Chapter One

CONCEPT OF ELECTRODE POTENTIAL

⏻ Important Points from the Chapter

Electrode Potential When a metal (electrode) is immersed in a solution containing the ions of that metal, a potential difference is set up between the metal and its ions in the solution. This potential difference is referred to as electrode potential.

e.g. When a zinc rod is dipped in 1M $ZnSO_4$ solution, following reaction occurs

$$\underset{\text{Reduced state}}{Zn(s)} \longrightarrow \underset{\text{Oxidised state}}{Zn^{2+}} + 2e^-$$

At anode, the measured potential difference is 0.76 V.

Oxidation Electrode Potential (E_{oxi}) When oxidation (loss of electrons) takes place on an electrode with respect to standard hydrogen electrode (SHE), the electrode potential of the electrode is called oxidation electrode potential (E_{oxi}).

Reduction Electrode Potential (E_{red}) When reduction (gain of electrons) takes place on an electrode with respect to SHE, the electrode potential of the electrode is called reduction electrode potential (E_{red}).

Oxidation and reduction potential of an electrode are just reverse of each other. If oxidation potential of an electrode is x volt, its reduction electrode potential will be equal to $-x$ volt.

Standard Electrode Potential ($E°$) If in a half-cell, the metal rod is suspended in a solution of its ions having 1M concentration and the temperature is 298 K, the electrode potential of the half-cell or electrode is called standard electrode potential ($E°$). An electrode at which reduction takes place with respect to SHE has positive value of its $E°$. This electrode will act as cathode (reduction electrode) in the cell. An electrode at which oxidation takes place with respect to SHE has negative value of its $E°$. This electrode will act as anode (oxidation electrode) in the cell.

Factors Influencing the Magnitude of Electrode Potential

The magnitude of electrode potential depends on the following factors

(i) Nature of the metal, i.e., pure or impure.

(ii) Concentration of the metal ion in solution.

(iii) On the temperature.

Electrochemical Cell Those cells in which the electrical current results from a chemical reaction and in which oxidation occurs at one electrode, while reduction at other are known as electrochemical cells.

In any reversible cell, oxidation occurs at anode (left hand electrode) and reduction occurs at cathode (right hand electrode).

For Oxidation Half-Cell

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^- \qquad \text{(Oxidation)}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Oxidised state}}{\text{Reduced state}}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \qquad \ldots\text{(i)}$$

For Reduction Half-Cell

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M \qquad \text{(Reduction)}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Oxidised state}}{\text{Reduced state}}$$

$$\boxed{E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]}} \qquad \ldots\text{(ii)}$$

where,

E = electrode potential

E° = standard electrode potential

R = gas constant or universal gas constant

T = temperature (in kelvin)

n = number of electrons involved in reduction or in oxidation

F = Faraday constant

It is impossible to measure the potential of single electrode. It is possible only by connecting a sample electrode of which electrode potential is to be determined to a second electrode of known potential. For this purpose, standard hydrogen electrode (SHE) is used as reference electrode. It is because the potential of this electrode is arbitrarily to be 0.00 V.

EMF or (E_{cell}) of an Electrochemical Cell

EMF of a cell is the measure of the free energy change (ΔG) which determines the tendency of the cell reaction (redox reaction) to occur. The relation between e.m.f and ΔG is given by

$$\boxed{\Delta G = -nFE_{cell}}$$

where, n = number of electrons involved in the redox reaction

F = 1 Faraday of electricity = 95600 coulombs

E_{cell} = e.m.f of the galvanic cell

e.m.f Diagram It is a single diagram of short form of representing various half reactions for an element in different oxidation states. In which the highest oxidation state is written at the left and the lowest state at the right. The appropriate reduction potentials are inserted between the oxidised and reduced species. The conditions involved is denoted by putting the letter E_A°, E_B° and E_N° respectively for acidic, basic and neutral medium.

Utility of e.m.f Diagram The various applications of e.m.f diagram are

(i) To calculate the value of E° of a given half cell reaction from the value of E° of other given half cell reactions.

(ii) To know the feasibility of oxidation of reduction of an species into other

Electrochemical Series A series in which elements are arranged in increasing order of their reduction potential is called electrochemical series or **emf series** or **electromotive series.**

Half Reaction	Electrode System	Standard Potential (E°)
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	Li^+ / Li	– 3.04
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	K^+/K	– 2.0
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	Ba^{2+}/Ba	– 2.90
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	Sr^{2+}/Sr	– 2.89
$Ca^{2+} + 3e^- \rightleftharpoons Ca$	Ca^{2+}/Ca	– 2.76
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	Na^+ / Na	– 2.71
$Mg^{2+} + 3e^- \rightleftharpoons Mg$	Mg^{2+}/Mg	– 2.38
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	Al^{3+}/Al	– 1.67
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	Mn^{2+}/Mn	– 1.05
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	Zn^{2+}/Zn	– 0.76
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	Cr^{3+}/Cr	– 0.71
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	Fe^{2+}/Fe	– 0.44
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	Cd^{2+}/Cd	– 0.40
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	Co^{2+}/Co	– 0.28
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	Ni^{2+}/Ni	– 0.24
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	Sn^{2+}/Sn	– 0.14
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	Pb^{2+}/Pb	– 0.13
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	H^+/H_2	± 0.00 (by definition)
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	Cu^{2+}/Cu	+ 0.34
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	Ag^+/Ag	+ 0.80
$Au^{3+} + 3^- \rightleftharpoons Au$	Au^{3+}/Au	+ 1.42
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	F_2/F^-	+ 2.85
Strongest oxidising agent	Weakest reducing agent	

E° value increasing ↑

Importance of Electrochemical Series

The electrochemical series is important in various terms.

(i) Electrochemical series is very important and helps us to understand electrochemical behaviour of elements.

(ii) EMF of a cell can be calculated from $E°$ values of the electrodes, e.g. Zn-Cu cell.

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{cathode} - E^{\circ}_{anode}$$

$$= E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = 0.34 - (-0.76) = +1.10\,V$$

(iii) Another important use of electrochemical series is to predict the occurrence of a redox reaction. e.g. Position value of E°_{cell} shows reaction is spontaneous, i.e. reaction occurs from left to right simultaneously.

विद्युत विभव जब किसी इलेक्ट्रोड को उसी के आयन के विलयन में डुबाया जाता है, तो विलयन में इलेक्ट्रोड और इसके आयनों के बीच एक विभवान्तर स्थापित हो जाता है। इस विभवान्तर को ही इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं।

उदाहरण जब जिंक की छड़ को 1M $ZnSO_4$ के विलयन में डुबाया जाता है, तो निम्न अभिक्रिया होती है

$$\underset{\text{अपचयित अवस्था}}{Zn_s} \longrightarrow \underset{\text{ऑक्सीकृत अवस्था}}{Zn^{2+}} + 2e^- \quad \text{(ऑक्सीकरण)}$$

ऐनोड पर विभवान्तर 0.76 वोल्ट मापा गया है।

ऑक्सीकरण इलेक्ट्रोड विभव जब इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण (इलेक्ट्रॉनों का क्षय) मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE) के सन्दर्भ में होता है, तो इलेक्ट्रोड का विभवान्तर ऑक्सीकरण इलेक्ट्रोड विभव कहलाता है।

अपचयन इलेक्ट्रोड विभव जब इलेक्ट्रोड पर (इलेक्ट्रॉन का योग) मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE) के सन्दर्भ में होता है, तो इलेक्ट्रोड का विभवान्तर, अपचयन इलेक्ट्रोड विभव कहलाता है।

किसी इलेक्ट्रोड के ऑक्सीकरण और अपचयन विभव एक-दूसरे के विपरीत होते हैं। यदि इलेक्ट्रोड का ऑक्सीकरण विभव x वोल्ट है, तो इसका अपचयन विभव $-x$ वोल्ट होगा।

मानक इलेक्ट्रोड विभव ($E°$) यदि किसी अर्द्धसेल में, किसी धातु को उसी धातु के आयन के विलयन, (जिसकी सान्द्रता 1 M और ताप 298 K) में डुबाया जाता है, तो उस अर्द्धसेल या इलेक्ट्रोड के विभवान्तर को **मानक इलेक्ट्रोड** विभव ($E°$) कहते हैं। कोई ऐसा इलेक्ट्रोड जिस पर अपचयन, मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE) के सापेक्ष होता है तथा $E°$ की धनात्मक संख्या प्राप्त होती है, तो ऐसा इलेक्ट्रोड सेल में **कैथोड** (अपचयन इलेक्ट्रोड) का कार्य करता है।

विद्युत विभव के परिमाण को प्रभावित करने वाले कारक

इलेक्ट्रोड विभव का परिमाण निम्न कारकों पर निर्भर करता है।

(i) धातु की प्रकृति पर (शुद्ध या अशुद्ध)

(ii) विलयन में धातु आयनों की सान्द्रता पर

(iii) ताप पर

विद्युत रासायनिक सेल वे सेल, जिनमें रासायनिक अभिक्रिया के कारण विद्युत उत्पन्न होती है तथा जिनमें एक इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण तथा दूसरे पर अपचयन होता है, विद्युत रासायनिक सेल कहलाते हैं। किसी भी उत्क्रमणीय सेल में ऑक्सीकरण ऐनोड पर तथा अपचयन कैथोड पर होता है।

ऑक्सीकरण अर्द्धसेल के लिए

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^- \quad \text{ऑक्सीकरण}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{ऑक्सीकृत अवस्था}}{\text{अपचयित अवस्था}}$$

$$\boxed{E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]}} \quad \ldots(i)$$

अपचयन अर्द्धसेल के लिए

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M \quad \text{अपचयन}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{ऑक्सीकृत अवस्था}}{\text{अपचयित अवस्था}}$$

$$\boxed{E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]}} \quad \ldots(ii)$$

जहाँ, E = इलेक्ट्रोड विभव

E° = मानक इलेक्ट्रोड विभव

R = गैस नियतांक

T = ताप (केल्विन में)

n = ऑक्सीकरण या अपचयन में प्रयुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या

F = फैराडे नियतांक

एकल इलेक्ट्रोड के विभव को मापना असम्भव है। यह तभी सम्भव है, जब अज्ञात इलेक्ट्रोड विभव के इलेक्ट्रोड को ऐसे इलेक्ट्रोड के साथ जोड़ दिया जाए, जिसका इलेक्ट्रोड विभव पहले से ज्ञात हो। इस उद्देश्य के लिए मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE) का प्रयोग किया जाता है। क्योंकि इस इलेक्ट्रोड का विभव 0.00 V माना गया है।

विद्युत रसायन सेल का e.m.f ($E_{\text{सेल}}$) किसी सेल का विद्युत वाहक बल उसकी मुक्त ऊर्जा के परिवर्तन (ΔG) से मापते हैं, जो यह निश्चित करता है, कि सेल अभिक्रिया (रेडॉक्स अभिक्रिया) होगी या नहीं। EMF और ΔG में सम्बन्ध निम्न है

$$\boxed{\Delta G = -nFE_{\text{सेल}}}$$

n = इलेक्ट्रॉनों की संख्या, जो रेडॉक्स अभिक्रिया में है।

$F = 1$ फैराडे की विद्युत = 95600 कूलॉम

$E_{\text{सेल}}$ = गैल्वेनिक सेल का e.m.f

e.m.f चित्र यह विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में एक तत्व के अलग-अलग अर्द्ध अभिक्रियाओं को प्रदर्शित करने का एक संक्षिप्त रूप में एकल चित्र है। जिसमें सबसे उच्च ऑक्सीकरण अवस्था बाएँ तथा सबसे निम्न की अवस्था को दाएँ लिखा जाता है। उचित अपचयन विभव को ऑक्सीकृत और अपचयित स्पीशीज के बीच में रखा जाता है।

इनमें समाहित शर्तों को अम्लीय, क्षारीय और उदासीन माध्यमों में क्रमश: E_A°, E_B° तथा E_N° से प्रदर्शित करते हैं।

e.m.f आरेख के अनुप्रयोग इसके अनुप्रयोग निम्नलिखित हैं।

(i) दिये गये अर्द्ध अभिक्रिया के E° मान से दूसरी दी गयी अर्द्ध अभिक्रिया के E° का मान ज्ञात करना।

(ii) किसी स्पीशीज के दूसरे स्पीशीज में ऑक्सीकृत या अपचयित होने या न होने की जानकारी देना।

विद्युत रासायनिक श्रेणी तत्वों की वह सूची, जिनमें तत्वों को उनके इलेक्ट्रोड विभव ($E^\circ_{\text{मान}}$) के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित किया जाता है, उसे विद्युत रासायनिक श्रेणी कहते हैं।

कुछ मानक इलेक्ट्रोड विभव की सूची सारणी में दी गयी है।

सारणी अंग्रेजी भाग में देखें।

विद्युत रासायनिक श्रेणी के महत्त्व इस श्रेणी के महत्व को निम्न प्रकार स्पष्ट किया जा सकता है

(i) विद्युत रासायनिक श्रेणी अत्यधिक महत्त्वपूर्ण है। यह हमें धातुओं के विद्युत रासायनिक व्यवहार को समझाने में सहायक है।

(ii) किसी सेल का e.m.f मान इलेक्ट्रोड के E° मान से ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण $E^\circ_{\text{सेल}} = E^\circ_{\text{कैथोड}} - E^\circ_{\text{ऐनोड}} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = 0.34 - (-0.76)$

$= 0.34 + 0.76 = 1.10\ V$

(iii) विद्युत रासायनिक श्रेणी का दूसरा महत्त्व किसी रेडॉक्स रासायनिक अभिक्रिया के होने या न होने का पूर्वानुमान लगाता है।

उदाहरण किसी सेल E° का धनात्मक मान यह प्रदर्शित करता है, कि क्रिया बाएँ से दाएँ की ओर स्वत: हो रही है।

Long Answer Type Questions

Q 1. What do you understand by electrode potential? Describe its important factors which influence the magnitude of electrode potential.

विद्युत विभव से आप क्या समझते हैं? इलेक्ट्रोड विभव के परिमाण पर प्रभाव डालने वाले महत्त्वपूर्ण कारकों की विवेचना कीजिए।

Ans. **Electrode Potential** When a metal (electrode) is immersed in a solution containing the ions of that metal, a potential difference is set up

between the metal and its ions in the solution. This potential difference is referred to as electrode potential.

e.g. When a zinc rod is dipped in 1M $ZnSO_4$ solution, following reaction occurs

$$\underset{\text{Reduced state}}{Zn(s)} \longrightarrow \underset{\text{Oxidised state}}{Zn^{2+} + 2e^-}$$

At anode, the measured potential difference is 0.76 V.

Oxidation Electrode Potential (E_{oxi}) When oxidation (loss of electrons) takes place on an electrode with respect to standard hydrogen electrode (SHE), the electrode potential of the electrode is called oxidation electrode potential (E_{oxi}).

Reduction Electrode Potential (E_{red}) When reduction (gain of electrons) takes place on an electrode with respect to SHE, the electrode potential of the electrode is called reduction electrode potential (E_{red}).

Oxidation and reduction potential of an electrode are just reverse of each other. If oxidation potential of an electrode is x volt, its reduction electrode potential will be equal to $-x$ volt.

Standard Electrode Potential ($E°$) If in a half-cell, the metal rod is suspended in a solution of its ions having 1M concentration and the temperature is 298 K, the electrode potential of the half-cell or electrode is called standard electrode potential ($E°$).

An electrode at which reduction takes place with respect to SHE has positive value of its $E°$. This electrode will act as cathode (reduction electrode) in the cell. An electrode at which oxidation take place with respect SHE has negative value of its E^0. The electrode will act as anode (oxidation electrode) in the cell.

Factors Influencing the Magnitude of Electrode Potential

The magnitude of electrode potential depends on the following

(i) Nature of the metal, i.e. pure or impure

(ii) Concentration of the metal ion in solution

(iii) On the temperature

विद्युत विभव जब किसी इलेक्ट्रोड को उसी के आयन के विलयन में डुबाया जाता है, तो विलयन में इलेक्ट्रोड और इसके आयनों के बीच एक विभवान्तर स्थापित हो जाता है। इस विभवान्तर को इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं।

उदाहरण जब जिंक की छड़ को 1M $ZnSO_4$ के विलयन में डुबाया जाता है, तो निम्न अभिक्रिया होती हैं

$$Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-\ (\text{ऑक्सीकरण})$$

ऐनोड पर विभवान्तर 0.76 वोल्ट मापा गया है।

ऑक्सीकरण इलेक्ट्रोड विभव जब इलेक्ट्रोड ऑक्सीकरण (इलेक्ट्रॉनों का क्षय) मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE) के सन्दर्भ में होता है, तो इलेक्ट्रोड का विभवान्तर ऑक्सीकरण इलेक्ट्रोड विभव कहलाता है।

अपचयन इलेक्ट्रोड विभव जब इलेक्ट्रोड पर अपचयन (इलेक्ट्रॉन का योग) मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE) के सन्दर्भ में होता है, तो इलेक्ट्रोड का विभवान्तर अपचयन इलेक्ट्रोड विभव कहलाती है। किसी इलेक्ट्रोड के ऑक्सीकरण और अपचयन विभव एक-दूसरे के विपरीत होते हैं। यदि इलेक्ट्रोड का ऑक्सीकरण विभव x वोल्ट है, तो इसका अपचयन विभव $-x$ वोल्ट होगा।

मानक इलेक्ट्रोड विभव यदि किसी अर्द्ध सेल में, किसी धातु को उसी धातु के आयन के विलयन (जिसकी सान्द्रता 1 M और ताप 298 K) में डुबाया जाता है, तो उस अर्द्ध सेल या इलेक्ट्रोड के विभवान्तर को मानक इलेक्ट्रोड विभव ($E°$) कहते हैं। कोई इलेक्ट्रोड जिस पर अपचयन, मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE) के सापेक्ष होता है तथा $E°$ की धनात्मक संख्या प्राप्त होती है, तो ऐसा इलेक्ट्रोड सेल कैथोड (अपचयन इलेक्ट्रोड) का कार्य करता है।

विद्युत विभव के परिमाण को प्रभावित करने वाले कारक इलेक्ट्रोड विभव का परिमाण निम्न कारकों पर निर्भर करता है।

(i) धातु की प्रकृति पर (शुद्ध या अशुद्ध) (ii) विलयन में धातु आयनों की सान्द्रता पर

(iii) ताप पर

Q 2. With example, illustrate the application of EMF diagram. What do you understand by sign conventions for electrode potential? Will Sn^{2+} reduce Fe^{3+} to Fe^{2+}? [2012]

विद्युत वाहक बल आरेख अनुप्रयोग का उदाहरण सहित वर्णन कीजिए। इसके चिन्ह नियम से आप क्या समझते हैं। क्या Sn^{2+} से Fe^{3+} का अपचयन Fe^{2+} में सम्भव है?

(Fe^{3+}/Fe^{2+}, $E° = 0.77$ V and Sn^{4+}/Sn^{2+}, $E° = 0.15$ V

Ans. **Applications of EMF Diagram** EMF diagram of an element is a short form in which standard electrode potential values of an element in its free state or its compounds in different oxidation states are presented.

The various applications of EMF diagram are

EMF आरेख के अनुप्रयोग किसी तत्व का EMF आरेख एक लघु स्वरूप है, जिसमें किसी तत्व की स्वतन्त्र अवस्था में या उसके यौगिकों की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में उसके मानक इलेक्ट्रोड विभव का मान प्रदर्शित होता है। EMF आरेख के अनुप्रयोग निम्नलिखित हैं

(i) To Calculate the Value of $E°$ of a Given Half- Cell Reaction From the Various Value of $E°$ of Other Given Half Cell Reactions.

दिए गए अर्द्ध अभिक्रिया के $E°$ मान से दूसरी दी गयी अर्द्ध सेल अभिक्रिया के $E°$ का मान ज्ञात करना

If half cell reaction 3 is the sum of half cell reactions 1 and 2, then $\Delta G°$ for reaction 3 will be equal to sum of $\Delta G°$ values of reaction 1 and 2 i.e.

यदि अर्द्ध अभिक्रिया 3, अर्द्ध अभिक्रियाओं 1 और 2 का योग हैं, तो अभिक्रिया 3 का $\Delta G°$ अभिक्रियाओं 1 और 2 के $\Delta G°$ के मान के योग के बराबर होगा

$(\Delta G°)_3 = (\Delta G°)_1 + (\Delta G°)_2$, $\Delta G°$ = Standard Gibb's free energy change

मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन

$$-n_3FE_3^\circ = -n_1FE_1^\circ + (-n_2FE_2^\circ)$$

or
$$-n_3E_3^\circ = -n_1E_1^\circ - n_2E_2^\circ$$
$$n_3E_3^\circ = n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ$$

or
$$\boxed{E_3^\circ = \frac{n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ}{n_3}}$$

where, n_1, n_2 and n_3 are the number of electrons involved in the reactions 1, 2 and 3, respectively.

जहाँ, n_1, n_2 और n_3 क्रमश: अभिक्रिया 1, 2 और 3 में भाग लेने वाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या हैं।

$$Tl \xrightarrow[n_1 = 2]{3+E^\circ_{1=1.25\ V}} Tl^{+1} \xrightarrow[n_1=1]{E_2^\circ = -0.336\ V} Tl$$
$$E_3^\circ = +7.21\ V$$

(ii) To Know the Feasibility of Oxidation or Reduction of an Species into Other.

किसी स्पीशीज के दूसरे स्पीशीज में ऑक्सीकृत या अपचयित होने या न होने की जानकारी करना

From e.m.f diagram, reduction and oxidation potential can be readily known for the reduction and oxidation of any species. If the potential has positive value of $E°$, then the change is feasible.

e.g. $Tl^{3+} \rightarrow Tl^{+}$ reduction is feasible, because potential is + 1.25 V but $Tl^{+} \rightarrow Tl$ reduction is not feasible because the potential is – 0.336 V.

e.m.f आरेख की सहायता से किसी स्पीशीज के ऑक्सीकरण या अपचयन के लिए, अपचयन तथा ऑक्सीकरण विभव का मान सरलता से ज्ञात किया जा सकता है। यदि विभव $E°$ का मान धनात्मक है, तो यह परिवर्तन सरलता से होता है।

उदाहरण $Tl^{3+} \rightarrow Tl^{+}$ का अपचयन सम्भव है, क्योंकि विभव + 1.25 V है। लेकिन $Tl^{+} \rightarrow Tl$ अपचयन सम्भव नहीं है, क्योंकि विभव का मान – 0.336 V है।

(iii) To Know the Possibility of Disproportion of Any Species

किसी स्पीशीज के विसमानुपातीकरण की सम्भावना ज्ञात करना

If potential for the simultaneous oxidation and reduction (disproportionation) is positive, then the species will disproportionate and if this potential is negative then not. e.g. Tl^{+} will not disproportionate into Tl^{3+} (oxidation) and Tl^{+} (reduction) because potential for both change is negative.

यदि किसी स्पीशीज का एक साथ ऑक्सीकरण तथा अपचयन (विसमानुपातीकरण) का विभव धनात्मक है, तो स्पीशीज विसमानुपातीकृत हो जाएगी और यदि विभव ऋणात्मक है, तो नहीं होगी।

उदाहरण Tl^+, Tl^{3+} (ऑक्सीकरण) एवं Tl में (अपचयन) विसमानुपातीकरण नहीं होगा, क्योंकि दोनों परिवर्तनों के लिए विभव ऋणात्मक है।

$$Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e^- \qquad E^\circ_{oxi} = -1.25\ V$$
$$[Tl^+ + e^- \rightarrow Tl] \times 2 \qquad E^\circ_{red} = -0.336\ V$$
$$3Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2Tl \qquad E^\circ_{redox} = -1.586\ V$$

Since, potential for disproportionation is negative, the disproportionation of Tl^+ into Tl^{3+} and Tl is not possible.

चूँकि विसमानुपातीकरण का विभव ऋणात्मक है अत: Tl^+, Tl^{3+} तथा Tl में विसमानुपातीकरण नहीं होगा।

(iv) **To Compare the Oxidising and Reducing Power of Various Oxidation State of an Element**

तत्वों के विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं की ऑक्सीकारक तथा अपचायक क्षमता की तुलना करना

Higher the value of reduction potential greater will be the oxidising power of any species. e.g Tl^{3+} is a better oxidising agent than Tl^+, because reduction potential of Tl^{3+} is higher than Tl^+. Similarly reducing power can be compared by oxidation value. In the same way, the oxidising and reducing power of species can be compared in different medium.

अपचयन विभव का मान जितना अधिक होगा, स्पीशीज की ऑक्सीकारक क्षमता उतनी ही अधिक होगी। जैसे Tl^{3+}, Tl^+ की अपेक्षा ऑक्सीकारक है, क्योंकि Tl^{3+} का अपचयन विभव Tl^+ से अधिक है। इसी प्रकार, अपचायक क्षमता की तुलना ऑक्सीकरण विभव से कर सकते हैं। विभिन्न अभिक्रियाओं के माध्यमों में किसी के भी स्पीशीज की ऑक्सीकारक और अपचायक क्षमता की तुलना की जा सकती है।

(v) **To Know the Comparative Stability of Various Oxidation States of an Element**

किसी तत्व की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं का तुलनात्मक स्थायित्व जानना

Lower the value of potential for change of a species into another, higher is the stability of that species.

e.g. Tl^+ is more stable than Tl^{3+}, because potential for $Tl^{3+} \rightarrow Tl^+$ is + 1.25 V and $Tl^{3+} \rightarrow Tl$ is + 7.12 but for $Tl^+ \rightarrow Tl$ it is – 0.336 V and $Tl^+ \rightarrow Tl^{3+}$ is – 1.25 V

किसी स्पीशीज के दूसरे स्पीशीज में परिवर्तन का विभव जितना कम होगा, उसका स्थायित्व उतना ही अधिक होगा। जैसे, Tl^+, Tl^{3+} से अधिक स्थायी है। क्योंकि $Tl^{3+} \rightarrow Tl^+$ का विभव + 1.25 V है तथा $Tl^{3+} \rightarrow Tl$ का विभव + 7.12 V, क्योंकि $Tl^+ \rightarrow Tl$ के लिए – 0.336 V तथा $Tl^+ \rightarrow Tl^{3+}$ के लिए – 1.25 V है

Sign Conventions for Electrode Potential Positive value of electrode potential of a given electrode implies that, if this electrode is combined with a standard hydrogen electrode (SHE) to form a galvanic cell, this electrode will act as cathode (reduction electrode) in this cell. In other words, reduction occurs on this electrode.

इलेक्ट्रोड विभव के धनात्मक मान से तात्पर्य है, कि यदि इस इलेक्ट्रोड को मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE) से जोड़कर एक गैल्वेनिक सेल बनाया जाए, तो यह कैथोड (अपचयन इलेक्ट्रोड) का कार्य करेगा। दूसरे शब्दों में इस इलेक्ट्रोड का अपचयन होगा।

On the other hand. negative value of electrode potential of an electrode implied that, if this electrode is combined with SHE to get a galvanic cell, this electrode will act as anode (oxidation electrode) in the cell. In other words, oxidation occurs on this electrode.

दूसरी ओर इलेक्ट्रोड विभव के ऋणात्मक मान से तात्पर्य है, कि यदि इस इलेक्ट्रोड को SHE से जोड़कर एक गैल्वेनिक सेल बनाया जाए, तो यह ऐनोड (ऑक्सीकरण इलेक्ट्रोड) का कार्य करेगा। दूसरे शब्दों में इस इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण होगा।

For an electrode, oxidation potential = – reduction potential

किसी इलेक्ट्रोड के लिए, ऑक्सीकरण विभव = – अपचयन विभव

$$E_{ox} = -E_{red} \quad \text{or} \quad E^{\circ}_{ox} = -E^{\circ}_{red}$$

If value of reduction potential is positive, then reduction will occur at this electrode when combined with SHE and if this potential is negative, then oxidation potential will be positive and oxidation will occur on this electrode, when combined with SHE. Same is true for oxidation potential.

यदि अपचयन विभव का मान धनात्मक है, तो SHE के साथ जोड़ने पर इस इलेक्ट्रोड पर अपचयन होगा तथा यदि यह विभव ऋणात्मक है, तो SHE के साथ जोड़ने पर इस इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण होगा। यह ऑक्सीकरण विभव के लिए भी सत्य है।

$$Fe^{3+}/Fe^{2+}, E^{\circ}_1 = +0.77\ V$$

$$Sn^{4+}/Sn^{2+}, E^{\circ}_2 = +0.15\ V$$

If Fe^{3+} will reduce to Fe^{2+}, then Sn^{2+} will be oxidise to Sn^{4+}, thus

$$Sn^{4+}/Sn^{2+}, E^{\circ}_2 = -0.15\ V$$

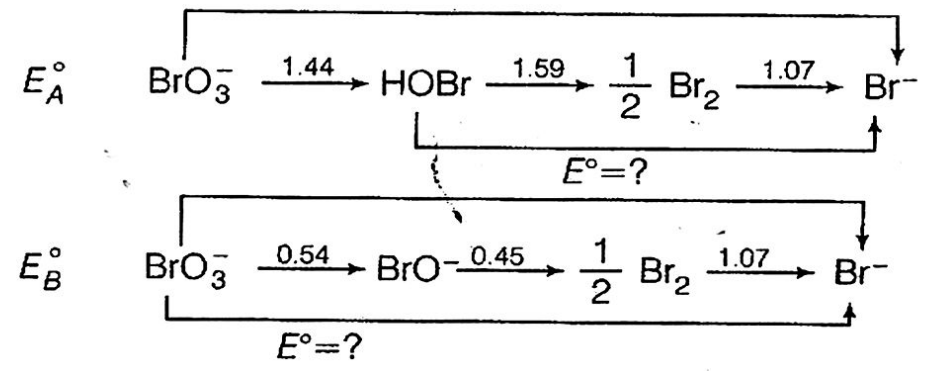
$$Fe^{3+}/Fe^{2+}, E^{\circ}_1 = +0.77\ V$$

$$E^{\circ}_{redox} = +0.62\ V$$

Since, $E^{\circ}_{redox} = +0.62$ V is positive, hence Sn^{2+} will reduce Fe^{3+} to Fe^{2+}

Q 3. Keeping in view the following EMF diagram for bromine, answer the following **[2013, 11]**

ब्रोमीन के विद्युत वाहक बल आरेख का ध्यान रखते हुए, निम्नलिखित का उत्तर दीजिए।



(i) Calculate the value of $E°$
$E°$ के मान की गणना कीजिए।

(ii) Indicate whether the following statements are true or false. Give reason to your answer.
दर्शाइए कि निम्नलिखित कथन सही हैं या गलत। अपने उत्तर का कारण भी दीजिए।

(a) Bromine disproportionate into bromide and hypobromate ions in basic medium but not in acidic medium.
क्षारीय माध्यम में ब्रोमीन का असमानुपात ब्रोमाइड और हाइपोब्रोमेट आयनों में होता है, लेकिन अम्लीय माध्यम में नहीं।

(b) BrO_3^- ion is better oxidising agent in acidic solution than in basic solution.
BrO_3^- आयन अम्लीय विलयन में क्षारीय विलयन की तुलना में अच्छा ऑक्सीकारक है।

Ans. (i) (a) $HOBr \longrightarrow \frac{1}{2}Br_2$

$$HOBr + H^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}Br_2 + H_2O;\ E_1^\circ = 1.59\,V,\ n_1 = 1$$

(b) $\frac{1}{2}Br_2 \longrightarrow Br^-$ or $\frac{1}{2}Br_2 + e^- \longrightarrow Br^-,\ E_2^\circ = +1.07\,V,\ n_2 = 1$

Therefore, E for the change of $HOBr \longrightarrow Br^-$

$$E = \frac{n_1E°_1 + n_2E°_2}{n_1 + n_2}$$

$$= \frac{1 \times 1.59 + 1 \times 1.07}{1 + 1} = \frac{1.59 + 1.07}{2} = \frac{2.66}{2} = 1.33\ V$$

(ii) (a) **In Acidic Medium** (अम्लीय माध्यम में)

$$\frac{1}{2}Br_2 \longrightarrow Br^- \qquad E_1^\circ = +1.07\,V$$

$$\frac{1}{2}Br_2 \longrightarrow HOBr \qquad E_2^\circ = -1.59\,V$$

$$Br_2 \longrightarrow Br^- + HOBr$$

$$\boxed{E^\circ = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode}}$$

$$= 1.07 - 1.59 = -0.52\ V$$

Since, potential $E°$ is negative, so Br_2 will not disproportionate into bromide and hypobromate ion in acidic solution.
चूँकि विभव $E°$ का मान ऋणात्मक है, अत: Br_2, Br^- एवं HOBr में असमानुपात नहीं होगा।

In basic medium, (क्षारीय माध्यम में)

$$\frac{1}{2}Br_2 \rightarrow Br^- \qquad E^\circ_1 = +1.07$$

$$\frac{1}{2}Br_2 \rightarrow BrO^- \qquad E^\circ_2 = -0.45\ V$$

$$Br_2 \rightarrow BrO^- + Br^-$$

$$E^\circ_{red} = E_{cathdoe} - E^\circ_{anode}$$

$$= 1.07 - 0.45 = 0.62\ V$$

Since, E° value is positive, so Br_2 will disproportionate into BrO^- and Br^- in basic medium.

चूँकि विभव E° का मान धनात्मक है, अत: Br_2, Br^- एवं BrO^- में असमानुपात होगा।

(b) BrO_3^- reduce to (BrO_3^- अपचयित होगा)

$$\underset{\text{अम्लीय}}{\text{Acidic}}\ \overset{+5}{BrO_3^-} \longrightarrow HO\overset{+}{Br} \qquad E^\circ_A = +1.44\ V$$

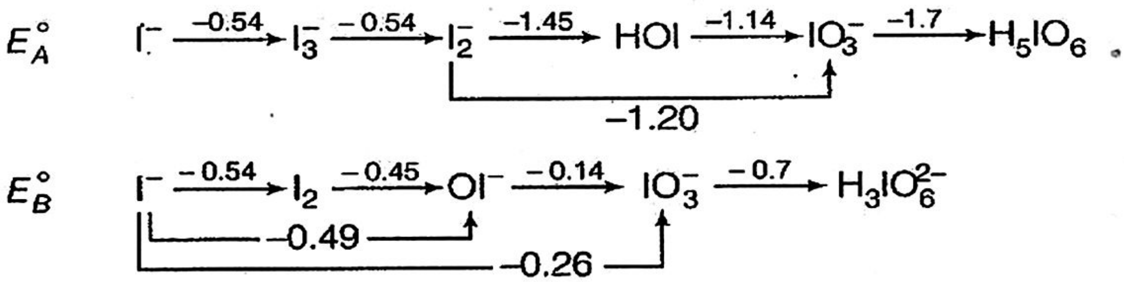
$$\underset{\text{क्षारीय}}{\text{Basic}}\ BrO_3^- \longrightarrow BrO^- \qquad E^\circ_B = +0.54\ V$$

BrO_3^- will be oxidising agent, because it reduces to HOBr or BrO^-. Since, the reduction potential is high in acidic medium, so BrO_3^- will be better oxidising agent in basic medium.

BrO_3^- अच्छा ऑक्सीकारक होगा, क्योंकि यह HOBr या BrO^- में अपचयित होता है। इसलिए BrO_3^- एक अच्छा ऑक्सीकारक है। अम्लीय माध्यम में इसका अपचयन विभव क्षारीय माध्यम से अधिक है।

***Q* 4. Consider the e.m.f diagram for iodine and answer the following** **[2016, 14]**

आयोडीन के e.m.f आरेख का ध्यान रखते हुए, निम्नलिखित का उत्तर दीजिए।



(i) The potential of I^-/I_2 couple is the same under E°_A and E°_B conditions.

I^-/I_2 का विभव, E°_A तथा E°_B में समान है।

(ii) I_2 disproportionates in basic but not in acidic media.

I_2 क्षारीय माध्यम में विसमानुपातीकरण है, लेकिन अम्लीय में नहीं।

(iii) The IO_3^-/I^- couple oxidises much better in acidic media than in basic media.
अम्लीय माध्यम में IO_3^-/I^- युग्म क्षारीय माध्यम की तुलना में अच्छे से ऑक्सीकृत होता है।

Ans. For $I^- \rightarrow I_3^-$ in acidic medium ($I^- \rightarrow I_3^-$ के लिए अम्लीय माध्यम में)

$3I^- \rightarrow I_3 + 2e^-$, $\quad E^\circ_1 = -0.54 \quad n_1 = 2$

$2I_3^- \rightarrow 3I_2 + 2e^-$, $\quad E^\circ_2 = -0.54 \; n_2 = 2$

Therefore, potential of $I \rightarrow I_2$ couple in acidic medium will be

(अत:, $I \rightarrow I_2$ युग्म का विभव अम्लीय माध्यम में होगा)

$$E^\circ_A = \frac{n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2}{n_1 + n_2}$$

Substituting the respective values (मान रखने पर)

$$E^\circ_A = \frac{2\,(-0.54) + 2\,(-0.54)}{4} = -0.54 \text{ V}$$

The value is the same as evident from e.m.f diagram under acidic condition.

अम्लीय माध्यम में e.m.f आरेख का मान स्पष्ट है।

(ii) In basic medium (क्षारीय माध्यम में)

(a) $\underset{(0)}{I_2} \rightarrow \underset{(+1)}{OI^-}$ or $\frac{1}{2} I_2 \rightarrow OI^- + e^- + H_2O$

or $\frac{1}{2} I_2 + 2OH^- \rightarrow OI^- + e^- + H_2O$

or $I_2 + 4OH^- \rightarrow 2OI^- + 2e^- + 2H_2O \; E^\circ_B\,(2) = -0.45$ ...(i)

(b) $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \; E^\circ_A(2) = +0.54$ ...(ii)

Adding Eqs. (i) and (ii), we get (समी (i) तथा (ii) को जोड़ने पर),

$2I_2 + 4OH^- \rightarrow 2OI^- + 2I^- + 2H_2O,\; E^\circ_B = E^\circ_{B(2)} + E^\circ_{A(2)} = 0.09 \text{ V}$

The position value of E°_B indicates that the reaction would occur spontaneously from left to right. Hence, I_2 would disproportionate in basic medium.

E°_B की धनात्मक संख्या यह दर्शाती है, कि अभिक्रिया बाएँ से दाएँ होगी, अर्थात् क्षारीय माध्यम में I_2 विसमानुपातीकरण होगी।

Let us see what happens in acidic medium

अब देखते हैं कि अम्लीय माध्यम में क्या होगा

$$\underset{(0)}{I_2} \rightarrow \underset{(+1)}{HOI}$$

or $I_2 + 2H_2O \rightarrow 2HOI^- + 2H^+ + 2e^-,\; E^\circ_A(1) = -1.45$ ...(i)

$$I_2 \rightarrow I_3^-$$

or $$3I_2 + 2e^- \rightarrow 2I_3^-, E^\circ_A(2) = +0.54 \quad \ldots(ii)$$

Adding Eqs. (i) and (ii) (समी. (i) तथा (ii) को जोड़ने पर)

$$E^\circ_A = E^\circ_{(1)} + E^\circ_{(2)} = 0.91 \text{ V}$$

The negative value of E°_A indicates that the reaction would not occur spontaneously from left to right. In other words, I_2 would not disproportionate in acidic medium.

E° का ऋणात्मक मान ये दर्शाता है, कि अभिक्रिया बाएँ से दाएँ नहीं होगी। दूसरे शब्दों में, अम्लीय माध्यम में I_2 का विसमानुपातीकरण नहीं होगा।

(iii) In acidic medium, (अम्लीय माध्यम में)

$$IO_3^- \longrightarrow I^-$$

or $$IO_3^- + 6e^- + 6H^+ \longrightarrow I^- + 3H_2O$$

For this system

$$E^\circ_A = \frac{4\,(1.14) + (1.45) + 2\,(0.54) + 2\,(0.54)}{4 + 1 + 2 + 2} = 0.907 \text{ V}$$

In basic medium (क्षारीय माध्यम में)

$$E^\circ_B = \frac{4\,(0.14) + 1\,(0.45) + 1\,(0.54)}{4 + 1 + 1} = 0.26 \text{ V}$$

Now the reduction half-cell reaction in acid and basic media are written as (अब अपचयन अर्द्ध सेल अभिक्रिया अम्लीय तथा क्षारीय माध्यम में इस प्रकार लिखी जा सकती है।)

$$IO_3^- + 6e^- + 6H^+ \longrightarrow I^- + 3H_2O \qquad E^\circ_A = 0.907 \text{ V}$$

$$IO_3^- + 6e^- + 3H_2O \longrightarrow I^- + 6OH^- \qquad E^\circ_B = 0.26 \text{ V}$$

On comparing E°_A and E°_B values, it is evident that IO_3^- has greater tendency to accept electrons in acid medium as compared to basic medium. Hence, IO_3^- will act as a better oxidising agent in acid media in comparison to basic media.

E°_A तथा E°_B के मान की तुलना करने पर, यह प्रमाण मिलता है, कि IO_3^- की अम्लीय माध्यम में क्षारीय माध्यम से अधिक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की क्षमता है, अर्थात् IO_3^- अम्लीय माध्यम क्षारीय माध्यम से बेहतर ऑक्सीकारक है।

Q 5. Consider the following EMF diagram for manganese
मैंगनीज के E° मान को निम्न EMF चित्र में दर्शाया गया है।

E° (acid medium)in volt **[2015]**

$$Mn \xrightarrow{1.19} Mn^{2+} \xrightarrow{-1.51} Mn^{3+} \xrightarrow{-0.95} MnO_2$$

$$\xrightarrow{-226} MnO_4^{2-} \xrightarrow{0.564} MnO_4$$

$E°$(basic medium) in volt

$$Mn \xrightarrow{+1.55} Mn(OH)_2 \xrightarrow{-0.1} Mn(OH)_3 \xrightarrow{+0.20}$$
$$MnO_2 \xrightarrow{0.60} MnO_4^{2-} \xrightarrow{-0.56} MnO_4^-$$

(i) Calculate the value of $E°$ for the couple Mn^{2+}/MnO_4^- in acidic medium.

(ii) Explain the following with reason.
निम्न की कारण सहित व्याख्या कीजिए

(a) MnO_4^{2-} is less stable in acidic medium than in basic medium.

(b) Mn is more easily oxidised to Mn^{2+} in basic medium than in acidic medium.

(c) Mn^{2+} is stable in acidic medium.

(i) युग्म Mn^{2+}/MnO_4^- के लिए अम्लीय माध्यम में $E°$ के मान की गणना कीजिए।

(ii) निम्न की कारण सहित व्याख्या कीजिए

(a) MnO_4^{2-} क्षारीय माध्यम की तुलना में अम्लीय माध्यम में कम स्थायी है।

(b) Mn अम्लीय माध्यम की तुलना में क्षारीय माध्यम में सरलता से Mn^{2+} में ऑक्सीकृत हो जाता है।

(c) Mn^{2+} अम्लीय माध्यम में स्थायी है।

Ans. (i) $E°$ for Mn^{2+}/MnO_4^- in acidic medium
अम्लीय माध्यम में Mn^{2+} के $E°$ मान

$$Mn \xrightarrow{+1.19} Mn^{2+} \underset{n_1=1}{\xrightarrow{-1.51}} Mn^{3+} \underset{n_2=1}{\xrightarrow{-0.95}} MnO_2 \underset{n_3=2}{\xrightarrow{-2.26}} MnO_4^-$$

$$E° = \frac{n_1E_1 + n_2E_2 + n_3E_3}{n_1 + n_2 + n_3}$$

$$= \frac{1 \times (-1.51) + 1(X - 0.95) + 2X(2.26)}{1 + 1 + 2} = 2.478$$

(ii) (a) MnO_4^- is less stable in acidic medium than in basic medium
MnO_4^- क्षारीय माध्यम की तुलना में कम स्थायी है।
In acidic medium (अम्लीय माध्यम में),

$2[MnO_4^{2-} \longrightarrow MnO_4^- + e^-]$;, $E°_A = -0.564$ V

$2e^- + MnO_4^{2-} \longrightarrow Mn^{4+}O_2$; $E°_A = +2.26$ V

$3MnO_4^{2-} \longrightarrow MnO_4^- + MnO_2$; $E°_A = -0.564 + 2.260$

$= 1.696 \approx 1.70$ V

In basic medium (क्षारीय माध्यम में)

$$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH, \qquad E°_{B(1)} = 0.060\ V$$

$$2MnO_4^{2-} \longrightarrow 2MnO_4^- + 2e^-, \qquad E°_{B(2)} = -0.56\ V$$

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \longrightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 4OH^-$$

Thus, $E°_B = E°_{B(1)} + E°_{B(2)} = 0.60 + (-0.56) = 0.04\ V$

Higher value of $\Delta E°_A$ shows that MnO_4^{2-} is more reactive in acidic medium as compare to basic medium, so less stable in acidic medium ($E°_A = +1.07 > E°_B = +0.036$).

ΔE_A° का अधिक मान यह दर्शाता है, कि MnO_4^{2-} अम्लीय माध्यम में क्षारीय माध्यम से अधिक सक्रिय, है इसलिए कम स्थायी है। ($E_A^\circ = +1.07 > E_B^\circ = +0.036$)

This means MnO_4^{2-} is less stable in acidic medium than in basic medium.

अर्थात् MnO_4^{2-} क्षारीय माध्यम की तुलना में अम्लीय माध्यम में कम स्थायी होगा।

(b) Mn is more easily oxidised to Mn^{2+} in basic medium than in acidic medium.

Mn अम्लीय माध्यम की तुलना में क्षारीय माध्यम में अधिक सरलता से Mn^{2+} में ऑक्सीकृत हो जाता है।

In acidic medium (अम्लीय माध्यम में)

$$Mn \longrightarrow Mn^{2+} + 2e^-, \qquad E_{oxi} = +1.19$$

In basic medium (क्षारीय माध्यम में)

$$Mn + 2OH^- \longrightarrow Mn(OH)_2 + 2e^-, \qquad E_{oxi} = +1.55$$

The higher value of $E°$ (is positive) in basic medium clearly indicates the reaction is more favourable from left to right in basic medium. Hence, one can say that Mn is more easily oxidised to Mn^{2+} in basic medium rather than in acidic medium.

क्षारीय माध्यम में $E°$ का अधिक मान (धनात्मक मान) यह दर्शाता है, कि Mn अम्लीय माध्यम की तुलना में क्षारीय माध्यम में सरलता से Mn^{2+} में ऑक्सीकृत हो जाता है।

(c) In acidic medium (अम्लीय माध्यम में)

$$Mn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mn \qquad E°_{A(1)} = -1.19\ V$$

$$\underline{2\ Mn^{2+} \longrightarrow 2Mn^{3+} + 2e^-} \qquad E°_{A(2)} = -1.51\ V$$

$$3\ Mn^{2+} \longrightarrow 2Mn^{3+} + Mn$$

$$E°_A = E°_{A(1)} + E°_{B(2)} = -1.19 + (-1.51)$$

$$= -1.19 - 1.51 = -2.70\ V$$

Here, negative value of $E°$ indicates that the reaction in acidic medium would not occur from left to right. This means Mn^{2+} is more stable to oxidation in acidic medium.

यहाँ पर ऋणात्मक मान यह प्रदर्शित करता है कि अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में बाएँ से दाएँ ओर अग्रसरित नहीं होती है, अर्थात् Mn^{2+} अम्लीय माध्यम में अधिक स्थायी है।

In basic medium (क्षारीय माध्यम में)

$$Mn^{2+}(OH)_2 \longrightarrow Mn^{3+}(OH)_3 + e^- \qquad E^\circ_{B(1)} = -0.1$$

$$Mn(OH)_2 + 2e^- \longrightarrow Mn \qquad E^\circ_{B(2)} = -1.55$$

$$3\,Mn(OH)_2 \longrightarrow Mn(OH)_3 + Mn$$

$$\boxed{E^\circ_B = E^\circ_{B(1)} + E^\circ_{B(2)}}$$

$$= (-0.1) + (-1.55) = -1.65\ V$$

The value of E°_A of Mn^{2+} in acidic medium is less than in basic mediun thus Mn^{2+} is more stable in acidic medium.

Mn^{2+} के E° का मान अम्लीय माध्यम में क्षारीय माध्यम की तुलना में कम होता है, अत: Mn^{2+} अम्लीय माध्यम में अधिक स्थायी है।

Short Answer Type Questions

Q 1. Write a brief note on electrochemical series.
विद्युत रासायनिक श्रेणी पर संक्षिप्त टिप्पणीयाँ लिखिए। [2010, 05, 1999

Ans. **Electrochemical Series** A series in which elements are arranged in increasing order of their reduction potential is called electrochemica series or emf series or **electromotive series.**

विद्युत रासायनिक श्रेणी तत्वों की वह श्रेणी, जिसमें तत्वों को उनके इलेक्ट्रोड विभव ($E^\circ_{मान}$) के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित किया जाता है, विद्युत रासायनिक श्रेणी कहलाती है।

कुछ मानक इलेक्ट्रोड विभव को निम्न सारणी में दर्शाया गया है।

Table

Half Reaction	Electrode System	Standard Potential (E°)
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	Li^+/Li	−3.04
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	K^+/K	−2.0
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	Ba^{2+}/Ba	−2.90
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	Sr^{2+}/Sr	−2.89
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	Ca^{2+}/Ca	−2.76
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	Na^+/Na	−2.71
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	Mg^{2+}/Mg	−2.38
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	Al^{3+}/Al	−1.67

Half Reaction	Electrode System	Standard Potential ($E°$)
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	Mn^{2+}/Mn	− 1.05
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	Zn^{2+}/Zn	− 0.76
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	Cr^{3+}/Cr	− 0.71
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	Fe^{2+}/Fe	− 0.44
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	Cd^{2+}/Cd	− 0.40
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	Co^{2+}/Co	− 0.28
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	Ni^{2+}/Ni	− 0.24
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	Sn^{2+}/Sn	− 0.14
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	Pb^{2+}/Pb	− 0.13
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	H^+/H_2	± 0.00 (by definition)
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	Cu^{2+}/Cu	+ 0.34
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	Ag^+/Ag	+ 080
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	Au^{3+}/Au	+ 1.42
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	F_2/F^-	+ 2.85
Strongest oxidising agent	Weakest reducing agent	

$E°$ value increasing ↓

mportance of Electrochemical Series (विद्युत रासायनिक श्रेणी के महत्त्व)

Electrochemical series is important in various aspects as given below.

विद्युत रासायनिक श्रेणी के महत्त्व निम्न प्रकार हैं

(i) Electrochemical series is very important and helps us to understand electrochemical behaviour of elements.

विद्युत रासायनिक श्रेणी बहुत महत्त्वपूर्ण है। यह हमें धातुओं के विद्युत रासायनिक व्यवहार को समझाने में सहायक है।

(ii) EMF of a cell can be calculated from $E°$ values of the electrodes, e.g. Zn-Cu cell.

किसी सेल का e.m.f मान इलेक्ट्रोड के $E°$ मान से ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण Zn-Cu सेल

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$= 0.34 - (-0.76) = +1.10\,V$$

iii) Another important use of electrochemical series is to predict the occurrence of a redox reaction. e.g. Position value of E°_{cell} shows reaction is spontaneous, i.e. reaction occurs from left to right simultaneously.

किसी रेडॉक्स रासायनिक अभिक्रिया के होने या न होने का पूर्वानुमान लगता है।

उदाहरण किसी सेल का धनात्मक $E^\circ_{मान}$ यह प्रदर्शित करता है, कि क्रिया बाएँ से दाएँ की ओर स्वत: हो रही है।

;U तथा Ag तनु सल्फ्यूरिक अम्ल (H_2SO_4) से क्रिया करके H_2 गैस इसलिए नहीं छोड़ते, क्योंकि नके $E°$ मान मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड विभव से अधिक है इसलिए वे खनिज अम्ल में सक्रिय नहीं । निम्न $E°$ मानों के अनुसार,

$$E°_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34\ V,\ E°_{H^+/1/2\ H_2} = 0.00\ V,\ E°_{Ag^+/Ag} = +0.80\ V$$

(i) $Cu + 2H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + H_2$ ...(i)

(ii) $2Ag + 2H^+ \longrightarrow 2Ag^+ + H_2$ ...(ii)

For Eq. (i)

गी (i) के लिए, $E°_{cell} = E_{cathode} - E_{anode} = E_{\frac{1}{2}H_2/H^+} - E_{Cu^{2+}/Cu}$

$= 0 - (+0.34) = -0.34\ V$

For Eq. (ii)

गी (ii) के लिए, $E°_{cell} = E_{cathode} - E_{anode} = E_{\frac{1}{2}H_2/H^+} - E_{Ag^+/Ag^-}$

$= 0 - (+0.80) = -0.80\ V$

Thus, the negative $E°_{cell}$ indicates that the above reaction would not occur. Hence, Cu and Ag cannot reduce H_2SO_4 to liberate H_2 gas.

स प्रकार $E°_{सेल}$ सेल का ऋणात्मक मान यह प्रकट करता है, कि CuAg, H_2SO_4 से H_2 मुक्त नहीं र सकता है।

Q 4. Predict whether the following reaction will occur spontaneously or not? [2001]

निम्न अभिक्रिया में यह ज्ञात कीजिए कि अभिक्रिया बाएँ से दाएँ अग्रसरित है कि नहीं ?

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

Given $E°_{Ni/Ni^{++}} = 0.25\ V$

and $E°_{Cu/Cu^{2+}} = -0.337\ V$

Ans. The given reaction can be written in two half reactions as follows

) गई अभिक्रिया निम्न दो अर्द्ध अभिक्रियाओं में लिखी जा सकती है

$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^-$ ...(i) (oxidation) (ऑक्सीकरण)

$E°_{red} = -0.25\ V$

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu\ (s)$ ...(ii) (reduction) (अपचयन)

$E°_{red} = +0.337\ V$

On adding Eqs. (i) and (ii)

गी (i) व (ii) को जोड़ने पर,

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

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{red}\,(cathode) - E^\circ_{red}\,(anode)$$
$$= 0.337 - (-0.25) = 0.587\ V$$

The positive value obtained for E°_{cell} indicates that reaction would occu spontaneously from left to right.

E°_{cell} का धनात्मक मान यह प्रदर्शित करता है, कि अभिक्रिया बाएँ से दाएँ अग्रसरित है।

Q 5. With the help of standard potential given below explain why Zn liberates hydrogen from acids, but copper does not
नीचे दिए गए मानक इलेक्ट्रोड विभव की सहायता से व्याख्या कीजिए कि जिंक अम्ल से अभिक्रिया करके हाइड्रोजन छोड़ता है, जबकि कॉपर ऐसा नहीं करता

$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$$
$$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0.30\ V$$

Ans. Zn liberates H_2 from acids, but Cu does not liberate H_2 gas from acid because Zn has lesser electrode potential than standard hydroge electrode potential while Cu has higher. So, Zn liberate H_2 gas from acid and Cu does not.

Zn अम्ल से क्रिया करके H_2 गैस देता है जबकि Cu नहीं, क्योंकि Zn इलेक्ट्रोड विभव हाइड्रोजन के मानक इलेक्ट्रोड विभव से कम है जबकि Cu का इलेक्ट्रोड विभव मानक इलेक्ट्रोड विभव से अधिक है इसलिए Zn, H_2 गैस देता है और Cu नहीं।

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2 \quad \ldots(i)$$
$$Cu + 2H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + H_2 \quad \ldots(ii)$$

For reaction (i)

अभिक्रिया (i) के लिए

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode} = 0.00 - (-0.76) = +\ 0.76\ V$$

For reaction (ii)

अभिक्रिया (ii) के लिए

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode} = 0.00 - (+\ 0.34) = -\ 0.34\ V$$

Positive value of E° indicates that reaction (i) occurs spontaneously from left to right that means Zn replaces H_2 gas from acids.

On the other hand, the negative value of E° indicates that reaction (ii) does not occur spontaneously from left to right that means Cu does not replace H_2 gas from an acid.

धनात्मक मान यह प्रदर्शित करता है कि अभिक्रिया बाएँ से दाएँ अग्रसरित हो रही है अर्थात् Zn, अम्ल से H_2 विस्थापित करता है तथा अभिक्रिया (ii) के ऋणात्मक मान से यह स्पष्ट होता है कि Cu, अम्ल से H_2 विस्थापित नहीं करता है।

Q 6. Is Mn^{2+} stable in aqueous solution?
क्या Mn^{2+} जलीय विलयन में स्थायी है?
Given that

$$E^{\circ}_{Mn^{2+}/Mn^{3+}} = -1.51\ V$$

and $$E^{\circ}_{Mn/Mn^{2+}} = 1.19\ V$$

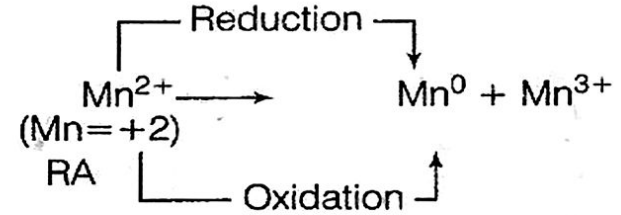
Ans. Suppose Mn^{2+} ion is not stable in aqueous solution. This means that Mn^{2+} ion disproportionate into Mn^0 and Mn^{3+} ion.

$$\underset{(Mn=2)}{Mn^{2+}} \longrightarrow \underset{(Mn=0)}{Mn^0} + \underset{(Mn=+3)}{Mn^{3+}}$$ (This is not balanced equation)

माना Mn^{2+} आयन जलीय विलयन में स्थायी नहीं है, अर्थात् Mn^{2+} का Mn तथा Mn^{3+} में विसमानुपातीकरण हो रहा है।

$$\underset{(Mn=2)}{Mn^{2+}} \longrightarrow \underset{(Mn=0)}{Mn^0} + \underset{(Mn=+3)}{Mn^{3+}}$$ (यह समीकरण सन्तुलित नहीं है।)

This equation shows that some number of Mn^{2+} ions are reduced to Mn^0 and the remaining number of Mn^{2+} ions are oxidised to Mn^{3+} ions. Thus in reaction Mn^{2+} ions act both as oxidising agent as well as reducing.
यह समीकरण दर्शाती है, कि कुछ Mn^{2+} आयन Mn^0 में अपचयित होता है और शेष Mn^{2+} आयन Mn^{3+} में ऑक्सीकृत होता है। Mn^{2+} आयन ऑक्सीकारक तथा अपचायक दोनों की भाँति कार्य करता है।



Now, since $E^{\circ}_{cathode}$ ($E^{\circ}_{Mn^{2+}/Mn^0} = -1.19$ V) is not greater than $E^{\circ}_{anode} = (E^{\circ}_{Mn^{3+}/Mn^{2+}} = +1.51$ V) the above reaction is not feasible, i.e. Mn^{2+} will not disproportionate into Mn^0 and Mn^{3+} ion. Thus, Mn^{2+} ion is stable in aqueous solution.
चूंकि, $E^{\circ}_{कैथोड}$ ($E^{\circ}_{Mn^{2+}/Mn^0} = -1.19$ V) का मान $E^{\circ}_{एनोड}$ ($E^{\circ}_{Mn^{3+}/Mn^{2+}} = +1.51$ V) से अधिक नहीं है, अत: उपरोक्त अभिक्रिया सम्भव नहीं है। Mn^{2+} का Mn^0 तथा Mn^{3+} आयन में विसमानुपातीकरण नहीं है, अत: Mn^{2+} आयन जलीय विलयन में स्थायी है।

Very Short Answer Type Questions

Q 1. Which of the following metals can liberate H_2 gas fro dilute mineral acids?

निम्नलिखित में से कौन-कौन सी धातु तनु अम्ल से H_2 गैस मुक्त कर सकती है

Zn, Mg, Cu and Ag. Given that $Zn^{2+}/Zn = -0.76$ $Mg^{2+}/Mg = -2.37$ V, $Cu^{2+}/Cu = +0.34$ V, $Ag^{+}/Ag = +0.80$ V

Ans. Since, Zn and Mg have negative values of their E°_{red} these metal c liberate H_2 gas. On the other hand, Cu and Ag cannot liberate H_2 g because E°_{red} values for both, these metals are positive.

चूँकि Zn तथा Mg के $E^{\circ}_{\text{अपचयन}}$ ऋणात्मक हैं, अत: ये धातु अम्ल से H_2 गैस विस्थापित करेंगे जबकि Cu तथा Ag, H_2 गैस विस्थापित नहीं करेंगी, क्योंकि इनका $E^{\circ}_{\text{लाल}}$ का मान धनात्मक है।

Q 2. Will Fe (*s*) be oxidised to Fe^{2+} ions by reacting wit 1.0 M HCl ? Given that $E^{\circ}_{Fe/Fe^{2+}} = 0.44$ V.

क्या Fe (*s*), 1.0 M HCl से अभिक्रिया करके Fe^{2+} आयन में ऑक्सीकृत होगा

दिया है, $E^{\circ}_{Fe/Fe^{2+}} = 0.44$ V

Ans. Since $E^{\circ}_{Fe/Fe^{2+}} = +0.44$ V, $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44$ V. Now the value of $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe}$ $(= -0.44$ V) is a negative quantity, Fe (*s*) is able to react with HC to liberate H_2 gas and to get itself oxidised to Fe^{2+} ion. Thus, the followin reaction is feasible.

चूँकि, $E^{\circ}_{Fe/Fe^{2+}} = +0.44$ V, $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44$ V, चूँकि $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe}$ का मान ऋणात्मक

अत: Fe (*s*), HCl से अभिक्रिया करके H_2 गैस निष्कासित करेगा और Fe^{2+} आयन, Fe ऑक्सीकृत हो जाएगा, अत: निम्नलिखित अभिक्रिया सम्भव है।

$$Fe\,(s) + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$$

Q 3. Arrange the following metals in the decreasing order their reactivity : Al, Zn, Sn and Cu

Al, Zn, Sn and Cu. Given that $E^{\circ}_{Al^{3+}/Al} = -1.60$ V, $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.74$ V, $E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$, $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34$

निम्नलिखित धातुओं को उनके अभिक्रिया के घटते हुए क्रम में लिखिए।

Al, Zn, Sn तथा Cu दिया है, $E^{\circ}_{Al^{3+}/Al} = -1.60$ V, $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.74$ V $E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$, $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34$

Ans. A metal having lower value of E°_{red} is more reactive than the metal having higher value of E°_{red}.

धातु, जिसका मानक अपचयन विभव ($E^\circ_{\text{ऐडॉक्स}}$) कम है, वह उन धातुओं से अधिक सक्रिय है, जिनका अपचयन विभव अधिक है

$$E^\circ_{Al^{3+}/Al} > E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} > E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} > E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$$
$$-1.6\text{ V} \quad -0.74\text{ V} \quad +0.15\text{ V} \quad +0.34\text{ V}$$

Decreasing order of reactivity of metal (अभिक्रिया के घटते क्रम में)

Thus, the reactivity of metals can be arranged as Al > Zn > Sn > Cu.

धातु की सक्रियता को इस प्रकार व्यवस्थित किया जा सकता है

$$Al > Zn > Sn > Cu$$

So, redox potential

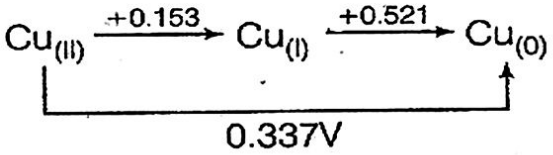
$$E^\circ_{reac} = E^\circ_{Co^{2+}/Co} + E^\circ_{Sn\,(s)/Sn^{2+}} = (+0.277) + (+0.136)\text{ volt} = 0.413\text{ volt}$$

Since, E° of a reaction is positive so given reaction is possible.

चूँकि अभिक्रिया का E° मान धनात्मक है, अत: दी गयी अभिक्रिया सम्भव है।

Q 4. With the help of the following EMF diagram, find out if Cu (I) will disproportionate into Cu (II) and Cu (0) or not

निम्नलिखित EMF आरेख की सहायता से ज्ञात कीजिए कि Cu(I), Cu(II) तथा Cu(O) विसमानुपातीकृत होगा या नहीं?



Ans. Since E° value for the simultaneous change of Cu^+ into Cu^{2+} and Cu^0 is negative (– 1.06 V), so Cu^+ will not disproportionate into Cu^{2+} and Cu.

चूँकि Cu^+ का Cu^{2+} और Cu^0 में एक साथ परिवर्तन ऋणात्मक (– 1.06 वोल्ट) है। जो यह प्रदर्शित करता है, कि Cu^+, Cu^{2+} और Cu में विसमानुपातीकृत नहीं होगा।

Q 5. Standard electrode potential for Cu^{2+}/Cu and Cu^+/Cu^0 are 1.58 and 0.52 V, respectively. Will Cu^+ undergo disproportionation? **[2011]**

Cu^{2+}/Cu^+ एवं Cu^+/Cu^0 के लिए मानक इलेक्ट्रोड विभव का मान क्रमश: 1.58 तथा 0.52 V है। क्या Cu^+ असमानुपात में भाग लेगा ?

Ans. Given that (दिया है),

(i) $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+, E^\circ = 1.58\text{ V}$ ...(i)

(ii) $Cu^+ + e^- \rightarrow Cu^0, E^\circ = 0.52\text{ V}$ ...(ii)

Reverse Eq. (i) and add to Eq. (ii)

समी (i) को व्युत्क्रम करके समी (ii) के साथ जोड़ने पर,

$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$, $\quad E^\circ = -1.58$ V

$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu^0$, $\quad E^\circ = +0.52$ V

$2\,Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu^0$

$$E^\circ_{cell} = E_{red}\text{ (cathode)} - E_{red}\text{ (anode)}$$
$$= 0.52 - 1.58 = -1.06\text{ V}$$

Since, E° value for the simultaneous change of Cu^+ into Cu^{2+} and Cu^0 is negative (– 1.06 V), so Cu^+ will not disproportionate into Cu^{2+} and Cu^0.

चूँकि Cu^+ का एक Cu^{2+} एवं Cu^0 में बदलने का E° ऋणात्मक (– 1.06 वोल्ट है, इसलिए Cu^+ का Cu^{2+} एवं Cu^0 में असमानुपात नहीं होगा।

Q 6. Predict the possibility of the following reaction.
निम्नलिखित अभिक्रिया की सम्भावना बताइए

$$Co\text{ (Cobalt)} + Sn\ (s) \longrightarrow Co\ (s) + Sn^{2+}$$ **[2013]**

Ans. Given that (दिया है)

$$E^\circ_{Co/Co^{2+}} = 0.277\text{ V}$$
$$E^\circ_{Sn/Sn^{2+}} = +0.136\text{ V}$$

$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co\ (s)$ $\quad E^\circ_{Co/Co^{2+}} = +0.277$ V

$Sn\ (s) \longrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$ $\quad E^\circ_{Sn/Sn^{2+}} = 0.136$ V

$Co^{2+} + Sn\ (s) \longrightarrow Co\ (s) + Sn^{2+}$

Redox potential of the reaction (अभिक्रिया का रेडॉक्स विभव)

$$E^\circ_{reac} = E^\circ_{Co^{2+}/Co} + E^\circ_{Sn(s)/Sn^{2+}}$$
$$= (+0.277) + (+0.136)\text{ V} = +0.413\text{ (V)}$$

Since E° of the reaction is positive, hence given reaction is possible.

चूँकि अभिक्रिया का E° का मान धनात्मक है, अत: दी गयी अभिक्रिया सम्भव है।

Numerical Problem

Q 1. With the help of following EMF diagram, calculate the value of $E^\circ_{FeO_4^{2-}/Fe^{2+}}$
निम्नलिखित EMF आरेख की सहायता से $E^\circ_{FeO_4^{2-}/Fe^{2+}}$ के मान की गणना कीजिए।

$$E^\circ_{A\text{ (Volts)}}\ FeO_4^{2-} \xrightarrow{2.20} Fe^{3+} \xrightarrow{0.77} Fe^{2+} \xrightarrow{-0.445} Fe^0$$

Sol. $E^\circ_{FeO_4^{2-}/Fe^{2+}}$

$$FeO_4^{2-} \xrightarrow{2.20} Fe^{3+} \xrightarrow{-0.77} Fe^{2+}$$

$$E^\circ = \frac{3\times 2.20 + 1\times 0.77}{4} = \frac{7.37}{4} = 1.84\text{ V}$$