Unit 2 : Electrochemistry

विद्युत रसायन — Class 12 Chemistry (NCERT) · Bilingual Notes

Electrochemistry = study of **producing electricity from spontaneous chemical reactions** and **using electricity to drive non-spontaneous reactions**.
विद्युत रसायन = स्वतः होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं से बिजली बनाना, और बिजली की मदद से उन अभिक्रियाओं को कराना जो अपने-आप नहीं होतीं।

Why important? / क्यों ज़रूरी?

- Metals, NaOH, Cl_2, F_2 are produced electrochemically. — कई धातुएँ व रसायन विद्युत-अपघटन से बनते हैं।
- Batteries & fuel cells convert chemical energy → electrical energy. — बैटरी व ईंधन सेल रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में बदलते हैं।
- Energy-efficient, less polluting → eco-friendly technology. — कम प्रदूषण, पर्यावरण-अनुकूल।
- Nerve signals to brain are electrochemical in origin. — तंत्रिका संकेत भी विद्युत-रासायनिक होते हैं।

2.1 Electrochemical Cells (विद्युत-रासायनिक सेल)

Daniell cell: Zn rod in $ZnSO_4$ + Cu rod in $CuSO_4$, joined by a **salt bridge**.
डेनियल सेल: $ZnSO_4$ में जिंक की छड़ और $CuSO_4$ में कॉपर की छड़, बीच में लवण-सेतु (salt bridge)।

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \quad E = 1.1\ V$$

(when $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1\ mol\ dm^{-3}$ / जब दोनों आयनों की सांद्रता 1 M हो)

Effect of external opposing voltage (E_{ext}) / बाहरी विपरीत वोल्टेज का प्रभाव

Condition	What happens	हिन्दी
E_{ext} < 1.1 V	e^- flow Zn → Cu; current Cu → Zn. Zn dissolves, Cu deposits. **Galvanic**	इलेक्ट्रॉन Zn से Cu की ओर; Zn घुलता है, Cu जमता है।
E_{ext} = 1.1 V	No current, no reaction.	कोई धारा नहीं, कोई अभिक्रिया नहीं।
E_{ext} > 1.1 V	e^- flow Cu → Zn; Zn deposits, Cu dissolves. **Electrolytic**	अभिक्रिया उलट जाती है — अब यह विद्युत-अपघटनी सेल है।

Galvanic / Voltaic cell (गैल्वेनी सेल)	Electrolytic cell (विद्युत-अपघटनी सेल)
Chemical energy → electrical energy	Electrical energy → chemical change
रासायनिक ऊर्जा → विद्युत ऊर्जा	विद्युत ऊर्जा → रासायनिक परिवर्तन
Spontaneous reaction ($\Delta G < 0$)	Non-spontaneous reaction ($\Delta G > 0$)
Anode = −ve, Cathode = +ve	Anode = +ve, Cathode = −ve
Salt bridge usually needed	Usually single vessel

Memory trick: "**AN OX, RED CAT**" → **AN**ode = **OX**idation, **RED**uction = **CAT**hode (both cells).
याद रखें: एनोड पर ऑक्सीकरण, कैथोड पर अपचयन — दोनों प्रकार के सेलों में।

2.2 Galvanic Cells (गैल्वेनी सेल)

Converts **Gibbs energy** of a spontaneous redox reaction into electrical work.
स्वतः होने वाली रेडॉक्स अभिक्रिया की गिब्स ऊर्जा को विद्युत कार्य में बदलता है।

Half reactions / अर्ध-अभिक्रियाएँ

Cathode (reduction): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ — अपचयन अर्ध-सेल

Anode (oxidation): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ — ऑक्सीकरण अर्ध-सेल

- Each portion = **half-cell / redox couple**. — हर भाग को अर्ध-सेल या रेडॉक्स युग्म कहते हैं।
- External: metallic wire + voltmeter + switch. Internal: **salt bridge**. — बाहर तार, अंदर लवण-सेतु से जुड़ाव।
- If both electrodes dip in the same electrolyte → no salt bridge needed. — एक ही विलयन हो तो लवण-सेतु नहीं चाहिए।

Electrode Potential / इलेक्ट्रोड विभव

At the metal–solution interface: ions tend to deposit (+ve charge) vs. metal atoms tend to dissolve (–ve charge). Charge separation → **potential difference = electrode potential**.

धातु और विलयन की सीमा पर आवेशों के पृथक्करण से जो विभवान्तर बनता है, उसे इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं।

- **Standard electrode potential (E°):** all species at unity concentration. IUPAC: standard *reduction* potentials = standard electrode potentials. — सभी स्पीशीज़ की सांद्रता 1 हो तो मानक इलेक्ट्रोड विभव।
- Anode: oxidation, **–ve** potential. Cathode: reduction, **+ve** potential. — गैल्वेनी सेल में एनोड ऋणात्मक, कैथोड धनात्मक।
- Electrons flow –ve → +ve electrode; **current flows opposite**. — धारा की दिशा इलेक्ट्रॉन प्रवाह के विपरीत।

Cell potential / EMF (सेल विभव / विद्युत वाहक बल)

Difference of electrode (reduction) potentials of cathode & anode. Called **emf** when **no current is drawn**.

कैथोड और एनोड के अपचयन विभवों का अंतर; जब कोई धारा न ली जाए, तब इसे emf कहते हैं।

$$E_{cell} = E_{right} - E_{left} = E_{cathode} - E_{anode}$$

Cell representation / सेल निरूपण

- Anode on **left**, cathode on **right**. — एनोड बाएँ, कैथोड दाएँ।
- Single line (|) = metal | solution boundary; double line (||) = salt bridge. — एक रेखा = धातु-विलयन सीमा, दोहरी रेखा = लवण-सेतु।

Example: $Cu(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

Cathode: $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$ | Anode: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

$Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq) \parallel Ag^+(aq) \mid Ag(s)$ $\quad E_{cell} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$

2.2.1 Measuring Electrode Potential (इलेक्ट्रोड विभव का मापन)

Single half-cell potential **can't be measured** — only differences. So a reference is chosen.

अकेले अर्ध-सेल का विभव मापा नहीं जा सकता, केवल अंतर मापा जाता है — इसलिए एक संदर्भ इलेक्ट्रोड लिया जाता है।

Standard Hydrogen Electrode (SHE) (मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड)

$Pt(s) \mid H_2(g, 1\ bar) \mid H^+(aq, 1\ M)$ → **$E° = 0$ at all temperatures**

$H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$

- Pt foil coated with **platinum black**, dipped in acid, pure H_2 bubbled.
- प्लैटिनम ब्लैक लेपित Pt पन्नी, अम्लीय विलयन में, शुद्ध H_2 गैस प्रवाहित; H_2 = 1 bar, $[H^+]$ = 1 M.

SHE is taken as **anode (left)**; other half-cell as cathode → $E°_{cell} = E°_R - 0 = E°_R$.

SHE को बाईं ओर (एनोड) रखकर जो emf आता है, वही दूसरे अर्ध-सेल का मानक विभव है।

Cell	$E°$	Meaning / अर्थ
SHE $\mid\mid$ Cu^{2+} (1 M) $\mid$ Cu	+0.34 V	Cu^{2+} reduced more easily than H^+ → Cu does **not** dissolve in HCl. Cu, HCl में नहीं घुलता; HNO_3 में नाइट्रेट आयन द्वारा ऑक्सीकृत होता है।
SHE $\mid\mid$ Zn^{2+} (1 M) $\mid$ Zn	−0.76 V	H^+ can oxidise Zn (Zn reduces H^+). Zn अम्ल से H_2 निकालता है।

Daniell cell emf: $E°_{cell} = E°_R - E°_L = 0.34 - (-0.76) =$ **1.10 V**

Inert electrodes (Pt, Au): don't react, only provide surface & conduct electrons. e.g. $Pt \mid H_2 \mid H^+$; $Pt \mid Br_2(aq) \mid Br^-$ ($\frac{1}{2}Br_2 + e^- \rightarrow Br^-$)

अक्रिय इलेक्ट्रोड (Pt, Au) अभिक्रिया में भाग नहीं लेते, केवल सतह देते हैं और इलेक्ट्रॉन चलाते हैं।

Electrochemical Series (विद्युत-रासायनिक श्रेणी) — Table 2.1

Couple	E°/V
F_2/F^-	+2.87
Co^{3+}/Co^{2+}	+1.81
H_2O_2/H_2O	+1.78
MnO_4^-/Mn^{2+}	+1.51
Au^{3+}/Au	+1.40
Cl_2/Cl^-	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	+1.33
O_2/H_2O	+1.23
Br_2/Br^-	+1.09
Ag^+/Ag	+0.80
Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0.77
I_2/I^-	+0.54
Cu^{2+}/Cu	+0.34

Couple	E°/V
H^+/H_2	**0.00**
Pb^{2+}/Pb	−0.13
Sn^{2+}/Sn	−0.14
Ni^{2+}/Ni	−0.25
Fe^{2+}/Fe	−0.44
Cr^{3+}/Cr	−0.74
Zn^{2+}/Zn	−0.76
$H_2O/H_2,OH^-$	−0.83
Al^{3+}/Al	−1.66
Mg^{2+}/Mg	−2.36
Na^+/Na	−2.71
K^+/K	−2.93
Li^+/Li	−3.05

- **Top → bottom:** E° decreases; oxidising power of left species ↓, reducing power of right species ↑. — ऊपर से नीचे: ऑक्सीकारक क्षमता घटती, अपचायक क्षमता बढ़ती है।
- **F_2** = strongest oxidising agent; F^- = weakest reducing agent. — F_2 सबसे प्रबल ऑक्सीकारक।
- **Li** = strongest reducing agent (aqueous); Li^+ = weakest oxidising agent. — Li सबसे प्रबल अपचायक।
- $E° > 0$ → reduced form more stable than H_2; $E° < 0$ → H_2 more stable. — धनात्मक E° वाला युग्म H^+/H_2 से दुर्बल अपचायक।
- Uses: pH, K_{sp}, K_{eq}, potentiometric titrations. — pH, विलेयता गुणनफल, साम्य स्थिरांक ज्ञात करने में उपयोग।

Displacement rule: A metal with **lower E°** displaces a metal with higher E° from its salt solution. So **$CuSO_4$ can't be stored in a zinc pot** (Zn displaces Cu).
कम E° वाली धातु अधिक E° वाली धातु को उसके लवण-विलयन से विस्थापित करती है — इसलिए $CuSO_4$ को जिंक के बर्तन में नहीं रख सकते।

2.3 Nernst Equation (नर्न्स्ट समीकरण)

Gives electrode potential at **any concentration** (not just 1 M).

किसी भी सांद्रता पर इलेक्ट्रोड विभव ज्ञात करने के लिए।

For $M^{n+}(aq) + ne^- \rightarrow M(s)$ ([M] solid = 1)

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^\circ_{(M^{n+}/M)} - (RT/nF) \ln (1/[M^{n+}])$$

$R = 8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$, $F = 96487\ C\ mol^{-1}$, T in kelvin

For a whole cell / पूरे सेल के लिए

$aA + bB \rightarrow cC + dD$ (n electrons)

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - (RT/nF) \ln Q = E^\circ_{cell} - (RT/nF) \ln ([C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b)$$

$$\text{At 298 K:}\quad E_{cell} = E^\circ_{cell} - (0.059/n) \log Q$$

Daniell cell: $E_{cell} = E^\circ_{cell} - (0.059/2) \log ([Zn^{2+}]/[Cu^{2+}])$

→ E_{cell} **increases** when $[Cu^{2+}]$ ↑ and $[Zn^{2+}]$ ↓.

→ Cu^{2+} की सांद्रता बढ़ाने और Zn^{2+} घटाने पर सेल विभव बढ़ता है।

> Use the **same n** for both electrodes. Ni | Ni^{2+} || Ag^+ | Ag → $Ni + 2Ag^+ \rightarrow Ni^{2+} + 2Ag$, so $E_{cell} = E^\circ - (RT/2F) \ln ([Ni^{2+}]/[Ag^+]^2)$
> दोनों इलेक्ट्रोड के लिए इलेक्ट्रॉनों की संख्या n समान लें; गुणांक घात बन जाते हैं।

Example 2.1: Mg | $Mg^{2+}(0.130\ M)$ || $Ag^+(0.0001\ M)$ | Ag, $E^\circ = 3.17\ V$

$E = 3.17 - (0.059/2) \log [0.130 / (0.0001)^2] = 3.17 - 0.21 = \mathbf{2.96\ V}$

Hydrogen electrode at pH 10: $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$

$E = 0 - 0.059 \log (1/[H^+]) = -0.059 \times pH = -0.059 \times 10 = \mathbf{-0.59\ V}$

हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड: $E = -0.059 \times pH$

2.3.1 Equilibrium Constant from Nernst Eq. (साम्य स्थिरांक)

As the cell works, $[Zn^{2+}]$ ↑, $[Cu^{2+}]$ ↓, voltage falls → at **equilibrium $E_{cell} = 0$** and $Q = K_c$.

सेल चलने पर वोल्टेज घटता जाता है; साम्य पर $E_{cell} = 0$ हो जाता है और $Q = K_c$।

$$E^\circ_{cell} = (2.303\ RT / nF) \log K_c = (0.059/n) \log K_c \quad (298\ K)$$

Daniell: $\log K_c = (1.1 \times 2)/0.059 = 37.288 \rightarrow K_c = \mathbf{2 \times 10^{37}}$

Example 2.2: $Cu + 2Ag^+$, $E^\circ = 0.46$ V → $\log K_c = (0.46 \times 2)/0.059 = 15.6 \rightarrow K_c = \mathbf{3.92 \times 10^{15}}$

2.3.2 Cell & Gibbs Energy (गिब्स ऊर्जा)

Maximum (reversible) electrical work = decrease in Gibbs energy.

सेल द्वारा किया गया अधिकतम (उत्क्रमणीय) कार्य = गिब्स ऊर्जा में कमी।

$$\Delta_r G = -nFE_{cell} \qquad \Delta_r G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$$
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -2.303\ RT \log K$$

- E_{cell} = **intensive** (doesn't depend on n); $\Delta_r G$ = **extensive** (depends on n). — E सघन गुण, ΔG विस्तीर्ण गुण।
- $Zn + Cu^{2+} \rightarrow \Delta G = -2FE$; $2Zn + 2Cu^{2+} \rightarrow \Delta G = -4FE$ (E same!). — अभिक्रिया दोगुनी करने पर ΔG दोगुना, E वही।
- $E^\circ > 0 \Rightarrow \Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ spontaneous. — E° धनात्मक हो तो अभिक्रिया स्वतः।

Example 2.3: Daniell, $E^\circ = 1.1$ V, $n = 2$

$\Delta_r G^\circ = -2 \times 1.1 \times 96487 = -212270\ J\ mol^{-1} = \mathbf{-212.27\ kJ\ mol^{-1}}$

2.4 Conductance of Electrolytic Solutions (वैद्युत अपघट्य विलयनों का चालकत्व)

Quantity	Formula	SI unit	हिन्दी
Resistance R	$R = \rho\, l / A$	ohm (Ω) = kg m^2 s^{-3} A^{-2}	प्रतिरोध
Resistivity ρ	$\rho = R\, A / l$	Ω m (1 Ω m = 100 Ω cm)	प्रतिरोधकता (विशिष्ट प्रतिरोध)
Conductance G	$G = 1/R = \kappa\, A / l$	siemens S = Ω^{-1} (mho)	चालकत्व
Conductivity κ	$\kappa = 1/\rho$	S m^{-1} (1 S cm^{-1} = 100 S m^{-1})	चालकता (विशिष्ट चालकत्व)

· **Resistivity** = resistance of 1 m long, 1 m^2 cross-section. · **Conductivity** = conductance of same.

· प्रतिरोधकता = 1 m लंबे, 1 m^2 अनुप्रस्थ काट वाले पदार्थ का प्रतिरोध; चालकता = उसी का चालकत्व।

Types of materials (by κ) / पदार्थों के प्रकार

- **Conductors:** metals, alloys; also graphite, carbon black, conducting polymers. Cu 5.9×10^3, Ag 6.2×10^3 S m^{-1}. — चालक
- **Insulators:** glass (10^{-16}), Teflon (10^{-18}), ceramics. — कुचालक (विद्युतरोधी)
- **Semiconductors:** Si, doped Si, GaAs, Ge. — अर्धचालक
- **Superconductors:** zero resistivity; earlier metals at 0–15 K, now ceramics up to ~150 K. — अतिचालक: प्रतिरोधकता शून्य।

> **Conducting polymers:** polyacetylene (with I_2 vapour), polyaniline, polypyrrole, polythiophene — light, flexible. Nobel 2000: MacDiarmid, Heeger, Shirakawa.
> चालक बहुलक — हल्के और लचीले; हल्की बैटरी व मुड़ने वाले ट्रांजिस्टर बनाने में।

Electronic (metallic) conductance इलेक्ट्रॉनिक चालकत्व	Ionic (electrolytic) conductance आयनिक चालकत्व
Due to movement of electrons	Due to movement of ions
No chemical change; composition unchanged	Prolonged DC changes composition
Depends on: nature/structure of metal, no. of valence e^-, temperature	Depends on: nature of electrolyte, size & solvation of ions, solvent nature & viscosity, concentration, temperature
Decreases with ↑ temperature	**Increases** with ↑ temperature
ताप बढ़ने पर घटता है	ताप बढ़ने पर बढ़ता है

Pure water: $[H^+] = [OH^-] \approx 10^{-7}$ M → $\kappa = 3.5 \times 10^{-5}$ S m^{-1} (very low). शुद्ध जल की चालकता बहुत कम होती है।

2.4.1 Measuring Conductivity (चालकता का मापन)

Two problems with Wheatstone bridge for solutions: दो समस्याएँ:

1. DC changes composition → use **AC** source. — DC से विलयन बदलता है, इसलिए AC प्रयोग।
2. Solution can't be connected like a wire → use **conductivity cell** (two platinised Pt electrodes). — चालकता सेल का प्रयोग।

$$\text{Cell constant } G^* = l / A = R \times \kappa \quad (\text{unit: } m^{-1} \text{ or } cm^{-1})$$
$$\kappa = G^* / R$$

G^* is found using **KCl solution of known** κ (measuring l and A directly is unreliable). सेल स्थिरांक ज्ञात चालकता वाले KCl विलयन से निकालते हैं।

Wheatstone bridge: oscillator (AC, 550–5000 Hz), detector P (headphone). At balance: $R_2 = R_1R_4/R_3$. संतुलन पर डिटेक्टर में धारा शून्य।

Molar Conductivity Λ_m (मोलर चालकता)

κ depends on ion charge, size, concentration → so define a more meaningful quantity.

$$\Lambda_m = \kappa / c$$
$$\Lambda_m \text{ (S cm}^2 \text{ mol}^{-1}) = \kappa \text{ (S cm}^{-1}) \times 1000 / \text{Molarity (mol L}^{-1})$$
$$1 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} = 10^4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad | \quad 1 \text{ mol m}^{-3} = 1000 \times \text{molarity}$$

मोलर चालकता = एक मोल वैद्युत अपघट्य वाले विलयन का चालकत्व, जब इलेक्ट्रोड इकाई दूरी पर हों।

Example 2.4: 0.1 M KCl: $R = 100\ \Omega$, $\kappa = 1.29$ S m^{-1} → $G^* = 1.29 \times 100 = 129$ m^{-1} (1.29 cm^{-1})

0.02 M KCl: $R = 520\ \Omega$ → $\kappa = 129/520 = \mathbf{0.248}$ **S m^{-1}**

$\Lambda_m = 0.248 / 20$ mol m^{-3} = **124×10^{-4} S m^2 mol^{-1}** = 124 S cm^2 mol^{-1}

Example 2.5: 0.05 M NaOH, $d = 1$ cm, $l = 50$ cm, $R = 5.55 \times 10^3\ \Omega$
$A = \pi(0.5)^2 = 0.785\ cm^2$; $\rho = RA/l = \mathbf{87.135\ \Omega\ cm}$; $\kappa = 1/\rho = \mathbf{0.01148\ S\ cm^{-1}}$
$\Lambda_m = 0.01148 \times 1000 / 0.05 = \mathbf{229.6\ S\ cm^2\ mol^{-1}}$

2.4.2 Variation with Concentration (सांद्रता के साथ परिवर्तन)

⬇ Dilution ⇒ **κ decreases** (fewer ions per unit volume)
तनुकरण पर चालकता घटती है — प्रति इकाई आयतन आयन कम।
⬇ Dilution ⇒ **Λ_m increases** ($\Lambda_m = \kappa V$; V increases more than κ decreases)
तनुकरण पर मोलर चालकता बढ़ती है — आयतन V की वृद्धि, κ की कमी से अधिक होती है।

Limiting molar conductivity Λ°_m: Λ_m when $c \to 0$ (infinite dilution). सीमांत मोलर चालकता — अनंत तनुता पर।

Strong electrolytes (KCl, NaCl) / प्रबल वैद्युत अपघट्य

$$\Lambda_m = \Lambda^\circ_m - A\,c^{1/2} \quad \text{(Debye–Hückel–Onsager)}$$

- Λ_m increases **slowly**; plot Λ_m vs $\sqrt{c}$ = straight line, intercept Λ°_m, slope $-A$. — धीरे बढ़ती; सीधी रेखा, अंतःखंड = Λ°_m।
- "A" depends on electrolyte type: NaCl (1-1), $CaCl_2$ (2-1), $MgSO_4$ (2-2); same for same type. — A वैद्युत अपघट्य के प्रकार पर निर्भर।

Example 2.6 (KCl): extrapolating plot → $\Lambda^\circ_m = \mathbf{150.0\ S\ cm^2\ mol^{-1}}$, $A = -\text{slope} = \mathbf{87.46}\ S\ cm^2\ mol^{-1}/(mol\ L^{-1})^{1/2}$

Weak electrolytes (CH_3COOH) / दुर्बल वैद्युत अपघट्य

- Λ_m increases **steeply** at low c, because degree of dissociation α increases. — तनुता पर वियोजन की मात्रा बढ़ने से तेज़ी से बढ़ती है।
- Λ°_m **cannot be found by extrapolation** → use Kohlrausch law. — बहिर्वेशन से Λ°_m नहीं मिलता; कोलराउश नियम प्रयोग।

Kohlrausch's Law (कोलराउश का आयनों के स्वतंत्र अभिगमन का नियम)

"Limiting molar conductivity of an electrolyte = sum of individual contributions of its anion and cation."

"किसी वैद्युत अपघट्य की सीमांत मोलर चालकता उसके धनायन और ऋणायन के अलग-अलग योगदानों का योग होती है।"

$$\Lambda^\circ_m = \nu_+ \lambda^\circ_+ + \nu_- \lambda^\circ_-$$

e.g. $\Lambda^\circ_m(NaCl) = \lambda^\circ_{Na^+} + \lambda^\circ_{Cl^-}$

Evidence: $\Lambda^\circ(KCl) - \Lambda^\circ(NaCl) = \Lambda^\circ(KBr) - \Lambda^\circ(NaBr) \approx 23.4$ S cm^2 mol^{-1} (constant). — K^+ और Na^+ का अंतर हर ऋणायन के साथ समान।

Ion	λ°	Ion	λ°
H^+	349.6	OH^-	199.1
Na^+	50.1	Cl^-	76.3
K^+	73.5	Br^-	78.1
Ca^{2+}	119.0	CH_3COO^-	40.9
Mg^{2+}	106.0	SO_4^{2-}	160.0

(units: S cm^2 mol^{-1}, 298 K)

Applications / अनुप्रयोग

1. **Λ°_m of weak electrolytes:** $\Lambda^\circ(HAc) = \Lambda^\circ(HCl) + \Lambda^\circ(NaAc) - \Lambda^\circ(NaCl)$ — दुर्बल वैद्युत अपघट्य का Λ°_m
2. **Degree of dissociation:** $\alpha = \Lambda_m / \Lambda^\circ_m$ — वियोजन की मात्रा
3. **Dissociation constant:** $K_a = c\alpha^2/(1-\alpha) = c\Lambda_m^2 / [\Lambda^\circ_m(\Lambda^\circ_m - \Lambda_m)]$ — वियोजन स्थिरांक

Ex 2.7: $\Lambda^\circ(CaCl_2) = 119.0 + 2(76.3) =$ **271.6**; $\Lambda^\circ(MgSO_4) = 106 + 160 =$ **266** S cm^2 mol^{-1}

Ex 2.8: $\Lambda^\circ(HAc) = 425.9 + 91.0 - 126.4 =$ **390.5** S cm^2 mol^{-1}

Ex 2.9: $c = 0.001028$ M, $\kappa = 4.95\times10^{-5}$ S cm^{-1} → $\Lambda_m = 48.15$; $\alpha = 48.15/390.5 = 0.1233$;

$K_a = 0.001028 \times (0.1233)^2/(1 - 0.1233) =$ **1.78×10^{-5} mol L^{-1}**

2.5 Electrolytic Cells & Electrolysis (विद्युत-अपघटन)

External voltage drives a chemical reaction. बाहरी वोल्टेज से रासायनिक अभिक्रिया कराई जाती है।

$CuSO_4$ with Cu electrodes: Cathode: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (deposits) | Anode: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ (dissolves)
कैथोड पर Cu जमता है, एनोड से Cu घुलता है → **ताँबे का शोधन**: अशुद्ध Cu = एनोड, शुद्ध Cu कैथोड पर जमता है।

- Na, Mg → electrolysis of **fused chlorides**. — गलित क्लोराइड के विद्युत-अपघटन से।
- Al → electrolysis of Al_2O_3 with **cryolite**. — क्रायोलाइट की उपस्थिति में।

Faraday's Laws (1833–34) / फैराडे के नियम

1st law: Amount of chemical reaction at an electrode ∝ quantity of electricity passed.
$w = Z\,Q = Z\,I\,t$
प्रथम नियम: इलेक्ट्रोड पर हुई रासायनिक अभिक्रिया की मात्रा प्रवाहित विद्युत की मात्रा के समानुपाती।

2nd law: Same charge → amounts of different substances ∝ their **equivalent weights** (atomic mass ÷ electrons needed). $w_1/w_2 = E_1/E_2$
द्वितीय नियम: समान विद्युत से मुक्त विभिन्न पदार्थों की मात्राएँ उनके तुल्यांकी भारों के समानुपाती।

$$Q = I \times t \quad \text{(coulomb = ampere × second)}$$

$$1\ F = N_A \times e = 6.02\times10^{23} \times 1.6021\times10^{-19} = 96487 \approx 96500\ C\ mol^{-1}$$

1 फैराडे = एक मोल इलेक्ट्रॉनों पर आवेश

- $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$: 1 F per mol | $Mg^{2+} \rightarrow Mg$: 2 F | $Al^{3+} \rightarrow Al$: 3 F
- Industry uses up to 50,000 A ≈ 0.518 F per second. — उद्योग में बहुत अधिक धारा।
- Coulometers (old method) are now obsolete. — कूलॉममीटर अब अप्रचलित।

Example 2.10: $CuSO_4$, $I = 1.5$ A, $t = 10$ min $= 600$ s → $Q = 900$ C
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$: 2 × 96487 C deposits 63 g
Mass = (63 × 900)/(2 × 96487) = **0.2938 g**

Shortcut: mass deposited **m = (M × I × t) / (n × F)** — M = मोलर द्रव्यमान, n = इलेक्ट्रॉनों की संख्या

2.5.1 Products of Electrolysis (विद्युत-अपघटन के उत्पाद)

Depend on: material electrolysed, type of electrode (**inert** Pt/Au vs **reactive**), E° values, and **overpotential**.

निर्भर करते हैं: पदार्थ की प्रकृति, इलेक्ट्रोड (अक्रिय या सक्रिय), मानक विभव, और अधिविभव (overpotential) पर।

Overpotential: extra voltage needed for kinetically slow processes. अधिविभव — धीमी अभिक्रियाओं के लिए आवश्यक अतिरिक्त वोल्टेज।

Electrolyte	Cathode	Anode
Molten NaCl (गलित)	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$
Aqueous NaCl (जलीय)	$H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$ (H^+, E°=0, beats Na^+, −2.71 V)	$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$ (O_2 favoured by E° 1.23 < 1.36, but **overpotential of O_2** ⇒ Cl_2)
Dilute H_2SO_4	H_2	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (1.23 V)
Conc. H_2SO_4	H_2	$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$ (1.96 V)

Aq. NaCl net: $NaCl + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow$ products **NaOH, H_2, Cl_2**

Rule: Cathode → reaction with **higher E°** (reduction) preferred. Anode → reaction with **lower E°** (oxidation) preferred (unless overpotential).
कैथोड पर अधिक E° वाली अपचयन अभिक्रिया, एनोड पर कम E° वाली ऑक्सीकरण अभिक्रिया होती है (अधिविभव को छोड़कर)।

2.6 Batteries (बैटरी)

A battery = galvanic cell(s) in series. Should be **light, compact**, voltage **constant** during use.

बैटरी = श्रेणी में जुड़े एक या अधिक गैल्वेनी सेल; हल्की, छोटी और स्थिर वोल्टेज वाली होनी चाहिए।

2.6.1 Primary batteries — use once / प्राथमिक बैटरी (एक बार प्रयोग)

① Dry cell (Leclanché cell) — शुष्क सेल — transistors, clocks

· Anode: **zinc container** · Cathode: **graphite rod** surrounded by MnO_2 + carbon

· Electrolyte: moist paste of **NH_4Cl + $ZnCl_2$**

Anode: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Cathode: $MnO_2 + NH_4^+ + e^- \rightarrow MnO(OH) + NH_3$ (Mn: +4 → +3)

$NH_3 + Zn^{2+} \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}$ · **Voltage ≈ 1.5 V**

जिंक का डिब्बा एनोड, ग्रेफाइट छड़ कैथोड; लगभग 1.5 V।

② Mercury cell — मरकरी सेल — hearing aids, watches (low current)

· Anode: Zn–Hg amalgam · Cathode: paste of HgO + carbon · Electrolyte: paste of KOH + ZnO

Anode: $Zn(Hg) + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$

Cathode: $HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2OH^-$

Overall: **$Zn(Hg) + HgO \rightarrow ZnO + Hg$** · **≈ 1.35 V, constant**

वोल्टेज स्थिर रहता है क्योंकि कुल अभिक्रिया में कोई ऐसा आयन नहीं जिसकी सांद्रता बदले।

2.6.2 Secondary batteries — rechargeable / द्वितीयक बैटरी (पुनः आवेशनीय)

① Lead storage battery — सीसा संचायक बैटरी — automobiles, inverters

· Anode: lead (Pb) · Cathode: lead grid packed with **PbO_2** · Electrolyte: **38% H_2SO_4**

Discharge:

Anode: $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

Cathode: $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

Overall: **$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$**

Charging: reaction reversed — $PbSO_4$ → Pb (at anode) and PbO_2 (at cathode).

आवेशन पर अभिक्रिया उलट जाती है — $PbSO_4$ फिर से Pb और PbO_2 में बदल जाता है।

② Nickel–cadmium cell — निकेल-कैडमियम सेल

Longer life than lead cell but more expensive. Jelly-roll arrangement.

$Cd + 2Ni(OH)_3 \rightarrow CdO + 2Ni(OH)_2 + H_2O$

सीसा सेल से अधिक आयु, पर महँगा।

2.7 Fuel Cells (ईंधन सेल)

Galvanic cells that convert the **energy of combustion** of fuels (H_2, CH_4, CH_3OH) **directly** into electricity; reactants fed continuously.
ऐसे गैल्वेनी सेल जो ईंधन (H_2, मेथेन, मेथेनॉल) के दहन की ऊर्जा को सीधे बिजली में बदलते हैं; अभिकारक लगातार दिए जाते हैं।

H_2–O_2 fuel cell (Apollo space programme — water used for drinking!)

- H_2 and O_2 bubbled through **porous carbon electrodes** into conc. aq. **NaOH**; Pt/Pd catalyst.

Cathode: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

Anode: $2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$

Overall: $\mathbf{2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O}$

अपोलो अंतरिक्ष कार्यक्रम में प्रयोग; बना हुआ पानी अंतरिक्ष यात्रियों ने पिया।

Fuel cell	Thermal power plant
Efficiency ≈ **70%**	Efficiency ≈ 40%
Pollution-free, runs as long as fuel supplied	Major source of pollution
प्रदूषण-मुक्त, अधिक दक्ष	कम दक्ष, प्रदूषणकारी

2.8 Corrosion (संक्षारण)

Slow coating of metal surfaces with oxides/salts. Examples: rusting of iron, tarnishing of silver, green coating on Cu/bronze.
धातु की सतह पर ऑक्साइड या लवण की परत का धीरे-धीरे बनना — जैसे लोहे में जंग, चाँदी का काला पड़ना, ताँबे पर हरी परत।

Rusting = electrochemical cell / जंग लगना एक विद्युत-रासायनिक सेल

Anode spot: $2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^-$ $(E^\circ = -0.44\ V)$

Cathode spot: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $(E^\circ = 1.23\ V)$

Overall: $2Fe + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O$ $\mathbf{E^\circ_{cell} = 1.67\ V}$

Then: $2Fe^{2+} + 2H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4H^+ \rightarrow$ rust = $\mathbf{Fe_2O_3 \cdot xH_2O}$

- H^+ comes from H_2CO_3 (CO_2 dissolved in water) and other acidic oxides. — H^+ जल में घुली CO_2 से बने H_2CO_3 से आते हैं।
- Electrons travel through the metal from anodic to cathodic spot. — इलेक्ट्रॉन धातु से होकर एनोडी स्थान से कैथोडी स्थान तक जाते हैं।
- Needs **water + air**. — जल और वायु दोनों आवश्यक।

Prevention / रोकथाम

1. **Barrier:** paint, chemicals (e.g. bisphenol). — पेंट या रसायनों से सतह को वायु से बचाना।
2. **Coating with metals** (Sn, Zn — galvanisation). — दूसरी धातु की परत चढ़ाना।
3. **Sacrificial electrode** (Mg, Zn) — corrodes itself, saves the object. — बलिदानी इलेक्ट्रोड: स्वयं संक्षारित होकर वस्तु को बचाता है।

The Hydrogen Economy (हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था)

Fossil fuels → CO_2 → greenhouse effect → ice melting, sea level rise. H_2 burns to give **only water**. Produce H_2 by splitting water with **solar energy**, use it in fuel cells — both are electrochemical.

जीवाश्म ईंधन से ग्रीनहाउस प्रभाव; हाइड्रोजन जलने पर केवल जल देता है। सौर ऊर्जा से जल-विघटन द्वारा H_2 बनाकर ईंधन सेल में प्रयोग — यही हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था है।

Formula Sheet (सूत्र सारांश)

Topic	Formula
Cell emf	$E^\circ_{cell} = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode} = E^\circ_R - E^\circ_L$
Nernst (electrode)	$E = E^\circ - (0.059/n) \log (1/[M^{n+}])$
Nernst (cell)	$E_{cell} = E^\circ_{cell} - (0.059/n) \log Q$
H_2 electrode	$E = -0.059\ pH$
Equilibrium constant	$E^\circ_{cell} = (0.059/n) \log K_c$
Gibbs energy	$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cell} = -2.303\ RT \log K$
Resistance	$R = \rho\ l/A$
Conductance, conductivity	$G = 1/R,\ \kappa = 1/\rho,\ \kappa = G^*/R$
Cell constant	$G^* = l/A = R\ \kappa$
Molar conductivity	$\Lambda_m = \kappa \times 1000 / M$ $(S\ cm^2\ mol^{-1})$
Strong electrolyte	$\Lambda_m = \Lambda^\circ_m - A\sqrt{c}$
Kohlrausch	$\Lambda^\circ_m = \nu_+\lambda^\circ_+ + \nu_-\lambda^\circ_-$
Degree of dissociation	$\alpha = \Lambda_m/\Lambda^\circ_m$
Dissociation const.	$K_a = c\alpha^2/(1-\alpha)$
Charge	$Q = It;\ 1\ F = 96487 \approx 96500\ C\ mol^{-1}$
Mass deposited	$m = MIt / nF$

Charge needed (NCERT-type) / आवश्यक आवेश

Change	Electrons	Charge
$Al^{3+} \rightarrow Al$	3	$3F = 289461\ C$
$Cu^{2+} \rightarrow Cu$	2	$2F = 192974\ C$
$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ $(+7 \rightarrow +2)$	5	$5F = 482435\ C$
$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$	6	$6F = 578922\ C$
$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2$	2	$2F$
$FeO \rightarrow \frac{1}{2}Fe_2O_3$	1	$1F$

Quick Revision / त्वरित दोहराव

- Galvanic: anode –ve; Electrolytic: anode +ve. Oxidation always at anode. — ऑक्सीकरण हमेशा एनोड पर।
- Higher E° ⇒ better oxidising agent; lower E° ⇒ better reducing agent. — अधिक E° = प्रबल ऑक्सीकारक।
- Dilution: $\kappa \downarrow$ but $\Lambda_m \uparrow$. — तनुकरण पर κ घटता, Λ_m बढ़ता।
- Λ°_m of weak electrolyte → Kohlrausch law only. — दुर्बल अपघट्य के लिए केवल कोलराउश नियम।
- Reducing power order: K > Mg > Cr > Hg > Ag. Displacement order: Mg > Al > Zn > Fe > Cu. — अपचायक क्षमता व विस्थापन क्रम।
- Fe^{3+} oxidises I^- (0.77 > 0.54) ✔; Fe^{3+} can't oxidise Br^- (0.77 < 1.09) ✘. — E° की तुलना से संभाव्यता।
- $AgNO_3$ + Ag electrodes: Ag deposits at cathode, Ag dissolves at anode. With Pt: Ag at cathode, O_2 at anode. — इलेक्ट्रोड बदलने पर उत्पाद बदलते हैं।

All the best! शुभकामनाएँ!