलर चालकता } (\lambda)}{\text{अनन्त तनुता पर उसकी मोलर चालकता } (\lambda_{\infty})}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{(\lambda_{\infty})}$$

विद्युत अपघट्य उभयनिष्ठ ऋणायन	अ.त.मो.चा. λ_{∞}	अन्तर $\lambda_{k^+}^{\infty} - \lambda_{k^-}^{\infty}$	विद्युत अपघट्य उभयनिष्ठ धनायन	अ.त.मो.चा. λ_{∞}	अन्तर $\lambda_{Cl^-}^{\infty} - \lambda_{NO_3^-}^{\infty}$
KCl $LiCl$	149.86 115.03	34.83	$LiCl$ $LiNO_3$	115.03 110.10	4.93
KNO_3 $LiNO_3$	144.96 110.13	34.83	KCl KNO_3	149.86 144.96	4.90
KOH $LiOH$	271.50 236.70	34.80	HCl HNO_3	426.16 421.30	4.86

सारणी में स्पष्ट है कि उभयनिष्ठ सहआयन रखने वाले विद्युत अपघट्यों की अनन्त तनुता पर मोलर चालकताओं में अन्तर स्थिर है। उदाहरणार्थ समान ऋणायनों के साथ K^+ एवं Li^+ आयन वाले विद्युत अपघट्यों के लिए का अन्तर 34.83 है। इसी प्रकार Cl^- एवं NO_3^- के साथ समान धनायनों वाले विद्युत अपघट्यों की λ^{∞} में अन्तर 4.9 है।

इन्हीं परिणामों के आधार पर कॉलराउशन ने एक नियम

हालांकि तनुता के साथ-साथ वियोजन की मात्रा का बढ़ना दुर्बल अपघट्यों के संदर्भ में ही उचित है। प्रबल अपघट्यों के लिए इसे चालकता अनुपात कहते हैं।

3. जैसा कि आरेखों से स्पष्ट है कि प्रबल अपघट्यों के आरेख कम सान्द्रता पर सरल रेखिय होते हैं जिन्हें शून्य सान्द्रता तक बहिर्वेशित किया जा सकता है। शून्य सान्द्रता पर प्राप्त तुल्यांकी चालकता का मान उस अपघट्य की “अनन्त तनुता पर मोलर चालकता” के तुल्य होता है। साथ ही स्पष्ट है कि दुर्बल विद्युत अपघट्यों के आरेख रेखिय नहीं होने से बहिर्वेशन द्वारा का निर्धारण नहीं किया जा सकता।

कॉलराउस नियम के अनुप्रयोग (Applications of Kohlraush's Law)

I कॉलराउश का स्वतंत्र अभिगमन का नियम :-

प्रबल अपघट्यों की λ^{∞} का मान आरेखों को बहिर्वेशित कर ज्ञात किया जा सकता है परन्तु दुर्बल अपघट्यों के लिए यह संभव नहीं है। कॉलराउश ने “आयनों के स्वतंत्र अभिगमन” का नियम दिया जिससे दुर्बल अपघट्यों के लिए भी λ^{∞} ज्ञात किया जा सकता है।

निम्न सारणी में कुछ उभयनिष्ठ सहआयन युक्त अपघट्यों की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता दी गई है—

प्रस्तुत किया जो प्रबल एवं दुर्बल अपघट्यों λ^{∞} को परिकलित करता है। “कालराउश ने बताया कि λ^{∞} के अन्तर में यह स्थिरता तभी संभव है जबकि विद्युत अपघट्य के प्रत्येक आयन का विलयन की मोलर चालकता में एक निश्चित योगदान हो तथा यह योगदान उसके सहआयन पर निर्भर नहीं करता है। “यह स्वतंत्र अभिगमन का कॉलराउश का नियम है।”

विद्युत रासायनिक सेल (Electrochemical Cells)–

जैसा कि हमने देखा अपघटनी सेलों में एक ही विद्युत अपघट्य विलयन में दो इलेक्ट्रॉड डूबे होते हैं जो किसी बाह्य वैद्युत स्रोत से जोड़ दिये जाते हैं। फलस्वरूप एक इलेक्ट्रॉड धनावेशित एवं दूसरा इलेक्ट्रॉड ऋणावेशित हो जाता है। अपघट्य विलयन के आयन विपरीत आवेशित इलेक्ट्रॉड पर गमन करते हैं, तथा इलेक्ट्रॉड पर विसर्जित हो जाते हैं। इस प्रकार इलेक्ट्रॉड पर ये आयन उत्पादों में परिवर्तित हो जाते हैं। स्पष्ट है कि वैद्युत अपघटनी सेलों में विद्युत ऊर्जा के व्यय से रासायनिक अभिक्रियायें होती हैं। ये अ—स्वतः प्रक्रम होते हैं।

विद्युत रासायनिक सेल उपर्युक्त से बिल्कुल विपरीत प्रकार के होते हैं जिनमें रासायनिक ऊर्जा के व्यय से विद्युत ऊर्जा को उत्पन्न किया जाता है। ये स्वतः प्रक्रम होते हैं जिनमें अपघट्यों में स्वतः ही ऑक्सीकरण अपचयन अभिक्रियायें होती हैं जिससे विद्युत धारा प्रवाहित होने लगती है। इन सेलों की आरम्भिक खोज लुइजी गेल्वेनी (1780) एवं एलेसेन्ड्रो वाल्टा (1800) द्वारा की गई थी। अतः इन्हें आरम्भ में गेल्वेनिक या वोल्टीय सेल कहा जाता था। इन सेलों के उत्तरोत्तर विकास के बाद अब इन्हें ‘वैद्युत रासायनिक सेल’ कहा जाना अधिक उचित है।

गैल्वीनी या डेनियल सेल –

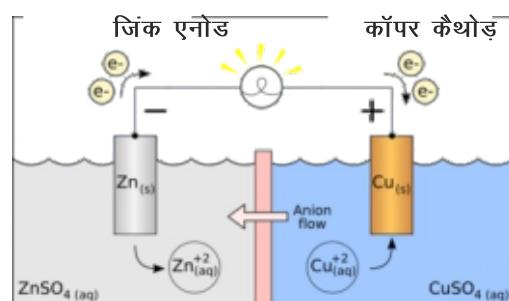
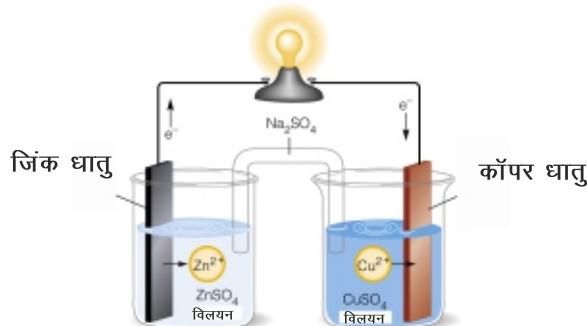
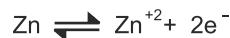
गेल्वेनिक या वोल्टीय सेल में सामान्यतया दो धात्विक चालक होते हैं जिन्हें इलेक्ट्रॉड कहते हैं। ये इलेक्ट्रॉड एक ही या दो अलग—अलग विद्युत अपघट्यों में डूबे होते हैं। इन इलेक्ट्रॉडों को चालक तार द्वारा जोड़ते हैं तो परिपथ में धारा प्रवाहित होने लगती है। एक प्रारूपित गैल्वेनिक सेल की कार्य प्रणाली को निम्न प्रकार समझाया जा सकता है।

वित्रानुसार CuSO_4 विलयन में Cu धातु की छड़ तथा ZnSO_4 के विलयन में Zn की छड़ डाल दी जाती है। दोनों अपघट्य सरन्ध्र दिवार से पृथक होते हैं अथवा एक लवण सेतु द्वारा। परिपथ स्थापित होते ही साम्य स्थापित हो जाता है एवं धारा प्रवाहित होने लगती है जिसकी दिशा गेल्वेनोमीटर से ज्ञात की जा सकती है।

सरन्ध्र दिवार या लवण सेतु का उपयोग यह है कि ये विद्युत अपघट्यों को विलग करती है परन्तु इनसे आयनों का पारगमन होता रहता है जिससे धारा प्रवाह हो सके। सरन्ध्र पात्र मिट्टी से बनाया जाता जबकि लवण ब्रीज एक U आकार की कॉच की नली होती है। इस नली में किसी प्रबल विद्युत अपघट्य जैसे KCl , Na_2SO_4 आदि का ऐगर जेल में पेस्ट बनाकर भर देते हैं और दोनों सिरों पर कॉच की रुई की डाट लगा दी जाती है। निम्न चित्रों में दोनों ही व्यवस्थाएँ प्रदर्शित हैं।

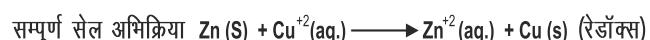
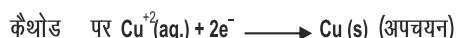
धातुओं तथा हाइड्रोजन में यह गुण होता है कि जब

इन्हें जल या इन्हीं के विलयन में डुबोया जाता है तो ये इलेक्ट्रोन त्यागकर धनायन बनाते हैं एवं इनमें साम्य स्थापित हो जाता है।



चित्र (6) सरन्ध्र दिवार

धातुओं द्वारा मुक्त इलेक्ट्रोन धातु की सतह पर रह जाते और धातु आयन विलयन में प्रविष्ट हो जाते हैं। यहाँ Zn की इलेक्ट्रॉड मुक्त करने की प्रकृति Cu की अपेक्षा अधिक होती है परिणामस्वरूप साम्य विचलित हो जायेगा। परिपथ से जौड़ते ही अतिरिक्त इलेक्ट्रॉड बाह्य परिपथ से प्रवाहित होने लगते हैं जो Zn से Cu की ओर जाते हैं और Cu से Zn की विद्युत धारा प्रवाहित होती है। इस प्रकार Zn पर ऑक्सीकरण (एनोड) एवं Cu पर अपचयन (कैथोड) अभिक्रियायें सम्पन्न होती हैं।



जब तक परिपथ बंद रहेगा धारा प्रवाहित होती रहेगी जहाँ Zn धातु धुलकर ZnSO_4 बनाती जायेगी एवं CuSO_4 अपचयित होकर Cu इलेक्ट्रॉड पर जमा होता जायेगा। अर्थात् धारा प्रवाहित होती रहेगी जब तक कि—

- विद्युत परिपथ बन्द है।

2. सम्पूर्ण Cu^{+2} आयन अपचयित होकर समाप्त हो जाये, या
3. सम्पूर्ण Zn इलेक्ट्रॉड ऑक्सीकृत होकर धुल जाये।
4. लवण सेतु या सरन्द्र दिवार लगी हुई है।

स्पष्ट है कि ऐनोड पर सदैव ऑक्सीकरण व कैथोड पर सदैव अपचयन होता है परन्तु विद्युत रासायनिक सेलों में ऐनोड ऋणावेशित होती है व कैथोड धनावेशित होती है। इसके विपरीत विद्युत अपघटनी सेलों में ऐनोड धनावेशित एवं कैथोड ऋणावेशित होती है।

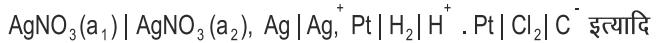
जिंक इलेक्ट्रॉड खण्ड में (अद्वसेल में) Zn^{+2} के रूप में विलयन में प्रवेश करता है ठीक उसी गति से कॉपर इलेक्ट्रॉड (अद्वसेल) में Cu^{+2} आयम Cu के रूप में निपेक्षित हो जाते हैं। अर्थात् Zn -अद्वसेल में अतिरिक्त Zn^{+2} जबकि Cu -अद्वसेल में अतिरिक्त SO_4^{2-} आयन बराबर-बराबर संख्या में छूट जाते हैं। Cu -अद्वसेल के ये अतिरिक्त SO_4^{2-} आयन संरन्द्र दिवार या लवण सेतु से गुजर कर Zn -अद्वसेल में पहुँच जाते हैं, जिससे प्रत्येक क्षण दोनों अपघट्य विलयनों में वैद्युत उदासीनता बनी रहती है। स्पष्ट है कि सेल द्वारा वैद्युत उत्पादन के साथ-साथ कॉपर सल्फेट की सान्द्रता लगातार कम होती हुई अन्त में शून्य हो जायेगी वही उसी दर से जिंक सल्फेट की सान्द्रता अपने अद्वसेल में निरन्तर बढ़ती जायेगी। इस प्रकार इन सेलों में भी बाह्य परिपथ से इलेक्ट्रॉन एवं आन्तरिक परिपथ से आयन प्रवाहित होते हैं।

यह विशेष ध्यान योग्य है कि डेनियल या गैल्वेनी सेल विद्युत रासायनिक सेलों की आरभिक श्रेणी में लिये जा सकते हैं। इन सेलों में “सान्द्रता सेल” ऐसी युक्तियाँ हैं जिनमें भिन्न-भिन्न सान्द्रता युक्त समान वैद्युत अपघट्य एक ही पात्र में रखे जा सकते हैं जो परस्पर सीधे सम्पर्क में होते हैं अर्थात् उनमें कोई संरन्ध दिवार या लवण सेतु की आवश्यकता नहीं होती। इन भिन्न सान्द्रता विलयनों में एक ही धातु के इलेक्ट्रॉड लगाये जा सकते हैं। इसी प्रकार की दो युक्तियों को परस्पर धात्विक चालक से जोड़ कर भी सान्द्रता सेलों का निर्माण किया जाता है। इनके अतिरिक्त प्राथमिक सेल, द्वितीयक सेल, ईधन सेल इत्यादि युक्तियाँ भी प्रयुक्त की जाती हैं।

संकेत पद्धतियाँ एवं चिन्ह परिपाटियाँ :-

विद्युत रासायनिक सेलों में विद्युत सक्रिय पदार्थों के ऑक्सीकृत एवं अपचयित रूपों के साथ-साथ इलेक्ट्रॉड अभिक्रिया से सम्बद्ध समस्त पदार्थों की सापेक्षित स्थितियों को प्रदर्शित करने के लिए सक्षिप्त प्रतीकों का उपयोग किया जाता है। इस प्रदर्शन से बिना चित्र के भी मानस पटल पर सेल का समायोजन उत्कीर्ण हो जाता है। ऐसे प्रदर्शन को सेल आरेख कहा जाता है। संक्षेप में इसके मुख्य बिन्दु निम्न प्रकार हैं-

1. धातु इलेक्ट्रॉडों को दोनों सिरों पर लिखते हैं जबकि विलेयशील पदार्थों या अपघट्य विलयनों को मध्य में लिखा जाता है।
2. परस्पर पर सीधे सम्पर्क में उपस्थित पदार्थों (धातु, आयन, अपघट्य विलयन इत्यादि) को एक खड़ी रेखा खींचकर दर्शाया जाता है। जैसे—



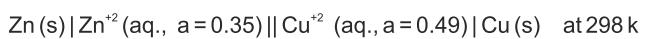
3. यदि दो वैद्युत अपघट्य विलयन परस्पर सीधे सम्पर्क में न होकर लवण सेतु या संरन्ध दिवार से जुड़े हो तो उन्हें दो खड़ी रेखाओं से विलगित किया जाता है। जैसे—



4. सम्पूर्ण सेल में ऐनोड (ऋणात्मक इलेक्ट्रॉड) को सर्वाधिक बांयी और तथा कैथोड (धनात्मक इलेक्ट्रॉड) को सर्वाधिक दायी और लिखा जाता है। जैसे डेनियल या गैल्वेनी सेल को निम्न प्रकार लिखा जाता है—



5. आवश्यकता होने पर विद्युत सक्रिय पदार्थों की सान्द्रताएँ, सक्रियताओं के रूप में अवस्थाये इत्यादि भी दर्शायी जा सकती हैं। जैसे—

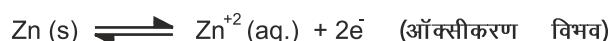


सेल का विद्युत वाहक बल या सेल विभव (Cell Potential or EMF of Cell) :-

विद्युत रासायनिक सेलों में जब धातु इलेक्ट्रॉड को उसके लवण के विलयन में डुबोया जाता है धातु एवं विद्युत अपघट्य विलयन के संधि-पृष्ठ पर एक वैद्युत द्विक स्तर उत्पन्न हो जाता है। इस कारण संधि पृष्ठ पर वैद्युत विभव उत्पन्न हो जाता है जिसे इलेक्ट्रॉड विभव या अद्व सेल विभव कहते हैं। हम जानते हैं कि सम्पूर्ण सेल में दो इलेक्ट्रॉड होते हैं अर्थात् दो अद्वसेल विभव होते हैं। दोनों इलेक्ट्रॉड के मध्य विभव का वास्तविक अन्तर ही सेल विभव कहलाता है।

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

इस प्रकार सम्पूर्ण सेल में दो इलेक्ट्रॉड विभव होते हैं। जिन्हें ऑक्सीकरण विभव एवं अपचयन विभव कहा जा सकता है। इलेक्ट्रॉड की प्रवृत्ति जिसमें वह इलेक्ट्रॉन का त्याग कर ऑक्सीकृत हो जाती है, ऑक्सीकरण विभव कहलाता है जैसे गैल्वेनी सेल में—



इसके विपरीत की प्रवृत्ति जिसमें वह इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर अपचयित हो जाती है, अपचयन विभव कहलाता है जैसे—



ऑक्सीकारक विभव, अपचयन विभव के विपरीत होता है उदाहरणार्थ Zn इलेक्ट्रॉड का अपचयन विभव -0.76 वोल्ट होता है जबकि इसका ऑक्सीकरण विभव $+ 0.76$ वोल्ट होता है।

इस प्रकार “खुले परिपथ में जबकि सेल में कोई विद्युत धारा प्रवाहित न हो रही हो, इलेक्ट्रॉडों पर उत्पन्न विभव के अन्तर को सेल का विद्युत वाहक बल या सेल विभव कहते हैं।” साथ ही यदि दोनों अर्द्धसेलों में विद्युत अपघट्य पदार्थ का एक मोल ($1M$) विलयन लिया जाता है तो सेल विभव को मानक सेल विभव (E° सेल) कहते हैं। ऐसी स्थितियों में दोनों इलेक्ट्रॉड विभवों को भी मानक इलेक्ट्रॉड विभव कहते हैं।

खुले परिपथ में इलेक्ट्रॉडों पर विभव का वास्तविक अर्थात् सेल का विद्युत वाहक बल ($e.m.f.$) सेल द्वारा दी गयी उस ऊर्जा के बराबर होता है जो इकाई आवेश का सेल परिपथ में प्रवाह बनाने हेतु आवश्यक है। अतः यदि किसी सेल परिपथ में q आवेश को प्रवाहित करने के लिए (w) कार्य किया

जाना आवश्यक है तो—

$$\text{सेल विभव (emf)} = E = \frac{\text{वैद्युत कार्य (w)}}{\text{प्रवाहित आवेश (q)}}$$

$$\text{या } E = \frac{w}{q} = \frac{1 \text{ जूल}}{1 \text{ कूलाम्ब}} = 1 \text{ वोल्ट}$$

इस प्रकार यदि 1 कूलाम्ब आवेश को परिपथ में प्रवाहित करने हेतु यदि 1 जूल कार्य करना पड़ता है तो सेल का विभव या वि.वा.ब. 1 वोल्ट होता है।

विभवान्तर :— बन्द परिपथ में जब विद्युत धारा प्रवाहित हो रही हो तो दोनों इलेक्ट्रॉडों के मध्य विभव के अन्तर को विभवान्तर कहते हैं। विभवान्तर सदैव सेल विभव की तुलना में कुछ होता है क्योंकि परिपथ स्थापित होते ही अल्प मात्रा में विद्युत धारा प्रवाहित होने से ही वोल्टमीटर में विक्षेप उत्पन्न करेगी। यही कारण है कि विभवान्तर का मापन वोल्टमीटर से किया जा सकता है परन्तु सेल विभव का मापन वोल्टमीटर से न किया जाकर विभवमापी से किया जाता है।

सेल विभव एवं विभवान्तर में निम्न मुख्य अन्तर है—

सेल विभव	विभवान्तर
<ol style="list-style-type: none"> दोनों इलेक्ट्रॉडों के मध्य उस समय का विभवान्तर है जबकि सेल में कोई विद्युत धारा प्रवाहित न हो रही हो, अर्थात् परिपथ खुला हो यह सेल के अधिकतम विद्युत वाहक बल के बराबर होता है। वोल्टमीटर से इसका मापन संभव नहीं है क्योंकि परिपथ बन्द होते ही अल्प मात्रा में विद्युत धारा प्रवाहित हो जाती है। इसका मापन विभव मापी से किया जाता है। 	<ol style="list-style-type: none"> यह दोनों इलेक्ट्रॉडों के मध्य उस समय का विभवान्तर है जब सेल में कोई न कोई विद्युत धारा प्रवाहित हो रही हो, अर्थात् परिपथ बन्द हो। यह सेल के अधिकतम विद्युत वाहक बल से सदैव कम होता है। इसका मापन वोल्टमीटर से किया जा सकता है।

इलेक्ट्रोड विभव या अर्द्ध सेल विभव की उत्पत्ति :-

जब किसी सेल में विद्युत धारा प्रवाहित हो रही है तो इसका अभिप्रायः यह है कि दोनों इलेक्ट्रॉडों के मध्य विभव में अन्तर है। इसकी उत्पत्ति का कारण समझने के लिए इन इलेक्ट्रॉडों पर सम्पन्न रेडोक्स अभिक्रियाओं पर विचार किया जाये।

माना कि Cu के इलेक्ट्रोड इसके आयनों के विलयन में रखे गये हैं तो निम्न तीन संभावनाएँ उत्पन्न हो सकती हैं।

- धातु आयन (Cu^{+2}) इलेक्ट्रोड से टकराते हैं परन्तु उनमें कोई रासायनिक परिवर्तन नहीं होता है। ऐसा इलेक्ट्रोड

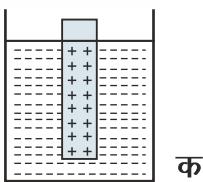
शून्य इलेक्ट्रॉड (Null electrode) कहलाता है।

- Cu^{+2} आयन इलेक्ट्रोड से टकराते हैं एवं उससे इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर Cu धातु परमाणु में रूपान्तरित हो जाते हैं, अर्थात् Cu आयनों का अपचयन हो जाता है।

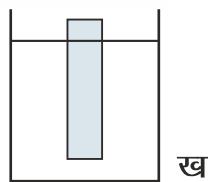
$$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \quad (\text{अपचयन})$$
- Cu परमाणु इलेक्ट्रॉड पर इलेक्ट्रॉन त्यागकर Cu^{+2} आयनों में परिवर्तित हो जाते हैं अर्थात् ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

$$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \quad (\text{ऑक्सीकरण})$$

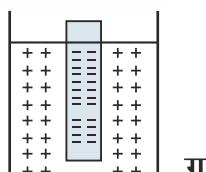
 ये तीनों दशाएँ निम्न चित्र में प्रदर्शित हैं।



(केथौड़)



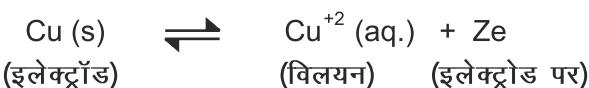
(शून्य इलेक्ट्रोड)



(एनोड)

वित्र (7)

अब यदि धातु की ऑक्सीकृत होने की प्रवृत्ति अपेक्षाकृत अधिक है तो यह सरलता पूर्वक इलेक्ट्रॉन त्यागकर धातु आयनों के रूप में विलयन में प्रवेश कर जायेगी। त्याग किये गये इलेक्ट्रॉन धातु पृष्ठ पर संग्रहित हो जायेंगे जिससे इलेक्ट्रॉड स्वयं आंशिक ऋणावेशित हो जायेगी। ऐसी स्थिति में विलयन से कुछ Cu^{+2} आयन धातु पृष्ठ पर उपस्थित इन इलेक्ट्रॉन को ग्रहण कर अपचयित हो जायेंगे। इस प्रक्रम में कुछ समय पश्चात् निम्न प्रकार साम्य स्थापित हो जायेगा।



साम्य स्थापित होते ही धातु विलयन संधिपृष्ठ पर आवेश विभाजन हो जायेगा और एक विद्युत द्विक स्तर स्थापित हो जाता है। यही इस इलेक्ट्रोड का इलेक्ट्रोड विभव कहलाता है। इसी प्रकार सेल के दूसरे इलेक्ट्रॉड में (विद्युत रासायनिक श्रेणी द्वारा निर्धारित) अपयचित होने की प्रवृत्ति अपेक्षाकृत अधिक होती है। फलस्वरूप इलेक्ट्रॉड पर संग्रहित हो जायेगा। और विलयन ऋणावेशित हो जायेगी। पुनः यहाँ भी आवेश विभाजन हो जाता है और वैद्युत द्विक स्तर स्थापित हो जाता है। यह इस इलेक्ट्रॉड का विभव कहलाता है।

स्पष्ट है कि इलेक्ट्रॉड एवं विलयन के मध्य आवेश विभाजन के कारण ही विलयन इलेक्ट्रॉड संधि पृष्ठ पर वैद्युत विभव उत्पन्न हो जाता है जिसे इलेक्ट्रॉड विभव कहते हैं।

मानक इलेक्ट्रॉड विभव (Standard Electrode Potential)–

हम जानते हैं कि कार्बन भी अर्द्ध सेल किसी दूसरे अर्द्ध सेल के साथ संयुक्त होकर ही विद्युत रासायनिक सेल का

निर्माण कर सकता है अतः किसी अर्द्ध सेल का वास्तविक विभव ज्ञात करना बहुत कठीन कार्य है। इस समस्या का निराकरण करने के लिए अन्तर्राष्ट्रीय सहमति से एक संदर्भ इलेक्ट्रॉड निर्धारित की गई जिसका विभव स्वेच्छा से शून्य स्थिकार कर लिया गया। इसे मानक हाइड्रोजेन इलेक्ट्रॉड या सामान्य हाइड्रोजेन इलेक्ट्रॉड (SHE या NHE) कहते हैं। यह प्रथम प्रकार का संदर्भ इलेक्ट्रॉड है जिसके उपयोग में बहुत धेर्य एवं श्रम की आवश्यकता होती है। अतः इसके आधार पर कुछ द्वितीय प्रकार के संदर्भ इलेक्ट्रॉड जैसे केलोमल इलेक्ट्रॉड, सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड इलेक्ट्रॉड इत्यादि भी विकसित किये गये जो उपयोग में अधिक सरल हैं।

मानक हाइड्रोजेन इलेक्ट्रॉड (Standard Hydrogen Electrode)–

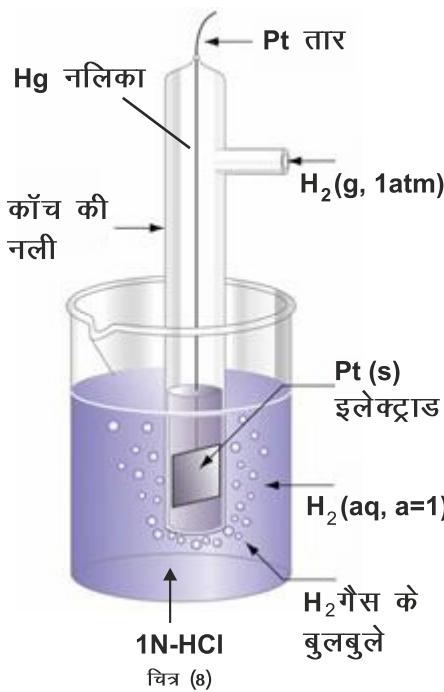
एक सेल दो इलेक्ट्रॉडों से निर्मित होता है। जहाँ प्रत्येक इलेक्ट्रॉड को एक अर्द्ध सेल भी कहते हैं। एक अर्द्धसेल पर ऑक्सीकरण एवं दूसरे पर अपचयन होता है। इन इलेक्ट्रॉडों द्वारा इलेक्ट्रॉन त्यागने अथवा ग्रहण करने की प्रवृत्ति का ही इलेक्ट्रोड विभव कहा जाता है। जहाँ इलेक्ट्रॉन त्यागने वाले इलेक्ट्रॉड के लिए ऑक्सीकरण विभव (-) एवं इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने वाले इलेक्ट्रोड के लिए अपचयन विभव (+) कहा जाता है। इनके सापेक्षित मान विद्युत रासायनिक श्रेणी में देखे जा सकते हैं। सारणी नीचे देखे।

यदि किसी अर्द्धसेल में विद्युत सक्रिय पदार्थ इकाई सक्रियता में लिया गया है तो प्राप्त अर्द्धसेल विभव को “मानक अर्द्धसेल विभव” कहते हैं।

किसी भी इलेक्ट्रॉड का विभव ज्ञात करने के लिए एक ऐसा सेल बनाया जाता है जिसमें इस इलेक्ट्रॉड के साथ एक ऐसा इलेक्ट्रॉड संयोजित किया जाय जिसका इलेक्ट्रॉड विभव ज्ञात हो। ज्ञात विभव वाले ऐसे इलेक्ट्रॉड को संदर्भ इलेक्ट्रॉड कहते हैं। प्राप्त सेल विभव से इस संदर्भ इलेक्ट्रॉड के विभव का घटाकर उस अज्ञात विभव वाले इलेक्ट्रॉड का विभव ज्ञात किया जाता है। प्रथम प्रकार के संदर्भ इलेक्ट्रॉड के रूप में “मानक हाइड्रोजेन इलेक्ट्रॉड” को प्रयुक्त किया जाता है। इस इलेक्ट्रॉड को निम्न चित्र में प्रदर्शित किया गया है।

चित्रानुसार एक आयताकार प्लेटीनम पत्र का टुकड़ा होता जिसे प्लेटीनम तार के साथ जोड़कर एक कॉच की नली में पयूज कर दिया जाता है। नलिका में मरकरी भर कर एक चालक तार ढूबो दिया जाता है जिससे परिपथ बनाया जाता है। यह प्लेटीनम पत्र कॉच के परकोटे में बन्द किया हुआ है जो नीचे की ओर से खुला होता है। इसमें ऊपर 1 वायुमण्डल दाब पर

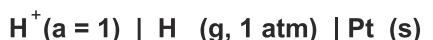
हाइड्रोजन गैस प्रवाहित की जाती है जो प्लेटीनम पत्र द्वारा अधिशोषित हो जाती है तथा अतिरिक्त हाइड्रोजन बुलबुलों के रूप में बाहर निकलती रहती है। पात्र में इकाई सान्द्रता (IN) का HCl विलयन भरा होता है।



प्लेटीनम पत्र पर अधिशोषित H_2 गैस एवं विलयन के H^+ आयन में निम्न प्रकार सम्य स्थापित हो जाता है।



इलेक्ट्रॉड एवं इलेक्ट्रॉड अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है—



यह इलेक्ट्रॉड धनायन के प्रति उत्क्षमणीय है।

इस मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रॉड का उपयोग बहुत कठीन होता है क्योंकि सम्पूर्ण प्रयोग के दौरान HCl विलयन की इकाई सक्रियता (सान्द्रता) बनी रहनी चाहिए तथा प्रवाहित H_2 भी एक वायुमण्डलीय दाब पर रहनी चाहिए। अतः द्वितीय प्रकार के संदर्भ इलेक्ट्रॉड विकसित किये गये जो उपयोग में बहुत आसान है। केलोमल इलेक्ट्रॉड, सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड इलेक्ट्रॉड इसी प्रकार के संदर्भ इलेक्ट्रॉड हैं।

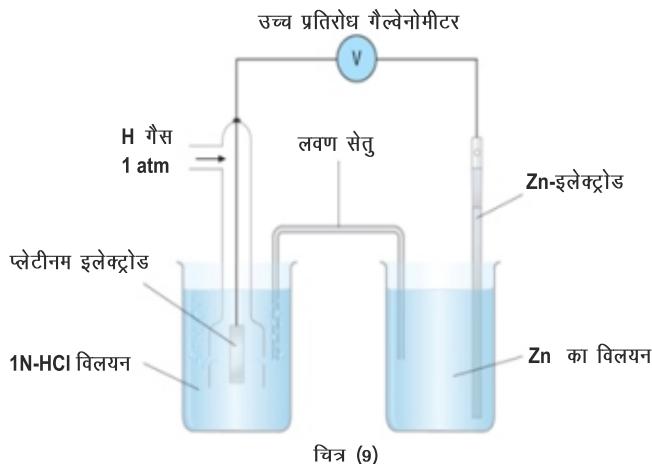
मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रॉड का इलेक्ट्रॉड विभव स्वेच्छा से अन्तर्राष्ट्रीय सहमति से शून्य माना गया है और इसे आधार बनाकर इलेक्ट्रॉड विभवों की स्केल बनाई गयी है। यह स्केल वैद्युत रासायनिक श्रेणी है जो निम्न प्रकार है।

सारणी—वैद्युत रासायनिक श्रेणी

Elements	Electrode Reaction	E°_{red} (volts)
Oxidised Form + ne⁻ → Reduced Form		
Li	$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	- 3.05
K	$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	- 2.93
Ba	$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	- 2.90
Ca	$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	- 2.87
Na	$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	- 2.71
Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	- 2.37
Al	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	- 1.66
Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	- 0.76
Cr	$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	- 0.74
Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	- 0.44
	$H_2O(l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g) + OH^-(aq)$	- 0.41
Cd	$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	- 0.40
Pb	$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	- 0.31
Co	$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$	- 0.28
Ni	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	- 0.25
Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	- 0.14
Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	- 0.13
H_2		
	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \text{ (standard electrode)}$	0.00
(a) Tendency for oxidation to occur (b) Power as reducing agent		
(a) Tendency for reduction to occur (b) Power as oxidising agent		
Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+ 0.34
I ₂	$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+ 0.54
Fe	$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+ 0.77
Hg	$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	+ 0.79
Ag	$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+ 0.80
Hg	$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg(l)$	+ 0.85
N ₂	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O$	+ 0.97
Br ₂	$Br_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+ 1.08
O ₂	$O_2(g) + 2H_3O^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+ 1.23
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{2+} + 7H_2O$	+ 1.33
Cl ₂	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+ 1.36
Au	$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+ 1.42
Mn	$MnO_4^-(aq) + 8H_3O^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 12H_2O(l)$	+ 1.51
F ₂	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+ 2.87

इलेक्ट्रॉड विभव का मापन (Measurement of Electrode Potential):—

किसी इलेक्ट्रॉड का विभव ज्ञात करना हो उसे मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रॉड के साथ संयोजित कर सेल का निर्माण किया जाता है। उचित विधि से इस सेल का विभव ज्ञात कर लिया जाता है। जैसे चित्रानुसार $Zn(s) | Zn^{2+}(aq)$ इलेक्ट्रॉड का विभव निम्न प्रकार ज्ञात किया जा सकता है। चित्रानुसार सेल का समायोजन किया गया है।



इस सेल को निम्न प्रकार सेल आरेख से प्रदर्शित किया गया है।



इस सेल का सेल विभव 0.76 V प्राप्त होता है, जबकि ZnSO_4 की सान्द्रता 1M हो, (मापक Z इलेक्ट्रॉड)

$$E_{\text{cell}} = E_r - E_l \Rightarrow \text{या } E_{\text{cell}} = E[\text{H}^+ / \text{H}_2] - E[\text{Zn} / \text{Zn}^{+2}] \\ \Rightarrow 0.76 = 0 - E[\text{Zn} / \text{Zn}^{+2}] \Rightarrow E[\text{Zn} / \text{Zn}^{+2}] = -0.76 \text{ volt}$$

आजकल हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के स्थान पर द्वितीय प्रकार के संदर्भ इलेक्ट्रॉड जैसे केलोमल इलेक्ट्रॉड, सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड इत्यादि का उपयोग कर सकते हैं।

सेल के विद्युत वाहक बल का मापन (Measurement of Cell Potential):—

विद्युत रासायनिक सेल में उपयोग के साथ-साथ निम्न तीन मुख्य समस्याएँ उत्पन्न हो जाती हैं—

1. इलेक्ट्रॉड के निकट क्षेत्र के सान्द्रण में निरन्तर परिवर्तन होता रहता है जिससे सेल विभव स्थिर नहीं रह पाता है अर्थात् पुनरुत्पादनीय विद्युत वाहक बल नहीं दे पाता है।
2. सेल अनुक्रमणीय प्रवृत्ति के होते हैं, इन्हें अधिक उत्क्रमणीय होना चाहिए।
3. सेल में ताप गुणांक का मान अधिक होता है।

एक सही सेल के चयन में उक्त समस्याओं का निराकरण किया जाना आवश्यक है। “मानक वेस्टन सेल” में ये समस्याएँ नहीं पायी गयी हैं। इनके अतिरिक्त सेल विभव के मापन में एक समस्या यह आती है कि वोल्टमीटर जैसे उपकरण से यह मापन नहीं किया जा सकता क्योंकि वोल्टमीटर केवल विभवान्तर ही प्रदर्शित करता है। इसलिए किसी उचित युक्ति से ही सेल विभव का मापन किया जाना चाहिए। इस हेतु “पोगेन्डोर्फ सम्पूरक सिद्धान्त” के उपयोग से विभवमापी द्वारा

सेल विभव का मापन किया जा सकता है।

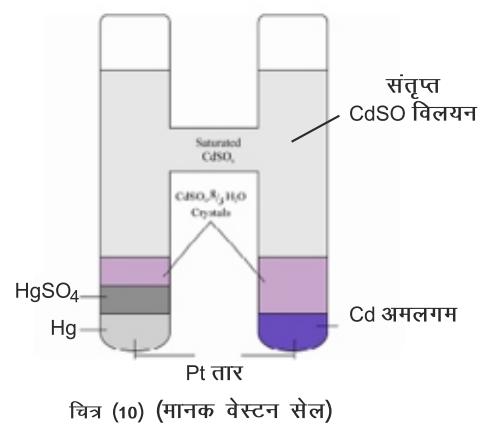
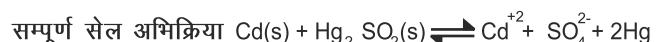
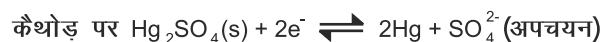
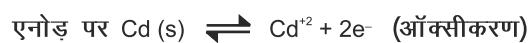
मानक वेस्टन सेल— मानक वेस्टन सेल में निम्न महत्वपूर्ण गुणधर्म होते हैं।

1. यह एक स्थिर सेल है जो पुनरुत्पादनीय विद्युत वाहक बल देता है।
2. यह अधिक अत्क्रमणीय होता है।
3. इस सेल का ताप गुणांक बहुत कम होता है।

इस सेल का 298K पर वि.वा.ब. 1.0183V तथा ताप गुणांक का मान—0.00005 वोल्ट प्रति केल्विन है जो अत्यन्त न्यून है। इसे केंडमियम सेल भी कहा जाता है। चित्रानुसार कॉच की H आकृति से बना एक पात्र है जिसके नीचे के सिरों में प्लेटीनम के तार पर्याज किये गये हैं। दौँयी नली के पेंदे में Cd-Hg-अमलगम भरते हैं जिसमें Cd का भाग 12.5% होता है।

उसके ऊपर $\text{CdSO}_4 \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ लवण भर कर ऊपरी शेष भाग में अतिसंतृप्त CdSO_4 विलयन भर दिया जाता है।

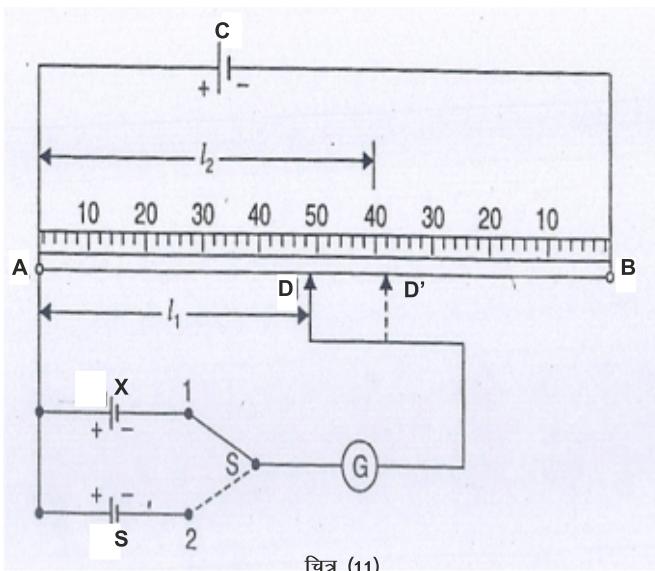
बायी ओर सबसे नीचे Hg भरते हैं उससे ऊपर Hg व Hg_2SO_4 का पेस्ट (केलोमल) भर देते हैं और फिर ठोस $\text{CdSO}_4 \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ लवण भरकर शेष भाग में अति संतृप्त CdSO_4 विलयन भरा होता है। जब सेल कार्यरत होता है तो—



विद्युत वाहक बल का मापन—

सेल विभव अर्थात् सेल के विद्युत वाहक बल के मापन हेतु पोगेन्डोर्फ सम्पूरक सिद्धान्त का उपयोग किया जाता है। इसके अनुसार यदि किसी सेल के सेल विभव के बराबर विभव किसी अन्य सेल (मानक वेस्टन सेल) द्वारा विपरीत दिशा में लगाया जाये तो परिपथ में धारा प्रवाह रुक जायेगा। ऐसी स्थिति में दोनों इलेक्ट्रॉडों के मध्य विभवान्तर ही उस सेल का

विद्युत वाहक बल होता है। इस मापन में विभवमापी प्रयुक्त की जाती है जिसमें परिपथ निम्न चित्रानुसार स्थापित किये जाते हैं।



AB एक समान अनुप्रस्थ का एक मीटर लम्बा Pt-Ir
मिश्र धातु का तार है जो मीटर स्केल पर तना हुआ होता है।
इसमें Pt-Ir मिश्रधातु का ही उपयोग निम्न गुणों के कारण होता
है।

1. कठोर धातु है जिससे सर्पीसम्पर्क की रगड़ से अनुप्रस्थ काट स्थिर रहती है।
 2. इसका प्रतिरोध उच्च होता है जिससे विभव संतुलन में सुविधा रहती है।

C एक स्थिर विद्युत वाहक बल का सीसा संचायक सेल है जिसका विद्युत वाहक बल सेल के वि.वा.बा. से अधिक होता है। X वह अज्ञात सेल है जिसका वि.वा.बा. ज्ञात किया जाता है जिससे किसी भी एक सेल को परिपथ में लिया जा सकता है।

परिपथ स्थापित होते ही C का वि.वा.बा. सम्पूर्ण AB तार पर समान रूप से वितरित हो जाता है। अर्थात् A से B की ओर चलन पर विभवात का मान स्थिर रहता है। अब अज्ञात सेल X को परिपथ में लिया जाता है जो C के वि.वा.बा. का विरोध करता है क्योंकि ये दोनों परस्पर विपरीत दिशा में कार्य कर रहे हैं।

सर्वी सम्पर्क को AB तार पर चलाकर गेल्वेनोमीटर G में शून्य विक्षेप की स्थिति D प्राप्त करते हैं। ऐसी स्थिति में AD लम्बाई तक C सेल का विभवपात ही अज्ञात सेल X के कुल विभव के तुल्य होगा अर्थात् X सेल का विभव Ex, तार की AD लम्बाई के अनुक्रमानुपाती होगा।

अब मानव वेस्टन सेल S को परिपथ में लिया जाता है और उसके लिए भी शून्य विक्षेप स्थिति ज्ञात करते हैं, माना कि यह D' है। अतः S सेल का विभव Es, तार की AD' लम्बाई के समानुपाती होगा। अतः

$\Rightarrow \text{Ex} \propto A \text{ से } D \text{ तक विभवपाता}$

$\Rightarrow \text{Ex} = AD \text{ लम्बाई}$

$\Rightarrow \text{Es} \propto A \text{ से } D' \text{ तक विभवपाता}$

$\Rightarrow \text{Es} = AD' \text{ लम्बाई}$

$$\text{अर्थात् } \frac{Ex}{Es} = \frac{AD}{AD'}, \quad \text{या} \quad Ex = \frac{AD}{AD'} \times Es$$

मानक वेस्टन सेल का वि.वा.ब. Es निष्प्रित है अतः सरलता पूर्वक अज्ञात सेल X के सेल विभव या वि.वा.बा. का मापन किया जा सकता है।

विद्युत वाहक बल एवं गिब्स मुक्त ऊर्जा (EMF and Gibb's Free Energy) :-

वैद्युत रासायनिक सेलों में रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है अर्थात् यह एक ऊर्जा प्रक्रम है। अतः इन सेलों पर ऊष्मागतिक अनुप्रयोग किये जा सकते हैं।

एक उत्क्रमणीय गल्वनी सेल से यदि अनन्त सूक्ष्म विद्युत धारा प्राप्त होती है (उत्क्रमणीय की शर्त) तो सेल में अधिकतम वैद्युत कार्य सम्पन्न होता है। एक स्थिर ताप व दाब पर वैद्युत कार्य सेल द्वारा प्राप्त विद्युत धारा की मात्रा तथा सेल के विद्युत वाहक बल के गुणनफल के तुल्य होता है। मानाकि एक सेल अभिक्रिया में n ग्राम तुल्यांक अभिकारक उत्पादों में परिवर्तित होते हैं, अर्थात् एक इलेक्ट्रॉड पर मुक्त या अवशोषित हुए इलेक्ट्रॉनों की संख्या n हो तो कुल प्रवाहित विद्युत धारा की मात्रा n फैराडे (nF) होगी। यदि सेल का विद्युत वाहक बल E हो तो—

यह वैद्युत कार्य गिब्स मुक्त ऊर्जा के व्यय से सम्पन्न होता है। वैद्युत रासायनिक सेल स्वतः प्रक्रम होते हैं अतः मुक्त ऊर्जा में कमी (- G) किये गये वैद्युत कार्य के बराबर होती है।

$$-\Delta G = nFE$$

$$\Rightarrow \Delta G = -nFE \dots \dots \dots \text{(ii)}$$

हम जानते हैं कि स्वतः अभिक्रियाओं के लिए G का मान ऋणात्मक होता है अतः इन अभिक्रियाओं द्वारा उत्पन्न विद्युत वाहक बल सैदेव ही धनात्मक होता है। साम्य प्रक्रम के लिए - G का मान शून्य एवं अस्वतः अभिक्रियाओं (वैद्युत

अपनघटनी सेलों में) G का मान धनात्मक होता है।

उदाहरणार्थं निम्न सेल पर विचार किया जाये—



इस सेल का 299K पर विद्युत वाहक बल + 0.3590 V प्राप्त होता। अतः इसके लिए G का मान ऋणात्मक है तथा सेल अभिक्रिया निम्न है—



अब यदि इस सेल का निरूपण निम्न प्रकार किया जाये—



तो 299 K पर इसका विद्युत वाहक बल (-0.3590 V) होगा जो ऋणात्मक है अतः गिब्स ऊर्जा का मान धनात्मक प्राप्त होगा। इस सेल की निम्न अभिक्रिया होगी जो स्वतः सम्पन्न नहीं हो सकती—



समी. (ii) से यह भी स्पष्ट है कि—

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad \text{या} \quad E \propto -\frac{\Delta G}{F}$$

अर्थात् सेल का विद्युत वाहव बल प्रति इलेक्ट्रॉन गिब्स ऊर्जा में कमी के समानुपाती होती है। चूंकि G/n एक मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है अतः सेल का विभव E भी एक मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है अर्थात् विशिष्ट गुणधर्म है।

नेन्स्ट समीकरण (Nernst's Equation) :-

ऊष्मागतिक मान्यताओं के आधार पर नेन्स्ट ने एक समीकरण व्युत्पित की है जो कि सेल के विभव (E), इलेक्ट्रोड की प्रकृति (R), ताप (T), तथा विलयन में उपस्थित सभी विद्युत सक्रिय पदार्थों की सक्रियताओं में सम्बन्ध प्रदर्शित करती है।

माना कि एक उत्क्रमणीय गैल्वेनिक सेल में एक सामान्य सेल अभिक्रिया निम्न समीकरण द्वारा प्रदर्शित है—



द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम से सक्रियताओं का साम्य स्थिरांक निम्न प्रकार दिया जा सकता है।

$$K = \frac{[a_C]^c [a_D]^d}{[a_A]^a [a_B]^b} \quad \dots \dots \dots \text{(i)}$$

जहाँ a_A, a_B, a_C एवं a_D अभिकारकों एवं उत्पादों (सेल अभिक्रियाओं में) की सक्रिय सान्द्रताएँ हैं।

गिब्स ऊर्जा एवं सेल के विभव (E) में निम्न सम्बन्ध है।

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \dots \dots \dots \text{(ii)}$$

यदि $K = स्थिरांक$, हो तो $\ln K = 0$

$$\text{या} \quad G = G^\circ$$

जहाँ G° मानक अवरक्षा में गिब्स ऊर्जा परिवर्तन है जबकि समस्त क्रियाकारकों एवं उत्पादों की सक्रियताएँ इकाई ($RT \ln K = 0$) हो। यहाँ R नियतांक है तथा T परमताप है।

गिब्स ऊर्जा एवं सेल के विभव E में निम्न सम्बन्ध हैं—

$$\Delta G = -nFE \dots \dots \dots \text{(iii)}$$

समीकरण (ii) में (iii) का उपयोग करने पर—

$$nFE = -nFE^\circ + RT \ln K \dots \dots \dots \text{(iii)}$$

(यहाँ E° मानक सेल विभव है)

$$\text{या} \quad E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K \dots \dots \dots \text{(iv)}$$

$$\text{या} \quad E = E^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log K \dots \dots \dots \text{(v)}$$

$$(\because \ln x = 2.303 \log x)$$

समीकरण (i) का उपयोग (v) में करने पर—

$$E = E^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[a_C]^c [a_D]^d}{[a_A]^a [a_B]^b} \dots \dots \dots \text{(vi)}$$

यही नेन्स्ट समीकरण का सामान्य निरूपण है।

298 K पर समी. (vi) को निम्न प्रकार भी दिया जा सकता है—

$$\frac{2.303 RT}{F} = \frac{(2.303)(8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})}{96500 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$= 0.0591 \text{ V} \quad \because \frac{\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{K}}{\text{C mol}^{-1}} = \frac{\text{J}}{\text{C}} = \text{Volt}$$

अतः समी. (vi) का निम्न रूप होगा।

$$E = E^\circ - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \log \frac{[a_C]^c [a_D]^d}{[a_A]^a [a_B]^b} \dots \dots \dots \text{(vii)}$$

समी. (vii) में स्पष्ट है कि यदि समस्त क्रियाकारक एवं उत्पाद इकाई सक्रियताओं में हो तो

$$E = E^\circ \quad (\because \log 1 = 0)$$

अतः यदि किसी सेल में समस्त क्रियाकारक एवं उत्पाद इकाई सक्रियताओं में हो तो सेल का विद्युत वाहक बल 'मानक विद्युत वाहक बल' कहलाता है।

नेन्स्ट समीकरण के अनुप्रयोग (Implications of Nernst's Equation):-

नेन्स्ट समीकरण की सहायता से हम किसी इलेक्ट्रॉड या अद्वसेल का सेल विभव निर्धारित कर सकते हैं। इसे सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया पर आरोपित कर सेल का विद्युत वाहक बल भी निर्धारित कर सकते हैं।

उदाहरणार्थ निम्न डेनियल सेल पर विचार किया जाएँ—



सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है—



नेन्स्ट समीकरण आरोपित करने पर—

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{a}_{\text{Zn}^{+2}}] [\text{a}_{\text{Cu}}]}{[\text{a}_{\text{Zn}}] [\text{a}_{\text{Cu}^{+2}}]}$$

परन्तु शुद्ध द्रव या ठोस पदार्थ की सक्रियता सदैव इकाई के तुल्य होती है। अतः $[\text{a}_{\text{Cu}}] = [\text{a}_{\text{Zn}}] = 1$

$$\text{अर्थात् } E = E^{\circ} - 0.02955 \text{ V} \log \frac{[\text{a}_{\text{Zn}^{+2}}]}{[\text{a}_{\text{Cu}^{+2}}]}$$

स्पष्ट है कि सेल विभव केवल Zn^{+2} एवं Cu^{+2} आयनों की सान्द्रताओं पर निर्भर करता है।

बैटरियॉ या सेल (Batteries):—

विद्युत स्रोत के रूप में हम विद्युत सेल या बैटरियॉ को उपयोग में लेते हैं जो मूलरूप में गैल्वेनी सेल होते हैं अथवा सान्द्रता सेल होते हैं। इन सेलों में रेडॉक्स अभिक्रियाये होती हैं जो रासायनिक ऊर्जा उत्पन्न करती है और इसी ऊर्जा में रूपान्तरित की जाती है। बैटरी शब्द का प्रयोग सामान्यतः श्रेणी क्रम में दो या अधिक गैल्वेनी सेलों को जोड़कर बनाये गये विद्युत स्रोत के लिए होता है। एक उपयोगी बैटरी में निम्न गुण होने चाहिए—

1. ये हल्की एवं सुसंबद्ध (Compact) होनी चाहिए।
2. ये लम्बे समय तक स्थिर वोल्टता उत्पन्न करती हो।

बैटरियॉ मुख्यतः दो प्रकार की होती है—प्राथमिक एवं द्वितीयक बैटरियॉ।

प्राथमिक सेल या बैटरी :—

इन सेलों में बाहरी वैद्युत स्रोत से सेल अभिक्रियाओं

को उत्क्रमित नहीं किया जा सकता। अर्थात् इन बैटरियॉ में सेल अभिक्रिया केवल एक ही बार होती है और निर्धारित समय तक उपयोग लेने पर निष्क्रिय हो जाती है एवं पुनः उपयोग में नहीं ला जा सकती है। इसका सबसे सरल उदाहरण शुष्क बैटरियॉ है जो पुनः चार्ज नहीं की जा सकती। इन सेलों को सर्वप्रथम जी. लैकलाशें ने 1868 में विकसित किया था अतः इन्हें लैकलाशें सेल भी कहा जाता है।

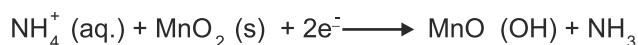
निम्न चित्र में एक शुष्क या लैकलाशें सेल को निरूपित किया गया है। इस सेल में जिंक का एक पात्र होता है जो ऐनोड़ का कार्य करता है तथा कार्बन (ग्रेफाइट) एक छड़ कैथोड़ का कार्य करती है जिसके चारों ओर मैग्नीज माइक्साइड एवं कार्बन चूर्ण भरा होता है। दोनों इलेक्ट्रॉडों के मध्य क्षेत्र में अमोनियम क्लोराइड (NH_4Cl) एवं जिंक क्लोराइड (ZnCl_2) का नम पेस्ट भरा रहता है।

जैसे ही सेल कार्य करने लगता है जिंक धातु इलेक्ट्रॉन त्याग करती है और Zn^{+2} आयनों के रूप में घुलने लगती है। ये मुक्त इलेक्ट्रॉन बाहरी परिपथ द्वारा कैथोड़ पर पहुँचते हैं और NH_4^+ आयनों को अपघट्य से विसर्जित कर देते हैं। इलेक्ट्रॉड अभिक्रियायें निम्न प्रकार होती हैं—

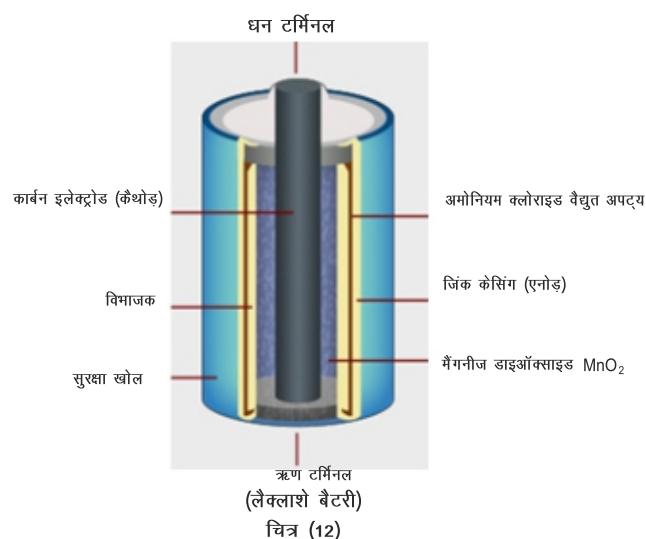
ऐनोड़ —



कैथोड़ —



सम्पूर्ण अभि. —



कैथोड अभिक्रिया में मैंगनीज + 4 से + 3 ऑक्सीकरण अवस्था में अपचयित हो जाता है जबकि उत्पन्न अमोनिया Zn के साथ संकुल आयन $[Zn(NH_3)_{4+2}]$ बना लेती है। इस सेल का विभव 1.2 से 1.5V तक होता है।

इसी श्रेणी के अन्य सेल मर्करी सेल होते हैं जो कम वोल्टता से संचालित उपकरणों जैसे घड़िया, श्रवण यंत्र, केल्कूलेटर आदि में उपयोगी होते हैं। चित्र (नीचे) के अनुसार इसमें जिंक-मर्करी अमलगम ऐनोड का एवं HgO व कार्बन कज्जल का पेस्ट कैथोड का कार्य करता है। KOH एवं ZnO का पेस्ट वैद्युत अपघट्य होता है। इस सेल अभिक्रियायें निम्न प्रकार सम्पन्न होती हैं।

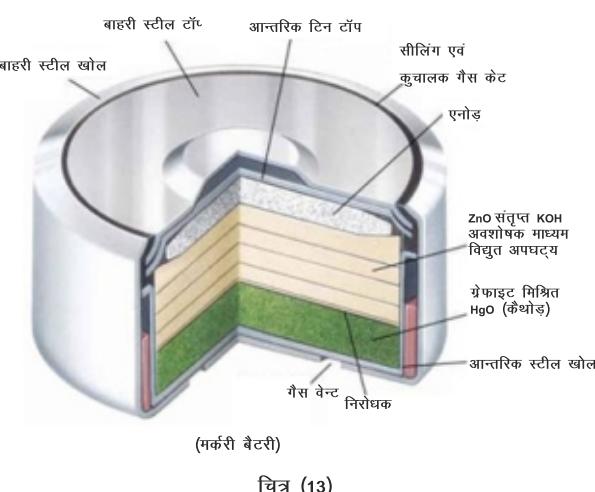
ऐनोड —



कैथोड —



सम्पूर्ण अभि. —



सेल विभव लगभग 1.35 V होता है जो सम्पूर्ण उपयोग अवधि में स्थिर बना रहता है क्योंकि सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया में कोई भी ऐसा आयन उत्पन्न नहीं हो रहा है जिसकी विलयन में सान्द्रता परिवर्तन से सेल की कार्य अवधि पर कोई प्रभाव उत्पन्न हो।

द्वितीयक सेल या बेटरियां :—

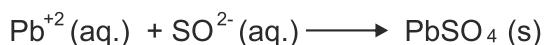
इस प्रकार के सेलों की यह विशेषता होती है कि इन्हें उपयोग में लेने के पश्चात् बाह्य विद्युत स्रोत से पुनः चार्ज किया जाता है। एक अच्छे द्वितीयक सेल को अनेक बार चार्ज एवं डिस्चार्ज किया जा सकता है। इन्हें संचायक सेल भी कहा जाता है। लेड संचायक सेल इस श्रेणी का सर्वाधिक प्रयुक्त किया जाने वाला सेल है। इनका उपयोग मोटर वाहनों, इनर्वर्टरों इत्यादि में मुख्य रूप से किया जाता है। केडमियम सेल भी इसी प्रकार के सेल होते हैं।

लेड संचायक बेटरी (Lead Storage Battery) —

ये सर्वाधिक उपयोग में ली जाने वाली बेटरियाँ हैं जहाँ प्रत्येक बेटरी में अनेक वोल्टीय सेल श्रेणी क्रम में जुड़े होते हैं। तीन से छः सेलों से बनी बेटरियाँ क्रमशः 6 से 12 वोल्ट विद्युत प्रदान करती हैं। चित्रानुसार ऐनोड लेड से बना एक ग्रिड है और कैथोड PbO_2 से बना एक ग्रिड होता है। यहाँ 38 प्रतिशत सल्फूरिक अम्ल का जलीय विलयन विद्युत अपघट्य का कार्य करता है। लेड प्लेटों को कुछ समय रखा जाता है उन पर लेड सल्फेट जमने लगता है।

ऐनोड पर लेड Pb^{+2} में ऑक्सीकृत होने लगता है और अघुलनशील $PbSO_4$ बनता है। कैथोड पर PbO_2 का Pb^{+2} आयनों में अपचयन होता है और यहाँ भी $PbSO_4$ बनता है।

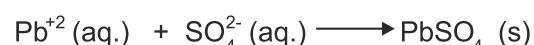
सीसा संचालक सेल में निम्न सेल अभिक्रियायें होती हैं ऐनोड अभिक्रिया—



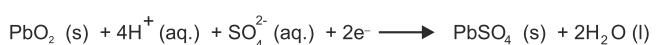
सम्पूर्ण ऐनोड अभिक्रिया निम्न प्रकार है



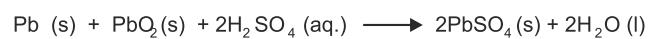
कैथोड अभिक्रिया : यहाँ PbO_2 का अपचयन होता है



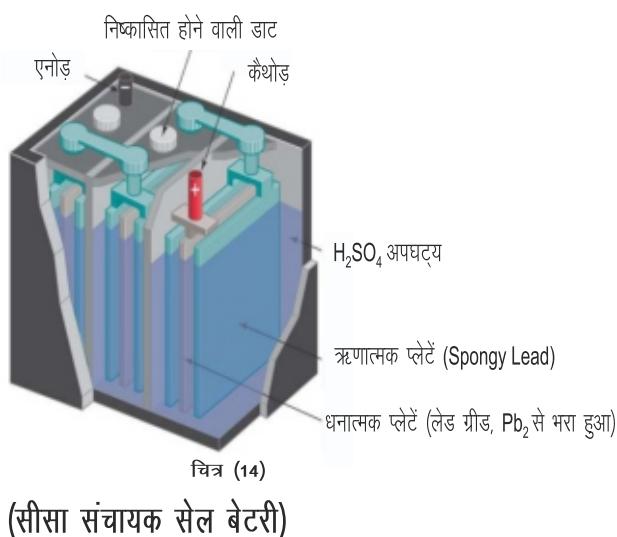
सम्पूर्ण कैथोड अभिक्रिया निम्न प्रकार है



इस प्रकार सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है



सेल आरेख निम्न प्रकार होगा—



(सीसा संचायक सेल बैटरी)

सेल अभिक्रिया से स्पष्ट है कि जब सेल कार्य करता है तो प्रत्येक इलेक्ट्रॉड पर PbSO_4 बनता है तथा H_2SO_4 नष्ट होता है। इससे धीरे-धीरे H_2SO_4 का घनत्व 1.30 gm^{-1} उससे कम होने लगता है और इसे पुनः चार्ज किये जाने की आवश्यकता होती है।

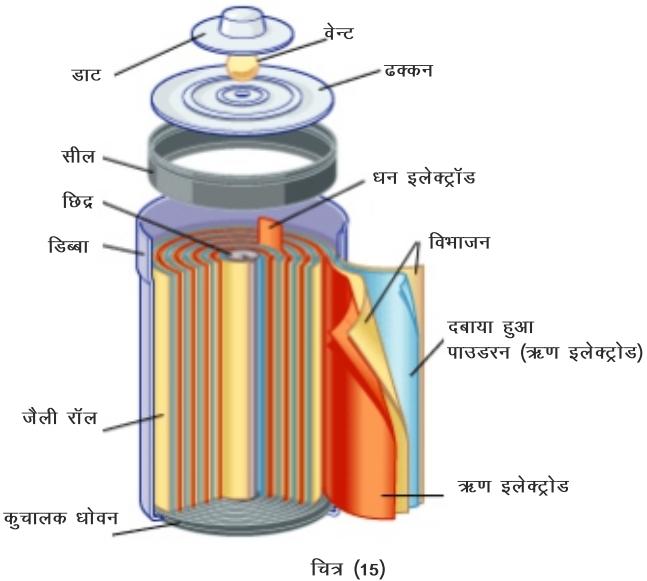
उचित विभव की विद्युत धारा विपरीत दिशा में प्रवाहित कर इसे पुनः चार्ज किया जा सकता है जिसमें एनोड पर पुनः लेड जमा हो जाता है और कैथोड पर PbO_2 जमा होता है अपघट्य H_2SO_4 का घनत्व भी पुनः बढ़ जाता है। चार्ज करते समय निम्न सेल अभिक्रिया होती है।



स्पष्ट है कि चार्जिंग के दौरान यह विद्युत अपघटनी सेल बन जाता है।

केडमियम निकैल संचालक सेल (Cadmium Nickel Storage Cell) —

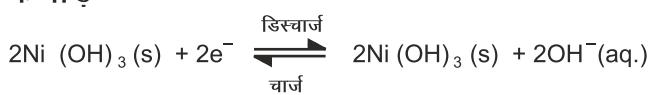
यह दूसरा महत्वपूर्ण संचालक सेल है जो निम्न चित्र में प्रदर्शित है। इस सेल की कार्य अवधि सीसा संचालक सेल से अधिक है परन्तु इसकी निर्माण लागत अधिक है। इसमें केडमियम एनोड होता है तथा NiO_2 युक्त धातु ग्रिड कैथोड का कार्य करता है। इसमें KOH विद्युत अपघट्य प्रयुक्त किया जाता है। इसमें डिस्चार्ज एवं चार्ज होने के दौरान इलेक्ट्रोड एवं सेल अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार होती हैं—



ऐनोड —



कैथोड —



सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार सम्पन्न होती है—



इसमें 1.4V विभव प्राप्त होता है जो लम्बे समय तक प्राप्त होता है।

ईंधन सेल (Fuel Cell)-

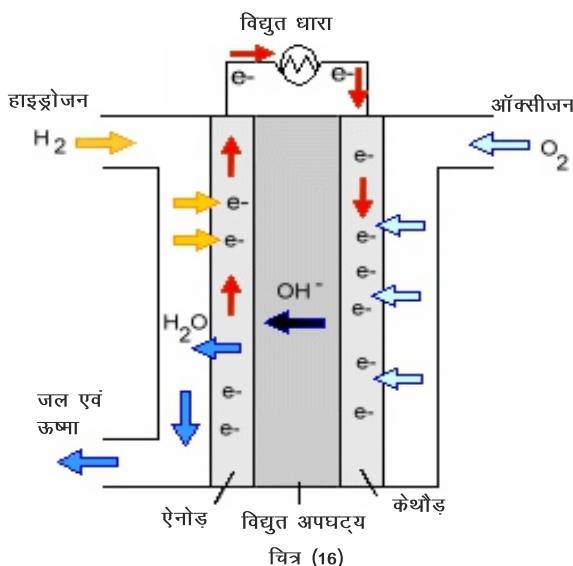
ऊष्मीय संयंत्रों से विद्युत उत्पादन किया जाता है जिनमें जीवाश्मी ईंधनों (कोयला, प्राकृतिक गैसें यो तेलों) की दहन ऊष्मा (रासायनिक ऊर्जा) का उपयोग जल को उच्च दाब की वाष्प में परिवर्तित किया जाता है। इस जलवाष्प से टरबाइन को चलाकर विद्युत उत्पादन किया जाता है। ऊष्मीय संयंत्र वातावरण प्रदूषण फैलाने के अग्रणी स्त्रोत है अतः इनका उपयोग धीरे-धीरे कम होने लगा है। हम जानते हैं कि गैल्वैनी सेल रासायनिक ऊर्जा को सीधे ही विद्युत ऊर्जा में रूपान्तरित कर देते हैं और इन सेलों की दक्षता भी अधिक होती है। आजकल ऐसे गैल्वैनी सेलों का भी निर्माण होने लगा है जहाँ इलेक्ट्रोड क्षेत्र में उचित अभिकर्मक लगातार उपलब्ध कराये जा

सकते हैं और अवांछित पदार्थों को क्षेत्र से लगातार निष्कासित भी किया जा सकता है। इससे इन सेलों की स्थिरता एवं कार्य कुशलता बढ़ जाती है।

ऐसे गैल्वैनी सेलों को जिनमें हाइड्रोजन, मेथेन एवं मेथेनॉल आदि जैसे ईधनों की दहन ऊर्जा को सीधे ही विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है, ईधन सेल कहते हैं। सर्वाधित सफल ईधन सेल में हाइड्रोजन एवं ऑक्सीजन के संयोग से जल बनने की अभिक्रिया का उपयोग किया गया है निम्न चित्र में प्रदर्शित है। अलोलों अन्तरिक्ष कार्यक्रम में विद्युत ऊर्जा प्रदान करने के लिए इस सेल को उपयोग में लिया गया था। इस अभिक्रिया में प्राप्त जलवाष्प को संधनित कर उसका उपयोग अन्तरिक्ष यात्रियों के लिए पेयजल के रूप में किया गया था।

इस सेल में H_2 एवं O_2 गैसों के बुलबुलों को सरन्ध कार्बन इलेक्ट्रॉडों के माध्यम से सान्द्र $NaOH$ विलयन में प्रवाहित किया जाता है। इलेक्ट्रॉडों पर अभिक्रिया की दर को बढ़ाने के लिए सूक्ष्म विभाजित Pt या Pd धातु उत्प्रेरकों को इलेक्ट्रॉडों में समावेशित किया जाता है। इलैक्ट्रोड अभिक्रियाएं नीचे दी गई हैं—

क्षारीय ईधन सेल



कथौड़—



एनोड—



समग्र अभिक्रिया —



जब तक अभिकारकों की आपूर्ति होती रहती है, सेल लगातार कार्य करती रहती है। ईधन सेल की दक्षता 70 प्रतिशत होती है जबकि ऊर्जीय संयंत्रों की दक्षता 40 प्रतिशत होती है। ईधन सेलों की दक्षता को बढ़ाने के लिए नए इलैक्ट्रॉड पदार्थ, उन्नत उत्प्रेरक तथा वैद्युत अपघट्यों के विकास में बहुत अधिक उन्नति हुई है। इनका उपयोग वाहनों में प्रयोग के तौर पर किया गया है। ईधन सेल प्रदूषण मुक्त होते हैं एवं भविष्य में इनके महत्व को देखते हुए अनेक प्रकार के ईधन सेलों को निर्मित कर उनका परीक्षण किया गया है।

संक्षारण (Corrosion)-

धातु की सतह को धातु ऑक्साइड या अन्य लवण धीरे-धीरे ढक लेते हैं, जिसे संक्षारण कहते हैं। लोहे में जंग लगना, चांदी का बदरंग होना, कॉपर एवं पीतल पर हरे रंग का लेप होना, इत्यादि संक्षारण के उदाहरण हैं। यह मकानों, पुलों, जहाजों, वाहनों एवं धातुओं से निर्मित और विशेषतः लोहे से बनी वस्तुओं को संक्षारण अत्यधिक क्षति पहुंचाता है। संक्षारण के कारण हमें प्रतिवर्ष करोड़ों रुपयों की हानि होती है।

संक्षारण में धातु ऑक्साइड को इलेक्ट्रॉन देकर ऑक्सीकृत हो जाती है एवं उसका ऑक्साइड बन जाता है। लोहे का संक्षारण (सामान्यतः जिसे जंग लगना कहते हैं) जल एवं वायु की उपस्थिति में होता है। संक्षारण का रसायन बहुत जटिल है परन्तु इसे मुख्यतः वैद्युत रासायनिक परिघटना माना जा सकता है। लोहे से बनी किसी वस्तु के किसी विशेष स्थल पर जब ऑक्सीकरण होता है तो वह स्थान एनोड का कार्य करता है। (चित्र) तथा इसे हम निम्न लिखित अभिक्रिया से व्यक्त कर सकते हैं—



$$E^- (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}$$

ऐनोड स्थल पर मुक्त इलेक्ट्रॉन, धातु के माध्यम से संचालन कर धातु के दूसरे स्थल पर पहुंचते हैं तथा वहाँ H^+ आयन की उपस्थिति में ऑक्सीजन का अपचयन करते हैं। ऐसा माना जाता है कि H^+ आयन CO_2 के जल में घुलने से बने H_2CO_3 से प्राप्त होते हैं। इसी प्रकार हाइड्रोजन आयन वायुमण्डल में उपस्थित अन्य अम्लीय ऑक्साइडों के जल में घुलने से भी प्राप्त हो सकते हैं। इस कारण यह स्थल निम्नलिखित अभिक्रिया के कारण कैथोड की तरह व्यवहार करता है—

कैथोड—



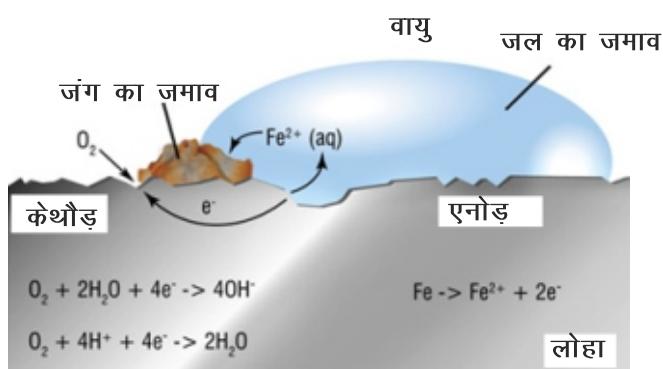
समग्र अभिक्रिया —





(जंग से खराब लोहे के सामान)

चित्र (17)



(जंग की क्रियाविधि)

चित्र (18)

इसके बाद वायुमण्डल में उपस्थित ऑक्सीजन Fe^{+2} आयनों को और भी ऑक्सीकृत कर Fe^{+3} में परिवर्तित कर देती है। ये ही Fe^{+3} आयन जलयोजित फेरिक ऑक्साइड ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) बनाकर जंग के रूप में दिखाई देते हैं तथा इसी के साथ H^+ आयन पन्नः उत्पन्न हो जाते हैं।

रोकथाम के उपाय –

संक्षारक एक बड़ी समस्या है अतः इसकी रोकथाम आवश्यक है जिससे एक ओर धन की बचत होती है साथ ही संक्षारण अनेक बार दुर्घटनाओं का कारण बन जाता है। संक्षारण रोकथाम के कुछ मुख्य उपाय निम्न प्रकार हैं— 1. संक्षारण की रोकथाम की सबसे उत्तम विधि ये है कि धातु को वायुमण्डल के सीधे सम्पर्क से बचाया जाये। 2. यह सम्पर्क उद्यित रसायनों जेसे ऑयल, पेन्ट इत्यादि का लेपन कर रोका जा सकता है। 3. इसी प्रकार एक अन्य सरल विधि वैद्युत लेपन है जिसमें धातु की सतह पर Sn, Zn इत्यादि की वैद्युत अपघटनी विधियों से परत चढ़ा दी जाती है। ये परते स्वयं उत्सर्ग ऑक्सीकरण द्वारा स्वयं का संक्षारण कर लेती है और हमारी धातु सतह संक्षारण रहती है।

आंकिक प्रश्न

1. 0.001M KCl विलयन युक्त चालकता सेल का प्रतिरोध 298 K पर 1500 ओम है। सेल स्थिरांक का निर्धारण कीजिये यदि 298 K पर 0.001M KCl विलयन की चालकता (विशिष्ट चालकत्व) का मान $0.146 \times 10^{-3} \text{S cm}^{-1}$ हो।

ଛଳ -

$$\text{सेल स्थिरांक} = \frac{\text{चालकता (विशिष्ट चालकत्व), } K}{\text{चालकता (चालकत्व), } L}$$

चालकता (या विशिष्ट चालकत्व), $K = 0.146 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
 प्रतिरोध, $R = 1500$ ओम

$$\Rightarrow \text{सेल रिस्थरांक} = 0.146 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm} \times 1500 \text{ ohm} \\ = 0.219 \text{ cm}^{-1}$$

2. 298K पर 0.20 M KCl विलयन की विशिष्ट चालकत्व 0.0248 S cm⁻¹ है तो मोलर चालकता की गणना कीजिये।

हल -

$$\text{तुल्यांकी चालकता } \lambda_m = \frac{k \times 1000}{C}$$

$$\kappa = 0.0248 \text{ S cm}^{-1}, c = 0.20 \text{ M}$$

$$\text{अतः } \lambda_m = \frac{0.0248 \times 1000}{0.20}$$

$$\Rightarrow \lambda_m = 124.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

3. $1M \text{ H}_2\text{SO}_4$ विलयन की विशिष्ट चालकत्व 26×10^{-2} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ हो तो तुल्यांकि चालकत्व की गणना कीजिये जबकि विलयन का प्रतिरोध 31.6 ohm हो।

हल -

$$\text{तल्यांकी चालकता } \lambda = 26 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1}$$

विलयन का प्रतिरोध = 31.6 ohm

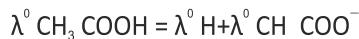
सान्दर्भता $(1M H_2SO_4)$ = 98 g/litre

$$\text{तुल्यांकि चालकता } \lambda m = \frac{\text{वि.चा.} \times 1000}{c}$$

$$\lambda_e = \frac{26 \times 10^{-2} \times 1000}{2} = 130 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$$

4. CH_3COONa , HCl एवं NaCl की 298K पर अनन्त तनुता पर मोलर चालकत्व के मान क्रमशः 91.0, 425.4 एवं 126. 4 $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ हो तो CH_3COOH की अनन्त तनुता पर मोलर चालकत्व ज्ञात कीजिये।

हल —



$$\begin{aligned}\text{अतः } \lambda^0 \text{CH}_3\text{COOH} &= \lambda^0 \text{CH}_3\text{COO Na} + \lambda^0 \text{HCl} - \lambda^0 \text{NaCl} \\ &= \lambda^0 \text{CH}_3\text{COO}^- + \lambda^0 \text{Na}^+ + \lambda^0 \text{H}^+ + \\ &\quad \lambda^0 \text{Cl}^- - \lambda^0 \text{Na}^+ - \lambda^0 \text{Cl}^- \\ &= \lambda^0 \text{H}^+ + \lambda^0 \text{CH}_3\text{COO}^-\end{aligned}$$

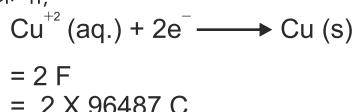
अर्थात् $\lambda^0 \text{CH}_3\text{COOH} = 91.0 + 425.4 - 126.4$
 $= 390.5 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

5. CuSO_4 के विलयन को 1.5 ऐम्पियर की धारा से 10 मिनट तक वैद्यता अपघटन किया गया है। कैथोड पर निपेक्षित कॉपर का द्रव्यमान क्या होगा? ($F=96487\text{C}$)

हल —

$$\text{समय } t = 10 \times 60 = 600 \text{ Sec.}$$

$$\begin{aligned}\text{आवेश} &= \text{धारा} \times \text{समय} = 1.5 \text{ A} \times 600 \text{ Sec} = 900 \text{ C} \\ \text{अभिक्रिया,} &\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\text{अतः } 900 \text{ C} \text{ आवेश द्वारा निक्षेपित कॉपर की मात्रा} &= \\ &\frac{63 \text{ g mol}^{-1} \times 900 \text{ C}}{2 \times 96487 \text{ C mol}^{-1}} \\ &= 0.2938 \text{ g}\end{aligned}$$

6. 0.1 Mol L^{-1} KCl विलयन से भरे हुए चालकता सेल का प्रतिरोध 100 ohm है। यदि सेल का प्रतिरोध 0.02 $\text{mol}^{-1} \text{L}$ KCl विलयन भरने पर 520 ohm हो तो 0.02 $\text{mol}^{-1} \text{L}$ KCl विलयन की मोलर चालकत्व परिकलित कीजिए। यदि 0.1 mol L^{-1} KCl विलयन की विशिष्ट चालकत्व (चालकता) 1.29 Sm^{-1} है।

हल —

सेल स्थिरांक का निर्धारण निम्न सम्बन्ध से किया जा सकता है।

$$\begin{aligned}\text{सेल स्थिरांक (X)} &= \text{चालकता} \times \text{प्रतिरोध} \\ &= 1.29 \text{ Sm}^{-1} \times 100 \text{ ohm} \\ &= 1.29 \text{ m}^{-1} = 129 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{अब } 0.02 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl विलयन की चालकता} &= \text{सेल स्थिरांक / प्रतिरोध} \\ \Rightarrow \frac{X}{R} &= \frac{129 \text{ m}^{-1}}{520 \text{ ohm}} \\ &= 0.248 \text{ Sm}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{सान्द्रता} &= 0.02 \text{ mol L}^{-1} = 1000 \times 0.02 \text{ mol m}^{-3} = 20 \text{ mol m}^{-3} \\ \text{मोलर चालकता } \lambda_m &= \frac{\text{चालकता (K)}}{\text{सान्द्रता (C)}} = \frac{248 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}}{20 \text{ mol m}^{-3}} \\ &= 124 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{विकल्प : चालकता (k)} &= \frac{1.29 \text{ cm}^{-1}}{520 \text{ ohm}} = 0.248 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1} \\ \text{तथा } \lambda_m &= K \times 1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1} \text{ molarity}^{-1} \\ &= \frac{0.248 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1} \times 1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}}{0.02 \text{ mol L}^{-1}} \\ &= 124 \text{ S.cm}^2 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

7. 0.1 M एवं 0.00 LM अमोनियम हाइड्रॉक्साइड के मोलर चालकत्व क्रमशः 3.6 एवं 34.0 S cm mol^{-1} हैं। वियोजन की मात्राएँ परिकलित कीजिए। यदि NH_4OH की अनन्त तनुता पर मोलर चालकत्व 271. $\text{Lohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ हो।

हल —

हम जानते हैं कि दुर्बल अपघट्यों के लिए वियोजन की मात्रा $\propto = \frac{\lambda_c}{\lambda^0}$ जहाँ λ_c सान्द्रता C पर मोलर चालकत्व λ^0 अनन्त तनुता पर मोलर चालकत्व है।

$$(i) \text{ सान्द्रता } C = 0.1 \text{ M}, \lambda_c = 3.6,$$

$$\lambda^0 = 271.1$$

$$\text{अतः } \propto = \frac{3.6}{271.1} = 0.125$$

अर्थात् 12.5 % वियोजन होगा।

$$(ii) \text{ सान्द्रता } C = 0.001 \text{ M}, \lambda_c = 34.0$$

$$\lambda^0 = 271.1$$

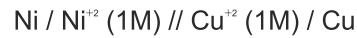
$$\text{अतः } \propto = \frac{34.0}{271.1} = 0.013$$

अर्थात् 1.3 % वियोजन होगा।

8. Ni^{+2}/Ni इलेक्ट्रॉड का मानक अपचयन इलेक्ट्रॉड विभव ज्ञात कीजिए जबकि सेल $\text{Ni}|\text{Ni}^{+2}(1\text{M}) \parallel \text{Cu}^{+2}(1\text{M})|\text{Cu}$ का सेल विभव 0.59 V है तथा Cu^{+2}/Cu का अर्द्धसेल विभव 0.34 V है।

हल —

सेल आरेख निम्न प्रकार है—



सेल का सेल विभव (e.m.f.)

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_R^{\circ} - E_I^{\circ}$$

$$= E^{\circ}(\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Ni}^{+2} / \text{Ni})$$

अतः $0.59 = 0.34 - E^{\circ}(\text{Ni}^{+2} / \text{Ni})$

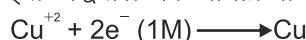
$\Rightarrow E^{\circ} \text{ Ni}^{+2} / \text{Ni}$ मानक अपचयन इलेक्ट्रोड विभव)

$$= 0.34 - 0.59 = - 0.25 \text{ V है}$$

9. यदि कॉपर इलेक्ट्रोड का मानक इलेक्ट्रोड विभव $+0.34 \text{ V}$ है तो 0.1 M कॉपर आयन युक्त विलयन के कॉपर इलेक्ट्रोड का विभव (emf) ज्ञात कीजिए। ($\log 10 = 1$)

हल —

इस अद्वसेल की अभिक्रिया निम्न प्रकार होगी—



$$\text{नेन्स्ट समीकरण से— } E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{+2}]}$$

$$\text{जब } [\text{Cu}^{+2}] = 0.1 \text{ M है तो } E = 0.34 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.1}$$

$$\Rightarrow E = 0.34 - \frac{0.059}{2} \times 1 = 0.31 \text{ V } (\therefore \log 10 = 1)$$

अभ्यास प्रश्न

बहुविकल्पीय प्रश्न

1. निम्न में से कोन चालक नहीं है?
 - (a) Cu-धातु
 - (b) NaCl (aq.)
 - (c) NaCl (पिघला)
 - (d) NaCl (s)
2. यदि किसी सेल में चालकत्व एवं चालकता तुल्य है तो सेल स्थिरांक होगा—
 - (a) 1
 - (b) 0
 - (c) 10
 - (d) 1000
3. सेल स्थिरांक की इकाई है—
 - (a) $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
 - (b) cm
 - (c) $\text{ohm}^{-1} \text{cm}$
 - (d) cm^{-1}
4. चालकता (विशिष्ट चालकत्व) की इकाई है—
 - (a) ohm^{-1}
 - (b) $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
 - (c) $\text{ohm}^{-2} \text{cm}^2 \text{equiv}^{-1}$
 - (d) $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2$
5. यदि सेल में रेडॉक्स अभिक्रिया सम्पन्न हो रही है तो सेल का वैद्युत वाहक बल (e.m.f.) होगा—
 - (a) धनात्मक
 - (b)ऋणात्मक
 - (c) शून्य
 - (d) एक

6. वैद्युत रासायनिक श्रेणी के आधार पर बताइये कि जिंक एवं कॉपर से निर्मित सेल के लिए निम्न में से कौनसा कथन सत्य होगा?

- (a) जिंक कथौड़ एवं कॉपर एनोड का कार्य करेंगे।
- (b) जिंक एनोड एवं कॉपर कथौड़ का कार्य करेंगे।
- (c) इलेक्ट्रानों का प्रवाह कॉपर से जिंक की ओर होता है।
- (d) कॉपर इलेक्ट्रोड धुलने लगता है और जिंक इलेक्ट्रोड पर जिंक निष्केपित होता है।

7. एक मोल H_2O के O_2 में ऑक्सीकृत होने के लिए कितने कूलाम्ब आवेश की आवश्यकता होगी।

- (a) $1.93 \times 10^5 \text{ C}$
- (b) $9.65 \times 10^4 \text{ C}$
- (c) $6.023 \times 10^{23} \text{ C}$
- (d) $4.825 \times 10^4 \text{ C}$

8. लोहे की सीट पर वैद्युत लेपन में किसकी परत चढ़ाई जाती है—

- (a) C
- (b) Cu
- (c) Zn
- (d) Ni

9. जंग लगना निम्न में से किनका मिश्रण होता है—

- (a) FeO एवं Fe(OH)_3
- (b) FeO एवं Fe(OH)_2
- (c) Fe_2O_3 एवं Fe(OH)_3
- (d) Fe_3O_4 एवं Fe(OH)_3

10. जब सीसा संचायक सेल विसर्जित (Discharge) होता है तो—

- (a) SO_2 उत्पन्न होती है
- (b) PbSO_4 नष्ट होता है
- (c) लेड बनता है
- (d) H_2SO_4 नष्ट होता है

उत्तर — 1 (d), 2 (a), 3 (d), 4 (b), 5 (a), 6 (b), 7 (b), 8 (c), 9 (c), 10 (d)

अतिलघु उत्तरात्मक —

1. क्या आप एक जिंक के पात्र में कॉपर सल्पेट का विलयन रख सकते हैं?
2. मानक इलैक्ट्रोड विभव की तालिका का निरीक्षण कर तीन ऐसे पदार्थ बताइए जो अनुकूल परिस्थितियों में फेरस आयनों को ऑक्सीकृत कर सकते हैं।
3. किसी विलयन की चालकत्व तनुता के साथ क्यों घटती है?
4. उन धातुओं की एक सूची बनाइए जिनका वैद्युत अपघटनी निष्कर्षण होता है।
5. हाइड्रोजन को छोड़कर ईंधन सेलों में प्रयुक्तिये जा सकने वाले दो अन्य पदार्थ सुझाइए।
6. निम्नलिखित धातुओं को उस क्रम में व्यवस्थित कीजिए, जिसमें वे एक दूसरे को उनके लवणों के विलयनों में से प्रतिस्थापित करती हैं— Al, Cu, Fe, Mg. एवं Zn.

लघुउत्तरात्मक –

- निकाय Mg^{2+} | Mg का मानक इलैक्ट्रोड विभव आप किस प्रकार ज्ञात करेंगे?
 - $pH=10$ के विलयन के संपर्क वाले हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड के विभव का परिकलन कीजिए।
 - एक सेल के emf का परिकलन कीजिए, जिनमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है, दिया गया है $E_{\text{सेल}}^{-1} = 1.05V$
- $Ni(s) + 2Ag^+ (0.002M) \longrightarrow Ni^{2+} (0.160M) + 2Ag(s)$
- एक सेल जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है—
 $2Fe^{3+} (aq) + 2I^- (aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$
 का $298K$ ताप पर $E_{\text{सेल}}^0 = 0.236V$ है। सेल अभिक्रिया की मानक गिब्ज ऊर्जा एवं साम्य स्थिरांक का परिकलन कीजिए।
 - जल का λ_m^0 ज्ञात करने का तरीका बताइये।
 - 0.025 Mol L^{-1} मेथेनॉइक अम्ल की चालकता $46.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ है। इसकी वियोजन मात्रा का परिकलन कीजिए। दिया गया है कि $\lambda^0(H^+) = 349.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ एवं $\lambda^0(HCOO^-) = 54.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
 - उन धातुओं की एक सूची बनाइए जिनका वैद्युत अपघटनी निष्कर्षण होता है।
 - निम्नलिखित अभिक्रिया में $Cr_2O_7^{2-}$ आयनों के एक मोल के अपचयन के लिए कूलॉम में विद्युत की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी?



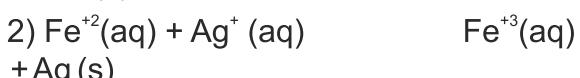
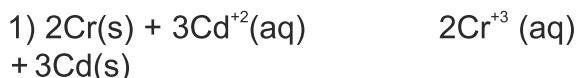
- चार्जिंग के दौरान प्रयुक्त पदार्थों का विशेष उल्लेख करते हुए लेड संचायक सेल की चार्जिंग क्रियाविधि का वर्णन रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से कीजिए।
- नीचे दिये गए मानक इलैक्ट्रोड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढ़ती हुई अपचायक क्षमता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

$$K^+/K = -2.93V, Ag^+/Ag = 0.80V$$

$$Hg^{2+}/Hg = 0.79V$$

$$Mg^{2+}/Mg = -2.37V, Cr^{3+}/Cr = -0.74V$$

- निम्नलिखित अभिक्रियाओं वाले गैल्वैनी सेल का मानक सेल-विभव परिकलित कीजिए।



दिया है।

$$E^0 Cr^{+3} / Cr = -0.74 V$$

$$E^0 Cd^{+2} / Cd = -0.40 V, E^0 Ag^+ / Ag = 0.80 V \text{ and } E^0 Fe^{+3} / Fe = 0.77 V$$

निबन्धात्मक—

- चार्जिंग के दौरान प्रयुक्त पदार्थों का विशेष उल्लेख करते हुए लेड संचायक सेल की चार्जिंग क्रियाविधि का वर्णन रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से कीजिए।
 - समझाइए कि कैसे लोहे पर जंग लगने का कारण एक वैद्युत रासायनिक सेल बनना माना जाता है।
 - उस गैल्वैनी सेल को दर्शाइए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है।
- $Zn(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$ अब बताइये।
- कौन सा इलैक्ट्रोड ऋणात्मक आवेशित है?
 - सेल में विद्युत-धारा के वाहक कौन से है?
 - प्रत्येक इलैक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रिया क्या है?