R3R6F1

യൂണിറ്റ് 3

വൈദ്യുത രസതന്ത്രം

ലക്ഷ്യങ്ങൾ:

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ

- ഒരു വൈദ്യുതരാസ സെല്ലിനെ വിവരിക്കാനും ഗാൽവാനിക്, ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് സെല്ലുകളെ തമ്മിൽ വേർതിരിച്ചറിയാനും സാധിക്കും.
- ഗാൽവാനിക് സെല്ലിന്റെ emf കണക്കുകൂട്ടുന്നതിനുള്ള നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം പ്രയോഗിക്കാനും സെല്ലിന്റെ സ്റ്റാൻഡേർഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ നിർവചിക്കാനും സാധിക്കും
- സെൽ പ്രതിപ്രവർത്തന ഗിബ്സ് ഊർജം അതിന്റെ സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കം എന്നിവയ്ക്ക് സെല്ലിന്റെ പ്രമാണ പൊട്ടൻഷ്യലുമായുള്ള ബന്ധം രൂപീകരിക്കാനാകും.
- അയോണിക ലായനികളുടെ റെസിസ്ടിവിറ്റി (ρ), ചാലകത (κ), മോളാർ ചാലകത എന്നിവ നിർവചിക്കാനാകും.
- അയോണിക് (ഇലക്ട്രോളിറ്റിക്), ഇലക്ട്രോണിക് ചാലകതകൾ തമ്മിൽ വേർതിരിച്ചറിയാനാകും.
- വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണ വിധേയമാകുന്ന ലായനികളുടെ ചാലകത അളക്കുന്നതിനുള്ള മാർഗം വിവരിക്കാനും, അവയുടെ മോളാർ ചാലകത കണക്കുകൂട്ടാനും കഴിയും.
- ഗാഢതാ വ്യതിയാനത്തിനനുസരിച്ച് ലായനികളുടെ ചാലകത, മോളാർ ചാലകത വ്യതിയാനങ്ങൾ നീതികരിക്കാനും, ഗാഢത പൂജ്യമാകുമ്പോഴുള്ള മോളാർ ചാലകത, അല്ലെങ്കിൽ അനന്തമായി നേർപ്പിക്കുമ്പോഴുള്ള മോളാർ ചാലകത നിർവചിക്കാനും സാധിക്കും.
- കോൾറാഷ് നിയമം വിശദീകരിക്കാനും അതിന്റെ പ്രയോഗങ്ങൾ പഠിക്കാനുമാകും
- വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണത്തിന്റെ പരിമാണിക വശങ്ങൾ മനസ്സിലാക്കാനാകും.
- പ്രൈമറി, സെക്കന്ററി ബാറ്ററികൾ, ഇന്ധന സെല്ലുകൾ എന്നിവയുടെ നിർമ്മാണം വിശദീകരിക്കാനാകും.
- വൈദ്യുതരാസപ്രക്രിയ എന്ന നിലയിൽ ലോഹനാശനത്തെ വിശദീകരിക്കാനാകും.

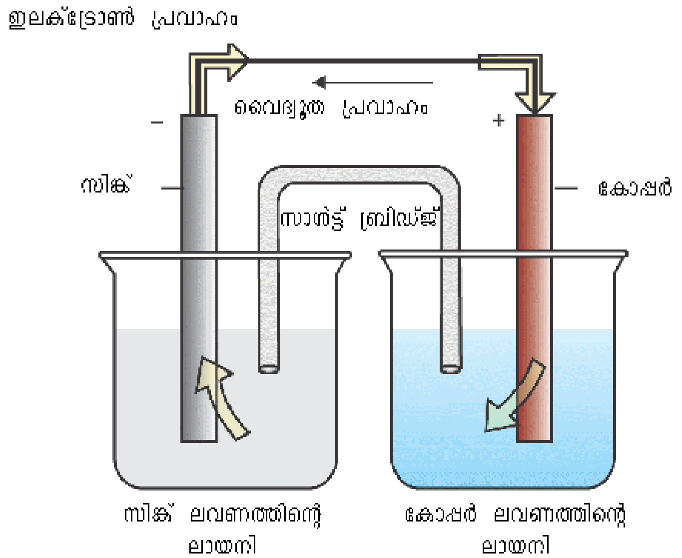
"രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിലൂടെ വൈദ്യുതോർജം ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കാനും, നേരെ തിരിച്ച് അസ്വാഭാവിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ സാധ്യമാക്കുന്നതിന് വൈദ്യുതോർജം ഉപയോഗിക്കാനും സാധിക്കുന്നു".

സ്വാഭാവിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ പുറത്തുവിടുന്ന ഊർജം ഉപയോഗിച്ച് എങ്ങനെ വൈദ്യുതി നിർമ്മിക്കാമെന്നും, വൈദ്യുതോർജത്തിന്റെ സഹായത്താൽ സ്വാഭാവികേതര രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ എങ്ങനെ പ്രാവർത്തികമാക്കാമെന്നും പഠിക്കുന്ന ശാസ്ത്രശാഖയാണ് വൈദ്യുത രസതന്ത്രം. സൈദ്ധാന്തിക തലത്തിലും പ്രയോഗതലത്തിലും ഈ വിഷയത്തിന് വളരെയധികം പ്രാധാന്യമുണ്ട്. വിവിധ ലോഹങ്ങൾ, സോഡിയം ഹൈഡ്രോക്സൈഡ്, ക്ലോറിൻ, ഫ്ളൂറിൻ തുടങ്ങി ഒട്ടനവധി രാസപദാർഥങ്ങൾ വൈദ്യുത രാസപ്രക്രിയകൾ വഴി നിർമ്മിച്ചെടുക്കാനാകും. രാസോർജത്തെ വൈദ്യുതോർജമാക്കി മാറ്റുന്ന ബാറ്ററികൾ, ഫ്യൂവൽസെല്ലുകൾ തുടങ്ങിയവ വലിയ തോതിൽ വിവിധ ഉപകരണങ്ങളിലും മറ്റു സംവിധാനങ്ങളിലും പ്രയോജനപ്പെടുത്തുന്നു. വൈദ്യുതി ഉപയോഗിച്ചു നടത്തുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ ഉയർന്ന ഊർജക്ഷമതയുള്ളവയും അവ സൃഷ്ടിക്കുന്ന മലിനീകരണതോത് വളരെ കുറവുമാണ്. ആയതിനാൽ പരിസ്ഥിതിസൗഹൃദ സാങ്കേതികവിദ്യ വികസിപ്പിക്കുന്നതിൽ വൈദ്യുത രസതന്ത്രം വലിയൊരു പങ്ക് വഹിക്കുന്നു. ഇന്ദ്രിയങ്ങളിൽ നിന്നും കോശങ്ങളിൽ കൂടി തലച്ചോറിലേക്കും തിരിച്ചുമുള്ള ആവേഗങ്ങളുടെ പ്രേഷണം, കോശങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള ആശയവിനിമയം എന്നിവയുടെ അടിസ്ഥാനം വൈദ്യുത രസതന്ത്രമാണ്. വളരെ വിശാലമായതും വിഷയാന്തരബന്ധമുള്ളതുമായ വൈദ്യുത രസതന്ത്രത്തിന്റെ പ്രധാനപ്പെട്ട ചില അടിസ്ഥാന ആശയങ്ങൾ ഈ യൂണിറ്റിൽ മനസ്സിലാക്കാം.

3.1 വൈദ്യുതരാസ സെല്ലുകൾ (Electro chemical cell)

XI-ാം ക്ലാസ്സിലെ, 8-ാം യൂണിറ്റിൽ ഡാനിയേൽ സെല്ലിന്റെ നിർമ്മാണത്തെയും പ്രവർത്തനത്തെയും കുറിച്ച് നമ്മൾ മനസ്സിലാക്കിയിട്ടുണ്ട് (ചിത്രം 3.1) ഈ സെല്ലിൽ നടക്കുന്ന റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനമാണ്,

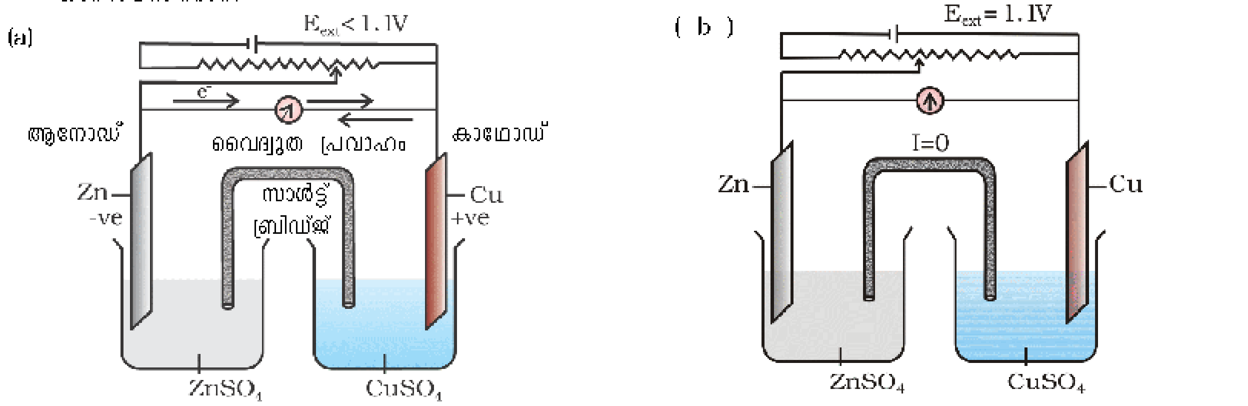
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (3.1)$$



ചിത്രം 3.1 : സിങ്ക്, കോപ്പർ എന്നീ ഇലക്ട്രോഡുകളെ അവയുടെ ലവണലായനികളിൽ താഴ്ത്തി വച്ചിരിക്കുന്ന ഡാനിയേൽ സെൽ

ഈ രാസപ്രവർത്തനഫലമായി രാസോർജം വൈദ്യുതോർജമായി മാറുന്നു. Zn^{2+}, Cu^{2+} എന്നീ അയോണുകൾക്ക് യൂണിറ്റ് ഗാഢത ($1\ mol\ dm^{-3}$) ഉള്ളപ്പോൾ സെല്ലിന്റെ വൈദ്യുത പൊട്ടൻഷ്യൽ 1.1 V ആണ്. ഇത്തരം സംവിധാനത്തെ **ഗാൽവനിക് സെൽ** അല്ലെങ്കിൽ **വോൾട്ടായിക് സെൽ** എന്ന് വിളിക്കുന്നു.

ചിത്രം 3.2 (a) നിരീക്ഷിക്കുക. ഇവിടെ ഗാൽവനിക് സെല്ലിൽ ഒരു ബാഹ്യപൊട്ടൻഷ്യൽ എതിർദിശയിൽ പ്രയോഗിച്ചിരിക്കുന്നു. ബാഹ്യപൊട്ടൻഷ്യൽ സാവധാനം ഉയർത്തുകയാണെങ്കിൽ അത് 1.1 വോൾട്ട് എത്തുന്നതുവരെ സെൽ രാസപ്രവർത്തനം തുടരുന്നതായി മനസ്സിലാക്കാം. എന്നാൽ ബാഹ്യപൊട്ടൻഷ്യൽ 1.1 വോൾട്ട് എത്തുമ്പോൾ സെല്ലിലെ രാസ പ്രവർത്തനവും അതോടൊപ്പം സെല്ലിൽ കൂടിയുള്ള വൈദ്യുത പ്രവാഹവും നിലയ്ക്കുന്നു.



E_{ext} <1.1V ആയിരിക്കുമ്പോൾ

(i) സിങ്ക് ദണ്ഡിൽ നിന്ന് കോപ്പർ ദണ്ഡിലേക്ക് ഇലക്ട്രോണുകൾ പ്രവഹിക്കുന്നു. അതിനാൽ കോപ്പറിൽ നിന്ന് സിങ്കിലേക്ക് വൈദ്യുതി പ്രവഹിക്കുന്നു.

(ii) ആനോഡിൽ സിങ്ക് ലയിക്കുകയും കാഥോഡിൽ കോപ്പർ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു.

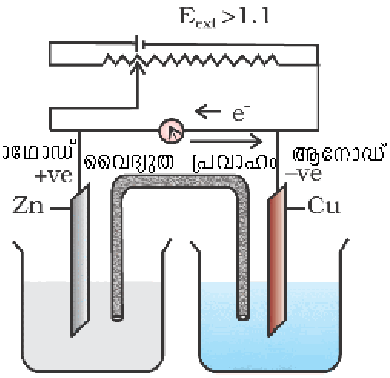
E_{ext} = 1.1 V ആയിരിക്കുമ്പോൾ

(i) ഇലക്ട്രോണുകളുടേയോ, വൈദ്യുതിയുടെയോ പ്രവാഹമുണ്ടാകുന്നില്ല

(ii) രാസപ്രവർത്തനം നടക്കുന്നില്ല

** കൃത്യമായി പറഞ്ഞാൽ ഗാഢതയ്ക്കുപകരം 'ആക്ടിവിറ്റി' ആണ് പ്രയോഗിക്കേണ്ടത്. ആക്ടിവിറ്റി ഗാഢതയ്ക്ക് നേർ അനുപാതത്തിലാണ്. നേർപ്പിച്ച ലായനികളിൽ ഇത് ഗാഢതയ്ക്ക് തുല്യമാണ്. ഇതിനെക്കുറിച്ച് ഉയർന്ന ക്ലാസ്സുകളിൽ കൂടുതലായി നിങ്ങൾക്ക് പഠിക്കാവുന്നതാണ്.*

(c)



ചിത്രം 3.2

സെൽ പൊട്ടൻഷ്യലിന് എതിരേ ബാഹ്യ വോൾട്ടേജ് E_{ext} പ്രയോഗിക്കുമ്പോഴുള്ള ഡാനിയേൽ സെല്ലിന്റെ പ്രവർത്തനങ്ങൾ.

$E_{ext} > 1.1$ V ആയിരിക്കുമ്പോൾ

(i) ഇലക്ട്രോൺ പ്രവാഹം കോപ്പറിൽ നിന്ന് സിങ്കിലേക്കും വൈദ്യുത പ്രവാഹം സിങ്കിൽ നിന്നും കോപ്പറിലേക്കും സംഭവിക്കുന്നു.

(ii) സിങ്ക് അയോണുകൾ ലായനിയിൽ നിന്ന് സിങ്ക് ഇലക്ട്രോഡിലേക്ക് നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുകയും കോപ്പർ ഇലക്ട്രോഡിൽ നിന്ന് കോപ്പർ അയോണുകൾ ലായനിയിൽ എത്തുകയും ചെയ്യുന്നു.

ബാഹ്യപൊട്ടൻഷ്യൽ ഇനിയും വർധിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ സെൽ രാസ പ്രവർത്തനം എതിർ ദിശയിൽ നടക്കുന്നു (ചിത്രം 3.2 (c)). അതായത് ഈ ഗാൽവനിക് സെൽ ഇപ്പോൾ വൈദ്യുതോർജം ഉപയോഗിച്ച് സാധാരണഗതിയിൽ നടക്കാത്ത രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ സാധ്യമാക്കുന്ന ഒരു **ഇലക്ട്രോലിറ്റിക് സെൽ** ആയി മാറുന്നു. മേൽ പ്രസ്താവിക്കപ്പെട്ട രണ്ടു തരം സെല്ലുകൾക്കും വളരെയധികം പ്രാധാന്യമുണ്ട്. അവയുടെ പ്രത്യേകതകൾ എന്തൊക്കെയാണെന്ന് തുടർന്നു വരുന്ന ഭാഗങ്ങളിൽ നിന്ന് മനസ്സിലാക്കാം.

3.2 ഗാൽവനിക് സെല്ലുകൾ (Galvanic cell)

നേരത്തെ പ്രതിപാദിക്കപ്പെട്ടതുപോലെ (യൂണിറ്റ് 8, ക്ലാസ്സ് XI) ഗാൽവനിക് സെല്ലുകൾ സ്വാഭാവിക റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനങ്ങളിലെ രാസോർജത്തെ വൈദ്യുതോർജമാക്കി മാറ്റുന്ന സംവിധാനങ്ങളാണ്. ഗാൽവനിക് സെല്ലുകളിൽ സ്വാഭാവിക റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനത്തിന്റെ **ഗിബ്സ് ഊർജം** വൈദ്യുത പ്രവൃത്തിയായി (Electrical work) മാറ്റാൻകഴിയും. ഇതുപയോഗിച്ച് മോട്ടോറുകൾ, വൈദ്യുത ഉപകരണങ്ങളായ ഹീറ്റർ, ഫാൻ, ഗീസർ തുടങ്ങിയവ പ്രവർത്തിപ്പിക്കാൻ സാധിക്കുന്നു.

ഗാൽവനിക് സെല്ലിന് ഉദാഹരണമായ ഡാനിയൽ സെല്ലിൽ നടക്കുന്ന റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനമാണ് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്

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

ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തെ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രണ്ട് അർധപ്രവർത്തനങ്ങളായി പിരിച്ചെഴുതാം. അവയുടെ സംയോജനം പൂർണമായ സെൽ രാസപ്രവർത്തനം നൽകുന്നു.

(i) $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$ (നിരോക്സീകരണ അർധ പ്രവർത്തനം) (3.2)

(ii) $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$ (ഓക്സീകരണ അർധപ്രവർത്തനം) (3.3)

ഡാനിയൽ സെല്ലിൽ ഈ അർധ പ്രവർത്തനങ്ങൾ രണ്ടു ഭാഗങ്ങളിലാണ് നടക്കുന്നത്. നിരോക്സീകരണ അർധ പ്രവർത്തനം കോപ്പർ ഇലക്ട്രോഡിലും ഓക്സീകരണ അർധ പ്രവർത്തനം സിങ്ക് ഇലക്ട്രോഡിലും സംഭവിക്കുന്നു. സെല്ലിന്റെ ഈ രണ്ട് ഭാഗങ്ങളെയും **അർധസെല്ലുകൾ (Half cells)** അല്ലെങ്കിൽ **റിഡോക്സ് ജോഡികൾ** എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഇതിൽ കോപ്പർ ഇലക്ട്രോഡിനെ നിരോക്സീകരണ അർധസെൽ എന്നും സിങ്ക് ഇലക്ട്രോഡിനെ ഓക്സീകരണ അർധസെൽ എന്നും വിളിക്കുന്നു.

വ്യത്യസ്ത അർധസെല്ലുകളെ ബന്ധിപ്പിച്ച് ഡാനിയൽ സെൽ മാതൃകയിൽ അസംഖ്യം ഗാൽവനിക് സെല്ലുകൾ നിർമ്മിക്കാനാകും. ഓരോ അർധസെല്ലിലും ഇലക്ട്രോലൈറ്റിൽ താഴ്ത്തി വച്ചിരിക്കുന്ന ഒരു ലോഹ ഇലക്ട്രോഡ് ആണുള്ളത്. രണ്ട് അർധസെല്ലുകളെ തമ്മിൽ ലോഹക്കമ്പി ഉപയോഗിച്ച് വോൾട്ട്മീറ്റർ, സ്വിച്ച് എന്നിവയിലൂടെ ബാഹ്യമായി ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവയിലെ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളെ **'സാൾട്ട് ബ്രിഡ്ജ്'** ഉപയോഗിച്ച് ആന്തരികമായി ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു (ചിത്രം 3.1). ചില അവസരങ്ങളിൽ രണ്ട് ഇലക്ട്രോഡുകളെയും ഒരേ ഇലക്ട്രോലൈറ്റിലായിരിക്കും താഴ്ത്തി വച്ചിരിക്കുന്നത്. ഇങ്ങനെയുള്ള സാഹചര്യങ്ങളിൽ സാൾട്ട് ബ്രിഡ്ജ് ഉപയോഗിക്കേണ്ടി വരില്ല.

ഇലക്ട്രോഡ് - ഇലക്ട്രോലൈറ്റുമായി സമ്പർക്കത്തിൽ വരുന്നിടത്ത് രണ്ട് തരം പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കാൻ സാധ്യതയുണ്ട്. ലായനിയിലെ ലോഹ അയോണുകൾ ലോഹ ഇലക്ട്രോഡിൽ നിക്ഷേപിക്കപ്പെട്ട് അതിനെ പോസിറ്റീവ് ചാർജുള്ളതാക്കി മാറ്റാം. അല്ലെങ്കിൽ ഇലക്ട്രോഡിലെ ലോഹ ആറ്റങ്ങൾ ഇലക്ട്രോണുകളെ അവിടെ ഉപേക്ഷിച്ച് അയോണുകളായി ലായനിയിലേക്ക് എത്തിച്ചേർന്ന് ഇലക്ട്രോഡിനെ നെഗറ്റീവ് ചാർജുള്ളതാക്കിമാറ്റാം. സന്തുലിതാവസ്ഥയിലെത്തുമ്പോൾ രണ്ട് എതിർ പ്രവർത്തനങ്ങളോടുമുള്ള ആഭിമുഖ്യമനുസരിച്ച് ചാർജ് വേർതിരിവുണ്ടാകുകയും ലായനിയെ അപേക്ഷിച്ച് ഇലക്ട്രോഡുകൾ പോസിറ്റീവ് അല്ലെങ്കിൽ നെഗറ്റീവ് ചാർജുള്ളതായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇത്തരത്തിൽ ഇലക്ട്രോഡിനും ഇലക്ട്രോലൈറ്റിനുമിടയിൽ രൂപീകൃതമാകുന്ന പൊട്ടൻഷ്യൽ വ്യത്യാസത്തെ **ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ** എന്നുപറയുന്നു. ഒരു അർധ സെല്ലിൽ അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന എല്ലാ അയോണുകളുടെയും പദാർഥങ്ങളുടെയും ഗാഢത ഏകമായിരിക്കുമ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ ആണ് **പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ**. IUPAC സമ്പ്രദായപ്രകാരം പ്രമാണ നിരോക്സീകരണ പൊട്ടൻഷ്യലിനെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലായി കണക്കാക്കുന്നു. ഗാൽവനിക് സെല്ലിൽ ഓക്സീകരണം നടക്കുന്ന അർധസെല്ലിനെ **ആനോഡ്** എന്നുവിളിക്കുന്നു. ഇതിന് ലായനിയെ അപേക്ഷിച്ച് നെഗറ്റീവ് പൊട്ടൻഷ്യൽ ആയിരിക്കും ഉള്ളത്. നിരോക്സീകരണം നടക്കുന്ന അർധസെല്ലിനെ **കാഥോഡ്** എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഇതിന് ലായനിയെ അപേക്ഷിച്ച് പോസിറ്റീവ് പൊട്ടൻഷ്യൽ ആയിരിക്കും ഉള്ളത്. ഇത്തരത്തിൽ രണ്ട് ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിൽ ഒരു പൊട്ടൻഷ്യൽ വ്യത്യാസം നിലനിൽക്കുന്നു. എപ്പോഴാണോ സെൽ സ്വിച്ച് ഓൺ അവസ്ഥയിൽ വരുന്നത് അപ്പോൾ നെഗറ്റീവ് ഇലക്ട്രോഡിൽ നിന്ന് പോസിറ്റീവ് ഇലക്ട്രോഡിലേക്ക് ഇലക്ട്രോൺ പ്രവാഹമുണ്ടാകുന്നു. ഇലക്ട്രോൺ പ്രവാഹദിശയുടെ എതിർ ദിശയിലായിരിക്കും വൈദ്യുത പ്രവാഹമുണ്ടാകുന്നത്.

ഗാൽവനിക് സെല്ലിലെ രണ്ട് ഇലക്ട്രോഡുകൾ തമ്മിലുള്ള പൊട്ടൻഷ്യൽ വ്യത്യാസത്തെ സെൽപൊട്ടൻഷ്യൽ എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഇത് വോൾട്ടിൽ അളക്കുന്നു. അതായത് കാഥോഡിന്റെയും ആനോഡിന്റെയും ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലുകൾ തമ്മിലുള്ള (നിരോക്സീകരണ പൊട്ടൻഷ്യലുകൾ) വ്യത്യാസമാണ് **സെൽപൊട്ടൻഷ്യൽ**. സെല്ലിൽ നിന്ന് വൈദ്യുതി എടുക്കാതിരിക്കുന്ന അവസ്ഥയിൽ സെൽപൊട്ടൻഷ്യലിനെ സെൽ **ഇലക്ട്രോമോട്ടീവ് ഫോഴ്സ് (cell emf)** എന്നു വിളിക്കുന്നു.

ഒരു ഗാൽവനിക് സെല്ലിന്റെ മാതൃക സൂചിപ്പിക്കുമ്പോൾ അംഗീകൃത സമ്പ്രദായപ്രകാരം ആനോഡ് ഇടതു വശത്തും കാഥോഡ് വലതുവശത്തുമായി പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു. ലോഹ ഇലക്ട്രോഡിനും ഇലക്ട്രോലൈറ്റിനും ഇടയിൽ കുത്തനെയുള്ള ഒരു വരയും സാൾട്ട് ബ്രിഡ്ജിനെ സൂചിപ്പിക്കാൻ രണ്ട് ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്കുമിടയിൽ കുത്തനെയുള്ള രണ്ട് വരകളും ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഈ സമ്പ്രദായത്തിൽ സെല്ലിന്റെ emf പോസിറ്റീവ് ആയിരിക്കും. അതിന്റെ മൂല്യം കണ്ടുപിടിക്കാൻ സെല്ലിന്റെ വലത് അർധസെൽ (E_{right}) പൊട്ടൻഷ്യലിൽ നിന്ന് ഇടത് അർധസെൽ (E_{left}) പൊട്ടൻഷ്യൽ കുറച്ചാൽ മതിയാകും.

അതായത്

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

ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സെൽ രാസപ്രവർത്തനത്തിലൂടെ ഇത് വിശദീകരിക്കാം.

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s) \qquad (3.4)$$

ഇതിലെ അർധസെൽ പ്രവർത്തനങ്ങളാണ് :

കാഥോഡ് (നിരോക്സീകരണം): $2Ag^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow 2Ag(s)$ (3.5)

ആനോഡ് (ഓക്സീകരണം) : $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^{-}$ (3.6)

സെല്ലിലെ രാസപ്രവർത്തനം (3.4) മേൽസൂചിപ്പിച്ച (3.5), (3.6) എന്നിവയുടെ ആകെ ത്തുകയാണ്. ഇവിടെ സിൽവർ ഇലക്ട്രോഡ് കാഥോഡായും കോപ്പർ ഇലക്ട്രോഡ് ആനോഡായും പ്രവർത്തിക്കുന്നു. ഈ സെല്ലിനെ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രകാരം പ്രതിനിധീകരിക്കാം.

$$Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Ag^{+}(aq)|Ag(s)$$

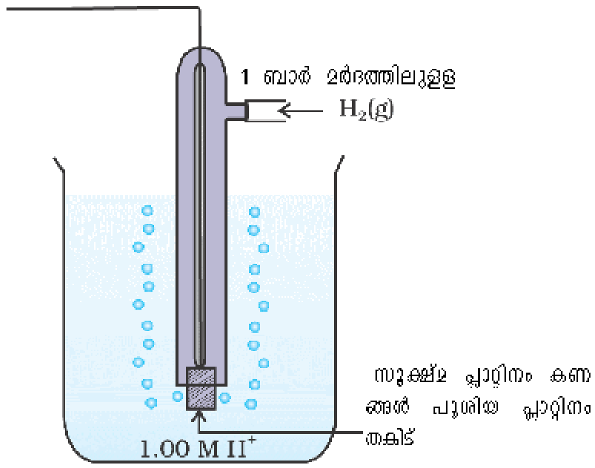
ഇതിന്റെ സെൽപൊട്ടൻഷ്യൽ,

$$E_{cell} = E_{right} - E_{left} = E_{Ag^{+}|Ag} - E_{Cu^{2+}|Cu} \qquad (3.7)$$

3.2.1 ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ അളക്കുന്ന വിധം

ഒരു അർധസെല്ലിന്റേതു മാത്രമായുള്ള പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം അളക്കാനാകില്ല. രണ്ട് അർധ സെൽ പൊട്ടൻഷ്യലുകൾ തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം സെല്ലിന്റെ emf ആയി കണ്ടുപിടിക്കാൻ മാത്രമാണാകുന്നത്. ഒരു ഇലക്ട്രോഡിന്റെ (അർധസെല്ലിന്റെ) പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം നിബന്ധനകളില്ലാതെ മാനദണ്ഡമാക്കികൊണ്ട് അതിനോട് താരതമ്യം ചെയ്ത് മറ്റേതിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ കണ്ടുപിടിക്കുന്നു. സാമ്പ്രദായികമായി പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡ് (ചിത്രം 3.3) എന്ന അർധസെല്ലിനെയാണ് മാനദണ്ഡമാക്കുന്നത്. ഈ ഇലക്ട്രോഡിനെ $Pt(s)|H_2(g)|H^{+}(aq)$ എന്നു സൂചിപ്പിക്കാം. ഈ അർധസെല്ലിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഏതൊരു താപനിലയിലും പൂജ്യമായി നിശ്ചയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇതിനാസ്പദമായ രാസ പ്രവർത്തനമാണ്,

$$H^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$$



ചിത്രം 3.3 പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡ് (SHE)

പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡിൽ സൂക്ഷ്മ പ്ലാറ്റിനം കണങ്ങൾ പൂശിയ ഒരു പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡാണുള്ളത്. ശുദ്ധമായ ഹൈഡ്രജൻ വാതകം കടത്തിവിട്ടുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന ആസിഡ് ലായനിയിൽ ഈ ഇലക്ട്രോഡിനെ താഴ്ത്തിവച്ചിരിക്കുന്നു. ഹൈഡ്രജന്റെ ഓക്സീകരിച്ചതും നിരോക്സീകരിച്ചതുമായ അവസ്ഥകൾക്ക് യൂണിറ്റ് ഗാഢതയാണുള്ളത് (ചിത്രം 3.3). അതായത് ഹൈഡ്രജൻ വാതകത്തിന്റെ മർദം ഒരു ബാറും ലായനിയുടെ മോളാരിറ്റി 1 $molL^{-1}$- ഉം ആണ്

പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡിനെ (റഫറൻസ് ഇലക്ട്രോഡ്) ആനോഡായും മറ്റൊരു ഇലക്ട്രോഡിനെ കാഥോഡായും എടുത്ത്, പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡ് || രണ്ടാമത്തെ അർധ സെൽ എന്ന സെൽ ഉണ്ടാക്കിയാൽ, 298 K -നിൽ ഈ സെല്ലിന്റെ emf എന്നത് കാഥോഡായി എടുത്ത അർധസെല്ലിന്റെ നിരോക്സീകരണ പൊട്ടൻഷ്യൽ ആയിരിക്കും. സെല്ലിന്റെ വലത്തും ഇടത്തുമുള്ള അർധസെല്ലുകളിൽ നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടുന്ന അല്ലെങ്കിൽ ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുന്ന ഘടകങ്ങൾക്ക്

യൂണിറ്റ് ഗാഢതയാണുള്ളതെങ്കിൽ സെല്ലിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ തന്നിരിക്കുന്ന അർധസെല്ലിന്റെ പ്രമാണ പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യത്തിന് ($E^\ominus_R$) തുല്യമായിരിക്കും.

$$E^\ominus = E^\ominus_R - E^\ominus_L$$

പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡിന് $E^\ominus_L$ പൂജ്യമായതിനാൽ

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

ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സെൽ പരിഗണിക്കുക:

$$Pt(s) \mid H_2(g, 1\ bar) \mid H^+(aq, 1\ M) \parallel Cu^{2+}(aq, 1\ M) \mid Cu$$

ഈ സെല്ലിന്റെ emf 0.34 V ആണ്. അതായത് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അർധരാസപ്രവർത്തനത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കി അർധസെല്ലിന്റെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ 0.34 V ആണ്.

$$Cu^{2+}(aq, 1M) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന മറ്റൊരു സെൽ പരിഗണിക്കുക :

$$Pt(s) \mid H_2(g, 1\ bar) \mid H^+(aq, 1\ M) \parallel Zn^{2+}(aq, 1M) \mid Zn$$

ഈ സെല്ലിന്റെ emf -0.76 V ആണ്. അതായത് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അർധരാസപ്രവർത്തനത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ള അർധസെല്ലിന്റെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ -0.76 V ആണ്

$$Zn^{2+}(aq, 1\ M) + 2e \rightarrow Zn(s)$$

ഒന്നാമത്തെ ഉദാഹരണത്തിൽ പോസിറ്റീവ് ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം (0.34 V) സൂചിപ്പിക്കുന്നത് Cu^{2+} അയോണുകൾ H^+ അയോണുകളേക്കാൾ വേഗത്തിൽ നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടുമെന്നതാണ്. അതായത്, കോപ്പറിനെ ഹൈഡ്രജൻ അയോണുകൾക്ക് ഓക്സീകരിക്കാൻ കഴിയില്ല. (മറ്റൊരു തരത്തിൽ പറഞ്ഞാൽ ഹൈഡ്രജൻ വാതകത്തിന് കോപ്പറിന്റെ അയോണുകളെ നിരോക്സീകരിക്കാൻ കഴിയും.) മേൽപ്പറഞ്ഞ കാരണത്താൽ കോപ്പർ, ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് അമ്ലത്തിൽ ലയിക്കുന്നില്ല. കോപ്പറിനെ നൈട്രിക് ആസിഡിലാണ് എടുക്കുന്നതെങ്കിൽ അതുലയിക്കുന്നതിനുകാരണം, അവിടെ ഓക്സീകരണം നടത്തുന്നത് നൈട്രേറ്റ് അയോണുകളാണ്, മറിച്ച് ഹൈഡ്രജൻ അയോണുകളല്ല എന്നതാണ്. രണ്ടാമത്തെ ഉദാഹരണത്തിൽ ലഭിക്കുന്ന നെഗറ്റീവ് സ്റ്റാൻഡേർഡ് ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം (-0.76V) സൂചിപ്പിക്കുന്നത് സിങ്കിനെ ഹൈഡ്രജൻ അയോണുകൾക്ക് ഓക്സീകരിക്കാനാകും എന്നതാണ്. (അല്ലെങ്കിൽ സിങ്കിന് ഹൈഡ്രജൻ അയോണുകളെ നിരോക്സീകരിക്കാനാകും)

ഈ സമ്പ്രദായങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ഡാനിയേൽ സെല്ലിലെ (ചിത്രം 3.1) അർധസെൽ പ്രവർത്തനങ്ങളെ ചുവടെക്കൊടുത്തിട്ടുള്ള വിധത്തിൽ എഴുതാം.

ഇടത് ഇലക്ട്രോഡ് : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq, 1\ M) + 2e$

വലത് ഇലക്ട്രോഡ് : $Cu^{2+}(aq, 1\ M) + 2e \rightarrow Cu(s)$

മേൽ സൂചിപ്പിച്ച രണ്ട് പ്രവർത്തനങ്ങളുടെയും ആകെത്തുകയായി സെൽ രാസപ്രവർത്തന സമവാക്യം എഴുതാം.

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

സെൽ emf $= E^\ominus_{(cell)} = E^\ominus_R - E^\ominus_L$

$$= 0.34V - (-0.76)V = 1.10\ V$$

ചില അവസരങ്ങളിൽ സ്വർണം, പ്ലാറ്റിനം എന്നീ ലോഹങ്ങൾ നിഷ്ക്രിയ ഇലക്ട്രോ

ഡുകളായി ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. അവ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ പങ്കെടുക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ അവയുടെ ഉപരിതലത്തിൽ ഓക്സീകരണ-നിരോക്സീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കുകയും ഇലക്ട്രോണുകളെ കടത്തിവിടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഉദാ : ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അർധസെല്ലുകളിൽ Pt ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡ്	:	$Pt(s) \mid H_2(g) \mid H^+(aq)$
അർധസെൽ പ്രവർത്തനം	:	$H^+(aq) + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$
ബ്രോമിൻ ഇലക്ട്രോഡ്	:	$Pt(s) \mid Br_2(aq) \mid Br^-(aq)$
അർധസെൽ പ്രവർത്തനം	:	$\frac{1}{2} Br_2(aq) + e^- \rightarrow Br^-(aq)$

പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ്പൊട്ടൻഷ്യൽ – പ്രാധാന്യം, ഉപയോഗം: പട്ടിക 3.1 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അർധസെൽ നിരോക്സീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങളും അവയുടെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങളും നിരീക്ഷിക്കുക. ഒരു ഇലക്ട്രോഡിന്റെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം പൂജ്യത്തെക്കാൾ കൂടുതലാണെങ്കിൽ അതിന്റെ നിരോക്സീകരിക്കപ്പെട്ട രൂപം ഹൈഡ്രജൻ വാതകത്തെക്കാൾ കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ളതായിരിക്കും. അതുപോലെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം നെഗറ്റീവ് ആണെങ്കിൽ നിരോക്സീകരിക്കപ്പെട്ട രൂപത്തേക്കാൾ കൂടുതൽ സ്ഥിരത ഹൈഡ്രജൻ വാതകത്തിനായിരിക്കും. പട്ടികയിൽ ഫ്ളൂറിനാണ് ഏറ്റവും ഉയർന്ന പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം ഉള്ളത്. അതുകൊണ്ട് ഫ്ളൂറിൻ (F_2) വാതകത്തിന് നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടാനുള്ള പ്രവണത ഏറ്റവും കൂടുതലുണ്ടെന്നും അത് നിരോക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് ഫ്ളൂറൈഡ് (F^-) അയോണായി മാറുന്നു എന്നും മനസ്സിലാക്കാം. ആയതിനാൽ ഫ്ളൂറിൻ വാതകം ഏറ്റവും ശേഷികൂടിയ ഓക്സീകാരിയും ഫ്ളൂറൈഡ് അയോൺ ഏറ്റവും ശേഷികുറഞ്ഞ നിരോക്സീകാരിയുമായിരിക്കും. ലിഥിയത്തിനാണ് ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യമുള്ളത്. അതിനാൽ ജലീലലായനിയിൽ ലിഥിയം അയോൺ ഏറ്റവും ശേഷികുറഞ്ഞ ഓക്സീകാരിയും ലിഥിയം ലോഹം ശേഷികൂടിയ നിരോക്സീകാരിയുമായിരിക്കും. പട്ടിക 3.1 ൽ മുകളിൽ നിന്ന് താഴേക്കു വരും തോറും പ്രമാണ ഇല്കട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം കുറഞ്ഞുവരുന്നു. ഇത് സൂചിപ്പിക്കുന്നത് നിരോക്സീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങളിലെ ഇടത് വശത്തുള്ള ഘടകങ്ങളുടെ ഓക്സീകരണ ശേഷി കുറയുന്നുവെന്നും വലത് വശത്തുള്ള ഘടകങ്ങളുടെ നിരോക്സീകരണശേഷി കൂടുന്നുവെന്നുമാണ്.

വൈദ്യുത സെല്ലുകളുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ

വൈദ്യുതരാസസെല്ലുകൾ വ്യാപകമായി ഉപയോഗിക്കുന്ന ചില മേഖലകളാണ് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്

(i) ലായനികളുടെ pH മൂല്യനിർണയം

(ii) ലേയത്വഗുണനാങ്കം (solubiltiy product) കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിന്

(iii) സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കവും മറ്റു താപഗതിക ഗുണങ്ങളും കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിന്

(iv) പൊട്ടൻഷ്യോമെട്രിക് അനുമാപനങ്ങൾക്ക് (titrations)

പട്ടിക 3.1 : 298 K താപനിലയിലുള്ള പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങൾ

അയോണുകൾ ജലീയ രൂപങ്ങളായും, H_2O ദ്രാവകമായും എടുത്തിരിക്കുന്നു ; വാതകങ്ങളെയും ഖരങ്ങളെയും 'g' , 's' എന്നീ ചിഹ്നങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് സൂചിപ്പിക്കുകയും ചെയ്തിരിക്കുന്നു.

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

(↑ ഓക്സീകാരികളുടെ ശക്തി കൂടുന്നു ; ↓ നിരോക്സീകാരികളുടെ ശക്തി കൂടുന്നു)

1. $E^\ominus$ നെഗറ്റീവ് മൂല്യം സൂചിപ്പിക്കുന്നത് റിഡോക്സ് ജോഡി , H/H_2 ജോഡിയേക്കാൾ ശക്തിയേറിയ നിരോക്സീകാരിയാണെന്നാണ്.
2. $E^\ominus$ പോസിറ്റീവ് മൂല്യം അർഥമാക്കുന്നത് റിഡോക്സ് ജോഡി H^+/H_2 ജോഡിയേക്കാൾ ശേഷി കുറഞ്ഞ നിരോക്സീകാരിയാണെന്നാണ്.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

3.1 Mg^{2+}/Mg വ്യൂഹത്തിന്റെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ നിർണയിക്കുന്നതെങ്ങനെ?

3.2 സിങ്ക് കൊണ്ട് നിർമിച്ച പാത്രത്തിൽ കോപ്പർ സൾഫേറ്റ് ലായനി ശേഖരിച്ചു സൂക്ഷിക്കാനാകുമോ?

3.3 പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങളുടെ പട്ടിക പരിശോധിച്ച് ഫെറസ് അയോണിനെ അനുയോജ്യസാഹചര്യങ്ങളിൽ ഓക്സീകരിക്കാൻ കഴിയുന്ന ഏതെങ്കിലും മൂന്ന് പദാർഥങ്ങൾ നിർദേശിക്കുക.

3.3 നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം (Nernst equation)

ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ ഏർപ്പെടുന്ന എല്ലാ ഘടകങ്ങൾക്കും യൂണിറ്റ് ഗാഢത ഉണ്ടായിരിക്കുമെന്നാണ് മുൻ ഭാഗത്ത് സങ്കൽപ്പിച്ചിരുന്നത്. എല്ലായ്പ്പോഴും ഇത് ശരിയായിക്കൊള്ളണമെന്നില്ല. ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കുക.

$$M^{n+}(aq) + ne^- \rightarrow M(s)$$

ഏതു ഗാഢതയിലുമുള്ള ഇലക്ട്രോഡിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡിനെ ആസ്പദമാക്കി കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യമാണ് താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്.

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

എന്നാൽ ഖരമായ 'M', യൂണിറ്റ് ഗാഢതയുള്ളതായി കണക്കാക്കുന്നതിനാൽ

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{n+}]} \qquad (3.8)$$

ഇവിടെ, R = വാതകസ്ഥിരാങ്കം (8.314 J K^{-1} mol^{-1})

F = ഫാരഡെ സ്ഥിരാങ്കം (96487 C mol^{-1})

T = കെൽവിനിലുള്ള താപനില

$[M^{n+}]$ = M^{n+} അയോണിന്റെ ഗാഢത

$E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)}$ = പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ

$E_{(M^{n+}/M)}$ = ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ

ഒരു നിശ്ചിത ഗാഢതയിൽ അയോണുകളുള്ള ഡാനിയേൽ സെല്ലിന്റെ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ , നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യമനുസരിച്ച് ഇപ്രകാരമെഴുതാം:

കാഥോഡ്:

$$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} \qquad (3.9)$$

ആനോഡ്:

$$E_{(Zn^{2+}/Zn)} = E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Zn^{2+}(aq)]} \qquad (3.10)$$

സെൽപൊട്ടൻഷ്യൽ, $E_{(cell)} = E_{(Cu^{2+}/Cu)} - E_{(Zn^{2+}/Zn)}$

$$= E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} - E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Zn^{2+}(aq)]}$$

$$= E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{RT}{2F}\left(\ln\frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} - \ln\frac{1}{[Zn^{2+}(aq)]}\right)$$

$$E_{(cell)} = E^{\ominus}_{(cell)} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad (3.11)$$

മേൽസൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന സമവാക്യത്തിൽ നിന്നും $E_{(സെൽ)}$, Cu^{2+} അയോണുകളുടെയും Zn^{2+} അയോണുകളുടെയും ഗാഢതയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു എന്നു മനസ്സിലാക്കാം. Cu^{2+} അയോണുകളുടെ ഗാഢത കൂടുന്നതിനനുസരിച്ചും Zn^{2+} അയോണുകളുടെ ഗാഢത കുറയുന്നതിനനുസരിച്ചും $E_{(സെൽ)}$ മൂല്യം വർധിക്കുന്നു. സമവാക്യം (3.11) നെ R,F,T(=298K) എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ ഉൾപ്പെടുത്തിയും സാധാരണ ലോഗരിതത്തിലേക്ക് (അടിസ്ഥാനം 10 ആയി) മാറ്റിയും ലളിതമാക്കാവുന്നതാണ്.

$$E_{(cell)} = E^{\ominus}_{(cell)} - \frac{0.059}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad (3.12)$$

ഇതിൽ രണ്ട് ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കും ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം (n) തുല്യമായി ഉപയോഗിക്കണം. ഉദാഹരണമായി,

$Ni(s)|Ni^{2+}(aq)||Ag^{+}(aq)|Ag$ എന്ന സെൽ പരിഗണിച്ചാൽ,

സെൽ രാസ പ്രവർത്തനം $Ni(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

സെൽ പൊട്ടൻഷ്യലിനുവേണ്ടിയുള്ള നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം,

$$E_{(സെൽ)} = E^{\ominus}_{(സെൽ)} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^{+}]^2}$$

ഇതുപോലെ പൊതുവായ ഒരു വൈദ്യുത രാസപ്രവർത്തനമായ

$$aA + bB \xrightarrow{ne} cC + dD$$ പരിഗണിച്ചാൽ

നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം,

$$E_{(സെൽ)} = E^{\ominus}_{(സെൽ)} - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

$$= E^{\ominus}_{(സെൽ)} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (3.13)$$

ഉദാഹരണം 3.1

താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനം നടക്കുന്ന സെല്ലിന്റെ പ്രതിനിധീകരണം സൂചിപ്പിച്ച് അതിന്റെ $E_{(സെൽ)}$ കണക്കാക്കുക. $E^{\ominus}_{(സെൽ)} = 3.17$ V.

$Mg(s) + 2Ag^{+}(0.0001M) \rightarrow Mg^{2+}(0.130M) + 2Ag(s)$

ഉത്തരം

സെൽ പ്രതിനിധീകരണമാണ്,

$Mg|Mg^{2+}(0.130M)||Ag^{+}(0.0001M)|Ag$

$$E_{(സെൽ)} = E^{\ominus}_{(സെൽ)} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Mg^{2+}]}{[Ag^{+}]^2}$$

$$= 3.17\text{ V} - \frac{0.059V}{2}\log\frac{0.130}{(0.0001)^2} = 3.17\text{ V} - 0.21\text{V} = 2.96\text{ V}.$$

3.3.1 നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യത്തിൽ നിന്നും സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കം (Nernst equation from Equilibrium constant)

ചിത്രം (3.1)ൽ കാണിച്ചിട്ടുള്ള ഡാനിയേൽ സെല്ലിന്റെ സർക്യൂട്ട് പൂർത്തിയാക്കുമ്പോഴുള്ള രാസപ്രവർത്തനമാണ്,

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (3.1)$$

ഇവിടെ സമയം പുരോഗമിക്കുന്തോറും Zn^{2+} ഗാഢത കൂടുകയും Cu^{2+} ഗാഢത കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു. അതേസമയം വോൾട്ട് മീറ്ററിൽ നിന്ന് സെൽവോൾട്ടേജ് കുറയുന്നതായും മനസ്സിലാക്കാം. കുറച്ചുസമയം കഴിയുമ്പോൾ Cu^{2+}, Zn^{2+} എന്നിവയുടെ ഗാഢതയ്ക്ക് മാറ്റമുണ്ടാകാതിരിക്കുകയും വോൾട്ട്മീറ്റർ പൂജ്യം രേഖപ്പെടുത്തുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇത് സന്തുലനാവസ്ഥ പ്രാപിച്ചതിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഈ സാഹചര്യത്തിലുള്ള നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യമാണ്,

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

$$\text{or } E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

എന്നാൽ സന്തുലനത്തിൽ, രാസപ്രവർത്തനം (3.1) നെ സംബന്ധിച്ച്

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = K_c \text{ ആയിരിക്കും.}$$

'T' യുടെ മൂല്യം 298 K ആണെങ്കിൽ

$$E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log K_C = 1.1 \text{ V} \qquad (E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = 1.1\text{V})$$

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

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

സാമാന്യമായി പറഞ്ഞാൽ,

$$E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = \frac{2.303RT}{nF} \log K_C \qquad (3.14)$$

സമവാക്യം (3.14) രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കവും ഈ പ്രവർത്തനം നടക്കുന്ന സെല്ലിന്റെ സ്റ്റാൻഡേർഡ് സെൽ പൊട്ടൻഷ്യലും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം വ്യക്തമാക്കുന്നു. രാസ പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കം മറ്റുമാർഗങ്ങളിൽ കണ്ടുപിടിക്കാൻ പ്രയാസമായ അവസ്ഥയിൽ അനുയോജ്യമായ സെല്ലിന്റെ E^0 മൂല്യത്തിൽ നിന്ന് കണക്കാക്കാനാകും.

ഉദാഹരണം 3.2

ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനത്തിന്റെ സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കം കണ്ടുപിടിക്കുക.

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

$$E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = 0.46 \text{ V}$$

ഉത്തരം

$$E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log K_C = 0.46 \text{ V or}$$

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

$$K_C = 3.92 \times 10^{15}$$

3.3.2 വൈദ്യുത രാസസെല്ലും ഗിബ്സ് ഊർജവും

സെല്ലിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യത്തെ അതിൽക്കൂടി കടന്നുപോകുന്ന ചാർജിന്റെ ആകെ അളവ് കൊണ്ട് ഗുണിച്ചാൽ ഒരു സെക്കന്റിൽ ചെയ്യപ്പെടുന്ന വൈദ്യുത പ്രവൃത്തി കണക്കാക്കാം. റിവേഴ്സിബിൾ സാഹചര്യത്തിൽ ചാർജ് കടന്നുപോകുമ്പോഴാണ് ഗാൽവനിക് സെല്ലിൽ നിന്നും പരമാവധി പ്രവൃത്തി ലഭിക്കുന്നത്. ഒരു ഗാൽവനിക് സെൽ ചെയ്യുന്ന പ്രവൃത്തി ഗിബ്സ് ഊർജത്തിലുണ്ടാകുന്ന കുറവിന് തുല്യമായിരിക്കും. ഒരു രാസ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഗിബ്സ് ഊർജം $\Delta_r G$, സെൽ emf = $E_{(\text{സെൽ})}$, കടന്നു പോകുന്ന ചാർജിന്റെ അളവ് nF എന്നിങ്ങനെയാണെങ്കിൽ,

$$\Delta_r G = -nFE_{(\text{സെൽ})} \qquad (3.15)$$

ഇവിടെ $E_{(\text{സെൽ})}$ ഒരു വിശിഷ്ട ഗുണമായിരിക്കുമ്പോൾ $\Delta_r G$ ഒരു മൊത്ത താപഗതിക ഗുണമാണ്. അതുകൊണ്ട് $\Delta_r G$ മൂല്യം ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണത്തെ (n) ആശ്രയിച്ചിരിക്കും.

ഒരു വൈദ്യുത രാസപ്രവർത്തനം

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (3.1)$$

എന്നാണെങ്കിൽ,

$$\Delta_r G = -2FE_{(\text{സെൽ})}$$

എന്നാൽ പ്രവർത്തനം

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

എന്നാണെങ്കിൽ

$$\Delta_r G = -4FE_{(\text{സെൽ})}$$ ആയിരിക്കും

പ്രവർത്തനത്തിൽ പങ്കെടുത്ത എല്ലാ ഘടകങ്ങൾക്കും യൂണിറ്റ് ഗാഢതയാണെങ്കിൽ

$E_{(\text{സെൽ})} = E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})}$ ആയിരിക്കും.

$$\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} \qquad (3.16)$$

$E_{(\text{സെൽ})}$ മൂല്യം കണക്കാക്കുന്നതിൽ നിന്നും വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ട ഒരു താപഗതിക ഗുണമായ പ്രമാണ ഗിബ്സ് ഊർജം $\Delta_r G^{\ominus}$ കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനും അതുപയോഗിച്ച് സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കം കണക്കാക്കാനുമാകുന്നു.

$$\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K.$$

ഉദാഹരണം 3.3

ഡാനിയേൽ സെല്ലിന്റെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ 1.1V. ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ പ്രമാണ ഗിബ്സ് ഊർജം കണക്കാക്കുക.

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

$$\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{(\text{സെൽ})}$$

ഉത്തരം

ചോദ്യത്തിലെ രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ $n = 2$, $F = 96487\ C\ mol^{-1}$ and $E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = 1.1\ V$

അതിനാൽ, $\Delta_r G^{\ominus} = -2 \times 1.1V \times 96487\ C\ mol^{-1}$

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

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

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

3.4 pH മൂല്യം 10 ഉള്ള ഒരു ലായനിയുമായി സമ്പർക്കത്തിലിരിക്കുന്ന ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ കണക്കാക്കുക.

3.5 ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനം നടക്കുന്ന സെല്ലിന്റെ emf കണക്കാക്കുക

$Ni(s) + 2Ag^{+} (0.002\ M) \rightarrow Ni^{2+} (0.160\ M) + 2Ag(s)$

$E^{\ominus}_{(cell)} = 1.05\ V$

3.6 ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കുക.

$2Fe^{3+}(aq) + 2I^{-}(aq) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$; $E^{\ominus}_{(cell)} = 0.236\ V$; 298 K. *ഈ സെൽ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ പ്രമാണ ഗിബ്സ് ഊർജവും സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കവും കണക്കാക്കുക.*

3.4 ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് ലായനികളുടെ ചാലകത

ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് ലായനികളുടെ വൈദ്യുത ചാലകത മനസ്സിലാക്കുന്നതിന് ചില ഘടകങ്ങളുടെ നിർവചനം ആവശ്യമാണ്. വൈദ്യുതപ്രതിരോധം 'R' എന്ന ചിഹ്നം കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കുകയും SI അടിസ്ഥാന യൂണിറ്റായ (kg m^2)/(S^3 A^2) ന് തുല്യമായ ohm (Ω) അടിസ്ഥാനമാക്കി അളക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഭൗതികശാസ്ത്രത്തിൽ പഠിച്ചിട്ടുള്ള **'വീറ്റ്സ്റ്റൺ ബ്രിഡ്ജ്'** ഉപയോഗിച്ചാണ് വൈദ്യുത പ്രതിരോധം അളക്കുന്നത്. ഒരു വസ്തുവിന്റെ വൈദ്യുത പ്രതിരോധം അതിന്റെ നീളം 'l' ന് നേർ അനുപാതത്തിലും ഛേദതല പരപ്പളവ് 'A' ക്ക് വിപരീതാനുപാതത്തിലുമായിരിക്കും.

$$\text{അതായത്,}\quad R \propto \frac{l}{A} \text{ or } R = \rho\,\frac{l}{A} \qquad (3.17)$$

അനുപാതസ്ഥിരാങ്കം ρ, (ഗ്രീക്ക്, rho) റെസിസ്റ്റിവിറ്റി (വിശിഷ്ട പ്രതിരോധം) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇതിന്റെ SI യൂണിറ്റുകളാണ് ohm metre (Ω m). പലപ്പോഴും ohm centimetre (Ω cm) എന്ന യൂണിറ്റുകളിലും ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. IUPAC വിശിഷ്ട പ്രതിരോധത്തിനു പകരം റെസിസ്റ്റിവിറ്റി എന്ന പദം നിർദേശിക്കുന്നതിനാൽ തുടർന്നുള്ള പാഠഭാഗങ്ങളിൽ റെസിസ്റ്റിവിറ്റിയായിരിക്കും ഉപയോഗിക്കുന്നത്. റെസിസ്റ്റിവിറ്റി എന്നത് ഒരു മീറ്റർ നീളവും ഒരു ചതുരശ്ര മീറ്റർ ഛേദതല പരപ്പളവുമുള്ള വസ്തുവിന്റെ പ്രതിരോധമാണ്.

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

പ്രതിരോധത്തിന്റെ വ്യുൽക്രമമാണ് ചാലകത, (conductance) G

$$G = \frac{1}{R} = \frac{A}{\rho l} = \kappa\,\frac{A}{l} \qquad (3.18)$$

ചാലകതയുടെ SI യൂണിറ്റായ സീമൻസ് ohm^{-1} (mho) അഥവാ Ω^{-1} ന് തുല്യമാണ്. ഇതിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്ന പ്രതീകമാണ് 'S'. റെസിസ്റ്റിവിറ്റിയുടെ വ്യുൽക്രമമാണ് വിശിഷ്ട ചാലകത (specific conductivity). ഇതിനെ ഗ്രീക്ക് ചിഹ്നമായ κ (കാപ്പാ) ഉപയോഗിച്ച് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. IUPAC നിർദേശമനുസരിച്ച് വിശിഷ്ടചാലകതയ്ക്ക് പകരം ചാലകത (conductivity) എന്ന പദം ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ SI യൂണിറ്റാണ് S m^{-1}. എന്നാൽ ഇതിനെ സാധാരണയായി S cm^{-1} ഉപയോഗിച്ച് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. 1 മീറ്റർ നീളവും 1 ചതുരശ്രമീറ്റർ ഛേദതല പരപ്പളവുമുള്ള ഒരു വസ്തുവിന്റെ ചാലകതയാണ് അതിന്റെ S m^{-1} ൽ ഉള്ള കണ്ടക്ടിവിറ്റി. 1 S cm^{-1} = 100 S m^{-1} .

പട്ടിക 3.2: ചില വസ്തുക്കളുടെ 298.15 K ലെ ചാലകതാമൂല്യങ്ങൾ

വസ്തു	ചാലകത/ $S\ m^{-1}$	വസ്തു	ചാലകത/ $S\ m^{-1}$
ചാലകങ്ങൾ		**ജലീയലായനികൾ**	
സോഡിയം	2.1×10^3	ശുദ്ധജലം	3.5×10^{-5}
കോപ്പർ	5.9×10^3	0.1 M HCl	3.91
സിൽവർ	6.2×10^3	0.01M KCl	0.14
ഗോൾഡ്	4.5×10^3	0.01M NaCl	0.12
അയൺ	1.0×10^3	0.1 M HAc	0.047
ഗ്രാഫൈറ്റ്	1.2×10	0.01M HAc	0.016
കുചാലകങ്ങൾ		**അർധചാലകങ്ങൾ**	
ഗ്ലാസ്	1.0×10^{-16}	CuO	1×10^{-7}
ടെഫ്ലോൺ	1.0×10^{-18}	Si	1.5×10^{-2}
		Ge	2.0

പട്ടിക 3.2 ൽ നിന്ന് വസ്തുക്കളുടെ ചാലകത മൂല്യം വളരെ വലിയതോതിൽ വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു എന്നും അത് വസ്തുക്കളുടെ സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നു എന്നും മനസ്സിലാക്കാം. മാത്രമല്ല, അളക്കുന്ന സമയത്തെ താപനിലയെയും മർദത്തെയും കൂടി അത് ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ചാലകതയുടെ മൂല്യത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ വസ്തുക്കളെ ചാലകങ്ങൾ, കുചാലകങ്ങൾ, അർധചാലകങ്ങൾ എന്നിങ്ങനെ വർഗീകരിക്കാം. ലോഹങ്ങൾക്കും ലോഹ സങ്കരങ്ങൾക്കും ഉയർന്ന ചാലകത ഉള്ളതിനാൽ അവയെ ചാലകങ്ങൾ എന്നുവിളിക്കുന്നു. ചില അലോഹങ്ങളായ കാർബൺ-ബ്ലാക്ക്, ഗ്രാഫൈറ്റ്, ചില ഓർഗാനിക പോളിമറുകൾ തുടങ്ങിയവയും വൈദ്യുതചാലകങ്ങളാണ്. ഗ്ലാസ്, സെറാമിക്സ് തുടങ്ങിയവയ്ക്ക് വളരെ കുറഞ്ഞ ചാലകതയുള്ളതിനാൽ അവ കുചാലകങ്ങളാണ്. പ്രധാനപ്പെട്ട ഇലക്ട്രോണിക പദാർഥങ്ങളായ സിലിക്കൺ, ഡോപ്പ് ചെയ്യപ്പെട്ട സിലിക്കൺ, ഗാലിയം ആഴ്സനൈഡ് തുടങ്ങിയവയുടെ ചാലകത ചാലകങ്ങൾക്കും കുചാലകങ്ങൾക്കും ഇടയിലായതിനാൽ അവയെ അർധചാലകങ്ങൾ എന്നുപറയുന്നു. അതിചാലകം എന്നറിയപ്പെടുന്ന ചില പദാർഥങ്ങൾക്ക് നിർവചനപ്രകാരം റെസിസ്റ്റിവിറ്റി പൂജ്യമായിരിക്കും. അല്ലെങ്കിൽ ചാലകത അനന്തമായിരിക്കും. വളരെ താഴ്ന്ന ഊഷ്മാവിൽ (0 മുതൽ 15K വരെ) അതിചാലകത പ്രകടിപ്പിക്കുന്ന ലോഹങ്ങളെയും അവയുടെ സങ്കരങ്ങളെക്കുറിച്ചുമാണ് അറിയപ്പെട്ടിരുന്നത്. എന്നാൽ ഇപ്പോൾ 150 കെൽവിനേക്കാളും ഉയർന്ന ഊഷ്മാവിൽ അതിചാലകത കാണിക്കുന്ന സെറാമിക് പദാർഥങ്ങളും ഓക്സൈഡ് മിശ്രിതങ്ങളും കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്.

ലോഹങ്ങളിൽക്കൂടിയുള്ള വൈദ്യുത ചാലകതയെ ലോഹീയ ചാലകത അല്ലെങ്കിൽ ഇലക്ട്രോണിക ചാലകത എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഇതിന് കാരണം ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ചലനം ആണ്. ഇലക്ട്രോണിക ചാലകത താഴെപ്പറയുന്നവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

(i) ലോഹത്തിന്റെ സ്വഭാവവും ഘടനയും

(ii) ഓരോ ആറ്റത്തിലുമുള്ള സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം

(iii) താപനില (താപനില കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് വൈദ്യുത ചാലകത കുറയുന്നു)

ഇലക്ട്രോണുകൾ ഒരു അഗ്രത്തിലൂടെ കയറി അടുത്ത അഗ്രത്തിൽക്കൂടി പുറത്തു പോകുമ്പോൾ ലോഹചാലകങ്ങളുടെ സംഘടനത്തിൽ മാറ്റം ഉണ്ടാകുന്നില്ല. എന്നാൽ അർധചാലകങ്ങളിൽകൂടിയുള്ള ചാലനം കൂടുതൽ സങ്കീർണമാണ്.

വളരെ ശുദ്ധമായ ജലത്തിൽ പോലും ചെറിയ അളവിൽ ഹൈഡ്രജൻ, ഹൈഡ്രോക്സിൽ അയോണുകൾ (10^{-7}M) ഉണ്ടെന്നും അവ ജലത്തിന് വളരെ കുറഞ്ഞ അളവിൽ ചാലകത (3.5×10^{-5} S m^{-1}) നൽകുന്നുണ്ടെന്നും 11-ാം ക്ലാസിലെ 7-ാം യൂണിറ്റിൽ നമ്മൾ മനസ്സിലാക്കിയിട്ടുള്ളതാണ്. ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളെ ജലത്തിൽ ലയിപ്പിക്കുമ്പോൾ അവ അയോണുകളായി പിരിയുകയും ലായനിയുടെ ചാലകത വർധിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ലായനികളിലുള്ള അയോണുകളുടെ വൈദ്യുത ചാലനം മൂലമുള്ള ചാലകതയെ ഇലക്ട്രോലിറ്റിക് ചാലകത അല്ലെങ്കിൽ അയോണിക ചാലകത എന്നുവിളിക്കുന്നു. അയോണിക ലായനികളുടെ ചാലകത താഴെപ്പറയുന്ന ഘടകങ്ങളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

(i) ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ സ്വഭാവം

(ii) ഇലക്ട്രോലൈറ്റിൽ നിന്ന് ഉണ്ടാകുന്ന അയോണുകളുടെ വലുപ്പവും അവയുടെ വിലായക യോജനവും (solvation)

(iii) ലായകത്തിന്റെ സ്വഭാവവും അതിന്റെ ശ്യാനതയും (viscosity)

(iv) ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ ഗാഢത

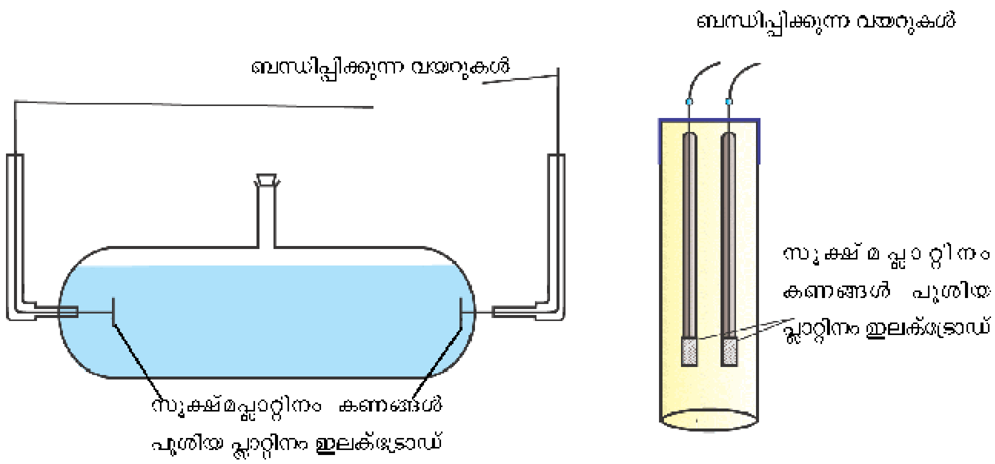
(v) താപനില (താപനില വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് അയോണിക ചാലകത കൂടുന്നു)

നീണ്ട സമയത്തേക്ക് നേർധാരാവൈദ്യുതി അയോണികലായനിയിലൂടെ കടത്തിവിടുമ്പോൾ വൈദ്യുത രാസപ്രവർത്തനം നടന്ന് ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ സംഘടനത്തിൽ മാറ്റം വരുന്നു (ഭാഗം 3.4.1)

3.4.1 അയോണിക ലായനികളുടെ ചാലകത കണ്ടുപിടിക്കുന്ന രീതി

'വീറ്റ്സ്റ്റൺ ബ്രിഡ്ജിന്റെ' സഹായത്താൽ വൈദ്യുത പ്രതിരോധം കൃത്യമായി കണ്ടുപിടിക്കുന്നതെങ്ങനെയെന്ന് നമുക്കറിയാം. എന്നാൽ ഒരു അയോണിക ലായനിയുടെ പ്രതിരോധം കണ്ടുപിടിക്കുമ്പോൾ നമുക്ക് രണ്ട് പ്രശ്നങ്ങൾ അഭിമുഖീകരിക്കേണ്ടി വരുന്നു. ഒന്നാമതായി നേർധാരാവൈദ്യുതി (DC) കടത്തിവിടുമ്പോൾ ലായനികളുടെ ഘടകാനുപാതത്തിൽ (ഗാഢതയിൽ) മാറ്റം വരുന്നു. രണ്ടാമതായി ഒരു ലോഹത്തിനെപ്പോലെയോ, ഖരചാലകത്തിനെപ്പോലെയോ ലായനിയെ 'വീസ്റ്റൺ ബ്രിഡ്ജിൽ' ബന്ധിക്കാനാകില്ല. ആദ്യത്തെ പ്രശ്നം AC വൈദ്യുത സ്രോതസ്സ് ഉപയോഗിച്ച് പരിഹരിക്കാം എന്നാൽ രണ്ടാമത്തെ പ്രശ്നം പരിഹരിക്കുന്നതിനായി പ്രത്യേകമായി നിർമ്മിച്ചെടുത്ത **ചാലകത സെല്ലുകൾ** ആവശ്യമായിവരുന്നു. ഇത്തരം സെല്ലുകൾ വ്യത്യസ്ത മാതൃകകളിൽ ലഭ്യമാണ്. അവയിൽ ലളിതമായ രണ്ടെണ്ണം ചിത്രം 3.4-ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

അടിസ്ഥാനപരമായി ചാലകത സെല്ലുകളിൽ പ്ലാറ്റിനംബ്ലാക്ക് പൂശിയ (പ്ലാറ്റിനത്തിന്റെ



ചിത്രം 3.4

രണ്ട് വ്യത്യസ്ത ഇനം ചാലകത സെല്ലുകൾ

അതിസൂക്ഷ്മ കണങ്ങൾ വൈദ്യുത രാസപ്രക്രിയ വഴി നിക്ഷേപിച്ചിരിക്കുന്നത്) രണ്ട് പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകളാണുള്ളത്. അവ 'l' അകലത്തിൽ ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നു. അവയുടെ ഛേദതല പരപ്പളവ് A ആണ്. ആയതിനാൽ ലായനി l നീളമുള്ള A ഛേദതല പരപ്പളവുള്ള സ്തംഭത്തിലാണുള്ളത് എന്നു പറയാം.

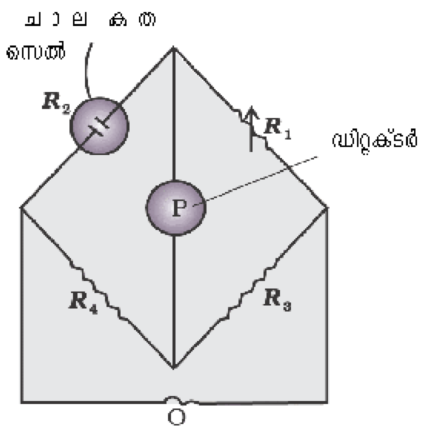
$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\kappa A} \qquad (3.17)$$

ഇവിടെ $\frac{l}{A}$ 'സെൽസ്ഥിരാങ്കം' എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇതിനെ G^* എന്ന ചിഹ്നം കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. സെൽസ്ഥിരാങ്കം ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിലുള്ള അകലത്തെയും അവയുടെ പരിച്ഛേദ പരപ്പളവിനെയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ഡൈമെൻഷൻ നീളം$^{-1}$ ആണ്. ഇതിന്റെ മൂല്യം l, A എന്നിവയിൽ നിന്ന് കണക്കാക്കാം. എന്നാൽ ഇവ കണ്ടുപിടിക്കുന്നത് സൗകര്യപ്രദമല്ലെന്നു മാത്രമല്ല കൃത്യതയും ഉണ്ടായിരിക്കില്ല. സാധാരണയായി സെൽസ്ഥിരാങ്കം കണ്ടുപിടിക്കുന്നത് കണ്ടക്റ്റിവിറ്റി മൂല്യം അറിയാവുന്ന ലായനിനിറച്ചിട്ടുള്ള സെല്ലിന്റെ പ്രതിരോധം കണ്ടെത്തിയാണ്. ഇതിനായി വിവിധ താപനിലകളിൽ ചാലകത കൃത്യമായി കണ്ടെത്തിയിട്ടുള്ള വ്യത്യസ്ത ഗാഢതയിലുള്ള KCl ലായനികളാണുപയോഗിക്കുന്നത് (പട്ടിക 3.3). സെൽ സ്ഥിരാങ്കം G^* കാണുന്നതിനുള്ള സമവാക്യമാണ്.

$$G^* = \frac{l}{A} = R\,\kappa \qquad (3.18)$$

പട്ടിക 3.3 KCl ലായനികളുടെ 298.15K ലെ ചാലകതയും മോളാർ ചാലകതയും

ഗാഢത/ മോളാരിറ്റി		ചാലകത		മോളാർ ചാലകത	
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	111.3×10^{-4}
0.100	100.0	0.0129	1.29	129.0	129.0×10^{-4}
0.010	10.00	0.00141	0.141	141.0	141.0×10^{-4}



ചിത്രം 3.5 ഒരു ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് ലായനിയുടെ പ്രതിരോധം കണ്ടെത്തുന്നതിനുള്ള ക്രമീകരണം

ഒരു തവണ സെൽസ്ഥിരാങ്കം കണ്ടുപിടിച്ചാൽ അതുപയോഗിച്ച് ലായനിയുടെ പ്രതിരോധം അല്ലെങ്കിൽ ചാലകത കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതാണ്. അതിനുള്ള ക്രമീകരണമാണ് ചിത്രം 3.5 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നത്.

ഇതിൽ R_3, R_4 എന്നിവ പ്രതിരോധങ്ങളും R_1 എന്നത്, മൂല്യം വ്യത്യാസപ്പെടുത്താൻ കഴിയുന്ന പ്രതിരോധവും, കണ്ടെത്തേണ്ട പ്രതിരോധമായ R_2 ഉൾപ്പെടുന്ന ചാലകത സെല്ലുമാണുള്ളത്. ഈ **വീറ്റ്സ്റ്റൺ ബ്രിഡ്ജിനെ** 'O' എന്ന ഓസിലേറ്റർ (550 മുതൽ 5000 സൈക്കിൾ പ്രതിസെക്കൻഡ് ആവൃത്തിയുള്ള a.c.പവർ സ്രോതസ്), P എന്ന ഡിറ്റക്ടർ (ഹെഡ്ഫോൺ അല്ലെങ്കിൽ ഇലക്ട്രോണിക് ഉപകരണം) എന്നിവയുമായി ഘടിപ്പിച്ച് ബ്രിഡ്ജിനെ ബാലൻസ് ചെയ്യുന്നു. അപ്പോൾ ഡിറ്റക്ടറിൽ കറന്റ് കടന്നുപോകുന്നില്ല. ഈ സാഹചര്യത്തിൽ,

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

ചെലവുകുറഞ്ഞ ചാലകത മീറ്ററുകൾ നമുക്ക് ഇപ്പോൾ ലഭ്യമാണ്. അവ ഉപയോഗിച്ച് നേരിട്ട് സെല്ലിലുള്ള ലായനികളുടെ ചാലകത അല്ലെങ്കിൽ പ്രതിരോധം കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതാണ്. സെല്ലിന്റെ സെൽസ്ഥിരാങ്കം, സെല്ലിലെ ലായനിയുടെ പ്രതിരോധം എന്നിവ കണ്ടെത്തിക്കഴിഞ്ഞാൽ ലായനിയുടെ ചാലകത കാണുന്നതിനുള്ള സമവാക്യമാണ്.

$$\kappa = \frac{\text{സെൽസ്ഥിരാങ്കം}}{R} = \frac{G^*}{R} \qquad (3.20)$$

ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ വ്യത്യസ്ത ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്ക് ഒരേ ലായകത്തിലുള്ള ചാലകത അവ വിഘടിക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന അയോണുകളുടെ ചാർജ്, വലുപ്പം, ഗാഢത അല്ലെങ്കിൽ ഒരു പൊട്ടൻഷ്യൽ വ്യതിയാനത്തിൽ അവ എത്രത്തോളം എളുപ്പത്തിൽ ചലിക്കുന്നു എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ആയതിനാൽ ലായനികളുടെ ചാലകതയെ കൂടുതൽ അർഥവത്തായ അളവായ മോളാർ ചാലകത ഉപയോഗിച്ച് നിർവചിക്കാവുന്നതാണ്. ഇതിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്നത് ഗ്രീക്ക് അക്ഷരമായ Λ_m (ഗ്രീക്ക് : ലാംഡാ) ഉപയോഗിച്ചാണ്.

$$\text{മോളാർ ചാലകത} = \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \qquad (3.21)$$

മേൽപ്പറഞ്ഞിരിക്കുന്ന സമവാക്യത്തിൽ κ യെ $S\ m^{-1}$ ലും ഗാഢത 'C' യെ $mol\ m^{-3}$ ലും സൂചിപ്പിച്ചാൽ Λ_m ന്റെ യൂണിറ്റാണ് $S\ m^2\ mol^{-1}$.

ഗാഢത $(mol\ m^{-3}) = 1000(L/m^3) \times$ മൊളാരിറ്റി (mol/L), ആയതിനാൽ

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

κ യുടെ യൂണിറ്റായി $S\ m^{-1}$, ഗാഢതയുടെ യൂണിറ്റായി $mol\ cm^{-3}$ എന്നിവ ഉപയോഗിച്ചാൽ Λ_m ന്റെ യൂണിറ്റ് $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ആയിരിക്കും. ഇതിനാസ്പദമായ സമവാക്യം

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

രണ്ടുതരം യൂണിറ്റുകളും രസതന്ത്ര പുസ്തകങ്ങളിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നുണ്ട് അവ തമ്മിലുള്ള ബന്ധം

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

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

ഉദാഹരണം 3.4

ഒരു ചാലകത സെല്ലിൽ നിറച്ചിരിക്കുന്ന 0.1 mol L^{-1} KCl ലായനിയുടെ പ്രതിരോധമാണ് 100Ω . ഇതേ സെല്ലിൽ 0.02 mol L^{-1} KCl ലായനി നിറച്ചാലുള്ള പ്രതിരോധം 520Ω ആണെങ്കിൽ 0.02 mol L^{-1} KCl ലായനിയുടെ ചാലകത, മോളാർ ചാലകത എന്നിവ കാണുക. 0.1 mol L^{-1} KCl ലായനിയുടെ ചാലകത 1.29 S/m ആണ്.

ഉത്തരം

സെൽസ്ഥിരാങ്കം കാണുന്നതിനുള്ള സമവാക്യം,

സെൽസ്ഥിരാങ്കം, G^* = ചാലകത × പ്രതിരോധം

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

0.02 mol L^{-1} KCl ലായനിയുടെ ചാലകത

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

ഗാഢത $= 0.02\ mol\ L^{-1}$

$= 1000 \times 0.02\ mol\ m^{-3} = 20\ mol\ m^{-3}$

മോളാർ ചാലകത $= \Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$

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

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

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

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

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

ഉദാഹരണം 3.5

1 cm വ്യാസവും, 50 cm നീളവുമുള്ള സ്തംഭരൂപത്തിലുള്ള 0.05 mol L^{-1} NaOH ലായനിയുടെ പ്രതിരോധമാണ് 5.55×10^3 ohm. ഇതിന്റെ റെസിസ്റ്റിവിറ്റി, ചാലകത, മോളാർ ചാലകത എന്നിവ കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

$A = \pi r^2 = 3.14 \times 0.5^2\ cm^2 = 0.785\ cm^2 = 0.785 \times 10^{-1}\ m^2$

$l = 50\ cm = 0.5\ m$

$R = \frac{\rho\, l}{A}$ അല്ലെങ്കിൽ

$$\rho = \frac{RA}{l} = \frac{5.55 \times 10^3\ \Omega \times 0.785\ cm^2}{50\ cm} = 87.135\ \Omega\ cm$$

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

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

മോളാർ ചാലകത, Λ_m $= \frac{\kappa \times 1000}{c}$ $cm^3\,L^{-1}$

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

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

വ്യത്യസ്ത അളവുകളുടെ മൂല്യം 'cm' ന് പകരം 'm' ൽ കണ്ടുപിടിക്കണമെങ്കിൽ

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

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

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{100}{87.135\ \Omega\ m} = 1.148\ S\ m^{\ 1}$$

അതുകൊണ്ട്, $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{1.148\ S\ m^{-1}}{50\ mol\ m^{\ 3}} = 229.6 \times 10^{-4}\ S\ m^2\ mol^{-1}$.

3.4.2 ഗാഢതയ്ക്കനുസരിച്ച് ചാലകത, മോളാർ ചാലകത എന്നിവയിലുണ്ടാകുന്ന വ്യതിയാനം

ചാലകതയ്ക്കും മോളാർ ചാലകതയ്ക്കും ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ ഗാഢതയ്ക്കനുസരിച്ച് മാറ്റമുണ്ടാകുന്നു. ഗാഢത കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച് വീര്യം കൂടിയ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്കും വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്കും ചാലകത കുറയുന്നു. ഇതിനുകാരണം നേർപ്പിക്കുമ്പോൾ ലായനിയിലെ യൂണിറ്റ് വ്യാപ്തത്തിലുള്ള വൈദ്യുത വാഹികളായ അയോണുകളുടെ എണ്ണം കുറയുന്നതാണ്. യൂണിറ്റ് അകലത്തിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന യൂണിറ്റ് ഛേദതല പരപ്പളവുള്ള രണ്ട് പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിൽ സൂക്ഷിച്ചിരിക്കുന്ന നിശ്ചിത ഗാഢതയുള്ള യൂണിറ്റ് വ്യാപ്തം ലായനിയുടെ ചാലകതയെയാണ് ചാലകത എന്നു പറയുന്നത്. അതായത്:

$G = \frac{\kappa A}{l} = \kappa$ (ഇവിടെ A, l എന്നിവയ്ക്ക് m, cm എന്ന അനുയോജ്യമായ യൂണിറ്റുകളിലുള്ള മൂല്യം '1' ആണെന്നു കരുതുക.)

യൂണിറ്റ് അകലത്തിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന യൂണിറ്റ് ഛേദതല പരപ്പളവുള്ള രണ്ട് ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിൽ സൂക്ഷിച്ചിരിക്കുന്ന ഒരു മോൾ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് അടങ്ങിയ 'V' വ്യാപ്തം ലായനിയുടെ ചാലകതയാണ് ആ ലായനിയുടെ **മോളാർ ചാലകത** ആയതിനാൽ,

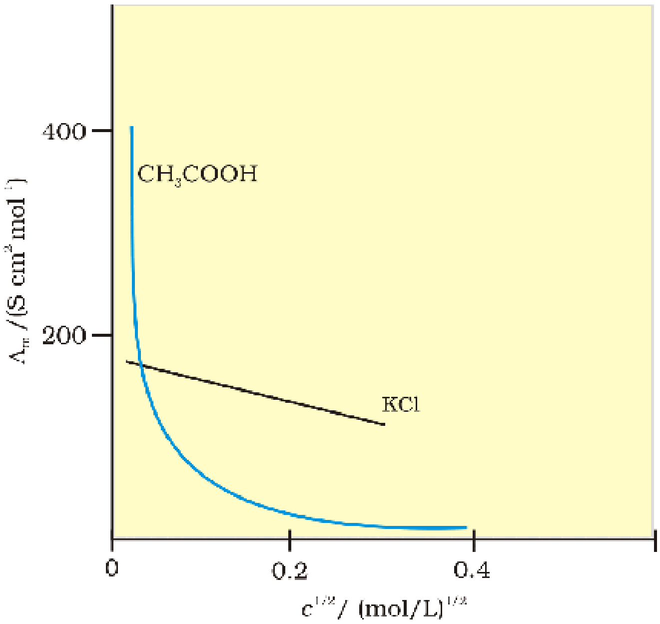
$$\Lambda_m = \frac{\kappa A}{l} = \kappa$$

ഇവിടെ l = 1 ഉം $A = V$ (1 മോൾ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് അടങ്ങിയ വ്യാപ്തം ആയാൽ)

$$\Lambda_m = \kappa V \qquad (3.22)$$

ഗാഢത കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച് മോളാർ ചാലകത മൂല്യം വർധിക്കുന്നു. ഒരു മോൾ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന ലായനിയുടെ വ്യാപ്തം 'V' യിലുള്ള വർധനവ് മൂലമാണിത് സംഭവിക്കുന്നത്. നേർപ്പിക്കുമ്പോൾ (ഗാഢത കുറയ്ക്കുമ്പോൾ) κ (കാപ്പ) യുടെ മൂല്യത്തിലുണ്ടാകുന്ന കുറവിനേക്കാൾ അധികമായി ലായനിയുടെ വ്യാപ്തത്തിൽ ഉണ്ടാകുന്ന വർധനവ് ഈ മൂല്യത്തെ കൂടുതൽ സ്വാധീനിക്കുന്നതാണ് കാരണം. ഒരു നിശ്ചിത ഗാഢതയിൽ Λ_m എന്നു പറയുന്നത് യൂണിറ്റ് അകലത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതും, ഒരു മോൾ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് അടങ്ങിയ ലായനിയെ ഉൾക്കൊള്ളാൻ തക്ക

വണ്ണം ഛേദതല പരപ്പളവുമുള്ളതുമായ രണ്ട് ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന ലായനിയുടെ ചാലകതയാണ്. ഗാഢത പൂജ്യത്തിലേക്ക് എത്തുമ്പോഴുള്ള മോളാർ ചാലകതയെ **നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകത** എന്നുപറയുന്നു. ഇതിനെ Λ^0_m എന്ന ചിഹ്നം കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. വീര്യം കൂടിയതും വീര്യം കുറഞ്ഞതുമായ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്ക് ഗാഢതയ്ക്ക് അനുസരിച്ച് Λ_m വ്യതിയാനം വ്യത്യസ്ത രീതിയിലാണ് സംഭവിക്കുന്നത്. (ചിത്രം 3.6).



ചിത്രം 3.6 : ജലീയ ലായനിയിൽ അസറ്റിക് ആസിഡ് (വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ്) പൊട്ടാസ്യം ക്ലോറൈഡ് (വീര്യം കൂടിയ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ്) എന്നിവയുടെ മോളാർ ചാലകത, c½ എന്നിവ തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ്.

വീര്യം കൂടിയ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ (Strong electrolytes)

വീര്യം കൂടിയ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്ക് നേർപ്പിക്കലിനനുസരിച്ച് Λ_m നേരിയ തോതിൽ വർധിക്കുന്നു. ഇതിനെ ചുവടെ ചേർക്കുന്ന സമവാക്യപ്രകാരം സൂചിപ്പിക്കാം.

$$\Lambda_m = \Lambda^\circ_m - A\, c^{1/2} \qquad (3.23)$$

Λ_m, c ½ എന്നിവ തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ് നേർവരയായിരിക്കും. അതിനെ Λ_m അക്ഷത്തിൽ കൂട്ടിമുട്ടിക്കുമ്പോൾ ഇന്റർസെപ്റ്റിൽ നിന്നും Λ^0_m മൂല്യം കണ്ടെത്താം. നേർവരയുടെ ചരിവ് 'A' യ്ക്ക് തുല്യമായിരിക്കും. ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ ലായകത്തിന്റെ 'A' എന്ന സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ മൂല്യം ഏതു തരം ഇലക്ട്രോലൈറ്റാണ് അതിൽ ലയിച്ചിരിക്കുന്നത് എന്നതിനെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. അതായത് ലായനിയിൽ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് വിഘടിച്ച് ഉണ്ടാകുന്ന കാറ്റയോണിന്റെയും ആനയോണിന്റെയും ചാർജിനെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. അതിനാൽ NaCl, $CaCl_2$, $MgSO_4$ എന്നിവ യഥാക്രമം 1-1, 2-1, 2-2 ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഒരേതരത്തിലുള്ള എല്ലാ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്കും 'A' മൂല്യം തുല്യമായിരിക്കും.

ഉദാഹരണം 3.6

വ്യത്യസ്ത ഗാഢതയിലുള്ള KCl ലായനികളുടെ 298 K ലെ മോളാർ ചാലകത മൂല്യങ്ങൾ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

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

Λ_m, c ½ എന്നിവ ഉപയോഗിച്ച് വരയ്ക്കുന്ന ഗ്രാഫ് നേർരേഖയായിരിക്കുമെന്ന് തെളിയിക്കുക. KCl ന്റെ Λ^0_m, A മൂല്യങ്ങൾ കണ്ടുപിടിക്കുക.

ഉത്തരം

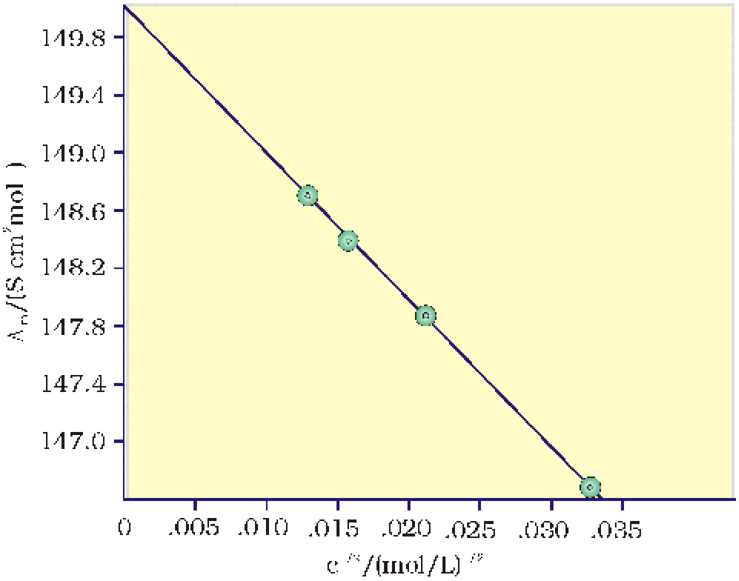
ഗാഢതയുടെ വർഗമൂലം കണ്ടുപിടിക്കുമ്പോൾ കിട്ടുന്ന മൂല്യങ്ങളാണ്

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

Λ_m (y അക്ഷം) , $c^{1/2}$ (x അക്ഷം) എന്നിവയ്ക്കിടയിലുള്ള ഗ്രാഫാണ് ചിത്രം 3.7 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നത്. ഇതിൽ നിന്ന് ഗ്രാഫ് നേർരേഖയാണെന്ന് മനസ്സിലാക്കാം. രേഖയെ y അക്ഷത്തിൽ കൂട്ടിമുട്ടിച്ചാൽ ($c^{1/2}=0$), Λ^0_m കണക്കാക്കാം.

$\Lambda^\circ_m = 150.0\ S\ cm^2\ mol^{-1}$ and

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



ചിത്രം *3.7:* $C^{1/2}$ ആനുപാതികമായി Λ_m -നുണ്ടാകുന്ന വ്യതിയാനം

വീര്യം കൂടിയ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ Λ^0_m മൂല്യങ്ങൾ പരിശോധിച്ചതിൽ നിന്നും ചില അനുക്രമങ്ങൾ കോൾറാഷിന് മനസ്സിലാക്കാൻ സാധിച്ചു. ചില അയോണുകളുടെ 298 K-താപനിലയിലുള്ള നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകത മൂല്യങ്ങൾ പട്ടിക 3.4 ൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു. X ഏതായാലും NaX, KX എന്നീ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ Λ^0_m വ്യതിയാനം ഏകദേശം സ്ഥിരമായിരിക്കുമെന്ന് അദ്ദേഹം കണ്ടെത്തി. ഉദാഹരണത്തിന് 298 K -ൽ

$$\Lambda^\circ_{m(KCl)} - \Lambda^\circ_{m(NaCl)} = \Lambda^\circ_{m(KBr)} - \Lambda^\circ_{m(NaBr)}$$

$$= \Lambda^\circ_{m(KI)} - \Lambda^\circ_{m(NaI)} = 23.4\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

അതുപോലെ,

$$\Lambda^\circ_{m(NaBr)} - \Lambda^\circ_{m(NaCl)} = \Lambda^\circ_{m(KBr)} - \Lambda^\circ_{m(KCl)} = 1.8\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

മേൽപ്പറഞ്ഞ നിരീക്ഷണങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ **കോൾറാഷിന്റെ അയോൺ സ്വതന്ത്ര ചലന നിയമം** ആവിഷ്കരിച്ചു. ഈ നിയമം പ്രസ്താവിക്കുന്നതെന്തെന്നാൽ, ഒരു ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ നിയന്ത്രിത മോളാർചാലകത എന്നത് അതിലെ കാറ്റയോണിന്റെയും ആനയോണിന്റെയും നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകതയുടെ ആകെ തുകയായിരിക്കും. അതായത് $\lambda^\circ_{Na^+}$, $\lambda^\circ_{Cl^-}$ എന്നിവ യഥാക്രമം സോഡിയം അയോണിന്റെയും ക്ലോറൈഡ് അയോണിന്റെയും നിയന്ത്രിത മോളാർചാലകതകളാണെങ്കിൽ, സോഡിയം ക്ലോറൈഡിന്റെ നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകത,

$$\Lambda^\circ_{m(NaCl)} = \lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl^-} \qquad (3.24)$$

സാമാന്യവൽക്കരിച്ചാൽ,

$$\Lambda_m^{\circ} = \nu_+ \lambda^0_+ + \nu_- \lambda^0_- \quad (3.25)$$

ഇവിടെ λ^0_+, λ^0_- എന്നിവ യഥാക്രമം കാറ്റയോണിന്റെയും ആനയോണിന്റെയും നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകതകളും ν_+, ν_- എന്നിവ ഒരു ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് തന്മാത്രായൂണിറ്റ് വിയോജിച്ചുണ്ടാകുന്ന കാറ്റയോണുകളുടേയും ആനയോണുകളുടേയും എണ്ണവുമാണ്. ചില കാറ്റയോണുകളുടേയും ആനയോണുകളുടേയും 298 K നിലുള്ള λ^0 മൂല്യങ്ങൾ പട്ടിക 3.4 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 3.4 298 K- നിൽ ചില അയോണുകളുടെ ജലത്തിലുള്ള നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകതാമൂല്യങ്ങൾ

അയോൺ	$\lambda^0/(S\ cm^2 mol^{-1})$	അയോൺ	$\lambda^0/(S\ cm^2 mol^{-1})$
H^+	349.6	OH^-	199.1
Na^+	50.1	Cl^-	76.3
K^+	73.5	Br^-	78.1
Ca^{2+}	119.0	CH_3COO^-	40.9
Mg^{2+}	106.0	SO_4^{2-}	160.0

വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ (Weak electrolyte)

അസറ്റിക് ആസിഡ് പോലുള്ള വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്ക് ഉയർന്ന ഗാഢതയിൽ വിഘടനതോത് വളരെ കുറവാണ്. ഇങ്ങനെയുള്ള ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്ക് നേർപ്പിക്കലിനനുസരിച്ച് വിയോജനത്തോത് (degree of dissociation) കൂടുന്നു. അതിന്റെ ഫലമായി ഒരു മോൾ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് അടങ്ങിയ ലായനിയുടെ വ്യാപ്തത്തിൽ അയോണുകളുടെ എണ്ണം വർധിക്കുന്നു. വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളെ നേർപ്പിക്കുന്തോറും Λ_m (കുത്തനെ) വർധിക്കുന്നു. താഴ്ന്നഗാഢതയിൽ വർധന കൂടുതലാണ്; അതുകൊണ്ട് Λ_m പൂജ്യം ഗാഢതയിലേക്ക് കൂട്ടിമുട്ടിച്ച് Λ^0_m മൂല്യം കണ്ടുപിടിക്കാൻ സാധിക്കാതെ വരുന്നു. അനന്തമായി നേർപ്പിക്കുമ്പോൾ (C പൂജ്യം) ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് പൂർണമായും വേർപിരിയുന്നു (α =1). പക്ഷേ വളരെ കുറഞ്ഞ അത്തരം ഗാഢതയിൽ ലായനിയുടെ ചാലകത വളരെ കുറയുകയും കൃത്യമായി കണക്കാക്കാൻ കഴിയാതെവരികയും ചെയ്യുന്നു. ഇങ്ങനെയുള്ള സാഹചര്യങ്ങളിൽ വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ Λ^0_m കണ്ടുപിടിക്കാൻ കോൾറാഷ് നിയമം ഉപയോഗിക്കുന്നു (ഉദാ. 3.8). വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ c ഗാഢതയിലുള്ള വിയോജനത്തോത് 'α', എന്നത് c ഗാഢതയിലെ മോളാർ ചാലകത Λ_m ഉം നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകത Λ^0_m ഉം തമ്മിലുള്ള അംശബന്ധമായിരിക്കും.

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

പതിനൊന്നാം ക്ലാസിലെ 7-ാം യൂണിറ്റിൽ മനസ്സിലാക്കിയതു പ്രകാരം അസറ്റിക് ആസിഡ് പോലുള്ള വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ വിഘടന സ്ഥിരാങ്കം, $K_a = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$. ഇതിൽ സമവാക്യം 3.26 ലെ 'α' യുടെ മൂല്യം ചേർത്താൽ,

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

അതായത് Λ_m, Λ^0_m എന്നീ മൂല്യങ്ങൾ അറിയാമെങ്കിൽ 'c' ഗാഢതയിലുള്ള വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ വിഘടന സ്ഥിരാങ്കം നമുക്ക് കണ്ടുപിടിക്കാം.

കോൾറാഷ് നിയമത്തിന്റെ പ്രയോഗങ്ങൾ

അയോണുകളുടെ Λ^0 മൂല്യം അറിയാമെങ്കിൽ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ Λ^0_m മൂല്യം കണ്ടുപിടിക്കാൻ കോൾറാഷിന്റെ നിയമം സഹായിക്കുന്നു. അസറ്റിക് ആസിഡ് പോലുള്ള വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ c ഗാഢതയിലുള്ള Λ_m, Λ^0_m എന്നീ മൂല്യങ്ങൾ അറിയാമെങ്കിൽ വിയോജന സ്ഥിരാങ്കം കണ്ടെത്താനാകും.

ഉദാഹരണം 3.7

പട്ടിക 3.4 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ദത്തങ്ങളിൽ നിന്ന് $CaCl_2$, $MgSO_4$ എന്നിവയുടെ Λ^0_m കണക്കാക്കുക

ഉത്തരം

കോൾറാഷ് നിയമപ്രകാരം

$$\Lambda^{\circ}_{m(CaCl_2)} = \lambda^{\circ}_{Ca^{2+}} + 2\lambda^{\circ}_{Cl^-} = 119.0\ S\ cm^2\ mol^{-1} + 2(76.3)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$
$$= (119.0 + 152.6)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$
$$= 271.6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$\Lambda^{\circ}_{m(MgSO_4)} = \lambda^{\circ}_{Mg^{2+}} + \lambda^{\circ}_{SO_4^{2-}} = 106.0\ S\ cm^2\ mol^{-1} + 160.0\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$
$$= 266\ S\ cm^2\ mol^{-1}.$$

ഉദാഹരണം 3.8

NaCl, HCl, NaAc എന്നിവയുടെ Λ^0_m യഥാക്രമം 126.4, 425.9 and 91.0 $S\ cm^2\ mol^{-1}$ എന്നിങ്ങനെയാണ്. HAc യുടെ Λ°_m കണ്ടുപിടിക്കുക.

ഉത്തരം

$$\Lambda^{\circ}_{m(HAc)} = \lambda^{\circ}_{H^+} + \lambda^{\circ}_{Ac^-} = \lambda^{\circ}_{H^+} + \lambda^{\circ}_{Cl^-} + \lambda^{\circ}_{Ac^-} + \lambda^{\circ}_{Na^+} - \lambda^{\circ}_{Cl^-} - \lambda^{\circ}_{Na^+}$$
$$= \Lambda^{\circ}_{m(HCl)} + \Lambda^{\circ}_{m(NaAc)} - \Lambda^{\circ}_{m(NaCl)}$$
$$= (425.9 + 91.0 - 126.4)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$
$$= 390.5\ S\ cm^2\ mol^{-1}.$$

ഉദാഹരണം 3.9

0.001028 $mol\ L^{-1}$ അസറ്റിക് ആസിഡിന്റെ ചാലകത $4.95 \times 10^{-5}\ S\ cm^{-1}$ ആണ്. അസറ്റിക് ആസിഡിന്റെ Λ^0_m 390.5 $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ആണെങ്കിൽ ഇതിന്റെ വിയോജന സ്ഥിരാങ്കം കണ്ടുപിടിക്കുക.

ഉത്തരം

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{4.95 \times 10^{-5}\ S\ cm^{-1}}{0.001028\ mol\ L^{-1}} \times \frac{1000\ cm^3}{L} = 48.15\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda^{\circ}_m} = \frac{48.15\ S\ cm^2 mol^{-1}}{390.5\ S\ cm^2\ mol^{-1}} = 0.1233$$

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

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

3.7 ഒരു ലായനിയെ നേർപ്പിക്കുന്തോറും അതിന്റെ ചാലകത കുറയുന്നതെന്തുകൊണ്ടാണ്?

3.8 ജലത്തിന്റെ Λ°_m മൂല്യം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള ഒരു രീതി നിർദേശിക്കുക.

3.9 0.025 $mol\ L^{-1}$ മെഥനോയിക് ആസിഡിന്റെ മോളാർ ചാലകത 46.1 $S\ cm^3\ mol^{-1}$ ആണ്. ഇതിന്റെ വിയോജനത്തോതും, വിയോജനസ്ഥിരാങ്കവും കണ്ടുപിടിക്കുക. $\Lambda^{\circ}HCOO^- = 54.65\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

3.5 വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ സെല്ലുകളും വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണവും

വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ സെല്ലുകളിൽ ബാഹ്യവോൾട്ടേജ് സ്രോതസ്സുപയോഗിച്ചാണ് രാസ പ്രവർത്തനം നടത്തുന്നത്. വൈദ്യുത രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക് ലാബോറട്ടറികളിലും രാസവ്യവസായങ്ങളിലും വലിയ പ്രാധാന്യമാണുള്ളത്. ജലീയ കോപ്പർസൾഫേറ്റ് ലായനിയിൽ രണ്ട് കോപ്പർ ലോഹ നാടകൾ മുക്കി വച്ച് ലളിതമായ ഒരു വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണസെൽ നിർമ്മിക്കാനാകും. ഈ ഇലക്ട്രോഡുകളിൽ DC വോൾട്ടേജ് പ്രയോഗിക്കുമ്പോൾ കാഥോഡിൽ (നെഗറ്റീവ് ചാർജ്ജ്) Cu^{2+} അയോണുകൾ നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടുകയും, താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രാസപ്രക്രിയ അനുസരിച്ച് നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu\ (s) \qquad (3.28)$$

ആനോഡിൽ കോപ്പർ ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് Cu^{2+} അയോണുകളായി മാറുന്നു.

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(s) + 2e^- \qquad (3.29)$$

ആനോഡിൽ ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് ലയിക്കുന്ന കോപ്പർ കാഥോഡിൽ നിരോക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്നു. ഇതാണ് അശുദ്ധകോപ്പറിനെ ശുദ്ധകോപ്പറായി മാറ്റുന്ന വ്യവസായിക പ്രക്രിയയുടെ അടിസ്ഥാനം. ഇവിടെ അശുദ്ധ കോപ്പറിനെ ആനോഡാക്കി മാറ്റുന്നു. വൈദ്യുതി കടത്തിവിടുമ്പോൾ ആനോഡിലെ കോപ്പർ ലയിക്കുകയും കാഥോഡിൽ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. Na, Mg, Al, തുടങ്ങിയ ലോഹങ്ങൾ വൻതോതിൽ നിർമ്മിക്കുന്നത് അവയുടെ കാറ്റയോണുകളെ വൈദ്യുത രാസ നിരോക്സീകരണം നടത്തിയാണ്. ഇവയ്ക്ക് അനുയോജ്യമായ രാസ നിരോക്സീകാരികൾ ലഭ്യമല്ല. ഉദാഹരണമായി സോഡിയം, മഗ്നീഷ്യം തുടങ്ങിയ ലോഹങ്ങളെ അവയുടെ ഉരുകിയ ക്ലോറൈഡുകളുടെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം നടത്തിയാണ് നിർമ്മിക്കുന്നത്. അതുപോലെ ക്രയോലൈറ്റിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ അലുമിനിയം ഓക്സൈഡിനെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം നടത്തിയാണ് അലുമിനിയം നിർമ്മിക്കുന്നത്. (യൂണിറ്റ് 6 ക്ലാസ് XII).

വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണത്തിന്റെ പാരിമാണിക വശങ്ങൾ (Quantitative Aspects)

വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണത്തിന്റെ പാരിമാണിക വശങ്ങളെക്കുറിച്ച് ആദ്യമായി വിശദീകരിച്ചത് മൈക്കൽ ഫാരഡേയാണ്. മുകളിൽ വിവരിച്ചപ്രക്രിയകളിൽ നിന്ന് ഫാരഡെ നിയമങ്ങൾ മനസ്സിലാക്കാൻ കഴിയും.

ഫാരഡെയുടെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ നിയമങ്ങൾ

ലായനികളിലും ഉരുകിയ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളിലും നടത്തിയ പരീക്ഷണങ്ങളിൽ കണ്ടെത്തിയ നിരീക്ഷണങ്ങൾ ഫാരഡെ 1833 - 34 കാലഘട്ടത്തിൽ രണ്ട് വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ നിയമങ്ങളായി പ്രസിദ്ധപ്പെടുത്തുകയുണ്ടായി.

(i) *ഒന്നാം നിയമം :–* വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം നടക്കുമ്പോൾ ഏതൊരു ഇലക്ട്രോഡിലും നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന/ സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുന്ന പദാർഥത്തിന്റെ അളവ് ഇലക്ട്രോലൈറ്റിൽ കൂടി കടന്നുപോയ വൈദ്യുതിയുടെ പരിമാണത്തിന് നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കും.

(ii) *രണ്ടാം നിയമം :–* തുല്യ അളവ് വൈദ്യുതി വ്യത്യസ്ത ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ ലായനികളിൽ കൂടി കടന്നുപോകുമ്പോൾ സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുന്ന പദാർഥത്തിന്റെ മാസ്സുകൾ അവയുടെ രാസതുല്യാങ്ക ഭാരങ്ങൾക്ക് (chemical equivalent weights) ആനുപാതികമായിരിക്കും. (രാസതുല്യാങ്ക ഭാരങ്ങൾ = ലോഹത്തിന്റെ അറ്റോമിക ഭാരം ÷ കാറ്റയോണിനെ നിരോക്സീകരിക്കാനാവശ്യമായ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം.)

ഫാരഡെ നിയമങ്ങൾ ആവിഷ്കരിക്കപ്പെട്ട കാലഘട്ടത്തിൽ സ്ഥിരവൈദ്യുത സ്രോതസ്സുകൾ ലഭ്യമായിരുന്നില്ല. കടന്നു പോകുന്ന വൈദ്യുതിയുടെ അളവ് കണ്ടുപിടിക്കാൻ

കൂളോമീറ്റർ ഉപയോഗിച്ചിരുന്നു. വൈദ്യുതി കടത്തിവിടുമ്പോൾ കൂളോമീറ്റർ സെല്ലുകളിൽ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന (കോപ്പർ/ സിൽവർ) ലോഹത്തിന്റെ അളവ് കണക്കാക്കുകയാണ് ചെയ്തിരുന്നത്. കൂളോമീറ്ററുകൾക്ക് പകരം സ്ഥിര വൈദ്യുത (I)സ്രോതസ്സുകളാണ് ഇപ്പോൾ ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നത്. സെല്ലിൽക്കൂടി കടന്നുപോകുന്ന വൈദ്യുതിയുടെ അളവ്.

$$Q = It$$

'I' ആമ്പിയറിലും 't' സെക്കന്റിലും 'Q' കൂളോമിലും പ്രസ്താവിക്കപ്പെടുന്നു. ഓക്സീകരണത്തിന് അല്ലെങ്കിൽ നിരോക്സീകരണത്തിന് ആവശ്യമായ വൈദ്യുത വൈദ്യുതിയുടെ അളവ് ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനത്തിന്റെ രാസസമീകരണമിതിയെ (stoichiometry) ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനം നിരീക്ഷിക്കുക.

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s) \qquad (3.30)$$

ഇവിടെ ഒരു മോൾ സിൽവർ അയോണിന്റെ നിരോക്സീകണത്തിന് ഒരു മോൾ ഇലക്ട്രോൺ ആവശ്യമായി വരുന്നു.

ഒരു ഇലക്ട്രോണിന്റെ ചാർജ് $= 1.6021 \times 10^{-19}$C.

ഒരു മോൾ ഇലക്ട്രോണിന്റെ ചാർജ് $= N_A \times 1.6021 \times 10^{-19}$C

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

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

ഇത്രയും അളവ് വൈദ്യുത ചാർജിനെ ഫാരഡേ എന്നു വിളിക്കുകയും 'F' എന്ന ചിഹ്നത്താൽ സൂചിപ്പിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

ഗണിതക്രിയ എളുപ്പമാക്കാൻ $1F = 96500\ C\ mol^{-1}$ എന്ന് ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നു. ചുവടെകൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങൾ പരിഗണിക്കുക.

$$Mg^{2+}(l) + 2e^- \longrightarrow Mg(s) \qquad (3.31)$$

$$Al^{3+}(l) + 3e^- \longrightarrow Al(s) \qquad (3.32)$$

ഒരു മോൾ Mg^{2+} ന്, 2 മോൾ ഇലക്ട്രോണുകളും (2F), ഒരു മോൾ Al^{3+} ന് 3 മോൾ ഇലക്ട്രോണുകളും (3F) വേണ്ടിവരുന്നു എന്ന് മനസ്സിലാക്കാം. സെല്ലുകളിൽ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം നടക്കുമ്പോൾ കടന്നുപോകുന്ന വൈദ്യുത ചാർജിന്റെ അളവ് ആമ്പിയറിലുള്ള വൈദ്യുതപ്രവാഹത്തിന്റെയും സെക്കന്റിലുള്ള സമയത്തിന്റെയും ഗുണനഫലത്തിന് തുല്യമാണ്. ലോഹങ്ങളുടെ വ്യാവസായിക നിർമ്മാണത്തിൽ 50,000 ആമ്പിയറിനു മുകളിലുള്ള വൈദ്യുതി ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. അതായത് ഒരു സെക്കന്റിൽ

ഉദാഹരണം 3.10

$CuSO_4$ ലായനിയിലൂടെ 10 മിനിട്ട് സമയത്തേക്ക് 1.5 ആമ്പിയർ വൈദ്യുതി കടത്തിവിട്ട് വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം നടത്തുമ്പോൾ കാഥോഡിൽ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന കോപ്പറിന്റെ മാസ് കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

$t = 600$ s ചാർജ് = കറന്റ് × സമയം $= 1.5\ A \times 600\ s = 900\ C$

സെല്ലിലെ പ്രവർത്തനമാണ്,

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- = Cu(s)$

1 മോൾ(63 g) കോപ്പർ നിക്ഷേപിക്കാൻ 2F or 2 × 96487 C ആവശ്യമാണ്

അങ്ങനെയാണെങ്കിൽ 900 C കടന്നു പോകുമ്പോൾ

നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന കോപ്പറിന്റെ അളവ്

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

3.5.1 വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ

ഏകദേശം 0.518 F.

വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ ഫലമായി ഉണ്ടാകുന്ന ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ അതിനുവിധേയമാകുന്ന വസ്തുവിന്റെ സ്വഭാവത്തെയും ഉപയോഗിച്ച ഇലക്ട്രോഡിനെയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. പ്ലാറ്റിനം, സ്വർണ്ണം തുടങ്ങിയ അലസ ഇലക്ട്രോഡുകൾ പ്രവർത്തനത്തിൽ പങ്കെടുക്കാതെ തന്നെ ഇലക്ട്രോൺ സ്രോതസ്സുകൾ/ സിങ്കുകൾ ആയി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. എന്നാൽ രാസപ്രവർത്തനത്തിനു വിധേയമാകുന്ന ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഉപയോഗിച്ചാൽ അവ ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ പങ്കെടുത്ത് വ്യത്യസ്ത തരം ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ സെല്ലിലെ ഓക്സീകാരികൾ, നിരോക്സീകാരികൾ അവയുടെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

ചില വൈദ്യുത രാസ പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കാൻ സാധ്യതയുള്ളതാണെങ്കിലും രാസപ്രക്രിയാവേഗം വളരെ കുറവായതിനാൽ അവ നടക്കണമെങ്കിൽ അധികപൊട്ടൻഷ്യൽ (over potential) പ്രയോഗിക്കേണ്ടി വരുന്നതുമൂലം ഇത്തരം പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടത്താൻ പ്രയാസം കൂടുതലായിരിക്കും.

ഉദാഹരണമായി, ഉരുകിയ NaCl ന്റെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ സോഡിയം ലോഹവും Cl_2 വാതകവുമാണ്. പ്രവർത്തനങ്ങൾ ചുവടെ ചേർക്കുന്നു. ഇവിടെ Na^+, Cl^- എന്നീ അയോണുകൾ മാത്രമാണുള്ളത്.

കാഥോഡ് : $Na^+ + e^- \rightarrow Na$ (നിരോക്സീകരണം)

ആനോഡ് : $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$ (ഓക്സീകരണം)

എന്നാൽ ജലീയ സോഡിയം ക്ലോറൈഡിന്റെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ NaOH, Cl_2, H_2 എന്നിവയാണ്. ഇവിടെ Na^+, Cl^- അയോണുകൾക്ക് പുറമെ H^+, OH^- അയോണുകളും, ലായകതന്മാത്രകളായ, H_2O എന്നിവയും ഉണ്ട്.

കാഥോഡിൽ താഴെപ്പറയുന്ന നിരോക്സീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കാവുന്നതാണ്

$$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s) \qquad E^{\ominus}_{(cell)} = -2.71\ V$$

$$H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) \qquad E^{\ominus}_{(cell)} = 0.00\ V$$

ഇവിടെ $E^{\ominus}$ മൂല്യം കൂടുതലുള്ള പ്രവർത്തനം നടക്കുന്നു. അതിനാൽ കാഥോഡിൽ സംഭവിക്കുന്ന പ്രവർത്തനമാണ്

$$H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) \qquad (3.33)$$

എന്നാൽ H^+ (aq) ഉണ്ടാകുന്നത് ജലീയ വിഘടനം വഴിയാണ്

$$H_2O(l) \rightarrow H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad (3.34)$$

അതിനാൽ കാഥോഡിലെ പ്രവർത്തനം (3.33), (3.34) എന്നിവയുടെ ആകെത്തുകയാണ്

$$H_2O(l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + OH^- \qquad (3.35)$$

ആനോഡിൽ നടക്കാവുന്ന ഓക്സീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങളാണ് ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ളത്.

$$Cl^-(aq) \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2(g) + e^- \qquad E^{\ominus}_{(cell)} = 1.36\ V \qquad (3.36)$$

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^{\ominus}_{(cell)} = 1.23\ V \qquad (3.37)$$

ആനോഡിൽ കുറഞ്ഞ $E^{\ominus}$ മൂല്യമുള്ള പ്രവർത്തനമാണ് സാധ്യമാകുന്നത്. അതിനാൽ Cl^-(aq) -നെ അപേക്ഷിച്ച് ജലം ഓക്സീകരിക്കപ്പെടണം. എന്നാൽ ഓക്സിജന്റെ

അധികപൊട്ടൻഷ്യൽ കാരണം പ്രവർത്തനം (3.36) സംഭവിക്കുന്നു. പ്രവർത്തനങ്ങളെ താഴെപ്പറയുംവിധം എഴുതാം.

$$NaCl\ (aq) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

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

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

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

ഗാഢതാ സ്വാധീനം കൂടി പരിഗണിച്ചാൽ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലിനു പകരം നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യമനുസരിച്ചുള്ള (3.8) പൊട്ടൻഷ്യലാണ് ഉപയോഗിക്കേണ്ടത്. സൾഫ്യൂരിക്കാസിഡിന്റെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണത്തിൽ ആനോഡിൽ ചുവടെ ചേർക്കുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കാൻ സാധ്യതയുണ്ട്.

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \quad E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = +1.23\ V \quad (3.38)$$

$$2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \quad E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = 1.96\ V \quad (3.39)$$

നേർപ്പിച്ച സൾഫ്യൂരിക്കാസിഡിൽ പ്രവർത്തനം (3.38) നടക്കുമ്പോൾ ഗാഢ സൾഫ്യൂരിക്കാസിഡിൽ പ്രവർത്തനം (3.39) ആണ് നടക്കുന്നത്.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

3.10 രണ്ടു മണിക്കൂർ സമയത്തേക്ക് ഒരു ലോഹക്കമ്പിയിൽകൂടി 0.5 ആമ്പിയർ വൈദ്യുതി കടന്നുപോകുകയാണെങ്കിൽ എത്ര ഇലക്ട്രോണുകൾ ആ കമ്പിയിൽ കൂടി കടന്നു പോയിട്ടുണ്ടാകും?

3.11 വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണ ഫലമായി വേർതിരിച്ചെടുക്കാവുന്ന ലോഹങ്ങളുടെ പട്ടിക നിർദേശിക്കുക.

3.12 ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കുക.

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

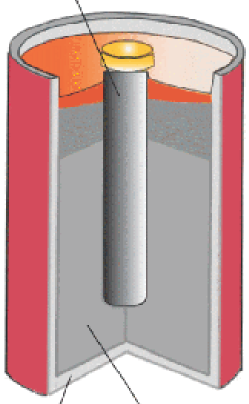
ഒരു മോൾ $Cr_2O_7^{2-}$ നെ നിരോക്സീകരിക്കാൻ ആവശ്യമായ വൈദ്യുതചാർജ് കൂളോമിൽ കണ്ടുപിടിക്കുക.

3.6 ബാറ്ററികൾ (Batteries)

ഒന്നിൽ കൂടുതൽ സെല്ലുകളുടെ ശ്രേണീ സംവിധാനമാണ് ബാറ്ററി. ഒരു ബാറ്ററി അല്ലെങ്കിൽ സെൽ അടിസ്ഥാനപരമായി ഗാൽവനിക് സെല്ലാണ്. ഇവിടെ റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനം നടന്ന് രാസോർജം വൈദ്യുതോർജമായി മാറ്റപ്പെടുന്നു. പ്രായോഗികാവശ്യങ്ങൾക്ക് ഉപയോഗിക്കുന്ന ബാറ്ററികൾ ലളിതവും ഒതുക്കമുള്ളതും ഉപയോഗിക്കുമ്പോൾ വോൾട്ടേജ് വ്യതിയാനം പ്രകടിപ്പിക്കാത്തതുമായിരിക്കണം. ബാറ്ററികളെ പ്രധാനമായും രണ്ടായി വർഗീകരിക്കാം.

3.6.1 പ്രൈമറി ബാറ്ററികൾ

പ്രൈമറി ബാറ്ററികളിൽ പ്രവർത്തനം ഒരു ദിശയിൽ മാത്രമേ നടക്കുന്നുള്ളൂ. ഒരു കാലയളവിനുശേഷം വൈദ്യുതോർജം നിലച്ച് ഉപയോഗശൂന്യമാകുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇവയെ വീണ്ടും ഉപയോഗയോഗ്യമാക്കുവാൻ സാധിക്കില്ല. ഏറ്റവും പരിചിതമായ പ്രൈമറി സെൽ ആണ് ഡ്രൈസെൽ (ലെക്ലാൻഷേ സെൽ). ഇവ ട്രാൻസിസ്റ്ററുകൾ, ക്ലോക്കുകൾ എന്നിവയിലാണ് സാധാരണയായി ഉപയോഗിക്കുന്നത്. ഡ്രൈസെല്ലിൽ സിങ്ക് പാത്രം ആനോഡായും പൊടിച്ച മാംഗനീസ് ഡയോക്സൈഡിന്റെയും കാർബണിന്റെയും മിശ്രിതത്തിനാൽ ചുറ്റപ്പെട്ട ഗ്രാഫൈറ്റ് ദണ്ഡ് കാഥോഡായും പ്രവർത്തിക്കുന്നു. (ചിത്രം 3.8) ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിലുള്ള ഭാഗം അമോണിയം ക്ലോറൈഡിന്റെയും (NH_4Cl) സിങ്ക് ക്ലോറൈഡിന്റെയും ($ZnCl_2$) നനഞ്ഞ മിശ്രിതം കൊണ്ട് നിറ



ചിത്രം 3.8 ഡ്രൈസെല്ലിന്റെ ഘടന

ച്ചിരിക്കുന്നു. സെല്ലിലെ ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങൾ സങ്കീർണ്ണമാണ്. ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ ഈ പ്രവർത്തനങ്ങളെ എഴുതാം.

ആനോഡ്: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$

കാഥോഡ്: $MnO_2 + NH_4^+ + e \longrightarrow MnO(OH) + NH_3$

കാഥോഡിൽ മാംഗനീസ് +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ നിന്ന് +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലേക്ക് നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനത്തിലുണ്ടാകുന്ന അമോണിയ, Zn^{2+} അയോണുകളുമായി ചേർന്ന് $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ എന്ന കോംപ്ലക്സ് ഉണ്ടാകുന്നു. ഈ സെല്ലിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഏകദേശം 1.5 V ആണ്.

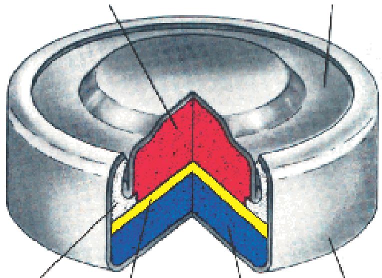
മെർക്കുറിസെൽ (ചിത്രം 3.9) ചെറിയ വൈദ്യുത ഉപകരണങ്ങളായ ശ്രവണസഹായികൾ, വാച്ചുകൾ തുടങ്ങിയവയ്ക്ക് അനുയോജ്യമാണ്. ഇതിൽ സിങ്ക്- മെർക്കുറി അമാൽഗം ആനോഡായും HgO-യുടെയും കാർബണിന്റെയും ദ്രവമിശ്രിതം കാഥോഡായും പ്രവർത്തിക്കുന്നു. KOH, ZnO എന്നിവയുടെ ദ്രവമിശ്രിതം ഇലക്ട്രോലൈറ്റായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. സെല്ലിലെ ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങൾ ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്നു:

ആനോഡ് : $Zn(Hg) + 2OH^- \longrightarrow ZnO(s) + H_2O + 2e^-$

കാഥോഡ് : $HgO + H_2O + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-$

സെല്ലിലെ ആകെ രാസ പ്രവർത്തനം,

$$Zn(Hg) + HgO(s) \longrightarrow ZnO(s) + Hg(l)$$



ചിത്രം 3.9 സാധാരണ ഉപയോഗിക്കുന്ന മെർക്കുറി സെൽ സിങ്ക് നിരോക്സീകാരിയും HgO ഓക്സീകാരിയും ആണ്.

സെല്ലിന് ഏകദേശം 1.35V പൊട്ടൻഷ്യൽ ഉണ്ട്. ഈ മൂല്യം സെല്ലിന്റെ പ്രവർത്തനകാലം മുഴുവൻ സ്ഥിരമായിരിക്കും. ഈ മൂല്യത്തിന് വ്യതിയാനമുണ്ടാകാത്തതിന് കാരണം പരിണിത സെൽരാസ പ്രവർത്തനത്തിൽ ഗാഢത മാറ്റമുണ്ടാകുന്ന അയോണുകൾ ഇല്ലാത്തതിനാലാണ്.

3.6.2 സെക്കന്ററി ബാറ്ററികൾ (Secondary Batteries)

ബാറ്ററിയിൽ നിന്നുള്ള വൈദ്യുതപ്രവാഹദിശയ്ക്ക് എതിർ ദിശയിൽ വൈദ്യുതി കടത്തിവിട്ട് റീചാർജ് ചെയ്ത് ഉപയോഗിക്കാൻ കഴിയുന്ന സെല്ലുകളാണ് സെക്കന്ററി സെല്ലുകൾ. ഒരു മികച്ച സെക്കന്ററിസെല്ലിന് നിരവധി ചാർജിംഗ് ഡിസ്ചാർജിംഗ് പരിവൃത്തിയുണ്ട്. പ്രധാനപ്പെട്ട സെക്കന്ററി സെല്ലാണ് ലെഡ് സ്റ്റോറേജ് ബാറ്ററി (ചിത്രം 3.10). മോട്ടോർവാഹനങ്ങളിലും ഇൻവെർട്ടറുകളിലും ഇവ ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നു. ഇതിൽ ലെഡ് ആനോഡും ലെഡ് ഓക്സൈഡ് (PbO_2) കൊണ്ട് നിറച്ച ലെഡിന്റെ ഗ്രിഡ് കാഥോഡായും പ്രവർത്തിക്കുന്നു. 38% സൾഫ്യൂരിക്ക് ആസിഡ് ലായനി ഇലക്ട്രോലൈറ്റായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ബാറ്ററി ഉപയോഗത്തിലിരിക്കുമ്പോഴുള്ള സെൽ പ്രവർത്തനമാണ്

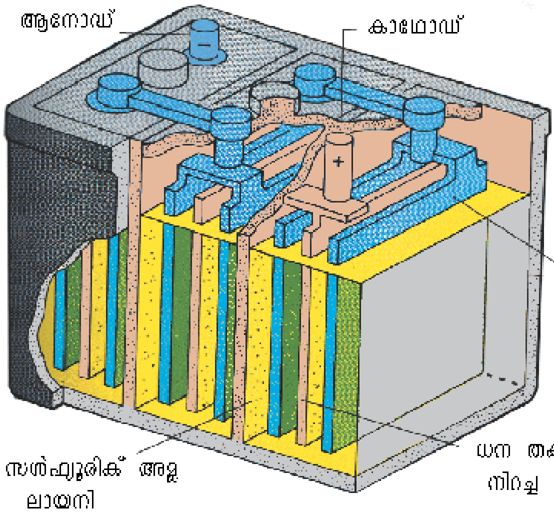
ആനോഡ്: $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e$

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

ആനോഡ്, കാഥോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങളെ സംയോജിപ്പിച്ചെഴുതിയാൽ

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$

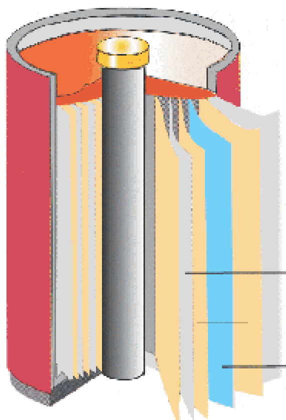
ബാറ്ററി ചാർജ് ചെയ്യുമ്പോൾ പ്രവർത്തനം എതിർ ദിശയിലാകുന്നു. അതിന്റെ ഫലമായി കാഥോഡിലും ആനോഡിലുമുള്ള $PbSO_4(s)$ യഥാക്രമം Pb, PbO_2 എന്നിവയായി മാറ്റപ്പെടുന്നു.



ചിത്രം 3.10- ലെഡ്സ്റ്റോറേജ് ബാറ്ററി

മറ്റൊരു പ്രധാന സെക്കന്ററിസെല്ലാണ് നിക്കൽ - കാഡ്മിയം സെൽ (ചിത്രം 3.11). ഇതിന് ലെഡ് സ്റ്റോറേജ് സെല്ലിനേക്കാൾ ആയുസ്സ് ഉണ്ടെങ്കിലും നിർമാണച്ചെലവ് കൂടുതലാണ്. ഇതിന്റെ പ്രവർത്തനത്തെക്കുറിച്ചോ ഡിസ്ചാർജിംഗ് - ചാർജിംഗ് സമയങ്ങളിലെ ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങളെക്കുറിച്ചോ നാം ഇവിടെ കൂടുതലായി പരിശോധിക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ ഡിസ്ചാർജിംഗ് സമയത്തെ പരിണിതരാസപ്രവർത്തനം ചുവടെ ചേർക്കുന്നു:

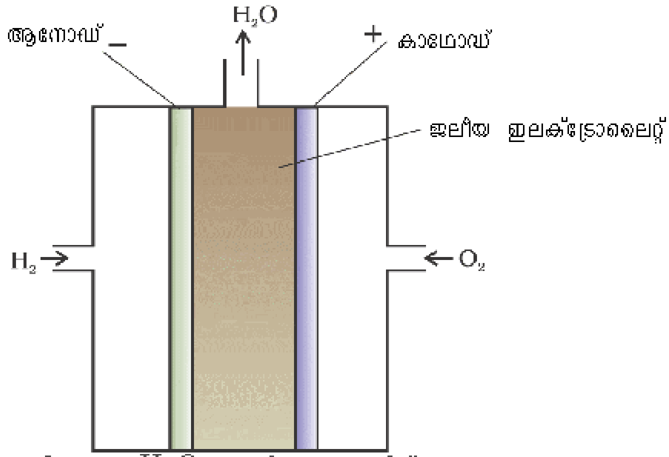
$$Cd\ (s) + 2Ni(OH)_3\ (s) \rightarrow CdO\ (s) + 2Ni(OH)_2\ (s) + H_2O\ (l)$$



ചിത്രം 3.11 - സോഡിയം അല്ലെങ്കിൽ പൊട്ടാസ്യം ഹൈഡ്രോക്സൈഡ് ലായനിയിൽ മുക്കിയ പാളികളാൽ വേർതിരിക്കപ്പെട്ട ജെല്ലിറോൾ ക്രമീകരണത്തിലുള്ള പുനരുപയോഗ നിക്കൽ കാഡ്മിയം സെൽ.

3.7 ഫ്യുവൽ സെല്ലുകൾ (Fuel Cells)

താപനിലയങ്ങളിൽ നിന്നുള്ള വൈദ്യുതോൽപ്പാദനം കാര്യക്ഷമമായ രീതിയിലല്ല എന്നുമാത്രമല്ല അത് പരിസ്ഥിതിമലിനീകരണത്തിനു കാരണവുമാകുന്നു. ഇത്തരം നിലയങ്ങളിൽ ഫോസിൽ ഇന്ധനങ്ങൾ (കൽക്കരി, വാതകങ്ങൾ അല്ലെങ്കിൽ എണ്ണകൾ) കത്തിച്ചുണ്ടാകുന്ന രാസോർജം ഉപയോഗിച്ച് ജലത്തിനെ ഉയർന്ന മർദത്തിലുള്ള നീരാവിയാക്കി മാറ്റി ടർബൈൻ പ്രവർത്തിപ്പിച്ചാണ് വൈദ്യുതി ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കുന്നത്.



ചിത്രം 3.12: H_2, O_2 എന്നിവ ഉപയോഗിച്ച് വൈദ്യുതി ഉല്പാദിപ്പിക്കുന്ന ഇന്ധന സെൽ (fuel cell)

ഗാൽവനിക് സെല്ലുകൾ രാസോർജത്തെ നേരിട്ട് വൈദ്യുതോർജമാക്കി മാറ്റുന്നവയാണെന്നും അവ ഊർജക്ഷമത കൂടുതലുള്ളവയാണെന്നും നമുക്കറിയാം. അഭികാരകങ്ങളെ തുടർച്ചയായി ഇലക്ട്രോഡുകളിലേക്ക് നൽകാനും ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് കംപാർട്ട്മെന്റിൽ നിന്ന് ഉൽപ്പന്നങ്ങളെ തുടർച്ചയായി നീക്കം ചെയ്യാനും സാധിക്കുന്ന തരത്തിലുള്ള സെല്ലുകൾ ഇപ്പോൾ നിലവിലുണ്ട്. ഹൈഡ്രജൻ, മീതെയ്ൻ, മെതനോൾ തുടങ്ങിയ ഇന്ധനങ്ങൾ കത്തുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ഊർജത്തെ നേരിട്ട് വൈദ്യുതോർജമാക്കിമാറ്റാൻ കഴിയുന്ന തരത്തിൽ സംവിധാനം ചെയ്തിരിക്കുന്ന **ഗാൽവനിക് സെല്ലുകളാണ് ഫ്യൂവൽ സെല്ലുകൾ.**

വളരെ വിജയകരമായി ഉപയോഗിക്കാൻ കഴിയുന്ന ഫ്യുവൽ സെല്ലുകളിൽ ഒന്നാണ് ഹൈഡ്രജൻ - ഓക്സിജൻ ഫ്യുവൽ സെൽ ചിത്രം (3.12). ഇവിടെ ഹൈഡ്രജൻ ഓക്സിജനുമായി ചേർന്ന് ജലമായി മാറുന്നു. അപ്പോളോ ബഹിരാകാശ പദ്ധതിയിൽ വൈദ്യുതി ഉൽപ്പാദനത്തിനുപയോഗിച്ചിരുന്നത് ഇത്തരം സെല്ലുകളാണ്. ഈ സെല്ലിൽ പ്രവർത്തനം നടക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ജലബാഷ്പത്തെ സാന്ദ്രീകരിച്ച് ബഹിരാകാശ യാത്രികർക്കാവശ്യമായ ജലമാക്കി മാറ്റുന്നു. ഇത്തരം ഫ്യൂവൽസെല്ലിൽ ഗാഢസോഡിയം ഹൈഡ്രോക്സൈഡ് ലായനിയിൽ മുക്കിവെച്ചിരിക്കുന്ന സുഷിരങ്ങളുള്ള കാർബൺ ഇലക്ട്രോഡുകളിൽ കൂടി ഹൈഡ്രജനും ഓക്സിജനും കടത്തിവിട്ടുകൊണ്ടിരിക്കുന്നു. ഇലക്ട്രോഡുകളിൽ അതിസൂക്ഷ്മമായി പൊടിച്ച പ്ലാറ്റിനം അല്ലെങ്കിൽ പലേഡിയം ഉൽപ്രേരകങ്ങൾ ചേർത്തിരിക്കുന്നു. ഇത് ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് വർധിപ്പിക്കുന്നു. ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങൾ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

കാഥോഡ്: $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$

ആനോഡ്: $2H_2 (g) + 4OH (aq) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e$

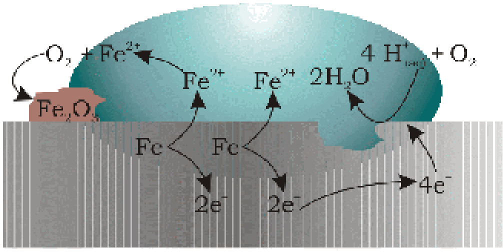
സെൽരാസ പ്രവർത്തനം,

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$$

അഭികാരങ്ങൾ നൽകികൊണ്ടിരുന്നാൽ സെൽ തുടർച്ചയായി പ്രവർത്തിച്ചുകൊണ്ടിരിക്കും. 70% വൈദ്യുതോൽപ്പാദനക്ഷമതയുള്ള ഫ്യൂവൽ സെല്ലുകൾ 40% മാത്രം ശേഷിയുള്ള താപനിലയങ്ങളേക്കാൾ മികച്ചവയാണ്. പുതിയതരം ഇലക്ട്രോഡുകൾ, മികച്ച ഉൽപ്രേരകങ്ങൾ, ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ എന്നിവ ഉപയോഗിച്ച് ഊർജക്ഷമത കൂടുതലുള്ള ഫ്യുവൽസെല്ലുകൾ നിർമ്മിക്കുന്നതിൽ മുന്നേറാൻ കഴിഞ്ഞിട്ടുണ്ട്. ഇവ പരീക്ഷണാടിസ്ഥാനത്തിൽ വാഹനങ്ങളിലും ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നു. പരിസരമലിനീകരണം ഇല്ല എന്നുള്ളതാണ് ഫ്യുവൽ സെല്ലുകളുടെ ഏറ്റവും പ്രധാനപ്പെട്ട നേട്ടങ്ങളിലൊന്ന്. ഭാവിയിലുള്ള ആവശ്യങ്ങൾ പരിഗണിച്ച് വിവിധ തരത്തിലുള്ള ഫ്യുവൽസെല്ലുകൾ നിർമിക്കുവാൻ ശ്രമം നടക്കുന്നു.

3.8 ലോഹനാശനം (Corrosion)

ലോഹീയ വസ്തുക്കളുടെ ഉപരിതലത്തിൽ ഓക്സൈഡുകളുടെയോ മറ്റു ലോഹലവണങ്ങളുടെയോ ആവരണം സാവധാനം രൂപപ്പെടുന്നതാണ് ലോഹനാശനം. ഇരുമ്പ് തുരുമ്പിക്കുന്നത്, വെള്ളിക്ക് കറുപ്പ് നിറമുണ്ടാകുന്നത്, ചെമ്പിന്റെയോ ഓടിന്റേയോ ഉപരിതലത്തിൽ ക്ലാവ് പിടിക്കുന്നത് തുടങ്ങിയവ ലോഹനാശനത്തിന് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. ലോഹനാശനം കെട്ടിടങ്ങൾ, പാലങ്ങൾ, കപ്പലുകൾ തുടങ്ങിവയ്ക്കും ലോഹനിർമ്മിതമായ എല്ലാ വസ്തുക്കൾക്കും പ്രത്യേകിച്ച് ഇരുമ്പിനാൽ നിർമ്മിക്കപ്പെട്ട വസ്തുക്കൾക്കും വലിയ നാശമാണുണ്ടാക്കുന്നത്. ഓരോ വർഷവും ഈയിനത്തിൽ കോടിക്കണക്കിന് രൂപയുടെ നഷ്ടമാണ് ഉണ്ടാകുന്നത്.



ഓക്സീകരണം: $Fe\ (s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e$

നിരോക്സീകരണം: $O_2\ (g) + 4H^+(aq) + 4e \rightarrow 2H_2O(l)$

അന്തരീക്ഷ

ഓക്സീകരണം : $2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 4H^+(aq)$

ചിത്രം 3.13: അന്തരീക്ഷത്തിൽ ഇരുമ്പിന്റെ നാശനം

ലോഹനാശനത്തിൽ ഒരു ലോഹം ഓക്സിജന് ഇലക്ട്രോണുകൾ നൽകി ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് അതിന്റെ ഓക്സൈഡായി മാറുന്നു. ഇരുമ്പിന്റെ ലോഹനാശനം (തുരുമ്പിക്കൽ) ജലത്തിന്റെയും വായുവിന്റെയും സാന്നിധ്യത്തിലാണ് സംഭവിക്കുന്നത്. ലോഹനാശനത്തിന്റെ രസതന്ത്രം സങ്കീർണമാണെങ്കിലും അത് ഒരു വൈദ്യുത രാസപ്രതിഭാസമായി പരിഗണിക്കാവുന്നതാണ്. ഇരുമ്പിനാൽ നിർമ്മിതമായ വസ്തുവിലെ ഒരു ബിന്ദുവിൽ (ചിത്രം 3.13) ഓക്സീകരണം സംഭവിക്കുകയും ആ ബിന്ദു ആനോഡായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനത്തെ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ എഴുതാവുന്നതാണ്

ആനോഡ് : $2\ Fe\ (s) \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + 4\ e$

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

ആനോഡ് ബിന്ദുവിൽ സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുന്ന ഇലക്ട്രോണുകൾ ലോഹത്തിലൂടെ നീങ്ങി മറ്റൊരു ബിന്ദുവിൽ H^+ ന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഓക്സിജനെ നിരോക്സീകരിക്കുന്നു. (ജലത്തിൽ H^+ അയോണുകൾ ഉണ്ടാകുന്നതിനുള്ള രണ്ട് സാധ്യതകളാണ് വായുവിലെ കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡ് ജലവുമായി ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന H_2CO_3 അല്ലെങ്കിൽ ജലത്തിൽ ലയിച്ചു ചേരുന്ന അന്തരീക്ഷത്തിലുള്ള അസിഡിക് ഓക്സൈഡുകളുടെ സാന്നിധ്യം) ഈ ബിന്ദു താഴെപ്പറയുന്ന പ്രവർത്തനത്താൽ കാഥോഡായി മാറുന്നു.

കാഥോഡ് : $O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O\ (l)\quad E^{0}_{H^+|O_2|H_2O} = 1.23\ V$

ഇവിടെ നടക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനം മുഴുവനായി താഴെപ്പറയുന്ന വിധത്തിൽ എഴുതാവുന്നതാണ്.

$$2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 2\ H_2O\ (l) \quad E^{\ominus}_{(cell)} = 1.67\ V$$

ഇങ്ങനെ ഉണ്ടാകുന്ന ഫെറസ് അയോണുകൾ അന്തരീക്ഷ ഓക്സിജനാൽ വീണ്ടും ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് ഫെറിക് അയോണുകളാകുകയും അത് ജലയോജിത ഫെറിക് ഓക്സൈഡ് $(Fe_2O_3 . xH_2O)$എന്ന രൂപത്തിൽ തുരുമ്പായി മാറി കൂടുതൽ ഹൈഡ്രജൻ അയോണുകളെ ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

ലോഹനാശനം തടയേണ്ടത് സുപ്രധാനമാണ്. അത് സാമ്പത്തികലാഭത്തിനു മാത്രമല്ല, പാലങ്ങൾ പോലുള്ളവ തകരുകയോ അവയിലെ പ്രധാന ഘടകങ്ങൾക്ക് തകരാറു സംഭവിക്കുകയോ ചെയ്യുന്നത് മൂലമുണ്ടാകുന്ന അപകടങ്ങൾ ഒഴിവാക്കുന്നതിനും സഹായിക്കുന്നു. ലോഹനാശനം തടയുന്നതിനുള്ള ലളിതമായ മാർഗം ലോഹീയ ഉപരിതലം അന്തരീക്ഷവുമായി സമ്പർക്കത്തിൽ വരുന്നത് തടയുക എന്നതാണ്. പെയിന്റ് അല്ലെങ്കിൽ ചില രാസവസ്തുക്കൾ (ഉദാ: ബിസ്ഫീനോൾ) ഉപയോഗിച്ച് ആവരണമുണ്ടാക്കുന്നത് വഴി ഇത് സാധ്യമാക്കാം. മറ്റൊരു ലളിതമാർഗം Sn, Zn എന്നിവ ലോഹങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് സംരക്ഷിക്കേണ്ട ലോഹത്തിനെ പൊതിയുക എന്നതാണ്. Mg, Zn തുടങ്ങിയ ലോഹങ്ങളെ ത്യാഗി ഇലക്ട്രോഡുകളായി ഉപയോഗിച്ച് വൈദ്യുത രാസരീതിയിൽ ലോഹനാശനം തടയാൻ സാധിക്കും. ഈ മാർഗത്തിൽ വസ്തുക്കൾ സംരക്ഷിക്കപ്പെടുകയും ത്യാഗി ഇലക്ട്രോഡുകൾക്ക് നാശനം സംഭവിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

3.13 ലെഡ് സ്റ്റോറേജ് ബാറ്ററിയെ റീച്ചാർജ് ചെയ്യുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന വസ്തുക്കൾക്ക് പ്രാധാന്യം നൽകികൊണ്ട് ബാറ്ററിയുടെ റീച്ചാർജിന്റെ രസതന്ത്രം എഴുതുക.

3.14 ഫ്യുവൽ സെല്ലുകളിൽ ഹൈഡ്രജനു പുറമെ ഇന്ധനമായി ഉപയോഗിക്കാൻ കഴിയുന്ന മറ്റു രണ്ടു വസ്തുക്കൾ നിർദേശിക്കുക.

3.15 വൈദ്യുത രാസസെല്ലുകളുടെ രൂപീകരണമാണ് ഇരുമ്പിന്റെ തുരുമ്പിക്കലിന് കാരണമാകുന്നത് വിശദീകരിക്കുക?

ഹൈഡ്രജൻ സമ്പദ്ഘടന (Hydrogen Economy)

നമ്മുടെ സമ്പദ്ഘടനയെ മുന്നോട്ട് നയിക്കുന്ന പ്രധാന ഊർജസ്രോതസ്സുകളാണ് കൽക്കരി, എണ്ണ, പ്രകൃതിവാതകങ്ങൾ തുടങ്ങിയവ. നമ്മുടെ ഗ്രാമത്തിലെ ജനങ്ങൾ തങ്ങളുടെ ജീവിത നിലവാരം മെച്ചപ്പെടുത്താൻ താല്പര്യമുള്ളവരായതിനാൽ അവരുടെ ഊർജ ആവശ്യങ്ങളും വർധിക്കുന്നു. യഥാർഥത്തിൽ വികസനത്തിന്റെ ഒരു അളവ് കോൽ എന്ന് പറയുന്നത് ആളോഹരി ഊർജ ഉപഭോഗമാണ്. തീർച്ചയായും ഊർജം പാഴാക്കാനുള്ളതല്ല. ആയത് ഉൽപ്പാദന ആവശ്യങ്ങൾക്കായി ഉപയോഗിക്കേണ്ടതാണ്. ഫോസിൽ ഇന്ധനങ്ങൾ കത്തുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന കാർബൺഡൈഓക്സൈഡ് ഹരിത ഗൃഹപ്രഭാവത്തിനു കാരണമാകുന്നു എന്ന് നമുക്കറിയാം. അത് ധ്രുവങ്ങളിലെ മഞ്ഞുരുകുന്നതിനും ഭൗമോപരിതലത്തിലെ താപനില വർധിക്കുന്നതിനും സമുദ്ര ജലനിരപ്പ് ഉയരുന്നതിനും കാരണമാകും. ഇതുമൂലം തീരദേശങ്ങളിലെ താഴ്ന്ന മേഖലകളിൽ വെള്ളപ്പൊക്കമുണ്ടാകുകയും മാലിദ്വീപുപോലുള്ള ദ്വീപ് രാജ്യങ്ങൾ പൂർണമായും മുങ്ങിപ്പോകുന്നതിന് കാരണമാകുകയും ചെയ്യും. ഇങ്ങനെയുള്ള ദുരന്തങ്ങൾ ഒഴിവാക്കുന്നതിന് കാർബൺ അടങ്ങുന്ന ഇന്ധനങ്ങളുടെ ഉപയോഗം കുറയ്ക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ഇവിടെ തികച്ചും ഉചിതമായ ഒരു ഇതരഇന്ധനമായി ഹൈഡ്രജനെ കാണാൻ കഴിയും. കാരണം ഹൈഡ്രജൻ കത്തുമ്പോഴുണ്ടാകുന്നത് ജലമാണ്. സൗരോർജം ഉപയോഗിച്ച് ജലത്തിനെ വിഘടിപ്പിച്ച് ഹൈഡ്രജൻ ഉല്പാദിപ്പിക്കാം. പുനരുപയോഗിക്കാൻ കഴിയുന്നവിധം മാലിന്യമുക്ത ഊർജസ്രോതസ്സായി ഹൈഡ്രജനെ എങ്ങനെ ഉപയോഗിക്കാം എന്നതാണ് ഹൈഡ്രജൻ സമ്പദ് ഘടനയുടെ കാഴ്ചപ്പാട്. ജലത്തിന്റെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം വഴി ഹൈഡ്രജൻ നിർമ്മിക്കുന്നതും ഫ്യുവൽ സെല്ലുകളിൽ ഹൈഡ്രജൻ കത്തിക്കുന്നതും ഭാവിയിൽ വളരെയധികം പ്രാധാന്യമുള്ളവയായി മാറും. ഈ രണ്ട് സാങ്കേതിക വിദ്യകളും വൈദ്യുതരാസ നിയമങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിലുള്ളതാണ്.

സംഗ്രഹം

ഒരു **വൈദ്യുത രാസസെല്ലിൽ** രണ്ട് ലോഹ ഇലക്ട്രോഡുകളെ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ ലായനികളിൽ താഴ്ത്തിവെച്ചിരിക്കുന്നു. അതായത് ഒരു വൈദ്യുതരാസ സെല്ലിന്റെ പ്രധാനപ്പെട്ട ഘടകമാണ് അയോണിക ചാലകം അല്ലെങ്കിൽ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ്. വൈദ്യുതരാസസെല്ലുകൾ രണ്ടുതരത്തിലുണ്ട്. **ഗാൽവനിക് സെല്ലുകളിൽ സ്വാഭാവിക റിഡോക്സ്** പ്രവർത്തനത്തിലെ രാസോർജം വൈദ്യുത പ്രവൃത്തിയായി മാറ്റപ്പെടുന്നു. എന്നാൽ ഇലക്ട്രോലിറ്റിക് സെല്ലുകളിൽ വൈദ്യുതോർജം ഉപയോഗിച്ച് **അസ്വാഭാവിക റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനങ്ങളെ** സാധ്യമാക്കുന്നു. അനുയോജ്യമായ ലായനിയിൽ മുക്കി വച്ചിരിക്കുന്ന ഏതൊരു ഇലക്ട്രോഡിന്റെയും **പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലിനെ** നിർവചിച്ചിരിക്കുന്നത് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം പൂജ്യമായി എടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡിനെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയാണ്. ഒരു സെല്ലിലെ കാഥോഡിന്റെയും ആനോഡിന്റെയും പ്രമാണ പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങളിലുള്ള വ്യത്യാസം ആണ് സെല്ലിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം എന്ന് അറിയപ്പെടുന്നത്. ($E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = E^{\ominus}_{\text{കാഥോഡ്}} - E^{\ominus}_{\text{ആനോഡ്}}$) സെല്ലിന്റെ പ്രമാണ പൊട്ടൻഷ്യൽ അതിൽ നടക്കുന്ന പ്രവർത്തനത്തിന്റെ പ്രമാണ ഗിബ്സ് ഊർജവുമായും ($\Delta_r G^{\ominus} = -nFE_{(\text{സെൽ})}$) **സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കവുമായും** ($\Delta_r G^{\ominus} = -RT\ln K_{(\text{സെൽ})}$) ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം ഉപയോഗിച്ച് ഇലക്ട്രോഡുകളുടെയും സെല്ലിന്റെയും പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യവും ഗാഢതയും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം വിശദീകരിക്കാം.

ഇലക്ട്രോലിറ്റിക് ലായനിയുടെ **ചാലകത** ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ ഗാഢത, ലായകത്തിന്റെ സ്വഭാവം, താപനില എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. 'c' ഗാഢതയാണെങ്കിൽ **മോളാർ ചാലകത** $\Lambda_m = \kappa/c$ ആയിരിക്കും. ഗാഢത കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച് ചാലകത കുറയുകയും മോളാർ ചാലകത വർധിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. വീര്യം കൂടിയ ലായനികൾക്ക് ഗാഢത കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച് Λ_m സാവധാനത്തിൽ വർധിക്കുന്നു. എന്നാൽ വീര്യംകുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്ക് മോളാർ ചാലകത മൂല്യം കുത്തനെ വർധിക്കുന്നു. അനന്തമായി നേർപ്പിച്ച ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ മോളാർ ചാലകത അവയിലെ അയോണുകളുടെ മോളാർ ചാലകതയുടെ ആകെത്തുകയാണെന്ന് കോൾറാഷ് കണ്ടെത്തി. ഇത് **അയോണുകളുടെ സ്വതന്ത്രചലനനിയമം** എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇതിന് വളരെയധികം പ്രയോഗങ്ങളുണ്ട്. അയോണുകളുടെ ചലനംമൂലം ലായനിയിൽ കൂടി വൈദ്യുതി കടന്നുപോകുന്നു. എന്നാൽ വൈദ്യുത രാസസെല്ലുകളിൽ ഇലക്ട്രോഡുകളിൽ അയോണുകൾക്ക് ഓക്സീകരണവും നിരോക്സീകരണവും നടക്കുന്നു. ഗാൽവനിക് സെല്ലുകളുടെ വളരെയധികം ഉപയോഗമുള്ള രൂപങ്ങളാണ് **ബാറ്ററിയും ഫ്യുവൽ സെല്ലുകളും. ലോഹനാശനം വൈദ്യുതരാസ പ്രതിഭാസമായി** കണക്കാക്കാം. വൈദ്യുത രസതന്ത്രത്തിന് **ഹൈഡ്രജൻ സമ്പദ്ഘടനയിൽ** വളരെയധികം പ്രാധാന്യമുണ്ട്.

പരിശീലന ചോദ്യങ്ങൾ

3.1 ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ലോഹങ്ങളെ അവയുടെ ലവണ ലായനികളിൽ നിന്ന് പരസ്പരം ആദേശം ചെയ്യാനുള്ള കഴിവിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ക്രമപ്പെടുത്തുക.

Al, Cu, Fe, Mg , Zn.

3.2 ചില ലോഹങ്ങളുടെ സ്റ്റാൻഡേർഡ് ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങളാണ് ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്. അവയെ നിരോക്സീകരണ ശേഷി കൂടുന്ന രീതിയിൽ ക്രമീകരിക്കുക.

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

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

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

3.3 ഒരു ഗാൽവനിക് സെല്ലിൽ നടക്കുന്ന പ്രവർത്തനമാണ്

$Zn(s)+2Ag^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq)+2Ag(s)$. ഈ സെല്ലിനെ ചുവടെ നൽകിയിട്ടുള്ളവ കൂടി ഉൾപ്പെടുത്തി ചിത്രീകരിക്കുക.

(i) ഏത് ഇലക്ട്രോഡിനാണ് നെഗറ്റീവ് ചാർജ് ഉള്ളത്?

(ii) സെല്ലിലെ വൈദ്യുത വാഹകർ ഏവ?

(iii) ഓരോ ഇലക്ട്രോഡിലും നടക്കുന്ന പ്രവർത്തനം ഏത്?

3.4 ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കുന്ന ഗാൽവനിക് സെല്ലുകളുടെ പ്രമാണ സെൽ പൊട്ടൻഷ്യലുകൾ കണക്കാക്കുക. കൂടാതെ ഈ പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ $\Delta_r G^\ominus$, സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കം എന്നിവയും കണക്കാക്കുക.

(i) $2Cr(s) + 3Cd^{2+}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3Cd(s)$

(ii) $Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$

3.5 ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സെല്ലുകളുടെ 298 K ലെ പൊട്ടൻഷ്യൽ കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം എഴുതുക

(i) $Mg(s)|Mg^{2+}(0.001\,M)||Cu^{2+}(0.0001\,M)|Cu(s)$

(ii) $Fe(s)|Fe^{2+}(0.001M)||H^{+}(1M)|H_2(g)(1bar)|Pt(s)$

(iii) $Sn(s)|Sn^{2+}(0.050\,M||H^{+}(0.020\,M)|H_2(g)\,(1\,bar)|Pt(s)$

(iv) $Pt(s)|Br_2(l)|Br^{-}(0.010\,M)||H^{+}(0.030\,M)|H_2(g)\,(1\,bar)|Pt(s)$.

3.6 വാച്ചുകളിലും അതുപോലുള്ള സംവിധാനങ്ങളിലും വ്യാപകമായി ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്ന ബട്ടൻ സെല്ലുകളിൽ നടക്കുന്ന പ്രവർത്തനമാണ്,

$$Zn(s) + Ag_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s) + 2OH^{-}(aq)$$

ഈ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ $\Delta_r G^\ominus$, $E^\ominus$ എന്നിവ കണ്ടുപിടിക്കുക.

3.7 ഒരു ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് ലായനിയുടെ ചാലകത, മോളാർ ചാലകത എന്നിവ എന്തെന്ന് നിർവചിക്കുക. ഇവയ്ക്ക് ഗാഢതയെ അടിസ്ഥാനമാക്കി എന്തു മാറ്റമാണുണ്ടാകുന്നതെന്ന് ചർച്ച ചെയ്യുക.

3.8 0.20 M KCl ലായനിയുടെ ചാലകത 298 K യിൽ 0.0248 $S\,cm^{-1}$ ആണ്. ഇതിന്റെ മോളാർ ചാലകത കണ്ടുപിടിക്കുക.

3.9 298 Kൽ 0.001M KCl ലായനി അടങ്ങിയിട്ടുള്ള ചാലകത സെല്ലിന്റെ പ്രതിരോധം 1500 Ω ആണ്. 298 K-ൽ 0.001M KCl ലായനിയുടെ ചാലകത $0.146 \times 10^{-3}\,S\,cm^{-1}$ ആണെങ്കിൽ ഇതിന്റെ സെൽകോൺസ്റ്റന്റ് (സെൽ സ്ഥിരാങ്കം) കണ്ടുപിടിക്കുക.

3.10 298 കെൽവിനിൽ സോഡിയം ക്ലോറൈഡ് ലായനിയുടെ വ്യത്യസ്ത ഗാഢതകളിലുള്ള ചാലകത മൂല്യങ്ങളാണ് ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്നത്.

ഗാഢത/M	0.001	0.010	0.020	0.050	0.100
$10^2 \times \kappa/S\,m^{-1}$	1.237	11.85	23.15	55.53	106.74

എല്ലാ ഗാഢതയ്ക്കും Λ_m മൂല്യം കണക്കാക്കുക. Λ_m , $c^{1/2}$ എന്നിവയ്ക്കിടയിലുള്ള ഗ്രാഫ് വരച്ച് Λ_m^0 മൂല്യം കണ്ടുപിടിക്കുക.

3.11 0.00241 M അസറ്റിക് ആസിഡിന്റെ ചാലകത $7.896 \times 10^{-5}\,S\,cm^{-1}$ ആണ്. ഇതിന്റെ മോളാർ ചാലകത കണ്ടുപിടിക്കുക. അസറ്റിക് ആസിഡിന്റെ Λ_m^0 മൂല്യം 390.5 $S\,cm^2\,mol^{-1}$ ആണെങ്കിൽ അതിന്റെ വിയോജനസ്ഥിരാങ്കം എത്രയായിരിക്കും?

3.12 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന നിരോക്സീകരണങ്ങൾക്ക് വേണ്ടിവരുന്ന ചാർജ് എത്ര?

(i) ഒരു മോൾ Al^{3+} നെ Al ആക്കിമാറ്റാൻ?

(ii) ഒരു മോൾ Cu^{2+} നെ Cu ആക്കിമാറ്റാൻ?

(iii) ഒരു മോൾ MnO_4^{-} നെ Mn^{2+} ആക്കിമാറ്റാൻ?

3.13 താഴെപ്പറുന്നവ ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കാൻ എത്ര ഫാരഡെ വൈദ്യുതി വേണ്ടിവരും?

(i) ഉരുകിയ $CaCl_2$ ൽ നിന്ന് 20.0 ഗ്രാം കാത്സ്യം

(ii) ഉരുകിയ Al_2O_3 നിന്ന് 40.0 ഗ്രാം അലുമിനിയം

3.14 എത്ര കൂളോം വൈദ്യുതിയാണ് താഴെപ്പറയുന്നവയുടെ ഓക്സീകരണത്തിന് ആവശ്യമുള്ളത്?

(i) ഒരു മോൾ H_2O നെ O_2 ആക്കിമാറ്റുന്നതിന്

(ii) ഒരു മോൾ FeO യെ Fe_2O_3 ആക്കിമാറ്റുന്നതിന്

3.15 പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിൽ ശേഖരിച്ചിരിക്കുന്ന $Ni(NO_3)_2$ ലായനിയെ 5 ആമ്പിയർ വൈദ്യുതി ഉപയോഗിച്ച് 20 മിനിട്ട് സമയത്തേക്ക് വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാക്കുമ്പോൾ കാഥോഡിൽ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന നിക്കലിന്റെ മാസ് എത്ര?

3.16 A, B, C എന്നി വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ സെല്ലുകളെ ശ്രേണിയിൽ ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവയിൽ യഥാക്രമം $ZnSO_4$, $AgNO_3$, $CuSO_4$ എന്നീ ലായനികൾ എടുത്തിരിക്കുന്നു. B എന്ന സെല്ലിന്റെ കാഥോഡിൽ 14.5g സിൽവർ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്നതുവരെ 1.5 ആമ്പിയർ വൈദ്യുതി കടത്തിവിടുന്നു. എത്ര സമയത്തേക്ക് വൈദ്യുതി കടന്നുപോകും? നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന കോപ്പറിന്റെയും സിങ്കിന്റെയും മാസ് എത്ര?

3.17. പട്ടിക 3.1 ലെ സ്റ്റാൻഡേർഡ് ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവ തമ്മിലുള്ള പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കുമോ ഇല്ലയോ എന്ന് പ്രവചിക്കുക.

(i) Fe^{3+}(aq), I^-(aq)

(ii) Ag^+ (aq), Cu(s)

(iii) Fe^{3+} (aq), Br^- (aq)

(iv) Ag(s), Fe^{3+} (aq)

(v) Br_2 (aq), Fe^{2+} (aq)

3.18 ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയിലെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ പ്രവചിക്കുക.

(i) സിൽവർ ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഉപയോഗിച്ചുള്ള ജലീയ $AgNO_3$ ലായനിയുടെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം

(ii) പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഉപയോഗിച്ചുള്ള ജലീയ $AgNO_3$ ലായനിയുടെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം

(iii) പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഉപയോഗിച്ചുള്ള ജലീയ H_2SO_4 ലായനിയുടെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം

(iv) പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഉപയോഗിച്ചുള്ള ജലീയ $CuCl_2$ ലായനിയുടെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം

ചില പാഠചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങൾ

3.5 $E_{(സെൽ)} = 0.91\ V$

3.6 $\Delta_r G^0 = -45.54\ kJ\ mol^{-1}$, $K_c = 9.62 \times 10^7$

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