Date
Page

ch→3, वैद्युत रसायन

* वैद्युत रसायन :—

"रसायन विज्ञान का वह क्षेत्र जिसके अन्तर्गत वैद्युत तथा रासायनिक अभिक्रियाओं के पारस्परिक सँबंध का अध्ययन किया जाता है, वैद्युत रसायन कहलाता है।"

वैद्युत रसायन के अध्ययन के दो क्षेत्र हैं :—

1. विद्युत - अपघट्नी चालन।
2. विद्युत - रासायनिक सेल।

* विद्युत - चालक :—

वैसा पदार्थ जिनसे होकर विद्युत - धारा प्रवाहित होती है, चालक या विद्युत चालक कहलाती है।

चालक मुख्यतः दो वर्गों में विभाजित किये जाते हैं :—

1). धात्विक चालक या इलेक्ट्रॉनिक चालक
2.) विद्युत — अपघट्नी चालक।

* 1. धात्विक - चालक या इलेक्ट्रॉनिक चालक :—

वैसे पदार्थ जिनसे होकर विद्युतधारा बिना किसी रासायनिक परिवर्तन के प्रवाहित होती है, धात्विक चालक कहलाते हैं।

* धात्विक चालकों में विद्युत का प्रवाह इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह द्वारा होता है, इसलिए इन्हें इलेक्ट्रॉनिक चालक कहते हैं।

2. विद्युत अपघट्नी चालक :—
वैसे पदार्थ जिसमें विद्युत चालन इनकी गलित अवस्था या इनके जलीय विलयन में रासायनिक वियोजन के फलस्वरूप होता है, विद्युत - अपघट्नी चालक कहलाते हैं।

जैसे :— लवणों के जलीय विलयन, अम्ल तथा क्षारों के जलीय विलयन।

* इनमें विद्युत धारा का प्रवाह आयनों की गति के कारण होता है।

* धात्विक चालक तथा विद्युत-अपघट्नी चालक में अंतर :—

धात्विक चालन	विद्युत-अपघट्नी चालक
(1) इनसे विद्युत धारा का चालन इलेक्ट्रॉनों की गति के कारण होता है।	(1) इनसे विद्युत धारा का प्रवाह आयनों की गति के कारण होता है।
(2) कोई रासायनिक परिवर्तन प्रेक्षित नहीं होता।	(2) इनमें विद्युत-अपघट्य का वियोजन होता है, जिससे रासायनिक गुणों में परिवर्तन होता है।
(3) इस क्रिया में पदार्थ का स्थानान्तरण नहीं होता है।	(3) इसमें आयनों के रूप में पदार्थ का स्थानान्तरण होता है।
(4) इनकी चालकता सामान्यतः उच्च होती है।	(4) इनकी चालकता सामान्यतः निम्न होती है।
(5) ताप बढ़ने से धात्विक चालकता का मान कम होता है, तथा प्रतिरोध में बढ़ोत्तरी होती है।	(5) ताप बढ़ने से विद्युत अपघट्नी चालकता का मान बढ़ता है तथा प्रतिरोध में कमी होती है।

* वैद्युत अनअपघट्य :—
वैसे पदार्थ जो गलित अवस्था या जलीय विलयन में भी विद्युत धारा का चालन नहीं करते हैं, वैद्युत अनअपघट्य कहलाते हैं।

जैसे :— ऐल्कोहॉल, चीनी, यूरिया, ग्लूकोज आदि। ये पदार्थ अनायनन योग्य सहसंयोजी यौगिक होते हैं।

* ओम का नियम :—
किसी धातु चालक या विद्युत अपघट्य में बहने वाली विद्युत धारा के चालक के सिरों या विलयन में डूबे दोनों इलेक्ट्रोडों के मध्य लगाये गये विभवान्तर के समानुपाती होता है।

विभवान्तर ∝ विद्युतधारा

या, $\frac{\text{विभवान्तर}}{\text{विद्युतधारा}} = \text{स्थिरांक}$

यदि I = विद्युतधारा (एम्पियर में)
V = विभवान्तर (वोल्ट में)
R = चालक का प्रतिरोध (ओम में)

तो ओम के नियमानुसार,

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

या $$I = \frac{V}{R}$$

या, $V = IR$

इकाई :—
I एम्पियर में, V, वोल्ट में तथा R ओम में मापा जाता है, जिसे Ω से सूचित करते हैं।

* प्रतिरोध :—
किसी चालक का प्रतिरोध (R) विद्युत धारा के प्रवाह में पाया है। किसी एक समान चालक का प्रतिरोध उसकी लम्बाई (l) के सीधा समानुपाती तथा उसके अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल (a) के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

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

या, $R = \rho \frac{l}{a}$

जहाँ ρ (rho) अनुपातिकता का स्थिरांक है, जिसे विशिष्ट प्रतिरोध या प्रतिरोधकता कहते हैं।

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

~~या~~, तब $l = 1\ cm$ तथा $a = 1\ cm^2$

$\rho = R$

अतः किसी $1\ cm$ लम्बे तथा $1\ cm^2$ अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल वाले चालक द्वारा उत्पन्न किये गये प्रतिरोध को विशिष्ट प्रतिरोध (ρ) कहते हैं।

इसे $1\ cm^3$ वाले चालक द्वारा उत्पन्न प्रतिरोध भी कह सकते हैं। इसका मान चालक के पदार्थ पर निर्भर करता है।

इकाई :—

$\because P = R\frac{a}{l} = \frac{ohm - cm^2}{cm} = ohm - cm$ या, $\Omega\, cm$

* चालकता :—
प्रतिरोध के व्युत्क्रम को चालकता कहते हैं। इसे C से सूचित करते हैं।

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

चालकता $= \frac{1}{\text{प्रतिरोध}}$

इकाई :—
चालकता की इकाई $\frac{1}{ohm}$ या ohm^{-1} या Ω^{-1} या mho

या, सीमन्स (S) होती है।
$1S = 1\Omega^{-1} = 1\, ohm^{-1}$.

* विशिष्ट चालकता :—
विशिष्ट प्रतिरोध के व्युत्क्रम को विशिष्ट चालकता कहते हैं।
अर्थात् "$1\, cm^3$ पदार्थ की चालकता को विशिष्ट चालकता" कहते हैं।
इसे ग्रीक अक्षर कापा (K) द्वारा व्यक्त करते हैं।

अतः $\boxed{K = \frac{1}{P} = \frac{1}{R}\left(\frac{l}{a}\right)}$

या, $K = C \times \frac{l}{a}$ $\left(\because C = \frac{1}{R}\right)$

यदि $l = 1\ cm$ एवं $a = 1\ cm^2$ तब $k = C$

अतः "किसी विद्युत अपघट्य के $1\ cm^3$ विलयन की चालकता को विशिष्ट चालकता कहते है।

इकाई: $k = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{ohm.cm} = ohm^{-1}.cm^{-1}$

या, $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$ या, $S\ cm^{-1}$

* तुल्यांकी चालकता :—

किसी विलयन में एक ग्राम तुल्यांकी विद्युत - अपघट्य की मात्रा उपस्थित हो तो $1\ cm$ की दूरी पर स्थित दो समानान्तर इलेक्ट्रोडों के मध्य उस विलयन की चालकता को तुल्यांकी चालकता कहते है।"

इसे Λ_{eq} द्वारा सूचित करते है।

$\therefore \boxed{\Lambda_{eq} = K \cdot V}$

$$\boxed{\Lambda_{eq} = \frac{K \times 1000}{C}}$$

* मोलर चालकता :—

एक मोल विद्युत - अपघट्य वाला विलयन जो एक मीटर दूरी पर स्थित दो पर्याप्त बड़े इलेक्ट्रोडों के बीच रखा गया हो, के द्वारा प्रदत्त चालकता को मोलर चालकता कहते है।

इसे Λ_m द्वारा सूचित करते हैं।
मोलर चालकता $(\Lambda_m) = K \times V$

$$\left(\Lambda_m = \frac{K \times 1000}{C} = K \times \frac{1000}{M}\right)$$

* इकाई :- Λ_m की इकाई है :

$$ohm^{-1}\, cm^2\, mol^{-1}$$
$$= \Omega^{-1}\, cm^2\, mol^{-1}$$
$$= S\, cm^2\, mol^{-1}$$

* विशिष्ट चालकता की गणना :
सेल में० विलयन के प्रतिरोध से विशिष्ट चालकता का निर्धारण निम्न सूत्र द्वारा ज्ञात किया जाता है।

विशिष्ट चालकता, $K = \frac{1}{R} \times \frac{l}{a}$

चूँकि $K = \frac{1}{\rho}$

तथा, $\rho = R \cdot \frac{a}{l}$

$$\therefore \boxed{K = \frac{1}{R} \times \frac{l}{a} = C \times \frac{l}{a}}$$

जहाँ C सेल की चालकता, l दो इलेक्ट्रॉडों के बीच की दूरी तथा a इलेक्ट्रॉडों के अनुप्रस्थ परिच्छेद का क्षेत्रफल है।
अनुपात $\frac{l}{a}$ सेल स्थिरांक कहलाता है।

सैल स्थिरांक = $\frac{\text{इलेक्ट्रोडों के मध्य दूरी}}{\text{अनुप्रस्थ परिच्छेद का क्षेत्रफल}}$

यदि l को cm में तथा a को cm^2 में प्रदर्शित करते हैं तो सैल स्थिरांक की इकाई cm^{-1} होगी।
सैल स्थिरांक तथा विलयन का प्रतिरोध ज्ञात करके चालकता की गणना कर लेते हैं।

$$\text{विशिष्ट चालकता} = \frac{\text{सैल स्थिरांक}}{R}$$

$$\text{विशिष्ट चालकता} = \frac{}{\text{चालकता} \times \text{सैल स्थिरांक}}$$

अतः $K = \frac{G^*}{R}$ जहाँ * सैल स्थिरांक है।

* **कोलराउश नियम:** —
कोलराउश ने 1876 ई० में एक नियम प्रतिपादित किया जिसे कोलराउश का नियम कहते हैं। इसके अनुसार,
"अनन्त तनुता पर जब समस्त विद्युत-अपघट्य अणु पूर्णतया आयनित हो जाते हैं, तब विद्युत अपघट्य की मोलर चालकता का मान उसके धनायनों और ऋणायनों की अनन्त तनुता पर आयन चालकताओं के योग के बराबर होता है।

यदि λ_+^∞ तथा λ_-^∞ अनन्त तनुता पर क्रमशः धनायनों तथा ऋणायनों की मोलर चालकताएँ हैं, तब अनन्त तनुता पर विद्युत अपघट्य की मोलर चालकता ($\wedge_m^\infty$) का मान होगा।

$\Lambda_m^\infty = x\,\lambda_+^\infty + y\,\lambda_-^\infty$

जहाँ x तथा y धनायनों तथा ऋणायनों की प्रति फॉर्मूला इकाई में संख्या है।

जैसे: —

1.) NaCl के एक फॉर्मूला इकाई से एक Na^+ तथा एक Cl^- आयन प्राप्त होते है, अतः

$$\Lambda_m^\infty(NaCl) = \lambda_{Na^+}^\infty + \lambda_{Cl^-}^\infty$$

2.) $BaCl_2$ के एक फॉर्मूला इकाई से एक Ba^{2+} तथा दो Cl^- आयन प्राप्त होते है, अतः

$$\Lambda_m^\infty(BaCl_2) = \lambda_{Ba^{2+}}^\infty + 2\lambda_{Cl^-}^\infty$$

3.) Na_2SO_4 के एक फॉर्मूला इकाई से दो Na^+ एवं एक SO_4^{2-} आयन प्राप्त होते है, अतः

$$\Lambda_m^\infty(Na_2SO_4) = 2\lambda_{Na^+}^\infty + \lambda_{SO_4^{2-}}^\infty$$

इलेक्ट्रोड विभव: —

* धातु तथा इसके आयनों युक्त विलयन के बीच उत्पन्न विद्युत विभवान्तर को अर्द्ध सेल विभव या इलेक्ट्रोड विभव कहते है।

अतः इलेक्ट्रोड विभव इलेक्ट्रोड का अर्द्ध सेल में इलेक्ट्रॉन त्याग या ग्रहण करने की माप है। इलेक्ट्रोड विभव दो प्रकार का होता है।

1.) ऑक्सीकरण विभव :—
इलेक्ट्रोड के इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति या ऑक्सीकृत होने की प्रवृत्ति ऑक्सीकरण विभव कहलाती है।
अतः ऑक्सीकरण विभव इलेक्ट्रोड की इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति प्रदान करता है।
जैसे :— $M(s) \rightleftharpoons M^{n+}(aq) + ne^-$

$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

$H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + 2e^-$

2.) अपचयन विभव :—
इलेक्ट्रोड के इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति या अपचयित होने की प्रवृत्ति अपचयन विभव कहलाता है।
अतः अपचयन विभव इलेक्ट्रोड की इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति प्रदान करता है।
जैसे :-
$M^{n+}(aq) + ne^- \rightleftharpoons M(s)$
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu$
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

* ऑक्सीकरण विभव अपचयन विभव के विपरीत होता है। अतः ये आंकिक रूप से समान होते हैं परन्तु आवेश विपरीत होता है।

* Zn का अपचयन विभव -0.76 वोल्ट होता है तथा इसका ऑक्सीकरण विभव $+0.76$ होता है।

* किसी इलेक्ट्रोड का अपचयन विभव तथा ऑक्सीकरण विभव आँकिक रूप से समान होते हैं, परन्तु चिन्ह विपरीत होता है।

* आयनों का सान्द्रण बढ़ने पर अपचयन विभव बढ़ता है तथा आयनों का सान्द्रण घटने पर अपचयन विभव घटता है।

* 298K ताप पर विलयन में आयनों का सान्द्रण 1 $mol\,L^{-1}$ हो तो इलेक्ट्रोड का उपचयन विभव मानक अपचयन विभव कहलाता है तथा इसे E°_{red} के रूप में प्रदर्शित करते हैं।

* सेल :—
सेल दो प्रकार का होता है।
i) वैद्युत - अपघटनी सेल
ii) वैद्युत - रासायनिक सेल

वैद्युत - अपघटनी सेल :—
जब विद्युत - ऊर्जा द्वारा रासायनिक अभिक्रिया करायी जाती है तो इसे विद्युत - अपघटनी सेल कहते हैं।
जैसे :— गलित NaCl का विद्युत - विच्छेदन करने पर कैथोड पर सोडियम धातु जमा होता है तथा एनोड पर क्लोरीन गैस निकलती है।

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$
(गलित)

$Na^+ + e^- \xrightarrow{\text{कैथोड़ पर}} Na$

$Cl^- \xrightarrow{\text{एनोड पर}} \frac{1}{2} Cl_2 + e^-$

* वैद्युत - रासायनिक सेल :—
वैसी युक्ति जिसमें रासायनिक क्रियाओं से विद्युत ऊर्जा उत्पन्न की जाती है। वैद्युत-रासायनिक सेल कहलाती है। अतः वैद्युत रासायनिक सेल द्वारा रासायनिक ऊर्जा को वैद्युत ऊर्जा में बदलते है।
रासायनिक सेलों को गैल्वेनी सेल या वोल्टीय सेल या रेडॉक्स सेल कहते है।

* गैल्वेनी सेल :—
इसे वोल्टीय सेल भी कहते है। इस सेल का विद्युत वाहक बल (e.m.f) सेल में होने वाली अभिक्रिया की तीव्रता के समानुपाती होता है। सेल अभिक्रिया वैद्युत अपघट्य के लीक विपरीत होती है। डेनियल सेल गैल्वेनी सेल का एक उदाहरण है, इस सेल में जिंक धातु तथा जलीय $CuSO_4$ विलयन के मध्य रासायनिक क्रियाएं होती है।

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

इस सेल में एक जिंक धातु की एक छड़ को जिंक सल्फेट के विलयन के

बायें पात्र में तथा कॉपर की एक छड़ को कॉपर सल्फेट के विलयन में दायें पात्र में रखते हैं। जिंक तथा कॉपर इलेक्ट्रोडों को वोल्टमीटर से होकर संयोजन तार से जोड़ देते हैं, दोनों विलयनों को साल्ट ब्रिज से जोड़ देते हैं। साल्ट ब्रिज में कुछ विद्युत - अपघट्य जैसे KCl, KNO_3, K_2SO_4 आदि का विलयन भरा जाता है। इनमें जिलेटिन या अगर-अगर को मिश्रित कर देते हैं या इन्हें अर्द्ध ठोस पेस्ट में बदल देते हैं।

जब परिपथ में कुंजी लगाकर परिपथ को पूर्ण किया जाता है तो —

1.) बाह्य परिपथ में विद्युत धारा प्रवाहित होती है।

2.) जिंक के छड़ के भार में क्रमिक ह्रास तथा कॉपर के छड़ के भार में वृद्धि होती है।

3.) $ZnSO_4$ विलयन में Zn^{2+} आयनों का सान्द्रण बढ़ जाता है तथा $CuSO_4$ विलयन में Cu^{2+} आयनों का सान्द्रण घट जाता है।

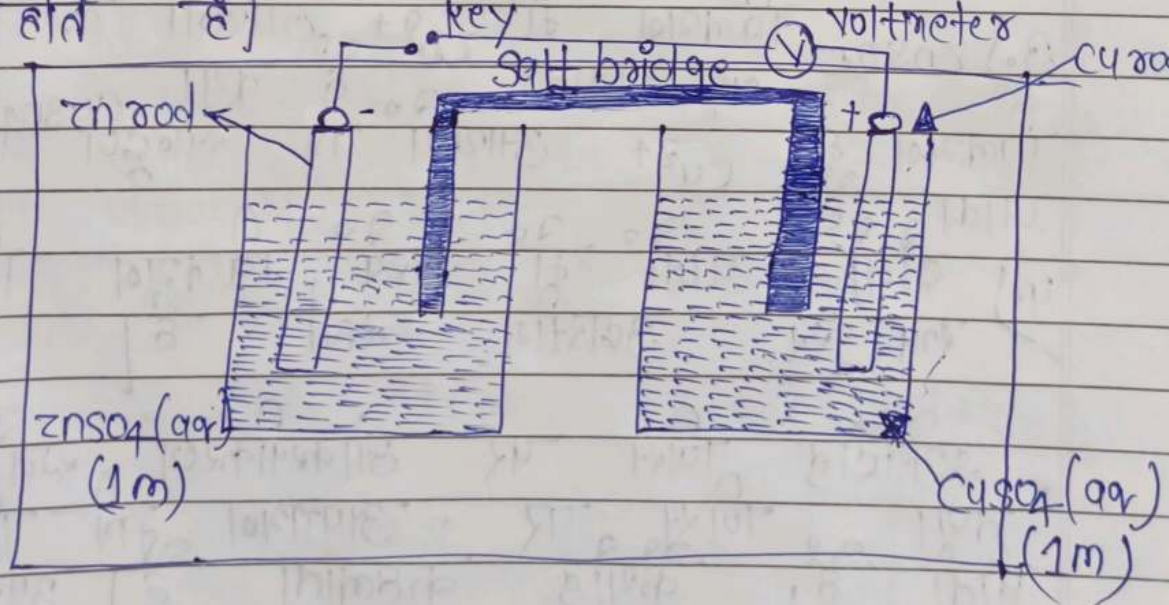
4.) दोनों पात्रों में रखे विलयन विद्युतीय रूप से उदासीन रहते हैं।

* इलेक्ट्रोड जिस पर ऑक्सीकरण होता है, एनोड तथा जिस पर अपचयन की क्रिया होती है, कैथोड कहलाता है। उपरोक्त

सैल में जिंक छड़ एनोड तथा कॉपर छड़ कैथोड है।

* एनोड पर ऑक्सीकरण की क्रिया होने के कारण यह इलेक्ट्रॉन का स्त्रोत बन जाता है तथा इस ऋण का आवेश उत्पन्न हो जाता है। इसी प्रकार कैथोड पर अपचयन की क्रिया के कारण इस पर धनावेश उत्पन्न होता है तथा
* इलेक्ट्रॉन का ग्राही बन जाता है।
अतः विद्युत रासायनिक सैल में,

* एनोड ऋणायन विन्दु के रूप में कार्य करता है तथा इस प्रकार का ऑक्सीकरण होता है।
* कैथोड धनात्मक विन्दु के रूप में कार्य करता है तथा इस पर अपचयन होता है।
* इलेक्ट्रॉन एनोड से कैथोड की ओर प्रवाहित होते है।



* साल्ट ब्रिज का कार्य :—
साल्ट ब्रिज विद्युत – रासायनिक सैल में दो महत्वपूर्ण कार्य करता है।

1) यह परिपथ को पूर्ण करके एक अर्द्ध सैल से दूसरे अर्द्ध सैल में विद्युत धारा को प्रवाहित होने देता है।

2) यह परिपथ को पूर्ण करके एक अर्द्ध सैल से दूसरे अर्द्ध सैल में आयनों को प्रवाहित होने देता है। जिसके फलस्वरूप विद्युत उदासीनता प्राप्त होती है।

* एक वैद्युत – रासायनिक सैल का प्रदर्शन :—
1) एक विद्युत – रासायनिक सैल में ऐनोड, के बार्य तथा कैथोड को कार्य प्रदर्शित करते है।

2) सैल के कैथोड को प्रदर्शित करने के लिए वैद्युत – अपघट्य या उसके धनायन को पहले एवं धातु को बाद में लिखते है।

3) दो अर्द्ध सैलों को दो उदग्र रेखाओं से पृथक किया जाता है। जो साल्ट ब्रिज को सूचित करता है।

4) सैल अभिक्रिया को निम्न प्रकार लिख सकते है।

Zn | Zn^{2+} (1m) || Cu^{2+} (1m) | Cu

Zn ऐनोड — Zn^{2+} (1m) ऐनोडीय विद्युत अपघट्य — || लवण सेतु — Cu^{2+} (1m) कैथोडीय विद्युत अपघट्य — Cu कैथोड

(ऑक्सीकरण की क्रिया होती है।) (अपचयन की क्रिया होती है।)

* ऑक्सीकरण ऐनोड पर होता है।
* अपचयन कैथोड पर होता है।
* गैल्वेनी सेल में कैथोड धनात्मक तथा ऐनोड ऋणात्मक होता है।
* बाह्य परिपथ में इलेक्ट्रॉन ऐनोड से कैथोड की ओर प्रवाहित होते है।
* रासायनिक ऊर्जा का परिवर्तन विद्युतीय ऊर्जा में होता है।

* "विद्युत रासायनिक सैल का निर्माण करने वाले दो इलेक्ट्रोडों के इलेक्ट्रोड विभव का अन्तर सैल का विद्युत वाहक बल या सैल विभव कहलाता है।"

यह सैल अभिक्रिया के लिए वाहक बल का कार्य करता है। विद्युत वाहक बल को संक्षिप्त रूप में EMF कहते हैं, जिसे वोल्ट में व्यक्त किया जाता है।

$$EMF = E_{\text{पदार्थ अपचयित}} - E_{\text{पदार्थ ऑक्सीकृत}}$$

$$= E_{(\text{दायें})} - E_{(\text{बायें})}$$

या, $$EMF = E_{\text{कैथोड}} - E_{\text{एनोड}}$$

"यदि परिपथ में नगण्य या शून्य विद्युत द्वारा प्रवाहित हो रही है। तो दो इलेक्ट्रोडों के मध्य विभवान्तर सैल का विद्युत वाहक बल (EMF) कहलाता है।

* EMF तथा सैल विभव में अंतर :—

EMF	विभवांतर
① जब परिपथ में विद्युत धारा प्रवाहित नहीं हो रही हो तो तब दो रही दो इलेक्ट्रोडों के विभव में अंतर को EMF कहलाता है।	① सैल में विद्युत धारा प्रवाहित होता हो, तब दो सैलों के विभवों में अंतर सैल विभव कहलाता है।
② सैल से प्राप्त अधिक	② सैल विभव सैल से प्राप्त अधिकतम वोल्टता से

वोल्टता EMF होती है।	हमेशा कम होता है।
③ EMF को विभवमापी से मापा जाता है।	③ सेल विभव को वोल्टमीटर की सहायता से मापते है।

* मानक इलेक्ट्रोड विभव:— 298K पर जब एक इलेक्ट्रोड को उसके आयनों के 1m सान्द्रण वाले विलयन में डुबोया जाता है तो उत्पन्न इलेक्ट्रोड विभव मानक इलेक्ट्रोड विभव कहलाता है।" इसे E° से प्रदर्शित करते है।"

$$E^\circ_{red} = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode}$$

या, $E^\circ_{cell} = E^\circ_{right} - E^\circ_{left}$

* इलेक्ट्रोड विभव का मापन:— एक एकल अर्द्ध सेल के इलेक्ट्रोड विभव का प्रायोगिक निर्धारण संभव नही है क्योंकी ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया या अपचय अर्द्ध अभिक्रिया अकेले नही हो सकती है। इसके लिए मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड या सामान्य हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड का प्रयोग करते है, जिसका इलेक्ट्रोड विभव शून्य मानते है।

* मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड :— इसमें एक छोटे प्लेटिनम के पत्तर जिस पर प्लेटिनम ब्लैक जमा रहता है, को एक Pt तार के सहारे एक नली

में फ्यूज कर दिया जाता है। Pt से विद्युत संसर्ग स्थापित करने हेतु उसमें थोड़ा पारा डाल दिया जाता है जिसमें ताम्बे का तार डुबा रहता है। एक दोहरी शीशे के नली में इस Pt के पत्तर वाली ट्यूब को फिट कर दिया जाता है। यह प्लेटिनम इलेक्ट्रोड के रूप में कार्य करती है। इसे H^+ आयनों युक्त 1M HCl विलयन में डुबाते हैं।

शुद्ध हाइड्रोजन गैस को 298K ताप एवं वायुमंडल दाब पर काँच की नली में प्रवाहित करते हैं। यह मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड हुआ।

यदि SHE ऐनोड के रूप में कार्य करता है तो ऑक्सीकरण की क्रिया निम्न प्रकार से होती है—

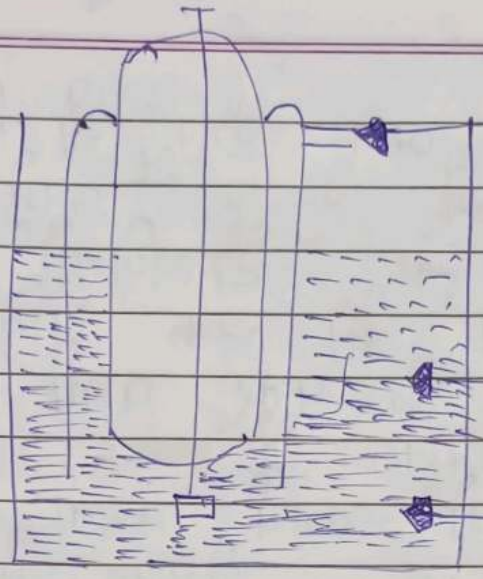
$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

यदि SHE कैथोड के रूप में कार्य करता है, तो अपचयन की क्रिया निम्न प्रकार से होती है

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

$$Pt, \frac{1}{2} H_2(g)\,(1\,atm) / H^+\,(1M)$$

या, $H^+\,(1M) / \frac{1}{2}(H_2)\,(g)\,(1\,atm), Pt$



* विद्युत रासायनिक श्रेणी :—
विभिन्न इलेक्ट्रोडों के मानक अपचयन विभव के मानों पर बढ़ते क्रम में उनको नीचे पर प्राप्त श्रेणी विद्युत रासायनिक श्रेणी या रासायनिक श्रेणी होती है।

* विभव रासायनिक की श्रेणी की विशेषताएँ :—
1. अर्द्ध सेल अभिक्रियाओं को अपचयन क्रिया के रूप में निम्नवत लिखा जाता है।

$$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$$

ऑक्सीकारक — अपचायक

2. सारणी में प्रदर्शित मानक इलेक्ट्रोड विभवों के मान मानक अपचयन इलेक्ट्रोड विभव हैं। मानक अपचयन इलेक्ट्रोड विभव (E°_{red}) के मान तथा मानक ऑक्सीकरण विभव (E°_{ox}) के मान समान परन्तु विपरीत चिह्न वाले है, अर्थात्

$E^\circ_{red} = -E^\circ_x$ तथा $+E^\circ_{ox} - E^\circ_{red}$

$E^\circ_{red} = E^\circ_{Li^+/Li} = -3.04\ V$

$E^\circ_{ox} = E^\circ_{Li/Li^+} = +3.04\ V$

3. विद्युत - रासायनिक श्रेणी में क्रमानुसार नीचे बढ़ने पर मानक अपचयन विभव बढ़ते हैं। $(- \rightarrow 0 \rightarrow +)$

4. मानक अपचयन इलेक्ट्रोड विभव का ऋणात्मक मान प्रदर्शित करता है कि यह इलेक्ट्रोड SHE के सापेक्ष एनोड के रूप में तथा धनात्मक मान प्रदर्शित करता है कि इलेक्ट्रोड SHE के सापेक्ष कैथोड के रूप में कार्य करता है।

5. जिन इलेक्ट्रोड के मानक अपचयन इलेक्ट्रोड विभव ऋणात्मक है, उन्हें हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के ऊपर रखा जाता है तथा जिनका धनात्मक है, उन्हें हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड से नीचे रखा गया है।

* नर्न्स्ट समीकरण :—

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$$

$Zn(s)$ तथा $Cu(s)$ की सान्द्रता इकाई मानते हैं तो अभिक्रिया के लिए साम्य

स्थिरांक K_c होगा।

$$K_c = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad \because [Cu] = [Zn] = 1$$

एक सामान्य अभिक्रिया के लिए,

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

सेल के लिए नर्न्स्ट समीकरण

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

साम्यावस्था पर, $\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K_c$

एवं साम्यावस्था पर E_{cell} शून्य होता है।

अतः $0 = E^\circ_{cell} - \frac{2.303RT}{nF} \log K_c$

$$E^\circ_{cell} = \frac{2.303RT}{nF} \log K_c$$

$$\log K_c = E^\circ_{cell} \times \frac{nF}{2.303RT}$$

$$= E^\circ_{cell} \times \frac{n \times 96500}{2.303 \times 8.314 \times 298} = E^\circ_{cell} \times \frac{n}{0.059}$$

$$\therefore \boxed{E^\circ_{cell} = \frac{0.059}{n} \log K_c}$$

* गिब्स मुक्त ऊर्जा :—
विद्युत कार्य या विद्युत ऊर्जा सेल के e.m.f. तथा बाह्य परिपथ में प्रवाहित कुल आवेश के गुणनफल के बराबर होता है।

$$W_{max} = nF E_{cell}$$

जहाँ n स्थानान्तरित इलेक्ट्रॉनों की संख्या
F = 1 फैराडे = 96500C
E_{cell} = सेल का emf

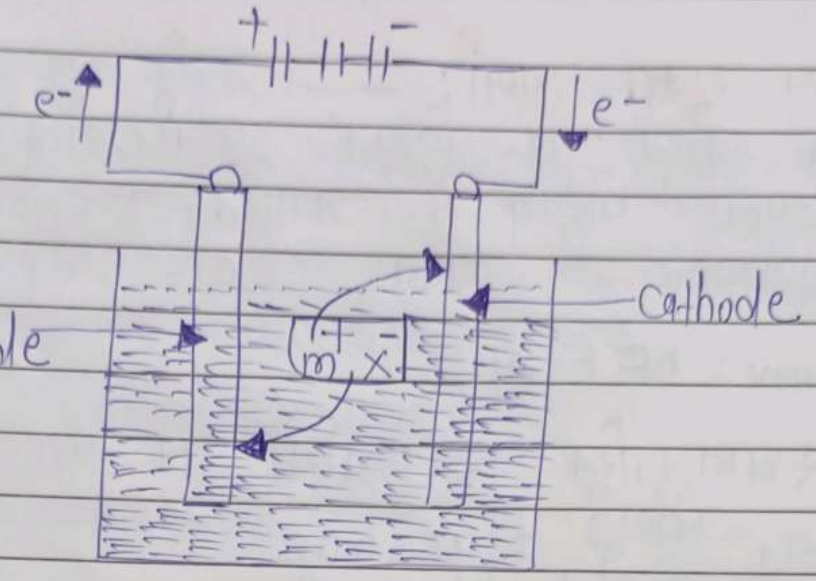
विभिन्न सेलों के मुक्त ऊर्जा परिवर्तन की तुलना के लिए मानक सेल विभव (E°_{cell}) प्रयुक्त किये जाते है। अतः संगत मुक्त ऊर्जा परिवर्तन, मानव मुक्त ऊर्जा परिवर्तन कहलाता है। अतः

$$\boxed{\Delta G^\circ = -nF E^\circ_{cell}}$$

* वैद्युत अपघटन :—
किसी वैद्युत अपघटन की द्रवित अवस्था में या विलयन में, विद्युत द्वारा रासायनिक अपघटन को वैद्युत अपघटन कहते है।

$$2NaCl \xrightarrow{\text{विद्युत द्वारा}} 2Na + Cl_2$$

वैद्युत अपघटन रेडॉक्स क्रिया है, जिसमें एनोड पर ऑक्सीकरण तथा कैथोड पर अपचयन होता है।



* विद्युत - रासायनिक सैल तथा विद्युत अपघटनी सैल में अंतर :—

विद्युत अपघटनी सैल	विद्युत रासायनिक सैल
① यह ऐसी युक्ति है जिसमें विद्युत ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में बदला जाता है।	① यह ऐसी युक्ति है जिसमें रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में बदल जाता है।
② दोनों इलेक्ट्रोड एक ही पात्र में डूबे रहते हैं जिसमें स्नाप्त विद्युत की आवश्यकता नहीं होती है।	② दोनों इलेक्ट्रोड अलग-अलग पात्र में डूबे रहते हैं, जिसमें स्नाप्त विद्युत की दोनों अपघट्य को जोड़ते हैं।
③ ऐनोड धनात्मक तथा कैथोड ऋणात्मक होता है।	③ ऐनोड ऋणात्मक तथा कैथोड धनात्मक होता है।
④ अभिक्रियाएँ स्वतः प्रवर्तित नहीं होती है।	④ अभिक्रियाएँ स्वतः प्रवर्तित होती है।

* फैराडे का नियम :—

1834 ई० में माइकेल फैराडे ने विद्युत-अपघटन सम्बन्धित दो नियम प्रतिपादित किया, जिसे फैराडे के विद्युत-

अपघटन नियम से जानते हैं।

*प्रथम नियम:— इसके अनुसार, "विद्युत-अपघटन की क्रिया में इलेक्ट्रोड पर मुक्त पदार्थ की मात्रा प्रवाहित विद्युत धारा की मात्रा के समानुपाती होता है।

$w \propto Q$

जहाँ w = पदार्थ की मात्रा
Q = प्रवाहित विद्युत धारा की मात्रा

हम जानते हैं कि, $Q = I \cdot t$

जहाँ I = एम्पीयर में धारा
t = सैकेण्ड में समय

$\therefore w \propto I \cdot t$

या, $w = z \cdot I \cdot t$ या $w = zQ$

जहाँ z एक नियतांक है जिसे विद्युत रासायनिक समतुल्यांक कहते हैं।

* विद्युत रासायनिक समतुल्यांक:—

$\therefore w = z \cdot I \cdot t$

यदि $I = 1$ एम्पीयर, $t = 1$ सैकेण्ड,

$\therefore w = z$

"एक एम्पीयर विद्युत धारा 1 सैकेण्ड तक प्रवाहित करने पर मुक्त पदार्थ की मात्रा विद्युत रासायनिक समतुल्यांक कहलाती है।"

*द्वितीय नियम:— इसके अनुसार "विभिन्न विद्युत-अपघट्यों के विलयन में समान विद्युत-धारा प्रवाहित की जाती है तो

इलेक्ट्रोडों पर मुक्त धातुओं की मात्रा उनके तुल्यांकी भारों के अनुपात में होती है।

यदि मुक्त पदार्थों की मात्रा w_1 तथा w_2 एवं संगत तुल्यांकी भार क्रमशः E_1 तथा E_2 हो तो,

$$w_1 \propto E_1 \quad \text{या,} \quad w_1 = kE_1$$

तथा $w_2 \propto E_2 \quad$ या, $w_2 = kE_2$

$$\therefore \boxed{\frac{w_1}{w_2} = \frac{E_1}{E_2}}$$

समी० (i) तथा (ii) से

$$\boxed{\frac{w_1}{w_2} = \frac{z_1}{z_2} = \frac{E_1}{E_2}}$$

$\Rightarrow z \propto E$

$\Rightarrow E = Fz$ जहाँ F फैराडे नियतांक है।

* एक व्यावसायिक बैटरी में निम्नलिखित विशेषताएँ होना चाहिए।

1. इसे हल्की तथा आकार में संहत होना चाहिए।

2. बैटरी का प्रयोग करते समय उसके वोल्टेज में अधिक परिवर्तन नहीं होना चाहिए।

3. इसे दीर्घावधि तक कार्यरत रहना चाहिए।

सेलों या बैटरियों को तीन वर्गों में विभाजित करते हैं।

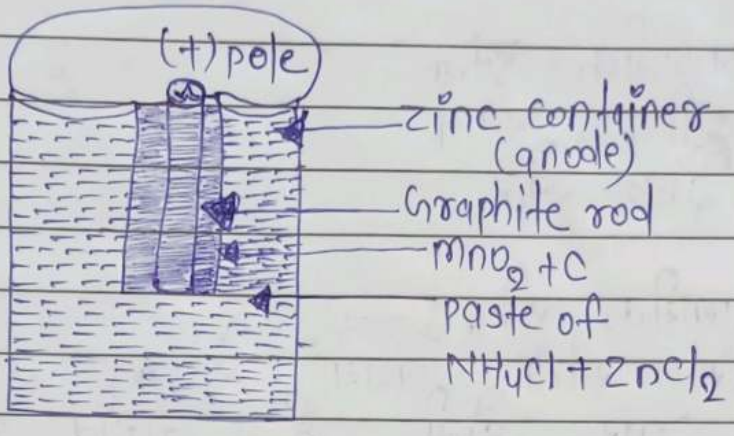
1) प्राथमिक सेल
2) द्वितीयक सेल
3) ईंधन सेल

* प्राथमिक सेल :— वैसे सेल जिनमें रेडॉक्स अभिक्रिया केवल एक बार होती है अर्थात् उन्हें पुनः आवेशित नहीं किया जा सकता है। प्राथमिक सेल कहलाते हैं।

अतः बाह्य विद्युत ऊर्जा का प्रयोग करने पर भी इलेक्ट्रॉड अभिक्रिया ~~विद्युत~~ विपरीत नहीं होती है, तथा इनमें उपस्थित पदार्थ समाप्त होने पर अन्ततः सेल निष्क्रिय हो जाता है। प्राथमिक बैटरी अनुत्क्रमणीय होती है।
जैसे :— शुष्क सेल, डेनियल सेल, मरकरी सेल आदि।

(a) शुष्क सेल :—
यह लेक्लांशे सेल का संहत रूप है। इसमें जिंक धातु का बाह्य पात्र होता है, जो ऐनोड के रूप में कार्य करता है। जिंक पात्र के अन्दर विद्युतरोधी कागज का अस्तर होता है। कैथोड ग्रेफाइट छड़ होता है जो MnO_2 तथा कार्बन चूर्ण से घिरा रहता है। कैथोड के तथा ऐनोड के मध्य या रिक्त

स्थान को NH_4Cl तथा $ZnCl_2$ के पेस्ट से भर देते हैं।



इलेक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार से प्रदर्शित की जा सकती हैं।

एनोड पर :— $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

कैथोड पर :— $MnO_2 + NH_4^+ + e^- \longrightarrow MnO(OH) + NH_3$

(Mn की ऑक्सीकरण अवस्था +4 से +3 में बदलते हैं)

एनोड पर उत्पन्न Zn^{2+} आयन कैथोड पर मुक्त NH_3 से संयुक्त होकर डाइऐमीन जिंक (II) धनायन बनाता है।

$$Zn^{2+} + 2NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_2]^{2+}$$

शुष्क सेल विभव 1.25 से 1.5V के परास का होता है।

b) मरकरी सेल :—

इस सेल का प्रयोग लघु विद्युत परिपथ जैसे स्रवणयन्त्र, घड़ियों तथा कैमरा में किया जाता है।

यह सैल स्टैनलेस स्टील के बेलनाकार बर्तन का बना होता है। इसमें जिंक ऐनोड तथा मरकरी (II) ऑक्साइड कैथोड होता है।

ऐनोड पर :— $Zn(Hg) + 2OH^- \rightarrow ZnO(s) + H_2O + 2e^-$
(अमलगम)

कैथोड पर :— $HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2OH^-$

पूर्ण सैल क्रिया :— $Zn(Hg) + HgO(s) \rightarrow ZnO(s) + Hg(l)$
अमलगम

मरकरी सैल से 1.35V का नियत विभव प्राप्त होता है।

* द्वितीयक सैल या बैटरियाँ :— इस प्रकार के सैल को बाहरी स्त्रोत से विद्युत - धारा प्रवाहित कर पुनः आवेशित किया जा सकता है। इन्हे संचायक सैल कहते है।
जैसे :— सीसा संचायक सैल, निकल - कैडमियम संचायक।

* सीसा संचायक सैल :— यह स्वचालित वाहनों में प्रयोग होने वाला सामान्य सैल है। जैसे :— कार, बस, ट्रक, आदि।
इस बैटरी में कई वोल्टीय सैल श्रेणीक्रम में व्यवस्थित रहते है, 6 से 12 वोल्ट की

बैटरी में सामान्यतः 3 से 6 सैल संयुक्त रहते है। प्रत्येक सैल 2V उत्पन्न करता है।

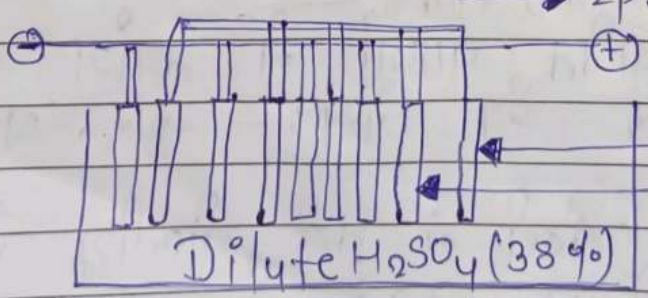
प्रत्येक सैल में एक लैड ग्रीड (सूक्ष्म विभाजित स्पंजी लैड द्वारा संकुलित एनोड का कार्य करता है। से संकुलित है। ग्रिड कैथोड का कार्य PbO_2 करती है। विद्युत अपघट्य का कार्य भारानुसार 38% H_2SO_4 विलयन करता है। इलेक्ट्रोड एकान्तर क्रम में लकड़ी अथवा फाइबर ग्लास सीट द्वारा पृथक रूप से व्यवस्थित रहते है। इलेक्ट्रोड समान्तर क्रम में अर्थात कैथोड प्लेट परस्पर तथा एनोड प्लेट परस्पर जुड़ी रहती है। इससे प्रत्येक इलेक्ट्रोड का सक्रीय क्षेत्रफल बढ़ जाता है। अतः बैटरी की धारा उत्पाद क्षमता बढ़ जाती है।

सैल अभिक्रियाएँ हैं:—

एनोड पर:— $Pb + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

कैथोड पर:— $PbO_2(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$

पूर्ण क्रिया:— $Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O$



* ईंधन सेल :— ईंधन सेल गैल्वेनी सेल होते हैं, जिनमें ईंधनों (H_2, CO, CH_4 आदि) के रासायनिक ऊर्जा को सीधे विद्युत ऊर्जा में बदला जाता है।

सबसे महत्वपूर्ण एवं सफल ईंधन सेल हाइड्रोजन – ऑक्सीजन (H_2-O_2) ईंधन सेल है।

* हाइड्रोजन – ऑक्सीजन ईंधन सेल :—

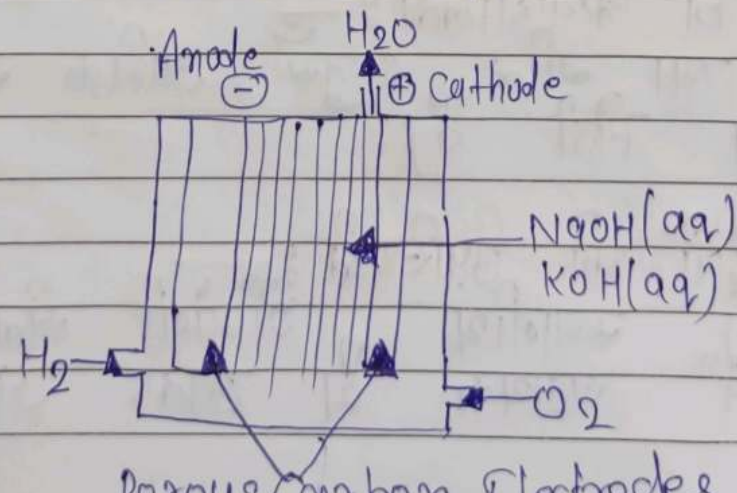
बनावट :— सेल में अतिसूक्ष्म प्लैटिनम सरन्ध्र ग्रेफाइट को इर्द इलेक्ट्रोड के रूप में प्रयुक्त की जाती है। विद्युत अपघट्य NaOH या KOH या जलीय विलयन में H_2 तथा O_2 गैस इलेक्ट्रोड से होकर 50 atm पर प्रवाहित की जाती है। गैस इलेक्ट्रोड रन्ध्रों में विसरित हो जाती है तथा विद्युत अपघट्य के सम्पर्क में आती है।

एनोड पर :— $2H_2(g) + 4OH^-(aq) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$

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

नेट अभिक्रिया :— $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$

इस सेल का EMF 1 volt पाया जाता है।



* ईंधन सेल की वास्तविक दक्षता 40% से 75% के लगभग है। कुछ परिस्थितियों में ऐसी दक्षता को 95% तक बढ़ाया जा सकता है।

* संक्षारण :—
"धातु की वायुमंडलीय में उपस्थित नमी तथा अन्य गैसों से अभिक्रिया कर अवांछित यौगिकों में मंद परिवर्तन संक्षारण कहलाता है।

* अत्यंत कम क्रियाशील धातुओं जैसे, Au, Pt, Pd आदि छोड़कर लगभग सभी धातु वायुमंडल के नमी तथा हवा से प्रभावित होती है।

* नम आयु की उपस्थित में लोहा की सतह पर भूरे रंग का चूर्णित पदार्थ की परत जमा हो जाने की क्रिया लोहे का जंग लगना कहलाता है। जंग जलयोजित फेरिक ऑक्साइड (Fe_2O_3, xH_2O) होता है।

* संक्षारण को प्रभावित करने वाले कारक :—
1.) धातु की क्रियाशीलता :—
अधिक या शील धातुएँ अधिक तेजी से सक्षम होती है।

2.) अशुद्धियों की उपस्थिति :—
अशुद्धियाँ स्थानीय गैल्वेनी सेल स्थापित करने में सहायक है अतः अशुद्धियों

की उपस्थिति के कारण संक्षारण की दर बढ़ जाती है।

3.) धातुओं में विकृति :—
खुरदरी में धातुओं के संधारण में सहायक होती है। इसी कारण मुड़ी या खुरदरी लोहा की सतह पर अधिक जंग लगता है।

4.) विद्युत अपघट्य की उपस्थिति :—
विद्युत अपघट्य की उपस्थिति से संक्षारण दर बढ़ जाती है।
जैसे :— लोहे का संक्षारण, समुद्री जल में शुद्ध जल की तुलना में तेजी से होता है।

5.) वायु तथा नमी :—
वायु तथा नमी संबंध में सहायता करता है। क्योंकी ये अशुद्धियां (CO_2, NO_2, SO_2) वैद्युत अपघट्य की तरह कार्य करके सेल अभिक्रिया की सहायक होती है।

* संक्षारण से बचाव :—
1.) बाह्य रक्षण या सतह रक्षण :—
धातुओं का संक्षारण रोकने की यह सबसे बड़ी विधि है। इस विधि में धातु तथा वायुमंडल के बीच एक रोधी स्थापित कर दी जाती है। इसके लिए निम्नलिखित विधि है —

20) गैल्वेनीकरण :—
लोहे की सतह पर जिंक को आवरित करने की क्रिया गैल्वेनीकरण कहलाती है। गैल्वेनीकृत $ZnCO_3 \cdot Zn(OH_2)$ की अदृश्य सतह होती है। जिस कारण इसकी चमक कायम रहती है।

21) टिनीकरण :—
किसी क्रियाशील धातु को टिन की पतली परत से अवतरित करने की क्रिया टिनीकरण कहलाती है। यह परत जब तक लोहे पर रहती है तब तक लोहे का संक्षारण नहीं होता है।