Jay Shri Ram.

I N D E X

Name :

Std. :

Sr. No.	TITLE	PAGE NO.
	Prof - R. A. Chauhan.	
	Sheth. L.H. Science College,	
	Mansa.	
	Chemistry Dept.	
	Sub. & Paper - IX.	
Unit - II	(E.M.F.)	14

Scanned by CamScanner

Ch- E.M.F

(વિદ્યુતચાલક બળ)

14 Marks.
26/06/01.

Syllabus ÷

Reversible cells and reversible electrodes. Electrical double layer and electrode potential. Equation for the potential of single electrode Electrodes reversible w.r.t. cations (metal / metal ion) electrode). Electrodes reversible w.r.t anions metal insoluble salt anion electrodes, oxidation - reduction electrodes.

Reference electrodes :- Hydrogen electrode, Calomal electrode, quinhydron electrode, Glass electrode. standard electrode potentials and e.m.f series Calculation of e.m.f a cell, Poggendorff's method of the measurment of a cell.

Concentration Cells ÷ Electrode concentration cells. solution concentration cells :- cell with transferance. Cell without liquid - liquid junction. Potential Derivation of the e.m.f for the concentration cells with and without transperence using chemical potential.

1° Free energy and e.m.f effect of temerature on cell e.m.f

and relationships.

Determination of standard e.m.f of the cells. Application of e.m.f measurements. Activity and activity coefficient (elementry concept)

Decomposition potential, over-voltage, Pasal equation and its derivation.

Scanned by CamScanner

વિદ્યુતચાલક બળ (E.M.F.)

Introduction :

આપણે શીખી ગયા છીએ કે જ્યારે વિદ્યુત-વિભાજ્યના દ્રાવણમાં વિદ્યુતપ્રવાહ પસાર કરવામાં આવે છે ત્યારે રાસાયણિક પ્રક્રિયા થાય છે. આ પ્રક્રિયામાં વિદ્યુતશક્તિનું રાસાયણિક શક્તિમાં રૂપાંતર થાય છે. આ પ્રકરણમાં આપણે રાસાયણિક શક્તિનું વિદ્યુતશક્તિમાં કેવી રીતે રૂપાંતર થાય છે તેનો અભ્યાસ કરીશું.

રાસાયણિક કોષ અને સાંદ્રતા કોષ :-

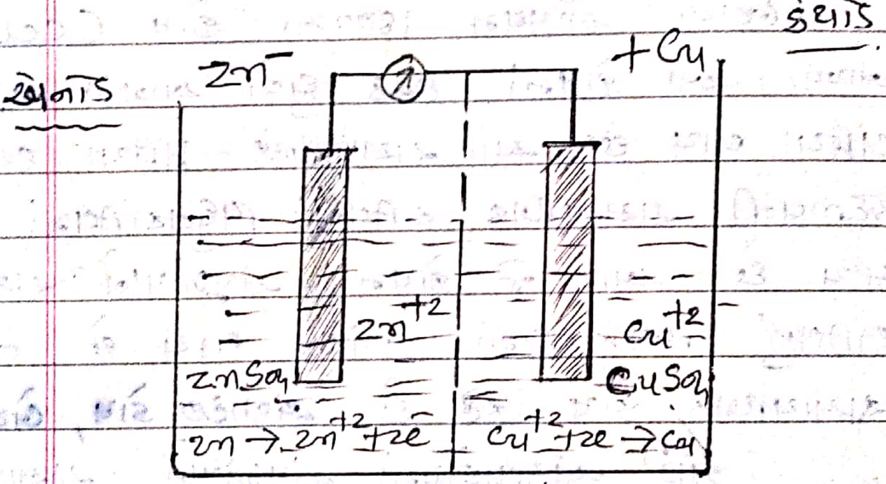
વોલ્ટાએ સૌપ્રથમ 1800માં કોષ (cell) આપ્યો. આ કોષમાં દરેક ધ્રુવો આગળ રાસાયણિક પ્રક્રિયા થાય છે. આ રાસાયણિક પ્રક્રિયા દરમ્યાન ઉદ્ભવતી રાસાયણિક શક્તિનું વિદ્યુતશક્તિમાં રૂપાંતર થાય છે. આમ જે કોષમાં સંપૂર્ણપણે રાસાયણિક શક્તિનું વિજશક્તિમાં રૂપાંતર થાય છે તેને રાસાયણિક કોષ કહે છે. ડેનિયલ કોષ, બેટરી.

જ્યારે સાંદ્રતાકોષમાં સંપૂર્ણપણે રાસાયણિક પ્રક્રિયા હોતી નથી. પરંતુ પ્રક્રિયામાં રહેલા પદાર્થોની સાંદ્રતાના તફાવતના કારણે વિજસ્થિતિમાન ઉદ્ભવે છે. આ પ્રકારના કોષને સાંદ્રતા કોષ કહે છે. આમ સાંદ્રતાકોષમાં ઉંચી સાંદ્રતામાંથી નીચી સાંદ્રતામાં દ્રવ્યનું સ્થળાંતર થાય છે. પરીણામે વિજશક્તિ ઉદ્ભવે છે. દરેક કોષમાં વિદ્યુતધ્રુવ હંમેશા દ્રાવણના સંપર્કમાં હોય છે. દ્રાવણની સંપર્ક સપાટીએ ઉદ્ભવતા વિજચાલક બળના તફાવતને વિદ્યુતધ્રુવનું વિજચાલક-બળ કહે છે. (electrode potential)

Oxi પ્રક્રિયા (Anode) એ ઇલેક્ટ્રોન ગુમાવે
Red પ્રક્રિયા (cathod) ઇલેક્ટ્રોન મેળવે

Th: ગેલ્વેનિક અથવા વોલ્ટેઇક કોષ.

આ કોષની મદદથી રાસાયણિક શક્તિનું વિદ્યુતશક્તિમાં રૂપાંતર થાય છે. ગેલ્વેનિક કોષ (વિદ્યુતકોષ) એ વિદ્યુતવિભાજ્યો સાથે સંસર્ગમાં રહેલા બે વિદ્યુતધ્રુવો (Electrodes) નો બનેલો છે. રાસાયણિક પ્રક્રિયા થવાથી ઇલેક્ટ્રોનનો પ્રવાહ એક હિસ્સામાંથી બીજા હિસ્સામાં જાય છે અને વિદ્યુતબળ ઉત્પન્ન થાય છે. ડેનિયલ કોષ આ કોષનું સાદું ઉદાહરણ છે.



આકૃતિમાં બતાવ્યા મુજબ $ZnSO_4$ ના દ્રાવણમાં Zn નો ધ્રુવ અને $CuSO_4$ ના દ્રાવણમાં Cu નો ધ્રુવ ડૂબાડવામાં આવે છે. બંને દ્રાવણો એકબીજાથી છિદ્રાળુ દિવાલ વડે અલગ કરવામાં આવે છે જેના દ્વારા દ્રાવણનું પ્રસરણ અટકે છે પરંતુ આયનો પ્રસરણ પામે છે. જસત ઋણ ધ્રુવ અને કોપર ધનધ્રુવ તરીકે વર્તે છે.

કોષ : $Zn, ZnSO_4(aq)$ ⊖ ⊕ $CuSO_4(aq), Cu$

પ્રક્રિયા : $Zn \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2e$ —(1) (Anode) oxidation

$Cu^{+2} + 2e \rightleftharpoons Cu$ —(2) (Cathode) Reduction

કુલ પ્રક્રિયા : $Zn_{(s)} + Cu^{+2}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{+2}_{(aq)} + Cu_{(s)}$ (3)

Scanned by CamScanner

કોષમાં ધાતુનો તાર બહારથી જોડવામાં આવે છે ત્યારે કોષમાં વિદ્યુતપ્રવાહ ~~વહે છે~~ ઉદ્ભવે છે.

Zn ના ઈલેક્ટ્રોન ગુમાવવાની વૃત્તિ Cu કરતાં પણ વધુ હોવાથી Zn ધાતુ Zn^{+2} આયનો તરીકે દ્રાવણમાં જાય છે. અને બે ઈલેક્ટ્રોન ગુમાવે છે આ બે ઈલેક્ટ્રોન Cu^{+2} આયન સ્વીકારી Cu ધાતુ બનાવે છે. આમ ઈલેક્ટ્રોનની ગતિને કારણે વિદ્યુતપ્રવાહ મળે છે અને રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓને કારણે વિજપ્રવાહ ઉદ્ભવે છે. ડેનિયલ કોષનો e.m.f (વિજચાલકબળ) જો બંને વિદ્યુત-વિભાજ્યોનું સાંદ્રણ 1 M હોય ત્યારે 1.1 V છે.

જ્યાં સુધી કોષના બંને ધ્રુવોને તારથી જોડેલા હશે ત્યાં સુધી રાસાયણિક પ્રક્રિયા (3) આગળની દિશામાં ચાલ્યા કરે છે.

Th:- કોષના નિર્દેશ માટે અમેરિકન અને યુરોપિયન પ્રણાલી.

અમેરિકન પદ્ધતિ ડેનિયલ કોષને બદલે આપણે કોઈપણ બે જુદી જુદી ધાતુઓ અને તેના અનુરૂપ ક્ષારો લઈ ગેલ્વેનિક કોષ બનાવી શકીએ. આવા કોષોને આકૃતિથી દર્શાવવા અનુકૂળ નથી. આ માટે નીચેની પદ્ધતિ સુગમ છે.

$$| Zn^{-} \; | \; Zn^{+2} \; (a_1) \; || \; Cu^{+2} \; (a_2) \; | \; Cu^{\oplus} |$$

oxi   Red.

ડેનિયલ કોષ અમેરિકન પદ્ધતિ મુજબ ઉપર દર્શાવ્યો છે. એક ઊભી લીટી ફેઝને

જુદા પાડે છે. ડાબી બાજુ જસતનો સળિયો ઝિંક ક્ષારના દ્રાવણ (સક્રિયતા - એક્ટિવિટી a_1) માં મુકવામાં આવ્યો છે. તેજ રીતે Cu નો સળિયો કોપર ક્ષારના દ્રાવણ (સક્રિયતા - એક્ટિવિટી a_2) માં મુકવામાં આવ્યો છે. અહીં

સક્રિયતા - એક્ટીવીટી $a = c \times f$

જ્યાં c = સાંદ્રતા

f = સક્રિયતા સહગુણાંક. ખૂબ મંદ દ્રાવણ માટે $f = 1$ $\therefore a = c$.

એક ઊભી લીટી ધન અને પ્રવાહીને છૂટાં પાડે છે. બે ઊભી લીટીનો અર્થ એ છે કે બંને દ્રાવણો છિદ્રાળુ વાસણથી સંપર્કમાં નથી. પરંતુ ક્ષાર પુલથી (salt bridge) સંપર્કમાં છે. જો બંને દ્રાવણો છિદ્રાળુ વાસણથી એકબીજાના સંપર્કમાં હોય તો એક લીટી દોરવામાં આવે છે.

$$(-)\ Zn \ \Big|\ \begin{matrix} Zn^{+2} \\ a_1 \end{matrix} \ \Big|\ \begin{matrix} Cu^{+2} \\ a_2 \end{matrix} \ \Big|\ Cu\ (+)$$

આવી સ્થિતિમાં બંને દ્રાવણો જ્યાં ભેગા થાય છે, તે પ્રવાહી સંગમસ્થાને થોડો e.m.f ઉત્પન્ન થાય છે. આને પ્રવાહી સંગમ e.m.f. કહે છે.

અમેરિકન પ્રણાલીમાં ઓક્સિડેશન પ્રક્રિયા અનુભવતા ધ્રુવને હંમેશા ડાબી બાજુ અને રિડક્શન પ્રક્રિયા અનુભવતા ધ્રુવને જમણી

બાજુ લખવામાં આવે છે ડાબી બાજુનો ધ્રુવ ઋણ ધ્રુવ અને જમણી બાજુનો ધન ધ્રુવ હોય છે જે ધ્રુવનો ઓક્સિડેશન પોટેન્શિયલ (e.m.f) વધારે તેને ડાબી બાજુ લખવામાં આવે છે

(Zn માંથી Zn^{+2} આયનો દ્રાવણમાં જતાં Zn ધ્રુવ ઋણ બને છે (એનોડ) અને કોપરના સળિયા ઉપર કોપર આયનો Cu^{+2} જમા થતાં તે ધન ધ્રુવ બને છે. (કેથોડ)

કોષનો e.m.f. = $E_{cell} = E_{L(oxi)} + E_{R(Red)}$

જ્યાં કોષનો ઈ.એમ.એફ = ઋણ ધ્રુવ (ડા.બા.ના ધ્રુવ) નો oxi પોટેન્શિયલ અને ધન ધ્રુવ (જ.બા.ના ધ્રુવ) ના રિડક્શન પોટે.નો સરવાળો.

$E_{L(oxi)} = +0.763$ V , $E_{R(Red)} = 0.337$ V,

$a_1 = a_2 = 1$ હોય તો,

$E_{કોષ} = 0.763 + 0.337$ V = 1.100 V થાય.

→ <u>બ્રિટિશ પ્રણાલી</u> : આથી વિરુદ્ધ બ્રિટિશ પ્રણાલીમાં બંને ધ્રુવોને રિડક્શન પ્રક્રિયાથી જ દર્શાવવામાં આવે છે આ બંને ધ્રુવો પૈકી જે ધ્રુવનો રિડક્શન પોટેન્શિયલ વધારે તેને ડાબી બાજુ અને ઓછા રિડક્શન પોટેન્શિયલ ધ્રુવને જમણી બાજુ લખવામાં આવે છે આમ ધનધ્રુવ ડાબી બાજુ અને ઋણ ધ્રુવ જમણી બાજુ લખાય છે.

Scanned by CamScanner

$Zn \rightarrow Zn^{+2}$ માં ox = +0.7634 $Cu \rightarrow Cu^{+2}$ માં ox = −0.337

$E_{red} = -0.7634$ Red = +0.337

$\oplus \; Cu \mid Cu^{+2} (a_2) \parallel Zn^{+2} (a_1) \mid Zn \; \ominus$

$$E_{cell} = E_{L(Red)} - E_{R(Red)}$$
$$= 0.337 - (-0.763)$$
$$= 0.337 + 0.763 = 1.1 \text{ V}$$

કોષનો e.m.f. ડાબી બાજુના ધ્રુવના રિડક્શન પોટેન્શિયલ અને જમણી બાજુના રિડક્શન પોટેન્શિયલના તફાવત બરાબર છે.

→ આપણે યુરોપિયન પ્રણાલીનો જ ઉપયોગ કરીશું, ધ્રુવ ઉપર સંજ્ઞા મૂકીશું નહિ.

Th: પ્રતિવર્તી અને અપ્રતિવર્તી કોષ
(Reversible and Irreversible Cells)

પ્રતિવર્તી થર્મોડાયનેમિક્સના અભ્યાસ માટે વાસ્તવિક અને પ્રતિવર્તી પ્રણાલીઓ જ મહત્વના છે. e.m.f. ના મદદથી થર્મો. રાશિઓ જેવી કે ΔG, ΔH, ΔS ગણી શકાય છે.

પ્રતિવર્તી કોષ માટે નીચેની શરતો પૂર્ણ થવી જોઈએ. પ્રસ્તુત વિદ્યુતકોષનો e.m.f. E હોય અને બહારથી અલ્પ ઓછા e.m.f. વાળો કોષ તેના વિરુદ્ધ દિશામાં જોડવામાં આવે તો કોષની રાસાયણિક પ્રક્રિયા આગળની દિશામાં થશે. વળી જો પ્રસ્તુત કોષને બહારથી સહેજ વધુ emf વાળા કોષ સાથે જોડવામાં આવે તો રાસાયણિક પ્રક્રિયા વિરુદ્ધ દિશામાં થશે. ડેનિયલ કોષ પ્રતિવર્તી કોષનું પ્રખ્યાત ઉ.દા. છે.

Scanned by CamScanner

$Zn \mid Zn^{+2} (a=1) \parallel Cu^{+2} (a=1) \mid Cu$

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2\bar{e} \quad (\text{oxidation})$$

$$Cu^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow Cu \quad (\text{Reduction})$$

આ કોષનો e.m.f 1.1 વોલ્ટ છે કોષમાં નીચેની રાસાયણિક પ્રક્રિયા થાય છે.

$$Cu^{+2} + Zn \rightleftharpoons Zn^{+2} + Cu \quad -(1)$$

જો કોષને બહારથી સહેજ ઓછા emf વાળા કોષ સાથે જોડવામાં આવે તો પ્રક્રિયા (i) આગળની દિશામાં (ડાબેથી જમણી તરફ) ચાલુ રહે છે પરંતુ પ્રક્રિયાનો વેગ ઘટશે.

↓

$$Cu^{+2} + Zn \rightarrow Zn^{+2} + Cu \quad -(2)$$

પરંતુ જો બહારથી સહેજ વધુ e.m.f લગાડવામાં આવે તો પ્રક્રિયા વિરુદ્ધ દિશામાં થાય છે

$$Zn^{+2} + Cu \rightarrow Cu^{+2} + Zn \quad -(3)$$

આમ કોષમાં અલ્પ ઓછો અથવા અલ્પ વધારે emf સરખા સમય માટે લગાડવામાં આવે તો પ્રતિવર્તી કોષમાં emf ના અલ્પ ફેરફાર સાથે રાસાયણિક પ્રક્રિયા આગળની દિશામાં અથવા પાછળની દિશામાં જઈ શકે છે.

અપ્રતિવર્તી આથી વિરુદ્ધ જો કોષમાં વાયુરૂપ પદાર્થો ઉત્પન્ન થતા હોય અથવા અદ્રાવ્ય ઘન પદાર્થો ઉત્પન્ન થતા હોય તેવા કોષ

Scanned by CamScanner

અપ્રતિવર્તી તરીકે વર્તે છે. દા.ત. H_2SO_4 ના દ્રાવણમાં Zn અને Ag ધ્રુવોને ડુબાડવામાં આવે તો Zn ધાતુ ઓગળે છે અને H_2 વાયુ મુક્ત થાય છે.

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid Ag$$

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$

જ્યારે કોષને બહારથી અલ્પ વધુ emf વાળા કોષ સાથે જોડવામાં આવે છે ત્યારે પ્રક્રિયા વિરુદ્ધ દિશામાં નથતાં Ag ધાતુ ઓગળે છે.

$$2Ag + H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + H_2$$

આ કોષમાં ઉપરની પ્રક્રિયા વિરુદ્ધ દિશામાં થઈ શકતી નથી. કારણ કે ઉત્પન્ન થતા વાયુઓ પ્રણાલીમાંથી દૂર થાય છે જો પ્રક્રિયા દરમ્યાન અવક્ષેપ ઉત્પન્ન થતા હોય તો પણ બાહ્ય emf વડે પ્રક્રિયા વિરુદ્ધ દિશામાં લઈ જઈ શકાતી નથી.

Th :- પ્રતિવર્તી ધ્રુવો : (Reversible Electrodes)

પ્રતિવર્તી કોષમાં વપરાતા વિદ્યુતધ્રુવોને પ્રતિવર્તી ધ્રુવો કહે છે.

(1) ધાતુ-ધાતુ આયન પ્રતિવર્તી ધ્રુવ.
or (ધાતુ આયનને અનુરૂપ પ્રતિવર્તી ધાતુધ્રુવ.

આ પ્રકારના વિદ્યુતધ્રુવોમાં ધાતુને, તે ધાતુ આયનના ક્ષારના દ્રાવણના સંપર્કમાં રાખવામાં આવે છે emf ક્ષારના દ્રાવણની સક્રિયતા ઉપર આધાર રાખે છે આથી આયનની સક્રિયતા દર્શાવવી જરૂરી છે. જ્યારે આયનની સક્રિયતા એકમ હોય ત્યારે તે ધ્રુવને પ્રમાણિત ધ્રુવ (standard) કહે છે. [વાયુરૂપ ધ્રુવો Pt ધ્રુવ દ્રાવણમાં મૂકી તેના ઉપર વાયુ પસાર કરવાથી બને છે.]

દા.ત.

$Pt \mid H_2 \mid H^+(a_1)$ ← અધાતુ આયન ધ્રુવ.

આ પ્રકારના ધ્રુવનાં ઉ.દા. નીચે પ્રમાણે છે.

$AgNO_3$ ના દ્રાવણમાં Ag નો ધ્રુવ.
$CuSO_4$ ના દ્રાવણમાં Cu નો ધ્રુવ.
$ZnSO_4$ ના " Zn નો ધ્રુવ.

આ પ્રકારના વિદ્યુતધ્રુવોને ધાતુ - ધાતુ આયન ધ્રુવ તરીકે પણ ઓળખવામાં આવે છે.

$Ag \mid AgNO_{3(a)}$, $Cu \mid CuSO_{4(a)}$

$Zn \mid ZnSO_4(a)$.

ધ્રુવ ઉપરની ઓક્સિડેશન પ્રક્રિયા નીચે મુજબ છે.

$$Ag_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + \bar{e}$$

$$Cu_{(s)} \rightleftharpoons Cu^{+2}_{(aq)} + 2\bar{e}$$

$$Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{+2}_{(aq)} + 2\bar{e}$$

આથી

$M_{(s)} | M^{+n}_{(aq)}$.

$M_{(s)} \rightleftharpoons M^{+n}_{(aq)} + ne^-$

જ્યાં M = ધાતુ ધ્રુવ.

(૨) અધાતુ - આયન ધ્રુવ :

અધાતુઓ જેવી કે ક્લોરિન, બ્રોમિન, આયોડિન, ઓક્સિજન વિદ્યુતની અવાહક છે. જેથી પ્લેટિનમ કે ગ્રેફાઇટના વિદ્યુતધ્રુવોનો ઉપયોગ વિદ્યુતીય સંપર્ક માટે કરી તેને વાયુ આયનોના દ્રાવણના સંપર્કમાં રાખવામાં આવે છે.

ઉ.દા.

$Pt | Cl_{2(g)} | Cl^-_{(a)}$, $Pt | O_{2(g)} | OH^-_{(a)}$,

$Pt | I_{2(g)} | I^-_{(a)}$, $Pt | H_{2(g)} | H^+_{(a)}$

(પ્લેટિનમ ધાતુ ઉપર ક્લોરિન વાયુ પસાર કરી તેને ક્લોરિન આયનના (a) સક્રિયતાવાળા દ્રાવણમાં મૂકવામાં આવે છે)

ધ્રુવની પ્રક્રિયા

$Pt | Cl_{2(g)} | Cl^-_{(a)}$ માટે

$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$ (oxi)

$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ (Red)

$Pt | O_{2(g)} | OH^-_{(a)}$ માટે

$2OH^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$ (oxi)

$Pt | H_{2(g)} | H^+_{(a)}$ $\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$ (oxi)

Scanned by CamScanner

(3) નિષ્ક્રિય ધ્રુવો :- (Oxi - Red - Electrode)

આ ધ્રુવમાં (પ્રતિવર્તી) નિષ્ક્રિય ધાતુ જેવી કે Pt, સોનાનો સળિયો વગેરેને ઓક્સિડેશન - રિડક્શન સ્થિતિ (રેડોક્સ) ધરાવતા અણુઓ કે આયનના મિશ્રણ વાળા દ્રાવણમાં ડુબાડવામાં આવે છે તાર.

(i) ફેરસ - ફેરીક $Pt \mid Fe^{+2}_{(a_1)}, Fe^{+3}_{(a_2)}$

(ii) ટીન (સ્ટેનસ) $Pt \mid Sn^{+2}_{(a_1)}, Sn^{+4}_{(a_2)}$

વગેરે આ પ્રકારના ધ્રુવનાં ઉદા. છે. એક જ ધાતુના બે જુદી જુદી સંયોજકતાવાળા આયન લઈ તેમાં Pt નો તાર ડુબાડવામાં આવે છે.

$$Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3} + \bar{e} \quad (oxidation)$$

$$Fe^{+3} + \bar{e} \rightleftharpoons Fe^{+2} \quad (Reduction)$$

સરખાવો

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2\bar{e} \quad (oxi)$$

$$Zn^{+2} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Zn \quad (Red)$$

ટૂંકમાં

Reduced state $\rightleftharpoons$ oxidises state + $n\bar{e}$

જ્યાં n = ઓક્સિડેશન - રિડક્શન દરમ્યાન થતી e. ની સંખ્યાનો ફેરફાર છે.

(4) સંરસ ધ્રુવ (એમાલગમ) - ધાતુ આયન વિદ્યુતધ્રુવ.

ઘણી થોડી જ ધાતુના ધ્રુવ પ્રાયોગિક રીતે બનાવી શકાય છે કારણ - કે ઘણી ધાતુઓ

Scanned by CamScanner

હવા, ભેજ વગેરે સાથે પ્રક્રિયા કરી શુદ્ધ રહી શકતી નથી. આ વખતે જો તે ધાતુને પારા સાથે સંરસ બનાવીએ તો તેઓના સ્થાયી થઈ છે $(Cd + Hg) | Cd^{+2}(a)$,

$(Pb + Hg) | Pb^{+2}(a)$ વગેરે

આ પ્રકારનાં ધ્રુવનાં ઉદા. છે આ પ્રકારના ધ્રુવનો emf સંરસમાં રહેલી ધાતુની સાંદ્રતા ઉપર આધાર રાખે છે આથી વિરુદ્ધ $Ag|Ag^{+}(a)$ જ્યાં શુદ્ધ ધાતુના ધ્રુવમાં આપણે 1 ગ્રામ કે 1 Kg નો ધ્રુવ મૂકીએ તો પણ ધ્રુવના emf માં ફેર પડતો નથી.

(5) ધાતુ અલ્પ દ્રાવ્ય ક્ષાર - ઋણ આયન ધ્રુવ :

૪ (ધાતુ - અદ્રાવ્ય ક્ષાર ઋણ આયન ધ્રુવ) :

આ પ્રકારના વિદ્યુતધ્રુવોમાં ધાતુ તેના અલ્પદ્રાવ્ય ક્ષારના તેમજ અલ્પદ્રાવ્ય ક્ષારના ઋણ આયનના દ્રાવ્ય ક્ષારના દ્રાવણ સાથે સંપર્કમાં હોય છે.

ઉ.દા.

(1) $Hg | Hg_2Cl_{2(s)} | Cl^{-}_{(aq)}(a)$ કેલોમલ ઇલેક્ટ્રોડ

(2) $Ag | AgCl_{(s)} | Cl^{-}_{(aq)}(a)$

(3) $Pb | PbSO_{4(s)} | SO^{2-}_{4(aq)}(a)$

દા.ત. $Ag | AgCl | Cl^{-}(a)$ ધ્રુવ બનાવવા માટે Ag ધાતુ તેના અલ્પદ્રાવ્ય ક્ષાર AgClના સંપર્કમાં હોય છે અથવા (Ag ધાતુ પર AgCl ચઢાવવામાં આવે છે) અને આ સળિયાને કોઈપણ ક્લોરાઇડ ક્ષારના (HCl કે KCl) દ્રાવણમાં મૂકવામાં આવે છે આ પ્રકારના ધ્રુવ

(તેના ઋણઆયન ધરાવતા ક્ષારના દ્રાવણ)

NAVNEET PAGE NO. : DATE : / /

અનુગામન પ્રતિવર્તી હોય છે આ ધ્રુવની પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે છે.

ધ્રુવ પ્રક્રિયા:

$$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$ રિડક્શન

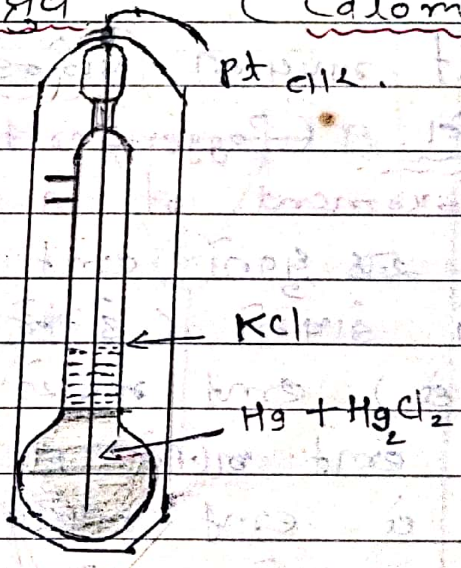
$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$$ ઓક્સિડેશન

આ ધ્રુવ Cl^- ને પ્રતિવર્તી છે. અને AgCl જાણે કે Cl_2 ધ્રુવ હોય તેમ વર્તે છે સરખાવો.

$$\frac{1}{2} Cl_2 + e^- \rightleftharpoons Cl^- \quad (Red)$$

$$Cl^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cl_2 + e^- \quad (oxi)$$

Th:- **કેલોમલ ધ્રુવ :-** (Calomel Electrode)



$Hg | Hg_2Cl_2(s) | KCl(aq)$ ને કેલોમલ ધ્રુવ કહેવામાં આવે છે. આ ધ્રુવનો emf KCl ની સાંદ્રતા ઉપર આધાર રાખે છે. આ ધ્રુવ રેફરન્સ (સંદર્ભ) ધ્રુવ તરીકે ઘણો ઉપયોગી છે. ત્રણ પ્રકારના કેલોમલ ધ્રુવ સામાન્ય રીતે વપરાય છે. આ ધ્રુવના રિડક્શન emf નીચે મુજબ છે. Hg_2Cl_2 ઘન સ્થિતિમાં હોય છે.

Scanned by CamScanner

NAVNEET PAGE NO : DATE : / /

Oxi યુગ્મ
$2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{+2} + 2e^-$ અને

$Hg_2^{+2} + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2$ Red

$2Hg + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + 2e^-$

આ ધ્રુવ બાજુના ચિત્રમાં દર્શાવ્યા પ્રમાણે બનાવી શકાય છે અને વાપરવામાં ખૂબ સરળ અને સહેલાઈથી બનાવી શકાય તેવા હોય છે.

પ્રક્રિયા :- Oxi યુગ્મ $2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{+2} + 2e^-$

Red યુગ્મ $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ (Red)

	ધ્રુવ	KCl ની સંકેન્દ્રતા.	રિડક્શન emf વોલ્ટ 25° સે.
Hg	Hg_2Cl_2	0.1 N KCl	0.334 V
Hg	Hg_2Cl_2	1 N KCl	0.280 V
Hg	Hg_2Cl_2	KCl સંતૃપ્ત	0.242 V

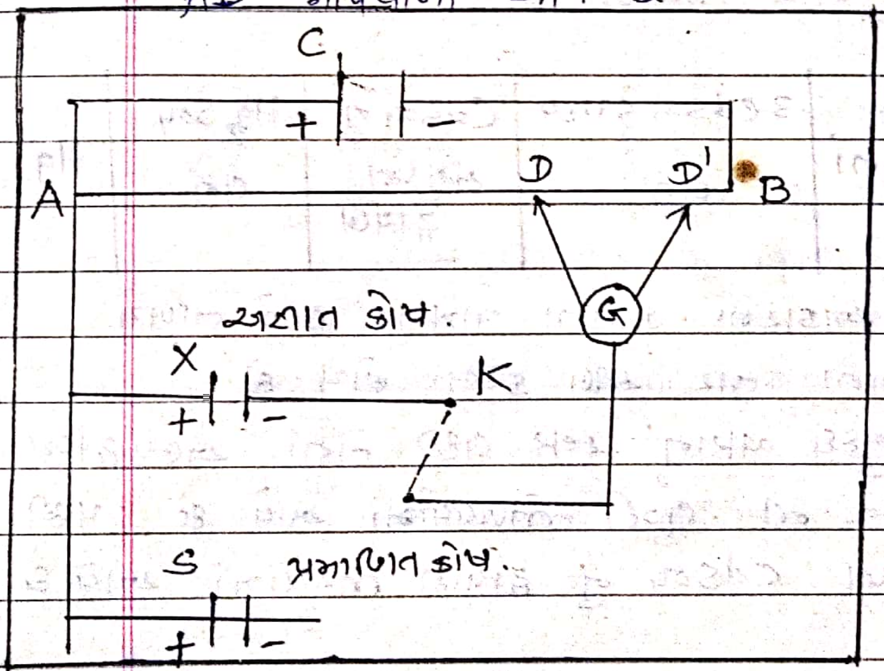
Th:- emf માપવાની પોગેન્ડોર્ફ કોમ્પેન્સેશન પદ્ધતિ. (Poggendorff method of the measurement of a cell.)

એક ધ્રુવનો emf માપી શકાતો નથી, તેથી આપણે કોષનો (કે જે બે ધ્રુવનો બનેલો હોય છે.) emf માપીએ છીએ. કોષના એક ધ્રુવનો emf જાણીતો હોય તો બીજાનો ગણી શકાય છે emf માપવા માટે પોગેન્ડોર્ફ કોમ્પેન્સેશન પદ્ધતિનો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે. આ પદ્ધતિમાં અજ્ઞાત emf નું બીજી જ્ઞાત emf સાથે સમતોલન કરી મૂલ્ય શોધવામાં આવે છે જેમાં પોટેન્શિયોમીટરનો ઉપયોગ થાય છે.

C એ સંગ્રાહક કોષ છે. તેને પોટેન્શિયોમીટરના તાર AB સાથે જોડવામાં આવે છે. તાર AB નો અવરોધ વધારે હોય છે

Scanned by CamScanner

'S' એ પ્રમાણિત વેસ્ટન કોષ છે અને તેનો emf 25° સે. ઉષ્ણતામાને 1.0186 વોલ્ટ હોય છે X એ અજ્ઞાત કોષ છે G ગેલ્વેનોમીટર છે આકૃતિમાં બતાવ્યા પ્રમાણે જોડાણ કરવામાં આવે છે પહેલાં દ્વિમાર્ગી કળથી પ્રથમ 'S' ને સરકીટમાં મૂકી ગેલ્વેનોમીટર (G) શૂન્ય આંક દર્શાવે ત્યાં સુધી સંપર્ક તારને AB ઉપર ખસેડી બિંદુ D શોધવામાં આવે છે અને લંબાઈ AD માપવામાં આવે છે હવે સ્વિચ K ની મદદથી અજ્ઞાત કોષને સર્કિટમાં મૂકી ગેલ્વેનોમીટર શૂન્ય વિદ્યુતપ્રવાહ દર્શાવે તે બિંદુ D' શોધવામાં આવે છે અને તારની લંબાઈ AD' માપવામાં આવે છે



$$\frac{\text{અજ્ઞાત કોષનો emf } (E_x)}{\text{પ્રમાણિત કોષનો emf } (E_s)} = \frac{\text{તારની લંબાઈ } AD'}{\text{તારની લંબાઈ } AD}$$

$$E_x = \frac{E_s \cdot AD'}{AD}$$

આમ અજ્ઞાત કોષનો emf (E_x) શોધી શકાય છે

Th. પ્રમાણિત કોષ : (વેસ્ટન કોષ : Standard Cell)

emf ની માપણી માટે પ્રમાણિત કોષ તરીકે વેસ્ટન કોષ વપરાય છે.

જે કોષનું emf મૂલ્ય લાંબા સમય સુધી અચળ રહે અને દરેક વખતે એક જ ધારા પરિણામ આપે તથા emf નું મૂલ્ય તાપમાનથી સ્વતંત્ર હોય તેને પ્રમાણિત કોષ કહે છે
(ઉષ્મા પ્રસરણાંક ઘણો ઓછો છે)
વેસ્ટન કોષમાં ઋણ ધ્રુવ તરીકે Cd–સંરસ અને ધન ધ્રુવ તરીકે પારો હોય છે કોષની રચના નીચે પ્રમાણે છે

રચના :

12.5% Cd–Hg માં	$3CdSO_4\,8H_2O$ ઘન	$CdSO_4$ નું સંતૃપ્ત દ્રાવણ	Hg_2SO_4 ઘન	Hg

H આકારના કાચના પાત્રમાં બંને તળિયે પ્લેટિનમના તાર સીલ કરેલા હોય છે.

એનોડ :— શુદ્ધ પારાનું સ્તર લઈ તેમાં અલ્પદ્રાવ્ય Hg_2SO_4 ની લુગદી ભેળવવામાં આવે છે પછી સંતૃપ્ત $CdSO_4$ નું દ્રાવણ ભરવામાં આવે છે

કેથોડ :— 12.5% Cd–Hg ને $CdSO_4$ ના સ્ફટિકમય સ્તર સાથે ભેળવી સંતૃપ્ત $CdSO_4-8H_2O$ ના દ્રાવણના સંપર્કમાં રાખવામાં આવે છે

વિદ્યુતવિભાજ્ય સંતૃપ્ત $CdSO_4$ નું દ્રાવણ છે.

પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે છે

Scanned by CamScanner

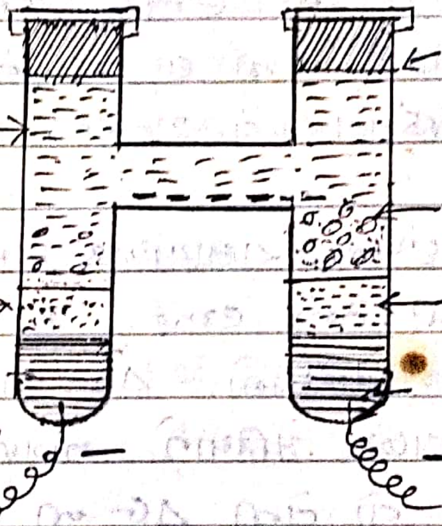
પ્રક્રિયા: $Cd \rightleftharpoons Cd^{+2} + 2e$

$Hg_2^{+2} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$

$Cd + Hg_2^{+2} \rightleftharpoons Cd^{+2} + 2Hg$.

વેસ્ટન કોષનો emf = 1.0186 V (25°C)

ઉષ્મા પ્રસરણાંક = 4×10^{-5} વોલ્ટ / અંશ.



Th: કોષનો emf અને મુક્તશક્તિના ફેરફારો.

થર્મોડાયનેમિક્સના પ્રકરણમાં આપણે જોયું કે

$$-\Delta G = W_{(r)} - P \cdot \Delta V$$

જ્યાં $-\Delta G$ = મુક્તશક્તિનો ઘટાડો

$W_{(r)}$ = મહત્તમ પ્રતિવર્તી કાર્ય

$P.\Delta V$ = દબાણ-કદ કાર્ય.

વિદ્યુતકાર્ય ખરેખર કાર્ય ($W_{(r)} - P\Delta V$) જેટલું હોય છે કારણ કે તેમાં દબાણ-કદ કાર્ય થતું નથી.

જો કોષનો emf 'E' હોય અને કોષમાં

'n' ફેરેડે એટલે કે nF કુલંબ પસાર કરવાની પ્રક્રિયા થતી હોય તો વિદ્યુતકાર્ય nFE વોલ્ટ-કુલંબ અથવા જૂલ. આ વિદ્યુતકાર્ય બરાબર પ્રણાલીની મુક્તશક્તિનો ઘટાડો, તેથી,

$$-\Delta G = nFE \quad \text{---} (1)$$

(n એ પ્રક્રિયામાં ભાગ લેતા ઇલેક્ટ્રોનની સંખ્યા છે)

સમી. (1) એ emf અને થર્મોડાયનેમિક્સ માટેનું સાંકળ સમી. છે. E ને વોલ્ટમાં મુકતાં ΔG ની કિંમત વોલ્ટ-કુલંબ એટલે જૂલમાં આવશે.

કોઈપણ રાસાયણિક પ્રક્રિયાને અનુરૂપ કોષ બનાવી તેનો emf 'E' માપવામાં આવે તો આપણે તે પ્રક્રિયાનો ΔG ગણી શકીએ.

કોઈપણ પ્રક્રિયાને આગળની દિશામાં થવું હોય તો તેની ΔG ની કિંમત ઋણ હોવી જોઈએ. સમી. (1) ઉપરથી સ્પષ્ટ થાય છે કે ΔG ની ઋણ કિંમત માટે E ની કિંમત ધન હોવી જરૂરી છે.

ΔG અને E નો સંબંધ.

પ્રક્રિયા	ΔG	E
સ્વયંભૂ	−	+
અસ્વયંભૂ	+	−
સમતુલિત	0	0

નોંધ: 1 જૂલ = 10^7 અર્ગ

1 કેલરી = 4.184 જૂલ

R = 8.314 જૂલ પ્રતિ અંશ પ્રતિ મોલ

NAVNEET
PAGE NO. :
DATE : / /

Ex ૨૫° C. ડેનિયલ કોષ,

$Zn \,|\, Zn^{+2} (a=1) \,||\, Cu^{+2} (a=1) \,|\, Cu$.

કોષનો $E = 1.100\ V$ છે કોષની પ્રક્રિયા લખો. ΔG ની કિંમત જૂલ અને કેલરીમાં ગણો.

જ્યારે કોષમાં આયનની સક્રિયતા એકમ હોય છે ત્યારે તેને પ્રમાણિત કોષ કહેવામાં આવે છે અને ΔG ને ΔG° થી અને E ને E° થી દર્શાવવામાં આવે છે.

કોષ આલેખન પ્રણાલી મુજબ લખ્યો છે.

પ્રક્રિયા,

$Zn \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2e$ ox. ડાબી બાજુ

$Cu^{+2} + 2e \rightleftharpoons Cu$ Red = જ. બાજુ

$Zn + Cu^{+2}(a=1) \rightleftharpoons Zn^{+2}(a=1) + Cu$ — (2)

સમી. (2) ~~પ્રમાણો~~ માટે $\Delta E^\circ = 1.100\ V$ છે તેથી પ્રક્રિયા (2) ની ΔG ની કિંમત નીચે મુજબ થશે

$$-\Delta G^\circ = nF\Delta E^\circ$$
$$= 2 \times 96{,}500 \times 1.100$$
$$-\Delta G^\circ = 212{,}00 \text{ જૂલ}$$
$$\Delta G^\circ = -212{,}00 \text{ જૂલ}$$

$$\Delta G^\circ = -\frac{212{,}00 \text{ જૂલ}}{4.184 \text{ જૂલ}}$$

$$\boxed{\Delta G^\circ = -50{,}700 \text{ કેલરી}}$$

Scanned by CamScanner

આપણે કોઈપણ અર્ધકોષનો નિરપેક્ષ મુક્ત શક્તિ માપી શકતા નથી, પણ તેના ફેરફારો જ માપી શકીએ છીએ. સમી.(2)માં આપણને Cu અને Zn^{+2} (a=1) ના નિરપેક્ષ મુક્તશક્તિ તેમજ Zn અને Cu^{+2} (a=1) ના નિરપેક્ષ મુક્તશક્તિનો આપણને ખ્યાલ નથી. પરંતુ નીપજમાંથી પ્રક્રિયકની મુક્તશક્તિ બાદ કરીએ તો આપણને ΔG^0 મળશે જેની કિંમત આપણે ઉપર શોધી.

કોષનો E^0 ધન છે તેથી ΔG^0 ઋણ આવશે અને પ્રક્રિયા (2) આગળની દિશામાં ત્વરિત રીતે આગળ વધશે, એટલે કે Zn ધાતુ એકમ સક્રિયતાના Cu^{+2} આયન સાથે પ્રક્રિયા કરી Cu ધાતુ અને એકમ સક્રિયતાના Zn^{+2} આયન ઉત્પન્ન થશે.

Th ✓ **પ્રમાણિત ઓક્સિડેશન પોટેન્શિયલ:**
(Standard Electrode Potential)

જ્યારે ધાતુને તેના આયનો ધરાવતા દ્રાવણમાં મુકવામાં આવે છે ત્યારે ધાતુ દ્રાવણમાં જવાની (ઓક્સિડેશન પામવાની) વૃત્તિ ધરાવે છે. જો ધાતુ સાથે સંસર્ગમાં રહેલા દ્રાવણમાંના ધાતુ આયનોની સાંદ્રતા એકમ હોય ત્યારે ધ્રુવના પોટેન્શિયલને પ્રમાણભૂત (પ્રમાણિત) વિદ્યુતધ્રુવ પોટેન્શિયલ (Standard Electrode Potential) કહે છે.

નીચેના કોષમાં જુદા જુદા વિદ્યુતધ્રુવોના પ્રમાણિત ઓક્સિડેશન પોટેન્શિયલ 25°C દર્શાવ્યો છે. આ મૂલ્યો oxi પ્રક્રિયાઓ માટેનાં છે.

Scanned by CamScanner

E^0 પ્રમાણિત ઓક્સિડેશન પોટેન્શિયલ (વોલ્ટમાં 25° સે.)

(હાઇડ્રોજનના પ્રમાણ ઉપર)

વિદ્યુતધ્રુવ	પ્રક્રિયા	E^0 વોલ્ટમાં
K/K^+	$K \rightarrow K^+ + e$	+2.925
Na/Na^+	$Na \rightarrow Na^+ + e$	+2.714
Zn/Zn^{+2}	$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e$	+0.763
Fe/Fe^{+2}	$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e$	+0.440
Cd/Cd^{+2}	$Cd \rightarrow Cd^{+2} + 2e$	+0.408
Co/Co^{+2}	$Co \rightarrow Co^{+2} + 2e$	+0.227
Ni/Ni^{+2}	$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e$	+0.250
Sn/Sn^{+2}	$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e$	+0.140
Pb/Pb^{+2}	$Pb \rightarrow Pb^{+2} + 2e$	+0.126
$Pt / \frac{1}{2}H_{2(g)} / H^+$	$\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e$	± 0.000
$Pt/Sn^{+2}, Sn^{+4}$	$Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4} + 2e$	−0.15
$Pt/Cu^+, Cu^{+2}$	$Cu^+ \rightarrow Cu^{+2} + e$	−0.153
$Ag/AgCl_{(s)}, Cl^-$	$Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e$	−0.222
Cu/Cu^{+2}	$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e$	−0.337
$Pt/Fe(CN)_6^{-4}, Fe(CN)_6^{-3}$	$Fe(CN)_6^{-4} \rightarrow Fe(CN)_6^{-3} + e$	−0.356
$Pt/O_{2(g)}, OH^-$	$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e$	−0.401
$Pt/I_{2(s)}, I^-$	$I^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + e$	−0.535
$Pt/Fe^{+2}, Fe^{+3}$	$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e$	−0.771
Hg/Hg^{+2}	$Hg \rightarrow \frac{1}{2}Hg_2^{+2} + e$	−0.789
Ag/Ag^+	$Ag \rightarrow Ag^+ + e$	−0.799
$Pt/Hg_2^{+2}, Hg^{+2}$	$Hg_2^{+2} \rightarrow 2Hg^{+2} + 2e$	−0.920
$Pt/Cl_{2(g)}, Cl^-$	$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e$	−1.359
Au/Au^{+3}	$Au \rightarrow Au^{+3} + 3e$	−1.50
$Pt/Ce^{+3}, Ce^{+4}$	$Ce^{+3} \rightarrow Ce^{+4} + e$	−1.61
$Pt/S_2O_8^{-2}, SO_4^{-2}$	$2SO_4^{-2} \rightarrow S_2O_8^{-2} + 2e$	−2.00

Scanned by CamScanner

Th- સાપેક્ષ ઓક્સિડેશન emf :

જ્યારે પ્રક્રિયામાં ઇલેક્ટ્રોન ગુમાવવામાં આવે છે ત્યારે ઓક્સિડેશન થાય છે આ પ્રક્રિયા ધન ધ્રુવ આગળ થાય છે જ્યારે રિડક્શનકર્તા પદાર્થ ઇલેક્ટ્રોન લઈ લે છે (ધનધ્રુવ આગળ)

દા.ત. Red-કર્તા   Oxi-કર્તા.

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

$$Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3} + e^-$$

$$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$$

$$[Fe(CN)_6]^{-2} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{-3} + e^-$$

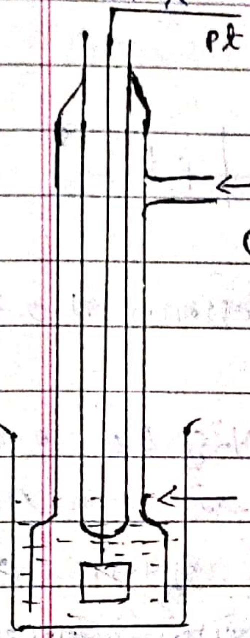
ઉપર જમણી બાજુથી ડાબી બાજુની પ્રક્રિયાઓ રિડક્શનનાં ઉ.દા. છે

ધાતુના આ સાપેક્ષ ઓક્સિડેશન પોટેન્શિયલ ધાતુની ઇલેક્ટ્રોન ગુમાવવાની વૃત્તિને પરમાણથી દર્શાવે છે. ધાતુની ઇલેક્ટ્રોન ગુમાવવાની નિરપેક્ષ વૃત્તિ કેટલી છે તે આપણે જાણતા નથી તેથી આપણે એક પ્રમાણ નક્કી કરીએ છીએ અને આની સરખામણીમાં બીજા તત્વોની ઇલેક્ટ્રોન ગુમાવવાની વૃત્તિ માપીએ છીએ. હાઇડ્રોજન અને તેની ઇલેક્ટ્રોન ગુમાવવાની (કે મેળવવાની) વૃત્તિને પ્રમાણ તરીકે લઈ તેને શૂન્ય ગણવામાં આવે છે અને પ્રમાણભૂત ધ્રુવ તરીકે હાઇડ્રોજન ધ્રુવ લેવામાં આવ્યો છે પ્લેટિનમના કાળા પતરા ઉપર હાઇડ્રોજન વાયુ 1 વાતાવરણ દબાણે પસાર કરી તેને હાઇડ્રોજન આયનના એકમ સક્રિયતાવાળા દ્રાવણમાં મૂકવામાં આવે છે

Scanned by CamScanner

NAVNEET
PAGE NO :
DATE : / /

આ ધ્રુવનો emf ૨૫° સે. મનસ્વી રીતે 0.0000 વોલ્ટ (V) નક્કી કર્યો છે બાજુના ચિત્રમાં હાઇડ્રોજનનો ધ્રુવ દર્શાવવામાં આવ્યો છે.



જે ધ્રુવ હાઇડ્રોજનની સરખામણીમાં વધુ સહેલાઇથી ઇલેક્ટ્રોન ગુમાવી શકે તેને ધન સંજ્ઞા આપવામાં આવી છે અને જે ધ્રુવ હાઇડ્રોજનની સરખામણીમાં ઓછી સહેલાઇથી ઇલેક્ટ્રોન ગુમાવી શકે તેને ઋણ સંજ્ઞા આપવામાં આવી છે.

ઓક્સિડેશન પોટેન્શિયલ (emf) ધ્રુવ આગળ આયનની સક્રિયતા ઉષ્ણતામાન ઉપર આધાર રાખે છે.

આ જ પ્રમાણે કોઇપણ ધ્રુવ માટે રિડક્શન પોટેન્શિયલ આપી શકાય. ઓક્સિડેશન અને રિડક્શન પોટેન્શિયલની આંકિક કિંમત સરખી છે પરંતુ તેની સંજ્ઞા પરસ્પર વિરુદ્ધ હોય છે. દા.ત. Zn / Zn^{+2} અને Cu / Cu^{+2} ધ્રુવના ઓક્સિડેશન પોટેન્શિયલ અનુક્રમે +0.763 V અને −0.337 વોલ્ટ છે તેથી તેમના રિડક્શન પોટેન્શિયલ અનુક્રમે −0.763 અને +0.337 વોલ્ટ થશે.

<u>નોંધ</u> : (IUPAC) ની સૂચના મુજબ ઓક્સિડેશન પોટેન્શિયલ કરતાં રિડક્શનને વધુ મહત્વ આપવામાં આવ્યું છે પ્રમાણિત પોટેન્શિયલ એટલે પ્રમાણિત રિડક્શન પોટેન્શિયલ જ ગણવો તે ઠરાવ્યું છે.

Scanned by CamScanner

$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$ $E^\circ_{Cu} = -0.337$

$Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu$ $E^\circ_{Cu} = +0.337$

પ્રમાણભૂત હાઇડ્રોજન ધ્રુવને ડાબી કોઈ પણ પ્રમાણભૂત ધ્રુવ સાથે જોડી કોષ બનાવી શકાય છે આ કોષનો emf પ્રમાણભૂત ધ્રુવના emf જેટલો આવશે દા.ત.

$Zn \mid Zn^{+2}_{(a=1)} \mid H^+_{(a=1)} \mid Pt.$

કોષનો emf 25° ઉષ્ણતામાને +0.763 V થશે $E_{cell} = E_L + E_R$

પરંતુ $E_R = 0.000$ છે

તેથી $E_{cell} = E_L$ થશે. અને આ રીતે ધન ઓક્સિડેશન પોટેન્શિયલવાળા ધ્રુવનો emf શોધવામાં આવે છે ઉપરના કોષને અનુરૂપ પ્રક્રિયા

ઓક્સિડેશન (ડાબી બાજુ) $Zn \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2e^-$

રિડક્શન (જમણી બાજુ) $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

$Zn + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{+2} + H_2$

આ રાસાયણિક પ્રક્રિયા સરળ છે. ઝિંક ધાતુને એસિડમાં ઓગાળવામાં આવે તો હાઇડ્રોજન વાયુ ઉત્પન્ન થાય છે

આ કોષમાં ડાબી બાજુનો ધ્રુવ ઋણ અને જમણી બાજુનો ધ્રુવ ધન છે.

આથી વિરુદ્ધ ઋણ કિંમતવાળા ધ્રુવો લેવામાં આવે તો હાઇડ્રોજન ધ્રુવ ડાબી બાજુ લખાય.

$Pt - H_2 \mid H^+_{(a=1)} \parallel Cu^{+2}_{(a=1)} \mid Cu.$

આ કોષનો 25° સે emf +0.337 V છે

આવશે $E_{cell} = E_L + E_R$, પરંતુ $E_L = 0.000$ છે તેથી

$E_{cell} = E_R$ થશે. જમણી બાજુ રિડક્શન થતું $Cu | Cu^{+2}$ નો રિડક્શન પોટેન્શિયલ $+0.337$ V થશે. તેના તેનો ઓક્સિડેશન પોટેન્શિયલ -0.337 V થશે. આ કોષમાં પ્રક્રિયા.

Oxi (ડાબી બાજુ) $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$

Red (જમણી બાજુ) $Cu^{+2} + 2e \rightleftharpoons Cu$

$Cu^{+2} + H_2 \rightleftharpoons Cu + 2H^+$

ટૂંકમાં ક્યુપ્રિક આયનનું હાઇડ્રોજનથી રિડક્શન થાય છે, પરંતુ વિરુદ્ધ પ્રક્રિયા નહિવત હોય છે.

આ રીતે જુદા જુદા ધ્રુવોને હાઇડ્રોજન સાથે જોડીને તેનો પોટેન્શિયલ નક્કી કરી શકાય છે. હાઇડ્રોજનને બદલે પ્રમાણ (દ્વિતીય) (secondary standard) તરીકે કેલોમલ, સિલ્વર - સિલ્વર ક્લોરાઇડ ધ્રુવો વાપરી શકાય છે.

ઝન | ઝન$^{+2}$ નો oxi emf વધારે હોવાથી તેને ડાબી બાજુ અને $Cu | Cu^{+2}$ નો emf ઓછો હોવાથી તેને જમણી બાજુ લખવામાં આવે છે અને તેને રિડક્શન emf થી દર્શાવવામાં આવે છે.

$^{-}$ ઝન | ઝન$^{+2}$ (a=1) || Cu^{+2} (a=1) | Cu^{+}

ડાબી બાજુ (oxi) પ્રક્રિયા

ઝન $\rightleftharpoons$ ઝન$^{+2}$ + 2e

oxi emf = 0.763 V = E_L

જમણી બાજુ રિડક્શન પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે છે

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

રિડક્શન emf = 0.337 V = E_R

Scanned by CamScanner

PAGE NO. :
DATE :

કોષનો emf, Ecell

$E_{cell} = E_L + E_R$

$= 0.763 + 0.337 = 1.100$ વોલ્ટ

આયનની સક્રિયતા એક હોવાથી Ecell ને E°_{cell} થી દર્શાવાય છે આથી.

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{cell}$$

$$= -2 \times 96500 \times 1.100$$

$$\Delta G^{\circ} = -212,000 \text{ જૂલ}$$

Ex $Pb | Pb^{+2}(a=1) || Ag^{+}(a=1) | Ag$ કોષની પ્રક્રિયા લખી તેનો E° અને ΔG° ગણો પ્રમાણિત ઓક્સિડેશન emf $Pb|Pb^{+2} = 0.126$ વોલ્ટ અને $Ag|Ag^{+} = -0.799$ વોલ્ટ છે.

Ans

ડાબી બાજુ, oxi $\frac{1}{2}Pb \rightleftharpoons \frac{1}{2}Pb^{+2}_{(a=1)} + \bar{e}$

જમણી બાજુ, Red, $Ag^{+}(a=1) + \bar{e} \rightleftharpoons Ag$

કોષની પ્રક્રિયા $\frac{1}{2}Pb + Ag^{+}(a=1) \rightleftharpoons \frac{1}{2}Pb^{+2}_{(a=1)} + Ag$

કોષનો emf $E^{\circ}_{cell} = E_L + E_R$

$= 0.126 + 0.799$

$E^{\circ}_{cell} = 0.925$ વોલ્ટ.

E°_{cell} ધન છે તેથી ΔG° ની કિંમત ઋણ આપશે. અને તેથી ઉપરની પ્રક્રિયા આગળની દિશામાં ગતિ કરશે

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{cell}$$

$$= \frac{-1 \times 96500 \times 0.925}{4.184} = -23,330 \text{ કેલરી}$$

Scanned by CamScanner

કોષની પ્રક્રિયાને બે વડે ગુણતાં કોષનો E° બદલાતો નથી, પરંતુ 'n' ની કિંમત બે થાય છે. તેથી ΔG° ની કિંમત પણ બમણી થશે. જો કોષની પ્રક્રિયા નીચે મુજબ લખવામાં આવે તો,

$$Pb + 2Ag^{+}(a=1) \rightleftharpoons Pb^{+2}(a=1) + 2Ag$$

$E^\circ_{cell} = 0.925$ વોલ્ટ જ રહેશે. પરંતુ,

$$\Delta G^\circ_{cell} = -nFE^\circ_{cell}$$

$$= \frac{-2 \times 96500 \times 0.925}{4.184}$$

$$\boxed{\Delta G^\circ_{cell} = -46{,}660 \text{ કેલરી}}$$

Ex:- $Zn + Cu^{+2} \rightleftharpoons Zn^{+2} + Cu$ પ્રક્રિયામાં $Zn-Cu$ કોષ એક મોલ ઝિંક વાપરે તો મુક્ત-શક્તિ ફેરફાર કેટલો હશે? કોષનો emf 1.107 V છે. 25°C સમતુલન અચળાંક પણ શોધો.

Ans

$$\Delta G = -nFE$$

$$= 2 \times 96500 \times 1.107$$

$$= -213650 \text{ જૂલ / મોલ}$$

$$= \frac{-213650}{4.184} = -51063 \text{ Cal/mole}$$

અને

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$-51063 = -1.987 \times (273+25) \times 2.303 \log K$$

$$\log K = 37.45$$

$$K = 2.818 \times 10^{3}$$

Th ÷ થર્મોડાયનેમિક્સ અને ધ્રુવનો emf

✓ 04 નર્નસ્ટનું સમીકરણ

04 એકાકી ધ્રુવના પોટેન્શિયલ માટે સંબંધ સૂત્ર

Ans વિદ્યુતધ્રુવોનો પોટેન્શિયલ તેમજ કોષનો emf ધાતુની પ્રકૃતિ (મૂળ) ઉપરાંત ઉષ્ણતામાન તેમજ દ્રાવણમાં રહેલા આયનની સક્રિયતા ઉપર આધાર રાખે છે. emf ઉપર ઉષ્ણતામાન અને આયનની સક્રિયતાની અસરનો અભ્યાસ ઉષ્માગતિશાસ્ત્રની મદદથી થઈ શકે છે.

ધારો કે નીચેની રાસાયણિક પ્રક્રિયા કોષમાં થાય છે.

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons cC + dD$$ (કોષ પ્રક્રિયા)

આ સમી.નો મુક્તશક્તિનો ફેરફાર (ΔG) વૉન્ટ હોફ સમતાપીની મદદથી દર્શાવી શકાય છે.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^{\,c} \cdot a_D^{\,d} \ldots}{a_A^{\,a} \cdot a_B^{\,b} \ldots} \quad \text{—(1)}$$

જ્યાં $a_A, a_B \ldots$ અને a_C, a_D એ A, B.... C, D --- વગેરે કોષમાંના પદાર્થોની સક્રિયતા દર્શાવે છે. સમી. (1) માં છેલ્લા પદમાં સક્રિયતાના ગુણાકારમાં આવતી સક્રિયતા સમતોલ સક્રિયતા નથી. પરંતુ કોષમાં રહેલાં દ્રાવણોની સક્રિયતા છે અને આ આપણે મરજી મુજબ ફેરવી શકીએ. આ ગુણાકારને 'Q' થી દર્શાવવામાં આવે તો,

Scanned by CamScanner

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{--- (2)}$$

જ્યારે દ્રાવણ અને પ્રક્રિયામાં ભાગ લેતા પદાર્થોની સક્રિયતા એકમ હોય ત્યારે $Q = 0$.

$\therefore \Delta G = \Delta G^\circ$ થશે, ત્યારે કોષનો emf E° થશે. ΔG° ને પ્રમાણિત શક્તિનો ફેરફાર કહીશું.

ઉપરની રાસાયણિક પ્રક્રિયાને અનુરૂપ કોષનો emf 'E' હોય અને પ્રક્રિયા 'n' ફેરેડે પસાર કરવાથી થતી હોય તો,

$\Delta G = -nFE$ અને $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$

$\therefore$ સમી. (1) નીચે પ્રમાણે થશે

જ્યાં E° = કોષનો પ્રમાણિત પોટેન્શિયલ જ્યારે સક્રિયતા એકમ હોય ત્યારે

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

ઉપરના સમી.ને nF વડે ભાગતાં,

$$\boxed{E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q} \quad \text{--- (3)}$$

સમી.(3) કોષમાં ભાગ લેતા પદાર્થોની સક્રિયતા અને કોષમાં E નો સંબંધ દર્શાવે છે. જ્યારે કોષમાં ભાગ લેતા પદાર્થોની સક્રિયતા એકમ હોય ત્યારે સમી. (3) માં Q ની કિંમત એક થશે અને તેથી $E = E^\circ$ થશે. E° ને કોષનો પ્રમાણિત emf કહેવામાં આવે છે અને તે ધાતુ અને ઉષ્ણતામાન ઉપર આધાર રાખે છે. સમી.(3) નર્ન્સ્ટનું સમી. તરીકે ઓળખાય છે.

સમી. (3) એક વિદ્યુત ધ્રુવને પણ લાગુ પાડી શકાય છે.

Scanned by CamScanner

દા.ત. ધ્રુવ પ્રક્રિયા $M \rightleftharpoons M^{+n} + ne^-$ (oxi)

$$Q = \frac{a_{m^{+n}}}{a_m}$$

$$\left(E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{m^{+n}}}{a_m} \right)$$

પરંતુ શુદ્ધ ધાતુની સક્રિયતા એક લેવામાં આવે છે

$$\therefore Q = a_{m^{+n}}$$

ઉપરની ઓક્સિડેશન પ્રક્રિયા માટે નર્ન્સ્ટ સમી. વાપરતાં

$$\therefore \boxed{E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{m^{+n}}} \quad \text{(oxi) માટે} \quad (4)$$

જો ધ્રુવ ઉપર નીચે પ્રમાણે રિડક્શન પ્રક્રિયા થતી હોય તો,

$$M^{+n} + ne^- \rightleftharpoons M$$

$$Q = \frac{a_m}{a_{m^{+n}}} \quad \text{પરંતુ} \quad a_m = 1 \text{ લેતાં,}$$

$$Q = \frac{1}{a_{m^{+n}}} \text{ થશે.}$$

$$\therefore \boxed{E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{m^{+n}}} \quad \text{(Red માટે)} - (5)$$

સમી. (4) અને (5) એકાકી વિદ્યુત ધ્રુવો માટેના નર્ન્સ્ટ સમીકરણો છે.

સમી. (4) અને (5) માં $R = 8.314$ જૂલ, $F = 96500$ કુલંબ, (25°C) તાપમાને મૂકતાં અને ln ને log માં ફેરવતાં

$$E = E^{o} - \frac{8.314 \times 298 \times 2.303}{n \times 96500} \log a_{m^{+n}}$$

$$E = E^{o} - \frac{0.0591}{n} \log a_{m^{+n}} \quad (oxi) \quad -(6)$$

$$E = E^{o} + \frac{0.0591}{n} \log a_{m^{+n}} \quad (Red.) \quad (7)$$

સમ. (6) અને (7) નન્સ્ટ્ર્ની સમ.ના સાદા સ્વરૂપો છે.

સમ. (4) અને (5)ને અનુરૂપ ધ્રુવ (દા.ત. ક્લોરિન) માટે નીચે મુજબ સમ. મળશે.

$$2Cl^{-} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2\bar{e} \quad (oxi)$$

$$\therefore Q = \frac{a_{Cl_2}}{a^2_{Cl^-}} \quad \text{પરંતુ} \ (a_{Cl_2} = 1)$$

$$\therefore Q = \frac{1}{a^2_{Cl^-}}$$

આ કિંમત સમ. (3) માં મુકતાં,

$$E = E^{o} + \frac{RT}{nF} \ln a^2_{Cl^-} \quad (\text{oxi emf ધ્રુવ માટે}) \quad -(8).$$

$$Cl_{2(g)} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Cl^{-} \quad (Red).$$

$$Q = \frac{a^2_{Cl^-}}{a_{Cl_2}} \quad \text{પરંતુ} \ a_{Cl_2} = 1 \ \text{તેથી}.$$

$$Q = a^2_{Cl^-}$$

આ કિંમત સમ. (3) માં મુકતાં,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a^2_{Cl^-}$$ (Real emf મેળવવા માટે) (9)

આ સમી.માં R = 8.314 જૂલ, F = 96500 કુલંબ લઈ ને મૂકતાં અને ln ને log માં ફેરવતાં,

$$E = E^\circ - \frac{8.314 \times 298 \times 2.303}{n \times 96500} \log a_{M^{+n}}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log a_{M^{+n}}$$ (10)

Th :- સાંન્દ્રતા કોષો : (Concentration Cells)

આપણે આગળ જોયું કે રાસાયણિક કોષમાં રાસાયણિક પ્રક્રિયાને કારણે emf ઉત્પન્ન થાય છે. સાંદ્રતા કોષમાં દ્રવ્યનું સ્થળાંતર થાય છે કોષના એક ભાગમાંથી બીજા ભાગમાં દ્રવ્યના સ્થળાંતર સાથે મુક્તશક્તિના ફેરફારને કારણે emf ઉત્પન્ન થાય છે આમ સાંદ્રતાના તફાવતને કારણે જે કોષમાં emf ઉત્પન્ન થાય તેવા કોષને સાંદ્રતા કોષ કહે છે.

સાંદ્રતા કોષો.

- ધ્રુવ સાંદ્રતા કોષ. (Electrode Concentration Cell)
  - સંરસ સંકેન્દ્રણ કોષ. (Amalgam concentration cell)
  - વાયુ સાંદ્રતા કોષ (Gas concentration cell)
- વિદ્યુતવિભાજ્ય સાંદ્રતા કોષ. (Electrolyte Concentration Cell)

Scanned by CamScanner