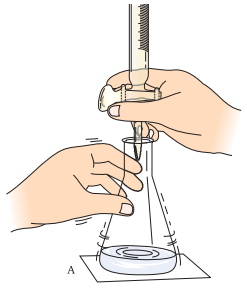
एकक- 6

# अनुमापनमितीय विश्लेषण (रेडॉक्स अभिक्रियाएं)



जलीय विलयनों में ऑक्सीकरण एवं अपचयन अभिक्रियाओं में एक स्पीशीज़ से दूसरी स्पीशीज़ को इलेक्ट्रॉनों का अन्तरण होता है। पदार्थ के ऑक्सीकरण में किसी स्पीशीज़ से इलेक्ट्रॉन/इलेक्ट्रॉनों का अन्तरण होता है और अपचयन में स्पीशीज़ द्वारा इलेक्ट्रॉन प्राप्त किए जाते हैं। ऑक्सीकरण एवं अपचयन अभिक्रियाएं एक साथ होती हैं। कोई अभिक्रिया जिसमें ऑक्सीकरण और अपचयन अभिक्रियाएं एक साथ हों; रेडॉक्स अभिक्रिया कहलाती है। वे अनुमापन जिनमें रेडॉक्स अभिक्रियाएं सम्मिलित हों, रेडॉक्स अनुमापन कहलाते हैं। आप जानते हैं कि अम्ल-क्षार अनुमापन में pH परिवर्तन के प्रति संवेदनशील सूचक प्रयोग किए जाते हैं। इसी प्रकार से रेडॉक्स अनुमापन में निकाय के ऑक्सीकरण विभव में परिवर्तन होता है। रेडॉक्स अभिक्रियाओं में प्रयुक्त होने वाले सूचक ऑक्सीकरण विभव में परिवर्तन के प्रति संवेदनशील होते हैं। आदर्श ऑक्सीकरण-अपचयन सूचकों के ऑक्सीकरण विभव का मान अनुमापित किए जाने वाले विलयन में घुले पदार्थ एवं अनुमापक विलयन में घुले पदार्थ के ऑक्सीकरण विभव के मान के मध्य होता है तथा ये आसानी से पहचाने जा सकने वाले तीव्र रंग परिवर्तन दिखलाते हैं।

## प्रयोग 6.1

### उद्देश्य

ऑक्सैलिक अम्ल के मानक विलयन द्वारा अनुमापन से $KMnO_4$ विलयन की सांद्रता/मोलरता ज्ञात करना।

### सिद्धांत

वर्तमान प्रयोग में, पोटैशियम परमैंगनेट एक शक्तिशाली ऑक्सीकरण कर्मक का कार्य करता है। यद्यपि $KMnO_4$ क्षारकीय माध्यम में भी आक्सीकरण कर्मक का कार्य करता है; फिर भी मात्रात्मक विश्लेषण के लिए अधिकतर अम्लीय माध्यम प्रयुक्त किया जाता है। अम्लीय माध्यम में $KMnO_4$ की ऑक्सीकरण क्रिया निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित की जा सकती है-

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

अनुमापन में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल प्रयुक्त किया जाता है। नाइट्रिक अम्ल प्रयुक्त नहीं किया जाता क्योंकि यह स्वयं एक ऑक्सीकरण कर्मक है और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को इसलिए प्रयोग में नहीं लाया जाता क्योंकि यह $KMnO_4$ के साथ अभिक्रिया करके निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार क्लोरीन बनाता है जो कि जलीय माध्यम में एक ऑक्सीकरण कर्मक है।

$$2KMnO_4 + 16\ HCl \longrightarrow 2KCl + 2\ MnCl_2 + 5Cl_2 + 8\ H_2O$$

© NCERT not to be republished

ऑक्सैलिक अम्ल अपचयन कर्मक के समान कार्य करता है अत: अम्लीय माध्यम में इसे पोटैशियम परमैंगनेट के प्रति निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार अनुमापित किया जा सकता है।

## ऑक्सैलिक अम्ल की अभिक्रियाएं

**( क ) आण्विक समीकरण**

*अपचयन अर्ध अभिक्रिया* – $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5\,[O]$

*ऑक्सीकरण अर्ध अभिक्रिया* – $H_2C_2O_4 + [O] \xrightarrow{60\,^\circ C} 2CO_2 + H_2O] \times 5$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2C_2O_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10\,CO_2$$

**( ख ) आयनिक समीकरण**

*अपचयन अर्ध अभिक्रिया* – $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O]\ \ 2$

*ऑक्सीकरण अर्ध अभिक्रिया* – $C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2CO_2 + 2e^-]\ \ 5$

$$2\,MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

इन अभिक्रियाओं में $MnO_4^-$ आयन $Mn^{2+}$ आयन में अपचित होता है और $C_2O_4^{2-}$ आयन $CO_2$ में आक्सीकृत होता है। इस परिवर्तन में कार्बन की ऑक्सीकरण संख्या +3 से +4 में परिवर्तित होती है।

इन अभिक्रियाओं में पोटैशियम परमैंगनेट स्वयं सूचक के समान कार्य करता है। प्रारंभ में ऑक्सैलिक अम्ल के द्वारा अपचयन होने के कारण पोटैशियम परमैंगनेट का रंग विलुप्त हो जाता है। जब अंत्य बिंदु पर ऑक्सैलेट आयन पूर्णत: समाप्त हो जाते हैं तो पोटैशियम परमैंगनेट के विलयन की डाली गई बहुत थोड़ी सी मात्रा आधिक्य में हो जाने के कारण हल्का गुलाबी रंग उत्पन्न होता है। इसके अतिरिक्त, ऑक्सैलिक अम्ल और पोटैशियम परमैंगनेट की अनुमापनमिती में ऑक्सैलिक अम्ल को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ 50–60°C तक गरम करना आवश्यक होता है क्योंकि अभिक्रिया अधिक ताप पर होती है। अनुमापन में सर्वप्रथम मैंगनस सल्फेट बनता है जो $KMnO_4$ के ऑक्सैलिक अम्ल द्वारा अपचयन में उत्प्रेरक का कार्य करता है। इसलिए, प्रारंभ में अभिक्रिया का वेग धीमा होता है और जैसे-जैसे अभिक्रिया अग्रसारित होती है, अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है।

© NCERT not to be republished

## आवश्यक सामग्री

- मापक फ्लास्क (250 mL) – एक
- ब्यूरेट (50 mL) – एक
- ब्यूरेट स्टैंड – एक
- पिपेट – एक
- शंक्वाकार फ्लास्क – एक
- फनल – एक
- तोलने की बोतल – एक
- ग्लेज़ टाइल (सफेद) – एक
- बर्नर – एक
- तार की जाली – एक
- रासायनिक तुला – एक

- ऑक्सैलिक अम्ल – आवश्यकतानुसार
- पोटैशियम परमैंगनेट विलयन – आवश्यकतानुसार
- 1.0 M सल्फ्यूरिक अम्ल – आवश्यकतानुसार

## प्रक्रिया

### (क) ऑक्सैलिक अम्ल का 0.1M मानक विलयन बनाना

ऑक्सैलिक अम्ल का 0.1 M विलयन प्रयोग 2.1 (एकक 2, कक्षा XI, प्रयोगशाला पुस्तिका) के अनुसार बनाएं।

### (ख) ऑक्सैलिक अम्ल के विलयन से पोटैशियम परमैंगनेट के विलयन का अनुमापन

(i) साफ़ ब्यूरेट को पोटैशियम परमैंगनेट विलयन से खंगाल कर इससे भरें। यदि ब्यूरेट की नॉज़ल में कोई बुलबुला हो तो उसमें से कुछ विलयन निकाल कर इसे बाहर कर दें। परमैंगनेट की आयतनमिती में प्रयोग किए जाने वाले ब्यूरेट की रोधनी काँच की होनी चाहिए क्योंकि रबर परमैंगनेट आयनों से संक्षारित हो जाता है।

(ii) एक शंक्वाकार फ्लास्क में 0.1 M ऑक्सैलिक अम्ल के 10 mL लेकर उसमें आधी परखनली भरकर ( 5 mL) 1.0M सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाएं जिससे अनुमापन करते समय मैंगनीज डाइऑक्साइड का अवक्षेप न बने।

(iii) ब्यूरेट में लिए गए पोटैशियम परमैंगनेट विलयन से अनुमापन करने से पहले ऑक्सैलिक अम्ल के विलयन को 50–60°C तक गरम करें। रंग परिवर्तन की दृश्यता बढ़ाने के लिए, अनुमापित किए जाने वाले विलयन सहित शंक्वाकार फ्लास्क को सफेद ग्लेज़ टाइल पर रखें जो उर्द्धवाधर कसे गए ब्यूरेट की नॉज़ल के नीचे रखी गई हो।

(iv) ब्यूरेट में परमैंगनेट विलयन के आयतन का प्रारंभिक पाठ्यांक नोट करें और इसके थोड़े-थोड़े आयतनों को गरम ऑक्सैलिक अम्ल में मिलाते समय फ्लास्क की सामग्री को धीरे-धीरे घुमाते हुए हिलाते रहें। ऑक्सैलिक अम्ल के साथ अभिक्रिया से पोटैशियम परमैंगनेट का रंग विलुप्त होता जाता है। परमैंगनेट

© NCERT not to be republished

विलयन की बहुत थोड़ी सी मात्रा के आधिक्य में होते ही हल्का गुलाबी रंग प्राप्त होना अंत्य बिंदु को इंगित करता है।

(v) अनुमापन को तीन सुसंगत पाठ्यांक प्राप्त होने तक दोहराएं। $KMnO_4$ का विलयन गहरे रंग का होता है अत: ब्यूरेट का पाठ्यांक पढ़ने के लिए ऊपरी मेनिस्कस पर ध्यान दें।

(vi) पाठ्यांकों को अवलोकन सारणी 10.1 के अनुसार नोट करें और पोटैशियम परमैंगनेट विलयन की सामर्थ्य मोल/लिटर में परिकलित करें।

**सारणी 6.1 - पोटैशियम परमैंगनेट विलयन का मानक ऑक्सैलिक अम्ल के विलयन से अनुमापन**

| क्र. सं. | ऑक्सैलिक अम्ल का आयतन mL में | ब्यूरेट का पाठ्यांक | | $KMnO_4$ का प्रयुक्त हुआ आयतन ($V$) $V = (y - x)$ mL |
|---|---|---|---|---|
| | | प्रारंभिक ($x$) | अन्तिम ($y$) | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

## गणना

(i) अज्ञात विलयन की सामर्थ्य को मोलरता में निम्नलिखित समीकरण द्वारा ज्ञात किया जा सकता है।

$$a_1 M_1 V_1 = a_2 M_2 V_2 \quad \ldots 6.1$$

*ऑक्सैलिक अम्ल द्वारा पोटैशियम परमैंगनेट के अनुमापन में-*

$a_1 = 2$, (अर्ध सेल अभिक्रिया के संतुलित समीकरण में ऑक्सैलिक अम्ल की प्रति सूत्र इकाई द्वारा दिए गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या।)

$a_2 = 5$, (अर्ध सेल अभिक्रिया के संतुलित समीकरण में पोटैशियम परमैंगनेट की प्रति सूत्र इकाई द्वारा प्राप्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या)

$M_1$ और $M_2$ क्रमश: ऑक्सैलिक अम्ल और पोटैशियम परमैंगनेट विलयनों की मोलरता हैं।

$V_1$ और $V_2$ क्रमश: ऑक्सैलिक अम्ल और पोटैशियम परमैंगनेट विलयनों के अनुमापन में प्रयुक्त हुए आयतन हैं।

समीकरण 6.1 में $a_1$ और $a_2$ का मान रखने पर हम पाते हैं-

ऑक्सैलिक अम्ल $\quad KMnO_4$

$$2M_1V_1 = 5M_2V_2$$

...6.2



© NCERT not to be republished

समीकरण 6.2 का प्रयोग करके हम पोटैशियम परमैंगनेट विलयन की मोलरता ज्ञात कर सकते हैं। विलयन की सामर्थ्य निम्नलिखित समीकरण द्वारा ज्ञात की जा सकती है–

सामर्थ्य = मोलरता मोलर द्रव्यमान

### परिणाम

(i) $KMnO_4$ विलयन की मोलरता _____ है।

(ii) $KMnO_4$ विलयन की सामर्थ्य _____ है।

### सावधानियाँ

(क) ब्यूरेट और पिपेट को सदैव उन विलयनों से खंगालें जिन्हें उनमें लिया जाना है।

(ख) शंक्वाकार फ्लास्क को प्रायोगिक विलयनों से न खंगालें।

(ग) ब्यूरेट में यदि वायु के बुलबुले हों तो उन्हें निकाल दें।

(घ) ब्यूरेट का प्रारंभिक पाठ्यांक पढ़ने से पहले फनल हटाना न भूलें।

(च) अंत्य बिंदु पर और पाठ्यांक पढ़ते समय ब्यूरेट की नॉज़ल से कोई बूँद लटकी नहीं होनी चाहिए।

(छ) सभी रंगीन विलयनों के लिए सदैव ऊपर वाले मेनिस्कस के संगत पाठ्यांक पढ़ें।

(ज) टूटी हुई नॉज़ल वाला ब्यूरेट और पिपेट प्रयोग न करें।

(झ) पिपेट में द्रव खींचते समय इसका निचला भाग द्रव में डूबा रहना चाहिए।

(ट) पिपेट के जेट से विलयन की अन्तिम बूँद फूँक कर न निकालें।

(ठ) विलयन की सामर्थ्य दशमलव के चौथे स्थान तक परिकलित करें।

(ड) पोटैशियम परमैंगनेट के साथ अनुमापन में सल्फ्यूरिक अम्ल और ऑक्सैलिक अम्ल के विलयनों के मिश्रण को 50-60 °C तक गरम करना न भूलें।

### विवेचनात्मक प्रश्न

(i) परमैंगनेट के अनुमापनों को क्या विशिष्ट नाम दिया जाता है?

(ii) परमैंगनेट के अनुमापनों में कौन सा सूचक प्रयुक्त किया जाता है?

(iii) परमैंगनेट के अनुमापनों में दबाव रोधनी वाले ब्यूरेट क्यों प्रयुक्त नहीं किए जाते?

(iv) परमैंगनेट के अनुमापनों में सल्फ्यूरिक अम्ल युक्त ऑक्सैलिक अम्ल के विलयन को 50-60 °C तक क्यों गरम किया जाता है?

## प्रयोग 6.2

### उद्देश्य

फेरस अमोनियम सल्फेट के मानक विलयन द्वारा अनुमापन से पोटैशियम परमैंगनेट विलयन की सांद्रता/मोलरता ज्ञात करना।

© NCERT not to be republished

## सिद्धांत

ऑक्सैलिक अम्ल के समान फेरस अमोनियम सल्फेट भी अपचयन कर्मक का कार्य करता है। यह अभिक्रिया निम्नलिखित है–

**( क ) रासायनिक समीकरण**

*अपचयन अर्ध अभिक्रिया* – $2\ KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 3H_2O + 5\ [O]$

*ऑक्सीकरण अर्ध अभिक्रिया* – $2\ FeSO_4(NH_4)_2\ SO_4 . 6H_2O + H_2SO_4 + [O] \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2\ (NH_4)_2\ SO_4 + 13\ H_2O]\ 5$

$$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10FeSO_4(NH_4)_2\ SO_4 . 6H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 10(NH_4)_2SO_4 + 68H_2O$$

**( ख ) आयनिक समीकरण**

*अपचयन अर्ध अभिक्रिया* – $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

*ऑक्सीकरण अर्ध अभिक्रिया* – $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-]\ 5$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

मोर लवण में आयरन की ऑक्सीकरण संख्या +2 होती है। अभिक्रिया में आयरन ऑक्सीकृत होता है और इसकी ऑक्सीकरण संख्या +2 से +3 में परिवर्तित हो जाती है। इस अनुमापन में फेरस अमोनियम सल्फेट के विलयन को गरम करने की आवश्यकता नहीं होती क्योंकि अभिक्रिया की दर कक्ष ताप पर भी बहुत अधिक होती है। इसके अतिरिक्त उच्च ताप पर वायु की ऑक्सीजन द्वारा फेरस आयन फेरिक आयनों में ऑक्सीकृत हो जाते हैं और प्रयोग में त्रुटि हो सकती है।

## आवश्यक सामग्री

- मापक फ्लास्क (250 mL) – एक
- ब्यूरेट (50 mL) – एक
- ब्यूरेट स्टैंड – एक
- पिपेट – एक
- शंक्वाकार फ्लास्क – एक
- ग्लेज़ टाइल (सफेद) – एक
- फनल – एक
- तोलने की बोतल – एक

- पोटैशियम परमैंगनेट विलयन – आवश्यकतानुसार
- तनु सल्फ्यूरिक अम्ल – आवश्यकतानुसार
- फेरस अमोनियम सल्फेट – आवश्यकतानुसार

© NCERT not to be republished

## प्रक्रिया

पोटैशियम परमैंगनेट

सल्फ्यूरिक अम्ल

**(क) फेरस अमोनियम सल्फेट का 0.05 M मानक विलयन बनाना।**

$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ का मोलर द्रव्यमान = 392 g $mol^{-1}$

(i) 4.9000 g फेरस अमोनियम सल्फेट तोलें और इसे फनल द्वारा 250 mL के मापक फ्लास्क में डालें।

(ii) फनल में चिपके हुए ठोस को आसुत जल की सहायता से फ्लास्क में पहुंचा दें और फ्लास्क में बूँद-बूँद करके तनु $H_2SO_4$ डालें जिससे पारदर्शी विलयन प्राप्त हो जाए।

(iii) फ्लास्क को पदार्थ घुलने तक हिलाएं और विलयन की मात्रा निशान तक पूरित कर लें।

**(ख) फेरस अमोनियम सल्फेट का पोटैशियम परमैंगनेट विलयन द्वारा अनुमापन**

(i) एक साफ ब्यूरेट को पोटैशियम परमैंगनेट विलयन से खंगाल कर इससे भर लें। ब्यूरेट की नॉज़ल में यदि वायु का बुलबुला हो तो नॉज़ल में से कुछ विलयन बाहर करके उसे निकाल दें।

(ii) शंक्वाकार फ्लास्क में 0.05 M फेरस अमोनियम सल्फेट का 10 mL विलयन लेकर इसमें आधी परखनली भरकर (≈ 5 mL) 1.0M $H_2SO_4$ मिलाएं।

(iii) उपरोक्त विलयन का पोटैशियम परमैंगनेट विलयन द्वारा हल्का गुलाबी रंग प्राप्त होने तक अनुमापन करें। अनुमापन करते समय फ्लास्क की सामग्री को घुमाते रहें।

(iv) तीन सुसंगत पाठ्यांक प्राप्त होने तक अनुमापन को दोहराएं।

(v) अवलोकनों को सारणी 6.2 के अनुसार रिकॉर्ड करें और पोटैशियम परमैंगनेट की सामर्थ्य मोल/लिटर में परिकलित करें।

**सारणी 6.2 - पोटैशियम परमैंगनेट विलयन का मानक फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन द्वारा अनुमापन**

| क्र. स. | प्रत्येक अनुमापन में फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन का प्रयुक्त आयतन mL | ब्यूरेट पाठ्यांक | | $KMnO_4$ का प्रयुक्त हुआ आयतन ($V$) $V = (y - x)$ mL |
|---|---|---|---|---|
| | | प्रारंभिक ($x$) | अन्तिम ($y$) | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

© NCERT not to be republished

## गणना

अज्ञात विलयन की मोलरता निम्नलिखित समीकरण द्वारा निकाली जा सकती है–

$$a_1 M_1 V_1 = a_2 M_2 V_2$$

$M_1$ और $M_2$ क्रमशः फेरस अमोनियम सल्फेट और पोटैशियम परमैंगनेट विलयन की मोलरताएं और $V_1$ एवं $V_2$ क्रमशः फेरस अमोनियम सल्फेट और पोटैशियम परमैंगनेट विलयन का आयतन है।

$a_1 = 1$, (अर्ध अभिक्रिया में प्रत्येक सूत्र इकाई द्वारा दिए गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या)।

$a_2 = 5$, (अर्ध अभिक्रिया में पोटैशियम परमैंगनेट की प्रत्येक सूत्र इकाई द्वारा प्राप्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या)।

सामर्थ्य निम्नलिखित सूत्र द्वारा ज्ञात की जा सकती है।

सामर्थ्य = मोलरता मोलर द्रव्यमान

## परिणाम

दिए गए पोटैशियम परमैंगनेट विलयन की सामर्थ्य ———— g/L है।

### सावधानी

(क) फेरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन बनाने के लिए सदैव ताजा नमूना प्रयोग करें।

(ख) अन्य सावधानियाँ प्रयोग 6.1 के अनुसार हैं।

## विवेचनात्मक प्रश्न

(i) फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन को अनुमापन से पहले गरम क्यों नहीं किया जाता?

(ii) परमैंगनेट के अनुमापन में नाइट्रिक और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल प्रयुक्त क्यों नहीं किए जाते? विवेचना कीजिए।

(iii) फेरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन बनाते समय तनु सल्फ्यूरिक अम्ल क्यों मिलाया जाता है?

(iv) आप फेरस अमोनियम सल्फेट के 0.1 M मानक विलयन के 100 mL बनाएंगे?

(v) $KMnO_4$ को प्राथमिक मानक क्यों नहीं माना जाता?

(vi) किस प्रकार के अनुमापनों को रेडॉक्स अनुमापन नाम दिया जाता है? कुछ अन्य रेडॉक्स अनुमापनों का नाम लिखिए।

© NCERT not to be republished