

برق کیمیا (Electro Chemistry)



5262CH03

مقاصد

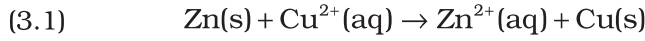
کیمیائی تعاملات کا استعمال برقی توانائی پیدا کرنے میں کیا جاسکتا ہے۔ اس کے برعکس برقی توانائی کا استعمال ان کیمیائی تعاملات کی انجام دہی کے لیے کیا جاسکتا ہے جو خود بخود نہیں ہو پاتے ہیں۔

برق کیمیا (Electrochemistry) از خود کیمیائی تعاملات میں خارج ہونے والی توانائی سے بجلی پیدا کرنے اور برقی توانائی کے غیر از خود کیمیائی تبدیلیوں میں استعمال کا مطالعہ ہے۔ یہ موضوع عملی اور اصولی اعتبار سے اہم ہے۔ بہت ساری دھاتیں سوڈیم ہائڈروکسائیڈ، کلورین، فلورین اور دیگر بہت سی کیمیائی اشیا برق کیمیائی میں برق کیمیائی طریقوں سے تیار کیے جاتے ہیں۔ بیٹریاں اور ایندھن سیل کیمیائی توانائی کو برقی توانائی میں تبدیل کر دیتے ہیں اور متعدد آلات میں بڑے پیمانے پر استعمال میں لائے جاتے ہیں برق کیمیائی تعاملات توانائی بخش ہوتے ہیں اور ان سے بہت معمولی آلودگی پیدا ہوتی ہے۔ لہذا برق کیمیا کا مطالعہ کئی نئی تکنیکوں کی تخلیق کے لیے اہم ہے جو کہ ماحول دوست ہوں۔ خلیہ سے ہو کر دماغ تک حساس سگنلوں کی ترسیل اور اس کے برخلاف بھی نیز خلیوں کے مابین ترسیل کا مبداء برق کیمیا ہے۔ اس لحاظ سے برق کیمیا ایک بہت وسیع اور بین الکلیات (Interdisciplinary) مضمون ہے۔ اس اکائی میں ہم اس کے کچھ اہم ابتدائی پہلوؤں پر غور کریں گے۔

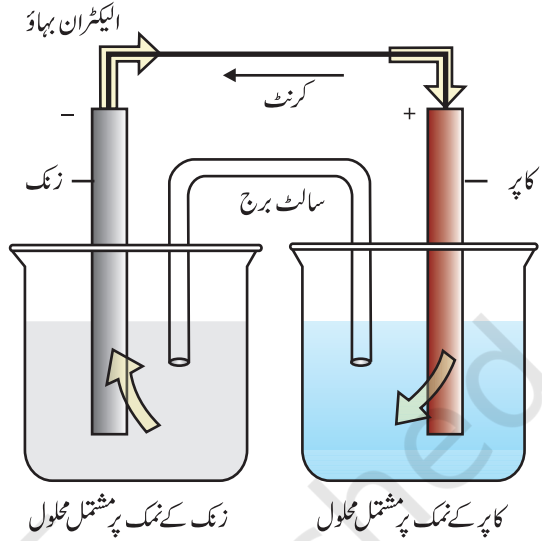
- اس اکائی کا مطالعہ کرنے کے بعد آپ اس قابل ہو جائیں گے کہ
- برق کیمیائی سیل کو بیان کر سکیں گے اور گیولونیک سیل و الیکٹرولائٹک سیل کے درمیان فرق کر سکیں۔
- گیولونیک سیل کے EMF کی تحسب کے لیے نیرنست مساوات (Nernst Equation) کا استعمال کر سکیں گے اور سیل کے معیاری مضمون (Standard Potential) کی تعریف کر سکیں۔
- آینی (الیکٹرولائٹنگ) اور الیکٹرولائٹ ابعالیت کے درمیان تفریق کر سکیں۔
- آینی محلولوں کی مزاحمیت (ρ)، ایصالیت (κ) اور مولر ایصالیت (A_m) کی تعریف بیان کر سکیں۔
- سیل کے معیاری مضمون، سیل تعامل کی گیز توانائی اور اس کے توازن کے مابین تعلق قائم کر سکیں۔
- الیکٹرولائٹک محلولوں کی ایصالیت کی پیمائش کے طریقوں کا بیان کر سکیں گے اور ان کی مولر ایصالیت کی تحسب کر سکیں۔
- محلولوں کی ایصالیت اور مولر ایصالیت میں ارتکاز کے ساتھ ہونے والی تبدیلی کا جواز پیش کر سکیں گے اور A_0 (صفر ارتکاز یا لامتناہی ڈائی لیوشن پر) کی تعریف بیان کر سکیں۔
- کولراؤش کلیہ (Kohlraueh Law) کا نظریہ پیش کر سکیں گے اور اس کے استعمال سیکھ سکیں۔
- برق پاشیدگی (Electrolysis) کے مقداری پہلو کو سمجھ سکیں۔
- کچھ پرائمری اور سیکنڈری بیٹریوں اور ایندھن سیلوں کی تشکیل کا بیان کر سکیں۔
- برق کیمیائی عمل کے طور پر تاکل (Corrosion) کی تشریح کر سکیں۔

3.1 برق کیمیائی سیل (Electrochemical Cells)

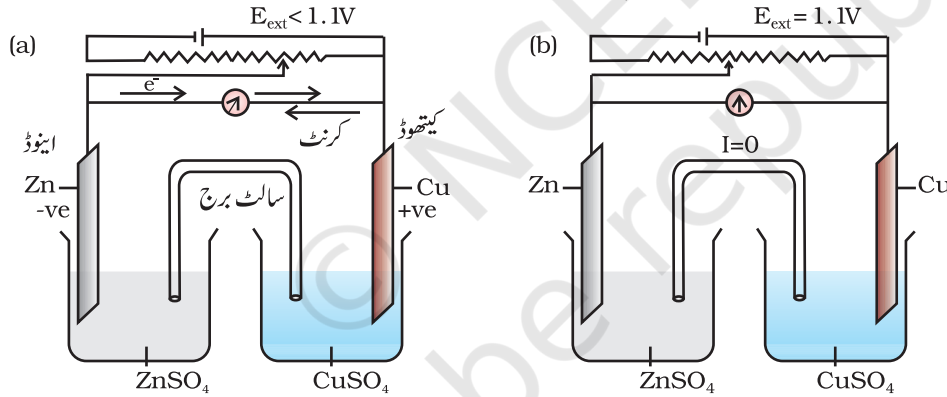
گیارہویں جماعت کی اکائی 8 میں ہم ڈینیئل سیل (Daniell Cell) کی بناوٹ اور اس کے کام کرنے کے طریقے کے بارے میں مطالعہ کر چکے ہیں (شکل 3.1)۔ یہ سیل ریڈاکس تعامل کے دوران خارج ہونے والی کیمیائی توانائی کو برقی توانائی میں تبدیل کرتا ہے۔ جب Cu^{2+} اور Zn^{2+} آئنوں کا ارتکاز ایک اکائی (1 mol dm^{-3}) ہوتا ہے تو اس کا برقی مضمر 1.1 V ہوتا ہے۔ اس قسم کا آلہ گیولنیک یا وولٹائیک سیل کہلاتا ہے۔



اگر مخالف بیرونی مضمر (Potential) لگایا جائے [شکل 3.2(a)] اور اس میں آہستہ آہستہ اضافہ کیا جائے تو ہم دیکھتے ہیں کہ تعامل اس وقت تک جاری رہتا ہے۔ جب تک کہ مقابل وولٹیج کی قدر 1.1 V نہیں ہو جاتی [شکل 3.2 (b)]، تب تعامل مکمل طور پر رک جاتا ہے اور سیل میں برقی رو نہیں بہتی۔ بیرونی مضمر میں مزید اضافہ تعامل کو دوبارہ لیکن مخالف سمت میں شروع کر دیتا ہے [شکل 3.2 (c)]۔ اب یہ ایک الیکٹرو لائٹک سیل کی طرح کام کرتا ہے جو ایک غیر از خود کیمیائی تعامل کو برقی توانائی کے استعمال سے حاصل کرنے کا آلہ ہے۔ دونوں ہی قسم کے سیل بہت اہم ہیں اور ہم اگلے صفحات میں ان کی کچھ اہم خصوصیات کا مطالعہ کریں گے۔

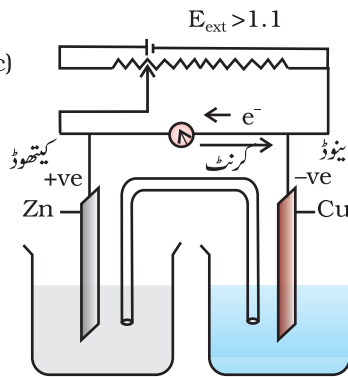


شکل 3.1: ڈینیئل سیل جس کے الیکٹروڈ زنک اور کاپر کے بنے ہیں الیکٹروڈوں کو متعلقہ نمکوں میں ڈبایا گیا ہے۔



- (i) جب $E_{\text{ext}} < 1.1 \text{ V}$ ہے
(ii) Zn اینوڈ پر تحلیل ہو جاتا ہے اور کاپر کیتھوڈ پر جمع ہو جاتا ہے۔
(i) الیکٹران Zn سے Cu چھڑ سے Cu چھڑ کی طرف بہنے لگتے ہیں اور اس طرح کرنٹ Cu سے Zn کی طرف بہتا ہے۔

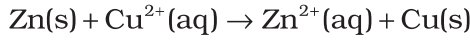
شکل 3.2: سیل مضمر کے مقابل جب بیرونی وولٹیج E_{ext} لگایا جاتا ہے تو سیل کام کرنے لگتا ہے۔



- جب $E_{\text{ext}} > 1.1 \text{ V}$ تو
(i) الیکٹران Cu سے Zn کی طرف بہنے لگتے ہیں اور کرنٹ Zn سے Cu کی طرف بہتا ہے۔
(ii) زنک الیکٹروڈ پر جمع ہو جاتا ہے اور کاپر کاپر الیکٹروڈ پر تحلیل ہو جاتا ہے۔

* ارتکاز کے بجائے ایکٹیوٹی کا استعمال کرنا چاہیے۔ یہ ارتکاز کے سیدھے تناسب میں ہوتی ہے۔ ڈائی لیوٹ محلولوں میں، ہر ارتکاز کے مساوی ہونی چاہیے۔ آپ اس کا تفصیلی مطالعہ اعلیٰ جماعتوں میں کریں گے۔

جیسا کہ پہلے بتایا جا چکا ہے (کلاس XI، اکائی 8) گیلوینک سیل ایک برق کیمیائی سیل ہے جو کہ از خود ریڈاکس تعامل کی کیمیائی توانائی کو برقی توانائی میں تبدیل کرتا ہے۔ اس آلے میں از خود ریڈاکس تعامل کی گیس توانائی (Gibbs Energy) برقی کام میں تبدیل ہو جاتی ہے جس کا استعمال موٹر، ہیٹر، پنکھا، گیزر جیسے برقی آلات کو چلانے میں کیا جاسکتا ہے۔ ڈینیل سیل، جیسا کہ پہلے مذکور ہوا، ایک ایسا سیل ہے جس میں مندرجہ ذیل ریڈاکس تعامل ہوتا ہے۔



یہ تعامل دو نصف تعاملات کا اتحاد ہے جن کا مجموعہ کرنے پر کل تعامل حاصل ہوتا ہے۔



یہ تعاملات ڈینیل سیل کے دو مختلف حصوں میں انجام پذیر ہوتے ہیں۔ تحویل نصف تعامل کا پرائیکٹروڈ پر ہوتا ہے جبکہ تکسیدی نصف تعامل زنک الیکٹروڈ پر ہوتا ہے۔ سیل کے یہ دونوں حصے نصف سیل یا ریڈاکس جفتے (Redox Couple) کہلاتے ہیں۔ کا پرائیکٹروڈ کو تحویلی نصف سیل اور زنک الیکٹروڈ کو تکسیدی نصف سیل کہا جاسکتا ہے۔

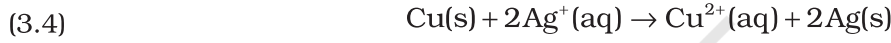
ہم مختلف نصف سیلوں کے اتحاد سے ڈینیل سیل کے پیٹرن پر بے شمار گیلوینک سیل بنا سکتے ہیں۔ ہر ایک نصف سیل ایک دھاتی الیکٹروڈ پر مشتمل ہوتا ہے جو کہ ایک الیکٹرو لائٹ میں ڈوبی رہتی ہے۔ دونوں نصف سیل ایک وولٹ میٹر اور ایک سوئچ سے دھاتی تار کے ذریعے بیرونی طور پر منسلک رہتے ہیں۔ دونوں نصف سیلوں کے الیکٹرو لائٹ اندرونی طور پر ایک سالٹ برج (Salt bridge) کے ذریعے منسلک رہتے ہیں جیسا کہ شکل 3.1 میں دکھایا گیا ہے۔ بعض اوقات دونوں الیکٹروڈ ایک ہی الیکٹرو لائٹ محلول میں ڈوبے رہتے ہیں اور اس طرح کے معاملات میں ہمیں سالٹ برج کی ضرورت نہیں ہوتی۔

ہر ایک الیکٹروڈ - الیکٹرو لائٹ انٹرفیس پر دھاتی آئنوں میں محلول سے دھاتی الیکٹروڈ پر جمع ہونے کا رجحان ہوتا ہے تاکہ اس پر مثبت چارج پیدا ہو سکے۔ ٹھیک اسی وقت الیکٹروڈ کے دھاتی آئنوں میں یہ رجحان ہوتا ہے کہ وہ آئنوں کی شکل میں محلول میں چلے جاتے ہیں اور الیکٹروڈ پر اپنے پیچھے الیکٹران چھوڑ آتے ہیں جس کی وجہ سے اس الیکٹروڈ پر منفی چارج آ جاتا ہے۔ توازن کی حالت میں چارجوں کی علیحدگی ہو جاتی ہے اور دونوں تعاملات کی نوعیت پر انحصار کرتے ہوئے الیکٹروڈ پر محلول کی نسبت میں منفی یا مثبت چارج ہو سکتا ہے۔ الیکٹروڈ اور محلول کے درمیان ایک مضمر فرق پیدا ہو جاتا ہے جسے الیکٹروڈ مضمر (Electrode potential) کہتے ہیں۔ جب نصف سیل میں ملوث تمام اسپیشیز (Species) کا ارتکاز ایک اکائی ہو جاتا ہے تو الیکٹروڈ مضمر کو معیاری الیکٹروڈ مضمر (Standard electrode potential) کہا جاتا ہے۔ IUPAC کے مطابق معیاری تحویلی مضمر کو اب معیاری الیکٹروڈ مضمر کہا جاتا ہے۔ گیلوینک سیل میں وہ نصف سیل جس میں تکسید کا عمل ہوتا ہے اسے اینوڈ (Anode) کہتے ہیں اور اس کا مضمر محلول کی نسبت سے منفی ہوتا ہے۔ دوسرا نصف سیل جس میں تحویل کا عمل ہوتا ہے اسے کیتھوڈ (Cathode) کہا جاتا ہے اور اس کا مضمر محلول کی نسبت سے مثبت ہوتا ہے۔ اس طرح دونوں الیکٹروڈ کے درمیان ایک مضمر فرق ہوتا ہے اور جیسے ہی سوئچ آن ہوتا ہے، الیکٹران منفی الیکٹروڈ سے مثبت الیکٹروڈ کی طرف بہنے لگتے ہیں۔ کرنٹ کے بہاؤ کی سمت الیکٹران کے بہاؤ کی سمت کے برعکس ہوتی ہے۔

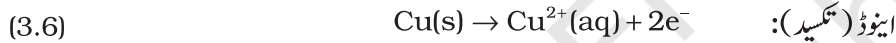
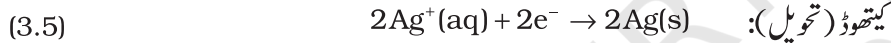
گیلونیک سیل کے دونوں الیکٹروڈ کے درمیان مضر فرق سیل مضر (Cell potential) کہلاتا ہے اور اس کی پیمائش ولٹ میں کی جاتی ہے۔ سیل مضر، کیتھوڈ اور اینوڈ کے الیکٹروڈ مضر (تحویلی مضر) کا فرق ہوتا ہے۔ اسے سیل کا برقی محرک قوت (Cell electromotive force) یعنی emf کہتے ہیں۔ جب کہ سیل میں کوئی کرنٹ نہیں بہتا۔ اب یہ قابل قبول کنونشن ہے کہ ایک گیلونیک سیل کو ظاہر کرتے وقت ہم اینوڈ کو بائیں طرف اور کیتھوڈ کو دائیں طرف لکھتے ہیں۔ ایک گیلونیک سیل کو عام طور سے دھات اور الیکٹروڈ لائٹ کے درمیان ایک عمودی لائن کھینچ کر اور دو الیکٹروڈ لائٹ کو اگر وہ سالٹ برج سے منسلک ہیں تو دو عمودی لائن کھینچ کر ظاہر کیا جاتا ہے۔ اس کنونشن کے تحت سیل کا emf مثبت ہوتا ہے اور اسے دائیں طرف کے نصف سیل کے مضر میں سے بائیں طرف کے نصف سیل کے مضر کو گھٹا کر ظاہر کیا جاتا ہے۔

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{right}} - E_{\text{left}}$$

اسے مندرجہ ذیل مثال کے ذریعے سمجھایا گیا ہے:
سیل تعامل



نصف سیل تعامل



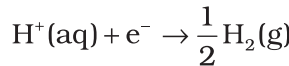
یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ (3.5) اور (3.6) کے حاصل جمع سیل میں ہونے والے کل تعامل (3.4) کو ظاہر کرتا ہے اور سلور الیکٹروڈ کیتھوڈ کی طرح اور کاپر الیکٹروڈ اینوڈ کی طرح کام کرتا ہے۔ سیل کو مندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔



اور ہمارے پاس ہے۔

$$(3.7) \quad E_{\text{cell}} = E_{\text{right}} - E_{\text{left}} = E_{\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}}$$

نصف سیل کے مضر کی پیمائش نہیں کی جاسکتی۔ ہم صرف دونوں نصف سیلوں کے مضر فرق کی پیمائش کر سکتے ہیں جو کہ سیل کا emf ہوتا ہے۔ اگر ہم اپنی مرضی سے ایک الیکٹروڈ (نصف سیل) کے مضر کا انتخاب کر لیں تو اس کی نسبت سے دوسرے کا مضر معلوم کیا جاسکتا ہے۔ کنونشن کے مطابق نصف سیل جسے معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ کہتے ہیں (شکل 3.3) اور جسے $\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq})$ سے ظاہر کیا جاتا ہے، کا مندرجہ ذیل تعامل کے نظیری سبھی درجہ حرارت پر صفر مضر تفویض کیا جاتا ہے۔



معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ پلٹینم الیکٹروڈ پر مشتمل ہوتا ہے جس پر پلٹینم بیلک کا ستر چڑھا ہوتا ہے۔ الیکٹروڈ تیزابی محلول میں ڈوبی رہتی ہے اور اس پر خالص ہائڈروجن گیس کے بلب گزاریے جاتے ہیں۔ ہائڈروجن کی تکسیدی

3.2.1 الیکٹروڈ مضر کی

پیمائش

(Measurement of Electrode Potential)

اور تھیلی دونوں شکلیں اکائی ارتکاز پر برقرار رکھی جاتی ہیں (شکل 3.3)۔ اس سے ظاہر ہوتا ہے کہ ہائڈروجن گیس کا دباؤ 1 bar اور محلول میں ہائڈروجن آئن کا ارتکاز اکائی مولر ہوتا ہے۔

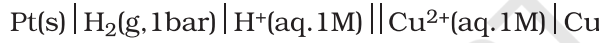
298 K پر سیل کا emf، معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ || دوسرا نصف سیل جسے معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ کو اینوڈ (حوالہ جاتی نصف سیل) اور دوسرے نصف سیل کو کیتھوڈ لے کر بنایا گیا ہے، دوسرے نصف سیل کا تھیلی مضمر ہوتا ہے۔ اگر دائیں طرف کے نصف سیل میں اسپشیز کی تھیلی اور تکسیدی شکلوں کے ارتکاز اکائی ہوں تو سیل مضمر دیتے ہوئے نصف سیل کے معیاری الیکٹروڈ مضمر $E_R^\ominus$ کے مساوی ہوتا ہے۔

$$E^\ominus = E_R^\ominus - E_L^\ominus$$

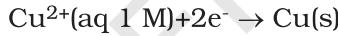
کیونکہ معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ کا $E_L^\ominus$ صفر ہوتا ہے۔

$$E^\ominus = E_R^\ominus - 0 = E_R^\ominus$$

سیل کا ناپا گیا emf ہے



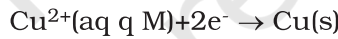
کے emf کی پیمائش 0.34 V ہے جو کہ مندرجہ ذیل نصف سیل تعامل کا معیاری مضمر بھی ہے۔



اسی طرح مندرجہ ذیل سیل

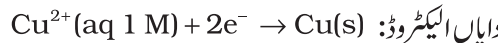


کے emf کی پیمائش -0.76 V ہے جو کہ مندرجہ ذیل نصف سیل تعامل کے معیاری مضمر کے نظیری ہے۔

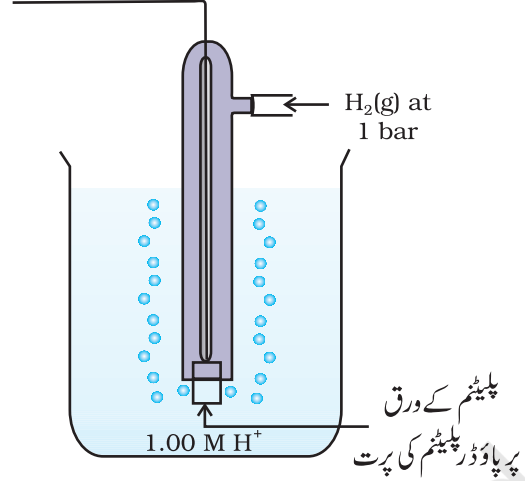
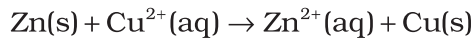


پہلی حالت میں معیاری الیکٹروڈ مضمر کی مثبت قدر سے یہ ظاہر ہوتا ہے کہ H^+ آئنوں کے مقابلے میں Cu^{2+} آئنوں کی تحویل آسانی سے ہو جاتی ہے اس کا معکوس عمل نہیں ہو سکتا ہے۔ یعنی مذکورہ بالا معیاری حالات میں ہائڈروجن آئن Cu کی تکسید نہیں کر سکتے ہیں (یا متبادل طور پر ہم کہہ سکتے ہیں کہ ہائڈروجن گیس کا پر آئنوں کی تحویل کر سکتی ہے)۔ HCl ، Cu میں نہیں گھلتا ہے۔ نائٹرک ایسڈ میں نائٹریٹ آئنوں کے ذریعے اس کی تکسید ہوتی ہے نہ کہ ہائڈروجن آئنوں کے ذریعے۔ دوسری حالت میں معیاری الیکٹروڈ مضمر کی منفی قدر اس بات کی طرف اشارہ کرتی ہے کہ ہائڈروجن آئن Zn کی تکسید کر سکتے ہیں (یا Zn ہائڈروجن آئنوں کی تحویل کر سکتا ہے)۔

اس کنونشن کے ضمن میں، شکل 3.1 میں ڈینیل سیل کے لیے نصف تعامل کو مندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے۔



سیل کا کل تعامل مذکورہ بالا دونوں تعاملات کا حاصل جمع ہوتا ہے اور ہمیں مندرجہ ذیل تعامل حاصل ہوتا ہے۔

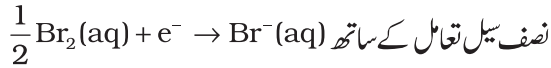
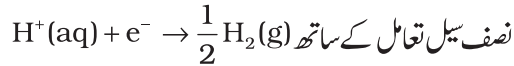
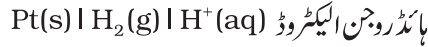


شکل 3.3: معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ

$$E_{\text{cell}}^{\ominus} = E_{\text{R}}^{\ominus} - E_{\text{L}}^{\ominus} \quad \text{emf کا سیل}$$

$$= 0.34 \text{ V} - (-0.76) \text{ V} = 1.10 \text{ V}$$

بعض اوقات پلٹینم اور سونا جیسی دھاتیں غیر عامل (Inert) الیکٹروڈ کی شکل میں استعمال کی جاتی ہیں۔ یہ تعامل میں حصہ نہیں لیتی ہیں لیکن تکسیدی یا تحویلی تعاملات اور الیکٹرانوں کے ایصال کے لیے اپنی سطح فراہم کرتی ہیں۔ مثال کے طور پر مندرجہ ذیل نصف سیلوں میں Pt کا استعمال کیا جاتا ہے۔

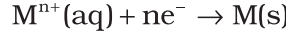


معیاری الیکٹروڈ مضمحل بہت اہم ہیں اور ہم ان سے متعدد اہم اطلاعات حاصل کر سکتے ہیں۔ چند نصف سیل تحویلی تعاملات کے لیے معیاری الیکٹروڈ مضمحل جدول 3.1 میں دیے گئے ہیں۔ اگر کسی الیکٹروڈ کا معیاری الیکٹروڈ مضمحل صفر سے زیادہ ہے تو اس کی تحویل شدہ شکل ہائڈروجن گیس کے مقابلے میں زیادہ مستحکم ہوتی ہے۔ اسی طرح اگر معیاری الیکٹروڈ مضمحل منفی ہے تو اسپشیز کی تحویل شدہ شکل کے مقابلے میں ہائڈروجن گیس زیادہ مستحکم ہوگی۔ یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ فلورین کا معیاری الیکٹروڈ مضمحل جدول میں سب سے زیادہ ہے جس سے معلوم ہوتا ہے کہ فلورین گیس (F₂) میں، فلورائڈ آئنوں میں تحویل ہونے کا رجحان سب سے زیادہ ہوتا ہے لہذا فلورین گیس سب سے طاقتور تکسیدی ایجنٹ ہے اور فلورائڈ آئن کمزور ترین تحویلی ایجنٹ ہیں۔ یتھیم کا الیکٹروڈ مضمحل سب سے کم ہے اس کا مطلب ہے کہ یتھیم آئن کمزور ترین تکسیدی ایجنٹ ہیں جبکہ یتھیم دھات آبی محلولوں میں سب سے طاقتور تحویلی ایجنٹ ہے۔ یہ بھی دیکھا جاسکتا ہے کہ جب ہم جدول 3.1 میں اوپر سے نیچے کی طرف چلتے ہیں تو معیاری الیکٹروڈ مضمحل کم ہوتا جاتا ہے اور اس کمی کے ساتھ تعامل کے بائیں طرف کی اسپشیز کی تکسیدی استطاعت میں کمی آتی ہے اور دائیں طرف کی اسپشیز کی تحویلی استطاعت میں اضافہ ہوتا ہے۔ محلولوں کی pH حل پذیر حاصل ضرب، توازن مستقل اور دیگر حرکیاتی خصوصیات کے تعین نیز پوٹینشومیٹرک ٹائٹریشن (Potentiometric titration) میں برق کیمیائی سیلوں کا بڑے پیمانے پر استعمال کیا جاتا ہے۔

متن پر مبنی سوالات

- 3.1 نظام $\text{Mg}^{2+} \mid \text{Mg}$ کے معیاری الیکٹروڈ مضمحل کا تعین آپ کس طرح کریں گے؟
- 3.2 کیا آپ زنک کے برتن میں کا پر سلفیٹ کا محلول رکھ سکتے ہیں؟
- 3.3 معیاری الیکٹروڈ مضمحل کا معائنہ کیجیے اور کوئی ایسی تین اشیا کے نام بتائیے جو مناسب حالات میں فیرس آئنوں کے تکسید کر سکتی ہیں۔

گذشتہ سیکشن میں ہم نے جانا ہے کہ الیکٹروڈ تعامل میں ملوث تمام اسپیشیز کا ارتکاز اکائی ہے۔ ضروری نہیں کہ یہ ہمیشہ درست ہو۔ نیرنسٹ نے دکھایا کہ الیکٹروڈ تعامل



کے لیے معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ کی نسبت سے کسی بھی ارتکاز پر الیکٹروڈ مضمندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کیا جاسکتا ہے:

$$E_{(M^{n+}/M)} = E_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]}{[M^{n+}]}$$

لیکن ٹھوس M کا ارتکاز اکائی لیا جاتا ہے، تب

$$(3.8) \quad E_{(M^{n+}/M)} = E_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]}{[M^{n+}]}$$

$E_{(M^{n+}/M)}$ کی تعریف پہلے ہی بیان کی جا چکی ہے۔ R گیس مستقلہ ($8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ہے۔ F فیراڈ مستقلہ (96487 C mol^{-1}) ہے۔ T کیلون میں درجہ حرارت ہے اور $[M^{n+}]$ اسپیشیز M^{n+} کا ارتکاز ہے۔ ڈیٹیل سیل میں، Cu^{2+} اور Zn^{2+} آئنوں کے کسی بھی ارتکاز کے لئے ہم لکھتے ہیں۔ کیتھوڈ کے لئے:

$$(3.9) \quad E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]}$$

اینوڈ کے لئے:

$$(3.10) \quad E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]}$$

$$\begin{aligned} E_{(\text{cell})} &= E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} \quad \text{سیل مضمندر،} \\ &= E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]} \\ &= E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]} - \ln \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]} \end{aligned}$$

$$(3.11) \quad E_{(\text{cell})} = E_{(\text{cell})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ $E_{(\text{cell})}$ کا انحصار Cu^{2+} اور Zn^{2+} دونوں آئنوں پر ہوتا ہے۔ یہ Cu^{2+} آئنوں کا ارتکاز بڑھانے پر بڑھتا ہے اور Zn^{2+} آئنوں کا ارتکاز بڑھانے پر گھٹتا ہے۔

مساوات (3.11) میں طبعی لوگارتم کو اساس 10 میں تبدیل کرنے پر اور F, R کی قدروں کو رکھنے پر اور $T = 298 \text{ K}$ پر یہ مساوات ہو جاتی ہے:

$$(3.12) \quad E_{(\text{cell})} = E_{(\text{cell})} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

ہمیں دونوں الیکٹروڈ کے لیے الیکٹرانوں کی یکساں تعداد (n) کا استعمال کرنا چاہئے اس طرح مندرجہ ذیل سیل

جدول 3.1 298 K پر معیاری الیکٹروڈ مضمر

آپنی آبی اسپشیر کی شکل میں موجود ہیں اور پانی رقیق حالت میں ہے؛ ٹھوس اور گیس اشیا کو s اور g سے دکھایا گیا ہے۔

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

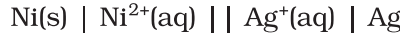
تکسیدی ایجنٹ کی برہتی ہوئی شدت

تحویلی ایجنٹ کی گھٹتی ہوئی شدت

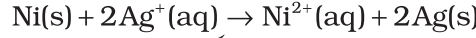
1- منفی $E^\ominus$ کا مطلب ہے کہ ریڈاکس جفتہ H^+/H_2 جفتہ کے مقابلے کا قوتورحویلی ایجنٹ ہے۔

2- مثبت $E^\ominus$ کا مطلب ہے کہ ریڈاکس جفتہ H^+/H_2 جفتہ کے مقابلے کزورحویلی ایجنٹ ہے۔

کیمیا



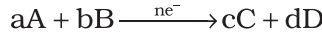
کے لیے سیل تعامل مندرجہ ذیل ہے۔



نیرنسٹ مساوات مندرجہ ذیل طریقے سے لکھی جاسکتی ہے:

$$E_{(\text{cell})} = E_{(\text{cell})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ag}^{2+}]}$$

اور ایک عمومی برق کیمیائی تعامل



کے لیے نیرنسٹ مساوات کو مندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے۔

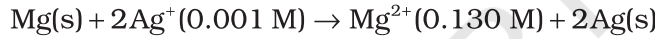
$$E_{(\text{cell})} = E_{(\text{cell})} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$= E_{(\text{cell})} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

(3.13)

مثال 3.1

اس سیل کو ظاہر کیجیے جس میں مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے:



اگر $E_{(\text{cell})} = 3.17 \text{ V}$ ہے تو اس کا $E_{(\text{cell})}$ معلوم کیجئے۔

سیل کو مندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے



$$E_{(\text{cell})} = E_{(\text{cell})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2}$$

$$= 3.17 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log \frac{0.130}{(0.0001)^2}$$

$$= 3.17 \text{ V} - 0.21 \text{ V} = 2.96 \text{ V}$$

حل

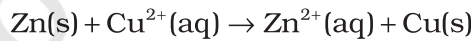
3.3.1 نیرنسٹ مساوات

سے توازن مستقلہ

(Equilibrium
Constant
from
Nernst
Equation)

اگر ڈینیل سیل (شکل 3.1) میں سرکٹ بند کر دیا جائے تو ہم نوٹ کرتے ہیں کہ مندرجہ ذیل تعامل

(3.1)



ہوتا ہے اور وقت گزرنے کے ساتھ ساتھ Zn^{2+} آئنوں کے ارتکاز میں اضافہ ہوتا جاتا ہے جبکہ Cu^{2+} آئنوں کا ارتکاز کم ہو جاتا ہے۔ اس وقت ولٹ میٹر میں سیل کا وولٹیج گھٹتا جاتا ہے۔ کچھ دیر کے بعد ہم دیکھیں گے کہ Cu^{2+} اور Zn^{2+} آئنوں کے ارتکاز میں کوئی تبدیلی نہیں آئی اور اس وقت ولٹ میٹر کی ریڈنگ صفر ہوتی ہے۔ اس سے معلوم ہوتا ہے کہ توازن قائم ہو چکا ہے۔ اس صورت میں نیرنسٹ مساوات کو مندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے:

$$E_{(\text{cell})} = 0 = E_{(\text{cell})} - \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\text{or } E_{(\text{cell})} = \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

لیکن توازن کی حالت میں

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = K_c \text{ کے لئے}$$

اور $T = 298 \text{ K}$ پر مذکورہ بالا مساوات کو مندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے

$$E_{(\text{cell})} = \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log K_c = 1.1 \text{ V} \quad (E_{(\text{cell})} = 1.1 \text{ V})$$

$$\log K_c = \frac{(1.1 \text{ V} \times 2)}{0.059 \text{ V}} = 37.288$$

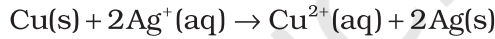
$$K_c = 2 \times 10^{37} \text{ at } 298 \text{ K}$$

عمومی طور پر

$$(3.14) \quad E_{(\text{cell})} = \frac{2.303 RT}{nF} \log K_c$$

اس طرح مساوات (3.14) اس سیل کے معیاری الیکٹروڈ مضمحل اور توازن مستقلہ کے درمیان تعلق کو ظاہر کرتی ہے جس میں یہ تعامل ہو رہا ہے۔ اس طرح تعامل کے لیے توازن مستقلہ کی تحسین جسے کسی اور طریقے سے نہیں ناپا جاسکتا سیل کے نظیری E قدر سے کی جاسکتی ہے۔

مثال 3.2 مندرجہ ذیل تعامل کے لیے توازن مستقلہ کی تحسین کیجئے۔



$$E_{(\text{cell})} = 0.46 \text{ V}$$

$$E_{(\text{cell})} = \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log K_c = 0.46 \text{ V} \quad \text{حل}$$

$$\log K_c = \frac{0.46 \text{ V} \times 2}{0.059 \text{ V}} = 15.6$$

$$\log K_c = 3.92 \times 10^{15}$$

ایک سیکنڈ میں کیا گیا برقی کام گزرنے والے کل چارج اور برقی مضمحل کے حاصل ضرب کے مساوی ہوتا ہے۔ اگر ہم کسی گیلونیک سیل سے زیادہ سے زیادہ کام لینا چاہتے ہیں تو چارج کو رجعتی طریقے سے گزارنا ہوگا۔ گیلونیک سیل کے ذریعہ کیا گیا رجعتی کام (Reversible work) اس کی گیس توانائی میں ہونے والی کمی کے برابر ہوتا ہے۔ اگر E سیل کا emf ہے اور nF گزرنے والے چارج کی مقدار ہے نیز $\Delta_r G$ تعامل کی گیس توانائی ہے تو

$$(3.15) \quad \Delta_r G = -nFE_{(\text{cell})}$$

یہ یاد رکھنے کی بات ہے کہ $E_{(\text{cell})}$ ایک جامع پیرامیٹر ہے لیکن $\Delta_r G$ ایک شدید حرکیاتی (Thermodynamic) خصوصیت ہے اور اس کی قدر n پر منحصر ہوتی ہے۔ اس طرح اگر ہم تعامل کو لکھتے ہیں:

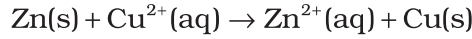
3.3.2 برقی کیمیائی سیل

اور تعامل کی گیس

توانائی

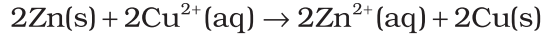
(Electrochemical Cell and Gibbs Energy of the Reaction)

(3.1)



$$\Delta_r G = -2FE_{(\text{cell})}$$

لیکن جب ہم تعامل کو یوں لکھتے ہیں



$$\Delta_r G = -2FE_{(\text{cell})}$$

اگر تعامل کرنے والی تمام اسپیشیز کا ارتکاز ایک اکائی ہے تب

$$E_{(\text{cell})} = E_{(\text{cell})}$$

اور ہم پاتے ہیں کہ

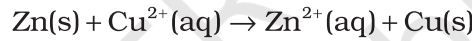
(3.16)

$$\Delta_r G^\ominus = -nFE_{(\text{cell})}$$

اس طرح $E_{(\text{cell})}^\ominus$ کی پیمائش سے ہم ایک اہم حررکیاتی مقدار $\Delta_r G^\ominus$ حاصل کر سکتے ہیں جسے تعامل کی معیاری گیس توانائی کہتے ہیں۔

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

مثال 3.3 ڈینیل سیل کا معیاری الیکٹروڈ مضمر 1.1 V ہے۔ تعامل کے لیے معیاری گیس توانائی کی تحسب کیجئے۔



$$\Delta_r G^\ominus = -nFE_{(\text{cell})}$$

حل

مندرجہ بالا مساوات میں n کی قدر 2 ہے $F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$ اور $E_{(\text{cell})} = 1.1 \text{ V}$

$$\Delta_r G^\ominus = -2 \times 1.1 \text{ V} \times 96487 \text{ C mol}^{-1} \quad \text{لہذا}$$

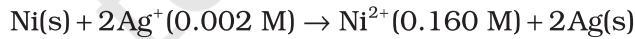
$$= -21227 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -21.227 \text{ kJ mol}^{-1}$$

متن پر مبنی سوالات

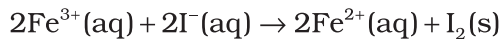
3.4 ہائڈروجن الیکٹروڈ کا مضمر معلوم کیجئے جو اسے محلول کے تماس میں ہے جس کا pH 10 ہے۔

3.5 اس سیل کا emf معلوم کیجئے جس میں مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے۔



$$E_{(\text{cell})} = 1.05 \text{ V} \quad \text{دیا ہوا ہے کہ}$$

3.6 ایک سیل میں مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے:



$$E_{(\text{cell})}^\ominus = 0.236 \text{ V} \quad \text{لئے } 298 \text{ K پر سیل کے لئے}$$

سیل تعامل کی معیاری گیس توانائی اور توازن مستقلہ معلوم کیجئے۔

الیکٹرولائٹک محلولوں میں برقی ایصالیت پر غور کرنے سے پہلے ضروری ہے کہ کچھ اصطلاحات کی تعریف بیان کر دی جائے۔ برقی مزاحمت کو علامت R سے ظاہر کیا جاتا ہے اور اس کی پیمائش اوم (Ω) میں کی جاتی ہے جو کہ SI اکائیوں میں $(\text{kg m}^2)/(\text{s}^3 \text{ A}^2)$ کے مساوی ہے۔ اسے ویسٹ اسٹون برج (Wheatstone bridge) کی مدد سے ناپا جاسکتا ہے جس کا مطالعہ آپ فزکس میں کر چکے ہیں۔ کسی بھی شے کی برقی مزاحمت اس کی لمبائی l کے سیدھے تناسب میں ہوتی ہے اور اس کے کراس سیکشن کے رقبہ کے معکوس تناسب میں ہوتی ہے۔

$$(3.17) \quad R \propto \frac{l}{A} \quad \text{یا} \quad R = \rho \frac{l}{A}$$

تناسب کا مستقل ρ (یونانی، rho) مزاحمت (Resistivity) کہلاتا ہے اس کی SI اکائی اوم میٹر ($\Omega \text{ m}$) ہے اور اس کا ذیلی صنف اوم سینٹی میٹر ($\Omega \text{ cm}$) بھی عام طور سے استعمال میں لایا جاتا ہے۔ IUPAC نے اصطلاح مزاحمت کو نوعی مزاحمت (Specific resistance) پر فوقیت دی ہے لہذا باقی کتاب میں ہم مزاحمت اصطلاح کا ہی استعمال کریں گے۔ طبعی اعتبار سے کسی شے کی مزاحمت وہ مزاحمت ہے جبکہ شے کی لمبائی 1 میٹر اور اس کے کراس سیکشن کا رقبہ ایک مربع میٹر ہے۔ یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ

$$1 \Omega \text{ m} = 100 \Omega \text{ cm} \quad \text{یا} \quad 1 \Omega \text{ cm} = 0.01 \Omega \text{ m}$$

$$(3.18) \quad \text{مزاحمت } R \text{ کا معکوس ایصالیت } G \text{ کہلاتا ہے اور اس طرح} \quad G = \frac{1}{R} = \frac{A}{\rho l} = \kappa \frac{A}{l}$$

ایصالیت کی SI اکائی سیمنس (Siemens) ہے جسے علامت 'S' سے ظاہر کیا جاتا ہے اور یہ ohm^{-1} (جسے mho بھی کہتے ہیں) کے مساوی ہوتی ہے۔ مزاحمت کا معکوس ایصالیت کہلاتا ہے اور اسے علامت κ (یونانی، Kappa) سے ظاہر کیا جاتا ہے۔ IUPAC نے اصطلاح ایصالیت کی نوعی ایصالیت پر فوقیت دی ہے۔ لہذا ہم آئندہ کتاب میں صرف ایصالیت اصطلاح کا ہی استعمال کریں گے۔ ایصالیت کی SI اکائیاں Sm^{-1} ہیں، لیکن عام طور سے κ کو Sm^{-1} میں ظاہر کیا جاتا ہے۔ Sm^{-1} میں کسی شے کی ایصالیت اس کی وہ موصلیت (Conductance) ہے جب اس کی لمبائی 1 میٹر اور کراس سیکشن کا رقبہ 1 m^2 ہو۔ یہ بھی نوٹ کیا جاسکتا ہے کہ $1 \text{ S m}^{-1} = 100 \text{ Sm}^{-1}$ ۔

جدول 3.2 سے یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ ایصالیت کی قدر ایک وسیع رینج میں تبدیل ہوتی ہے اور اس کا انحصار شے کی نوعیت پر ہوتا ہے۔ اس کا انحصار اس درجہ حرارت اور دباؤ پر بھی ہوتا ہے جس پر پیمائش کی جاتی ہے۔ ایصالیت کی بنیاد پر مادوں کی درجہ بندی موصل (Conductor)، حاجز (Insulator) اور نیم موصل (Semiconductor) کے تحت کی گئی ہے۔ دھاتیں اور ان کی بھرت (Alloys) کی ایصالیت بہت زیادہ ہوتی ہے اور انہیں موصل کہا جاتا ہے۔ کاربن بلیک اور گریفائٹ جیسی غیر دھاتیں اور کچھ نامیاتی پالیمر * بھی برقی موصل ہیں۔ کانچ، سیرمیک جیسی اشیاء کی ایصالیت بہت کم ہوتی ہے اس لیے انہیں حاجز کہا جاتا ہے۔ سیلکان، Doped silicon اور گیلیم آرسینائیڈ جیسی اشیاء کی ایصالیت موصل اور حاجز کے درمیان ہوتی ہے اور یہ نیم موصل کہلاتے ہیں اور اہم الیکٹرانک مادے ہیں۔ کچھ مادے سپر کنڈکٹر (Super Conductor) کہلاتے ہیں، تعریف کے مطابق ان کی مزاحمت صفر ہوتی ہے۔ پہلے صرف دھاتیں اور ان کی بھرت ہی بہت کم درجہ حرارت (0 سے 15 K) پر سپر

کنڈکٹر کے طور پر جانی جاتی تھیں لیکن آج کل متعدد سپریمک مادے اور آمیزش آکسائیڈ بھی دریافت ہو چکے ہیں جو 150 K کے اونچے درجہ حرارت پر سپر کنڈکٹر ہوتے ہیں۔

جدول 3.2: 298.15 K پر کچھ منتخب مادوں کے لیے ایصالیت کی قدریں

ایصالیت Sm^{-1}	مادہ	ایصالیت Sm^{-1}	مادہ
	آبی محلول		موصل
3.510^3	خالص پانی	2.110^3	سوڈیم
3.91	0.1 M HCl	5.910^3	کاپر
0.14	0.01 M KCl	6.210^3	سلفر
0.12	0.01 M NaCl	4.510^3	گولڈ
0.047	0.1 M HAc	1.010^3	آئرن
0.016	0.01 M HAc	1.210	گرفائٹ
	نیم موصل		حاجز
1.10^{-7}	CuO	1.010^{-16}	کانچ
1.510^{-2}	Si	1.010^{-18}	ٹیفلان
2.0	Ge		

دھاتوں میں برقی ایصالیت دھاتی یا الیکٹرانی ایصالیت کہلاتی ہے جو کہ الیکٹرانوں کی حرکت کی وجہ سے ہوتی ہے۔ الیکٹرانی ایصالیت کا انحصار مندرجہ ذیل پر ہوتا ہے۔

(i) دھات کی نوعیت اور اس کی ساخت

(ii) فی ایٹم گرفت الیکٹرانوں کی تعداد

(iii) درجہ حرارت (یہ درجہ حرارت میں اضافہ کے ساتھ گھٹتی ہے)

جب الیکٹران ایک سرے سے داخل ہوتے ہیں اور دوسرے سرے سے گزر جاتے ہیں تو دھاتی موصل کی ترکیب میں تبدیلی نہیں آتی۔ نیم موصلوں میں ایصالیت کا میکا نزم زیادہ پیچیدہ ہے۔

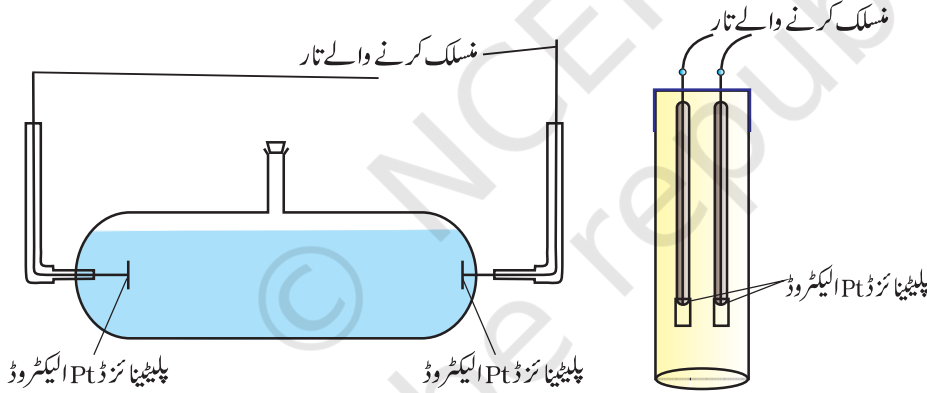
ہم پہلے ہی جانتے ہیں (جماعت XI، اکائی 7) کہ بہت زیادہ خالص پانی میں بھی ہائیڈروجن اور ہائیڈروکسائیڈ آئنوں کی بہت قلیل مقدار ($\sim 10^{-7} \text{ M}$) موجود ہوتی ہے جس کی وجہ سے اس کی ایصالیت بہت کم ہوتی ہے ($3.5 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$)۔

* 1977 میں Heeger، MacDiarmid اور Shirakawa نے دریافت کیا کہ جب ایسیٹیلین گیس کو آئیوڈین کے بخارات کی زد میں رکھا جاتا ہے تو اس کی پالیمر سازی کے نتیجے میں ایک پالیمر تشکیل پاتا ہے جسے پالی ایسیٹیلین کہتے ہیں۔ یہ دھاتی چمک اور ایصالیت جیسی خصوصیات جیسے دھاتی چمک اور موصلیت کو حاصل کر لیتا ہے۔ اس وقت سے متعدد نامیاتی ایصالی پالیمر بنائے جانے لگے جیسے کہ پالی اینیلین، پالی پائیرول اور پالی تھائیوفین۔ یہ نامیاتی پالیمر جن کی خصوصیات دھات جیسی ہوتی ہیں، مکمل طور پر کاربن، ہائیڈروجن اور بعض اوقات نائٹروجن آکسیجن یا سلفر سے مل کر بنے ہونے کی وجہ سے عام دھاتوں کے مقابلے میں زیادہ ہلکی ہوتی ہیں۔ اور کم وزنی بیٹریاں بنانے میں استعمال ہو سکتی ہیں۔ اس کے علاوہ ان میں پالیمر جیسی میکینیکل خصوصیات جیسے کہ لچک ہوتی ہے تاکہ ان سے نرانسپسٹر جیسے الیکٹرانک آلات بنائے جاسکیں جو پلاسٹک شیٹ کی طرح موڑے جاسکتے ہیں۔ ایصالی پالیمر کی کھوج کے لیے Heeger، MacDiarmid اور Shirakawa کو 2000 میں کیمسٹری کے نوبل انعام سے نوازا گیا۔

(10^{-5} S m^{-1})۔ جب پانی میں الیکٹرولائٹ ملائے جاتے ہیں تو وہ اپنے آئن محلول کو فراہم کرتے ہیں جس کی وجہ سے اس کی ایصالیت میں اضافہ ہو جاتا ہے۔ محلول میں آئنوں کی موجودگی کی وجہ سے برقی ایصالیت الیکٹرولائٹک یا آینی ایصالیت کہلاتی ہے۔ الیکٹرولائٹک (آینی) ایصالیت کا انحصار مندرجہ ذیل پر ہوتا ہے۔

- (i) ملائے گئے الیکٹرولائٹ کی فطرت
- (ii) پیدا ہونے والے آئنوں کا سائز اور ان کی تحلیل
- (iii) محلول کی فطرت اور اس کی لزوجت (Viscosity)
- (iv) الیکٹرولائٹ کا ارتکاز
- (v) درجہ حرارت (درجہ حرارت میں اضافہ کے ساتھ یہ بڑھتی ہے)

ہم جانتے ہیں کہ نامعلوم مزاحمت کو وہیٹ اسٹون برج کی مدد سے معلوم کیا جاسکتا ہے۔ پھر بھی ایک آینی محلول کی مزاحمت کی پیمائش میں ہمیں دو مسئلے درپیش ہوتے ہیں۔ پہلا یہ کہ DC (Direct Current) گزارنے پر محلول کی ترکیب تبدیل ہو جاتی ہے۔ دوسرا یہ کہ محلول کو ٹھوس موصل یا دھاتی تار جیسے برج سے منسلک نہیں کیا جاسکتا۔ پہلے مسئلے کو پاور کے (Alternating Current) AC مآخذ کا استعمال کر کے حل کیا جاتا ہے۔ دوسرے مسئلے کو ایک مخصوص ڈیزائن کیے ہوئے برتن (ایصالیت سیل) کا استعمال کر کے حل کیا جاتا ہے۔ یہ سیل کئی ڈیزائنوں میں دستیاب ہیں۔ ان میں سے دو سادہ ڈیزائن شکل 3.4 میں دکھائے گئے ہیں۔



3.4.1 آینی محلولوں کی ایصالیت کی پیمائش
(Measurement of the Conductivity of Ionic Solutions)

شکل 3.4:

دو مختلف قسم کے ایصالیت سیل

بنیادی طور پر یہ پلٹینم کی دو الیکٹروڈوں پر مشتمل ہوتے ہیں جن پر پلٹینم بلیک کا لیپ چڑھا ہوتا ہے (مہین دھاتی Pt الیکٹروڈ پر برقی کیمیائی طور پر چڑھایا جاتا ہے)۔ ان کے کراس سیکشن کا رقبہ 'A' ہوتا ہے اور یہ ایک دوسرے سے 'l' فاصلے پر ہوتے ہیں۔ اس طرح ان الیکٹروڈ کے درمیان کا محلول ایک 'l' لمبائی اور 'A' کراس سیکشن کے رقبہ والا کالم ہوتا ہے۔ محلول کے اس کالم کی مزاحمت کو مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعہ ظاہر کیا جاتا ہے۔

$$(3.17) \quad R = \rho \frac{l}{A} = \frac{1}{\kappa A}$$

مقدار l/A کو سیل مستقلہ کہتے ہیں اور اسے علامت G^* سے ظاہر کرتے ہیں۔ یہ الیکٹروڈوں کے درمیان کے فاصلے اور ان کے کراس سیکشن کے رقبے پر منحصر ہوتی ہے۔ اس کے البعد l^{-1} ہے اور اگر A معلوم ہے تو اس کی تحسیب کی جاسکتی ہے۔ l اور A کی پیمائش میں نہ صرف سہولت کا فقدان ہے بلکہ اس میں عدم یقینی بھی

ہے۔ سیل مستقلہ کو عام طور سے پہلے سے معلوم ایصالیت والے محلول پر مشتمل سیل کی مزاحمت کی پیمائش کر کے معلوم کیا جاتا ہے۔ اس مقصد کے لیے ہم عام طور سے KCl محلول کا استعمال کرتے ہیں جس کی ایصالیت مختلف ارتکاز اور درجہ ہائے حرارت پر بالکل صحیح معلوم ہے (جدول 3.3)۔ سیل مستقلہ G^* کو مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعہ ظاہر کیا جاتا ہے۔

$$G^* = \frac{l}{A} = Rt \quad (3.18)$$

جدول 3.3 298.15 K پر KCl محلول کی ایصالیت اور مولر ایصالیت

مولر ایصالیت / ارتکاز		ایصالیت		مولر ایصالیت	
mol L ⁻¹	mol m ⁻³	S cm ⁻¹	S m ⁻¹	S cm ² mol ⁻¹	S m ² mol ⁻¹
1.000	1000	0.1113	11.13	111.3	111.310 ⁻⁴
0.100	100.0	0.0129	1.29	129.0	129.010 ⁻⁴
0.010	10.00	0.00141	0.141	141.0	141.010 ⁻⁴

ایک مرتبہ سیل مستقلہ معلوم ہونے پر ہم اس کا استعمال کسی بھی محلول کی مزاحمت یا ایصالیت کی پیمائش میں کر سکتے ہیں۔ مزاحمت کی پیمائش کا سیٹ اب شکل 3.5 میں دکھایا گیا ہے۔

اس میں دو مزاحمتیں R_3 اور R_4 ایک متغیر مزاحمت R_1 اور نامعلوم مزاحمت R_2 کا ایصالی سیل ہوتا ہے۔ وہیٹ اسٹون کا ایک اینترا کار (ایک AC مآخذ جس کی سرعت 550 سے 5000 چکرنی سیکنڈ) سے سپلائی دی جاتی ہے۔ P ایک مناسب شناس (Detector) (ایک ہیڈ فون یا کوئی اور الیکٹرانک آلہ) ہے اور جب شناس میں کوئی برقی رو نہیں بہتی ہے تو برج متوازن ہوتا ہے۔ ان حالات میں

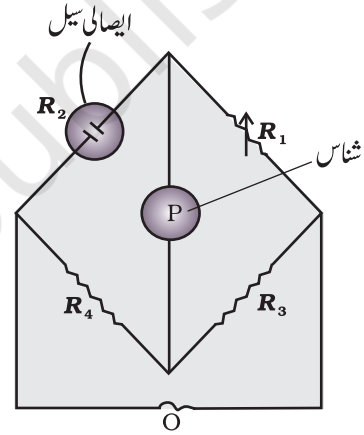
$$R_2 = \frac{R_1 R_4}{R_3} \quad (3.19)$$

آج کل سستے ایصالی میٹر دستیاب ہیں جو کہ ایصالی سیل میں محلول کی مزاحمت یا ایصالیت کو

شکل 3.5: کسی الیکٹرو لائٹ کے محلول کی مزاحمت کی پیمائش کے لیے مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعے کیا جاتا ہے۔

$$\kappa = \frac{G^*}{R} = \frac{\text{سیل مستقلہ}}{R} \quad (3.20)$$

کسی دیے ہوئے درجہ حرارت پر اور ایک ہی محل میں مختلف الیکٹرو لائٹ کے محلول کی ایصالیت مختلف ہوتی ہے۔ اس کی وجہ ہے ان آئینوں کا سائز اور چارج جس میں الیکٹرو لائٹ تحلیل ہوتے ہیں، آئینوں کا ارتکاز اور مضمر ڈھلان (Potential gradient)۔ لہذا یہ ضروری ہو جاتا ہے کہ طبعی اعتبار سے با معنی مقدار کی تعریف بیان کی جائے جسے مولر ایصالیت (Molar conductivity) کہتے ہیں۔ اسے علامت Λ_m (یونانی، Lambda) سے ظاہر کرتے ہیں۔ محلول کی ایصالیت سے اس کا تعلق مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعہ ظاہر کیا جاتا ہے۔



$$(3.21) \quad \text{مولر ایصالیت} = \Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

مندرجہ بالا مساوات میں، اگر κ کو Sm^{-1} میں ظاہر کیا جائے اور ارتکاز c کو mol m^{-3} میں ظاہر کیا جائے تو Λ_m کی اکائیاں $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ہوں گی۔ یہ نوٹ کیا جاسکتا ہے کہ

$$1 \text{ mol m}^{-3} = 1000 (\text{L/m}^3) \times \text{مولریت}$$

اور اسی طرح

$$\Lambda_m (\text{Sm}^2 \text{ mol}^{-1}) = \frac{\kappa (\text{S m}^{-1})}{1000 \text{ L m}^{-3} \times \text{molarity} (\text{mol L}^{-1})}$$

اگر ہم κ کی اکائی S cm^{-1} لیں اور ارتکاز کی اکائی mol cm^{-3} لیں تو Λ_m کی اکائی $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ہوگی۔ مندرجہ ذیل مساوات کی مدد سے اس کی تحسیب کی جاسکتی ہے۔

$$\Lambda_m (\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}) = \frac{\kappa (\text{S m}^{-1}) \times 1000 (\text{cm}^3 / \text{L})}{\text{molarity} (\text{mol/L})}$$

ادب میں دونوں طرح کی اکائیوں کا استعمال کیا جاتا ہے اور ایک دوسرے سے ان کا تعلق مندرجہ ذیل ہے۔

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

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

مثال 3.4 0.1 mol L^{-1} ارتکاز والے KCl محلول سے بھرے ہوئے ایک ایصالیت سیل کی مزاحمت 100Ω ہے۔ اگر 0.02 mol L^{-1} ارتکاز کا KCl محلول بھرنے پر اس سیل کی مزاحمت 520Ω ہو تو 0.02 mol L^{-1} ارتکاز والے KCl محلول کی ایصالیت اور مولر ایصالیت معلوم کیجئے۔ 0.1 mol L^{-1} ارتکاز والے KCl محلول کی ایصالیت 1.29 S/m ہے۔

حل

سیل مستقلہ مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعہ دیا جاتا ہے:

$$\text{Cell constant} = G^* = \text{conductivity} \times \text{resistance}$$

$$= 1.29 \text{ S/m} \times 100 \Omega = 129 \text{ m}^{-1} = 1.29 \text{ cm}^{-1}$$

$$0.02 \text{ mol}^{-1} \text{ پوٹاشیم کلورائیڈ محلول کی ایصالیت} = \text{سیل مستقلہ} / \text{مزاحمت}$$

$$\frac{G^*}{R} = \frac{129 \text{ m}^{-1}}{520 \Omega} = 0.248 \text{ Sm}^{-1}$$

$$\text{ارتکاز} = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$$

$$= 1000 \times 0.02 \text{ mol m}^{-3}$$

$$= 20 \text{ mol m}^{-3}$$

$$\text{مولر ایصالیت} = \Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

$$= \frac{248 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}}{20 \text{ mol m}^{-3}} = 124 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

متبادل طور پر

$$\kappa = \frac{1.29 \text{ cm}^{-1}}{520 \Omega} = 0.248 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$$

$$\Lambda_m = \kappa \times 1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1} \text{ molarity}^{-1} \quad \text{اور}$$

$$= \frac{0.248 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1} \times 1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}}{0.02 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$= 124 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

مثال 3.5

1 cm قطر اور 50 cm لمبائی کے 0.05 mol L⁻¹ والے NaOH محلول کی برقی مزاحمت 5.55 × 10³ ہے۔ اس کی مزاحمت، ایصالیت اور مولر ایصالیت معلوم کیجئے۔

حل

$$A = \pi r^2 = 3.14 \times 0.5^2 \text{ cm}^2 = 0.785 \text{ cm}^2 = 0.785 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$l = 50 \text{ cm} = 0.5 \text{ m}$$

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad \text{or} \quad \rho = \frac{RA}{l} = \frac{5.55 \times 10^3 \Omega \times 0.785 \text{ cm}^2}{50 \text{ cm}}$$

$$= 87.135 \Omega \text{ cm}$$

$$\text{ایصالیت} = \kappa = \frac{1}{\rho} = \left(\frac{1}{87.135} \right) \text{ S cm}^{-2}$$

$$= 0.01148 \text{ S cm}^{-1}$$

$$\text{مولر ایصالیت} \quad A_m = \frac{\kappa \times 1000}{c} \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}$$

$$= \frac{0.01148 \text{ S cm}^{-1} \times 1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}}{0.05 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$= 229.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol L}^{-1}$$

اگر ہم 'cm' کے بجائے 'm' میں مختلف مقداروں کی قدریں معلوم کرنا چاہتے ہیں تو

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

$$= \frac{5.55 \times 10^3 \Omega \times 0.785 \times 10^{-4} \text{ m}^2}{0.5 \text{ m}} = 87.135 \times 10^{-2} \Omega \text{ m}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{100}{87.135} \Omega \text{ m} = 1.1485 \text{ m}^{-1}$$

$$\text{اور} \quad A_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{1.148 \text{ S m}^{-1}}{50 \text{ mol m}^{-3}} = 229.6 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

3.4.2 ارتکاز کے ساتھ

ایصالیت اور مولر

ایصالیت میں تبدیلی

(Variation of Conductivity and Molar Conductivity with Concentration)

الیکٹرولائٹ کے ارتکاز میں تبدیلی کے ساتھ ساتھ ایصالیت اور مولر ایصالیت دونوں میں تبدیلی آتی ہے۔ کمزور اور طاقتور دونوں قسم کے الیکٹرولائٹ کا ارتکاز کم ہونے پر ایصالیت میں ہمیشہ کمی آتی ہے۔ اس کی تشریح اس حقیقت کے ساتھ کی جاسکتی ہے کہ ڈائی لیوشن کی حالت میں برقی رو لے جانے والے آئنوں کی تعداد فی اکائی حجم گھٹ جاتی ہے۔ کسی بھی ارتکاز پر کسی محلول کی ایصالیت اکائی حجم والے اس محلول کا Conductance ہے جو اکائی فاصلے پر واقع اور اکائی کراس سیکشن کے رقبہ والی پلیٹینم الیکٹروڈوں کے درمیان موجود ہے۔ یہ مندرجہ ذیل مساوات سے واضح ہے:

$$G = \frac{\kappa A}{l} = \kappa \quad (A \text{ اور } l \text{ دونوں کی قدر اکائی ہے اور اپنی مناسب اکائیوں cm یا m میں ہیں})$$

دیے ہوئے ارتکاز پر ایک محلول کی مولر ایصالیت V حجم والے اس محلول کا Conductance ہے جس میں 1 مول الیکٹرولائٹ A رقبہ والی دو ایسی الیکٹروڈوں کے درمیان رکھا ہے جو ایک دوسرے سے اکائی فاصلے پر واقع ہیں۔ لہذا

$$A_m = \frac{\kappa A}{l} = \kappa$$

$$A = V \quad (\text{کیونکہ } l = 1 \text{ اور } 1 \text{ مول الیکٹرولائٹ کا حجم})$$

(3.22)

$$A_m = \kappa V$$

ارتکاز میں کمی کے ساتھ ساتھ مولر ایصالیت میں اضافہ ہوتا ہے۔ ایسا اس لیے ہوتا ہے کیونکہ 1 مول الیکٹرولائٹ والے محلول کا کل حجم بھی بڑھتا ہے۔ یہ پایا گیا ہے کہ ڈائی لیوشن پر κ میں کمی حجم میں اضافہ کی بھرپائی کے مقابلے زیادہ ہوتی ہے۔ طبعی اعتبار سے اس کا مطلب یہ ہے کہ دیے ہوئے ارتکاز پر A_m کی تعریف اس طرح بیان کی جاسکتی ہے کہ یہ اس الیکٹرولائٹ محلول کا inductance ہے جو کہ ایصالیت سیل کے ایسے الیکٹروڈوں کے درمیان رکھا ہوا ہے جو ایک دوسرے سے اکائی فاصلے پر ہیں مگر ان کے کراس سیکشن کا رقبہ اتنا زیادہ ہے کہ اس میں ایک مول الیکٹرولائٹ کے محلول کا مناسب حجم آسکتا ہے۔ جب ارتکاز صفر ہو جاتا ہے تو مولر ایصالیت محدود مولر ایصالیت (Limiting molar conductivity) کہلاتی ہے اور اسے A_m° سے ظاہر کیا جاتا ہے۔ ارتکاز کے ساتھ A_m میں تبدیلی طاقتور اور کمزور الیکٹرولائٹ کے لیے علیحدہ علیحدہ ہوتی ہے (شکل 3.6)۔

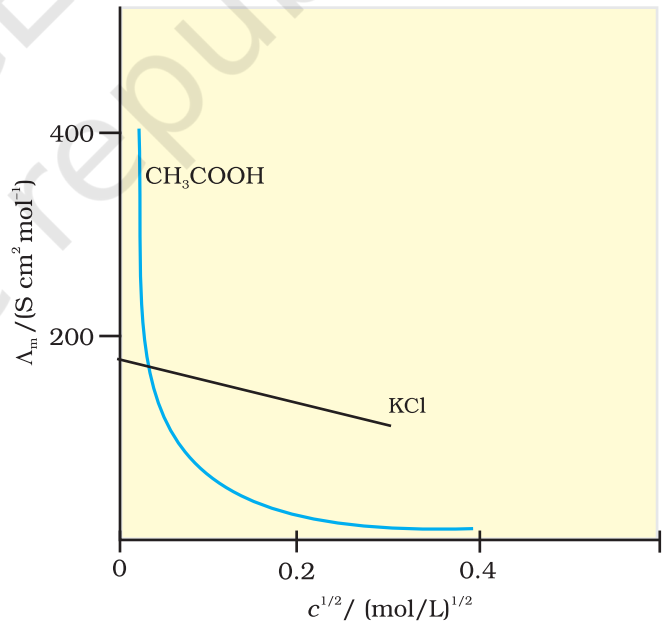
طاقتور الیکٹرولائٹ (Strong Electrolytes)

طاقتور الیکٹرولائٹ کے لیے A ڈائی لیوشن کے ساتھ آہستہ آہستہ بڑھتا ہے اور اسے مندرجہ ذیل مساوات کی مدد سے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔

(3.23)

$$A_m = A_m^\circ - A_c^{\frac{1}{2}}$$

یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ اگر A_m اور $c^{\frac{1}{2}}$ کے درمیان گراف کھینچا جائے (شکل 3.6) تو ہمیں A_m° کے مساوی intercept اور $-A$ کے مساوی سلوپ کا مستقیم خط حاصل ہوتا ہے۔ دئے گئے محلول اور درجہ



شکل 3.6: آبی محلولوں میں ایسیٹک ایسڈ (کمزور الیکٹرولائٹ) اور پوٹاشیم کلورائیڈ (الیکٹرولائٹ) کے لیے مولر ایصالیت قوی بالمقابل $C^{1/2}$ ۔

حرارت پر مستقلہ 'A' کی قدر الیکٹرولائٹ کی قسم یعنی محلول میں الیکٹرولائٹ کی تحلیل کے نتیجے میں پیدا ہونے والے کیٹ آئن اور این آئن کے چارجوں پر منحصر ہوتی ہے۔ لہذا NaCl ، CaCl_2 ، MgSO_4 بالترتیب 1، 1 - 1، 2 - 1 اور 2 - 2 الیکٹرولائٹ کے طور پر جانے جاتے ہیں۔ ایک ہی قسم کے سبھی الیکٹرولائٹ کے لیے 'A' کی قدر یکساں ہوتی ہے۔

مثال 3.6

298 k پر مختلف ارتکاز پر KCl محلول کی مولر ایصالیت مندرجہ ذیل ہیں:

$c/\text{mol L}^{-1}$	$\Lambda_m/\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
0.000198	148.61
0.000309	148.29
0.000521	147.81
0.000989	147.09

دکھائیے کہ Λ_m اور $c^{1/2}$ کے درمیان کھینچا گیا گراف ایک سیدھی لائن ہے۔ KCl کے لیے Λ_m° اور A کی قدریں متعین کیجئے۔

حل

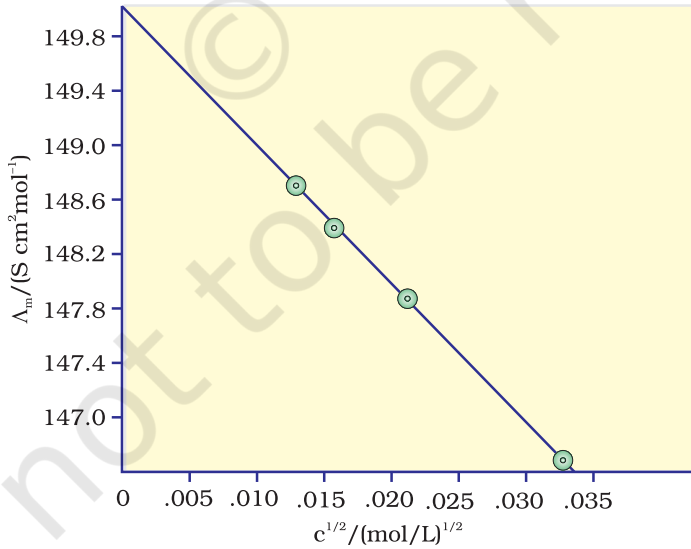
ارتکاز کا جذر المربع لینے پر ہمیں حاصل ہوتا ہے۔

$c^{1/2}/(\text{mol L}^{-1})^{1/2}$	$\Lambda_m/\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
0.01407	148.61
0.01758	148.29
0.02283	147.81
0.03145	147.09

Λ_m (y-محور) اور $c^{1/2}$ (x-محور) کا گراف شکل 3.7 میں دکھایا گیا ہے یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ یہ تقریباً ایک سیدھی لائن ہے۔ intercept (0 = $c^{1/2}$) سے ہم پاتے ہیں کہ

$$\Lambda_m^\circ = 150.0 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{ اور}$$

$$A = -\text{slope} = 87.46 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1} / (\text{mol/L})^{1/2}$$



شکل 3.7: $c^{1/2}$ کے بالمقابل Λ_m کا تنوع

کولراؤش نے بہت سے طاقتور الیکٹرولائٹ کے لیے Λ_m° کی قدروں کی جانچ کی اور کچھ باقاعدگیوں کا مشاہدہ کیا۔ اس نے نوٹ کیا کہ الیکٹرولائٹ NaX اور KX کے لیے Λ_m° میں فرق تقریباً مستقل رہتا ہے۔ مثال کے طور پر 298 K پر

$$\Lambda_m^\circ(\text{KCl}) - \Lambda_m^\circ(\text{NaCl}) = \Lambda_m^\circ(\text{KBr}) - \Lambda_m^\circ(\text{NaBr})$$

$$= \Lambda_m^\circ(\text{KI}) - \Lambda_m^\circ(\text{NaI}) \simeq 23.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

اور اس طرح یہ پایا گیا کہ

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

مذکورہ بالا مشاہدات کی بنیاد پر انھوں نے آئنوں کی آمادانہ حجرت کے لیے کولراؤش کلیہ وضع کیا۔ اس کلیہ کے مطابق ایک الیکٹرولائٹ کی محدود مولر ایصالیت الیکٹرولائٹ کے کیٹ آئن اور این آئن کے ذاتی تعاون کے حاصل جمع کے طور پر ظاہر کیا جاسکتا ہے۔ اس طرح اگر $\lambda_{\text{Na}^+}^\circ$ اور $\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ$ بالترتیب سوڈیم اور کلورائیڈ آئنوں کی محدود مولر ایصالیت ہیں تو سوڈیم کلورائیڈ کی محدود مولر ایصالیت کو مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعہ پیش کیا جاتا ہے۔

$$(3.24) \quad \Lambda_m^\circ(\text{NaCl}) = \lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ$$

عمومی طور پر، اگر ایک الیکٹرولائٹ تحلیل ہو کر V_+ کیٹ آئن اور V_- این آئن دیتا ہے تو اس کی محدود مولر ایصالیت کو مندرجہ ذیل مساوات سے ظاہر کرتے ہیں۔

$$(3.25) \quad \Lambda_m^\circ = V_+ \lambda_+^\circ + V_- \lambda_-^\circ$$

یہاں λ_+° اور λ_-° بالترتیب کیٹ آئن اور این آئن کی محدود مولر ایصالیت ہیں۔ 298 K پر کچھ کیٹ آئن اور این آئنوں کے لیے λ° کی قدریں جدول 3.4 میں دی گئی ہیں۔

جدول 3.4: 298 K پر پانی میں کچھ آئنوں کی محدود مولر ایصالیت

$\lambda^\circ / (\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	Ion	$\lambda^\circ / (\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	Ion
199.1	OH^-	349.6	H^+
76.3	Cl^-	50.1	Na^+
78.1	Br^-	73.5	K^+
40.9	CH_3COO^-	119.0	Ca^{2+}
160.0	SO_4^{2-}	106.0	Mg^{2+}

کمزور الیکٹرولائٹ

ایسیک ایسڈ جیسے کمزور الیکٹرولائٹ کا اونچے ارتکاز پر درجہ تحلیل (Degree of dissociation) کم ہوتا ہے۔ لہذا ایسے الیکٹرولائٹ کی Λ_m میں ڈائی لیوشن کے ساتھ تبدیلی درجہ تحلیل میں اضافہ کی وجہ سے ہوتی ہے۔ نتیجتاً ایک مول الیکٹرولائٹ پر مشتمل محلول کے کل حجم میں آئنوں کی تعداد بڑھ جاتی ہے۔ ان معاملات میں ڈائی لیوشن پر بالخصوص کم ارتکاز کے نزدیک Λ_m میں تیزی سے اضافہ ہوتا ہے (شکل 3.6)۔ لہذا Λ_m کو Λ_m کے

Extrapolation کے ذریعہ صفر ارتکاز تک حاصل نہیں کیا جاسکتا۔ لامتناہی ڈائی لیوشن (یعنی ارتکاز $C \rightarrow 0$) پر الیکٹرولائٹ مکمل طور سے تحلیل ہو جاتا ہے ($\alpha = 1$)۔ لیکن اتنے کم ارتکاز پر محلول کی ایصالیت بھی اتنی کم ہو جاتی ہے اس کی بالکل صحیح پیمائش نہیں کی جاسکتی، لہذا کمزور الیکٹرولائٹ کے لئے Λ_m° کو کولراؤش کے آئینوں کے آزادانہ حرجت کے کلیہ کا استعمال کر کے حاصل کیا جاسکتا ہے (مثال 3.8)۔ کسی بھی ارتکاز C پر اگر تحلیل کا درجہ α ہے تو اسے ارتکاز C پر مولر ایصالیت Λ_m اور محدودی مولر ایصالیت Λ_m° کی نسبت کے قریب ترین مانا جاسکتا ہے۔ اس طرح

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\circ} \quad (3.26)$$

لیکن ہم جانتے ہیں کہ ایسیٹک ایسڈ (کلاس XI اکائی 7) جیسے کمزور الیکٹرولائٹ کے لیے

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^{\circ 2} \left(1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\circ}\right)} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\circ (\Lambda_m^\circ - \Lambda_m)} \quad (3.27)$$

کولراؤش کلیہ کے استعمال (Applications of Kohlrausch Law) آئینوں کی آزادانہ حرجت سے متعلق کولراؤش کلیہ کا استعمال کر کے کسی بھی الیکٹرولائٹ کے لیے انفرادی آئینوں کے λ° سے Λ_m° کی تحسب ممکن ہے۔ اس کے علاوہ کمزور الیکٹرولائٹ جیسے ایسیٹک ایسڈ کے لیے اس کے تیلی مستقلہ (Dissociation constant) کا تعین بھی ممکن ہے اگر ہمیں دیے ہوئے ارتکاز C پر Λ_m° اور Λ_m معلوم ہیں۔

مثال 3.7 جدول 3.4 میں دیے گئے اعداد و شمار کی مدد سے CaCl_2 اور MgSO_4 کے لیے Λ_m° کی تحسب کیجیے۔

حل کولراؤش کلیہ سے ہمیں معلوم ہے کہ

$$\begin{aligned} \Lambda_{m(\text{CaCl}_2)}^\circ &= \lambda_{\text{Ca}^{2+}}^\circ + 2\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ = 119.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} + 2(76.3) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \\ &= (119.0 + 152.6) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \\ &= 271.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \\ \Lambda_{m(\text{MgSO}_4)}^\circ &= \lambda_{\text{Mg}^{2+}}^\circ + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ = 106.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} + 160.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \\ &= 266 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

مثال 3.8 NaCl ، HCl اور NaAc کے لیے Λ_m° کی قدر میں بالترتیب 126.4، 425.9 اور 91.0 $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ہیں۔ HAc کے لیے Λ_m° کی تحسب کیجیے۔

$$\begin{aligned} \Lambda_{m(\text{HAc})}^\circ &= \lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Ac}^-}^\circ = \lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ + \lambda_{\text{Ac}^-}^\circ + \lambda_{\text{Na}^+}^\circ - \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ - \lambda_{\text{Na}^+}^\circ \\ &= \Lambda_{m(\text{HCl})}^\circ + \Lambda_{m(\text{NaAc})}^\circ - \Lambda_{m(\text{NaCl})}^\circ \\ &= (425.9 + 91.0 - 126.4) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \\ &= 390.5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

مثال 3.9

$0.001028 \text{ mol L}^{-1}$ ایسیٹک ایسڈ کی ایصالیت $4.95 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ہے۔ اگر ایسیٹک ایسڈ کے لیے A_m° کی قدر $390.5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ہے تو اس کا تحلیلی مستقلہ معلوم کیجیے۔

حل

$$A_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{4.95 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}}{0.001028 \text{ mol L}^{-1}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{\text{L}} = 48.15 \text{ S cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\kappa}{c} = \frac{4.95 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}}{0.001028 \text{ mol L}^{-1}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{\text{L}} = 0.1233$$

$$k = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0.001028 \text{ mol L}^{-1} \times (0.1233)^2}{1-0.1233} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

متن پر مبنی سوالات

3.7 ڈائی لیوشن کے ساتھ محلول کی ایصالیت کیوں گھٹتی ہے؟

3.8 پانی کے لیے Λ_m° کی قدر معلوم کرنے کا طریقہ تجویز کیجیے۔

3.9 0.025 mol L^{-1} میتھانک ایسڈ کی مولر ایصالیت $461.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ہے۔ درجہ تحلیل اور تحلیلی مستقلہ معلوم

کیجیے۔ دیا ہے $\lambda_{(\text{HCOO}^-)}^0 = 54.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ اور $\lambda_{(\text{H}^+)}^0 = 349.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

ایک الیکٹرولائٹک سیل میں کیمیائی تعامل کرانے کے لیے دو لیٹھ کا بیرونی ماخذ بروئے کار لایا جاتا ہے۔ کیمیائی صنعتوں اور تجربہ گاہ میں برق کیمیائی عملوں کی بہت اہمیت ہے۔ ایک سادہ الیکٹرولائٹک سیل میں تانبہ کی دو پٹیاں (Strips) کا پرسلنیٹ کے آبی محلول میں ڈوبی رہتی ہیں۔ اگر دونوں الیکٹروڈوں پر DC دو لیٹھ لگایا جاتا ہے تو Cu^{2+} آئن کیتھوڈ پر ڈسچارج ہو جاتے ہیں اور مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے۔



کا پر دھات کیتھوڈ پر جمع ہو جاتی ہے۔ اینوڈ پر مندرجہ ذیل تعامل کے نتیجے میں کا پر Cu^{2+} آئینوں میں تبدیل ہو جاتا ہے۔



اس طرح کا پر اینوڈ پر حل (تکسید) ہو جاتا ہے اور کیتھوڈ پر جمع (تحویل) ہو جاتی ہے۔ یہ اس صنعتی عمل کی بنیاد ہے جس کے ذریعہ غیر خالص کا پر کو بہت زیادہ خالص کا پر میں تبدیل کیا جاتا ہے۔ غیر خالص کا پر کی اینوڈ بنائی جاتی ہے جو کہ کرنٹ گزارنے پر حل ہو جاتی ہے اور خالص کا پر کیتھوڈ پر جمع ہو جاتا ہے۔ Al ، Mg ، Na جیسی دھاتیں بڑے پیمانے پر ان کے متعلقہ کیٹ آئینوں کے برقی کیمیائی پروڈکشن کے ذریعے حاصل کی جاتی ہیں کیونکہ اس مقصد کے لیے کوئی مناسب تحویلی ایجنٹ دستیاب نہیں ہے۔

سوڈیم اور میگنیشیم دھاتوں کو ان کے گداخت شدہ کلورائیڈوں (Fused chlorides) کی برق پاشیدگی (Electrolysis) کے ذریعے حاصل کیا جاتا ہے اور ایلومینیم کو کرایولائٹ کی موجودگی میں ایلومینیم آکسائیڈ کی برق

3.5 الیکٹرولائٹک سیل
اور الیکٹرولیسس
(Electrolytic Cells and
Electrolysis)

پاشیدگی سے حاصل کیا جاتا ہے (کلس XII، اکائی 6)۔

الیکٹرولسس کا مقداری پہلو (Quantitative Aspects of Electrolysis)

مانکل فیراڈے وہ پہلا سائنس داں تھا جس نے الیکٹرولسس کے مقداری پہلو کا بیان کیا۔ فیراڈے نے اپنے نتائج کو 1833-34 میں شائع کیا جنہیں فیراڈے کے الیکٹرولسس کے کلیہ کے نام سے جانا جاتا ہے جو کہ مندرجہ ذیل ہیں۔

(i) پہلا کلیہ: کرنٹ کے ذریعے کسی بھی الیکٹروڈ پر ہونے والے کیمیائی تعامل کی مقدار الیکٹرو لائٹ (محلول یا گداخت) سے گزرنے والے کرنٹ کی مقدار کے سیدھے تناسب میں ہوتی ہے۔

(ii) دوسرا کلیہ: الیکٹرو لائٹ محلول سے گزرنے والے کرنٹ کی یکساں مقدار کے نتیجے میں خارج ہونے والی مختلف اشیاء کی مقداریں ان کے Chemical equivalent weights (دھات کی ایٹمی کمیت کو کیٹ آئینوں کی تحویل کرنے والے الیکٹرانوں کی تعداد سے تقسیم کرنے پر) کے متناسب ہوتی ہے۔

فیراڈے کے دور میں مستقل کرنٹ کا ذریعہ دستیاب نہیں تھا۔ ایک عام طریقہ یہ تھا کہ ایک کولومبٹر (Coulometer) (ایک معیاری الیکٹرو لائٹ سیل) کا استعمال کر کے جمع ہونے والی یا خرچ ہونے والی دھات (عام طور سے کاپر یا سلور) کی مقدار سے کرنٹ کی مقدار کا تعین کیا جاتا ہے۔ کولومبٹر حالانکہ اب متروک ہو چکے ہیں اور اب ہمارے پاس مستقل کرنٹ (I) کا ذریعہ موجود ہے۔ گزرنے والی بجلی کی مقدار مندرجہ ذیل تعلق کی مدد سے معلوم کی جاسکتی ہے:

$$Q = It$$

Q کولمب میں ہے جبکہ I ایمپیر اور t سیکنڈ میں ہوں۔

تکسید یا تحویل کے لیے درکار بجلی (یا چارج) کی مقدار الیکٹروڈ تعامل کی تناسب پیمائی (Stoichiometry) پر منحصر ہوتی ہے۔ مثال کے طور پر مندرجہ ذیل تعامل



میں ایک مول سلور آئینوں کی تحویل کے لیے ایک مول الیکٹرانوں کی ضرورت ہوتی ہے۔ ہم جانتے ہیں کہ ایک الیکٹران پر $1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$ چارج ہوتا ہے۔ لہذا، ایک مول الیکٹرانوں پر کل چارج ہوگا:

$$n \times 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C} = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6021 \times 10^{-19}$$

$$C = 96487 \text{ C mol}^{-1}$$

بجلی کی یہ مقدار فیراڈے (Faraday) کہلاتی ہے اور اسے علامت F سے ظاہر کرتے ہیں۔ لگ بھگ تحسیب کے لیے ہم $1 \text{ F} \approx 96500 \text{ C mol}^{-1}$ کا استعمال کرتے ہیں الیکٹروڈ تعاملات



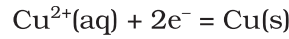
کے لیے یہ واضح ہے کہ ایک مول Mg^{2+} اور Al^{3+} کے لیے ہمیں بالترتیب 2 مول الیکٹران (2F)، 3 مول الیکٹران (3F) درکار ہوں گے۔ الیکٹرولسس کے دوران الیکٹرو لائٹ سیل میں گزرنے والا چارج کرنٹ

برق کیمیا

(ایمپیر میں) اور وقت (سیکنڈ میں) کے حاصل ضرب کے برابر ہوتا ہے۔ صنعتی پیمانے پر دھاتوں کی پیداوار میں 50,000 ایمپیر تک کے کرنٹ کا استعمال کیا جاتا ہے جو کہ 0.518 F فی سیکنڈ کے مساوی ہے۔

مثال 3.10 CuSO_4 کے محلول کا 1.5 A کرنٹ کی مدد سے 10 منٹ تک الیکٹرولسس کیا گیا۔ کیتھوڈ پر جمع ہونے والے کاپر کی کمیت معلوم کیجئے۔

حل $t = 600 \text{ s}$ چارج = کرنٹ $\times$ وقت $= 1.5 \text{ A} \times 600 \text{ S} = 900 \text{ C}$ تعامل



کے مطابق 1 مول یا 63 گرام Cu کو جمع کرنے کے لیے ہمیں 2F یا $2 \times 96487 \text{ C}$ درکار ہوں گے۔
900 C کے لیے جمع ہونے والے کاپر کی کمیت

$$= (63 \text{ g mol}^{-1} \times 900 \text{ C}) / (2 \times 96487 \text{ C mol}^{-1}) = 0.2938 \text{ g}$$

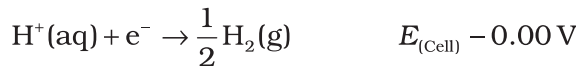
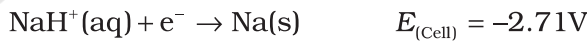
3.5.1 الیکٹرولسس کے ماحصلات (Products of Electrolysis)

الیکٹرولسس ماحصلات کا انحصار الیکٹروڈ کی قسم اور اس شے کی فطرت پر ہوتا ہے جس کا الیکٹرولسس کیا جاتا ہے۔ اگر الیکٹروڈ وغیرہ عامل (Inert) ہے (یعنی پلٹینم یا گولڈ کی) تو یہ کیمیائی تعامل میں حصہ نہیں لیتی اور الیکٹرانوں کے لیے صرف مآخذ یا سنک (Sink) کے طور پر کام کرتی ہے۔ اس کے برعکس اگر الیکٹروڈ تعامل پذیر ہے تو یہ الیکٹروڈ تعامل میں حصہ لیتی ہے۔ اس لیے الیکٹرولسس کے ماحصلات تعامل پذیر اور غیر عام الیکٹروڈ کے لیے مختلف ہوتے ہیں۔

الیکٹرولسس کے ماحصلات کا انحصار الیکٹروڈ کی نوعیت پر بھی موجود تکسیدی اور تھوہیلی اسپشیز اور ان کے معیاری الیکٹروڈ مضمر پر ہوتا ہے۔ اس کے علاوہ کچھ برقی کیمیائی عمل حالانکہ ممکن ہیں لیکن اتنے سست ہوتے ہیں کہ کم و بیش پر انجام پذیر ہوتے ہوئے نظر نہیں آتے اور اضافی وولٹیج (Overpotential) درکار ہوتا ہے۔ جو کہ ان عملوں کے واقع ہونے کو اور مشکل بنا دیتا ہے۔

مثال کے طور پر اگر ہم پچھلے ہوئے NaCl کا استعمال کرتے ہیں تو الیکٹرولسس کے ماحصلات سوڈیم دھات اور Cl_2 گیس ہوں گے۔ یہاں پر ہمارے پاس صرف ایک کیٹ آئن (Na^+) ہے جس کی تھوہیل ہو جاتی ہے $(\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na})$ اور ایک این آئن (Cl^-) ہے جس کی اینوڈ پر تکسید ہو جاتی ہے $(\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^-)$ آبی سوڈیم کلورائیڈ کے الیکٹرولسس کے دوران پیدا ہونے والے ماحصلات NaOH ، Cl_2 اور H_2 آئن نیز محلول H_2O کے سالمات بھی موجود ہوتے ہیں۔

کیتھوڈ پر مندرجہ ذیل تھوہیل تعاملات کے مابین مسابقت ہوتی ہے:



کیونکہ زیادہ $E^\ominus$ والے تعامل کو فوقیت حاصل ہے لہذا کیتھوڈ پر مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے۔



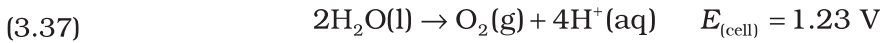
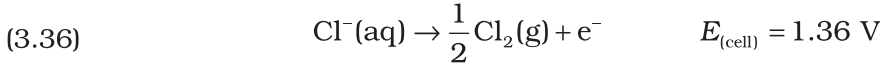
لیکن H_2O کی تحلیل کے نتیجے میں $H^+(aq)$ پیدا ہوتے ہیں۔



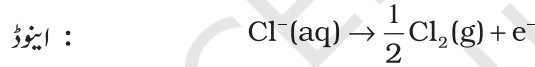
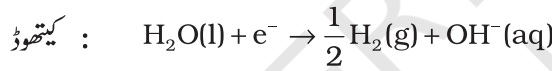
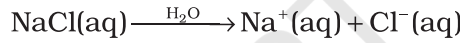
اس طرح کیتھوڈ پر ہونے والا نیٹ تعامل (3.33) اور (3.34) کے حاصل جمع کے طور پر لکھا جاسکتا ہے۔



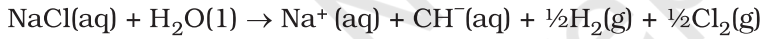
اینوڈ پر مندرجہ ذیل تفسیدی تعاملات ممکن ہیں۔



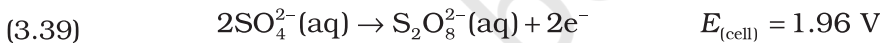
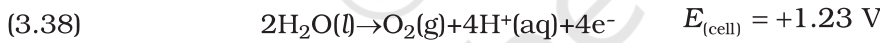
یہاں کم $E^\ominus$ والے تعامل کو فوقیت حاصل ہے اس لیے پانی کی تفسید کو $Cl^-(aq)$ پر سبق حاصل ہونی چاہیے۔ تاہم آکسیجن کے زائد مضر (Overpotential) کی وجہ سے تعامل (3.36) کو سبقت حاصل ہے۔ اس طرح نیٹ تعامل مندرجہ ذیل ہوگا۔



نیٹ تعامل



ارتکاز کے اثرات کی وجہ سے معیاری الیکٹروڈ مضر کی جگہ نیرسٹ مساوات (Eq 3.8) میں دیے گئے الیکٹروڈ مضر کا استعمال کیا جاتا ہے۔ سلفیورک ایسڈ کے الیکٹرولیس کے دوران اینوڈ پر مندرجہ ذیل تعامل ممکن ہے۔



ڈائی لیوٹ سلفیورک ایسڈ کے لیے تعامل (3.38) کو سبقت حاصل ہے لیکن H_2SO_4 کے اونچے ارتکاز پر تعامل (3.39) کو سبقت حاصل ہوگی۔

متن پر مبنی سوالات

3.10 اگر کسی دھاتی تار میں 0.5 ایمپیر کا کرنٹ 2 گھنٹے تک گزرتا ہے تو تار میں گزرنے والے الیکٹرانوں کی تعداد معلوم کیجیے؟

3.11 ان دھاتوں کی فہرست تجویز کیجیے جنہیں الیکٹرولائیٹک طریقے سے حاصل کیا جاتا ہے۔

3.12 تعامل $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow Cr^{3+} + 8H_2O$ پر غور کیجیے۔

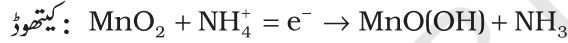
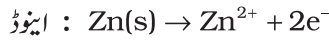
ایک مول $Cr_2O_7^{2-}$ کی تحویل کے لیے کتنی بجلی (کولمب میں) درکار ہوگی؟

3.6 بیٹریاں (Batteries)

کوئی بھی بیٹری (دراصل اس میں ایک یا زیادہ سیل سلسلہ وار منسلک ہوتے ہیں) یا سیل جس کا استعمال ہم برقی توانائی کے مآخذ کے طور پر کرتے ہیں، بنیادی طور پر ایک گیلولیک سیل ہے جس میں ریڈاکس تعامل کی کیمیائی توانائی برقی توانائی میں تبدیل ہو جاتی ہے۔ بیٹری کے عملی استعمال کے لیے اسے ہلکا (Compact) ہونا چاہیے۔ نیز اسے استعمال کرتے وقت اس کے دو لیٹج میں زیادہ تبدیلی نہیں آنی چاہئے۔ بیٹریاں عام طور سے دو قسم کی ہوتی ہیں۔

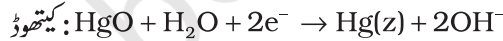
3.6.1 پرائمری بیٹریاں (Primary Batteries)

پرائمری بیٹریوں میں تعامل صرف ایک مرتبہ ہوتا ہے اور کچھ وقت تک استعمال ہونے کے بعد بیٹری کام کرنا بند کر دیتی ہے اور اسے دوبارہ استعمال میں نہیں لایا جاسکتا اس بیٹری کی سب سے عام مثال خشک سیل ہے (اس کے موجد کے نام پر اسے لیکائنٹ سیل کے نام سے جانا جاتا ہے) جس کا استعمال عام طور سے ٹرانسسٹر اور گھڑیوں میں کیا جاتا ہے۔ سیل ایک زنک کے برتن پر مشتمل ہوتا ہے جو کہ اینوڈ کی طرح کام کرتا ہے۔ کاربن گریفائٹ کی چھڑ جو کہ کاربن اور مینیکیز ڈائی آکسائیڈ کے پاؤڈر سے گھری رہتی ہے کیتھوڈ کے طور پر کام کرتی ہے (شکل 3.8)۔ الیکٹروڈوں کے درمیان کی جگہ میں امونیم کلورائیڈ (NH₄Cl) اور زنک کلورائیڈ (ZnCl₂) کا مرطوب پیسٹ بھرا رہتا ہے۔ الیکٹروڈ تعاملات حالانکہ پیچیدہ ہیں لیکن تقریباً مندرجہ ذیل طریقے سے لکھے جاسکتے ہیں۔

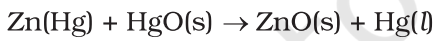


کیتھوڈ پر ہونے والے تعامل میں مینیکیز کی +4 تکسیدی حالت سے +3 حالت میں تحویل ہو جاتی ہے۔ تعامل میں پیدا ہونے والی امونیا Zn²⁺ کے ساتھ کمپلکس [Zn(NH₃)₄]²⁺ بناتی ہے۔ سیل کا مضمر تقریباً 1.5 V ہوتا ہے۔

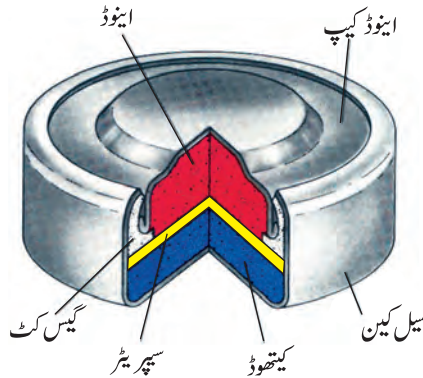
مرکری سیل (شکل 3.9) جو کہ گھڑی سمعی، مد (Hearing aids) جیسے کم کرنٹ کا استعمال کرنے والے آلات کے لیے موزوں ہیں، زنک۔ مرکری املمگم کے اینوڈ اور کاربن پیسٹ کے کیتھوڈ پر مشتمل ہوتے ہیں۔ KOH اور ZnO کا پیسٹ بطور الیکٹرولائیٹ استعمال ہوتا ہے۔ سیل کے الیکٹروڈ تعاملات درج ذیل ہیں۔



کل تعامل مندرجہ ذیل ہے:



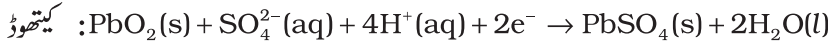
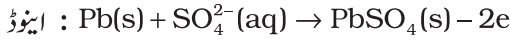
سیل کا مضمر تقریباً 1.35 V ہوتا ہے اور سیل کے کام کرنے کی پوری مدت میں مستقل رہتا ہے کیونکہ مکمل تعامل میں کوئی بھی آئن محلول کی شکل میں نہیں ہے جس سے اس کا ارتکاز سیل کے کام کرنے کے دوران تبدیل ہو سکے۔



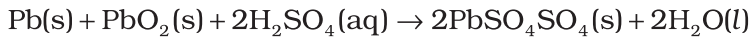
شکل 3.9: مرکری سیل عام طور پر استعمال ہوتا ہے۔
reducing agent
oxidising agent
(ii) آکسائیڈ ہے۔

3.6.2 سیکنڈری بیٹریاں (Secondary Batteries)

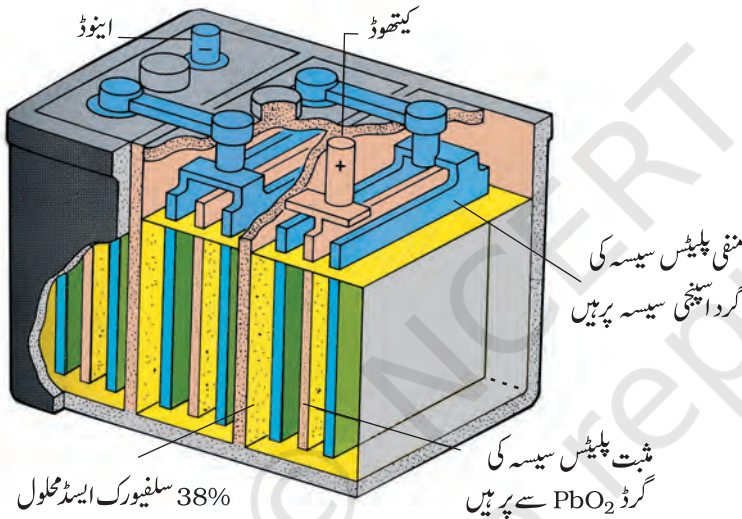
سیکنڈری بیٹری کو استعمال کے بعد مخالف سمت میں کرنٹ گزار کر دوبارہ چارج کر کے پھر سے استعمال میں لایا جاسکتا ہے۔ ایک اچھا سیکنڈری سیل متعدد مرتبہ ڈسچارجنگ اور چارجنگ سائیکل سے گزر سکتا ہے۔ سب سے اہم سیکنڈری سیل لیڈ ذخیرہ بیٹری (Lead storage battery) ہے (شکل 3.10) جن کا استعمال عام طور سے آٹوموبائل اور انورٹر میں کیا جاتا ہے۔ یہ لیڈ اینوڈ اور لیڈ آکسائیڈ (PbO₂) سے بھرے ہوئے لیڈ گرڈ (Lead grid) کے کیتھوڈ پر مشتمل ہوتی ہے۔ 38% سلفیورک ایسڈ کا محلول الیکٹرولائٹ کے طور پر کام کرتا ہے۔ جب بیٹری استعمال میں ہوتی ہے تو مندرجہ ذیل تعاملات ہوتے ہیں۔



اس طرح کیتھوڈ اور اینوڈ تعاملات کو ملا کر مکمل سیل تعامل مندرجہ ذیل ہے:

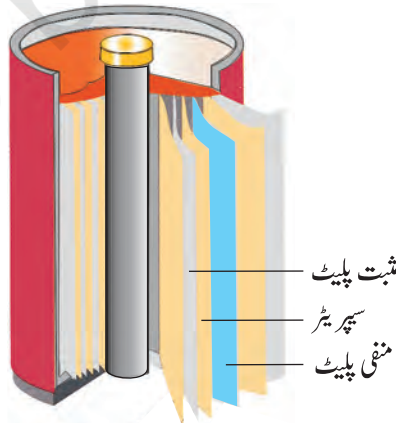


بیٹری کو چارج کرنے کے دوران تعامل الٹ جاتا ہے نیز اینوڈ اور کیتھوڈ بالترتیب Pb اور PbO₂ میں تبدیل ہو جاتے ہیں۔



شکل 3.10: لیڈ ذخیرہ بیٹری

نکل-کیڈمیئم سیل ایک اور اہم سیکنڈری سیل ہے (شکل 3.11)۔ جس کے کام کرنے کی مدت لیڈ ذخیرہ بیٹری کے مقابلے زیادہ ہے لیکن اسے بنانے میں خرچ زیادہ آتا ہے۔ ہم سیل کے کام کرنے کے طریقے نیز چارجنگ اور ڈسچارجنگ کے دوران الیکٹروڈ تعاملات کی تفصیل میں نہیں جائیں گے۔ ڈسچارج کے دوران کل تعامل مندرجہ ذیل ہے:

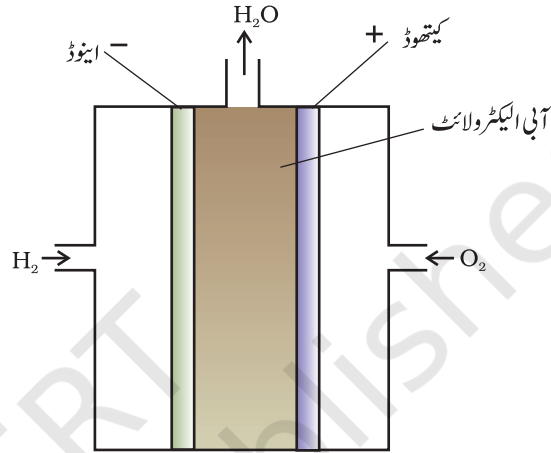


شکل 3.11:

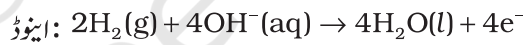
دوبارہ چارج ہو جانے والا نکل-کیڈمیئم سیل جو کہ جیلی رول انتظام کے اندر ہے اور رطوب سوڈیم یا پوٹاشیم ہائڈروکسائیڈ میں بھیگی ہوئی سطح کے ذریعہ علیحدہ رہتی ہے۔



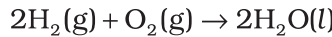
تھرمل پلانٹ سے بجلی پیدا کرنے کا طریقہ بہت زیادہ کارگر نہیں ہے اور یہ آلودگی کا ایک بڑا ذریعہ ہے۔ اس قسم کے پلانٹ میں فوسل ایندھنوں (کوئلہ، گیس یا تیل) کی کیمیائی توانائی (احتراق کی حرارت) کا استعمال پہلے پانی کو اونچے دباؤ کی بھاپ میں تبدیل کرنے میں کیا جاتا ہے اور پھر اس کا استعمال ٹربائن کو گھما کر بجلی پیدا کرنے میں کیا جاتا ہے۔ ہم جانتے ہیں کہ گیلونیک سیل کیمیائی توانائی کو سیدھے ہی برقی توانائی میں تبدیل کر دیتا ہے اور یہ زیادہ کارگر بھی ہے۔ اب ایسے سیل بنانا ممکن ہے جن میں متعالموں (Reactants) کو مسلسل الیکٹروڈوں پر فراہم کرا کر ماحصلات کو الیکٹرو لائٹ کمپارٹمنٹ سے مسلسل طور پر ہٹایا جاتا ہے۔ ایسے گیلونیک سیل جن میں ہائیڈروجن، میتھین، میتھینال وغیرہ ایندھنوں کی حرارت احتراق کو سیدھے ہی برقی توانائی میں تبدیل کر دیا جاتا ہے ایندھن سیل (Fuel cell) کہلاتے ہیں۔



سب سے کامیاب ایندھن سیل میں ہائیڈروجن اور آکسیجن کا استعمال کر کے پانی بنانے کے تعامل کا استعمال کیا جاتا ہے (شکل 3.12)۔ اس سیل کا استعمال اپولواپسپس پروگرام میں برقی پاور فراہم کرنے کے لیے کیا گیا تھا۔ اس تعامل کے دوران پیدا ہونے والے پانی کے بخارات کی تکثیف کر کے اس کا استعمال خلائی مسافروں کے لیے پینے کے پانی کے طور پر کیا گیا۔ سیل میں ہائیڈروجن اور آکسیجن گیسوں کو مسام دار کاربن الیکٹروڈوں سے ہو کر مرکوز آبی سوڈیم ہائیڈروکسائیڈ محلول میں گزارا جاتا ہے۔ الیکٹروڈ تعامل کی شرح میں اضافہ کرنے کے لیے پلیٹینم کا باریک پاؤڈر یا پیلیڈیم دھات جیسے تماسی عاملوں (Catalysts) کو الیکٹروڈوں میں شامل کیا جاتا ہے۔ الیکٹروڈ تعاملات ذیل میں دیے گئے ہیں:



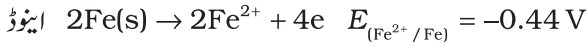
کل تعامل مندرجہ ذیل ہے:



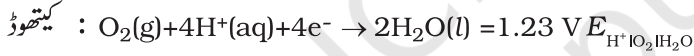
جب تک متعامل کی سپلائی جاری رہتی ہے سیل مسلسل کام کرتا رہتا ہے۔ ایندھن سیل 70% کارکردگی کے ساتھ بجلی پیدا کرتے ہیں جبکہ تھرمل پلانٹ کی کارکردگی صرف 40% ہی ہوتی ہے۔ ایندھن سیلوں کی کارکردگی میں اضافہ کرنے کے لیے نئے الیکٹروڈ مادوں، بہتر تماسی عامل اور الیکٹرو لائٹ کی ترقی میں بہت تیزی سے اضافہ ہوا ہے۔ تجربہ کے طور پر ان کا استعمال آٹوموبائل میں کیا گیا ہے۔ ایندھن سیل آلودگی سے مبرا ہیں اور مستقبل میں ان کی اہمیت کو دیکھتے ہوئے کئی قسم کے ایندھن سیلوں کو بنا کر ان کا تجربہ کیا گیا ہے۔

تامل کے دوران دھاتوں کی سطح پر آکسائیڈ دھات کے کسی نمک کی پرت آہستہ آہستہ جمع ہوتی رہتی ہے۔ لوہے پر زنگ لگنا، چاندی کا سیاہ پڑ جانا، تانبہ اور کانسہ پر ہرے رنگ کی پرت کا جمع ہونا تامل کی کچھ مثالیں ہیں۔ یہ عمارتوں، پلوں، جہازوں اور دھاتوں سے بنی سبھی چیزوں بالخصوص لوہے سے بنی چیزوں کو بہت زیادہ نقصان پہنچاتا ہے۔ تامل کی وجہ سے ہمیں ہر سال کروڑوں روپیہ کا نقصان ہوتا ہے۔

تامل میں، دھات آکسیجن کو الیکٹران دے کر تھکسید ہو جاتی ہے اور آکسائیڈ بنتا ہے۔ لوہے پر زنگ پانی اور ہوا کی موجودگی میں لگتا ہے۔ تامل کی کیمیا کافی پیچیدہ ہے لیکن اسے ایک برق کیمیائی عمل تصور کیا جاسکتا ہے۔ لوہے سے بنی چیز کو جب کسی مخصوص جگہ پر رکھا جاتا ہے تو تھکسید کا عمل ہوتا ہے اور وہ جگہ اینوڈ کے طور پر کام کرتی ہے۔ تعامل کو ہم مندرجہ ذیل طریقے سے لکھ سکتے ہیں:



اینوڈی جگہ پر خارج ہونے والے الیکٹران دھات بنے ہوئے دھات پر دوسری جگہ پہنچتے ہیں اور وہاں پر H^+ (جو کہ CO_2 کے پانی میں گھلنے سے بنے H_2CO_3 سے حاصل ہوتے ہیں۔ ہائیڈروجن آئن کرہ باد میں موجود دیگر تیزابی آکسائیڈوں کے گھلنے سے بھی پانی میں دستیاب ہو جاتے ہیں) کی موجودگی میں آکسیجن کی تحویل ہوتی ہے۔ یہ جگہ کیتھوڈ کے طور پر کام کرتا ہے۔

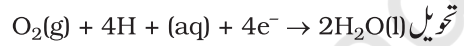
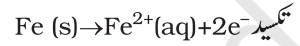
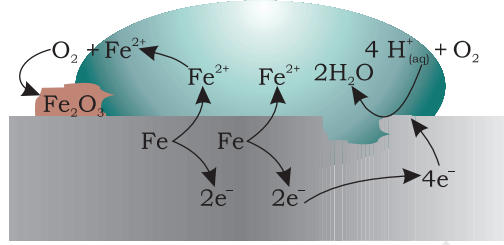


کل تعامل مندرجہ ذیل ہے:

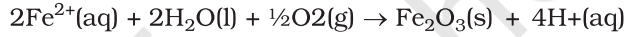


فیرس آئن کرہ باد کی آکسیجن کے ذریعے فیرک آئنوں میں تھکسید ہو جاتے ہیں جو کہ آبی فیرک آکسائیڈ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) کی شکل میں زنگ کے طور پر نظر آتے ہیں اور مزید ہائیڈروجن آئن پیدا ہوتے ہیں۔

تامل سے بچاؤ بہت زیادہ اہم ہے۔ اس سے نہ صرف روپیہ پیسے کی بچت ہوتی ہے بلکہ پلوں کے ٹوٹنے یا تامل کی وجہ سے کسی اہم جزو کے کام نہ کرنے کی صورت میں ہونے والے حادثات کو روکنے میں بھی مدد ملتی ہے۔ تامل کو روکنے کا سب سے آسان طریقہ یہ ہے کہ دھاتی سطح کو کرہ باد کے رابطہ سے باز رکھا جائے۔ یہ کام دھاتی سطح پر روغن کر کے یا دیگر کیمیائی اشیا (جیسے سفینال) کا لیپ کر کے کیا جاسکتا ہے۔ دوسرا طریقہ یہ ہے کہ دھاتی سطح کو ایسی دھاتوں (Sn, Zn) سے ڈھک دیا جاتا ہے جو کہ غیر عامل ہوں یا شے کی حفاظت کے لیے اس سے تعامل کر لیں۔ برق کیمیائی طریقے میں دیگر دھات (جیسے Zn, Mg وغیرہ) کا الیکٹروڈ فراہم کیا جاتا ہے جو خود تامل کا شکار ہو کر شے کی حفاظت کرتا ہے۔



ماحولیاتی تھکسید



شکل 3.13: کرہ باد میں لوہے میں تامل

3.13 ری چارجنگ کے دوران ملوث سبھی اشیاء کا خاص طور سے ذکر کرتے ہوئے لیڈ ذخیرہ سیل کی ری چارجنگ کیمسٹری لکھیے۔

3.14 ہائڈروجن کے علاوہ دوائی اشیاء کے نام بتائیے جن کا استعمال ایندھن سیلوں میں ایندھن کے طور پر کیا جاسکتا ہے۔

3.15 تشریح کیجیے کہ لوہے پر زنگ لگنا کس طرح ایک برق کیمیائی سیل کی تشکیل کرتا ہے۔

ہائڈروجن معیشت (The Hydrogen Economy)

موجودہ دور میں ہماری معیشت کو چلانے والا توانائی کا اہم ذریعہ فوسل ایندھن ہیں جیسے کوئلہ، تیل اور گیس۔ جیسے جیسے سیارہ پر لوگ اپنے طرز زندگی میں سدھار لانا چاہتے ہیں ان کی توانائی کی ضروریات میں بھی اضافہ ہوگا۔ دراصل توانائی کافی کس استعمال ترقی کی پیمائش تصور کیا جاتا ہے۔ بلاشبہ وشبہ یہ مانا جاتا ہے کہ توانائی کا استعمال پیداواری مقاصد کے لیے کیا جاتا ہے اور اس کا زیاں نہیں ہوتا۔ ہمیں پہلے ہی یہ معلوم ہے کہ فوسل ایندھنوں کے احتراق کے نتیجے میں کاربن ڈائی آکسائیڈ پیدا ہوتی ہے اور سبز گھر اثر کا باعث بنتی ہے۔ اس کی وجہ سے سطح زمین کا درجہ حرارت میں اضافہ ہوتا ہے جو کہ قطبی برف کے پگھلنے اور سمندر کی سطح میں اضافہ کا سبب ہے۔ اس کی وجہ سے ساحل کے نزدیک نچلے علاقوں میں سیلاب کا خطرہ ہے اور کچھ جزیرے جیسے مالدیپ کے تو مکمل طور پر ڈوبنے کا خطرہ ہے۔ اس قسم کی آفت سے بچنے کے لیے ہمیں کاربن پر مشتمل ایندھنوں کے استعمال کو محدود کرنے کی ضرورت ہے۔ ہائڈروجن اس کا مثالی متبادل ہے کیونکہ اس کے احتراق سے صرف پانی حاصل ہوتا ہے شمسی توانائی کا استعمال کر کے پانی سے ہائڈروجن کو حاصل کیا جاسکتا ہے۔ لہذا ہائڈروجن کا استعمال ایک قابل تجدید اور غیر آلودہ توانائی کے ذریعہ کے طور پر کیا جاسکتا ہے۔ ہائڈروجن معیشت کا یہی تصور ہے۔ پانی کی برق پاشیدگی (Electrolysis) سے ہائڈروجن کی پیداوار اور ایندھن سیل میں ہائڈروجن کا احتراق دونوں ہی مستقبل میں اہم ہوں گے۔ یہ دونوں ہی تکنیکیں برقی کیمیائی اصولوں پر مبنی ہیں۔

خلاصہ

برق کیمیائی سیل میں دو دھاتی الیکٹروڈ ہوتے ہیں جو کہ ایک الیکٹروڈ لائٹک محلول میں ڈوبے رہتے ہیں۔ اس طرح برق کیمیائی سیل کا اہم جزو آئنی موصل یا الیکٹرو لائٹ ہے۔ برق کیمیائی سیل دو قسم کے ہوتے ہیں۔ گیولینک سیل میں ازخود ریڈاکس تعامل کی کیمیائی توانائی برقی کام میں تبدیل ہوتی ہے جبکہ الیکٹرو لائٹک سیل میں برقی توانائی کا استعمال غیر ازخود ریڈاکس تعامل کی انجام دہی کے لیے کیا جاتا ہے۔ کسی مناسب محلول میں ڈوبے ہوئے الیکٹروڈ کے معیاری الیکٹروڈ مضمر کی تعریف ہائڈروجن الیکٹروڈ کے معیاری الیکٹروڈ مضمر کو صفر مانتے ہوئے اس کی نسبت سے کی جاتی ہے۔ سیل کا معیاری مضمر کیٹھوڈ اور اینوڈ کے معیاری مضمر کا فرق معلوم کر کے حاصل کیا جاسکتا ہے۔

$$E_{\text{(cell)}} = E_{\text{(cathode)}} - E_{\text{(anode)}}$$

سیل کا معیاری مضمر سیل میں ہونے والے تعامل کی معیاری گبس توانائی ($\Delta_r G = -nFE_{\text{(cell)}}$) اور توازن مستقلہ $Rt \ln K$ سے متعلق ہوتا ہے۔ الیکٹروڈ اور سیلوں کے مضمر کا ارتکاز پر انحصار نیرنسٹ مساوات کے ذریعہ پیش کیا جاتا ہے۔

ایک الیکٹرو لائٹک محلول کی ایصالیت (Conductivity) K کا انحصار الیکٹرو لائٹ کے ارتکاز، محلول کی فطرت اور درجہ حرارت پر ہوتا ہے۔ مولر ایصالیت (Λ_m (Molar conductivity) کی تعریف $\Lambda_m = \kappa / c$ کے ذریعہ بیان کی جاتی ہے جہاں c ارتکاز ہے۔ ارتکاز میں کمی ہونے پر ایصالیت میں کمی آتی ہے لیکن مولر ایصالیت میں اضافہ ہوتا ہے۔ طاقتور الیکٹرو لائٹ کے لیے اس میں ارتکاز میں کمی کے ساتھ آہستہ آہستہ اضافہ ہوتا ہے۔ جبکہ ڈائی لیوٹ محلولوں میں کمزور الیکٹرو لائٹ کے لیے یہ اضافہ بہت تیزی سے ہوتا ہے۔ کلراؤش نے پایا کہ کسی الیکٹرو لائٹ کے لیے لامتناہی ڈائی لیوٹن پر مولر ایصالیت ان آئینوں کی مولر ایصالیت کے حاصل جمع کے مساوی ہوتی ہے جن آئینوں میں یہ تحلیل ہوتا

ہے۔ اسے آئینوں کی آزادانہ حجرت کا کلیہ کہتے ہیں اور اس کے کئی استعمال ہیں۔ برق کیمیائی سیل میں محلول میں بجلی کا ایصال آئینوں کے ذریعے ہوتا ہے لیکن آئینوں کی تکسید اور تحویل الیکٹروڈوں پر ہوتی ہے۔ بیٹریاں اور ایندھن سیل (Fuel cell) گیلونیک سیل کی نہایت اہم شکلیں ہیں۔ دھاتوں میں تامل لازمی طور سے ایک برق کیمیائی منظر ہے۔ برق کیمیائی اصول ہائڈروجن معیشت سے متعلق ہیں۔

مشقیں

- 3.1** مندرجہ ذیل دھاتوں کو اس ترتیب میں لکھیے جس میں وہ ایک دوسرے کو اپنے نمک محلولوں سے ہٹاتی ہیں: Al, Cu, Fe, Mg, Zn
3.2 ذیل میں معیاری الیکٹروڈ مضمر دیے گئے ہیں:

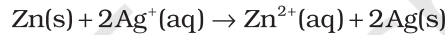
$$K^+ / K = -2.93 \text{ V}, Ag^+ / Ag = 0.80 \text{ V}$$

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

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

ان دھاتوں کو ان کی تحویلی قوت کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں لکھیے۔

- 3.3** اس گیلونیک سیل کو بیان کیجیے جس میں مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے:

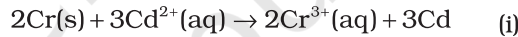


مزید یہ بھی دکھائیے کہ

(i) کس الیکٹروڈ پر منفی چارج ہے؟ (ii) سیل میں کرنٹ لے جانے والے

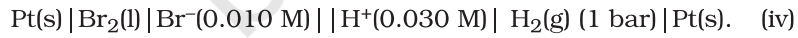
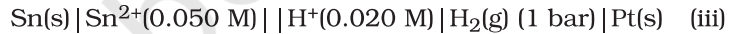
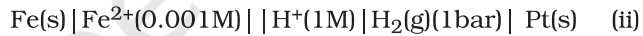
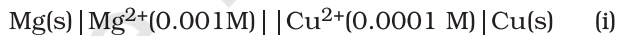
(iii) ہر ایک کیتھوڈ برزاتی عمل

- 3.4** اس گیلونیک سیل کا معیاری سیل مضمر معلوم کیجیے جس میں مندرجہ ذیل تعاملات ہوتے ہیں:

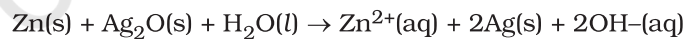


تعاملات کے لیے $\Delta_r G^\circ$ اور توازن مستقلہ معلوم کیجیے۔

- 3.5** 298 K پر مندرجہ ذیل سیلوں کے لیے emf اور نیرنسٹ تعامل کیجیے۔



- 3.6** گھڑیوں اور دیگر آلات میں استعمال ہونے والے بٹن سیلوں میں مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے۔



تامل کے لیے $\Delta_r G^\circ$ اور E° کا تعین کیجیے۔

- 3.7** ایک الیکٹرولائیٹ کے محلول کے لیے ایصالیت اور مولر ایصالیت کی تعریف بیان کیجیے ان میں ارتکاز کے ساتھ ہونے والی تبدیلی پر بحث کیجیے۔

- 3.8** 298 K پر 0.20 M پوٹاشیم کلورائیڈ محلول کی ایصالیت 0.0248 S cm^{-1} ہے۔ اس کی مولر ایصالیت معلوم کیجیے۔

- 3.9** 298 K پر 0.001 M KCl پر مشتمل ایصالیت سیل کی مزاحمت 1500Ω ہے۔ سیل مستقلہ کیا ہوگا اگر 0.001 M محلول کی

ایصالیت 298 K پر $0.146 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ہے۔

- 3.10** 298 K پر سوڈیم کلورائیڈ کی ایصالیت کو مختلف ارتکاز پر متعین کیا گیا۔ نتائج ذیل میں دیے گئے ہیں:

ارتکاز / M	0.001	0.010	0.20	0.050	0.100
$10^2 \kappa / \text{Sm}^{-1}$	1.237	11.85	23.15	55.53	106.74

سبھی ارتکاز کے لیے Λ_m کی تحسیب کیجئے نیز Λ_m اور $c^{1/2}$ کے درمیان گراف کھینچئے۔ Λ_m° کی قدر بھی معلوم کیجئے۔

3.11 0.00241 M ایسیٹک ایسڈ کی ایصالیت $7.896 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ہے۔ اس کی مولر ایصالیت معلوم کیجئے۔ اگر ایسیٹک ایسڈ کے

لیے Λ_m° کی قدر $390.5 \text{ S cm}^2 \text{ md}^{-1}$ ہے تو اس کا تھیلی مستقلہ معلوم کیجئے۔

3.12 مندرجہ ذیل تجویلی عملوں کے لیے کتنا چارج درکار ہوگا؟

(i) ایک مول Al^{3+} کی Al میں

(ii) ایک مول Cu^{2+} کی Cu میں

(iii) ایک مول MnO_4^- کی Mn^{2+} میں

3.13 مندرجہ ذیل ہر ایک کو حاصل کرنے کے لیے کتنے فیراڈے بجلی درکار ہوگی؟

(i) پگھلے ہوئے CaCl_2 سے 20 گرام Ca

(ii) پگھلے ہوئے Al_2O_3 سے 4 گرام Al

3.14 مندرجہ ذیل کی تکسید کے لیے کتنے کولمب بجلی درکار ہوگی؟

(i) ایک مول H_2O کی O_2 میں

(ii) ایک مول FeO کی Fe_2O_3 میں

3.15 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ کے محلول کو 5A کرنٹ کا استعمال کر کے 20 منٹ تک پلیٹینم الیکٹروڈوں کے درمیان الیکٹرو لائز کیا گیا۔ کیتھوڈ پر جمع

ہونے والے Ni کی کیت معلوم کیجئے۔

3.16 تین الیکٹرو لائٹک سیل A، B، C جو کہ بالترتیب ZnSO_4 ، AgNO_3 اور CuSO_4 پر مشتمل ہیں سلسلہ وار منسلک کیے گئے

ہیں۔ 1.5 ایمپیر کا ایک مستقل کرنٹ اس وقت تک گزارا جاتا ہے جب تک کہ سیل B کے کیتھوڈ پر 1.45 g چاندی جمع نہیں ہو جاتی۔

کرنٹ کتنی دیر تک گزارا گیا؟ کا پر اور زنک کی کتنی مقدار جمع ہوئی؟

3.17 جدول 3.1 دیے گئے معیاری الیکٹروڈ مضمر کا استعمال کر کے بتائیے کہ کیا مندرجہ ذیل تعاملات ممکن ہیں؟

(i) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ and $\text{I}^-(\text{aq})$

(ii) $\text{Ag}^+(\text{aq})$ and $\text{Cu}(\text{s})$

(iii) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ and $\text{Br}^-(\text{aq})$

(iv) $\text{Ag}(\text{s})$ and $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

(v) $\text{Br}_2(\text{aq})$ and $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

3.18 مندرجہ ذیل ہر ایک میں الیکٹرو لیس کے ماحصلات بتائیے۔

(i) سلور الیکٹروڈ کے ساتھ AgNO_3 کا آبی محلول

(ii) پلیٹینم الیکٹروڈ کے ساتھ AgNO_3 کا آبی محلول

(iii) پلیٹینم الیکٹروڈ کے ساتھ H_2SO_4 کا ڈائی لیوٹ محلول

(iv) پلیٹینم الیکٹروڈ کے ساتھ CuCl_2 کا آبی محلول

متن پر مبنی کچھ سوالوں کے جوابات

$$K_c = 9.62 \times 10^7, \Delta_r G = -45.54 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \mathbf{3.6}$$

$$E_{(\text{cell})} = 0.91 \text{ V} \quad \mathbf{3.5}$$

$$3.67 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, 0.114 \quad \mathbf{3.9}$$