राम
॥ कर्तव्यणी प्रणायकों ॥

CC-CHE-503 PHYSICAL CHEMISTRY

U-1 - Electro Motive force

***ઓક્સિડેશન** : જે રાસા. પ્રક્રિયા દરમ્યાન પદાર્થ $\bar{e}$ ગુમાવે તે પ્રક્રિયાને.....

$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2\bar{e}$

***રીડક્શન** - જે રાસા. પ્રક્રિયા દરમ્યાન પદાર્થ $\bar{e}$ મેળવે તે પ્રક્રિયાને....

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

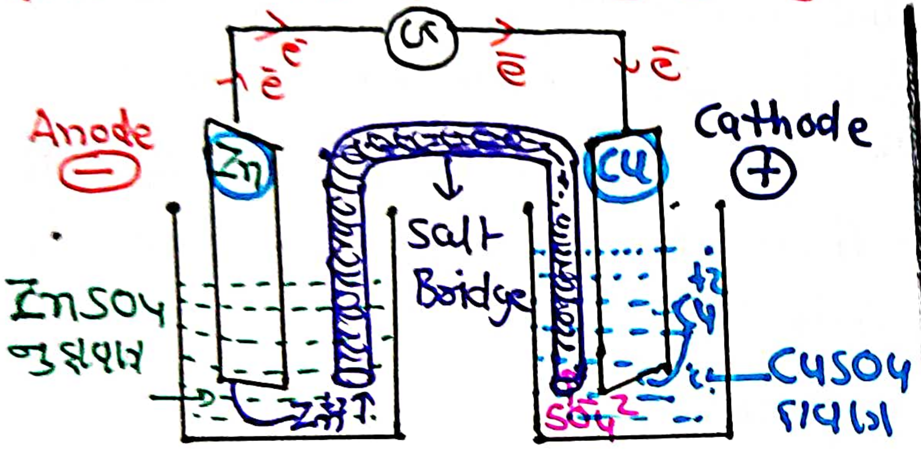
***રેડોક્સ પ્રક્રિયા** : જે રાસા. પ્રક્રિયામાં ઓક્સિડેશન અને રીડક્શન એમ બન્ને પ્રક્રિયા એક સાથે થતી હોય તેવી રાસા..પ્રક્રિયાને Redox પ્રક્રિયા કહે છે. Red + ox

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

$Cu^{+2}_{(aq)} + 2e \longrightarrow Cu_{(s)}$ Red

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

વિદ્યુત રાસા. કોષ Electro chemical Ecell :- જે કોષમાં રાસાયણિક શક્તિ નુ વિદ્યુતશક્તિમાં રૂપાંતર થાય... તે કોષને વિદ્યુત રાસા કોષ કહે છે. **OR** જે રાસા પ્રક્રિયા (Redox Redⁿ) દ્વારા વિદ્યુતપ્રવાહ ઉત્પન્ન થાય છે. તે રચના ને વિદ્યુત રાસા. કોષ કહે છે



કોષ નિદેશન : કોષનુ સાંકેતિક નિરૂપણ

$$\ominus\ Zn_{(s)} \,/\, Zn^{+2}_{(aq)}\ (1M)\ \|\ Cu^{+2}_{(aq)}\ 1M \,/\, Cu_{(s)}\ \oplus$$

Current : પ્રવાહ એ તાર (વાયર) દ્વારા થતુ ઈલેક્ટ્રોન નુ વહન છે.

Electrode : ધાતુના સળીયા કે પતરા સ્વરૂપે હોય છે. જે ઈલે. (ધ્રુવ) નુ વહન દ્રાવણમાંથી કે દ્રાવણમાં કરે છે

Anode : જે electrode પર oxidⁿ પ્રક્રિયા થાય તેને....
જે ઋણવીજભાર ધરાવે છે (Negative)

Cathode : જે electrode પર Redⁿ પ્રક્રિયા થાય તેને....
જે Positive ભાર ધરાવે છે

Salt Bridge (ક્ષારસેતુ) : બે દ્રાવણો ને જોડતી U આકારની કાચનીનળી છે... જેમાં KCl, કે KNO_3 કે NH_4NO_3 નુ સંતૃપ્ત દ્રાવણ અને અગર-અગર નામની જેલ ભરેલ હોય છે. કાર્ય - બે દ્રાવણો ને વિદ્યુતકીય સંપર્કમાં રાખવાનુ અને બન્ને દ્રાવણો ને વિદ્યુતીય તટસ્થ રાખવાનુ

અર્ધકોષ (Half cell) : વિદ્યુતરાસા. કોષનો દરેક અડધો ભાગ કે જ્યાં ઓક્સિ અથવા Red પ્રક્રિયા થતી હોય તેને....

સંક્ષિપ્ત નિરૂપણ $Zn_{(s)} | Zn^{+2}_{(aq)}$ $Cu_{(s)} | Cu^{+2}_{(aq)}$ $Ag_{(s)} | Ag^{+}_{(aq)}$ $Pt | H_{2(g)}$ (1 બાર) $| H^{+}_{(aq)}$

- બે કોષના બે દ્રાવણો ને જોડવા Salt bridge નો ઉપયોગ કરેલ હોય તો તે || બે ઉભી લીટી ચિહ્ન વડે દર્શાવાય છે. $Zn_{(s)} | Zn^{++}_{(aq)} (1M) || Cu^{+2}_{(aq)} (1M) | Cu_{(s)}$

જો ક્ષારસેતુ નો ઉપયોગ ન કરવામાં આવ્યો હોય તો તે | એક ઉભી લીટી વડે દર્શાવાય છે

→ બે દ્રાવણો - છિદ્રાળુ પડદા વડે સંપર્કમાં હોય તો પણ એક ઉભી લીટી | વડે દર્શાવાય છે

$$Zn_{(s)} | Zn^{+2}_{(aq)} | Cu^{+2}_{(aq)} | Cu_{(s)}$$

* જો કોઈ વિદ્યુતરાસા. કોષમાં વાયુ વિદ્યુતધ્રુવ નો ઉપયોગ થતો હોય તો પહેલા Pt પછી વાયુનું અણુસૂત્ર, દબાણ 1 બાર અને તે જે આયનોનાં સંપર્કમાં હોય તેનુ સૂત્ર દર્શાવાય છે

ઉદા $Pt | H_{2(g)}$ (1 બાર) $| H^{+}_{(aq)} (1M) || Cu^{+2}_{(aq)} (1M) | Cu_{(s)}$

ઉદા $Ag_{(s)} | Ag^{+}_{(aq)} (1M) | Cl^{-}_{(aq)} (1M) | Cl_{2(g)}$ (1 બાર) $| Pt$.

Q.1 પ્રવાહી-પ્રવાહી સંગમ emf નો ઉદ્ભવ કેવી રીતે થાય છે. ? પ્રવાહી-પ્રવાહી સંપર્ક સ્થાન પોટેન્શીયલ (Liquid-Liquid Junction Potential) (L.J.P) નું મુલ્ય મેળવો **OR** પ્રવાહી-પ્રવાહી સંપર્ક સ્થાન પોટેન્શીયલની ગણતરી દર્શાવો

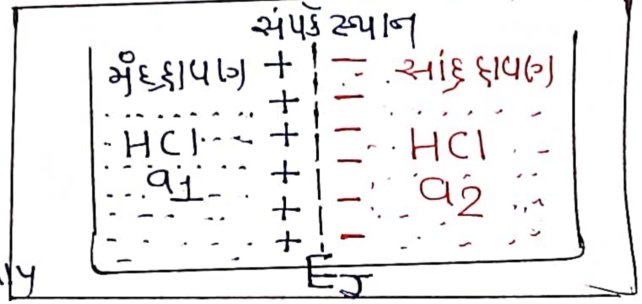
Ans LJP નુ ઉદ્ભવન

જ્યારે જુદી-જુદી સાંદ્રતાવાળા દ્રાવણો એકબીજાના સંપર્કમાં રાખવામાં આવે ત્યારે હંમેશા સાંદ્ર દ્રાવણ, એ મંદ દ્રાવણ તરફ પ્રસરણ પામવાની વૃત્તિ ધરાવે છે

$Pt | H_{2(g)} | \underset{a_1}{HCl} | \underset{a_2}{HCl} | H_{2(g)} | Pt$ અહી $a_2 > a_1$ અહી સાંદ્ર HCl નુ દ્રાવણ મંદ HCl ના દ્રાવણ સાથે સંપર્કમાં છે. આથી HCl માં રહેલા H^+ અને Cl^- આયનો દ્રાવણમાં પ્રસરણ પામશે. ⇒ હવે H^+ આયનનો પ્રસરણ વેગ, Cl^- આયનના પ્રસરણ વેગ કરતાં વધુ છે (H^+ની ઝડપ > Cl^-ની ઝડપ)

⇒ આથી સાંદ્ર HCl માં રહેલ H^+ આયનો વધુ પ્રમાણમાં મંદ દ્રાવણમાં જશે અને મંદ દ્રાવણને ધનભારીત બનાવશે

⇒ જ્યારે Cl^- આયનની ઝડપ ઓછી હોવાથી તે સાંદ્ર દ્રાવણમાં જ રહેશે ~~અને~~ જેથી સાંદ્ર દ્રાવણમાં Cl^- આયનનુ પ્રમાણ વધતા - સાંદ્ર દ્રાવણ ઋણવિજભારીત બનશે



⇒ આમ H^+ અને Cl^- આયનોના જુદા-જુદા વેગને કારણે સંપર્કસ્થાન આગળ વિદ્યુત દ્વિસ્તર પેદા થાય છે. આથી બે દ્રાવણોની સંપર્ક સપાટી એ emf (પોટેન્શીયલ) ઉત્પન્ન થાય છે. જેને - પ્રવાહી-સંપર્ક સ્થાન પોટેન્શીયલ Liquid Junction પોટેન્શીયલ LJP કહે છે જેમ E_J વડે દર્શાવાય

*** પ્રવાહી-પ્રવાહી સંપર્ક સ્થાન પોટેન્શીયલના મૂલ્યની ગણતરી (Calculation of the value of emf of LJP)**

અહીં એક-એક સંયોજક વિદ્યુત વિભાજ્ય દ્રાવણ KCl આપેલું છે $KCl_{(a_1)} \rightleftharpoons KCl_{(a_2)}$

→ આ દ્રાવણમાં એક ફેરેડે વિદ્યુતજથ્થો પસાર કરતાં ધનઆયન K^+ ના $t_{\oplus}$ ગ્રામ આયન ડા.બા. થી જ.બા. તરફ વહે છે. અને ઋણ આયન Cl^- ના $t_{\ominus}$ ગ્રામ આયન જ.બા. થી ડા.બા. તરફ વહન પામે છે.

→ આથી આ વખતે મુક્તશક્તિમાં થતો ફેરફાર નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય

→ ડા.બા. ના વિભાગમાં ધનાયન K^+ ને લીધે થતો મુક્તશક્તિ ફેરફાર $\Delta G_1 = t_{\oplus} RT \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1}$ —(1)

→ જ.બા. ના વિભાગમાં ઋણાયન Cl^- ને લીધે થતો મુક્તશક્તિ ફેરફાર $\Delta G_2 = t_{\ominus} RT \ln \frac{(a_-)_1}{(a_-)_2}$ —(2)

→ મુક્તશક્તિમાં થતો કુલ ફેરફાર $\therefore \Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$

$$\Delta G = t_{\oplus} RT \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} + t_{\ominus} RT \ln \frac{(a_-)_1}{(a_-)_2} \quad \text{—(3)}$$

પ્રણાલી દ્વારા થતું વિદ્યુતીય કાર્ય $\Delta G = -nFE$ —(4)

$\Delta G = -FE \; (n=1)$

આ કિંમત સ.ક. (3) માં મુકતા

$$-EF = t_{\oplus} RT \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} + t_{\ominus} RT \ln \frac{(a_-)_1}{(a_-)_2} \quad \text{—(5)}$$

સ.ક. (5) ને $-F$ વડે ભાગતા

$$E = -t_{\oplus} \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} - t_{\ominus} \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_-)_1}{(a_-)_2} \quad \text{—(6)}$$

હવે $a_+ = a_- = a$ લેતાં અને ઋણ નું છેલ્લુ પદ ઉલટાવતા

$$E = -t_{\oplus} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} + t_{\ominus} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad \text{—(7)}$$

અહીં a સક્રિયતા છે. જે બન્ને આયન માટે સમાન છે
⇒ ધનાયન અને ઋણાયન ના વહનાંક નો સરવાળો હંમેશા 1 થાય છે

$\therefore t_{\oplus} + t_{\ominus} = 1 \quad \therefore t_{\ominus} = [1 - t_{\oplus}]$ થાય - આ કિંમત સ.ક. (7) માં મુકતાં

$$E = -t_{\oplus} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} + [1 - t_{\oplus}] \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad \text{—(8)}$$

છેલ્લા પદનો નો કૌંસ છોડતા

$$E = -t_{\oplus}\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} - t_{\oplus}\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

$$E = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} - 2t_{\oplus}\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} \quad \text{--- (9)}$$

સ.ક. (9) માં $RT/_F \ln a_2/a_1$ સામાન્ય લેતા।

$$E = [1 - 2t_{\oplus}]\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} \quad \text{--- (10)}$$

હવે $t_{\oplus} + t_{\ominus} = 1$ સ.ક (10) માં $1 = t_{\oplus} + t_{\ominus}$

મુકતાં.

$$1 - 2t_{\oplus} = t_{\oplus} + t_{\ominus} - 2t_{\oplus}$$

$$= t_{\ominus} - t_{\oplus} \quad \text{....... (11)}$$

સ.ક. (11) ની કિંમત સ.ક. (10) માં મુકતા

$$E = (t_{\ominus} - t_{\oplus})\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} \quad \text{--- (12)}$$

સ.ક. (10) અને (12) LJP નુ મુલ્ય દર્શાવે છે

* પ્રવાહીસંપર્ક સ્થાન પોટેન્શીયલ નુ નિવારણ

LJP દૂર કરવા માટે નીચેની બે પદ્ધતિઓ નો ઉપયોગ થાય છે.

(1) ક્ષાર સેતુ નો ઉપયોગ (2) અન્ય વિદ્યુતવિભાજ્યો ઉમેરવાથી

(1) ક્ષારસેતુ (Salt bridge) નો ઉપયોગ

→ મોટેભાગે LJP નિવારવા ક્ષારસેતુ વપરાય છે. બન્ને ધ્રુવ ના સંપર્ક માં રહેલા વિદ્યુતવિભાજ્ય દ્રાવણો ને ક્ષાર સેતુ મારફતે જોડવામાં આવે છે (સંતૃપ્ત)

→ ક્ષાર સેતુમાં મુખ્યત્વે $KCl / KNO_3 / NH_4NO_3$ ના સાંદ્ર દ્રાવણ અને અગર-અગર નામની જેલનુ મિશ્રણ હોય છે

→ ક્ષારસેતુમાં સંતૃપ્ત દ્રાવણ વપરાય છે. તેના K^+ અને Cl^- ની ઝડપ લગભગ સરખી હોવાથી KCl જ બહારના કોષના દ્રાવણમાં પ્રસરશે. અને LJP નહીંવત ઉત્પન્ન થશે

(2) અન્ય વિદ્યુત વિભાજ્યો ઉમેરવાથી

→ ધ્રુવ-વિદ્યુતવિભાજ્ય દ્રાવણો માં અન્ય ક્ષાર અધિક પ્રમાણમાં એવી રીતે ઉમેરવામાં આવે કે જેથી બન્ને ધ્રુવ આગળની સાંદ્રતા સરખી બને. અધિક પ્રમાણમાં ઉમેરેલા ક્ષારને કારણે પૂરેપૂરા વિદ્યુત નુ વહન થઈ શકે છે. તેમજ ઉચી સાંદ્રતા (સંકેન્દ્રણ) ને કારણે સંપર્કસપાટી આગળ અવગણી શકાય તેટલી માત્રામાં LJP ઉદ્ભવે છે

જ્યાં n = જ્યાભિભાજ્ય અંક

* EMFની ઉપયોગીતા (Application EMF Measurement)

① ક્ષારનો જળવિભાજન અંશ નક્કી કરવો
② અલ્પ દ્રાવ્ય ક્ષારની દ્રાવ્યતા નક્કી કરવી
③ સક્રિયતા ની ગણતરી
④ સંકીર્ણનો અસ્થાયિતા અચળાંક નક્કી કરવો
⑤ નિર્બળ એસિડનો વિયોજન અચળાંક નક્કી કરવો

Q-1 ક્ષારનો જળવિભાજન અંશ નક્કી કરવા-EMF માપન ની ઉપયોગીતા ચર્ચો : Discuss EMF Measurement for Determination of hydrolysis degree of Salt

યાદ રાખો ① **જળવિભાજન (Hydrolysis)** : ક્ષારના ધનાયન અથવા ઋણાયન ની પાણી સાથેની પ્રક્રિયાથી Acid કે Base દ્રાવણ બનવાની ઘટના ને (પ્રક્રિયાને) જળવિભાજન કહે છે. જે તટસ્થીકરણ ની ઉલટી પ્રક્રિયા છે

દા.ત.

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons HCl + NH_4OH$$

$$\underset{\text{ક્ષાર}}{B^+A^-} + \underset{\text{પાણી}}{HOH} \quad \underset{\text{Acid}}{HA} + \underset{\text{Base}}{BOH}$$

② **જળવિભાજન અચળાંક (Kh)** : ક્ષારના જલીય દ્રાવણ માં સ્થપાતા સંતુલન ના સંતુલન અચળાંક ને Kh કહે છે

$$K_h = \frac{[HA][BOH]}{[BA]}$$

③ **જળવિભાજન અંશ (માત્રા) (h કે x)** : સંતુલન સ્થિતિએ ક્ષારની કુલ-મોલસંખ્યાના જેટલા માં ભાગનુ જળવિભાજન પામેલુ હોય તેટલામાં ભાગ ને (h કે x).. જળવિભાજન અંશ કહે છે

Ans: EMF પદ્ધતિ થી ક્ષારનો જળવિભાજન અંશ શોધવા માટે કોષની રચના નીચે મુજબ કરવામાં આવે છે. જેમાં ક્ષારના દ્રાવણ તરીકે NH_4Cl લેવામાં આવે છે

$$Pt \,|\, \underset{(1\ \text{વાતા.})}{H_{2(g)}} \,|\, \underset{NH_4Cl}{\text{ક્ષારનુ દ્રાવણ}} \,||\, \underset{Hg_2Cl_{2(s)}}{\text{સંતૃપ્ત}} \,/\, Hg$$

~~આ કોષનો~~ $E_H \equiv (E_L)$ (ડા.બા) $\qquad E_{cal} \equiv (E_R)$ (જ.બા)

→ આ કોષનો emf $E_{cell} = E_L + E_R$ થી શોધી શકાય

$$E_{cell} = E_H + E_{calomel}$$

$$\therefore E_{cell} = E^{\circ}_H - \frac{0.059}{1} \log a_{H^+} + E_{cal.}$$

$$\left(\because E_H = E^{\circ}_H - \frac{0.059}{1} \log a_{H^+}\right)$$

પણ $E^{\circ}_{H} = 0$ (પ્રમાણિત હાઇડ્રોજન ધ્રુવનો પ્રમાણિત પોટેન્શિયલ **શુન્ય** હોય છે)

$E_{cell} = 0.0 - 0.059 \log a_{H^+} + E_{cal.}$

$E_{cell} = E_{cal.} - 0.059 \log a_{H^+}$ — (1)   [$a_{H^+} = [H^+]$ લખાય]

⇒ E_{cell} ના પ્રાયોગિક મુલ્ય નોંધી ને તેના પરથી $[H^+]$ નુ મુલ્ય ગણી ને જળવિભાજન અંશ x નક્કી કરી શકાય

→ ધારોકે ક્ષાર NH_4Cl ના 1 ગ્રામ મોલ ને V લિટર પાણીમાં ઓગાળતા એ ક્ષારનો જળવિભાજન અંશ x હોયતો K_h નુ મુલ્ય નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય

→ NH_4Cl ક્ષારનુ જ.વિ. નીચે મુજબ થાય છે

	$NH_4Cl + H_2O \longrightarrow$	NH_4OH	$+ H^+$	$+ Cl^-$
શરૂઆતની સાંદ્રતા	1		0	0
સંતુલને સાંદ્રતા પ્રમાણસર	$\frac{1-x}{V}$		$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$

હવે $K_h = \dfrac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{1 - x/V} = \dfrac{x^2}{(1-x)V}$ — (2)

સમજવા $\dfrac{x^2}{V^2} \times \dfrac{V}{(1-x)}$

હવે $[H^+] = \dfrac{x}{V}$ — (3)

સ.ક. (3) ની કિંમત સ.ક (1) માં મુકતા

$E_{cell} = E_{cal} - 0.059 \log [H^+]$ — (1)

$E_{cell} = E_{cal} - 0.059 \log \dfrac{x}{V}$

પણ $E_{cal} = 0.242$ હોય છે

$$E_{cell} = 0.242 - 0.0591 \log \frac{x}{V} \quad \text{— (4)}$$

પ્રાયોગિકરીતે E_{cell} મેળવી ઉપરોક્ત સ.ક. પરથી x/V નુ મુલ મેળવી શકાય જેના પરથી જળવિભાજન અંશ ગણી શકાય (નોંધ- નીચે મુજબ પણ સૂત્ર મેળવી શકાય)

	$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons$	NH_4OH	$+ H^+$	$+ Cl^-$
સંતુલને સાંદ્રતા	$(1-h)c$		hc	hc

$K_h = \dfrac{[hc][hc]}{[1-h]c} = \dfrac{h^2c^2}{(1-h)c} = \dfrac{h^2c}{1-h}$

પણ $(1-h)$માં hનુ મુલ્ય નજીવુ હોવાથી $(1-h) \cong 1$

$\therefore K_h = h^2c$

H^+ ની સાંદ્રતા સંતુલને hc છે.

$[H^+] = hc \quad \therefore h = [H^+]/c$

જ્યાં h = જળવિભાજન અંશ