Bihar Board 12th Chemistry Subjective Answers

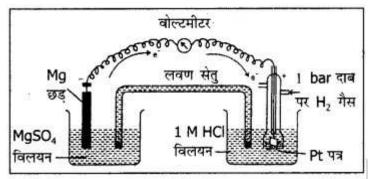
Chapter 3 वैद्युतरसायन

प्रश्न एवं उनके उत्तर

प्रश्न 3.1

निकाय Mg²⁺ | Mg का मानक इलेक्ट्रोड विभव आप किस प्रकार ज्ञात करेंगे? उत्तर:

निकाय M^{2+} | Mg का मानक इलेक्ट्रोड विभव ज्ञात करने के लिए एक सेल स्थापित करते हैं, जिसमें एक इलेक्ट्रोड Mg | $MgSO_4$ (1M), एक मैग्नीशियम के तार को IM $MgSO_4$ विलयन में डुबोकर व्यवस्थित करते हैं तथा मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड Pt. H_2 (1 atm) | H^+ (1M) को दूसरे इलेक्ट्रोड की भाँति व्यवस्थित करते हैं (चित्र)।



सेल का वि॰ वा॰ बल मापते हैं तथा वोल्टमीटर में विक्षेप की दिशा को भी नोट करते हैं। विक्षेप की दिशा प्रदर्शित करती है कि इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह मैग्नीशियम इलेक्ट्रोड से हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड की ओर है अर्थात् मैग्नीशियम इलेक्ट्रोड पर आक्सीकरण तथा हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड पर अपचयन होता है। अतः सेल को निम्नवत् व्यक्त किया जा सकता है –

$$Mg \mid Mg^{2+}$$
 (1M) $\parallel H^{+}$ (1M) $\mid H_{2}$ (1 atm), Pt
$$E_{\frac{\dot{\Theta}}{\dot{H}el}}^{\Theta} = E_{H^{+}, \, 1/2H_{2}}^{\Theta} - E_{Mg^{2+}, \, Mg}^{\Theta}$$
 परन्तु
$$E_{H^{+}, \, 1/2\,H_{2}}^{\Theta} = 0$$
 अतः
$$E_{Mg^{2+}, \, Mg}^{\Theta} = -E_{(\frac{\dot{H}el}{\dot{H}el})}^{\Theta}$$

प्रश्न 3.2

क्या आप एक जिंक के पात्र में कॉपर सल्फेट का विलयन रख सकते हैं? उत्तर:

$$: E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\Theta} = -0.76 \text{ V}$$

 $E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\Theta} = 0.34 \text{ V}$

अब हम यह जाँच करेंगे कि निम्नलिखित अभिक्रिया होगी अथवा नहीं – Zn(s) + CuSO₄ (aq) → ZnSO₄ (aq) + Cu(s) सेल को इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है –



$$Zn | Zn^{2+} | | Cu^{2+} | Cu$$

$$E_{(\hat{H}eq)}^{\Theta} = E_{Cu^{2+}, Cu}^{\Theta} - E_{Zn^{2+}, Zn}^{\Theta}$$

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

$$= 1.1 \text{ V}$$

चूँकि E01 धनात्मक है; अतः अभिक्रिया होगी तथा हम जिंक के पात्र में कॉपर सल्फेट नहीं रख सकते हैं।

प्रश्न 3.3

मानक इलेक्ट्रोड विभव की तालिका का निरीक्षण कर तीन ऐसे पदार्थ बताइए जो अनुकूल परिस्थितियों में फेरस आयनों को आक्सीकृत कर सकते हैं।

उत्तर:

फेरस आयनों के आक्सीकरण का अर्थ है -

$$\text{Fe}^{2+} \to \text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-}, E_{(\text{sĭjaellantv})}^{\Theta} = -0.77 \text{ V}$$

केवल वे पदार्थ Fe²⁺ को Fe³⁺ में आक्सीकृत कर सकते हैं जो प्रबल आक्सीकरण हों तथा जिनका धनात्मक अपचायक विभव 0.77 V से अधिक हो जिससे सेल अभिक्रिया का वि॰वा॰ बल धनात्मक प्राप्त हो सके। यह स्थिति उन तत्वों पर लागू हो सकती है जो विद्युत-रासायनिक श्रेणी में Fe³⁺ | Fe²⁺ से नीचे स्थित हैं; उदाहरणार्थ – Br, CI तथा I.

प्रश्न 3.4

pH = 10 के विलयन के सम्पर्क वाले हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड के विभव का परिकलन कीजिए। उत्तर:

हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के लिए,

$$H^+ + e^- \rightarrow 12 H_2$$

अब नर्नस्ट समीकरण के अनुसार,

$$E_{H^{+}, \frac{1}{2}H_{2}} \to E_{H^{+}, \frac{1}{2}H_{2}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[H^{+}]}$$

$$= 0 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{10^{-10}}$$

$$= -0.0591 \times -10 = \mathbf{0.591} V$$

प्रश्न 3.5

एक सेल के emf का परिकलन कीजिए, जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है। दिया गया है:

$$E_{(\stackrel{\leftrightarrow}{\mathrm{He}})}^{\Theta} = 1.05V$$

$$Ni(s) + 2Ag^+ (0.002M) \longrightarrow Ni^2 +$$

$$(0.160M) + 2Ag(s)$$

गणना:

सेल अभिक्रिया:

Ni(s) + 2Ag⁺ (0.02 M)
$$\rightarrow$$
Ni²⁺ (0.160 M) + 2Ag(s) के लिए नस्ट समीकरण से $-E_{(\hat{H}\hat{e}\hat{e})} = E_{(\hat{H}\hat{e}\hat{e})}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^{+}]^{2}}$

$$= 1.05 V - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.160}{(0.002)^{2}}$$

$$= 1.05 V - \frac{0.0591}{2} \log (4 \times 10^{4})$$

$$= 1.05 V - 0.0285 (\log 4 + 4 \log 10)$$

$$= 1.05 V - 0.0285 \times 4.604 V$$

$$= 0.91 V$$

प्रश्न 3.6

एक सैल जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है,

 $2Fe^{+3}$ (aq) + $2I^-$ (aq) → $2Fe^{2+}$ (aq) + I_2 (s) का 298 K ताप पर E^0 (cell) = 0.236 V है। सैल अभिक्रिया की मानक गिब्ज ऊर्जा एवं साम्य स्थिरांक का परिकलन कीजिए। हल:

$$2 {\rm Fe}^{+3} + 2 {\rm e}^{-} \longrightarrow 2 {\rm Fe}^{+2}$$
तथा $2 {\rm I}^{-} \longrightarrow {\rm I}_{2} + 2 {\rm e}^{-}$
 \therefore दी हुई सैल के लिए, $n=2$
 $\therefore \Delta r G^{\Theta} = -n E F^{\Theta}$ (सेल)
 $= -2 \times 96500 \times 0.236 \, J$
 $= -45.55 \, {\rm KJ \, mol}^{-1}$

हम जानते हैं कि

$$\Delta rG^{\Theta} = -2.303 RT \log K_C$$

$$K_C = \frac{-\Delta G^{\Theta}}{2.303 RT}$$

$$= \frac{-4555 \text{ KJ mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ KJK}^{-1} \text{mol}^{-1}} \times 298K$$

$$= 7.983$$

$$= 7.983$$

$$= 9.616 \times 10^7$$

प्रश्न 3.7

किसी विलयन की चालकता तनुता के साथ क्यों घटती है?

उत्तर:

विलयन के एकांक आयतन में उपस्थित आयनों की संख्या को चालकता कहते हैं। विलयन की तनुता के साथ प्रति एकांक आयतन आयनों की संख्या घटती है जिससे चालकता भी घटती है।

प्रश्न 3.8

जल की Λ∘m ज्ञात करने का एक तरीका बताइए।

उत्तर:

अनन्त तनुता पर NaOH, HCl तथा NaCl मोलर चालकताएँ ज्ञात होने पर अनन्त तनुता पर जल की A°m ज्ञात की जा सकती है।

$$\Lambda$$
°m H₂O \longrightarrow Λ °m NaOH + Λ °mHCl \longrightarrow Λ °mNaCl

प्रश्न 3.9

0.025 mol L⁻¹ मेथेनोइक अम्ल की चालकता 46.1 S cm² mol⁻¹ हैं। इसकी वियोजन मात्रा एवं वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए। दिया गया है कि –

$$\lambda_{(H^+)}^0 = 349.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ Vai } \lambda_{(HCOO^-)}^0 = 54.6 \text{ S}$$

हल:

प्रारम्भिक सान्द्रता $c \mod L^{-1} = 0 = 0$ साम्य पर प्रारम्भिक सान्द्रता $c (1-\alpha) = c \alpha = c \alpha$

$$K_{\alpha} = \frac{c \alpha \cdot c \alpha}{c (1 - \alpha)} = \frac{c \alpha^{2}}{1 - \alpha}$$

$$= \frac{0.025 \times (0.114)^{2}}{1 - 0.114}$$

$$= 3.67 \times 10^{-4}$$

प्रश्न 3.10

यदि एक धात्विक तार में 0.5 ऐम्पियर की धारा 2 घंटों के लिए प्रवाहित होती है तो तार में से कितने इलेक्ट्रॉन प्रवाहित होंगे?

हल:

= (0.5 ऐम्पियर) × (2 × 60 × 60s)

= 3600 C

996500C का प्रवाह 1 मोल इलेक्ट्रॉन अर्थात् 6.02 × 10²³ इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह के तुल्य होता है।

: 3600 C के तुल्य इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह

6.02×102396500 × 3600

 $= 2.246 \times 10^{22}$ इलेक्ट्रॉन

प्रश्न 3.11

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

उत्तर:

Na, Ca, Mg तथा Al.

प्रश्न 3.12

निम्नलिखित अभिक्रिया में Cr2O2-7 आयनों के एक मोल के अपचयन के लिए कूलॉम में विद्युत की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी?

 $Cr2O2-7 + 14H^{+} + 6e^{-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_{2}O$

उत्तर:

दी हुई अभिक्रिया से,

Cr2O2-7 आयनों के एक मोल को 6 इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है।

 $: F = 6 \times 96500 C$

= 579000 C

अत: Cr³⁺ में अपचयन के लिए आवश्यक विद्युत

= 579000C

प्रश्न 3.13

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

उत्तर:

चार्जिंग के दौरान सैल वैद्युत अपघटनी सेल की भाँति कार्य करती है। रिचार्जिंग के दौरान निम्न अभिक्रियायें होती हैं – कैथोड पर:

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

ऐनोड पर:

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

परिणामी अभिक्रिया:

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



प्रश्न 3.14

हाइड्रोजन को छोड़कर ईंधन सेलों में प्रयुक्त किए जा सकने वाले दो अन्य पदार्थ सुझाइए।

उत्तर:

मेथेन (CH₄), मेथेनॉल (CH₃OH)।

प्रश्न 3.15

समझाइए कि कैसे लोहे पर जंग लगने का कारण एक विद्युत रासायनिक सेल बनना माना जाता है। उत्तर:

लोहे की सतह पर उपस्थित जल की परत वायु के अम्लीय ऑक्साइडों, जैसे : CO₂, SO₂ आदि को घोलकर अम्ल बना लेती है जो वियोजित होकर H⁺ आयन देते हैं:

H₂O + CO₂ → H₂CO₃ ⇄ 2H⁺ + CO₃²⁻ आयनों की उपस्थिति में, लोहा कुछ स्थलों पर से इलेक्ट्रॉन खोना प्रारम्भ कर देता है तथा फेरस आयन बना लेता है। अतः ये स्थल ऐनोड का कार्य करते हैं –

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

इस प्रकार धातु से उत्सर्जित इलेक्ट्रॉन अन्य स्थलों पर पहुँच जाते हैं। जहाँ H⁺ आयन तथा घुली हुई ऑक्सीजन इन इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण कर लेती है तथा अपचयन अभिक्रिया हो जाती है। अतः ये स्थल कैथोड की भाँति कार्य करते हैं

O₂(g) + 4H⁺ (aq) 4e⁻ → 2H₂O (l) सम्पूर्ण अभिक्रिया इस प्रकार दी जाती है –

 $2Fe_{(s)} = O_2(g) + 4H^+ (aq) \rightarrow 3Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$

इस प्रकार लोहें की सतह पर विद्युत रासायनिक सेल बन जाता है। फेरस आयन पुनः वायुमण्डलीय ऑक्सीजन द्वारा ऑक्सीकृत होकर फेरिक आयनों में परिवर्तित हो जाते हैं जो जल अणुओं से संयुक्त होकर जलीय फेरिक ऑक्साइड Fe₂O₃. xH₂O बनाते हैं। यह जंग कहलाता है।

Bihar Board Class 12 Chemistry वैद्युतरसायन Additional Important Questions and Answers

अभ्यास के प्रश्न एवं उनके उत्तर

प्रश्न 3.1

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

उत्तर:

Mg, Al, Zn, Fe, Cu

प्रश्न 3.2

नीचे दिए गए मानक इलेक्ट्रोड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढ़ती हुई अपचायक क्षमता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

 $K^{+}|K = -2.93V$, $Ag^{+}|Ag = 0.80V$,

 $Hg^{2+} \mid Hg = 0.79V$



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

उत्तर:

ऑक्सीकरण विभव उच्च होने से यह तात्पर्य है कि उस धातु का सरलता से ऑक्सीकरण हो जाएगा अर्थात उसकी अपचायक क्षमता अधिक होगी। अत: धातुओं की अपचायक क्षमता का बढ़ता क्रम निम्नलिखित है –

प्रश्न 3.3

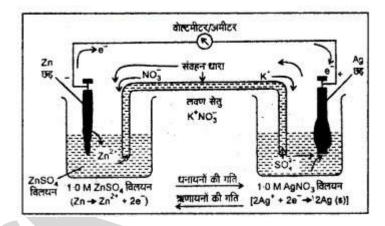
उस गैल्वेनी सेल को दर्शाइए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है -Zn(s) + 2Ag⁺ (aq) → zn²⁺ (aq) + 2Ag(s) अब बताइए -

- 1. कौन-सा इलेक्ट्रॉड ऋणात्मक अवेशित है।
- 2. सेल में विद्युत-धारा के वाहक कौन से हैं।
- 3. प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रिया क्या

उत्तर:

सेल को निम्नांकित चित्र के अनुसार व्यवस्थित करते हैं। सेल को निम्नलिखित प्रकार दर्शाया जाएगा -

- 1. ऐनोड (जिंक इलेक्ट्रोड) ऋणावेशित होगा।
- 2. सेल में विद्युत धारा के वाहक इलेक्ट्रॉन हैं।
- 3. इलेक्ट्रोडों पर होने वाली अभिक्रियाएँ निम्नलिखित हैं -



प्रश्न 3.4

निम्नलिखित अभिक्रियाओं वाले गैल्वेनी सेल का मानक सेल-विभव परिकलित कीजिए।

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

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

उपरोक्त अभिक्रियाओं के लिए $\Delta rG\Theta$ एवं साम्य स्थिरांकों की भी गणना कीजिए। गणना –

ः
$$E_{\text{Cr}^{3+},\text{Cr}}^{\Theta} = -0.74 \text{ V}, \quad E_{\text{Cd}^{3+},\text{Cd}}^{\Theta} = -0.40 \text{ V}$$
 $E_{\text{Ar}^{+},\text{Ag}}^{\Theta} = 0.80 \text{ V}, \quad E_{\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+}}^{\Theta} = 0.77 \text{ V}$
(i) $E_{(\hat{H}\hat{e}\hat{e})}^{\Theta} = E_{(\hat{\Phi}\hat{e}\hat{e}\hat{e})}^{\Theta} - E_{(\hat{V}\hat{e}\hat{e}\hat{e})}^{\Theta}$
 $= -0.40 \text{ V} - (-0.74 \text{ V})$

$$= -0.40 V - (-0.74 V)$$

$$= + 0.34 V$$

$$\Delta_r G^{\Theta} = - nFE^{\Theta}_{(\hat{H}\vec{m})}$$

$$= -6 \text{mol} \times 96500 \text{ C mol}^{-1}$$

$$= -196860 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -196.86 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^{\Theta} = 2.303 \text{ RT log } K_c$$

$$K_c = Antilog 34.5014$$

$$= 3.173 \times 10^4$$

2.

$$E_{(\hat{H}\hat{e}\hat{e})}^{\Theta} = +0.80 V - 0.77 V = +0.03 V.$$

$$\Delta_r G^{\Theta} = -nFE_{(\hat{H}\hat{e}\hat{e})}^{\Theta}$$
= - (1mol) × (96500 C mol⁻¹)
× (0.03 V)

$$= -2985 \text{ CV mol}^{-1\text{mol}-1}$$

$$= -2895 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -2895 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^{\scriptscriptstyle \Theta}$$
 = $-$ 2.303 RT log K_c

$$= -2895 = -2.303 \times 8.314 \times 298 \times \log K_c$$

$$log K_c = 0.50704$$

$$K_c = Antilog (0.5074)$$

$$= 3.22$$

प्रश्न 3.5

निम्नलिखित सेलों की 298K पर नेर्नस्ट समीकरण एवं emf लिखिए।

- 1. $Mg(s) | Mg^{2+} (0.001 M) | Cu^{2+} (0.0001 M) | Cu(s)$
- 2. $Fe(s) | Fe^{2+} (0.001 \text{ M}) | | H^{+} (1 \text{ M}) | H_{2} (g)(1 \text{ bar}) | Pt(s)$
- 3. $Sn(s) | Sn^{2+} (0.050 \text{ M}) | H^+ (0.020 \text{ M}) | H_2(g) (1 \text{ bar}) | Pt(s)$
- 4. $Pt(s) | Br_2(1) | Br^-(0.010 M) | H^2 + (0.030 M) | H_2(g) (1 bar) | Pt (s)$

हल:

1. सेल अभिक्रिया:

Mg +
$$Cu^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Cu (n = 2)$$

नेन्स्ट समीकरण:

$$E_{(\stackrel{\circ}{\text{He}})} = E_{(\stackrel{\circ}{\text{He}})}^{\Theta} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Mg^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$[E_{Mg^{2+}|Mg}^{\Theta}] = -2.37 \text{ V}, E_{Cu^{2+}/Cu}^{\Theta}] = +0.34 \text{ V}$$

$$\therefore E_{(\stackrel{\circ}{\text{He}})} = 0.34 - (-2.37) - \frac{0.0591}{2} \log \frac{10^{-3}}{10^{-4}}$$

$$= 2.71 - 0.02955 = 2.68 \text{ V}$$

2. सेल अभिक्रिया:

$$Fe + 2H^{+} \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 \quad (n=2)$$

नेर्न्स्ट समीकरण :

$$E_{(\hat{H}\hat{e}\hat{e})} = E_{(\hat{H}\hat{e}\hat{e})}^{\Theta} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^{+}]^{2}}$$

$$(E_{\text{Fe}^{2+}|\hat{F}\hat{e}}^{\Theta} = -0.44 \text{ V})$$

$$E_{(\hat{H}\hat{e}\hat{e})} = 0 - (-0.44) - \frac{0.0591}{2} \log \frac{10^{-3}}{(1)^2}$$
$$= 0.44 - \frac{0.0591}{2} \times (-3)$$
$$= 0.44 + 0.0887 = 0.528 \text{ V}$$

3. सेल अभिक्रिया:

$$\operatorname{Sn} + 2\operatorname{H}^+ \longrightarrow \operatorname{Sn}^{2+} + \operatorname{H}_2 \quad (n=2)$$

नेर्नस्ट समीकरण :

$$E_{(\hat{H}\hat{e}\hat{e})} = E_{(\hat{H}\hat{e}\hat{e})}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{H}^{+}]^{2}}$$

$$\therefore E_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^{\Theta} = -1.14 \text{ V}$$

$$= 0 - (-0.14) - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.05}{(0.02)^{2}}$$

$$= 0.14 - \frac{0.0591}{2} \log 125$$

$$= 0.14 - \frac{0.0591}{2} (2.0969)$$

$$= 0.078 \text{ V}$$

4. सेल अभिक्रिया:

$$2Br^- + 2H^+ \rightarrow Br_2 + H_2$$

नेस्ट समीकरण:

$$\begin{split} E_{(\grave{\text{He}})} &= E_{(\grave{\text{He}})}^{\Theta} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Br}^-]^2 [\text{H}^+]^2} \\ &= E_{1\over 2}^{\Theta} B r_2 |Br^- = +1.08V \\ &\therefore E_{(\grave{\text{He}})} = [0-(1.08)] - \frac{0.0591}{2} \log \\ &= -1.08 - \frac{0.0591}{2} \log (1.111 \times 10^7) \\ &= -1.08 - \frac{0.0591}{2} (7.0457) \\ &= 1.08 - 0.208 = -1.288 \text{ V} \end{split}$$

इस प्रकार ऑक्सीकरण हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड पर आक्सीकरण पर तथा अपचयन Br_2 इलेक्ट्रोड होगा। $\mathsf{E}_{(\hat{\mathsf{H}}\mathsf{e}\mathsf{n})} = 1.2887$

प्रश्न 3.6

घड़ियों एवं अन्य युक्तियों में अत्यधिक उपयोग में आने वाली बटन सेलों में निम्नलिखित अभिक्रिया होती है – $Zn(s)+Ag_2O(s)+H_2O(l)\to Zn^{2+}$ (aq) + $2Ag(s)+2OH^-$ (aq) अभिक्रिया के लिए Δ_rG^θ एवं E^θ ज्ञात कीजिए।

हल:

Zn ऑक्सीकृत तथा Ag_2O अपचियत होता है। $(Ag^+$ आयन, Ag में परिवर्तित होते हैं)

$$E_{(\hat{H}\hat{e}\hat{e})}^{\Theta} = E_{Ag_2O/Ag}^{\Theta}$$
 (अपचयन)
$$+ E_{Zn/Zn^{2+}}^{\Theta}$$
 (ऑक्सीकरण)
$$= 0.344 + 0.76$$

$$= 1.104$$
 तथा $\Delta G^{\Theta} = -nFE_{(\hat{e}\hat{e}\hat{e}\hat{e})}$
$$= -2 \times 96500 \times 1.104 \text{ J}$$

$$= -2,13 \times 10^5 \text{ J}$$

प्रश्न 3.7

किसी विद्युतअपघट्य के विलयन की चालकता एवं मोलर चालकता की परिभाषा दीजिए। सान्द्रता के साथ इनके परिवर्तन की विवेचना कीजिए।

उत्तर:

विद्युतअपघट्य के विलयन की चालकता : यह प्रतिरोध R का व्युत्क्रम होता है तथा उस सरलता के रूप में परिभाषित



किया जा सकता है जिससे धारा किसी चालक में प्रवाहित होती है।

$$c = 1R = A\rho I (::R = \rho AI)$$

k = Al

यह k विशिष्ट चालकत्व है।

चालकता का SI मात्रक सीमेन्ज है जिसे प्रतीक 'S' से निरूपित किया जाता है तथा यह ohm⁻¹ या Ω⁻¹ के तुल्य होता है।

मोलर चालकता (Molar conductivity):

वह चालकता जो 1 मोल विद्युतअपघट्य को विलयन में घोलने पर समस्त आयनों द्वारा दर्शाई जाती है, मोलर चालकता कहलाती है, इसे Λm (लैम्ब्डा) से व्यक्त किया जाता है। यदि विद्युत अपघट्य विलयन के V cm³ में विद्युतअपघट्य के 1 मोल हों, तब

$$A_m = K \times V$$

$$=\frac{\kappa \times 1000}{\text{Hi} \text{err}} = \frac{\kappa \times 1000}{M}$$

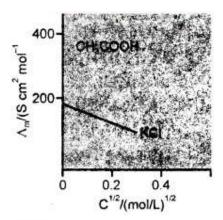
इसकी इकाई ohm $^{-1}$ cm 2 mol $^{-1}$ या δ cm 2 mol $^{-1}$ है।

सान्द्रता के साथ चालकता तथा मोलर चालकता में परिवर्तन -

विद्युतअपघट्य की सान्द्रता में परिवर्तन के साथ-साथ चालकता एवं मोलर चालकता दोनों में परिवर्तन होता है। दुर्बल एवं प्रबल दोनों प्रकार के विद्युतअपघट्यों की सान्द्रता घटाने पर चालकता सदैव घटती है। इसकी इस तथ्य से व्याख्या की जा सकती है कि तनुकरण करने पर प्रति इकाई आयतन में विद्युतधारा ले जाने वाले आयनों की संख्या घट जाती है।

किसी भी सान्द्रता पर विलयन की चालकता उस विलयन के इकाई आयतन का चालकत्व होता है, जिसे परस्पर इकाई दूरी पर स्थित एवं इकाई अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल वाले दो प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के मध्य रखा गया हो। यह निम्नलिखित समीकरण से स्पष्ट है –

G = kAl = k (A एवं l दोनों ही उपयुक्त इकाइयों m या cm में हैं) किसी दी गई सान्द्रता पर एक विलयन की मोलर चालकता उस विलयन के V आयतन का चालकत्व है, जिसमें विद्युतअपघट्य का एक मोल घुला हो तथा जो एक-दूसरे से इकाई दूरी पर स्थित, A अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल वाले दो इलेक्ट्रोडों के मध्य रखा गया हो। अतः Δm = kAl



चित्र – जलीय विलयन में ऐसीटिक अम्ल (दुर्बल विद्युत अपघट्य) एवं पोटैशियम क्लोराइड (प्रबल विद्युतअपघट्य) के लिए मोलर चालकता के विपरीत $c^{1/2}$ का आलेख

चूँकि I = 1 तथा A = V (आयतन, जिसमें विद्युतअपघट्य का. एक मोल घुला है।)

 $\Lambda m = KV$

सान्द्रता घटने के साथ मोलर चालकता बढ़ती है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि वह कुल आयतन (V) भी बढ़ जाता है जिसमें एक मोल विद्युतअपघट्य उपस्थित होता है। यह पाया गया है कि विलयन के तनुकरण पर आयतन में वृद्धि K में होने वाली कमी की तुलना में कहीं अधिक होती है।

प्रबल विद्युतअपघट्य – प्रबल विद्युतअपघट्यों के लिए, Am का मान तनुता के साथ धीरे-धीरे बढ़ता है एवं इसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा निरूपित किया जा सकता है -

 $\Lambda m = \Lambda 0 m - A c^{1/2}$

यह देखा जा सकता है कि यदि Λ m को $c^{1/2}$ के विपरीत आरेखित किया जाए (चित्र) तो हमें, एक सीधी रेखा प्राप्त होती है जिसका अंत: खंड Λ0m एवं ढाल - 'A' के बराबर है।

दिए गए विलायक एवं ताप पर स्थिरांक 'A' का मान विद्युतअपघट्य के प्रकार, अर्थात् विलयन में विद्युतअपघट्य के वियोजन से उत्पन्न धनायन एवं ऋणायन के आवेशों पर निर्भर करता है। अतः, NaCl, CaCl₂, MgSO₄ क्रमश: 1-1, 2-1 एवं 2-2 विद्युतअपघट्य के रूप में जाने जाते हैं। एक प्रकार के सभी विद्युतअपघट्यों के लिए 'A' का मान समान होता है।

प्रश्न 3.8

298K पर 0.20M KCI विलयन की चालकता 0.0248 S cm⁻¹ है। इसकी मोलर चालकता का परिकलन कीजिए।

हल:

प्रश्नानुसार, मोलरता 0.20 M, चालकता (K) = 0.0248 S cm⁻¹

ः मोलरता चालकता (Am) =
$$\frac{K \times 100}{\text{मोलरता}}$$

= $\frac{0.0248 \text{ S cm}^{-1} \times 1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}}{0.20 \text{ mol L}^{-1}}$
= 124 S cm² mol⁻¹

प्रश्न 3.9

298 K पर एक चालकता सेल जिसमें 0.001 M KCI विलयन है, का प्रतिरोध 1500 Ω है। यदि 0.001 M KCI विलयन की चालकता 298K पर 0.146 × 10⁻³ s cm⁻¹ हो तो सेल स्थिरांक क्या है?

हल:

हम जानते हैं कि सेल स्थिरांक = चालकता × प्रतिरोध

- = $(0.146 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}) \times (1500 \Omega)$
- $= 0.219 \text{ cm}^{-1}$

प्रश्न 3.10

298 K पर सोडियम क्लोराइड की विभिन्न सान्द्रताओं पर चालकता का मापन किया गया जिसके आँकड़े निम्नलिखित हैंसान्द्रता –

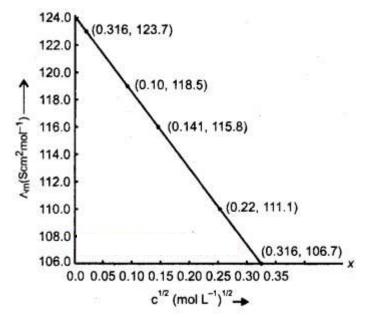
सान्द्रता/M :	0.001	0.010	0.020	0.050	0.100
$10^2 \times k/S m^{-1}:$	1.237	11.85	23.15	55.53	106.74

सभी सान्द्रताओं के लिए Λm का परिकलन कीजिए एवं Λm तथा $c^{1/2}$ के मध्य एक आलेख खींचिए। $\Lambda 0m$ का मान ज्ञात कीजिए।

हल:

सभी सान्द्रताओं के लिए Am का परिकलन आगे तालिका में दिखाया गया है -

सान्द्रता (M)	k (S m ⁻¹)	k (S m ⁻¹)	$\Lambda_m = \frac{1000 \times k}{\text{Hieran}}$ (S cm ² mol ⁻¹)	c ^{1/2} (mol L ⁻¹) ^{1/2}
·001 = 10 ⁻³	135.50		$\frac{1000 \times 1.237}{\times 10^{-4}} = 123.7$	0.0316
·010 = 10 ⁻²	11.85 × 10 ⁻²	11.85 × 10 ⁻⁴	$\frac{1000 \times 11.85}{\times 10^{-4}} = 118.5$	0.100
$0.020 = 2 \times 10^{-2}$	23.15 × 10 ⁻²	23.15 × 10 ⁻⁴	$\frac{1000 \times 23.15}{\frac{\times 10^{-4}}{2 \times 10^{-2}}} = 115.8$	0.141
$0.050 = 5 \times 10^{-2}$	55.53 × 10 ⁻²	55.53 × 10 ⁻⁴	$\frac{1000 \times 55.53}{\times 10^{-4}} = 111.1$ 5×10^{-2}	0.224
0·100 = 10 ⁻¹	106.74 × 10 ⁻²	106.74 × 10 ⁻⁴	$\frac{1000 \times 106.74 \times 10^{-4}}{10^{-1}}$ = 106.7	0.316



 $= 124.0 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$

प्रश्न 3.11

0.00241 M ऐसीटिक अम्ल की चालकता 7.896 × 10⁻⁵ S cm⁻¹ है। इसकी मोलर चालकता को परिकलित कीजिए। यदि ऐसीटिक अम्ल के लिए Λ0m का मान 390.5 S cm² mol⁻¹ हो तो इसका वियोजन स्थिरांक क्या है?

हल:

मोलर चालकता
$$\Lambda_m^c = \frac{\kappa \times 1000}{\text{मोलरता}}$$

$$= \frac{(7 \cdot 896 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}) \times 1000 \text{ cm}^3 \text{L}^{-1}}{0 \cdot 00241 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$= 32 \cdot 76 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m^c}{\Lambda_m^c}$$

$$= \frac{32 \cdot 76}{390 \cdot 5} = 8 \cdot 4 \times 10^{-2}$$

वियोजन स्थिरांक

$$K_{\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0.00241 \times (8.4 \times 10^{-2})^2}{1-0.084}$$
$$= 1.86 \times 10^{-5}$$

प्रश्न 3.12

निम्नलिखित के अपचयन के लिए कितने आवेश की आवश्यकता होगी?

- 1. 1 मोल Al³⁺ को Al में
- 2. 1 मोल Cu²⁺ को Cu में
- 3. 1 मोल MnO₄ को Mn²⁺ में

हल:

1. इलेक्ट्रोड अभिक्रिया निम्न प्रकार से दी जा – सकती है

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$$

अतः 1mol Al^{3+} को Al में अपचयन के लिए आवश्यक आवेश की मात्रा = 3 फैराड,

- $= 3 \times 96500C$
- = 289500C
- 2. इलेक्ट्रोड अभिक्रिया इस प्रकार से दी जा सकती है -

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

अतः $1 \text{ mol } Cu^{2+}$ को Cu में के अपचयन के लिए आवश्यक आवेश की मात्रा = 2 फैराडे

- $= 2 \times 96500 C$
- = 193000C
- 3. इलेक्ट्रोड अभिक्रिया इस प्रकार से दी जा सकती है -

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

$$Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$$

अतः 1 mol MnO₄ के अपचयन के लिए आवश्यक आवेश की मात्रा = 5 F

- $= 5 \times 96500 C$
- =482500C

प्रश्न 3.13

निम्नलिखित को प्राप्त करने के लिए कितने फैराडे विद्युत की आवश्यकता होगी?

- 1. गलित CaCl₂ से 20.0 g Ca
- 2. गलित Al₂O₃ से 40.0 g Al

हल:

1.
$$Ca^{2+} + 2^{-} \rightarrow Ca$$

चूँकि 1 mol Ca अर्थात् 40 g Ca को विद्युत की आवश्यकता है = 2F

- ∴ 20g Ca को विद्युत की आवश्यकता होगी = 1F
- 2. $Al^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Al$

चूँकि 1 mol Al अर्थात् 27 g Al की विद्युत की आवश्यकता है% 3F

- : 40 g Al को विद्युत की आवश्यकता होगी = 327 × 40
- = 4.44 F

प्रश्न 3.14

निम्नलिखित को ऑक्सीकृत करने के लिए कितने कूलॉम विद्युत आवश्यक है?

1. 1 मोल H₂O को O₂ में।

2. 1 मोल FeO को Fe₂O₃ में।

गणना:

1. 1 mol H₂O₂ के लिए इलेक्ट्रोड अभिक्रिया इस प्रकार दी जाती है -

$$H_2O \to H_2 + 12O_2$$

∴ आवश्यक विद्युत की मात्रा = 2 फैराडे

$$= 2 \times 96500C$$

- = 193000C
- 2. 1 मोल Feo के लिए इलेक्ट्रोड अभिक्रिया इस प्रकार से दी जाती है -

$$FeO \rightarrow 12Fe_2O_3$$

अब
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$

अतः अभीष्ट विद्युत की मात्रा = 1 फैराडे

= 96500C

प्रश्न 3.15

Ni(NO₃)₂ के एक विलयन का प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के बीच 5 ऐम्पियर की धारा प्रवाहित करते हुए 20 मिनट तक विद्युत-अपघटन किया गया। Ni की कितनी मात्रा कैथोड पर निक्षेपित होगी?

हल:

प्रवाहित की गई विद्युत की मात्रा

$$= (5 \text{ A}) \times (20 \times 60 \text{ s})$$

= 6000 C

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$$

अब चूँकि 2F अर्थात् 2 × 96500C, Ni निक्षेपित करता है = 1 mol

$$= 58.7g$$

: 6000 C, Ni निक्षेपित करेगा

$$= 58.72 \times 96500 \times 6000 = 1.825 g$$

प्रश्न 3.16

ZnSO₄, AgNO₃, एवं CuSO₄ विलयन वाले तीन विद्युत-अपघटनी सेलों A, B, C को श्रेणीबद्ध किया गया एवं 1.5 ऐम्पियर की विद्युत धारा, सेल B के कैथोड पर 1.45 g सिल्वर निक्षेपित होने तक लगातार प्रवाहित की गई। विद्युत धारा कितने समय तक प्रवाहित हुई? निक्षेपित कॉपर एवं जिंक का द्रव्यमान क्या होगा?

हल:

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

108g Ag निक्षेपित होता है = 1F = 96500C

∴ 1.45 g Ag निक्षेपित होगा = 96500108 × 1.45

 $= 1295.6 \times C$

या t = QI = 1295.61.5

= 863.75

 $= 14 \min 24s$

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

अर्थात् 2 × 96500C, Cu निक्षेपित करता है = 63.5 g

अतः 1295.6C. Cu निक्षेपित करेगा = 63.5×1295.62×96500

= 0.4263g

इसी प्रकार, $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

निक्षेपित जिंक का द्रव्यमान = 65.4×1295.62×96,500

= 0.44g

प्रश्न 3.17

तालिका 3.1 (पाठ्य पुस्तक) में दिए गए मानक इलैक्ट्रोड विभवों की सहायता से अनुमान लगाइए कि क्या निम्नलिखित अभिकर्मकों के बीच अभिक्रिया संभव है?

- 1. Fe³⁺ (aq) और I⁻ (aq)
- 2. Ag+ (aq) और Cu(s)
- 3. Fe³⁺ (aq) और Br⁻ (aq)
- 4. Ag(s) और Fe³⁺ (aq)
- 5. Br₂ (aq) और Fe³⁺ (aq)

उत्तर:

$$E_{1/2 I_2, I^-}^{\circ} = 0.541 \text{ V}$$

$$E_{Cu^{2+},Cu}^{\circ} = +0.34 \text{ V}$$

$$E_{1/2 Br_2, Br_-}^{\circ} = +1.09 \text{ V}$$

$$E_{Ag^+, Ag}^{\circ} = +0.80 \,\text{V}$$

$$E_{Fe^{3+}}^{\circ} = +0.77 \text{ V}$$

सेल अभिक्रिया का वि॰ वा॰ बल धनात्मक होगा।

1.
$$Fe^{3+}$$
 (aq) + I^{-} (aq) $\rightarrow Fe^{2+}$ (aq) + $12I_2$

सेल को निम्न प्रकार से निरूपित कर सकते हैं -

Fe³⁺(aq) | Fe²⁺(aq) || I⁻(aq) | I₂(s)
∴
$$E_{(\stackrel{\circ}{He}\stackrel{\circ}{H})}^{\Theta} \cdot = E_{1/2 I_2, I^-}^{\Theta} - E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^{\Theta}$$

$$= 0.54 - 0.77V$$

$$= -0.23V$$

- अभिक्रिया का वि॰ वा॰ बल ऋणात्मक है
- : अभिक्रिया सम्भव नहीं है।

$$E_{(\hat{H}eq)}^{\circ} = E_{Ag^{+}, Ag}^{\circ} - E_{Cu^{2+}, Cu}^{\circ}$$

$$= 0.80V - 0.34V$$

- = 0.46V
- ः अभिक्रिया का वि० वा० बल धनात्मक है।
- ः अभिक्रिया सम्भव है।

$$E_{(Her)}^{\circ} = E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^{\circ} - E_{1/2 Br_2, Br_1}^{\circ}$$

$$= 0.77V - 1.09V$$

- = 0.32V
- ः अभिक्रिया का वि॰ वा॰बल ऋणात्मक है
- ः अभिक्रिया सम्भव नहीं है।

$$E_{(Hell)}^{\circ} = E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^{\circ} - E_{Ag^+, Ag}^{\circ}$$

$$= 0.77V - 0.80V$$

$$= -0.03V$$

- ः अभिक्रिया का वि॰ वा॰ बल ऋणात्मक है
- ः अभिक्रिया सम्भव नहीं है।

Fe³⁺ (aq) | Fe²⁺ (aq) || Br⁻ |
$$E_{(\stackrel{\circ}{Hel})}^{\circ} = E_{\stackrel{1}{2}Br_2, Br^-}^{\circ} - E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^{\circ}$$
= 1.09V - 0.77

= 0.32V

- ः अभिक्रिया का वि॰ वा॰ बल धनात्मक है
- ः अभिक्रिया सम्भव है।

प्रश्न 3.18

निम्नलिखित में से प्रत्येक के लिए विद्युतअपघटन से प्राप्त उत्पाद बताइए:

- 1. सिल्वर इलैक्ट्रोडों के साथ AgNO₃ का जलीय विलयन
- 2. प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के साथ AgNO3 का जलीय विलयन
- 3. प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के साथ H₂SO₄ का तनु विलयन
- 4. प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के साथ CuCl2 का जलीय विलयन

उत्तर:

1. सिल्वर इलैक्ट्रोडों के साथ AgNO₃ के जलीय विलयन का विद्युतअपघटन

$$AgNO_3(s) + aq \longrightarrow Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

 $H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$

कैथोड पर:

चूँकि Ag+ आयनों का डिस्चार्ज विभव H+ आयनों से कम होता है, अत: H+ आयनों का निक्षेपणन होकर Ag+ आयन Ag की भांति निक्षेपित होंगे।

ऐनोड पर: Ag \rightarrow Ag⁺ + e⁻ ऐनोड का Ag घुलकर विलयन में Ag+ आयन देगा।

2. प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के साथ AgNO3 के जलीय विलयन का विद्युतअपघटन कैथोड पर:

उपर्युक्त खण्ड (i) की भांति Ag+ आयदन Ag की तरह निक्षेपित होंगे।

ऐनोड पर:

$$OH^-(aq) \rightarrow OH + e^-$$

$$4OH \rightarrow 2H_2O(I) + O_2(g)$$

 NO^{-3} आयनों की तुलना में OH^{-} आयन डिस्चार्ज होंगे जो विघटित होकर O_2 देते हैं।

3. प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के साथ H₂SO₄ के तनु विलयन का विद्युत अपघटन

$$H_2SO_4 (aq) \rightarrow 2H^+ (aq) + SO^{2-}_4 (aq)$$

$$H_2O H^+ + OH^-$$

कैथोड पर:

$$H^+ + e^- \rightarrow H$$

$$H + H \rightarrow H_2(g)$$

ऐनोड पर:

$$OH^- \rightarrow OH^- + e^-$$

$$4OH \rightarrow 2H_2O(I) + O_2(g)$$

अतः कैथोड पर H2 तथा ऐनोड पर O2 मुक्त होगी।

4. प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ $Cucl_2$ के जलीय विलयन का विद्युतअपघटन

$$CuCl_2(s) + (aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

$$H_2O H^+ + OH^-$$

कैथोड पर:

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{2+} (aq) + 2Cl^{-} (aq)$$

$$H_2O H^+ + OH^-$$

ऐनोड पर:

अत: कैथोड पर Cu निक्षेपित होगा तथा ऐनोड पर Cl2 मुक्त होगी।

