$$= \frac{2\times(-)0.494}{(-)1}$$

$= 0.988 = 98.8\ \%$

अभ्यासार्थ प्रश्न

बहुविकल्पी प्रश्न :

1. 500g जल में 4gNaOH घुला है। विलयन की सान्द्रता होगी–
   (अ) 8 ग्राम/लीटर (ब) 0.2N
   (स) 0.2 m (द) 0.2 M
2. कौनसा द्रव युग्म राउले के नियम के धनात्मक विलचन प्रदर्शित करता है–
   (अ) जल + HCl
   (ब) जल + HNO_3
   (स) बैंजीन + मेथेनॉल
   (द) एसीटोन + क्लोरोफार्म
3. शुद्ध जल की मोलरता है–
   (अ) 55.5 M (ब) 100M
   (स) 18M (द) 1M
4. निम्नलिखित 0.1M विलयनों को उनके क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए–
   (i) NaCl (iii) यूरिया
   (ii) $MgCl_2$ (iv) $AlCl_3$
   (अ) (i) < (ii) < (iii) < (iv)
   (ब) (ii) < (i) < (iii) < (iv)
   (स) (iii) < (i) < (ii) < (iv)
   (द) (iv) < (iii) < (ii) < (i)
5. यह एक आदर्श विलयन का गुण है–
   (अ) यह राउले नियम को मानता है
   (ब) $\Delta H_{\text{मिश्रण}} = 0$
   (स) $\Delta V_{\text{मिश्रण}} = 0$
   (द) उपरोक्त सभी
6. ताप बढ़ाने से किसी वस्तु का वाष्प दाब
   (अ) सदैव बढ़ता है
   (ब) घटता है
   (स) ताप पर निर्भर नहीं करता है
   (द) ताप पर आंशिक निर्भर करता है।
7. शर्करा 5% विलयन का परासरण दाब होगा–
   (अ) 3.47 sy, (ब) 5.07 atm
   (स) 4.03 atm (द) 2.09 atm
8. ताप बढ़ाने पर H_2 गैस की जल में विलेयता–
   (अ) बढ़ती है
   (ब) घटती है
   (स) अपरिवर्तित रहती है
   (द) इनमें से कोई नहीं

अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :–

1. 10% $\left(\frac{W}{W}\right)$ जलीय H_2SO_4 की मोललता की गणना कीजिए।
2. मोलरता किसे कहते है? इस पर ताप का प्रभाव लिखिए।
3. विलयन में किसी प्रदार्थ के मोल अंश को परिभाषित कीजिए।
4. क्या गर्मियों में कार के रेडिएटरों में एथीलीन ग्लाइकॉल के प्रयोग की सलाह दी जाती है?
5. प्रतिलोम परासरण को परिभाषित कीजिए।

लघुत्तरात्मक प्रश्न :

1. ठोस की द्रव में विलेयता पर ताप के प्रभाव को स्पष्ट कीजिए। असामान्य अणुभार को सामान्य अणुभार से संबंधित करने वाले वांट हॉफ गुणांक का सूत्र लिखिए। यह संगुणन व वियोजन क्रिया से किस प्रकार प्रभावित होता है।
2. आयनिक यौगिक AB का सैद्धान्तिक अणुभार एवं प्रेक्षित अणुभार क्रमशः 58.2 एवं 30 है। इसका वान्ट हॉफ गुणांक एवं वियोजन की मात्रा की गणना कीजिए।
3. विसरण और परासरण में क्या अंतर है? प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए। विसरण और परासरण क्रियाओं को नामांकित चित्र द्वारा दर्शाइए।
4. एक प्रोटीन के 0.21 जलीय विलयन में 1.26g प्रोटीन है। 300K पर इस विलयन का परासरण दाब 2.57×10^{-3} bar पाया गया। प्रोटीन के मोलर द्रव्यमान का परिकलन कीजिए।

   $(R=0.08\ L\ bar\ mol^{-1}K^{-1})$
5. अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन हेतु सिद्ध कीजिए।

   $DT_b = K_b.m$

6. वाष्पदाब के अवयव से अवाष्पशील पदार्थ का अणुभार कैसे ज्ञात किया जा सकता है। इसे समझाइए।

7. गैसों की विलेयता से आप क्या समझते है? एक द्रव में गैसों की विलेयता को प्रभावित करने वाले कारक की व्याख्या कीजिए।

8. उस ताप की गणना कीजिए जिस पर 250g जल में उपस्थित 54g ग्लूकोज का विलयन जम जाएगा। ($K_f = 1.86$ K Kg mol^{-1})

9. विलेय एवं विलायन से निर्मित एक आदर्श विलयन हेतु आरेख का निर्माण कीजिए।

❒❒❒

3

वैद्युत रसायन
(Electro Chemistry)

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

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

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

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

1. धात्विक चालक या इलेक्ट्रॉनिक चालक ये धात्विक पदार्थ होते है जो बिना कोई रासायनिक परिवर्तन हुए विद्युत का चालन करते है। धातुए एवं मिश्र धातुऍ इसी प्रकार के चालक है। इन चालकों में इलेक्ट्रोनों के प्रवाह से विद्युत धारा प्रवाहित होती है। इलेक्ट्रॅानों के प्रवाह के विपरीत दिषा में विद्युत धारा का प्रवाह होता है। इन चालकों का चालकत्व निम्न कारकों पर निर्भर करता है।

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

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

वैद्युत अपघटनी चालक (Electrolytic Conductor)–

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

सारणी 1– निम्न सारणी में धात्विक एवं वैद्युत अपघटनी चालकों में अन्तर प्रदर्शित किये गये है।

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

विद्युत अपघट्यों का वर्गीकरण (Classfication of Elctrolytes) :–

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

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

इसके विपरीत ''दुर्बल अपघट्य'' वे पदार्थ होते है जो अपने जलीय विलयन में पूर्णतः वियोजित नही हो पाते है और तनुकरण के साथ–साथ इनके वियोजन की मात्रा बढ़ती जाती है। दुर्बल अपघट्यों के आयनित भाग को दी गई तनुता पर ''वियोजन की मात्रा' या ''आयनन की मात्रा'' कहते है। इसे α द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। दुर्बल अम्ल, दुर्बल क्षार एवं दुर्बल अम्ल दुर्बल क्षार से बने लवण को दुर्बल अपघट्यों की श्रेणी रखा गया है। जैसे–CH_3COOH, H_2CO_3, H_2BO_3, NH_4OH, $Al(OH)_3$, CH_3COONH_4 इत्यादि।

विद्युत अपघट्यों के चालकत्व को प्रभावित करने वाले कारक (Factors affecting the conductance of Electiolytes)–

विद्युत अपघट्यों के विलयनों की चालकत्व निम्नांकित कारकों पर निर्भर करती है–

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

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

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

वैद्युत अपघटनी सेल (Electrolytic Cells) :–

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

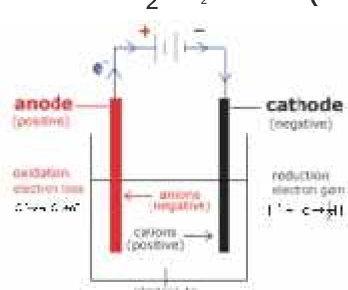
वैद्युत अपघटन की प्रक्रिया जिस पात्र में सम्पन्न की जाती है उसे वैद्युत अपघटनी सेल या वोल्टामीटर कहते है। वैद्युत अपघटन की क्रियाविधि समझने के लिए निम्न चित्रानुसार (1) एक वोल्टामीटर में तनु HCl विलयन है जिसमें प्लेटीनम के दो इलेक्ट्रोड लगाकर उन्हें एक विद्युत स्त्रोत (बेटरी) से जोड़ दिया जाता हैं। बेटरी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

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

कथोड़ पर $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ **(अपचयन)**

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

एनोड़ पर $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$ **(ऑक्सीकरण)**



चित्र (1) वैद्युत अपघटन की क्रियाविधि

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

1. वैद्युत परिपथ बन्द है, या
2. सम्पूर्ण HCl समाप्त नही हो जाता।

वैद्युत अपघटन के नियम (Laws of Electrolysis) -

1833–34 में माइकल फैराडे ने वैद्युत–अपघटनी प्रक्रमों पर अनेक प्रयोग किये तथा दो महतवपूर्ण निष्कर्ष प्राप्त किये। 'फैराडे के नियमों' से प्रसिद्ध दो नियमों में वैद्युत अपघटन में अपघट्यों के मात्रात्मक रासायनिक परिवतनों के बारे में महत्वपूर्ण निष्कर्ष प्राप्त होते है।

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

$m \propto Q$ $Q = It$

$m \propto It$ = (विद्युत धारा X प्रवाह का समय)

$m = wIt$ w = पदार्थ का रासायनिक तुल्यांक

m = पदार्थ का एकत्र या मुक्त द्रव्यमान

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

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

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

2. **विद्युत अपघटन का फैराडे का द्वितीय नियम–** इस नियम के अनुसार यदि विद्युत की समान मात्रा को भिन्न–भिन्न वैद्युत अपघट्यों में से प्रवाहित किया जाये तो इलेक्ट्रॉड़ो पर निक्षेपित भिन्न–भिन्न पदार्थों की मात्राएँ उनके तुल्यांकी भारों के अनुक्रमानुपाती होती है।

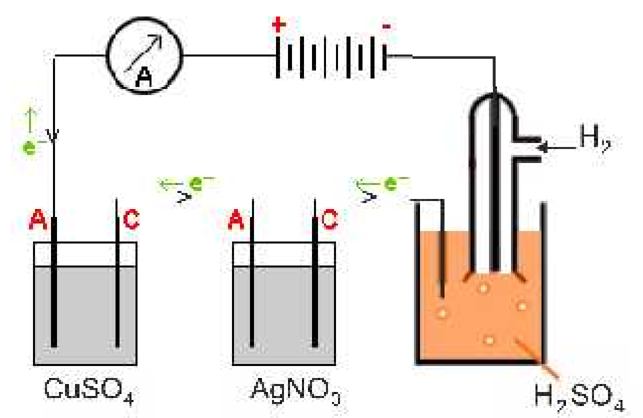
उदाहरणार्थ दो वैद्युत अपघट्य विलयनों क्रमशः $CuSO_4$ एवं $AgNO_3$ से प्रवाहित किया जाये जो कि श्रेणीक्रम में जुड़े हुए हैं, तो कॉपर एवं सिल्वर की निक्षेपित मात्राएँ उनके

तुल्यांकी भारों के अनुपात में होती है। अर्थात्

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

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

जब विद्युत की समान मात्रा श्रेणीक्रम में संयोजित विभिन्न विद्युत अपघट्यों से गुजरते है तो प्रत्येक अपघट्य की इलेक्ट्रोडों पर निक्षेपित पदार्थों की मात्राओं की गणना सरलतापूर्वक की जा सकती है। निम्न चित्र पर विचार कीजिये जिसमें H_2SO_4, $CuSO_4$, एवं $AgNO_3$ के अघटनी विलयन तुल्यांक मात्राओं में स्थित है।



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

फैराडे के द्वितीय नियम से–

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

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

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

परन्तु फैराडे के प्रथम नियम से $m_1 = w_1$ It एवं $m_2 = w_2$ It होता है जिसमें w_1 व w_2 दोनों निक्षेपित पदार्थों के रासायनिक तुल्यांक हो तो

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

या $w \propto E$

या $E = Qw$ ....(4)

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

प्रायोगिक रूप से यह देखा गया है कि यदि 1 एम्पीयर विद्युत धारा 1 सैकण्ड तक प्रवाहित की जाये अर्थात् 1 कूलाम्ब विद्युत आवेश प्रवाहित करने पर Ag की 0.0011180 gm मात्रा, Cu की 0.0003296 gm मात्रा एवं H_2 की 0.00001036 ग्राम मात्राऍं मुक्त होती है। ये मात्राऍं ही क्रमशः इनकी वैद्युत रासायनिक तुल्यांक मात्राऍं कहलाती है।

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

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

$$= \frac{E}{w} = \frac{107.88}{0.0011180} = \textbf{96493 कूलाम्ब}$$

इसी प्रकार हाइड्रोजन के लिए–

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

एवं कॉपर के लिए

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

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

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

$$m = \frac{I.\,t.\,E}{F}$$

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

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

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

अतः एक मोलों इलेकट्रोन का आवेश

$= 1\text{-}66 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23}$

= 96500 कूलाम्ब।

वैद्युत अपघटनी विलयनों में चालकत्व (Conductance in Electrolytic Solutions):–

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

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

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

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

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

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

चालकता या विशिष्ट चालकत्व (Conductivity or Specific Conductance):

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

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

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

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

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

यदि l = 1 से.मी. तथा A = 1 सेमी.^{2} हो तो

$$R = \rho \qquad \text{................(3)}$$

अतः 1 से.मी.लम्बाई एवं 1 सेमी.^{2} अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल वाले किसी चालक प्रतिरोध ही उसका विशिष्ट प्रतिरोध कहलाता है। "विशिष्ट प्रतिरोध का व्युत्क्रम चालकता कहलाता है जिसे κ (Kappa) द्वारा प्रदर्षित किया जाता हैं" अर्थात

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \qquad \text{................(4)}$$

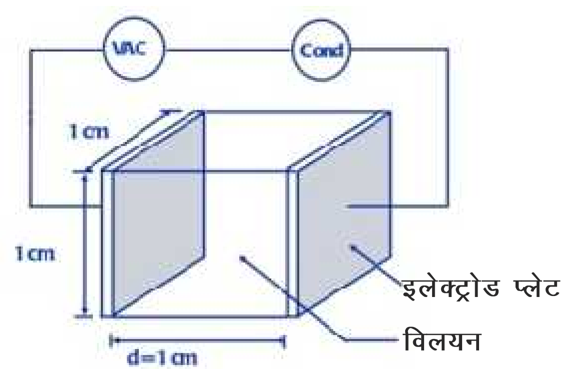
उक्त समीकरण (2) से

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

$$\kappa = C.\frac{l}{A}$$

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

$$= L \qquad \text{................(6)}$$



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

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

हम जानते है कि उक्त प्रकार का सेल बनाया जाना उपयोगी नही है क्योंकि उसमें अपघट्यों का अध्ययन संभव नही है। अर्थात् वास्तविक सेल आकार में बड़े होते है अतः उनके लिए (   ) अनुपात को सेल स्थिरांक कहते है। अतः

$$\text{सेल स्थिरांक } (x) = \frac{l}{A} \qquad \text{................(7)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\kappa = C \cdot x} \qquad \text{................(8)}$$

इस प्रकार,

विशिष्ट चालकत्व = चालकत्व X सेल स्थिरांक

चालकता के मात्रक निम्न प्रकार निर्धारित किये जा सकते है।

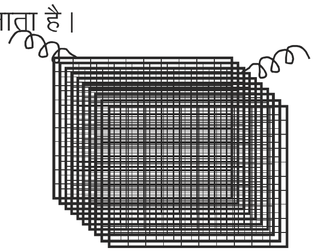
$$\kappa = C.\frac{l}{A} = ohm^{-1} \times \frac{cm}{cm^2}$$

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

तुल्यांकी चालकता (Equivalent Conductivity)–

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

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



तुल्यांकी चालकता को विशिष्ट चालकत्व के साथ सम्बन्धित किया जा सकता है। मानाकि 1 सेमी दूरी पर रखे इलेक्ट्रोड़ों के मध्य 1 $सेमी^3$ (1 मिली.) विलयन में एक ग्राम तुल्यांक विद्युत अपघटय रखा गया है। स्पष्ट है कि इस विलयन में उपस्थित समस्त आयनों द्वारा उत्पन्न चालकत्व अपघट्य की तुल्यांकी चालकता कहलाती है।

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

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

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

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

या $= 100\ \kappa$

अतः तुल्यांकी चालकता का मान विशिष्ट चालकत्व एवं एक ग्राम तुल्यांक अपघट्य वाले विलयन के $सेमी^3$ में आयतन के गुणनफल के बराबर होती है। इस प्रकार

तुल्यांकी चालकता = वि.चा. X एक ग्राम तुल्यांक अपघट्य विलयन का आयतन (मिली में)

या $\lambda_e = \kappa \times V$

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

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

$$= \frac{\kappa \times 1000}{C} = \frac{\kappa \times 1000}{N} \quad \because \mathbf{N} = \text{नार्मलता}$$

इस प्रकार तुल्यांकी चालकता का मात्रक निम्न होगा–

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

अर्थात तुल्याकी चालकता के मात्रक $ओम^{-1}$ $सेमी^2$ $तुल्याक^{-1}$ होंगे एवं SI पद्धति में Sm^1 $तुल्यांक^{-1}$ होगें।

मोलर चालकता (Molar Conductivity)

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

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

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

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

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

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

अब $$\lambda_m = \frac{\kappa}{M}$$

$$= \frac{\kappa\ (Sm^{-1})}{(1000\ Lm^{-3}) \times \text{मोलरता}\ (mol\ L^{-1})}$$

अबः λm के मात्रक $= S\ m^2\ mol^{-1}$

लेखन में दोनों प्रकार की ईकाइयॉ प्रयुक्त की जाती है जो परस्पर निम्न प्रकार सम्बन्धित है–

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

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

चालकता एवं मोलर चालकता में सम्बन्ध– (Relation between condictivity and molar conductivity)

मोलर चालकता भी तुल्यांकी चालकता की भॉति चालकता के साथ सम्बन्धित की जा सकती है। यदि 1 cm दूरी पर स्थित 1 cm^2 की दो इलेक्ट्रोडों के मध्य एक मोल वैद्युत अपघट्य विलेय हो तो उत्पन्न चालकत्व निम्न प्रकार प्रदर्शित होती है–

चालकत्व (c) = मोलर चालकता (λm) = चालकता (κ)

परन्तु हम जानते है कि एक मोल वैद्युत अपघट्य को उक्त प्रकार 1ml विलयन में विलेय किया जाना सम्भव नही है अतः यदि दोनों इलेक्ट्रोड़ों का क्षेत्रफल $100cm^2$ हो तो अब विलयन में 100 cm^3 आयतन है अतः

मोलर चालकता (λm) = 100 X चालकता (κ)

अन्य शब्दों में

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

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

यदि विलयन में मोल प्रति लीटर में सान्द्रता M हो तो M मोल वैद्युत अपघट्य 1000 cm^3 आयतन में विलेय होगा।

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

अतः, λm = k X एक मोल अपघट्य का cm^3 में आयतन

$$\Rightarrow \lambda m = \frac{K \times 1000}{M}$$

सारणी–295.15 K पर KCl की चालकता एवं मोलर चालकता

सान्द्रता/मोलरता (M)		चालकता (K)		मोलर चालकता (λm)	
$mol\ L^{-1}$	$mol\ m^{-3}$	$S\ cm^{-1}$	$S\ m^{-1}$	$S\ cm^2\ mol^{-1}$	$S\ m^2\ mol^{-1}$
1000	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}

मापन–

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

चालकत्व, चालकता एवं मोलर चालकता पर तनुता का प्रभाव –

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

चालकत्व (C)   तनुता

चालकता (k) $\frac{1}{\text{तनुता}}$

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

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

विद्युत अपघटयों की चालकताएँ (Conductivities of Electrolytes) –

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

सान्द्रता ग्राम अणु प्रति लीटर	KCl	NaCl	Na_2SO_4	CH_3COONa	CH_3COOH	NH_4OH
0.1	129.0	106.7	90.0	72.8	5.2	3.6
0.01	141.3	118.5	112.4	83.8	16.3	19.3
0.001	146.3	123.7	124.1	88.5	49.2	34.0
0.0005	147.8	124.5	125.7	89.2	67.7	47.0

उक्त सारणी के अवलोकन से स्पष्ट है कि कुछ अपघट्यों जैसे KCl, Na_2SO_4 व CH_3COONa इत्यादि विद्युत अपघट्यों की सामान्य सान्द्रता पर भी मोलर चालकाओं के मान बहुत उच्च है और तनुकरण से इनमें कोई तीव्र परिवर्तन नही होता है। ये 'प्रबल विद्युत अपघट्य' कहलाते है। जैसे–

0.1M KCl = 129.0   0.1M CH_3COONa = 72.8
0.001M KCl = 146.9   0.001 M CH_3COO Na = 88.5

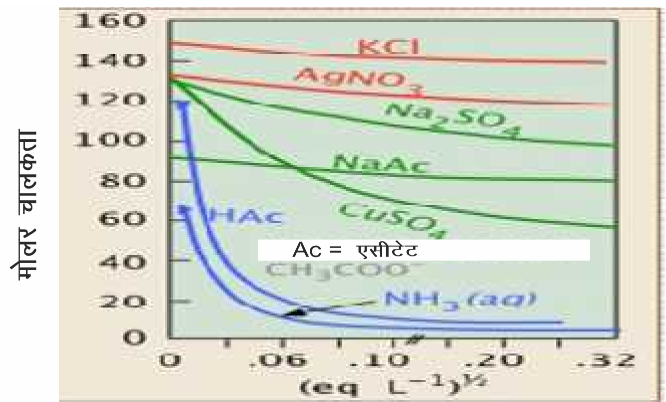
इसके विपरीत कुछ अपघट्य CH_3COOH, NH_4OH इत्यादि ऐसे है जिनकी सामान्य सान्द्रताओं पर मोलर चालकताओं के मान बहुत कम होतें है और तनुकरण के साथ तेजी से बढ़ते है। ये दुर्बल विद्युत अपघट्य कहलाते है। जैसे–

0.1M - CH_3 COOH = 5.2   0.1M NH_4 OH = 3.6
0.001 M CH_3 COOH = 49.2   0.001M NH_4OH = 34.0

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

कॉलराउश का नियम (Kohlrausch's Law)

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



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

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

जहाँ   **b = स्थिरांक**

C = सान्द्रता,

λ_c = मोलर चालकता

λ_∞= अ.त.पर मोलर चालकता

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

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

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

किया जा सकता है। अर्थात्

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

उक्त आलेखों से निम्न निष्कर्ष प्राप्त होते है–

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

आयनन की मात्रा ($\propto$) =

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

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

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

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

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

I कॉलराउश का स्वतंत्र अभिगमन का नियम :–

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

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

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

सारणी में स्पष्ट है कि उभयनिष्ठ सहआयन रखने वाले विद्युत अपघट्यों की अनन्त तनुता पर मोलर चालकताओं में अन्तर स्थिर है। उदाहरणार्थ समान ऋणायनो के साथ K^+ एवं Li^+ आयन वाले विद्युत अपघट्यों के लिए का अन्तर 34.83 है। इसी प्रकार Cl^- एव NO^- के साथ समान धनायनों वाले विद्युत अपघट्यों की λ^∞ में अन्तर 4.9 है।

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

कॉलराउश ने इसे इस प्रकार स्पष्ट किया कि अनन्त तनुता पर विद्युत अपघट्य पूर्णतः आयनित होकर प्रत्येक आयन जलयोजित हो जाता है। इस दशा में अन्तर आयनी आकर्षक बल समाप्त हो जाते है और प्रत्येक आयन स्वतंत्र रूप से विद्युत प्रवाह में अपना निश्चित योगदान करता है। अर्थात्

$$\lambda^{\infty} = \lambda_c^{\infty} + \lambda_a^{\infty}$$

जहाँ λ_c^{∞} व λ_a^{∞} क्रमशः धनायन व ऋणायन की अनन्त तनुताओं पर मोलर चालकताएँ है। उदाहरणार्थ Na_2SO_4 में एक ग्राम तुल्यांक बराबर आधा मोल है, अतः

$$\lambda^{\infty}\frac{1}{2}(Na_2SO_4) = \lambda^{\infty}[Na^+] + \lambda^{\infty}\frac{1}{2}[SO_4^{2-}]$$

$$(129.9) = (50.1) + (79.8)$$

इस प्रकार दुर्बल अपघट्यों की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता का निर्धारण निम्न दो प्रकार से सरलतापूर्वक किया जा सकता है।

(क) आयनों की मोलर चालकता द्वारा–

यह अप्रत्यक्ष विधि है जो निम्न उदाहरण से स्वतः स्पष्ट है। यदि CH_3COOH की निर्धारित करनी है, जो कि एक दुर्बल अपघट्य है। इस हेतु बर्हिवेशन विधि द्वारा प्रबल अपघट्यों HCl, NaCl एवं CH_3COONa की λ^{∞} के मान ज्ञात कर लिये जाते है। इसके बाद निम्न प्रकार गणना से CH_3COOH की λ^{∞} ज्ञात कर सकते है।

$$\lambda^{\infty}[CH_3COOH] = \lambda^{\infty}[CH_3COO^-] + \lambda^{\infty}[Na^+] \quad \text{....................(i)}$$

$$\lambda^{\infty}[HCl] = \lambda^{\infty}[H^+] + \lambda^{\infty}Cl^- \quad \text{....................(ii)}$$

$$\lambda^{\infty}[CH_3COONa] = \lambda^{\infty}[CH_3COO^-] + \lambda^{\infty}[Na^+] \quad \text{....................(iii)}$$

$$\lambda^{\infty}[NaCl] = \lambda^{\infty}[Na^+] + \lambda^{\infty}[Cl^-] \quad \text{....................(iv)}$$

समीकरण (ii) व (iii) को जोड़कर (iv) को घटाने पर–

$$\lambda^{\infty}[CH_3COONa] + \lambda^{\infty}[HCl] - \lambda^{\infty}[NaCl]$$

$$= \lambda^{\infty}[CH_3COO^-] + \lambda^{\infty}[Na^+] + \lambda^{\infty}[H^+] + \lambda^{\infty}[Cl^-] - \lambda^{\infty}[Na^+] - \lambda^{\infty}[Cl^-]$$

$$= \lambda^{\infty}[CH_3COO^-] + \lambda^{\infty}[H^+]$$

$$= \lambda^{\infty}[CH_3COOH]$$

इसी प्रकार अप्रत्यक्ष तरीके से अन्य दुर्बल अपघट्यों जैसे NH_4OH इत्यादि की λ^{∞} के मान भी परिकलित किये जा सकते है।

(ख) आयनों के अभिगमनाकों द्वारा–

किसी आयन की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता तथा उस प्रबल अपघट्य (जिसमें वह आयन उपस्थित हो) की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता का अनुपात उस आयन का अभिगमनांक कहलाता है।

हम जानते है कि–

$$\lambda^{\infty} = \lambda_c^{\infty} + \lambda_a^{\infty} \quad \text{....................(i)}$$

अतः धनायन व ऋणायनों के अभिगमनांक निम्न प्रकार दिये जो सकते है–

$$\left.\begin{array}{ll} \textbf{धनायन का अभिगमनांक} & n_c = \lambda^{\infty}c/\ \infty \\ \textbf{ऋणायन का अभिगमनांक} & n_a = \lambda_a^{\infty}/\lambda^{\infty} \end{array}\right\} \text{..........(2)}$$

इस प्रकार किसी आयन के अभिगनांक को उसके अपघट्य की λ^{∞} से गुणा करने पर उस आयन की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता ज्ञात हो जाती है। अर्थात्–

$$\lambda_c^{\infty} = n_c\lambda^{\infty} \text{ एवं } \lambda_a^{\infty} = n_a\lambda^{\infty} \quad \text{....................(3)}$$

अतः

$$\lambda^{\infty} = n_c\lambda^{\infty} + n_a\lambda^{\infty} \quad \text{....................(4)}$$

कॉलराउश का यह स्वतंत्र अभिगमन का नियम प्रबल एवं दुर्बल सभी अपघट्यों पर समान रूप से लागू होता है।

II दुर्बल अपघटयों की वियोजन की मात्रा का परिकलन

जैसा कि हम जानते हैं दुर्बल अपघटयों का चालकत्व उनके वियोजन की मात्रा पर निर्भर करता है। वियोजन की मात्रा उच्च होने पर मोलर चालकता का मान अधिक होता है। तनुता के साथ चालकत्व भी बढ़ता है जो अनन्त तनुता तक निरन्तर बढ़ता है फिर स्थिर हो जाता है। क्योंकि अनन्त तनुता पर अपघट्य का पूर्ण आयनन हो जाता है जिससे आयनन या वियोजन की मात्रा इकाई हो जाती है।

$$\lambda \rightarrow \lambda^{\infty} \quad (\text{जब } C \rightarrow 0)$$

अतः किसी दी गई सान्द्रता पर दुर्बल अपघट्य की मात्रा

$$\alpha = \frac{\lambda c}{\lambda^{\infty}}$$

जहाँ λc = किसी सान्द्रता पर मोलर चालकता

एवं λ^{∞} = अनन्त तनुता पर उसी अपघट्य की मोलर चालकता

विद्युत रासायनिक सेल (Electrochemical Cells)–

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

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

गैल्वीनी या डेनियल सेल –

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

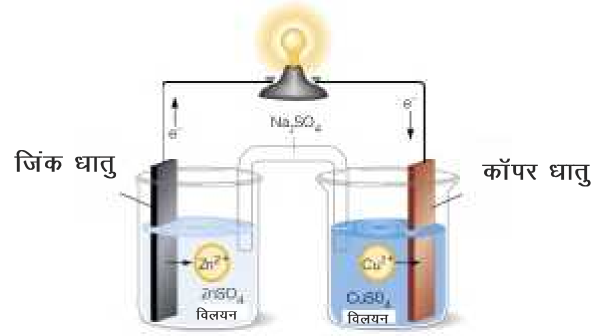
चित्रानुसार $CuSO_4$ विलयन में Cu धातु की छड़ तथा $ZnSO_4$ के विलयन में Zn की छड़ डाल दी जाती है। दोनों अपघट्य सरन्ध्र दिवार से पृथक होते है अथवा एक लवण सेतु द्वारा। परिपथ स्थापित होते ही साम्य स्थापित हो जाता है एवं धारा प्रवाहित होने लगती है जिसकी दिशा गेल्वेनोमीटर से ज्ञात की जा सकती है।

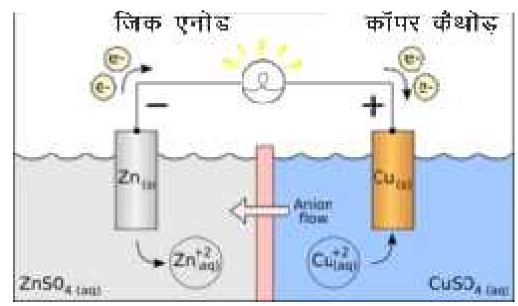
सरन्ध्र दिवार या लवण सेतु का उपयोग यह है कि ये विद्युत अपघट्यों को विलग करती है परन्तु इनसे आयनों का पारगमन होता रहता है जिससे धारा प्रवाह हो सके। सरन्ध्र पात्र मिट्टी से बनाया जाता जबकि लवण ब्रीज एक U आकार की कॉच की नली होती है। इस नली में किसी प्रबल विद्युत अपघट्य जैसे KCl, Na_2SO_4 आदि का ऐगर जेल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

धातुओं तथा हाइड्रोजन में यह गुण होता है कि जब इन्हें जल या इन्हीं के विलयन में डुबोया जाता है तो ये इलेट्रोन त्यागकर धनायन बनाते है एवं इनमें साम्य स्थापित हो जाता है।

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2e^-$$

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{+2} + 2e^-$$





संरन्ध्र दिवार

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

एनोड़ पर $Zn(S) \longrightarrow Zn^{+2}(aq) + 2e^-$ (ऑक्सीकरण)

कैथोड़ पर $Cu^{+2}(aq.) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$ (अपचयन)

सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया $Zn(S) + Cu^{+2}(aq.) \longrightarrow Zn^{+2}(aq.) + Cu(s)$ (रेडॉक्स)

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

1. विद्युत परिपथ बन्द है।

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

स्पष्ट है कि ऐनोड़ पर सदैव ऑक्सीकरण व केथौड़ पर सदैव अपचयन होता है परन्तु विद्युत रासायनिक सेलों में ऐनोड़ ऋणावेशित होती है व कैथोड़ धनावेशित होती है। इसके विपरीत विद्युत अपघट्नी सेलों में एनोड़ धनावेशित एवं कैथोड़ ऋणावेशित होती है।

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

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

संकेत पद्धतियां एवं चिन्ह परिपाटियां :–

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

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

$Zn(s) \,|\, Zn^{+2}(aq.)$,

$AgNO_3(a_1) \,|\, AgNO_3(a_2)$, $Ag \,|\, Ag^+$ $Pt \,|\, H_2 \,|\, H^+$. $Pt \,|\, Cl_2 \,|\, C^-$ **इत्यादि**

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

   $ZnSO_4(aq.) \,||\, Cu_4SO_4(aq.)$,

   $AgNO_3(a_1) \,||\, AgNO_3(a_2)$
4. सम्पूर्ण सेल में एनोड़ (ऋणात्मक इलेक्ट्रॉड) को सर्वाधिक बांयी ओर तथा कैथोड़ (धनात्मक इलेक्ट्रॉड) को सर्वाधिक दांयी ओर लिखा जाता है। जैसे डेनियल या गेल्वेनी सेल को निम्न प्रकार लिखा जाता है–

   $Zn \,|\, Zn^{+2} \,||\, Cu^{+2}/Cn \,|\, Cn$
5. आवश्यकता होने पर विद्युत सक्रिय पदार्थों की सान्द्रताएॅ, सक्रियताओं के रूप में अवस्थाये इत्यादि भी दर्षायी जा सकती है। जैसे–

$Zn(s) \,|\, Zn^{+2}(aq.,\ a = 0.35) \,||\, Cu^{+2}\ (aq.,\ a = 0.49) \,|\, Cu(s)$ at 298 k

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

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

$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{कैथोड़}} - E_{\text{एनोड़}}$$

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

$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{+2}(aq.) + 2e^- \quad \text{(ऑक्सीकरण विभव)}$$

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

$$Cu^{+2} (aq.) + 2e^- \rightleftharpoons Cn (s) \quad \textbf{(अपचयन विभव)}$$

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

इस प्रकार ''खुले परिपथ में जबकि सेल में कोई विद्युत धारा प्रवाहित न हो रही हो, इलेक्ट्रॉडों पर उत्पन्न विभव के अन्तर को सेल का विद्युत वाहक बल या सेल विभव कहते है।'' साथ ही यदि दोनों अर्द्धसेलों में विद्युत अपघट्य पदार्थ का एक मोल (1M) विलयन लिया जाता है तो सेल विभव को मानक सेल विभव (E^0 सेल) कहते है। ऐसी स्थितियों में दोनों इलेक्ट्रॉड़ विभवों को भी मानक इलेक्ट्रॉड विभव कहते है।

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

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

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

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

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

सेल विभव एवं विभवान्तर में निम्न मुख्य अन्तर है–

सेल विभव	विभवान्तर
1. दोनों इलेक्ट्रॉडो के मध्य उस समय का विभवान्तर है जबकि सेल में कोई विद्युत धारा प्रवाहित न हो रही हो, अर्थात परिपथ खुला हो	1. यह दोनों इलेक्ट्रोड़ो के मध्य उस समय का विभवान्तर है जब सेल में कोई न कोई विद्युत धारा प्रवाहित हो रही हो, अर्थात् परिपथ बन्द हो।
2. यह सेल के अधिकतम विद्युत वाहक बल के बराबर होता है।	2. यह सेल के अधिकतम विद्युत वाहक बल से सदैव कम होता है।
3. वोल्टमीटर से इसका मापन संभव नही है क्योंकि परिपथ बन्द होते ही अल्प मात्रा में विद्युत धारा प्रवाहित हो जाती है। इसका मापन विभव मापी से किया जाता है।	2. इसका मापन वोल्टमीटर से किया जा सकता है।

इलेक्ट्रोड विभव या अर्द्ध सेल विभव की उत्पति :–

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

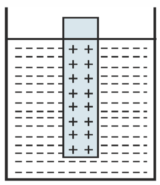
माना कि Cu के इलेक्ट्रोड़ इसके आयनों के विलयन में रखे गये है तो निम्न तीन संभावनाएँ उत्पन्न हो सकती है।

1. धातु आयन (Cu^{+2}) इलेक्ट्रोड से टकराते है परन्तु उनमें कोई रासायनिक परिवर्तन नही होता है। ऐसा इलेक्ट्रोड शून्य इलेक्ट्रॉड (Null electoed) कहलाता है।
2. Cu^{+2} आयन इलेक्ट्रोड से टकराते है एवं उससे इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर Cu धातु परमाणु में रूपान्तरित हो जाते है, अर्थात् Cu आयनों का अपचयन हो जाता है।

   $Cu^{+2} + 2e^- \quad Cu$ **(अपचयन)**
3. Cu परमाणु इलेक्ट्रॉड पर इलेक्ट्रॉन त्यागकर Cu^{+2} आयनों में परिवर्तित हो जाते है अर्थात् ऑक्सीकृत हो जाते है।

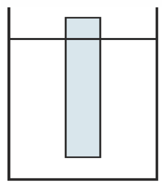
   $Cu \longrightarrow Cu^{+2} + 2e^-$ **(ऑक्सीकरण)**

ये तीनों दशाएँ निम्न चित्र में प्रदर्शित है।



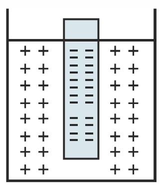
क

(केथौड़)



ख

(शून्य इलेक्ट्रोड)



ग

(एनोड़)

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

$$\underset{\text{(इलेक्ट्रॉड)}}{Cu(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{(विलयन)}}{Cu^{+2}(aq.)} + \underset{\text{(इलेक्ट्रोड पर)}}{Ze}$$

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

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

मानक इलेक्ट्रॉड विभव (Standard Electrode Potential)–

हम जानते है कि काई भी अर्द्ध सेल किसी दूसरे अर्द्ध सेल के साथ संयुग्मित होकर ही विद्युत रासायनिक सेल का निर्माण कर सकता है अतः किसी अर्द्ध सेल का वास्तविक विभव ज्ञात करना बहुत कठीन कार्य है। इस समस्या का निराकरण करने के लिए अर्न्तराष्ट्रीय सहमति से एक संदर्भ इलेक्ट्रॉड निर्धारित की गई जिसका विभव स्वेच्छा से शून्य स्विकार कर लिया गया। इसे मानक हाइड्रोजन इलेकट्रॉड या सामान्य हाइड्रोजन इलेक्ट्रॉड (SHE या NHE) कहते है। यह प्रथम प्रकार का संदर्भ इलेक्ट्रॉड है जिसके उपयोग में बहुत धेर्य एवं श्रम की आवश्यकता होती है। अतः इसके आधार पर कुछ द्वितीय प्रकार के संदर्भ इलेक्ट्रॉड जैसे केलोमल इलेक्ट्रॉड, सिल्वर–सिल्वर क्लोराइड इलेक्ट्रॉड इत्यादि भी विकसित किये गये जो उपयोग में अधिक सरल है।

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रॉड (Standard Hydrogen Electrode)–

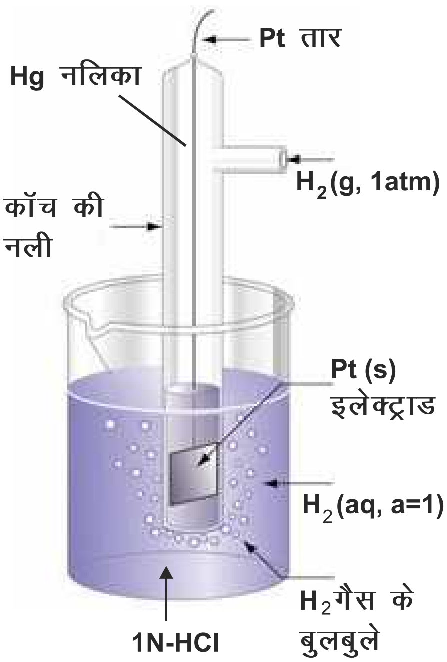
एक सेल दो इलेक्ट्रॉडों से निर्मित होता है। जहॉ प्रत्येक इलेक्ट्रॉड को एक अर्द्ध सेल भी कहते है। एक अर्द्धसेल पर ऑक्सीकरण एवं दूसरे पर अपचयन होता है। इन इलेक्ट्रोड़ों द्वारा इलेक्ट्रॉन त्यागने अथवा ग्रहण करने की प्रवृत्ति का ही इलेक्ट्रोड विभव कहा जाता है। जहॉ इलेक्ट्रॉन त्यागने वाले इलेक्ट्रॉड के लिए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

यदि किसी अर्द्धसेल में विद्युत सक्रिय पदार्थ इकाई सक्रियता में लिया गया है तो प्राप्त अर्द्धसेल विभव को "मानक अद्धेसेल विभव" कहते है।

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

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

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



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

$$\frac{1}{2} H (g) \rightleftharpoons H^+(aq.) + e^- \text{ (आक्सीकरण)}$$

इलेक्ट्रॉड एवं इलेक्ट्रॉड अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है–

$$H^+(a = 1) \mid H \; (g, 1 \text{ atm}) \mid Pt \; (s)$$

$$H^+(a = 1) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g) \text{ (अपचयन)}$$

यह इलेक्ट्रॉड धनायन के प्रति उत्क्रमणीय है।

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

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

सारणी–वैद्युत रासायनिक श्रेणी

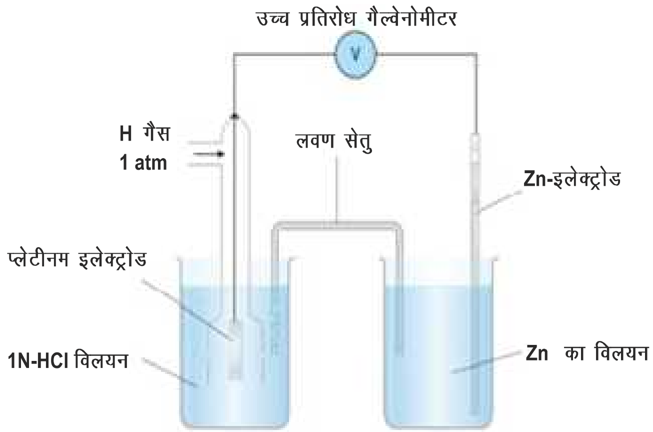
Elements	Electrode Reaction (Oxidised Form + ne^- ⟶ Reduced Form)	E°_{red} (volts)
Li	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	–3.05
K	$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	–2.93
Ba	$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	–2.90
Ca	$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	–2.87
Na	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	–2.71
Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	–2.37
Al	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	–1.66
Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	–0.76
Cr	$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	–0.74
Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	–0.44
	$H_2O(l) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-(aq)$	–0.8[illegible]
Cd	$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	–0.40
Pb	$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	–0.31
Co	$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	–0.28
Ni	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	–0.25
Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	–0.14
Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	–0.13
H_2	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$ (standard electrode)	0.00
Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
I_2	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0.54
Fe	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
Hg	$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0.79
Ag	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
Hg	$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg(l)$	+0.85
N_2	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.97
Br_2	$Br_2(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1.09
O_2	$O_2(g) + 2H_3O^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 3H_2O$	+1.23
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
Cl_2	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
Au	$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.40
Mn	$MnO_4^-(aq) + 8H_3O^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 12H_2O(l)$	+1.51
F_2	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2.87

Increasing — (a) Tendency for oxidation to occur (b) Power as reducing agent

Increasing — (a) Tendency for reduction to occur (b) Power as oxidizing agent

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

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



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

$$Zn \mid Zn^{+2} \parallel H^{+}\ (1m)\ \mid H_2(1atm)\ \mid Pt$$

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

$$Ecell = E_R - E_L \Rightarrow \text{या } Ecell = E\,[H^{+} / H_2] - E\,[Zn / Zn^{+2}]$$

$$\Rightarrow 0.76 = 0 - E\,[Zn / Zn^{+2}] \Rightarrow E\,[Zn / Zn^{+2}] = -0.76 \text{ volt}$$

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

सेल के विद्युत वाहक बल का मापन (Mesurement of Cell Potential):–

विद्युत रासायनिक सेल में उपयोग के साथ–साथ निम्न तीन मुख्य समस्यायें उत्पन्न हो जाती है–

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

एक सही सेल के चयन में उक्त समस्याओं का निराकरण किया जाना आवष्यक है। ''मानक वेस्टल सेल'' में ये समस्याएँ नही पायी गयी है। इनके अतिरिक्त सेल विभव के मापन में एक समस्या यह आती है कि वोल्टमीटर जैसे उपकरण से यह मापन नही किया जा सकता क्योंकि वोल्टमीटर केवल विभवान्तर ही प्रदर्शित करता है। इसलिए किसी उचित युक्ति से ही सेल विभव का मापन किया जाना चाहिए। इस हेतु ''पोगेन्डोर्प सम्पूरक सिद्वान्त'' के उपयोग से विभवमापी द्वारा सेल विभव का मापन किया जा सकता है।

मानक वेस्टन सेल– मानक वेस्टन सेल में निम्न महत्वपूर्ण गुणधर्म होते है।

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

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

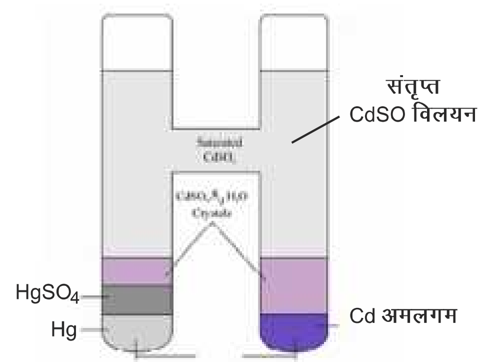
उसके ऊपर $CdSO_4\ \frac{8}{3}\ H_2O$ लवण भर कर ऊपरी शेष भाग में अतिसंतृप्त $CdSO_4$ विलयन भर दिया जाता है।

बायी ओर सबसे नीचे Hg भरते है उससे ऊपर Hg व Hg_2SO_4 का पेस्ट (केलोमल) भर देते है और फिर ठोस $CdSO_4\ \frac{8}{3}\ H_2O$ लवण भरकर शेष भाग में अति संतृप्त $CdSO_4$ विलयन भरा होता है। जब सेल कार्यरत होता हैं तो–

एनोड़ पर $Cd\,(s) \rightleftharpoons Cd^{+2} + 2e^-$ **(ऑक्सीकरण)**

कैथोड़ पर $Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$ **(अपचयन)**

सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया $Cd(s) + Hg_2\ SO_2(s) \rightleftharpoons Cd^{+2} + SO_4^{2-} + 2Hg$

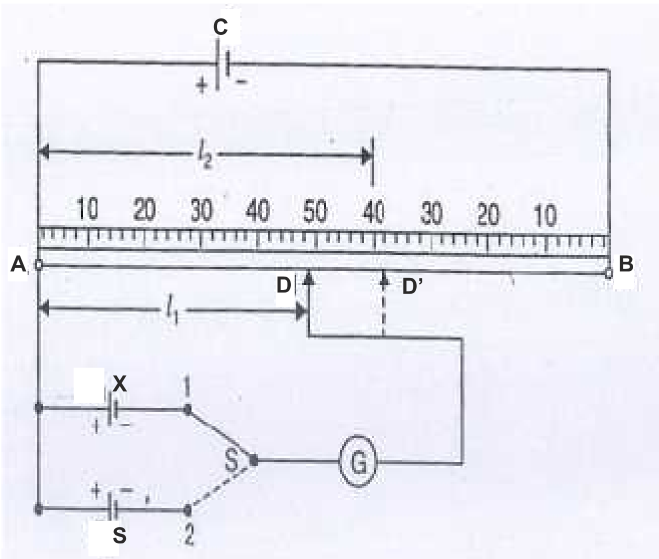


(मानक वेस्टन सेल)

विद्युत वाहक बल का मापन–

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

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



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

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

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

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

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

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

$$Ex \propto A \text{ से } D \text{ तक विभवपात}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

वैद्युत कार्य (w) = nFE------------------(i)

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

$$-\Delta G = nFE$$

$$\Rightarrow \Delta G = -nFE \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(ii)$$

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

अपनघटनी सेलो में) G का मान धनात्मक होता है।

उदाहरणार्थ निम्न सेल पर विचार किया जाये–

$$Zn (s) | Zn^{+2} (aq.) || Cd^{+2} (aq.) | Cd (s)$$

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

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

अब यदि इस सेल का निरूपण निम्न प्रकार किया जाये–

$$Cd | Cd^{+2} (aq.) || Zn^{+2}(aq.) | Zn$$

तो 299 k पर इसका विद्युत वाहक बल (–0.3590V) होगा जो ऋणात्मक है अतः गिब्स ऊर्जा का मान घनात्मक प्राप्त होगा। इस सेल की निम्न अभिक्रिया होगी जो स्वतः सम्पन्न नही हो सकती–

$$Cd + Zn^{+2} \rightleftharpoons Cd^{+2} + Zn$$

समी. (ii) से यह भी स्पष्ट है कि–

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

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

नेर्न्स्ट समीकरण (Nernst's Equation) :–

ऊष्मागतिक मान्यताओं के आधार पर नेर्न्स्ट ने एक समीकरण व्युत्पित्त की है जो कि सेल के वि.वा.ब. (E), इलेक्ट्रोड की प्रकृति (R), ताप (T), तथा विलयन में उपस्थित सभी विद्युत सक्रिय पदार्थों की सक्रियताओं में सम्बन्ध प्रदर्शित करती है।

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

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

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

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

जहॉ a_A , a_B, a_C एवं a_D अभिकारकों एवं उत्पादों (सेल अभिक्रियाओ में) की सक्रिय सान्द्रताएॅ है।

गिब्स ऊर्जा एवं सेल के वि.वा.ब. (E) में निम्न सम्बन्ध है।

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT \; lnk \text{ ....(ii)}$$

यदि **K = स्थिरांक, हो तो lnk = O**

या G = G⁰

जहॉ G^0 मानक अवस्था में गिब्स ऊर्जा परिवर्तन है जबकि समस्त क्रियाकारकों एवं उत्पादों की सक्रियताएॅ इकाई (RT lnK = O) हो। यहॉ R नियतांक है तथा T परमताप है।

गिब्स ऊर्जा एवं सेल के वि.वा.ब. E में निम्न सम्बन्ध हैं–

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

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

$$nFE = -nFE^0 + RT\, lnk \text{.............(iii)}$$

(यहॉ E^o मानक सेल विभव है)

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

$$\text{या} \quad E = E^o - \frac{2.303\;RT}{nF} \log k \text{ ....(v)}$$

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

समीकरण (i) का उपयोग (v) में करने पर–

$$E = E^0 - \frac{2.303\;RT}{nF} \log \frac{[a_C]^c [a_D]^d}{[a_A]^a [a_B]^b} \text{ ....(vi)}$$

यही नेर्न्स्ट समीकरण का सामान्य निरूपण है।

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

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

$$= 0.591\; V \quad \because \frac{JK^{-1}mol^{-1}K}{C\;\; mol^{-1}} = \frac{J}{C} = Volt$$

अतः समी. (vi) का निम्न रूप होगा।

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

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

$$E = E^0 \qquad (\because \log 1 = 0)$$

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

नेर्न्स्ट समीकरण के अनुप्रयोग (Implications of Nernst's Equation):–

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

उदाहरणार्थ निम्न डेनियल सेल पर विचार किया जाएँ–

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

सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है–

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

नेर्न्स्ट समीकरण आरोपित करने पर–

$$E = E^0 - \frac{0.0591\ V}{2} \log \frac{[a_{Zn^{+2}}]\ [a_{Cu}]}{[a_{Zn}]\ [a_{Cu^{+2}}]}$$

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

अर्थात $$E = E^0 - 0.02955\ V\ \log \frac{[a_{Zn^{+2}}]}{[a_{Cu^{+2}}]}$$

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

बैटरियॉ या सेल (Batteries)–

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

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

बेटरियॉ मुख्यतः दो प्रकार की होती है–प्राथमिक एवं द्वितीयक बैटरियॉ।

प्राथमिक सेल या बैटरी :–

इन सेलों में बाहरी वैद्युत स्त्रोत से सेल अभिक्रियाओं को उत्क्रमित नही किया जा सकता। अर्थात् इन बैटरियों मे सेल अभिक्रिया केवल एक ही बार होती है ओर निर्धारित समय तक उपयोग लेने पर निष्क्रिय हो जाती है एवं पुनः उपयोग में नही ला जा सकती है। इसका सबसे सरल उदाहरण शुष्क बैटरियाँ है जो पुनः चार्ज नही की जा सकती। इन सेलों को सर्वप्रथम जी. लैक्लाशें ने 1868 में विकसित किया था अतः इन्हें लैक्लाशें सेल भी कहा जाता है।

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

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

ऐनोड़ –

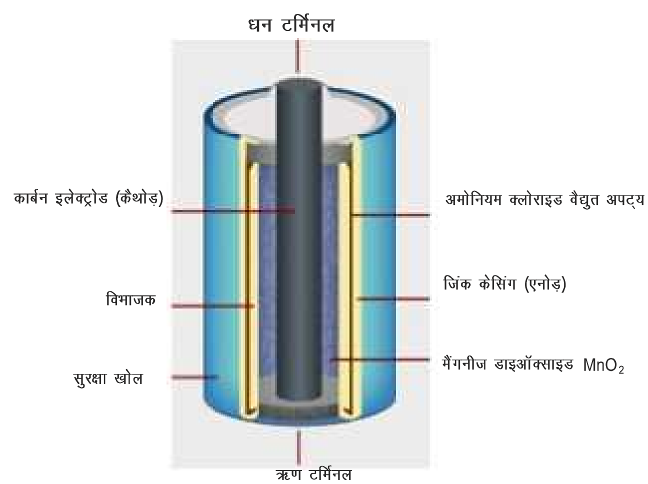
$$Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{+2}\ (aq.) + 2e^-$$

कैथोड़ –

$$NH_4^+\ (aq.) + MnO_2\ (s) + 2e^- \longrightarrow MnO\ (OH) + NH_3$$

सम्पूर्ण अभि. –

$$Zn + NH_4^+\ (aq.) + MnO_2\ (s) \longrightarrow Zn^{+2}\ (aq.) + MnO\ (OH) + NH_3$$



(लैक्लाशे बैटरी)

कैथोड़ अभिक्रिया में मैंगनीज + 4 से + 3 ऑक्सीकरण अवस्था में अपचयित हो जाता है जबकि उत्पन्न अमोनिया Zn के साथ संकुल आयन $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$ बना लेती है। इस सेल का विभव 1.2 से 1.5V तक होता है।

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

ऐनोड़ –

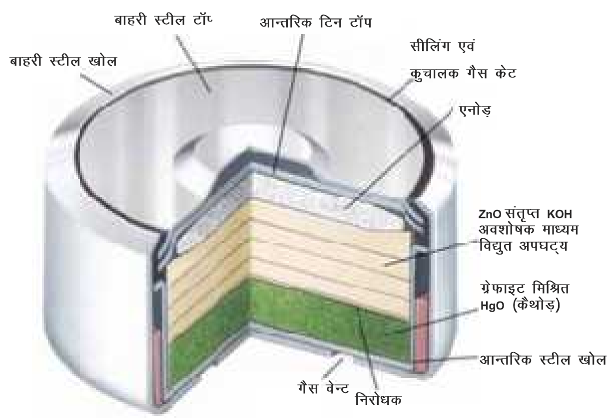
$$Zn\ (Hg) + 2OH^- \longrightarrow ZnO\ (s) + H_2O + 2e^-$$

कैथोड़ –

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

सम्पूर्ण अभि. –

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



(मर्करी बैटरी)

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

द्वितीयक सेल या बेटरियां :–

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

लेड संचायक बेटरी (Lead Storage Battery) –

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

ऐनोड़ पर लेड Pb^{+2} में ऑक्सीकृत होने लगता है और अघुलनशील $PbSO_4$ बनता है। केथौड़ पर PbO_2 का Pb^{+2} आयनों में अपचयन होता है ओर यहॉ भी $PbSO_4$ बनता है।

सीसा संचालक सेल में निम्न सेल अभिक्रियायें होती है

ऐनोड़ अभिक्रिया–

$$Pb\ (s) \longrightarrow Pb^{+2}\ (aq.) + 2e^-$$

$$Pb^{+2}\ (aq.) + SO^{2-}\ (aq.) \longrightarrow PbSO_4\ (s)$$

सम्पूर्ण ऐनोड़ अभिक्रिया निम्न प्रकार है

$$Pb\ (s) + SO_4^{2-}\ (aq.) \longrightarrow PbSO_4\ (s) + 2e^-$$

कैथोड़ अभिक्रिया : यहॉ PbO_2 का अपचयन होता है

$$PbO_2\ (s) + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Pb^{+2}(aq.) + 2H_2O$$

$$Pb^{+2}\ (aq.) + SO_4^{2-}\ (aq.) \longrightarrow PbSO_4\ (s)$$

सम्पूर्ण कैथोड़ अभिक्रिया निम्न प्रकार है

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

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

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

सेल आरेख निम्न प्रकार होगा–

$Pb \mid PbSO_4 \| H_2SO_4(aq.) \mid PbO_2 \mid Pb$

(सीसा संचायक सेल बेटरी)

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

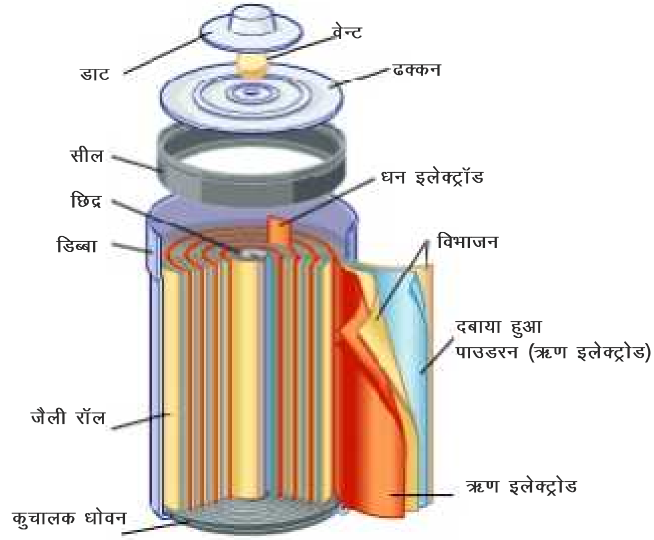
उचित विभव की विद्युत धारा विपरीत दिशा में प्रवाहित कर इसे पुनः चार्ज किया जा सकता है जिसमें एनोड पर पुनः लेड जमा हो जाता है और कैथोड़ पर PbO_2 जमा होता है अपघट्य H_2SO_4 का घनत्व भी पुनः बढ़ जाता है। चार्ज करते समय निम्न सेल अभिक्रिया होती है।

$$2PbSO_4(s) + 2H_2O \longrightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4$$

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

केडमियम निकैल संचालक सेल (Cadmium Nickel Storage Cell) –

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



ऐनोड़ –

$$Cd(s) + 2OH^- \underset{\text{चार्ज}}{\overset{\text{डिस्चार्ज}}{\rightleftharpoons}} CdO(s) + H_2O(l) + 2e^-$$

कैथोड़ –

$$2Ni(OH)_3(s) + 2e^- \underset{\text{चार्ज}}{\overset{\text{डिस्चार्ज}}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_3(s) + 2OH^-(aq.)$$

सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार सम्पन्न होती है–

$$Cd(s) + 2Ni(OH)_3(s) \underset{\text{चार्ज}}{\overset{\text{डिस्चार्ज}}{\rightleftharpoons}} CdO(s) + 2Ni(OH)_2(s) + H_2O(l)$$

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

ईंधन सेल (Feul Cell)-

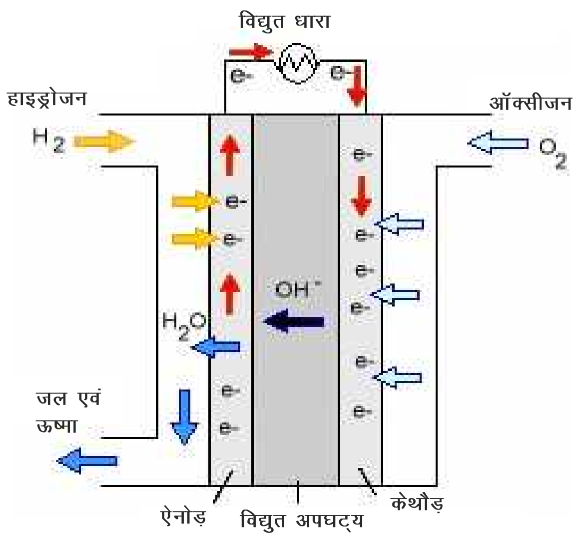
ऊष्मीय संयत्रों से विद्युत उत्पादन किया जाता है जिनमें जीवाश्मी ईधनों (कोयला, प्राकृतिक गैसें यो तेलों) की दहन ऊष्मा (रासायनिक ऊर्जा) का उपयोग जल को उच्च दाब की वाष्म में परिवर्तित किया जाता है। इस जलवाष्प से टरबाइन को चलाकर विद्युत उत्पादन किया जाता है। ऊष्मीय संयत्र वातावरण प्रदूषण फैलाने के अग्रणी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

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

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

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

क्षारीय ईंधन सेल



कथौड़–

$$O_2(g) + 2\,H_2O\,(e) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-\,(aq.)$$

एनोड़–

$$2H_2(g) + 4\,OH^-\,(aq.) \longrightarrow 4\,H_2O\,(l) + 4e^-$$

समग्र अभिक्रिया –

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

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

संक्षारण (Corrosion)-

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

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

ऐनोड़– $2Fe\ (s) \longrightarrow 2Fe^{2+} + 4e^-$

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

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

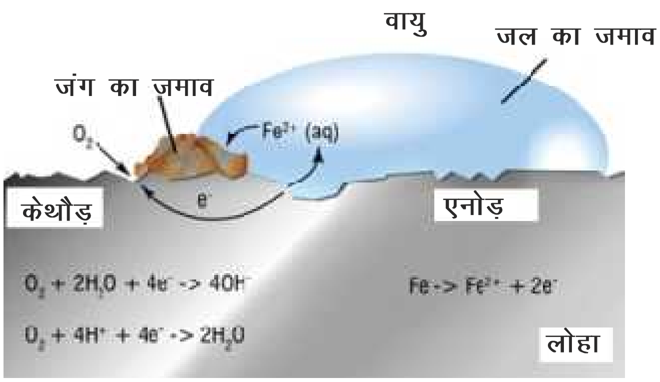
कैथोड़–

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O\,(l);\ E\ (H^+/O_2/H_2O) = 1.23\ V$$

समग्र अभिक्रिया –

$$2Fe\,(s) + O_2(g) + 4H^+\,(aq.) \longrightarrow 2Fe^{+2}\,(aq.) + 2H_2O\,(l){:}\ E\ सेल = 1.67\ V$$

(जंग से खराब लोहे के सामान)



(जंग की क्रियाविधि)

इसके बाद वायुमण्डल में उपस्थित ऑक्सीजन Fe^{+2} आयनों को और भी ऑक्सीकृत कर Fe^{+3} में परिवर्तित कर देती है। ये ही Fe^{+3} आयन जलयोजित फेरिक ऑक्साइड ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) बनाकर जंग के रूप में दिखाई देते हैं तथा इसी के साथ H^+ आयन पुनः उत्पन्न हो जाते है।

रोकथाम के उपाय –

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

आंकिक प्रश्न

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

हल –

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

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

प्रतिरोध, R = 1500 ओम

अतः सेल स्थिरांक (X) = विशिष्ट चालकत्व X प्रतिरोध

$\Rightarrow$ सेल स्थिरांक = 0.146×10^{-3} ohm^{-1} cm X 1500 ohm

= $0.219\ cm^{-1}$

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

हल –

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

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

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

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

3. 1M H_2SO_4 विलयन की विशिष्ट चालकत्व 26×10^{-2} ohm^{-1} cm^{-1} हो तो तुल्यांकि चालकत्व की गणना कीजिये जबकि विलयन का प्रतिरोध 31.6 ohm हो।

हल –

तुल्यांकी चालकता λ_m = 26×10^{-2} ohm^{-1}

विलयन का प्रतिरोध = 31.6 ohm

सान्द्रता (1M H_2 $SO)_4$ = 98 g/litre

$$\text{तुल्यांकि चालकता } \lambda m = \frac{\text{वि.चा. X 1000}}{C}$$

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

4. CH_3 COONa, HCl एवं NaCl की 298K पर अनन्त तनुता पर मोलर चालकत्व के मान क्रमशः 91.0, 425.4 एवं 126.4 S cm^2 mol^1 हो तो CH_3 COOH की अनन्त तनुता पर मोलर चालकत्व ज्ञात कीजिये।

हल –

$\lambda^0 CH_3COOH = \lambda^0 H + \lambda^0 CH COO^-$

अतः $\lambda^0 CH_3COOH = \lambda^0 CH_3COO Na + \lambda^0 HCl - \lambda^0 NaCl$

$= \lambda^0 CH_3COO^- + \lambda^0 Na^+ + \lambda^0 H^+ + \lambda^0 Cl^- - \lambda^0 Na^+ - \lambda^0 Cl^-$

$= \lambda^0 H^+ + \lambda^0 CH_3COO^-$

अर्थात् $\lambda^0 CH_3COOH = 91.0 + 425.4 - 126.4$

$= 390.5\ cm^2\ mol^{-1}$

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

हल –

समय t = 10 X 60 = 600 Sec.

आवेश = धारा X समय = 1.5 A X 600 Sec = 900 C

अभिक्रिया,

$Cu^{+2}(aq.) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

= 2 F

= 2 X 96487 C

अतः 900 C आवेश द्वारा निक्षेपित कॉपर की मात्रा =

$$\frac{63\ g\ mol^{-1} \times 900C}{2 \times 96487\ C\ mol^{-1}}$$

= 0.2938 g

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

हल –

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

सेल स्थिरांक (X) = चालकता X प्रतिरोध

= 1.29 Sm^{-1} X 100 ohm

= 1.29 m^{-1} = 129 cm^{-1}

अब 0.02 mol L^{-1} KCl विलयन की चालकता = सेल स्थिरांक / प्रतिरोध

$$\Rightarrow \frac{X}{R} = \frac{129\ m^{-1}}{520\ ohm}$$

$= 0.248\ Sm^{-1}$

सान्द्रता = 0.02 mol L^{-1} = 1000 X 0.02 mol m^{-3} = 20 mol m^{-3}

$$\text{मोलर चालकता } \lambda_m = \frac{\text{चालकता (K)}}{\text{सान्द्रता (C)}} = \frac{248 \times 10^{-3}\ Sm^{-1}}{20\ mol\ m^{-3}}$$

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

$$\text{विकल्प : चालकता (k)} = \frac{1.29\ cm^{-1}}{520\ ohm} = 0.248 \times 10^{-2}\ S\ cm^{-1}$$

तथा $\lambda_m = K \times 1000\ cm^3\ L^{-1}\ molarity^{-1}$

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

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

हल –

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

(i) सान्द्रता C = 0.1 M, λ_c = 3.6,

λ^0=271.1

अतः $\propto = \frac{3.6}{271.1} = 1.125$

अर्थात् 12.5 % वियोजन होगा।

(ii) सान्द्रता C = 0.001 M, λ_c = 34.0

λ^0=271.1

अतः $\propto = \frac{34.0}{271.1} = 0.125$

अर्थात् 12.5 % वियोजन होगा।

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

हल –

सेल आरेख निम्न प्रकार है–

Ni / Ni^{+2} (1M) // Cu^{+2} (1M) / Cu

सेल का सेल विभव (e.m.f.)

$E^\circ_{cell} = E_R^\circ - E_l^\circ$

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

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

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

$= 0.34 - 0.59 = - 0.25$ V है

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

हल –

इस अर्द्धसेल की अभिक्रिया निम्न प्रकार होगी–

$Cu^{+2} + Ze^- (1M) / Cu$

नेन्र्स्ट समीकरण से– $E = E^0 - \frac{0.059}{2} Log \frac{1}{[Cu^{+2}]}$

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

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

अभ्यास प्रश्न

बहुविकल्पीय प्रश्न

1. निम्न में से कोन चालक नहीं है?
(a) Cu-धातु (b) NaCl (aq.)
(c) NaCl (पिघला) (d) NaCl (s)

2. यदि किसी सेल में चालकत्व एवं चालकता तुल्य है तो सेल स्थिरांक होगा–
(a) 1 (b) 0
(c) 10 (d) 1000

3. सेल स्थिरांक की इकाई है–
(a) $ohm^{-1} cm^{-1}$ (b) cm
© ohm^{-1} cm (d) cm^{-1}

4. चालकता (विशिष्ट चालकत्व) की इकाई है–
(a) ohm^{-1} (b) $ohm^{-1} cm^{-1}$
(c) $ohm^{-2} cm^2 equvi^{-1}$ (d) $ohm^{-1} cm^2$

5. यदि सेल में रेडॉक्स अभिक्रिया सम्पन्न हो रही है तो सेल का विद्युत वाहक बल (e.m.f.) होगा–
(a) धनात्मक (b) ऋणात्मक
(c) शून्य (d) एक

6. वैद्युत रासायनिक श्रेणी के आधार पर बताइये कि जिंक एवं कॉपर से निर्मित सेल के लिए निम्न में से कौनसा कथन सत्य होगा?
(a) जिंक कथौड़ एवं कॉपर एनोड़ का कार्य करेंगे।
(b) जिंक एनोड़ एवं कॉपर कथौड़ का कार्य करेंगे।
(c) इलेक्ट्रानों का प्रवाह कॉपर से जिंक की ओर होता है।
(d) कॉपर इलेक्ट्रोड घुलने लगता है और जिंक इलेक्ट्रोड पर जिंक निक्षेपित होता है।

7. एक मोल H_2O के O_2 में ऑक्सीकृत होने के लिए कितने कूलाम्ब आवेश की आवश्यकता होगी।
(a) 1.93×10^5 C (b) 9.65×10^4 C
(c) 6.023×10^{23} C (d) 4.825×10^4 C

8. लोहे की सीट पर वैद्युत लेपन में किसकी परत चढ़ाई जाती है–
(a) C (b) Cu
(c) Zn (d) Ni

9. जंग लगना निम्न में से किनका मिश्रण होता है–
(a) FeO एवं $Fe(OH)_3$ (b) FeO एवं $Fe(OH)_2$
(c) Fe_2O_3 एवं $Fe(OH)_3$ (d) Fe_3O_4 एवं $Fe(OH)_3$

10. जब सीसा संचायक सेल विसर्जित (Discharge) होता है तो–
(a) SO_2 उत्पन्न होती है (b) $PbSO_4$ नष्ट होता है
(c) लेड बनता है (d) H_2SO_4 नष्ट होता है

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

अतिलघुउत्तरात्मक –

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

लघुउत्तरात्मक –

1. निकाय Mg^{2+} I Mg का मानक इलैट्रोड विभव आप किस प्रकार ज्ञात करेंगे?

2. pH=10 के विलयन के संपर्क वाले हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड के विभव का परिकलन कीजिए।

3. एक सेल के emf का परिकलन कीजिए, जिनमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है, दिया गया है $E^{-1}_{सेल}$ = 1.05V

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

4. एक सेल जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है–

   $2Fe^{3+}$ (aq) + $2I^{-}$ (aq) $2Fe^{2+}(aq)+I_2(s)$

   का 298K ताप पर $E^{0}_{सेल}$ = 0.236V है। सेल अभिक्रिया की मानक गिब्ज ऊर्जा एवं साम्य स्थिरांक का परिकलन कीजिए।

5. जल का λ_m^{o} ज्ञात करने का तरीका बताइये।

6. 0.025 Mol L^{-1} मेथेनॉइक अम्ल की चालकता 46.1 S cm^2 mol^{-1} है। इसकी वियोजन मात्रा एवं वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए। दिया गया है कि $\lambda^0(H^+)$ = 349.6 S cm^2 mol^{-1} एवं $\lambda^0(HCOO^-)$ = 54.6 S cm^2 mol^{-1}I

7. उन धातुओं की एक सूची बनाइए जिनका वैद्युत अपघटनी निष्कर्षण होता है।

8. निम्नलिखित अभिक्रिया में $Cr_2O_7^{2-}$ आयनों के एक मोल के अपचयन के लिए कूलॉम में विद्युत की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी?

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

9. चार्जिंग के दौरान प्रयुक्त पदार्थों का विशेष उल्लेख करते हुए लेड संचायक सेल की चार्जिंग क्रियाविधि का वर्णन रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से कीजिए।

10. नीचे दिये गए मानक इलैक्ट्रोड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढ़ती हुई अपचायक क्षमता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

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

    Hg^{2+}/Hg=0.79v

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

11. निम्नलिखित अभिक्रियाओं वाले गैल्वैनी सेन का मानक सेल–विभव परिकलित कीजिए।

    1) 2Cr(s) + $3Cd^{+2}$(aq) $2Cr^{+3}$ (aq) + 3Cd(s)

    2) Fe^{+2}(aq) + Ag^{+} (aq) Fe^{+3}(aq) + Ag (s)

निबन्धात्मक–

1. चार्जिंग के दौरान प्रयुक्त पदार्थों का विशेष उल्लेख करते हुए लेड संचायक सेल की चार्जिंग क्रियाविधि का वर्णन रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से कीजिए।

2. समझाइए कि कैसे लोहे पर जंग लगने का कारण एक वैद्युत रासायनिक सेल बनना माना जाता है।

3. उस गैल्वैनी सेल को दर्शाइए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है।

   Zn(s)+$2ag^{+}$ (aq) Zn^{2+} (aq)+2Ag(s)

   अब बताइये।

   1) कौन सा इलैक्ट्रोड ऋणात्मक आवेशित है?

   2) सेल में विद्युत–धारा के वाहक कौन से है?

   3) प्रत्येक इलैक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रिया क्या है?

5

पृष्ठ रसायन
(Surface Chemistry)

भूमिका

किसी पदार्थ की ऊपरी सतह को पृष्ठ कहते है। ठोस एवं द्रव में कुछ गुण उनके पृष्ठ से संबधित होते है। ये पृष्ठीय प्रभाव और भी महत्वपूर्ण हो जाते है जब पृष्ठ सूक्ष्म रूप से विभाजित होता है। रसायन की वह शाखा जिसके अर्न्तगत ठोसो के पृष्ठ तल के गुणों का अध्ययन किया जाता है। पृष्ठ रसायन कहलाता है। इस प्रक्रिया का अध्ययन अधिशोषण एवं कोलॉइड अवस्था की सहायता से किया जाता है।

इस अध्यायन में हम अधिशोषण, उत्प्रेरण एवं कोलॉइड अवस्था की चर्चा करेंगे।

5.1 अधिशोषण (Adsorption)

जब किसी ठोस पदार्थ को द्रव या गैस के सम्पर्क में रखा जाता है तो ठोस की सतह पर द्रव या गैस स्थूल की अपेक्षा अधिक संचित हो जाती है। यह प्रक्रिया अधिशोषण कहलाती है।

अधिशोषण से संबधित शब्दावली इस प्रकार है।

अधिशोष्य **(Adsorbate)**– वह पदार्थ जो सूक्ष्म विभाजित ठोस अथवा द्रव की सतह पर अधिशोषित होता है, अधिशोष्य कहलाता है।

अधिशोषक **(Adsordent)**– वह ठोस या द्रव पदार्थ जिसकी सतह पर अधिशोषण होता है, अधिशोषक कहलाता है।

अंतरा पृष्ठ– अधिशोषक की वह सतह जिस पर अधिशोष्य पदार्थ संकेन्द्रित है अंतरा पृष्ठ कहलाती है।

सक्रिय केन्द्र– अधिशोषक की अंतरा पृष्ठ पर वे स्थान जहाँ मुक्त संयोजकताएँ अधिक होती है, सक्रिय केन्द्र कहलाते है।

धनात्मक अधिशोषण– किसी रासायनिक प्रक्रम में यदि अधिशोष्य पदार्थ की अधिकतम मात्रा का अधिशोषण, अधिशोषक पृष्ठ पर हो जाता है जो यह धनात्मक अधिशोषण कहलाता है।

ऋणात्मक अधिशोषण– किसी रासायनिक प्रक्रम में यदि अधिशोष्य पदार्थ की कुल मात्रा का कम भाग का अधिशोषण, अधिशोषक पृष्ठ पर होता है तो यह ऋणात्मक अधिशोषण कहलाता है।

विभिन्न क्रियाविधियों में अधिशोषण

(i) O_2, Cl_2, NH_3, SO_2 आदि गैसों से भरे बंद पात्र में यदि चारकोल का चूर्ण डाल दिया जाता है तो गैस का दाब कम हो जाता है। क्योंकि गैस का कुछ भाग चारकोल द्वारा अधिशोषित कर लिया जाता है।

(ii) कार्बनिक रंजक जैसे मेथिलीन ब्लु के रंग को भी जान्तव चारकोल द्वारा रंगहीन बनाया जा सकता है।

(iii) H_2 गैस पैलेडियम अथवा निकल धातु के पृष्ठ पर अधिशोषित हो जाती है।

(iv) वायु से नमी हटाकर शुष्क करने के लिए सिलिका जैल का उपयोग किया जाता है।

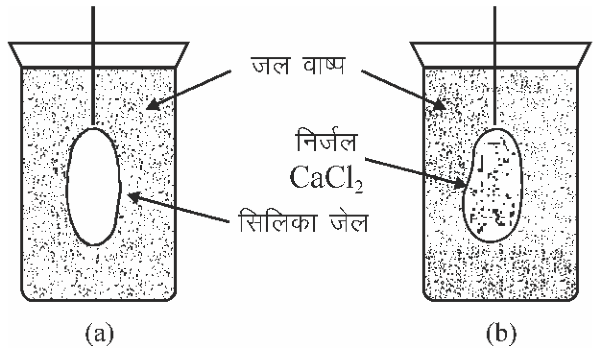
(v) शर्करा के विलयन को रंगहीन करने के लिए उसे जान्तव चारकोल की परतों पर प्रवाहित किया जाता है।

विशोषण **(Sorption)**– किसी अधिशोषित पदार्थ के अधिशोषक की सतह से हटने की प्रक्रिया विशोषण कहलाती है।

अवशोषण **(Absorption)**– इस प्रक्रम में एक पदार्थ ठोस अथवा द्रव में प्रवेश कर उसमें समान रूप से वितरित हो जाता है।

सारणी 5.1 : अधिशोषण एवं अवशोषण में विभेद

अधिशोषण	अवशोषण
1. वह प्रक्रिया जिसमें कोई पदार्थ अन्य पदार्थ (अधिशोषक) की सतह पर ही एकत्रित होता है।	1. वह प्रक्रिया जिसमें कोई पदार्थ अन्य पदार्थ के अन्दर समान रूप से वितरित रहता है।
2. एह एक पृष्ठीय प्रक्रिया है जो केवल सतह पर ही होती है।	2. वह स्थूल प्रक्रिया है क्योंकि यह समस्त पदार्थ में होती है।
3. यह समान गति से होता है।	3. यह प्रारम्भ में तीव्र गति से होता है। परन्तु रिक्त पृष्ठ कम होने से मदर होता जाता है।
4. उदाहरण सिलिका द्वारा जल वाष्प का अधिशोषण	4. कैल्शियम क्लोराइड द्वारा जल वाष्प का अवशोषण



चित्र 5.1 : **(a)** सिलिका जेल की सतह पर जल वाष्प की उच्च सान्द्रता (अधिशोषण की घटना)

(b) कैल्सियम क्लोराइड के स्थूल में जल वाष्प का समान वितरण (अवशोषण की घटना)

शोषण— अधिशोषण एवं अवशोषण दोनों प्रक्रियाऐं साथ—साथ सम्पन्न हो तो यह प्रक्रम शोषण कहलाता है।

उदाहरण—

(i) H_2 गैस चारकोल पृष्ठ पर अधिशोषित होती है परन्तु कुल समय पश्चात् यह चारकोल की आंतरिक सतह में विसरित हो जाती है।

(ii) रंजक सर्वप्रथम रेशे की सतह पर अधिशोषित होते है अंत में रेशे द्वारा अवशोषित हो जाते है।

5.2 अधिशोषण की उष्पागतिकीय सम्भाव्यता

(i) अधिशोषण प्रक्रम में एक मोल अधिशोष्य के अधिशोषक पृष्ठ पर अधिशोषित होने पर मुक्त उष्मा की मात्रा मोलर अधिशोषण उष्मा कहलाती है।

(ii) अधिशोषण सदैव एक उष्माक्षेपी प्रक्रिया है एवं ΔH का मान ऋणात्मक होता है।

(iii) जब कोई गैस अधिशोषित होती है तो अणुओं का संचलन कम हो जाता है एवं गैस की एंट्रोपी कम हो जाती है। अर्थात् ΔS का मान ऋणात्मक होता है।

(iv) गिब्स हेल्मोल्ट्ज समीकरण $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

सामान्य ताप पर $\Delta H > T\Delta S$ अतः ΔG का मान ऋणात्मक होता है अतः अधिशोषण एक स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम है।

5.3 अधिशोषण के प्रकार

अधिशोष्य और अधिशोषक के मध्य आकर्षण बलों के आधार पर अधिशोषण दो प्रकार का होता है।

1. भौतिक अधिशोषण या वांडरवाल अधिशोषण—

जब अधिशोषक की सतह पर अधिशोष्य वांडरवाल बलों द्वारा बंधित होता है तो यह भौतिक अधिशोषण कहलाता है। चूँकि वांडरवाल बल दुर्बल होते है अतः अधिशोष्य को अधिशोषक के पृष्ठ से उच्च ताप अथवा निम्न दाब पर मुक्त किया जा सकता है। भौतिक अधिशोषण में उष्मा परिवर्तन बहुत कम होता है। इनका मान 20-40 kJ/मोल के मध्य परिवर्तित होता है। इसकी प्रकृति विशिष्ठ नहीं होती हैं अतः भौतिक अधिशोषण सभी अवस्थाओं में तीव्र गति से होता है।

2. रासायनिक अधिशोषण या लैंगम्यूर अधिशोषण—

जब अधिशोषक की सतह पर अधिशोष्य प्रबल रासायनिक बलों द्वारा बंधित हो तो यह रासायनिक अधिशोषण कहलाता है। रासायनिक अधिशोषण में अधिशोष्य अधिशोषक की सतह पर क्रिया कर उत्पाद बनाता है। उदाहरण— टंग्स्टन अथवा कार्बन की सतह पर ऑक्सीजन के अधिशोषण पश्चात् टंग्स्टन ऑक्साइड एवं कार्बन डाई ऑक्साइड अथवा कार्बन मोनो ऑक्साइड का विशोषण होता है। रासायनिक अधिशोषण में अधिशोषण की उष्मा का मान अधिक 80-240 kJ/मोल के मध्य परिवर्तित होता है। रासायनिक अधिशोषण एक अनुत्क्रमणीय एवं अति विशिष्ट प्रक्रम है।

सारणी 5.2 : भौतिक अधिशोषण एवं अधिशोष्य रासायनिक अधिशोषण का तुलनात्मक अध्ययन

भौतिक अधिशोषण	रासायनिक अधिशोषण
1. अधिशोष्य एंव अधिशोषक के मध्य वांडरवाल बंध होते है।	1. अधिशोष्य एवं अधिशोषक के मध्य e^- स्थानान्तरण द्वारा रासायनिक बंध होते है।
2. वांडरवाल बल के कारण विशिष्ट प्रकृति नहीं होती है।	2. रासायनिक बंध के कारण विशिष्ट प्रकृति होती है।
3. यह एक उत्क्रमणीय प्रक्रम है।	3. यह एक अनुत्क्रमणीय प्रक्रम है।
4. मोलर अधिशोषण उष्मा निम्न 20-40 kJ/मोल होती है।	4. मोलर अधिशोषण उष्मा उच्च 80-240 kJ/मोल होती है।
5. आसानी से द्रवित होने वाली गैसों का अधिशोषण होता है क्योंकि पृष्ठ पर टकराने वाले गैस के अणु संघनित हो जाते है।	5. गैसे जो रासायनिक यौगिकों का अधिशोषक के साथ निर्माण करे ही अधिशोषित होती है।
6. ताप बढ़ाने पर अधिशोषण की दर घटती है।	6. ताप बढ़ाने पर अधिशोषण की दर बढ़ती है।
7. इसमें बहुआण्विक परत बनती है।	7. इसमें एक आण्विक परत बनती है।
8. वांडरवाल बंध के कारण संक्रियण उर्जा की आवश्यकता नहीं होती है।	8. रासायनिक बंध के कारण सक्रियण ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

5.4 ठोस अधिशोषकों पर गैसो का अधिशोषण

ठोस अधिशोषक के पृष्ठ पर गैस अधिशोष्य का अधिशोषण निम्न कारको से प्रभावित होता है।

1. गैस या अधिशोष्य की प्रकृतिः–

भौतिक अधिशोषण की प्रकृति विशिष्ट नहीं होती है अतः प्रत्येक गैस, ठोस पृष्ठ पर कम या अधिक मात्रा में अधिशोषित होती है परन्तु सरलता से द्रवित होने वाली गैसे उदाहरण SO_2, HCl, CO_2, NH_3 आदि स्थायी गैसों H_2, N_2, O_2 की अपेक्षा शीघ्रता से अधिशोषित हो जाती है। किसी गैस के द्रवित होने की दर क्रान्तिक ताप पर निर्भर करती है। क्रान्तिक ताप किसी गैस हेतु वह न्यूनतम ताप है जिससे अधिक ताप पर गैस का द्रवीकरण संभव नहीं है चाहे दाब कितना ही उच्च क्यों न कर दिया जाय। क्रान्तिक ताप जितना अधिक होगा गैस का द्रवीकरण उतनी ही आसानी से होगा फलतः शीघ्रता से अधिशोषण होगा। उदाहरण– 1g सक्रिय चारकील पर गैसों के अधिशोषण का घटता क्रम निम्न है :–

	SO_2 >	NH_3 >	HCl >	CO_2 >	CH_4 >	CO >	N_2 >	H_2
क्रन्तिक ताप K	430	406	324	304	190	134	126	33
अधिशोषित आयतन ml.	380	180	72	48	16.2	9.3	8.0	4.5

2. अधिशोषक का पृष्ठीय क्षैत्रफल –

एक ही गैस समान ताप एवं दाब की परिस्थिति में विभिन्न ठोसों पर अलग–अलग मात्रा में अधिशोषित होती है। कठोर तथा रन्ध्रहीन पदार्थों की अपेक्षा संरन्ध तथा चूर्णित अवस्था में ठोस के होने पर अधिशोषण की दर में वृद्धि होती है। एक ग्राम ठोस द्वारा प्रदत सतही क्षैत्रफल को अधिशोषक का विशिष्ट क्षैत्रफल कहते है।

विभिन्न धातुओं की अधिशोषण क्षमता का क्रम निम्न प्रकार हैः–

कोलाइड Pd > Pt > Au > Ni

3. दाब का प्रभाव–

किसी गैस की प्रति इकाई द्रव्यमान अधिशोषक पर अधिशोषण की मात्रा, गैस के दाब पर निर्भर करती है। अधिशोषण की मात्रा सामान्यतया ताप स्थिर रहे या निम्न ताप पर दाब बढ़ाने से बढ़ती है। उच्च ताप पर यह नहीं होता है। "स्थिर ताप पर अधिशोषण की मात्रा तथा गैस के दाब (विलयनों हेतु सान्द्रता) में सम्बन्ध अधिशोषण समतापी कहलाता है।" इसे समीकरण के रूप में अथवा आरेख द्वारा प्रदर्शित कया जा सकता है। अधिशोषण की मात्रा को x/m से प्रदर्शित करते है, जहाँ x, अधिशोष्य का भार एवं m अधिशोषक की मात्रा है। x/m एवं दाब p के मध्य आरेख निम्नानुसार प्राप्त होता हैः–

आरेख के अनुसार दाब बढ़ाने पर अधिशोषण की मात्रा (x/m) बढ़ती है जो संतृप्ति दाब p_s पर बढ़कर अधिकतम हो जाती है अब दाब में ओर अधिक वृद्धि करने पर x/m के मान में वृद्धि नहीं होगी। इस अवस्था में अधिशोषित गैस एक आण्विक