

# वैद्युत रसायन-I

## Electrochemistry-I

1.  $10^{-2}$  N-NaOH घोल का pH मान क्या होगा?

हल  $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 10^{-2}$  ग्राम आयन प्रति लीटर

परन्तु  $[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_W = 10^{-14}$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 10^{-12} = +12 \log 10 = +12$$

2. किसी कॉस्टिक सोडा विलयन का pH मान 9 है। सम्पूर्ण आयनीकरण मानकर हाइड्रोक्सिल आयन की मात्रा प्रति लीटर में ज्ञात कीजिए।

हल ∵ कॉस्टिक सोडा विलयन का हाइड्रोजन आयन सान्द्रण

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

या  $[\text{H}^+] = 10^{-9}$

∴  $[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$

या  $[10^{-9}] [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-9}}$$

$$= 1 \times 10^{-5} \text{ ग्राम-आयन/लीटर}$$

3. यदि किसी विलयन के pH का मान 7 है तो उसके pOH का मान क्या होगा?

हल ज्ञात किया गया है कि किसी विलयन में—

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

या  $7 + \text{pOH} = 14$

या  $\text{pOH} = 14 - 7 = 7$

अतः दिये गये विलयन का pOH मान = 7

4. pH मान 3 वाले  $\text{H}_2\text{SO}_4$  विलयन के  $\text{H}^+$  आयन की सान्द्रता ज्ञात कीजिए।

हल दिया है,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  विलयन का pH मान = 3.0

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$3.0 = -\log [\text{H}^+]$$

$$\log [\text{H}^+] = -3.0 = \bar{3}.000$$

$$[\text{H}^+] = \text{Antilog } \bar{3}.000 = 0.001 \text{ ग्राम-आयन/लीटर}$$

5.  $\frac{N}{500}$  HCl विलयन का pH मान ज्ञात कीजिए।

उत्तर

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\
 &= -\log \left[ \frac{1}{500} \right] \\
 &= -\log [2 \times 10^{-3}] \\
 &= -[\log 2 - 3] \quad [\because \log 10 = 1] \\
 &= -\log 2 + 3 \\
 &= 3 - 0.30103 \quad [\because \log 2 = 0.30103] \\
 &= +2.69897
 \end{aligned}$$

अतः  $\frac{N}{500}$  HCl विलयन का pH मान = **2.69897**

6. तापमान बढ़ने पर कॉपर की विद्युत चालकता घटती है। जबकि NaCl की विद्युत चालकता बढ़ती है। स्पष्ट कीजिए। (UPBTE Sem-I, 2016)

**उत्तर** कॉपर के लैटिस (Lattice) में मुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या ज्यादा होती है, अतः इसमें Collision ज्यादा होते हैं, अतः Collision के कारण ये अपनी ऊर्जा खोता जाता है, अतः इसकी विद्युत चालकता घटती है। NaCl में मुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या कॉपर की तुलना में कम होती है, अतः इनके इलेक्ट्रॉनों में Collision कम होता है और विद्युत चालकता बढ़ती है।

7. 0.0001 M ऐसीटिक अम्ल यदि पूरी तरह से आयनित हो तो उसके pH की गणना कीजिए।

उत्तर 0.0001 M ऐसीटिक अम्ल = 0.0001 N-ऐसीटिक अम्ल

अतः ऐसीटिक अम्ल विलयन का  $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-4}$  ग्राम-आयन/लीटर

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\
 &= -\log [1 \times 10^{-4}] \\
 &= -[-4 \log 10] = 4 \quad [\because \log 10 = 1]
 \end{aligned}$$

अतः ऐसीटिक अम्ल विलयन का pH मान = **4**

8. नींबू के रस के एक नमूने में हाइड्रोनियम आयनों की सान्द्रता  $6.3 \times 10^{-2} M$ । इसका pH परिकलित कीजिए।

उत्तर हाइड्रोनियम आयनों की सान्द्रता =  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.3 \times 10^{-2} M$

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (6.3 \times 10^{-2}) \\
 &= -[\log 6.3 + (-2 \log 10)] \\
 &= -(0.7993 - 2 \times 1) = -(-1.2007) = +1.2007
 \end{aligned}$$

9.  $\text{PbCO}_3$  का विलेयता गुणनफल  $1 \times 10^{-12}$  है। एक विलयन जिसमें  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.2 M$  है, उसमें  $\text{Pb}^{2+}$  आयनों का सान्द्रण कितना होगा?

उत्तर  $\text{PbCO}_3$  का विलेयता गुणनफल =  $[\text{Pb}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$  (UPBTE 2007)

$$\therefore [\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{sp} \text{ PbCO}_3}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1 \times 10^{-12}}{0.2} = 5 \times 10^{-12}$$

अतः  $\text{Pb}^{2+}$  आयनों का सान्द्रण =  $5 \times 10^{-12}$

**प्रश्न 10.** ऑस्टवाल्ड का तनुता नियम किस प्रकार के वैद्युत अपघट्यों पर लागू होता है?

**उत्तर** ऑस्टवाल्ड का तनुता नियम केवल दुर्बल वैद्युत अपघट्यों के लिए लागू होता है।

**प्रश्न 11.** अम्ल तथा क्षार की लुइस धारणा से आप क्या समझते हैं?

**उत्तर** लुइस धारणा के अनुसार अम्ल इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही तथा क्षार इलेक्ट्रॉन युग्म दाता है।

**प्रश्न 12.** हम विभिन्न प्रकार के भोज्य पदार्थ ग्रहण करते हैं परन्तु फिर भी रक्त का pH मान स्थिर रहता है, क्यों? (UPBTE Sem-I, 2016)

**उत्तर** क्योंकि रक्त एक बफर विलयन है।

**प्रश्न 13.** रक्त का pH मान कितना होता है?

**उत्तर** रक्त का pH मान 7.4 (लगभग) होता है।

**प्रश्न 14.** प्रबल अम्ल के प्रबल क्षार से अनुमापन के लिए उपयुक्त सूचक बताइए।

**उत्तर** फीनॉलफ्थेलिन।

**प्रश्न 15.** NaOH मिलाने पर ऐसीटिक अम्ल की वैद्युत चालकता बढ़ जाती है क्यों?

**उत्तर** NaOH मिलाने पर एक प्रबल विद्युत अपघट्य  $\text{CH}_3\text{COONa}$  प्राप्त होता है। प्रबल विद्युत अपघट्य विद्युत के अच्छे चालक होते हैं।

**प्रश्न 16.** KCN का जलीय विलयन क्षारीय होता है। कारण सहित समझाइए।

**उत्तर** KCN का जलीय विलयन क्षारीय होता है; क्योंकि इनके जल अपघटन से दुर्बल अम्ल (HCN) व प्रबल क्षार (KOH) बनता है।

**प्रश्न 17.**  $\text{AgCl}$  का विलेयता गुणनफल  $1.56 \times 10^{-10}$  है।  $\text{AgCl}$  के एक जलीय विलयन में यदि  $\text{Ag}^+$  की सान्द्रता  $1.0 \times 10^{-5}$  मोल/लीटर है, तो इस विलयन में  $\text{Cl}^-$  आयनों की सान्द्रता क्या होगी?

$$\text{उत्तर } K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$1.56 \times 10^{-10} = [1.0 \times 10^{-5}][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 1.56 \times 10^{-5} \text{ मोल/लीटर}$$

**प्रश्न 18.** एक अम्ल का pH मान 6 है। हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता ज्ञात कीजिए।

**छल** :  $pH = -\log[\text{H}^+]$

$$6 = -\log[\text{H}^+] \text{ या } \log[\text{H}^+] = -6$$

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-6}$$

अतः  $\text{H}^+$  आयन की सान्द्रता  $= 1 \times 10^{-6}$  ग्राम-आयन/लीटर।

1. उदाहरणों के साथ अम्लों तथा क्षारकों की विभिन्न अवधारणाओं की विवेचना कीजिए। (UPBTE 2012)

Explain different concept of acids and alkalis with the example.

अथवा अम्ल तथा भस्मों की आर्हीनियस धारणा के मुख्य बिन्दुओं का वर्णन कीजिए। (UPBTE 2008)

Explain the main points of Arrhenius concept of acid and base.

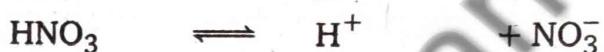
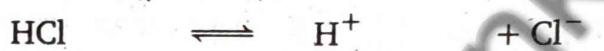
अथवा अम्ल तथा क्षार के लुइस के सिद्धान्त को समझाइए। (UPBTE 2003, 07)

Describe Lewis principle of acid and base.

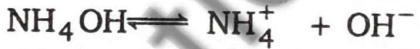
उत्तर 1. अम्ल तथा भस्म की आर्हीनियस धारणा

अम्ल वे यौगिक होते हैं जो पानी में घुलकर हाइड्रोजन आयन ( $H^+$ ) अर्थात् प्रोटॉन देते हैं।

उदाहरणार्थ—हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, नाइट्रिक अम्ल, गन्धक का अम्ल, ऐसीटिक अम्ल ( $CH_3COOH$ ) आदि।



भस्म वे यौगिक होते हैं जो पानी में घुलकर हाइड्रॉक्सिल आयन ( $OH^-$ ) देते हैं। उदाहरणार्थ—सोडियम हाइड्रॉक्साइड ( $NaOH$ ), पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड ( $KOH$ ) तथा अमोनियम हाइड्रॉक्साइड ( $NH_4OH$ ) आदि।

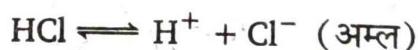


वे भस्म जो पानी में घुलनशील होते हैं, क्षार (alkali) कहलाते हैं।  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $NaOH$  आदि भस्म क्षार भी हैं, जबकि  $ZnO$  व  $Al_2O_3$  आदि क्षार नहीं, केवल भस्म हैं।

2. अम्ल तथा क्षारकों का ब्रॉन्स्टेड लॉरी सिद्धान्त

इस अवधारणा के अनुसार, किसी आण्विक आयनिक पदार्थ को जो किसी दूसरे पदार्थ को प्रोटॉन देने की प्रवृत्ति रखता है, अम्ल कहते हैं तथा जो किसी दूसरे पदार्थ से प्रोटॉन लेने की प्रवृत्ति रखता है, उसे क्षार कहते हैं। अम्ल प्रोटॉनदाता तथा क्षार प्रोटॉनग्राही होता है।

उदाहरणार्थ—



3. लुइस की अम्ल-क्षार सम्बन्धी धारणा

क्षार का लुइस सिद्धान्त Lewis' Law of Base ऐसे आयन या परमाणु जिसमें स्वतन्त्र इलेक्ट्रॉन युग्म (free electron pair) होते हैं, वे इलेक्ट्रॉन युग्म दाता (electron pair donor) कहलाते हैं। इन्हें लुइस क्षार या बेस कहते हैं।

उदाहरणार्थ—अमोनिया के एक परमाणु में, एक ऑक्सीजन परमाणु पर एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है; अतः अमोनिया का परमाणु, इलेक्ट्रॉन युग्म दाता (electron pair donor) कहलाता है।

अम्ल का लुइस सिद्धान्त Lewis' Law of Acid ऐसे आयन या परमाणु जिनके पास एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म को स्वीकार करने की उपयुक्त ऊर्जा होती है और इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही (electron pair acceptor) की तरह कार्य करते हैं, इन्हें लुइस अम्ल (Lewis acid) कहते हैं। यही अम्ल का लुइस सिद्धान्त है। उदाहरणार्थ—बोरॉन ट्राइफ्लोराइड ( $\text{BF}_3$ ) में, बोरॉन परमाणु के संयोजी कोश में 6 इलेक्ट्रॉन होते हैं, इसलिए बोरॉन को इसके बाहरी कोश में इलेक्ट्रॉन को पूर्ण करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन युग्म की आवश्यकता होती है।

**2. ओस्टवाल्ड के तनुता नियम का कथन लिखिए और ऐसीटिक अम्ल के तनु विलयन के लिए इसका समीकरण व्युत्पन्न कीजिए। इसकी सीमाएँ (limitations) बताइए। (UPBTE 2014)**

**Write the statement of Ostwald's Dilution Law. Derive the equation for acetic acid dilute solution. Mention its limitations.**

**अथवा एक दुर्बल द्विअंगी विद्युत-अपघट्य के लिए ओस्टवाल्ड के तनुता नियम की विवेचना कीजिए। (UPBTE 2003)**

**Describe Ostwald's Dilution Law for weak doubly electrolytes.**

**उत्तर** दुर्बल विद्युत-अपघट्यों के लिए द्रव्य-अनुपाती क्रिया का नियम ओस्टवाल्ड का तनुता नियम कहलाता है।

माना एक द्विअंगी (binary) दुर्बल विद्युत-अपघट्य  $AB$  का 1 ग्राम-अणु 'V' लीटर विलयन में उपस्थित है तथा साम्यावस्था पर वियोजन की मात्रा  $\alpha$  है तो  $AB$  के अनायनित अणुओं एवं इसके आयनों  $A^+$  तथा  $B^-$  में निम्न प्रकार साम्यावस्था प्रकट की जा सकती है



जहाँ  $\alpha = \text{आयनन की मात्रा}$

अवयवों के सक्रिय द्रव्यमान निम्न प्रकार लिखे जा सकते हैं

$$[AB] = \frac{(1-\alpha)}{V}, [A^+] = \frac{\alpha}{V}, [B^-] = \frac{\alpha}{V}$$

द्रव्य-अनुपाती क्रिया नियम के अनुसार,

$$\text{आयनन की दर} \propto \frac{(1-\alpha)}{V} = k_1 \frac{(1-\alpha)}{V}$$

$$\text{आयनों के संयोग की दर} \propto \frac{\alpha}{V} \times \frac{\alpha}{V} = k_2 \left( \frac{\alpha}{V} \right)^2$$

जहाँ  $k_1$  व  $k_2$  क्रमशः दोनों अभिक्रियाओं के वेग स्थिरांक हैं।

साम्यावस्था पर, आयनन की दर, आयनों के संयोग की दर के बराबर होती है।

$$\text{अतः } k_1 (1-\alpha)/V = k_2 (\alpha/V)^2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{(\alpha/V)^2}{(1-\alpha)/V} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

यह ओस्टवाल्ड का तनुता सूत्र कहलाता है। स्थिरांक  $K$  को  $AB$  का आयनन स्थिरांक कहते हैं।

**ओस्टवाल्ड के तनुता नियम की सीमाएँ** ओस्टवाल्ड का तनुता नियम केवल दुर्बल विद्युत-अपघट्यों के आयनिक साम्य पर लागू होता है। प्रबल विद्युत-अपघट्य इस नियम का पालन नहीं करते हैं; क्योंकि प्रबल विद्युत-अपघट्य सभी सान्द्रताओं पर पूर्ण रूप से वियोजित हो जाते हैं और उनके जलीय विलयनों में आयनिक साम्य नहीं होता है। दुर्बल विद्युत-अपघट्य आंशिक रूप से वियोजित होते हैं और उनमें आयनिक साम्य होता है।

**3. आर्हीनियस के आयनीकरण सिद्धान्त की व्याख्या कीजिए।**

**Explain Arrhenius ionising principle.**

**उत्तर** आयनीकरण सिद्धान्त के मुख्य तथ्य इस प्रकार हैं—

- जब किसी विद्युत-अपघट्य पदार्थ; जैसे—अम्ल, लवण व क्षार को जल या किसी अन्य आयनीकरण विलयन में घोला जाता है तो वह दो प्रकार के भागों में वियोजित हो जाता है, जिन्हें आयन कहते हैं; जैसे—



- जिस भाग के ऊपर धनावेश होता है, उसे धनायन तथा जिसके ऊपर ऋणावेश होता है, उसे ऋणायन कहते हैं।
- धनायनों तथा ऋणायनों के ऊपर समान परन्तु विपरीत आवेश होता है।



- एक प्रकार के आयन दूसरे प्रकार के आयन को आकर्षित करके उदासीन अणु बनाते हैं। अतः आयन एक उत्क्रमणीय क्रिया है। अतः आयनों तथा अन-आयनीकृत अणुओं के बीच एक सम्यावस्था स्थापित हो जाती है; जैसे—



$$K = \frac{[\text{Na}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{NaCl}]}$$

जहाँ  $K$  = आयन नियतांक

- किसी विद्युत-अपघट्य की विद्युत चालकता विलयन में उपस्थित आयनों की संख्या तथा आवेश पर निर्भर करती है। विलयन में आयनों की संख्या अधिक होने पर विद्युत चालकता भी अपेक्षाकृत अधिक होती है।
- किसी विलयन में विद्युत-अपघट्य पदार्थ का आयन पूर्ण रूप से नहीं होता है। पूर्ण पदार्थ का वह भाग, जो आयनों के रूप में होता है, आयन की मात्रा कहलाती है।

$$\text{आयन की मात्रा} = \frac{\text{आयनों में वियोजित अणुओं की संख्या}}{\text{पूर्ण अणुओं की संख्या}}$$

- विद्युत-अपघट्यों के भौतिक व रासायनिक गुण उनके आयनों की मात्रा पर निर्भर करते हैं।

- pH मान की परिभाषा लिखिए। pH क्यों महत्वपूर्ण है?

(UPBTE 2003, 05)

**Write the definition of pH value. Why pH is important?**

**अथवा** pH मान की व्याख्या कीजिए तथा इसका हाइड्रोजन आयन सान्द्रण से क्या सम्बन्ध है?

**Describe the pH value and what is the relation of it with the hydrogen ion concentration?**

**उत्तर** pH मान हाइड्रोजन आयन सान्द्रता प्रदर्शित करने का एक आसान एवं उपयुक्त तरीका है। pH में p का तात्पर्य पावर (power या strength) से और H का अर्थ हाइड्रोजन आयन सान्द्रता से है। किसी विलयन में उपस्थित आयनों की ग्राम-आयन प्रति लीटर में मात्रा उस विलयन का हाइड्रोजन आयन सान्द्रण कहलाता है तथा किसी विलयन का pH मान 10 की ऋणात्मक घात की वह संख्या है जो उस विलयन का हाइड्रोजन आयन सान्द्रण प्रकट करती है।

**अर्थात्**

दोनों ओर का log लेने पर,

$$\log[H^+] = - \text{pH} \log 10$$

$$\text{pH} = - \log [H^+]$$

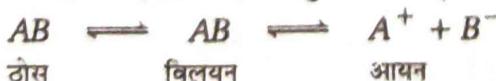
किसी विलयन की अम्लता या क्षारता (basicity) व्यक्त करने के लिये pH मान बहुत महत्वपूर्ण होता है। pH मान 0 से 6 तक अम्लीय (acidic) तथा 8 से 14 तक क्षारीय (basic) कहलाते हैं। शुद्ध पानी का pH मान 7 होता है।

- विलेयता गुणनफल से आप क्या समझते हैं? विलेयता गुणनफल सिद्धान्त के उपयोग लिखिए।

(UPBTE 2003, 05)

**What do you mean by soluble product? Write the uses of soluble Product.**

**उत्तर** एक बाइनरी (द्विअंगी) विद्युत-अपघट्य AB का कमरे के ताप पर विलयन दिया गया है अर्थात्



द्रव्यमान क्रिया के सिद्धान्त के अनुसार,  $\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = K$  (स्थिरांक)

या

$$\frac{[A^+][B^-]}{\text{स्थिरांक}} = \text{स्थिरांक}$$

$$[A^+][B^-] = \text{नया स्थिरांक} (S)$$

यह 'S' विलेयता स्थिरांक (solubility constant) कहलाता है। अतः "विद्युत अपघट्यों के विलयनों में विद्यमान आयनों के सांदर्भ का गुणनफल निश्चित ताप पर स्थिर रहता है। इस गुणनफल को ही विलेयता गुणनफल (solubility product) कहते हैं।" साधारणतया, विलेयता एक आयनिक गुणनफल नहीं होता है।

### विलेयता गुणनफल के उपयोग

- (i) साधारण नमक के शुद्धिकरण में।
- (ii) साबुन के अवक्षेपण तथा पृथक्कीकरण में।
- (iii) भारात्मक विश्लेषण में पूर्ण अवक्षेपण करने में।
- (iv) गुणात्मक विश्लेषण में दूसरे तथा चौथे समूहों के सल्फाइड्स और तीसरे समूह के हाइड्रॉक्साइड को अवक्षिप्त करने में।

### 6. सम-आयन प्रभाव पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

(UPBTE 2002)

#### Write short notes on common Ion Effect.

**उत्तर** यदि किसी दुर्बल विद्युत-अपघट्य के विलयन में सम-आयन वाला एक दूसरा प्रबल अपघट्य मिलाया जाता है तो दुर्बल अपघट्य के आयनन की मात्रा कम हो जाती है। इस प्रभाव को सम-आयन प्रभाव कहते हैं। निम्नांकित उदाहरण द्वारा इसे स्पष्ट किया जा सकता है

अमोनियम हाइड्रॉक्साइड ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) एक दुर्बल अपघट्य है जिसका आयनन निम्न प्रकार होता है



द्रव्य-अनुपाती क्रिया का नियम लगाने पर,

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$\text{NH}_4\text{OH}$  के विलयन में  $\text{NH}_4\text{Cl}$  मिलाने पर  $\text{NH}_4\text{OH}$  की आयनन की मात्रा कम हो जाती है; क्योंकि  $\text{NH}_4\text{Cl}$  एक प्रबल अपघट्य होने के कारण विलयन में अधिक  $\text{NH}_4^+$  आयन देता है।  $\text{NH}_4^+$  आयनों का सांदर्भ बढ़ने से साम्यावस्था विक्षुब्ध (disturb) हो जाती है। अतः पूर्ण साम्यावस्था स्थापित करने के लिए अथवा समीकरण में  $K$  का मान स्थिर रखने के लिए  $\text{OH}^-$  आयन का सांदर्भ कम हो जाएगा। यह तभी सम्भव है जब अनायनित  $\text{NH}_4\text{OH}$  का सांदर्भ बढ़े। अतः उक्तम् दिशा में क्रिया के होने से  $\text{NH}_4\text{OH}$  के आयनन की मात्रा कम हो जाती है। इसी प्रकार,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  को उपस्थिति में  $\text{CH}_3\text{COOH}$  के आयनन की मात्रा घट जाती है।

### 7. अभिगमनांक क्या होते हैं? उन्हें कौन-से कारक प्रभावित करते हैं? अभिगमनांकों के कोई दो अनुप्रयोग लिखिए।

(UPBTE 2005, 07, 10)

**What are transport numbers? What are the factors that affect them? Write any two applications of it.**

**अथवा** अभिगमनांक की व्याख्या कीजिए।

(UPBTE 2015)

#### Describe the transport number.

**उत्तर** विद्युत अपघटन के फलस्वरूप विद्युत-अपघट्यों के आयन विपरीत आवेशयुक्त इलेक्ट्रोडों की ओर भिन्न-भिन्न गति से चलायमान होते हैं। इसी कारण इनके द्वारा अपने साथ ले जाने वाली विद्युत धारा भी भिन्न होती है।

अतः पूर्ण विद्युत धारा का वह अंश जिसे कोई आयन अपने साथ ले जाता है, उस आयन का अभिगमनांक (transport number) या हिट्टोर्फ संख्या (hittorf number) कहलाता है।

धनायनों के अभिगमनांक को  $t_c$  या  $t_+$  द्वारा और ऋणायनों के अभिगमनांक को  $t_a$  या  $t_-$  द्वारा प्रदर्शित करते हैं। इस प्रकार

$$\text{धनायन का अभिगमनांक, } t_c = \frac{\text{धनायन द्वारा ले जायी गयी विद्युत धारा}}{\text{समस्त विद्युत धारा}}$$

$$\text{त्रृणायन का अभिगमनांक, } t_a = \frac{\text{त्रृणायन द्वारा ले जायी गयी विद्युत धारा}}{\text{समस्त विद्युत धारा}}$$

अतः

$$t_c + t_a = 1$$

इस प्रकार इलेक्ट्रोडों के निकट विद्युत-अपघट्य की मात्रा में कमी आ जाती है। किसी इलेक्ट्रोड के चारों ओर होने वाली सान्द्रण में कमी उस इलेक्ट्रोड से दूर जाने वाले आयन के वेग के समानुपाती होती है। अतः

- (i)  $\frac{\text{ऐनोड के चारों ओर सान्द्रण में कमी}}{\text{कैथोड के चारों ओर सान्द्रण में कुल कमी}} = \frac{\text{धनायन का वेग}}{\text{त्रृणायन का वेग}} = \frac{U_c}{U_a}$
- (ii)  $\frac{\text{ऐनोड के चारों ओर सान्द्रण में कमी}}{\text{दोनों इलेक्ट्रोडों के चारों ओर सान्द्रण में कुल कमी}} = \frac{U_c}{U_c + U_a} = t_c$
- (iii)  $\frac{\text{कैथोड के चारों ओर सान्द्रण में कमी}}{\text{दोनों इलेक्ट्रोडों के चारों ओर सान्द्रण में कुल कमी}} = \frac{U_a}{U_c + U_a} = t_a$
- (iv)  $t_c = \frac{\text{ऐनोड के चारों ओर सान्द्रण में कमी}}{\text{पूर्ण अपघटित मात्रा}}$
- (v)  $t_a = \frac{\text{कैथोड के चारों ओर सान्द्रण में कमी}}{\text{पूर्ण अपघटित मात्रा}}$

### अभिगमनांक को प्रभावित करने वाले कारक

1. आयनों का आकार जितना छोटा होगा, अभिगमनांक उतना ही अधिक होगा।
2. सान्द्रता बढ़ने पर अभिगमनांक कम हो जाता है।
3. जलयोजन (hydration) अधिक होने पर अभिगमनांक कम हो जाता है।
4. तापक्रम बढ़ने पर किसी आयन का अभिगमनांक 0.5 के लगभग हो जाता है।
5. आयनों की गतियों में भिन्नता के कारण ऐनोड तथा कैथोड क्षेत्रों में विलयन की सान्द्रता में परिवर्तन होता है जिसके कारण अभिगमनांक प्रभावित होता है।

### अभिगमनांकों के अनुप्रयोग

1. किसी आयन द्वारा पूर्ण विद्युत धारा का अपने साथ ले जाया जाने वाला भाग स्पष्ट हो जाता है।
2. आयनों की गतियों तथा ऐनोड व कैथोड क्षेत्रों में सान्द्रता का सही आकलन हो जाता है।

**8. अम्ल-क्षार सूचक क्या होते हैं? किन्हीं तीन सामान्य अम्ल-क्षार सूचकों के नाम लिखिए। किसी दिये गये अनुमापन (titration) के लिए सूचक का चयन कैसे किया जाता है?** (UPBTE 2014)

**What are acid-base indicators? Write any three general acid base indicator. How indicator would be selected for a given titration?**

**अथवा सूचक पर टिप्पणी लिखिए।**

(UPBTE 2003, 05)

**Write note on indicator.**

**उत्तर** वह पदार्थ जो अम्लीय घोल में एक रंग देता है और क्षारीय घोल में बिल्कुल अन्य रंग देता है अर्थात् pH के परिवर्तन से रंग परिवर्तन करता है, सूचक कहलाता है।  
कुछ सूचकों की pH रेंज (range) निम्न प्रकार है

सूचक	pH रेंज	रंग परिवर्तन	
		अम्ल	क्षार
फिनॉल्फ्येलीन	8.0 से 9.4	रंगहीन	गुलाबी
मेथिल ऑरेन्ज	3.2 से 4.5	गुलाबी	पीला
मेथिल रेड	4.5 से 6.4	लाल	पीला

स्पष्ट है कि फिनॉल्फ्येलीन जो 8.0 pH पर रंगहीन होता है, घोल का अम्लीय होना प्रदर्शित करता है, जबकि यह कुछ क्षारीय होता है। इसी प्रकार मैथिल ऑरेन्ज क्षार के साथ 4.5 pH पर पीला रंग देता है जिससे घोल क्षारीय प्रतीत होता है, परन्तु यह वास्तव में अम्लीय होता है।

**उपयुक्त सूचक का चुनाव** सूचक एक निर्बल विद्युत-अपघट्य होता है जिसके अनायनीकृत अणु प्रबल अम्ल या प्रबल क्षार के प्रभाव में बहुत से रंगीन आयन देते हैं। अनायनीकृत अणुओं का रंग घोल में उपस्थित आयनों के रंग से भिन्न होता है, जैसे—फिनॉल्फ्येलीन, जिसे सुविधा की दृष्टि से HPh द्वारा प्रदर्शित करते हैं, एक निर्बल अम्ल है। इसके अनायनीकृत अणु रंगहीन होते हैं जो आयनीकृत होकर रंगहीन हाइड्रोजन आयन तथा गहरे गुलाबी रंग के Ph<sup>-</sup> आयन देते हैं।

8. बफर (प्रतिरोधक) विलयन और उनके महत्व पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

(UPBTE 2011)

**Write a short note on Buffer (resist) solution and describe its importance.**

अथवा बफर विलयन क्या है?

(UPBTE 2015)

**What is buffer solution?**

**उत्तर** अल्प मात्रा में अम्ल या भस्म मिलाने पर जब कोई विलयन अपनी pH के परिवर्तन में प्रतिरोध करता है तो उस विलयन को उभय प्रतिरोधी या प्रतिरोधक या बफर विलयन कहते हैं। पदार्थ या विलयन के इस गुण को उभय प्रतिरोधी क्रिया (buffer action) या उभय प्रतिरोधन (buffering) कहते हैं। विलयनों में यह गुण उनकी निश्चित अम्लीयता या क्षारीयता के कारण होता है।

**बफर विलयन मुख्यतः** दो प्रकार के होते हैं

1. निर्बल अम्ल में इसका प्रबल क्षार के साथ लवण ऐसीटिक अम्ल तथा सोडियम ऐसीटेट ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ) का घोल अम्लीय (acidic) बफर है।
2. निर्बल क्षार तथा इसका प्रबल अम्ल के साथ लवण अमोनियम हाइड्रॉक्साइड तथा अमोनियम क्लोराइड ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) का घोल भास्मिक (basic) बफर है।

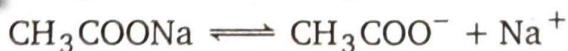
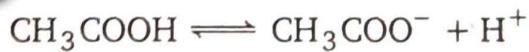
बफर विलयन के मुख्य गुण निम्नलिखित हैं

- (i) प्रत्येक बफर विलयन की एक निश्चित pH होती है।
- (ii) इनकी pH अधिक समय तक रखने या तनुता से भी परिवर्तित नहीं होती।
- (iii) इनमें थोड़ा-सा प्रबल अम्ल या क्षार मिलाने पर भी pH में कोई परिवर्तन नहीं आता या नहीं के समान अन्तर आता है।

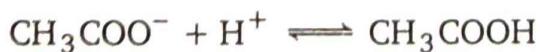
### बफर की क्रियाविधि

एक अम्लीय बफर की क्रियाविधि निम्न प्रकार स्पष्ट कर सकते हैं

ऐसीटिक अम्ल तथा सोडियम ऐसीटेट के बफर विलयन में हाइड्रोजन आयन ( $\text{H}^+$ ), ऐसीटेट आयन ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) तथा सोडियम आयन विद्यमान रहते हैं।



यदि इस अम्लीय बफर विलयन में HCl अम्ल मिला दें तो उत्पन्न  $\text{H}^+$  उपस्थित  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  के साथ संयुक्त होकर कम आयनीकृत ऐसीटिक अम्ल बना लेते हैं जिसके फलस्वरूप pH में विशेष परिवर्तन नहीं होता।



यदि उपरोक्त बफर में कुछ NaOH क्षार मिला दें तो उत्पन्न  $\text{OH}^-$  उपस्थित  $\text{H}^+$  से संयोग कर जल अणु बना लेते हैं और  $\text{H}^+$  की पूर्ति के लिये  $\text{CH}_3\text{COOH}$  अधिक मात्रा में आयनीकृत हो जाता है।

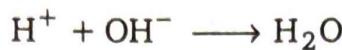


अतः कुछ क्षार मिलाने पर भी बफर की pH अपरिवर्तित रहती है।

एक भास्मिक बफर की क्रियाविधि निम्न प्रकार स्पष्ट कर सकते हैं  
 अमोनियम हाइड्रॉक्साइड तथा अमोनियम क्लोराइड के बफर विलयन में अमोनियम आयन ( $\text{NH}_4^+$ ), हाइड्रॉक्साइड आयन ( $\text{OH}^-$ ) तथा क्लोराइड आयन ( $\text{Cl}^-$ ) विद्यमान रहते हैं।



इस भास्मिक बफर विलयन में  $\text{HCl}$  अम्ल मिला दें तो उत्पन्न  $\text{H}^+$  उपस्थित  $\text{OH}^-$  के साथ संयुक्त होकर जल अणु बना लेते हैं जिससे pH आरक्षित (अपरिवर्तित) रहती है।



यदि उपरोक्त बफर में कुछ बूँदें  $\text{NaOH}$  क्षार मिला दें तो उत्पन्न  $\text{OH}^-$  अमोनियम क्लोराइड  $\text{NH}_4\text{Cl}$  से बने  $\text{NH}_4^+$  के साथ संयोग कर अल्प आयनित  $\text{NH}_4\text{OH}$  बनायेगे।



अतः कुछ क्षार मिलाने पर भी बफर की pH आरक्षित रहेगी।

## बफर विलयन का महत्त्व

- (i) बफर विलयन बनस्पति तथा जन्तु क्रिया-विज्ञान (physiology) में अत्यधिक महत्वपूर्ण है। जीवन प्रक्रमों में विभिन्न रासायनिक परिवर्तनों के लिये एक निश्चित pH होती है। हमारे रक्त का माध्यम 7.4 pH पर कुछ क्षारीय होता है।
  - (ii) ये रासायनिक अभिक्रियाओं के वेग के अध्ययन हेतु pH स्थिर रखते हैं।
  - (iii) गुणात्मक विश्लेषण में फॉस्फेट के निराकरण में ऐसीटिक अम्ल तथा सोडियम ऐसीटेट का अम्लीय बफर प्रयुक्त किया जाता है।
  - (iv) ये विभिन्न उद्योगों; जैसे—कागज, कपड़ा, रंग, चीनी, चमड़ा, विद्युत लेपन आदि में उपयुक्त pH बनाये रखते हैं।
10. दो विलयनों का pH-9.0 है।

pH of two solution is 9.0.

- (i) बफर विलयन है। (ii)  $\text{NaOH}$  विलयन है। क्या होगा यदि इन दोनों विलयनों में कुछ बूँदें तनु  $\text{HCl}$  की मिलायी जाती हैं?

(UPBTE 2013)

(i) Buffer solution. (ii)  $\text{NaOH}$  solution. What happen if some drops of dil.  $\text{HCl}$  will be mixed in both the solutions.

उत्तर (i) दो विलयनों में पहला बफर विलयन है। बफर विलयन वे विलयन होते हैं जिनकी अम्लीयता या क्षारीयता (या pH) आरक्षित रहती है।

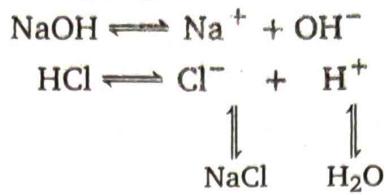
उदाहरणार्थ—  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  (अम्लीय बफर विलयन) तथा  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  (क्षारीय बफर विलयन) हैं।

यदि अम्लीय बफर विलयन  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  में कुछ बूँदें तनु  $\text{HCl}$  की मिला दी जायें तो विलयन का pH आरक्षित रहता है। इसका कारण यह है कि  $\text{CH}_3\text{COOH}$  एक दुर्बल विद्युत-अपघट्य होने के कारण बहुत कम  $\text{H}^+$  देता है तथा  $\text{CH}_3\text{COONa}$  आयनीकृत होने पर  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  तथा  $\text{Na}^+$  देता है।  $\text{HCl}$  से  $\text{H}^+$  तथा  $\text{Cl}^-$  संयोग करने पर कम आयनीकृत  $\text{CH}_3\text{COOH}$  तथा उदासीन  $\text{NaCl}$  बनते हैं जिनके बनने से  $\text{H}^+$  सान्द्रता अपरिवर्तित रहती है।



अतः pH अपरिवर्तित रहती है। क्षारीय बफर विलयन की क्रियाविधि भी इसी प्रकार दी जा सकती है।

(ii) चूंकि विलयन का pH मान = 9.0 है; अतः NaOH विलयन में अल्प मात्रा में कुछ बूँदे HCl की मिलाने पर विलयन का pH मान अपरिवर्तित रहता है।



(प्रबल लवण) (उदासीन जल)

NaOH विलयन में HCl मिलाने पर  $\text{H}^+$  आयन विलयन में उपस्थित  $\text{OH}^-$  से संयोग करके उदासीन  $\text{H}_2\text{O}$  व प्रबल लवण NaCl बनाते हैं, फलस्वरूप NaOH का  $\text{OH}^-$  सान्द्रण अप्रभावित रहता है। अतः HCl मिलाने से विलयन का pH मान अपरिवर्तित रहता है।

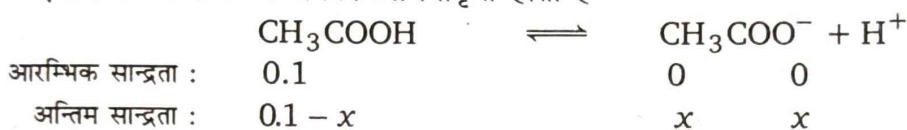
**प्रश्न 11.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  के 0.10 M विलयन के pH मान का परिकलन कीजिए।**

$$(K_a \text{ of } \text{CH}_3\text{COOH} = 4.0 \times 10^{-5})$$

(UPBTE 2007)

**Calculate the pH value of 0.10 m solution of  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .**

**हल** ऐसीटिक अम्ल निम्न प्रकार आयनीकृत होता है



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x \times x}{0.1 - x}$$

x का मान अत्यन्त कम है। अतः इसे हर में नगण्य मानने पर,

$$K_a = \frac{x^2}{0.1} \Rightarrow x^2 = 4 \times 10^{-5} \times 0.1 = 4 \times 10^{-5} \times 10^{-1}$$

$$x^2 = 4 \times 10^{-6}$$

$$x = [\text{H}^+] = 2 \times 10^{-3}$$

$$= -\log(2 \times 10^{-3})$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ \text{pH} &= -[\log 2 + (-3 \log 10)] \\ \text{pH} &= -(0.3010 - 3) \quad [\because \log 10 = 1] \\ \text{pH} &= -(-2.6990) = 2.699 = 2.7 \end{aligned}$$

**प्रश्न 12. एक बफर विलयन में 0.25 m  $\text{NH}_4\text{OH}$  तथा 0.04 m  $\text{NH}_4\text{Cl}$  उपस्थित है। इस विलयन का pH बताइए, यदि  $\text{NH}_4\text{OH}$  का  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$  है।** (UPBTE 2016)

**In any buffer solution, 0.25 m  $\text{NH}_4\text{OH}$  and 0.04 m  $\text{NH}_4\text{Cl}$  are available. Find the pH of this solution if  $K_b$  of  $\text{NH}_4\text{OH} = 1.8 \times 10^{-5}$ .**

**उत्तर** हैण्डरसन समी० के अनुसार,

$$\text{pOH} = pK_b + \log \left[ \frac{\text{लवण}}{\text{भस्म}} \right]$$

जबकि,  $pK_b = -\log K_b$

दिया है,  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ , लवण = 0.04 m, भस्म = 0.25 m

इन मानों को हैण्डरसन समी० में रखने पर

$$\text{pOH} = -\log (1.8 \times 10^{-5}) + \log \left[ \frac{0.04}{0.25} \right]$$

$$= -[\log 1.8 - 5 \log 10] + \log 0.16$$

$$= -[0.2553 - 5 \times 1] + 1.2041$$