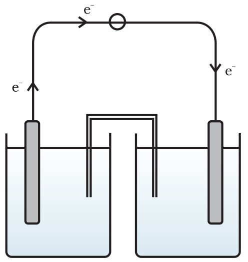
एकक-4

वैद्युत रसायन



गैल्वैनी सेल के दोनों इलैक्ट्रोडों के बीच विभवांतर, **सेल विभव** कहलाता है और इसे वोल्ट में मापा जाता है। यह कैथोड और ऐनोड की अपचयन विभवों (अथवा ऑक्सीकरण विभवों) के मध्य का अन्तर होता है। जब सेल से धारा प्रवाहित नहीं हो रही होती तब इसे **सेल विद्युत वाहक** (emf) **बल** कहते हैं।

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

अकेली अर्धसेल की विभव नहीं मापी जा सकती। हम केवल दो अर्ध सेलों की विभवों के मध्य अन्तर ज्ञात कर सकते हैं जो सेल की emf देता है। परिपाटी के अनुसार Pt, H_2 (g, 1 bar)/H^+ (aq, 1M) द्वारा प्रदर्शित मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड का विभव निम्नलिखित अभिक्रिया के संगत सभी तापों पर, शून्य निर्दिष्ट किया गया है।

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

अर्ध सेल के विभव को मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड के सापेक्ष मापा जाता है। एक सेल बनाई जाती है जिसमें मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड को ऐनोड (संदर्भ अर्ध सेल) और मानक अवस्थाओं में दूसरी अर्ध सेल, जिसका विभव मापना है, को कैथोड बनाया जाता है तब सेल विभव दूसरी अर्ध सेल की मानक इलैक्ट्रोड विभव के बराबर होती है।

$$E^{\ominus}_{\text{सेल}} = E^{\ominus}_{\text{कैथोड}} \quad \text{क्योंकि} \quad E^{\ominus}_{\text{ऐनोड}} = 0$$

नेर्न्स्ट ने दिखलाया कि हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड के संदर्भ में किसी सेल की इलैक्ट्रोड विभव, किसी भी सांद्रता पर मापी जा सकती है। निम्नलिखित प्रकार की अभिक्रिया के लिए–

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

किसी भी सांद्रता पर हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड के संदर्भ से मापी गई इलैक्ट्रोड विभव को निम्नलिखित प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है–

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

ठोस M की सांद्रता को इकाई माना जाता है और तब

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

© NCERT not to be republished

यहाँ R गैस स्थिरांक है ($8.314\ JK^{-1}mol^{-1}$)। T कैल्विन में ताप है। F, फैराडे स्थिरांक ($96487C\ mol^{-1}$) है और $[M^{n+}]$, M^{n+} स्पीशीज की सांद्रता है।

निम्नलिखित प्रयोग में $Zn/Zn^{2+} || Cu^{2+}/Cu$ सेल की सेलविभव में विद्युत अपघट्यों की सांद्रता के साथ परिवर्तन का अध्ययन करेंगे।

प्रयोग 4.1

उद्देश्य

कक्ष ताप पर $Zn/Zn^{2+} || Cu^{2+}/Cu$ सेल की सेलविभव में विद्युत अपघट्यों ($CuSO_4/ZnSO_4$) की सांद्रता के साथ परिवर्तन का अध्ययन करना।

सिद्धांत

इस प्रयोग में जाँच के अंतर्गत सेल निम्न प्रकार से प्रदर्शित की जा सकती है।

$$Zn(s)/Zn^{2+}(aq., 1.0M) \; || \; Cu^{2+}(aq., xM)/Cu(s)$$

यहाँ xM, $Cu^{2+}(aq)$ आयनों की परिवर्तनीय सांद्रता को प्रदर्शित करता है। दूसरे शब्दों में, सांद्रता के साथ सेल विभव में परिवर्तन का अध्ययन करने के लिए, Cu^{2+} (aq.) की सांद्रता परिवर्तित की जाती है जबकि Zn^{2+} (aq) की सांद्रता स्थिर रखी जाती है। मापी गई सेल विभव से हम Cu(II) आयनों की प्रत्येक सांद्रता के लिए Cu^{2+}/Cu इलैक्ट्रोड की इलैक्ट्रोड विभव परिकलित कर सकते हैं। यह विचरण सैद्धांतिक रूप से निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है–

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0.059}{2} \log [Cu^{2+}] \qquad ...(1)$$

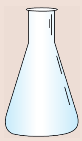
परिणामस्वरूप Cu^{2+}/Cu इलैक्ट्रोड विभव में परिवर्तन से सेल विभव में निम्नलिखित सम्बन्ध के अनुसार परिवर्तन आता है।

$$E_{सेल} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E^{\ominus}_{Zn^{2+}/zn} \qquad ...(2)$$

समीकरण (2) से यह स्पष्ट है कि यदि $E^{\ominus}_{Zn^{2+}/Zn}$ को स्थिर रखा जाए तो $E_{Cu^{2+}/Cu}$ में परिवर्तन $E_{सेल}$ (सेल विभव) में परिवर्तन लाएगा। इसी प्रकार से Cu^{2+} आयनों की सांद्रता स्थिर रखकर सेलविभव में Zn^{2+} आयनों की सांद्रता में परिवर्तन के साथ विचरण का अध्ययन किया जा सकता है।

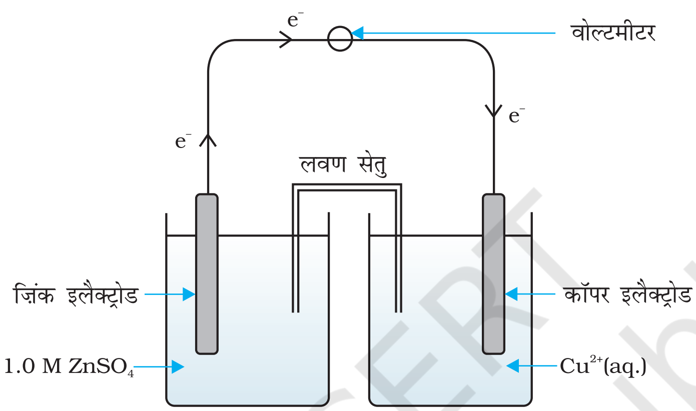
© NCERT not to be republished

आवश्यक सामग्री



- ज़िंक प्लेट – एक
- कॉपर प्लेट – एक
- बीकर (50 mL) – एक
- वोल्टमीटर (पोटेन्श्योमीटर) – एक
- लवण सेतु – एक

- 1.0 M ज़िंक सल्फेट विलयन – $ZnSO_4$
- 0.25 M, 0.1M, 0.05M, 0.025 M और 0.0125M कॉपर सल्फेट विलयन – प्रत्येक के 40 mL



चित्र 4.1 – $Zn(s)/Zn^{2+}(aq.,1.0M) \,||\, Cu^{2+}(aq, xM)/Cu(s)$ सेल की स्थापना

प्रक्रिया

(i) 1.0 M $ZnSO_4$ और 0.2 M $CuSO_4$ विलयन प्रयुक्त करके चित्र 4.1 के अनुसार सेल स्थापित करें।

(ii) सेल का विभवांतर नोट करें तथा इलैक्ट्रोडों की ध्रुवता का रिकॉर्ड भी रखें (यह हमें सेल विभव, $E_{सेल}$, को चिह्न देने में सहायता करेगा)।

(iii) जैसे ही सेल विभव का मापन समाप्त हो जाए, लवण सेतु को निकाल दें।

(iv) 0.2 M $CuSO_4$ विलयन वाले बीकर के स्थान पर 0.1 M $CuSO_4$ विलयन वाले बीकर को रखें। लवण सेतु को यथास्थान रखें और सेल विभव नोट करें।

(v) प्रक्रिया को कॉपर सल्फेट के अन्य विलयनों के साथ दोहराएं, जिसमें कॉपर सल्फेट के विलयनों की सांद्रता का घटता हुआ क्रम हो।

(vi) log $[Cu^{2+}(aq)]$ परिकलित करें और फिर Cu(II) की सांद्रता के प्रत्येक परिवर्तन के लिए $E_{Cu^{2+}/Cu}$ परिकलित करें।

(vii) Cu^{2+} आयानों की विभिन्न सांद्रताओं के लिए $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$ इलैक्ट्रोड की इलैक्ट्रोड विभव के मान सारणी 4.1 के अनुसार रिकॉर्ड करें।

© NCERT not to be republished

(viii) सांद्रता के साथ सेल विभव के विचरण का ग्राफ बनाएं जिसमें, ($E_{Cu^{2+}/Cu}$) को y–अक्ष पर और log $[Cu^{2+}(aq)]$ को x–अक्ष पर लें।

सारणी 4.1 – सेल विभव आँकड़ों का रिकॉर्ड

क्र. सं.	$[Cu^{2+}(aq)]$/mol L^{-1}	log $[Cu^{2+}(aq)]$/mol L^{-1}	E_{cell}/V	$E_{(Cu^{2+}/Cu)}$ प्रयोग से प्राप्त मान
1.	0.2			
2.	0.1			
3.	0.05			
4.	0.025			
5.	0.0125			

परिणाम

आँकड़ों के आधार पर परिणाम लिखें।

सावधानियाँ

(क) कॉपर और ज़िंक की पत्तियों और जोड़ने वाले तारों को प्रयोग में लाने से पहले रेगमाल पत्र से साफ कर लें।

(ख) लवण सेतु का प्रयोग करने के तुरंत बाद इसे आसुत जल में रख दें।

(ग) दूसरी सांद्रता प्राप्त करने के लिए विलयन का तनुकरण बहुत सावधानी से करें।

(घ) ग्राफ बनाने के लिए उचित स्केल का चयन करें।

© NCERT not to be republished

विवेचनात्मक प्रश्न

(i) निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए ले शातैलिए के सिद्धांत का उपयोग करके अपने द्वारा रिकॉर्ड किए गए परिणामों का सत्यापन करें और गणितीय व्याख्या करें।

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

(ii) ग्राफ़ का ढाल निकालें। प्रायोगिक मानों को सैद्धांतिक मानों से मिलाएं। ढाल का मान किन कारकों पर निर्भर करता है?

(iii) सेल अभिक्रिया में सम्मिलित किसी एक आयन की सांद्रता के साथ सेल विभव के विचरण का अध्ययन करने के लिए एक दूसरा प्रयोग अभिकल्प करें।

(iv) लवण सेतु बनाने के लिए वैद्युत अपघट्य विलयन का चयन करते समय किन कारकों का ध्यान रखा जाता है?

(v) क्या एकल इलैक्ट्रोड विभव का मापन संभव है?