3 अध्याय वैधुत रसायन
Electrochemistry
पाठ्यनिहित प्रश्न

प्रश्न 1. निकाय Mg^{2+}/Mg का मानक इलेक्ट्रोड विभव आप किस प्रकार ज्ञात करेंगे?

हल Mg^{2+}/Mg इलेक्ट्रोड के लिए $E°$ का मान वैद्युत रासायनिक सेल का निर्माण करके ज्ञात करते हैं। इसके लिए, एक Mg इलेक्ट्रोड को 1 M $MgSO_4$ विलयन में डुबोते हैं, जो एक अर्द्धसेल अर्थात् ऑक्सीकारक अर्द्धसेल, का कार्य करता है।
इसी प्रकार मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड दूसरे अर्द्धसेल (अर्थात् अपचयन अर्द्धसेल) की भाँति कार्य करता है। सेल परिपथ में उपस्थित वोल्टमीटर की सुई Mg इलेक्ट्रोड की ओर घूमती है जिससे वैद्युत धारा की दिशा का बोध होता है।
सेल को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है

$$Mg|Mg^{2+}(1\,M)||H^+(M)|H_2(1\text{ atm}), Pt$$

वोल्टमीटर के पाठ्यांक द्वारा $E°_{\text{सेल}}$ के मान प्राप्त होते हैं

$$E°_{\text{सेल}} = E°_{(H^+/\frac{1}{2}H_2)} - E°_{(Mg^{2+}/Mg)}$$

$$= 0 - E°_{(Mg^{2+}/Mg)}$$

Mg

प्रश्न 2. क्या आप एक जिंक के पात्र में कॉपर सल्फेट का विलयन रख सकते हैं?

हल नहीं, जिंक के पात्र में कॉपर सल्फेट का विलयन नहीं रख सकते हैं। क्योंकि जिंक के मानक इलेक्ट्रोड विभव ($E°$) का मान कॉपर के संगत मान से कम होता है। अतः जिंक, कॉपर की अपेक्षा प्रबल अपचायक है।

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s); \quad E° = -0.76V$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s); \quad E° = -0.34V$$

अतः जिंक इलेक्ट्रॉनों का त्याग करके Cu^{2+} आयन बनता है तथा (रेडॉक्स) अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है

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

प्रश्न 3. मानक इलेक्ट्रोड विभव की तालिका का निरीक्षण कर तीन ऐसे पदार्थ बताइए जो अनुकूल परिस्थितियों में फेरस आयनों को ऑक्सीकृत कर सकते हैं।

हल Fe^{2+} (फेरस) आयन, Fe^{3+} (फेरिक) आयनों में निम्न प्रकार ऑक्सीकृत होते हैं

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad E°_{ox} = -0.77V$$

केवल वे ही पदार्थ Fe^{2+} आयनों को Fe^{3+} आयनों में ऑक्सीकृत कर सकते हैं जो ऑक्सीकरण की अवधि में निर्मुक्त हुए इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण कर सके अथवा वैद्युत रासायनिक श्रेणी में आयरन से ऊपर स्थित हो। ऐसे तीन पदार्थ $Cl_2(g)$, $Br_2(g)$ तथा $F_2(g)$ है।

प्रश्न 4. $pH = 10$ के विलयन के सम्पर्क वाले हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के विभव का परिकलन कीजिए।

हल हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के लिए, $H^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2$

नेर्नस्ट समीकरण के अनुसार

$$E_{(H^+/1/2H_2)} = E°_{(H^+/\frac{1}{2}H_2)} - \frac{0.0591}{n}\log\frac{1}{[H^+]}$$

$$= 0 - \frac{0.0591}{1}\log\frac{1}{(10^{-10})} \quad [\because pH = 10; [H^+] = 10^{-10}M]$$

$$= 0 - \frac{0.0591}{1} \times (10 \log 10)$$

$$= -0.591 V$$

$$E_{(H^+/\frac{1}{2}H_2)} = -0.591 V$$

प्रश्न 5. एक सेल के emf का परिकलन कीजिए, जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है। दिया गया है, $E^\circ_{सेल} = 1.05$ V

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

हल दी गई सेल अभिक्रिया तथा नेर्न्स्ट समीकरण द्वारा

$$E_{सेल} = E^\circ_{सेल} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

$$= 1.05 V - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[0.160]}{[0.002]^2}$$

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

$$= 1.05 - \frac{0.0591}{2} (4.6021)$$

$$= 1.05 - 0.14$$

$$= 0.91 V$$

प्रश्न 6. एक सेल जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है,

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

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

हल दी गई सेल अभिक्रिया को दो अर्द्ध-समीकरणों के रूप में निम्न प्रकार लिख सकते हैं।

$$2Fe^{3+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq);$$

$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

चूँकि अभिक्रिया में 2 mol इलेक्ट्रॉन भाग लेते है, अतः $n = 2$

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ_{सेल} = (-2\ mol) \times (96500\ mol^{-1}) \times (0.236\ V)$$

$$= -\ 45548\ CV$$

$$= -\ 45548\ J$$

$$\Delta_r G^\circ = -\ 45.55\ kJ$$

$\because$ $$\log K_c = -\frac{\Delta G^\circ}{2.303\ RT}$$

$\therefore$ $$\log K_c = -\frac{(-\ 45.55\ kJ)}{2.303 \times (8.314 \times 10^{-3}\ kJK^{-1}) \times (298\ K)}$$

$$= 7.983$$

$$K_c = \text{Antilog}\ (7.983)$$

$$= 9.616 \times 10^7$$

$$K_c = 9.616 \times 10^7$$

प्रश्न 7. किसी विलयन की चालकता तनुता के साथ क्यों घटती है?

हल विलयन की चालकता विलयन के प्रति इकाई आयतन में उपस्थित आयनों की संख्या पर निर्भर करती है। विलयन को तनु करने पर, आयनों की संख्या घटती है। जिसके कारण विलयन की चालकता भी घट जाती है।

प्रश्न 8. जल की Λ_m° ज्ञात करने का एक तरीका बताइए।

हल अनन्त तनुता पर जल की मोलर चालकता को सोडियम हाइड्रॉक्साइड, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा सोडियम क्लोराइड (सभी प्रबल वैद्युत-अपघट्य) की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता द्वारा ज्ञात कर सकते हैं। यह कोलरॉउश नियम के अनुसार होता है।

$$\Lambda^\circ_{m(H_2O)} = \Lambda^\circ_{m(NaOH)} + \Lambda^\circ_{m(HCl)} - \Lambda^\circ_{m(NaCl)}$$

प्रश्न 9. $0.025\ mol\ L^{-1}$ **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** $\lambda^\circ(HCOO^-) = 54.6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$ **।**

हल **चरण I** **HCOOH के वियोजन की मात्रा (α) की गणना**

$$\Lambda_m^c = 46.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_{m(HCOOH)} = \lambda^\circ_{m(HCOO^-)} + \lambda^\circ_{m(H^+)}$$

$$= (54.6 + 349.6) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$= 404.2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

अतः

$$\alpha = \frac{\Lambda_m^c}{\Lambda_m^\circ} = \frac{(46.1) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{(404.2) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

$$= 0.1140$$

चरण II **HCOOH के वियोजन स्थिरांक की गणना**

$$HCOOH(aq) \xrightleftharpoons{\text{जल}} HCOO^-(aq) + H^+(aq)$$

प्रारम्भिक सान्द्रता	C	0	0
साम्य पर सान्द्रता	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

$$\text{वियोजन स्थिरांक, } K_a = \frac{[HCOO^-][H^+]}{[HCOOH]} \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$K_a = \frac{(0.025 \text{ mol L}^{-1}) \times (0.114)^2}{(1 - 0.114)}$$

$$= \frac{(3.249 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1})}{(0.886)}$$

$$= 3.67 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

प्रश्न 10. **यदि एक धात्विक तार में 0.5 ऐम्पियर की धारा 2 घण्टों के लिए प्रवाहित होती है तो तार में से कितने इलेक्ट्रॉन प्रवाहित होंगे?**

हल प्रवाहित आवेश की मात्रा (Q) = वैद्युत धारा $(i) \times$ समय (t)

$$= (0.5 \text{ A}) \times (2 \times 60 \times 60 \text{s}) = (3600) \text{ Ampere sec}$$

$$= 3600 \text{ C}$$

∵ तार में 96500 C (1 F) आवेश प्रवाहित होने पर इलेक्ट्रॉनों की संख्या $= 6.022 \times 10^{23}$

∴ तार में 3600 C आवेश प्रवाहित होने पर इलेक्ट्रॉनों की संख्या

$$= \frac{6.022 \times 10^{23} \times (3600)}{(96500 \text{ C})} = 2.246 \times 10^{22}$$

$$= 2.246 \times 10^{22}$$

प्रश्न 11. उन धातुओं की एक सूची बनाइए जिनका वैद्युतअपघटनी निष्कर्षण होता है।

हल अत्यधिक क्रियाशील धातुएँ, जिनका $E°$ मान अत्यधिक ऋणात्मक होता है, का निष्कर्षण वैद्युतअपघटनी विधि द्वारा करते हैं, इस प्रकार की धातुएँ प्रबल अपचायक होती है। जैसे–सोडियम, पोटैशियम, कैल्शियम, मैग्नीशियम आदि।

प्रश्न 12. निम्नलिखित अभिक्रिया में $Cr_2O_7^{2-}$ आयनों के एक मोल के अपचयन के लिए कूलॉम में विद्युत की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी?

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

उपरोक्त समीकरण के अनुसार, $6e^- = 6$ फैराडे।

हल $\because$ 1 mol $Cr_2O_7^{2-}$ को आवश्यक विद्युत की मात्रा $= 6F = 6 \times 96500$ C

$$= 5.79 \times 10^5 \text{ C}$$

अतः विद्युत की आवश्यक मात्रा $= 5.79 \times 10^5$ कूलॉम

प्रश्न 13. चार्जिंग के दौरान प्रयुक्त पदार्थों का विशेष उल्लेख करते हुए लेड संचायक सेल की चार्जिंग क्रियाविधि का वर्णन रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से कीजिए।

हल जब लेड संचायक सेल चार्ज की जाती है तो सेल को वैद्युत धारा बाह्य स्रोत से प्रदान की जाती है अर्थात् चार्जिंग की अवधि में सेल, वैद्युत रासायनिक सेल की भाँति कार्य करता है। इस समय, समस्त रासायनिक अभिक्रियाएँ, सेल के प्रयोग के समय की व्युत्क्रम होती है।

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

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

परिणामी अभिक्रिया $\quad 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq)$

प्रश्न 14. हाइड्रोजन को छोड़कर ईंधन सेलों में प्रयुक्त किये जा सकने वाले दो अन्य पदार्थ सुझाइए।

हल मेथेन (CH_4) तथा मेथेनॉल (CH_3OH)।

प्रश्न 15. समझाइए कि कैसे लोहे पर जंग लगने का कारण एक वैद्युतरासायनिक सेल बनना माना जाता है?

हल संक्षारण में, धातु अपने इलेक्ट्रॉनों को ऑक्सीजन देकर ऑक्सीकृत होती है तथा ऑक्साइड बनाती है। जिसके कारण एक वैद्युत रासायनिक सेल स्थापित हो जाता है। उदाहरण लोहे पर जंग लगने में निम्नलिखित क्रियाएँ होती है।

(i) लोहे की सतह पर उपस्थित जल की परत वायु जैसे CO_2 में घुलकर अम्लीय ऑक्साइड बनाती है। तथा बने अम्ल H^+ उत्पन्न करते हैं।

$$H_2O + CO_2 \longrightarrow H_2CO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$

(ii) H^+ आयनों की उपस्थिति में, लोहा कुछ स्थानों पर इलेक्ट्रॉनों का त्याग करके फेरस आयन बनाना प्रारम्भ कर देता है। ये स्थान ऐनोड का कार्य करते हैं।

$$Fe(s) \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} Fe^{2+}(aq) + 2e^-; \qquad [E^\circ_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0.44V]$$

(iii) ऐनोड पर मुक्त इलेक्ट्रॉन दूसरे स्थान पर जाते हैं जहाँ H^+ आयन तथा घुली हुई ऑक्सीजन इन इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करती है। ये स्थान कैथोड की भाँति कार्य करते हैं।

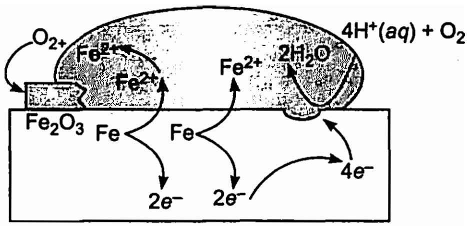
$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \xrightarrow{\text{अपचयन}} 2H_2O(l); \qquad [E^\circ_{(H^+/O_2/H_2O)} = 1.23V]$$

(iv) सम्पूर्ण अभिक्रिया अर्थात् अपचयोपन अभिक्रिया निम्न होती है।

$$2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l);$$

$$[E^\circ_{\text{सेल}} = 1.67V]$$

(v) फैरस आयन वायुमण्डलीय ऑक्सीजन द्वारा पुनः ऑक्सीकृत होकर फैरिक आयन बनाते हैं जो जल के अणुओं के साथ संयुक्त होकर जलीय फैरिक ऑक्साइड $[Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (जंग)] बनाते हैं।



वातावरण में लोहे पर जंग लगना

ऑक्सीकरण $\qquad Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$

अपचयन $\qquad O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$

वायुमण्डलीय ऑक्सीकरण

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

अभ्यास

प्रश्न 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

हल Mg > Al > Zn > Fe > Cu

इसका अर्थ है कि प्रत्येक धातु अपने से बाएँ ओर स्थित धातु/धातुओं को उनके लवण के विलयन से विस्थापित कर सकती है।

प्रश्न 2. नीचे दिए गए मानक इलेक्ट्रोड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढ़ती हुई अपचायक क्षमता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

$K^+/K = -2.93$ V,

$Ag^+/Ag = 0.80$ V

$Hg^{2+}/Hg = 0.79$ V,

$Mg^{2+}/Mg = -2.37$ V,

$Cr^{3+}/Cr = -0.74$ V

हल जिन धातुओं का अपचयन विभव निम्न (अधिक ऋणात्मक $E°$ मान) होता है। उनकी अपचायक क्षमता उतनी ही अधिक होती है क्योंकि ये स्वयं ही अधिक सरलता से ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

धातुएँ	Ag < Hg < Cr < Mg < K ⟶ अपचायक क्षमता का बढ़ता क्रम
अपचयन विभव (Volt)	0.80 > 0.79 > −0.74 > −2.37 > −2.93 ⟶ अपचयन विभव का घटता क्रम

प्रश्न 3. उस गैल्वैनी सेल को दर्शाइए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती हैं– $Zn(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$; इसके आधार पर निम्न प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

(i) कौन-सा इलेक्ट्रोड ऋणात्मक आवेशित है?

(ii) सेल में विद्युत-धारा के वाहक कौन-से हैं?

(iii) प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रिया क्या है?

हल अभिक्रिया हेतु गैल्वेनी सेल को निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं

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

(i) जिंक इलेक्ट्रोड (ऐनोड) ऋणात्मक आवेशित है।

(ii) इलेक्ट्रॉन तथा आयन

(iii) ऐनोड $Zn(s) \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$

कैथोड $2\,Ag(aq) + 2e^{-} \xrightarrow{\text{अपचयन}} 2\,Ag\,(s)$

प्रश्न 4. निम्नलिखित अभिक्रियाओं वाले गैल्वेनी सेल के मानक सेल-विभव परिकलित कीजिए।

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

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

उपरोक्त अभिक्रियाओं के लिए $\Delta_r G°$ एवं साम्य स्थिरांकों की भी गणना कीजिए।

हल (i) प्रश्नानुसार, $E°_{(Cr^{3+}/Cr)} = -0.74$ V; $E°_{(Cd^{2+}/Cd)} = -0.40$ V

(a) **मानक सेल विभव ($E°$) की गणना**

$$E°_{\text{सेल}} = E°_{\text{कैथोड}} - E°_{\text{ऐनोड}}$$

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

$$E°_{\text{सेल}} = +\,0.34\ V$$

(b) **$\Delta_r G°$ की गणना**

$$\Delta_r G° = -nFE°_{\text{सेल}}$$

$$= -(6\ mol) \times (96500\ C\ mol^{-1}) \times (0.34\ V)$$

$$= -196860\ C\ V$$

$$= -196860\ J$$

$$\Delta_r G° = -\,196.86\ kJ$$

(c) **साम्य स्थिरांक, (K_c) की गणना**

$$\Delta_r G° = -2.303\,RT \log K_c$$

या, $$\log K_c = \frac{-\Delta_r G°}{2.303RT}$$

$$= (-)\frac{(-196860\ J)}{2.303 \times (8.314\ JK^{-1}) \times (298\ K)}$$

$$= 34.501$$

अतः $$K_c = \text{Antilog}\,(34.501)$$

$$K_c = 3.17 \times 10^{34}$$

(ii) प्रश्नानुसार, $E^\circ_{(Ag^+/Ag)} = 0.80\ V$; $E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0.77V$

(a) **मानक सेल विभव (E°) की गणना**

$$E^\circ_{सेल} = E^\circ_{कैथोड} - E^\circ_{ऐनोड} = (0.80) - (0.77)V$$

$$E^\circ_{सेल} = +0.03\ V$$

(b) **$\Delta_r G^\circ$ की गणना**

$$\Delta_r G^\circ = nFE^\circ_{सेल} = -(1\ mol) \times (96500\ C\ mol^{-1}) \times (0.03V)$$

$$= -2895\ CV = -2895\ J$$

$$\Delta_r G^\circ = -2.895\ kJ$$

(c) साम्य स्थिरांक (K_c) की गणना

$$\Delta_r G^\circ = 2.303 RT \log K_c$$

$$\log K_c = -\frac{\Delta_r G^\circ}{2.303 RT}$$

$$= (-)\frac{(-2895\ J)}{2.303 \times (8.314\ JK^{-1}) \times (298\ K)} = 0.5074$$

अत: K_c = Antilog (0.5074)

$$K_c = 3.22$$

प्रश्न 5. निम्नलिखित सेलों की 298 K पर नेर्न्स्ट समीकरण एवं emf लिखिए।

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

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

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

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

हल (i) **सेल समीकरण** $Mg(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Cu(s)$ $(n = 2)$

नेर्न्स्ट समीकरण $$E_{सेल} = E^\circ_{सेल} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Mg^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

सेल का emf, $$E_{सेल} = [0.34 - (-2.37)] - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[10^{-3}]}{[10^{-4}]}$$

$$= 2.71 - 0.02955 = 2.68\ V$$

अत: emf = 2.68 V

(ii) **सेल समीकरण** $Fe(s) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$ $(n = 2)$

नेर्नस्ट समीकरण $$E_{\text{सेल}} = E^{\circ}_{\text{सेल}} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[H^{+}]^2}$$

सेल का emf, $$E_{\text{सेल}} = [0-(-0.44)] - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[10^{-3}]}{[1]^2}$$

$$= 0.44 - \frac{0.591}{2} \times (-3)$$

$$= 0.44 + 0.0887$$

$$= 0.5287 \text{ V}$$

$$\approx 0.53 \text{ V}$$

अतः emf = 0.53 V

(iii) **सेल समीकरण** $Sn(s) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + H_2(g)$ $(n = 2)$

नेर्नस्ट समीकरण $$E_{\text{सेल}} = E^{\circ}_{\text{सेल}} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[H^{+}]^2}$$

सेल का emf $$E_{\text{सेल}} = [0-(-0.14)] - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[0.05]}{[0.02]^2}$$

$$= 0.14 - \frac{0.0591}{2} \times (2.097)$$

$$= 0.14 - 0.0620 = 0.08 \text{ V}$$

अतः emf = 0.08 V

(iv) **सेल समीकरण** $2Br^{-}(l) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow Br_2(l) + H_2(g)$ $(n = 2)$

नेर्नस्ट समीकरण $$E_{\text{सेल}} = E^{\circ}_{\text{सेल}} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[Br^{-}]^2[H^{+}]^2}$$

सेल का emf

$$E_{\text{सेल}} = [0-1.08] - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{(0.01)^2 \times (0.03)^2}$$

$$= -1.08 - \frac{0.0591}{2} \log(1.111 \times 10^7)$$

$$= -1.08 - \frac{0.0591}{2} (7.0457)$$

$$= -1.08 - 0.208$$

$$= -1.288 \text{ V}$$

अतः emf = −1.288 V

प्रश्न 6. **घड़ियों एवं अन्य युक्तियों में अत्यधिक उपयोग में आने वाली बटन सेलों में निम्नलिखित अभिक्रिया होती है**

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

अभिक्रिया के लिए $\Delta_r G°$ एवं $E°$ ज्ञात कीजिए।

हल [प्रश्नानुसार, $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-, E° = -0.76 V$

$$Ag_2O + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2Ag + 2OH^-; E° = (0.80 - 0.45) V]$$

दिये गए विद्युतरासायनिक सेल में, जिंक ऑक्सीकृत तथा सिल्वर आयन अपचयित होते हैं।

$$E°_{सेल} = E°_{कैथोड} - E°_{ऐनोड}$$
$$= [0.35 - (-0.76)]$$
$$= 1.11 V$$

सेल की अभिक्रिया

ऐनोड पर ; $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

कैथोड पर : $Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) + 2OH^-(aq)$

$$\Delta_r G° = -nFE°$$
$$= -2 \times (96500 C) \times (1.11 V)$$
$$= -214230 CV \text{ (या J) या } -2.1423 \times 10^5 J$$

प्रश्न 7. **किसी वैद्युतअपघट्य के विलयन की चालकता एवं मोलर चालकता की परिभाषा दीजिये। सान्द्रता के साथ इनके परिवर्तन की विवेचना कीजिए।**

हल **चालकता** (C) चालकता प्रतिरोध की व्युत्क्रम होती है। अर्थात् चालकता $(C) = \frac{1}{R}$

विशिष्ट चालकता (κ) विशिष्ट प्रतिरोध (ρ) का व्युत्क्रम विशिष्ट चालकता कहलाता है।

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \qquad \frac{l}{A}$$

[जहाँ, C = चालकता, l = लम्बाई, A = अनुप्रस्थ काट का क्षेत्रफल, R = प्रतिरोध

यदि $l = 1 cm$ तथा $A = 1 cm^2$, तब $\kappa = C$]

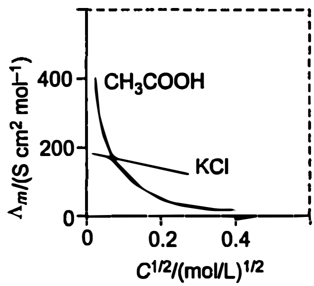
अत: 1 cm लम्बाई तथा $1 cm^2$ अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल वाले विलयन की चालकता को विशिष्टचालकता कहते हैं। इसका मात्रक $ohm^{-1} cm^{-1}$ या $S cm^{-1}$ होता है।

मोलर चालकता (Λ_m) यदि विलयन में इलेक्ट्रोडों के बीच की दूरी 1 cm तथा अनुप्रस्थ काट का क्षेत्रफल $1 cm^2$ हो तो विलयन में 1 mol वैद्युत-अपघट्य को घोलने पर उत्पन्न समस्त आयनों द्वारा प्रदत्त चालकता को मोलर चालकता (Λ_m) कहते हैं।

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

यदि, $l = 1$ तथा $A = V$; $\Lambda_m = \kappa V$

इसका मात्रक $ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$ अथवा $Scm^2\ mol^{-1}$ होता है।



ऐसीटिक अम्ल (दुर्बल वैद्युत-अपघट्य) तथा पोटैशियम क्लोराइड (प्रबल वैद्युत-अपघट्य) के जलीय विलयनों के लिए मोलर सान्द्रता तथा $C^{1/2}$ के मध्य ग्राफ

सान्द्रता का चालकता तथा मोलर सान्द्रता पर प्रभाव

1. विलयन की सान्द्रता घटाने पर, चालकता घटती है क्योंकि प्रति इकाई आयतन में आयनों की संख्या घटती है।
2. विलयन की सान्द्रता घटाने पर, मोलर चालकता का मान बढ़ता है क्योंकि 1 mol वैद्युत-अपघट्य का कुल आयतन बढ़ जाता है।

प्रश्न 8. 298 K पर 0.20 M KCl **विलयन की चालकता** $0.0248\ Scm^{-1}$ **है। इसकी मोलर चालकता का परिकलन कीजिए।**

हल चालकता (κ) = $0.0248\ S\ cm^{-1} = 0.0248\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$

मोलर सान्द्रता (C) = $0.20\ mol\ L^{-1}$

$$\frac{(0.2\ mol)}{(1000\ cm^3)} - 2.0\times10^{-4} mol\ cm^{-3}$$

मोलर चालकता $(\Lambda_m) = \frac{\kappa}{C}\ \frac{(0.0248\ ohm^{-1}\ cm^{-1})}{(2.0\times 10^{-4}\ mol\ cm^{-3})}$

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

या $= 124\ S\ mol^{-1}\ cm^2$

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

प्रश्न 9. 298 K पर एक चालकता सेल जिसमें 0.001 M KCl विलयन है, का प्रतिरोध 1500 Ω है। यदि 298 K, 0.001 M KCl विलयन की चालकता पर $0.146 \times 10^{-3}\ Scm^{-1}$ हो तो सेल स्थिरांक क्या है?

हल प्रश्नानुसार, $R = 1500\Omega$; $\kappa = 0.146 \times 10^{-3}\ S\ cm^{-1}$

सेल स्थिरांक $= R \times \kappa = (1500\ \Omega) \times (0.146 \times 10^{-3}\ S\ cm^{-1})$

$= 0.219\ cm^{-1}$

सेल स्थिरांक $= 0.219\ cm^{-1}$

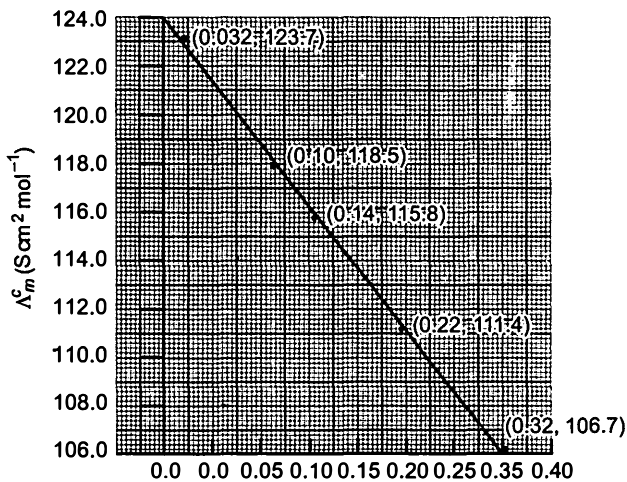
प्रश्न 10. 298 K पर सोडियम क्लोराइड की विभिन्न सान्द्रताओं पर चालकता का मापन किया गया। जिसके आँकड़े निम्नलिखित हैं

सान्द्रता / M	0.001	0.010	0.020	0.050	0.100
$10^{-2} \times \kappa / Sm^{-1}$	1.237	11.85	23.15	55.53	106.74

सभी सान्द्रताओं के लिए Λ_m का परिकलन कीजिए एवं Λ_m तथा $C^{1/2}$ के मध्य एक आलेख खींचिए। Λ_m° का मान ज्ञात कीजिए।

हल $\frac{1\ S\ cm^{-1}}{100\ S\ m^{-1}} = 1$ (इकाई परिवर्तन क़ारक)

सान्द्रता (*M*)	$C^{1/2}(M^{1/2})$	$\kappa\ (Sm^{-1})$	$\kappa\ (S\ cm^{-1})$	$\Lambda_m^c = \frac{1000 \times \kappa}{\text{मोलरता}}\ (S\ cm^2\ mol^{-1})$
10^{-3}	0.03162	1.237×10^{-2}	$1.237 \times 10^{10^{-4}}$	$\frac{1000 \times 1.237 \times 10^{-4}}{10^{-3}} = 123.7$
10^{-2}	0.100	11.85×10^{-2}	11.85×10^{-4}	$\frac{1000 \times 11.85 \times 10^{-4}}{10^{-2}} = 118.5$
2×10^{-2}	0.141	23.15×10^{-2}	23.15×10^{-4}	$\frac{1000 \times 23.15 \times 10^{-4}}{2 \times 10^{-2}} = 115.8$
5×10^{-2}	0.224	55.53×10^{-2}	55.53×10^{-4}	$\frac{1000 \times 55.53 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-2}} = 111.1$
10^{-1}	0.316	106.74×10^{-2}	106.74×10^{-4}	$\frac{1000 \times 106.74 \times 10^{-4}}{10^{-1}} = 106.7$



$\Lambda_m^\circ = \Lambda_m^c$ अक्ष पर अंतखण्ड $= 124.05\ Scm^2\ mol^{-1}$

प्रश्न 11. 0.00241 M **ऐसीटिक अम्ल की चालकता** $7.896 \times 10^{-5}\ S\ cm^{-1}$ **है। इसकी मोलर चालकता को परिकलित कीजिए। यदि ऐसीटिक अम्ल के लिए** Λ_m° **का मान** $390.5\ S\ cm^2\ mol^{-1}$ **हो तो इसका वियोजन स्थिरांक क्या है?**

हल चरण I मोलर चालकता (Λ_m^c) की गणना

$$\kappa = 7.896 \times 10^{-5}\ \text{S cm}^{-1};$$

$$C = 0.00241 \text{mol L}^{-1} = \frac{0.00241}{10^3}\ \text{mol cm}^{-3}$$

$$= 241 \times 10^{-8} \text{mol cm}^{-3}$$

अत:

$$\Lambda_m^c = \frac{\kappa}{C} = \frac{(7.896 \times 10^{-5}\ \text{S cm}^{-1})}{(241 \times 10^{-8}\ \text{mol cm}^{-3})}$$

$$= 32.76\ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1}$$

चरण II वियोजन स्थिरांक की गणना (K_a)

(a) **CH_3COOH के वियोजन की मात्रा (α) की गणना**

$$\alpha = \frac{\Lambda_m^c}{\Lambda_m^\circ} = \frac{(32.76\ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1})}{(390.5\ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1})}$$

$$= 0.084 = 8.4 \times 10^{-2}$$

(b) **CH_3COOH के वियोजन स्थिरांक की गणना**

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\ [H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$= \frac{(0.00241\ \text{mol L}^{-1}) \times (0.084)^2}{(1-0.084)}$$

$$= 0.0000185\ \text{mol L}^{-1}$$

$$= 1.85 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

अत: मोलर चालकता (Λ_m^c) $= 32.76\ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1}$

वियोजन स्थिरांक (K_a) $= 1.85 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$

प्रश्न 12. निम्नलिखित के अपचयन के लिए कितने आवेश की आवश्यकता होगी?

(i) 1 मोल Al^{3+} को Al में

(ii) 1 मोल Cu^{2+} को Cu में

(iii) 1 मोल MnO_4^- को Mn^{2+} में

हल (i) **1 मोल Al^{3+} का Al में अपचयन**

इलेक्ट्रोड अभिक्रिया,

$$\underset{1\text{mol}}{Al^{3+}(aq)} + \underset{3\ \text{mol}}{3e^-} \longrightarrow Al(s)$$

1 मोल Al^{3+} का Al में अपचयन के लिए आवश्यक आवेश = 3 F

$$= 3 \times 96500\text{C} = 289500\text{C या } 2.895 \times 10^5\text{C}$$

(ii) **1 मोल Cu^{2+} का Cu में अपचयन**

इलेक्ट्रोड अभिक्रिया $\underset{1mol}{Cu^{2+}(aq)} + \underset{2mol}{2e^-} \longrightarrow Cu(s)$

1 mol Cu^{2+} को Cu में अपचयन के लिए आवश्यक आवेश = 2 F

$= 2 \times 96500C = 193000C = 1.93 \times 10^5 C$

(iii) **1 mol MnO_4^- का Mn^{2+} में अपचयन**

इलेक्ट्रोड अभिक्रिया $\underset{\text{Mn की आ॰स॰ = 7}}{MnO_4^-} + \underset{5mol}{5e^-} \longrightarrow \underset{\text{Mn की आ॰स॰ = 2}}{Mn^{2+}}$

1 mol MnO_4^- का Mn^{2+} में अपचयन के लिए आवश्यक आवेश = 5F

$= 5 \times 96500 = 482500 \ C = 4.825 \times 10^5 C$

प्रश्न 13. निम्नलिखित को प्राप्त करने में कितने फ़ैराडे विद्युत की आवश्यकता होगी?

(i) गलित $CaCl_2$ से 20.0 g Ca

(ii) गलित Al_2O_3 से 40.0 g Al

हल (i) **इलेक्ट्रोड अभिक्रिया** $Ca^{2+}(aq) + \underset{2F}{2e^-} \longrightarrow \underset{40g}{Ca(s)}$

∵ गलित $CaCl_2$ से 40 ग्राम Ca को प्राप्त करने के लिए आवश्यक = 2F

∴ गलित $CaCl_2$ से 20 ग्राम Ca को प्राप्त करने के लिए आवश्यक विद्युत

$= \frac{2 \times 20}{40} = 1F$

(ii) **इलेक्ट्रोड अभिक्रिया** $Al_2O_3(l) + \underset{6F}{6e^-} \longrightarrow \underset{[(2\times 27) = 54g]}{2Al} + 3O^{2-})$

∵ गलित Al_2O_3 से 54 g Al प्राप्त करने के लिए आवश्यक विद्युत = 6 F

∴ गलित Al_2O_3 से 40 g Al प्राप्त करने के लिए आवश्यक विद्युत $= \frac{6 \times 40}{54} = 4.44F$

प्रश्न 14. निम्नलिखित को ऑक्सीकृत करने के लिए कितने कूलॉम विद्युत आवश्यक है?

(i) 1 मोल H_2O को O_2 में।

(ii) 1 मोल FeO को Fe_2O_3 में।

हल : (i) $\underset{1mol}{H_2O} \longrightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + \underset{2F}{2e^-}$

1 मोल H_2O को O_2 में ऑक्सीकृत करने के लिए आवश्यक विद्युत = 2 F

$= 2 \times (96500 \ C)$

$= 193000 \ C$

$= 1.93 \times 10^5 \ C$

(ii) $2FeO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$

$$\underset{2\ mol}{2Fe^{2+}} \longrightarrow 2Fe^{3+} + \underset{2F}{2e^-}$$

2 मोल FeO को Fe_2O_3 में ऑक्सीकृत करने के लिए आवश्यक विद्युत = 2F

1 मोल FeO को Fe_2O_3 में ऑक्सीकृत करने के लिए आवश्यक विद्युत

$\Rightarrow \quad 1F \Rightarrow 96500\ C = 9.65 \times 10^4\ C$

प्रश्न 15. $Ni(NO_3)_2$ **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 प्रयुक्त विद्युत की मात्रा (Q) = विद्युत धारा (amp में) × समय (सेकण्ड में)

$= 5A \times (20 \times 60)\ s = 6000\ C$

वैद्युत-अपघटन की क्रिया में प्रयुक्त रासायनिक समीकरण

$$Ni(NO_3)_2(aq) + 2H^+ + \underset{2F}{2e^-} \longrightarrow \underset{58.7g}{Ni} + 2HNO_3$$

$\because n$ मोलों पर आवेश, $Q = nF$

$\therefore$ 1 mol निकैल को निक्षेपित करने हेतु आवश्यक आवेश = 2F

$= 2 \times 96500C = 1.93 \times 10^5 C$

पुनः निकैल का मोलर द्रव्यमान = 58.7g mol^{-1}

$\because 1.93 \times 10^5 C$ आवेश निकैल निक्षेपित करता है = 58.7g

$\therefore$ 6000 C आवेश निकैल निक्षेपित करता है $= \frac{(58.7g) \times (6000\ C)}{(1.93 \times 10^5 C)}$

$= 1.825$ g

प्रश्न 16. $ZnSO_4, AgNO_3$ **एवं** $CuSO_4$ **विलयन वाले तीन वैद्युतअपघटनी सेलों** A, B, C **को श्रेणीबद्ध किया गया एवं 1.5 ऐम्पियर की विद्युतधारा, सेल** B **के कैथोड पर 1.45 g सिल्वर निक्षेपित होने तक लगातार प्रवाहित की गई है। विद्युतधारा कितने समय तक प्रवाहित हुई? निक्षेपित कॉपर एवं जिंक का द्रव्यमान क्या होगा?**

हल (a) $Ag^+(aq) + \underset{1\ mol}{e^-} \longrightarrow \underset{\substack{1 mol \\ (108\ g)}}{Ag(s)}$

$\because$ 108 g वैद्युत द्वारा सिल्वर निक्षेपित होता है = 96500 C वैद्युत द्वारा

$\therefore$ 1.45 g वैद्युत द्वारा सिल्वर निक्षेपित होता है $= \frac{(96500\ C) \times (1.45\ g)}{(108\ g)}$

$= 1295.6\ C$ वैद्युत द्वारा

$\because$ धारा $(i) = 1.5\ A$

$\therefore$ समय $(t) = \frac{Q}{i} = \frac{(1295.6\ C)}{(1.5\ A)} = 863.7 s$

$= 14\ min\ 39\ s$

(b) $Cu^{2+}(aq) + \underset{\substack{2F \\ (2 \times 96500C)}}{2e^-} \longrightarrow \underset{63.5\ g}{Cu(s)}$

$\because (2 \times 96500\ C)$ वैद्युत प्रवाहित करने पर निक्षेपित $Cu = 63.5\ g$

$\therefore$ 1295.6 C वैद्युत प्रवाहित करने पर निक्षेपित $Cu = \frac{(63.5) \times (1295.6\ C)}{(2 \times 96500\ C)} = 0.426\ g$

$$Zn^{2+}(aq) + \underset{\substack{2F \\ (2 \times 96500\ C)}}{2e^-} \longrightarrow \underset{65.3\ g}{Zn(s)}$$

$\because (2 \times 96500)\ C$ वैद्युत प्रवाहित करने पर निक्षेपित $Zn = 65.3\ g$

$\therefore$ 1295.6 C वैद्युत प्रवाहित करने पर निक्षेपित $Zn = \frac{(65.3\ g) \times (12956\ C)}{(2 \times 96500\ C)}$

$= 0.438\ g$

अतः निक्षेपित Cu की मात्रा = 0.426 g

तथा निक्षेपित Zn की मात्रा = 0.438 g

प्रश्न 17. नीचे में दिए गए मानक इलेक्ट्रोड विभवों की सहायता से अनुमान लगाइए कि क्या निम्नलिखित अभिकर्मकों के बीच अभिक्रिया सम्भव है?

(i) $Fe^{3+}(aq)$ और $I^-(aq)$ (ii) $Ag^+(aq)$ और $Cu(s)$

(iii) $Fe^{3+}(aq)$ और $Br^-(aq)$ (iv) $Ag(s)$ और $Fe^{3+}(aq)$

(v) $Br_2(aq)$ और $Fe^{2+}(aq)$

हल कोई भी अभिक्रिया तभी सम्भव होगी जबकि $E^\circ_{\text{सेल}}$ का मान धनात्मक है।

(i) $Fe^{3+}(aq) + I^-(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + \frac{1}{2} I_2(g)$

$$E^\circ_{\text{सेल}} = E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} - E^\circ_{\frac{1}{2}I_2/I^-}$$

$$= 0.77 - 0.54 = 0.23V$$

अतः अभिक्रिया सम्भव है।

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

$$E^\circ_{\text{सेल}} = E^\circ_{(Ag^+/Ag)} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0.80 - 0.34 = 0.46\text{ V}$$

अतः अभिक्रिया सम्भव नहीं है।

(iii) $Fe^{3+}(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 1/2\ Br_2(g)$

$$E^\circ_{\text{सेल}} = E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} - E^\circ_{(\frac{1}{2}Br_2/Br^-)} = 0.77 - 1.09 = -0.32\text{ V}$$

अतः अभिक्रिया सम्भव नहीं है।

(iv) $Ag(s) + Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq)$

$$E^\circ_{\text{सेल}} = E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} - E^\circ_{(Ag^+/Ag)} = 0.77 - 0.80 = -0.03V$$

अतः अभिक्रिया सम्भव नहीं है।

(v) $\frac{1}{2}Br_2(aq) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Br^-(aq) + Fe^{3+}(aq)$

$$E^\circ_{\text{सेल}} = E^\circ_{(\frac{1}{2}Br_2/Br^-)} - E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 1.09 - 0.77 = +0.32V$$

अतः अभिक्रिया सम्भव नहीं है।

प्रश्न 18. निम्नलिखित में से प्रत्येक के लिए वैद्युत-अपघटन से प्राप्त उत्पाद बताइए।

(i) **सिल्वर इलेक्ट्रोडों के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन**

(ii) **प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन**

(iii) **प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ H_2SO_4 का तनु विलयन**

(iv) **प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ $CuCl_2$ का जलीय विलयन**

हल (i) **सिल्वर इलेक्ट्रोडों के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन**

जलीय विलयन में, $AgNO_3$ तथा H_2O का आयनन होता है।

$$AgNO_3(s) \xrightleftharpoons{(aq)} Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

कैथोड पर Ag^+ आयनों का निरावेश विभव H^+ आयनों की अपेक्षा कम होता है अतः, सिल्वर कैथोड पर एकत्रित होगा।

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$$

ऐनोड पर सिल्वर की तुल्यांक मात्रा इलेक्ट्रॉन Ag^+ आयनों में ऑक्सीकृत होती है।

$$Ag\ (s) \longrightarrow Ag^+(aq) + e^-$$

Ag ऐनोड पर NO_3^- आयनों का आक्रमण होता है। अतः, ये भी विलयन में Ag^+ आयन उत्पन्न करते हैं।

(ii) **प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन**

जलीय विलयन में $AgNO_3$ तथा H_2O का आयनन होता है।

$$AgNO_3(s) \xrightleftharpoons{(aq)} Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

प्लैटिनम इलेक्ट्रोड अनाक्रमणकारी इलेक्ट्रोड होते हैं। अतः ये NO_3^- आयनों से क्रिया नहीं करेंगे।

कैथोड पर Ag निक्षेपित होती है।

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$$

ऐनोड पर NO_3^- तथा OH^- आयनों में से, केवल OH^- आयन ही ऑक्सीकृत होंगे (निम्न निरावेशन विभव के कारण) तथा NO_3^- आयन विलयन में रहेंगे।

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

$$4\,OH \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

अतः, ऐनोड पर ऑक्सीजन गैस निर्मुक्त होगी।

HNO_3 की उपस्थिति के कारण विलयन अम्लीय होगा।

$$H^+(aq) + NO_3^-\ (aq) \rightleftharpoons HNO_3(aq)$$

(iii) **प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ H_2SO_4 का तनु विलयन**

तनु विलयन में H_2SO_4 तथा H_2O दोनों आयनित होंगे।

$$H_2SO_4(aq) \rightleftharpoons 2\,H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,H^+(aq) + OH^-(aq)$$

कैथोड पर H^+ आयन अपचयित होंगे तथा हाइड्रोजन गैस उत्पन्न होगी।

$$H^+(aq) + e^- \longrightarrow H(g)$$

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

ऐनोड पर मुख्यतः OH^- आयन निर्मुक्त होंगे तथा निम्न निरावेशन विभव के कारण SO_4^- आयन निर्मुक्त नहीं होंगे।

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

$$4\,OH \longrightarrow 2H_2O\ (l) + O_2\ (g)$$

ऐनोड पर ऑक्सीजन गैस उत्पन्न होगी।

विलयन में H_2SO_4 उपस्थित होने के कारण अम्लीय होगा।

(iv) **प्लैटिनम इलेक्ट्रोडों के साथ $CuCl_2$ का जलीय विलयन**

जलीय विलयन में $CuCl_2$ तथा H_2O आयनित होंगे।

$$CuCl_2 \xrightleftharpoons{(aq)} Cu^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,H^+(aq) + OH^-(aq)$$

कैथोड पर H^+ आयनों की अपेक्षा, निम्न निरावेशन विभव के कारण Cu^{2+} आयन प्रमुखता से अपचयित होंगे।

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

अतः कैथोड पर कॉपर धातु अपचयित होगी।

ऐनोड पर OH^- आयनों की अपेक्षा Cl^- आयन मुख्यतः निरावेशित होंगे तथा ऐनोड पर क्लोरीन गैस मुक्त होगी।

$$Cl^-(aq) \longrightarrow Cl(g) + e^-$$

$$Cl(g) + Cl(g) \longrightarrow Cl_2(g)$$