

## Chapter Seven

# ELECTROCHEMISTRY-II

### ⚡ Important Points from the Chapter

Electrochemistry is a branch of physical chemistry which deals with the effect of electricity on the chemical reactions.

**Types of Reversible Electrodes** A reversible cell consists of two reversible electrodes. These are of following types

- (i) **Metal-Metal Ion Electrode** The metal is dipped into a solution of its own ions, e.g. Zinc rod dipped in zinc sulphate solution.



- (ii) **Gas- Metal Ion Electrode** This hydrogen electrode consists of glass tube, in lower end of which a platinum wire with platinum foil is used.
- (iii) **Metal-Insoluble Salt Anion** It consists of a metal and a sparingly soluble salt of the same metal dipping in a solution of a soluble salt having the same anion.

**Redox Electrodes** This metal electrode is of metal like gold, platinum dipped in mixed solution containing both the oxidised and reduced form of a molecule or ion e.g.  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ . These electrode acts reversibly.

**Electrode Reactions** An electrode reaction refers to the net oxidation or reduction process that takes place at an electrode.

**Nernst Equation** The electrode potential and e.m.f of the cell is affected by the nature of electrodes, the temperature and the activity of the solution involved. In a reversible cell, if all the substances are in their standard state i.e., in unit activity, the e.m.f is the standard value  $E^{\circ}$ .

**Single Electrode Potential** Each cell is made up of two electrodes also known as half cells. At one electrode, oxidation occurs (i.e. electrons are evolved), while at the other electrode, reduction occurs (i.e. electrons are taken up). The tendency of an electrode to lose or gain electrons when it is brought in contact with its own ions in solution is called single electrode potential.

**Standard Hydrogen Electrode** In hydrogen reference electrode, hydrogen gas at one atmospheric pressure is bubbled through a solution of hydrogen ions of unit concentration. The potential of such reversible hydrogen electrode is arbitrarily taken as zero and is known as standard hydrogen electrode.

**Standard Electrode Potential ( $E_{el}^{\circ}$ )** If the concentration of the ions is unity and the temperature is  $25^{\circ}C$ , the potential of the electrode is called standard electrode potential. It is denoted by  $E_{el}^{\circ}$ .



**Electrolytic Cell** An electrolytic cell is an electrochemical cell that undergoes a redox reaction when electrical energy is applied.

**Reference Electrodes** It is only the difference of potentials between two electrodes that we can measure experimentally by combining to get a complete cell. If the potential of one electrode is known then that of the other can be calculated. The electrode whose potential is known is termed as reference electrode.

**Galvanic Cell** A galvanic cell is a device which converts chemical energy (or potential energy) into electrical energy.

**Reversible Cell** A cell is said to be thermodynamically reversible if it sends out infinitesimally small current so that the cell reaction always remains virtually in an equilibrium state.

**Irreversible Cell** A cell which does not satisfy in reversible quality condition, is an irreversible cell.

**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 the other are known as electrochemical cells.

**Electromotive Force (E.M.F)** In a galvanic cell, the two electrodes have different potentials. So, the difference of potential which causes flow of current from one electrode (which is at a higher potential) to another electrode (which is at a lower potential) is known as electromotive force.

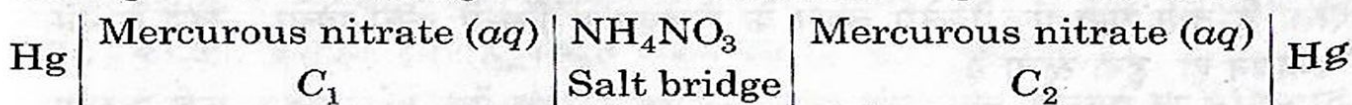
**Concentration Cell** Concentration cells are those cells in which the electrical energy is produced due to the transfer of a substance from a solution of higher concentration around one electrode to a solution of lower concentration around another electrode.

**Liquid Junction Potential** Liquid junction potential occurs when two electrolytic solution of different concentration are in contact with each other.

**Applications of Concentration Cells** Following are the applications of concentration cells.

- (i) Determination of solubility of sparingly soluble salts.
- (ii) Determination of valency of ions.
- (iii) Determination of pH.
- (iv) Transition temperature.

**Valency of Ions** The valency of doubtful ions can be established by e.m.f measurements, e.g. The valency of mercurous ion was established by setting and determining the e.m.f of the following concentration cell.



The e.m.f of the cell is given by,  $E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1}$

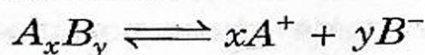
where,  $n$  = valency of mercurous ion and  $C_2 > C_1$ .



At 25°C,

$$E = \frac{0.0591}{n} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

**Solubility Product** The product of the concentration of ions in a saturated solution of an electrolyte at a given temperature is constant and is known as solubility product.



$$[A^+]^x \times [B^-]^y = K_S$$

**Activity Coefficient** If  $m_1$  and  $m_2$  are the molalities and  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$  are the respective mean activity coefficients, then the e.m.f of the cell can be expressed as

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2^2 \gamma_2^2}{m_1^2 \gamma_1^2} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} \quad [\because a_{HCl} = a_{H^+} a_{Cl^-} = m^2 \gamma^2]$$

This equation can be used to calculate  $\gamma_1$  at different concentration provided  $m_1$  and  $\gamma_2$  at any concentration are known.

**Potentiometric Titrations** The potential of an electrode depends on the concentration of the ions to which it is reversible.

**pH Value** pH may also be defined as the logarithm of the reciprocal of the hydrogen ion concentration.

**Buffer Solutions** Those solutions, which have reserve acidity and alkalinity are called buffer solution.

**Salt Hydrolysis** The phenomenon of the interaction of the salt with water giving acidic or alkaline solution is known as salt hydrolysis.

विद्युत रसायन, भौतिक रसायन की वह शाखा है, जिसके अन्तर्गत रासायनिक अभिक्रियाओं पर विद्युत के प्रभाव का अध्ययन किया जाता है।

उत्क्रमणीय इलेक्ट्रोड के प्रकार एक उत्क्रमणीय सेल में दो उत्क्रमणीय इलेक्ट्रोड होते हैं। ये निम्न प्रकार के होते हैं

(i) धातु-धातु आयन इलेक्ट्रोड धातु अपने ही आयनों के विलयन में डूबा होता है।

उदाहरण जस्ता सल्फेट का सल्फेट विलयन में डूबना।



(ii) गैस-धातु आयन इलेक्ट्रोड इस हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड में सबसे सामान्य, सन्दर्भ इलेक्ट्रोड है। इसमें निचले सिरे में काँच की नली होती है, जिसमें प्लेटिनम पन्नी के साथ प्लेटिनम तार का प्रयोग किया जाता है।

(iii) धातु-अविलेय लवण ऋणायन इस इलेक्ट्रोड में एक धातु तथा उसका अल्प विलेय लवण होता है तथा धातु एक विलेय लवण के विलयन में जिसमें अल्प विलेय लवण के समान ऋणायन हो, डूबा रहता है।

रेडॉक्स इलेक्ट्रोड यह धातु इलेक्ट्रोड सोने की भाँति धातु का होता है, जो प्लेटिनम मिश्रित विलयन में डूबा होता है, जिसमें एक ऑक्सीकारक तथा एक आण्विक या आयन दोनों से कम होता है।  $Fe^{3+}$  व  $Fe^{2+}$  इलेक्ट्रोड अधिनियम प्रवृत्ति के होते हैं।



**इलेक्ट्रोड अभिक्रिया** एक इलेक्ट्रोड अभिक्रिया शुद्ध ऑक्सीकरण या अपचयन के एक इलेक्ट्रोड पर घटित होने की प्रक्रिया है।

**नॉर्नस्ट समीकरण** सेल की इलेक्ट्रोड क्षमता तथा वि.बा.बल, इलेक्ट्रोड की प्रकृति से प्रवाहित होती है, जिसमें ताप और विलयन उपस्थित हैं। एक उत्क्रमणीय सेल में यदि सभी पदार्थ उनके मानक अवस्था में हैं, तो इकाई गतिविधि में वि. वा. बल का मानक मान  $E^\circ$  होता है।

**एकल इलेक्ट्रोड विभव** प्रत्येक सेल दो इलेक्ट्रोडों, जिन्हें अर्द्ध-सेल भी कहते हैं, से बना होता है। एक इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण होता है (अर्थात् इलेक्ट्रॉन दान किए जाते हैं) तथा दूसरे इलेक्ट्रोड पर अपचयन होता है (अर्थात् इलेक्ट्रॉन ग्रहण किए जाते हैं)। किसी इलेक्ट्रोड को जब उसके ही आयनों के विलयनों के सम्पर्क में लाया जाता है, तो इलेक्ट्रोड की इलेक्ट्रॉन देने व ग्रहण करने की प्रवृत्ति को एकल इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं।

**मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड** एक वायुमण्डलीय दाब पर हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड, हाइड्रोजन गैस एकांक इकाई के हाइड्रोजन आयनों के विलयन के बीच बुदबुदाहट उत्पन्न होती है। इस प्रकार उत्क्रमणीय हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड की क्षमता को शून्य माना जाता है।

**मानक इलेक्ट्रोड विभव ( $E^\circ_{el}$ )** यदि आयनों का सान्द्रण इकाई हो तथा ताप  $25^\circ\text{C}$  हो, तो इलेक्ट्रोड विभव को मानक इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं, इसे ( $E^\circ_{el}$ ) द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

**विद्युत-अपघटनी सेल** एक विद्युत-अपघटनी सेल एक विद्युत रसायन सेल होता है, जो विद्युत ऊर्जा तक पहुँचता है, जब रेडॉक्स प्रतिक्रिया से गुजरता है।

**निर्देश इलेक्ट्रोड** दोनों इलेक्ट्रोडों के मध्य उत्पन्न विभवान्तर को ही उन दोनों इलेक्ट्रोडों को जोड़कर सेल बनाकर, ज्ञात किया जाता है। यदि एक इलेक्ट्रोड का विभव ज्ञात होता है, उसे निर्देश इलेक्ट्रोड कहते हैं।

**गैल्वनिक सेल** गैल्वनिक सेल वह युक्ति है, जिससे रासायनिक क्रिया द्वारा विद्युतीय ऊर्जा उत्पन्न की जाती है।

**उत्क्रमणीय सेल** वह सेल ऊष्मागतिकी की दृष्टि से उत्क्रमणीय होता है, जो अनन्त सूक्ष्म विद्युत धारा प्रवाहित करता है, जिससे कि सेल अभिक्रिया सदैव काल्पनिक साम्यावस्था में रहे।

**अनुत्क्रमणीय सेल** जिस सेल में उत्क्रमणीय सेल के गुण नहीं होते हैं, वह अनुत्क्रमणीय सेल कहलाता है।

**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।

**विद्युत वाहक बल** गैल्वनिक सेल में, दो विभिन्न विभव वाले इलेक्ट्रोड होते हैं, अतः विभव का एक अन्तर जिसके कारण विद्युत धारा एक इलेक्ट्रोड (उच्च विभव वाले) से दूसरे इलेक्ट्रोड (कम विभव वाले) की ओर प्रवाहित होती है, विद्युत वाहक बल (e.m.f) कहलाता है।

**सान्द्रता सेल** वह सेल, जिसमें एक इलेक्ट्रोड के चारों ओर उच्च सान्द्रता वाले विलयन से दूसरे इलेक्ट्रोड के चारों ओर निम्न सान्द्रता वाले विलयन में पदार्थ के स्थानान्तरण के कारण विद्युत ऊर्जा प्राप्त होती है, सान्द्रता सेल कहलाता है।

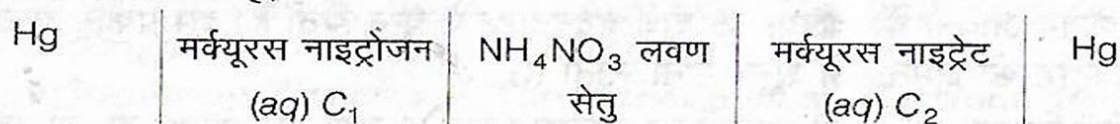


द्रव-सन्धि विभव अभिगमन युक्त सान्द्रता सेल में विद्युत-अपघटन के विभिन्न सान्द्रताओं वाले दो विलयन एक-दूसरे के सम्पर्क में होते हैं, तो इन दोनों विलयनों के संगम पर एक विभव उत्पन्न हो जाता है, जिसे द्रव-सन्धि विभव कहते हैं।

सान्द्रता सेल के अनुप्रयोग सान्द्रता सेल के अनुप्रयोग निम्नलिखित हैं

- संक्षेप में घुलनशील लवण की विलेयता का निर्धारण
- आयनों की संयोजकता का निर्धारण
- pH का निर्धारण
- संक्रमण ताप

आयनों की संयोजकता संदेहयुक्त आयनों की संयोजकता को e.m.f मापनों द्वारा सिद्ध किया जा सकता है। उदाहरण मर्क्यूरस आयन की संयोजकता को निम्न सेल के e.m.f को निश्चित करके सिद्ध किया जा सकता है।



सेल का e.m.f निम्न प्रकार है

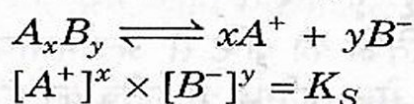
$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

यहाँ,  $n$  = मर्क्यूरस आयन की संयोजकता तथा  $C_2 > C_1$  है।

25°C पर,

$$E = \frac{0.0591}{n} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

विलेयता गुणनफल किसी दिये गये ताप पर एक विद्युत-अपघट्य के संतृप्त विलयन के आयनों की सान्द्रता का गुणनफल स्थिर रहता है तथा इसे विलेयता गुणनफल कहते हैं।



सक्रियता गुणांक यदि  $m_1$  व  $m_2$  मोललताएँ तथा  $r_1$  व  $r_2$  सम्बन्धित माध्य सक्रियता गुणांक हों, तो सेल के e.m.f को निम्न प्रकार से व्यक्त किया जा सकता है

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2^2 \gamma_2^2}{m_1^2 \gamma_1^2} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} \quad [\because a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = m^2 \gamma^2]$$

इस समीकरण का प्रयोग दी गयी भिन्न सान्द्रताओं  $m_1$  पर  $r_1$  को परिकालित करने के लिए किया जा सकता है तथा  $r_2$  किसी भी सान्द्रता पर ज्ञात है।

विभवमापी अनुमापन रेडॉक्स विभव का उपयोग ऑक्सीकरण-अपचयन अनुमान में सरलतापूर्वक किया जा सकता है।

**pH मान** pH मान हाइड्रोजन आयन के सान्द्रण के व्युत्क्रम का लघुगणक है।

**बफर विलयन** ऐसे विलयन, जिनकी अम्लीयता या क्षारीयता आरक्षित होती है, बफर विलयन कहलाते हैं।

**लवण जल-अपघटन** वह अभिक्रिया, जिसमें लवण जल से क्रिया करके अम्लीयता या क्षारीयता उत्पन्न करता है, लवण जल-अपघटन कहलाती है।



## Long Answer Type Questions

- Q 1. (i)** Describe metal-metal ion, gas-ion and metals in soluble salt-ion reversible electrodes. What reaction does take place on each type of the electrode?

धातु-धातु आयन, गैस-आयन व घुलनशील का लवण आयन उत्क्रमणीय इलेक्ट्रोड में धातुओं का वर्णन कीजिए। प्रत्येक प्रकार के इलेक्ट्रोड पर क्या प्रतिक्रियाएँ होती हैं?

- (ii)** What is difference between electrolytic and galvanic cell? What are conditions for a galvanic cell to become a reversible cell?

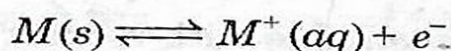
विद्युत अपघटनी व गैल्वनिक सेल क्या में अन्तर है? उत्क्रमणीय सेल के बनने के लिए गैल्वनिक सेल की क्या शर्तें हैं?

**Ans. Reversible Electrodes** Every reversible cell consists of two reversible electrode. They are of following types

उत्क्रमणीय इलेक्ट्रोड प्रत्येक उत्क्रमणीय सेल में दो उत्क्रमणीय इलेक्ट्रोड होते हैं। ये निम्न प्रकार के होते हैं

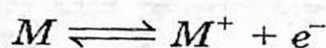
- (i) Metal-metal Ion Electrode** It consists of a metal rod dipping in solution of its own ions, i.e. metallic rod dipping in  $\text{ZnSO}_4$  solution and a copper rod dipping in  $\text{CuSO}_4$  solution etc.

धातु-धातु आयन इलेक्ट्रोड इस इलेक्ट्रोड में एक धातु की छड़ अपने ही आयनों के विलयन में डूबी रहती है। उदाहरण जिंक सल्फेट के विलयन में डूबी जिंक की छड़, कॉपर सल्फेट के विलयन में डूबी कॉपर की छड़ आदि।



If the metal rod ( $M$ ) behaves as a positive electrode (i.e. electrode reaction involves reduction), the above equilibrium shifts to the left, i.e. concentration of  $M^+$  ions in solution decreases.

यदि छड़, धनात्मक इलेक्ट्रोड, की भाँति व्यवहार करें, अर्थात् इलेक्ट्रोड पर अपचयन हो, तो साम्यावस्था दाएँ से बाएँ दिशा में अग्रसर होती है। दूसरे शब्दों में,  $M^+$  आयन का सान्द्रण कम हो जाता है।



If the metal rod behaves as a negative electrode (i.e. electrode reaction involves oxidation), the above equilibrium shifts to the right, i.e. concentration of  $M^+$  ions in solution increases. So, the above electrode is reversible with respect to  $M^+$  ions.

यदि छड़ ऋणात्मक इलेक्ट्रोड की भाँति व्यवहार करें, अर्थात् इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण हो, तो साम्यावस्था बाएँ से दायीं दिशा की ओर अग्रसर होती है। दूसरे शब्दों में,  $M^+$  आयन का सान्द्रण अधिक हो जाता है, अतः इलेक्ट्रोड  $M^+$  आयन के सापेक्ष उत्क्रमणीय है।



For a metal of valency  $n$ , the electrode reaction will be  
 यदि धातु  $M$  की संयोजकता  $n$  हो, तो इलेक्ट्रोड अभिक्रिया निम्न प्रकार प्रदर्शित होगी



(ii) **Gas-Ion Electrode ( गैस-आयन इलेक्ट्रोड )**

(a) **Hydrogen Electrode** This consists a hydrogen gas bubbling in a solution of an acid, say HCl. The electrode reaction will be

हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड अम्लीय विलयन में हाइड्रोजन गैस प्रवाहित करने पर, यह इलेक्ट्रोड अभिक्रिया प्राप्त होती है।

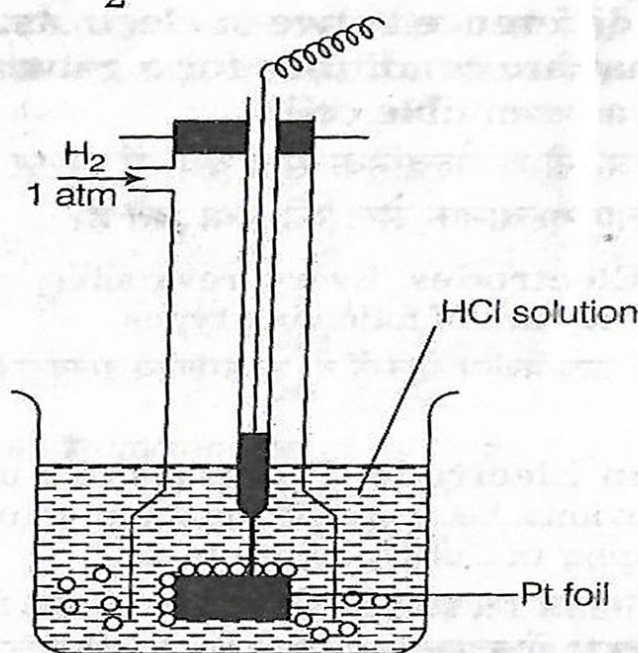
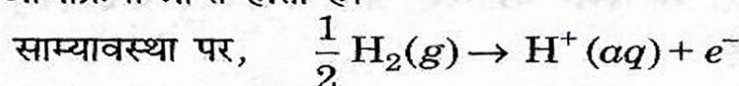
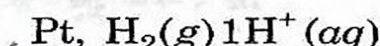


Fig 7.1 Hydrogen electrode

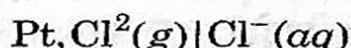
This electrode is reversible with respect to  $H^+$  ions. As hydrogen gas is non-conducting, platinum or some metal which comes quickly in equilibrium with hydrogen is used to make electrical contact. This electrode is represented as

स्पष्ट है, कि यह इलेक्ट्रोड  $H^+$  आयन के सापेक्ष उत्क्रमणीय है, चूँकि हाइड्रोजन गैस कुचालक है, अतः प्लेटिनम या अन्य कोई धातु को, जिस पर अम्ल की क्रिया न होती हो तथा जो हाइड्रोजन के साथ साम्यावस्था शीघ्र स्थापित कर लेता हो, परिपथ को पूर्ण करने के लिए प्रयुक्त करते हैं। इस इलेक्ट्रोड को निम्न प्रकार प्रदर्शित करते हैं



(b) **Chlorine Electrode** This electrode consists of chlorine gas bubbling at a given pressure into a solution of HCl. It is represented as

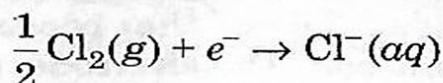
क्लोरीन इलेक्ट्रोड इस इलेक्ट्रोड में क्लोरीन गैस को निश्चित दाब पर HCl के विलयन में प्रवाहित करते हैं। इसे निम्न प्रकार से प्रदर्शित करते हैं





The electrode reaction is

इलेक्ट्रोड अभिक्रिया निम्न प्रकार से व्यक्त की जा सकती है



This electrode is reversible with respect to chloride ions.

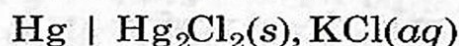
यह इलेक्ट्रोड क्लोराइड आयन के सापेक्ष उत्क्रमणीय है।

- (iii) **Metal-Metal Salt Ion Electrode** It consists of a metal and a sparingly soluble salt of the same metal dipping in a solution of a soluble salt having the same anion. One important electrode of this type is **calomel electrode**.

**धातु-धातु लवण आयन इलेक्ट्रोड** इस इलेक्ट्रोड में एक धातु तथा उसका अल्प विलेय लवण होता है तथा धातु एक विलेय लवण के विलयन में, जिसमें अल्प विलेय लवण के समान ऋणायन हो, डूबा रहता है। इस श्रेणी का सबसे प्रमुख इलेक्ट्रोड **कैलोमल इलेक्ट्रोड** है।

Calomel electrode consists of mercury, solid mercurous chloride and a solution of potassium chloride. It is represented as

कैलोमल इलेक्ट्रोड में मर्क्युरी, ठोस मर्क्यूरस क्लोराइड तथा पोटैशियम क्लोराइड का विलयन होता है, इसको निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं



It is set up by taking mercury at the bottom of a glass tube having a side tube. It is covered by a paste of mercurous chloride (calomel). A solution of KCl is added through the tube over the paste. The solution of KCl may be normal, decinormal or saturated. The solution also fills the side tube ending in a jet on the left side. A platinum wire sealed in a glass tube serves to make electrical contact of the electrode.

इसमें शुद्ध मर्क्युरी को काँच की ट्यूब में सबसे नीचे लिया जाता है। मर्क्युरी को मर्क्यूरस क्लोराइड (कैलोमल) की लेई से चित्र के अनुसार ढक दिया जाता है। इसमें दायीं ओर लगी नली द्वारा पोटैशियम क्लोराइड का जलीय विलयन डाला जाता है। HCl की सान्द्रता नॉर्मल, डेसीनॉर्मल या संतृप्त हो सकती है। पार्श्व नली में भी, जिसका निचला सिरा एक जेट के रूप में होता है। इसमें HCl का विलयन भर दिया जाता है। एक पतली काँच की नली में सील हुआ प्लेटिनम के तार को शुद्ध मर्क्युरी में डूबोया जाता है, जिससे कि इलेक्ट्रोड को विद्युत परिपथ में जोड़ा जा सके।

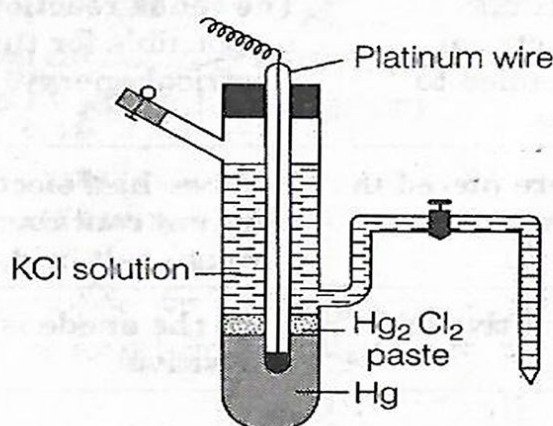
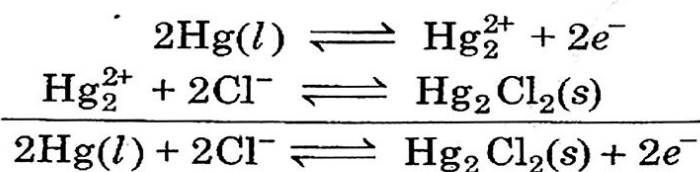


Fig. 7.2 Calomel electrode



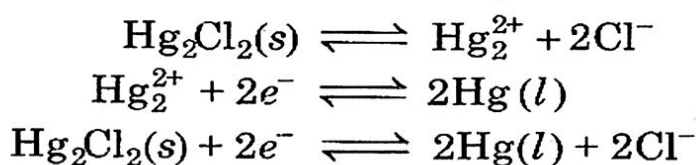
If the electrode reaction involves oxidation, mercury would liberate electrons to send mercurous ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) ions into the solution. These ions then combine with chloride ions (given by KCl) to form insoluble mercurous chloride. Thus, the concentration of chloride ions decreases in the solution. The electrode reactions involved are

यदि इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में ऑक्सीकरण होता है, तो इलेक्ट्रोड, इलेक्ट्रॉन उत्पन्न करके  $\text{Hg}_2^{2+}$  आयनों को विलयन में भेजता है। ये आयन KCl से उत्पन्न क्लोराइड आयनों से संयोग करके अल्प विलेय  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  बनाते हैं। अतः विलयन में क्लोराइड आयनों की सान्द्रता में कमी आ जाती है। अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है



If the electrode reaction involves reduction, the  $\text{Hg}_2^{2+}$  ions given by sparingly soluble mercurous chloride get discharged at the electrode so, more calomel will pass into the solution. Thus, the concentration of chloride ions increases in the solution. The electrode reactions involved are

यदि इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में अपचयन होता है, तो मर्क्यूरस क्लोराइड द्वारा प्राप्त मर्क्यूरस आयन इलेक्ट्रोड पर प्राप्त होंगे। अतः और अधिक ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) कैलोमल विलयन में प्रवाहित होगा। और क्लोराइड आयन की सान्द्रता विलयन में बढ़ेगी। अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार होती हैं



- (iii) This electrode is thus reversible, with respect to chloride ions स्पष्ट है, कि कैलोमल इलेक्ट्रोड क्लोराइड आयन के सापेक्ष उत्क्रमणीय है।

Galvanic Cell	Electrolytic Cell
An electrolytic cell converts electrical energy into chemical energy.	A galvanic cell converts chemical energy into electrical energy.
The redox reaction is not spontaneous and electrical energy has to be supplied to initiate the reactions.	The redox reaction is spontaneous and is responsible for the production of electrical energy.
Both the electrode are placed in same containers.	The two half electrode are set up in different container and connected through salt bridge.
Here the anode is positive and cathode is negative.	Here the anode is negative and cathode is positive.



गैल्वनिक सेल	विद्युतीय सेल
एक विद्युतीय सेल रासायनिक ऊर्जा को विद्युतीय ऊर्जा में परिवर्तित करता है।	एक गैल्वनिक सेल, विद्युतीय ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित करता है।
ऑक्सीकरण-अपचयन (रेडॉक्स) अभिक्रिया स्वतः नहीं होती है और विद्युतीय ऊर्जा, अभिक्रिया आरम्भ करने व को आपूर्ति के लिए है।	ऑक्सीकरण-अपचयन (रेडॉक्स) अभिक्रिया स्वतः होती है और विद्युतीय ऊर्जा की उत्पादकता के लिए उत्तरदायी है।
दोनों इलेक्ट्रोड को एक ही पात्र में रखा जाता है।	दोनों अर्द्ध इलेक्ट्रोड विभिन्न पात्र में स्थापित और लवण के माध्यम से जुड़े हुए हैं।
यहाँ एनोड ऋणात्मक है और कैथोड धनात्मक है।	यहाँ एनोड धनात्मक है और कैथोड ऋणात्मक है।

### Condition for a Galvanic Cell to Become Reversible Cell

A cell is said to be reversible if the following two conditions are fulfilled.

#### एक गैल्वनिक सेल के लिए प्रतिवर्ति सेल का बनना

एक सेल प्रतिवर्ती कहा जाता है, यदि वह निम्नलिखित दो शर्त को पूर्ण करता है।

- If the opposing e.m.f is exactly equal to that of the cell itself, no current is given out by the cell and the cell reaction does not occur.  
यदि विरोधी विद्युत वाहक बल, सेल के विद्युत वाहक बल के ठीक समान होता है, तो सेल में विद्युत धारा प्रवाहित नहीं होती है तथा सेल में रासायनिक अभिक्रिया भी नहीं होती है।
- If the opposing e.m.f is infinitesimally greater than that of the cell itself, an extremely small current starts flowing in the opposite direction and the corresponding small amount of cell reaction is also reversed.

यदि विरोधी विद्युत वाहक बल, सेल के विद्युत वाहक बल से अनन्त सूक्ष्म मात्रा में अधिक है, तो सेल में अत्यन्त कम विद्युत धारा विपरीत दिशा में प्रवाहित होने लगती है तथा कम मात्रा में रासायनिक अभिक्रिया भी विपरीत दिशा में होती है।

### Related Short Questions

1. With a suitable example, explain the working of a reversible electrode.

उपयुक्त उदाहरण द्वारा उत्क्रमणीय इलेक्ट्रोड की क्रियाविधि समझाइए।

[2010]

2. Write short note on calomel electrodes.

कैलोमल इलेक्ट्रोड पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

[2014, 12]



**Q.2.** What is difference between concentration cell with transference and concentration cell without transference? Derive expression for e.m.f for concentration cell without transference.

अभिगमन युक्त सान्द्रता सेल व अभिगमन रहित सान्द्रता सेल में अन्तर बताइए।  
अभिगमन रहित सान्द्रता सेल की विद्युत वाहक बल के लिए व्याख्या कीजिए।

**Ans.** Difference between concentration cell with transference and concentration cell without transference

Concentration Cell With Transference	Concentration Cell Without Transference
The electrolyte concentration cells, in which the two electrolytic solutions are in direct contact with each other, so that transference of ions from one solution to the other takes place directly, then it is called concentration cells with transference.	The electrolyte concentration cells, in which the two electrolytic solutions are not in direct contact with each other, so that the transference of ions between the two solution does not takes place directly are called concentration cells without transference.
e.g. $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g})   \text{HCl}(a_1) : \text{HCl}(a_2), \text{H}_2(\text{g}), \text{Pt} (1 \text{ atm})$	e.g. $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}), \text{HCl}(a_1)   \text{AgCl}(s), \text{Ag} (1 \text{ atm})$

अभिगमन युक्त सान्द्रता सेल व अभिगमन रहित सान्द्रता सेल में अन्तर

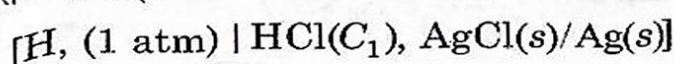
अभिगमन युक्त सान्द्रता सेल	अभिगमन रहित सान्द्रता सेल
विद्युत-अपघटन सान्द्रता सेल, जिसमें दो विद्युत-अपघट्य विलयन एक-दूसरे के सीधे सम्पर्क में रहते हैं, जिससे आयनों का अभिगमन (स्थानान्तरण) एक विलयन से दूसरे विलयन में सीधा हो, तो इसे अभिगमन युक्त सान्द्रता सेल कहते हैं।	सान्द्रता सेल, जिसमें दो विद्युत अपघट्य-विलयन एक-दूसरे के सीधे सम्पर्क में नहीं होते। जिससे आयनों का अभिगमन (स्थानान्तरण) एक विलयन से दूसरे विलयन में सीधे न हो तो, इसे अभिगमन रहित सान्द्रता सेल कहते हैं।
$\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}), \text{HCl}(a_1)   \text{HCl}(a_2), \text{H}_2(\text{g}), \text{Pt} (1 \text{ atm})$	eg. $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}), \text{HCl}(a_1)   \text{AgCl}(s), \text{Ag} (1 \text{ atm})$

**Concentration Cells Without Transport or Transference** In such cells, there is no direct transfer of electrolytes from one solution to another.

अभिगमन रहित सान्द्रता सेल इस सेल में, एक विलयन से दूसरे विलयन के विद्युत-अपघट्य में सीधे परिवर्तन नहीं होता है। यह परिवर्तन रासायनिक अभिक्रिया के कारण होता है।

The transfer occurs due to the result of chemical reaction. In general, consider one cell in which the electrodes are reversible with respect to  $\text{H}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions, as

एक सेल, जिसमें विद्युत-अपघट्य  $\text{H}^+$  व  $\text{Cl}^-$  आयन के साथ उत्क्रमणीय होता है। जैसे

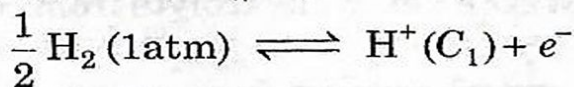




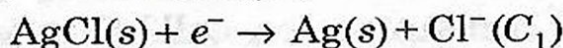
When the cell works, the hydrogen at LHE dissolve to form  $H^+$  ions, where silver is deposited from silver chloride at RHE, i.e.

जब सेल कार्य करती है, तो LHE पर हाइड्रोजन आयन  $H^+$  को विलेय करती है, जहाँ सिल्वर RHE पर सिल्वर क्लोराइड को एकत्रित करती है।

Left hand electrode (बायीं ओर इलेक्ट्रोड)

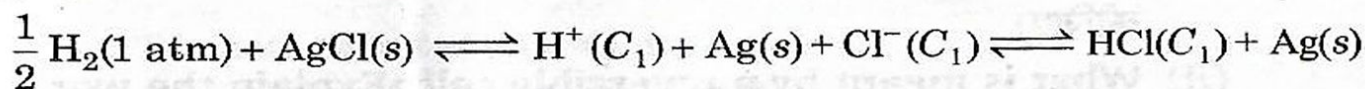


Right hand electrode (दायीं ओर इलेक्ट्रोड)



The cell reaction is

सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार होगी



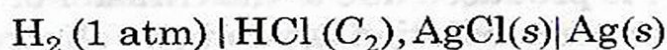
The e.m.f ( $E_1$ ) of the cell is given by,

सेल के विद्युत वाहक बल ( $E_1$ ) के द्वारा दिया गया है

$$E_1 = E^\circ - \frac{RT}{F} \log_e C_1 \quad \dots(i)$$

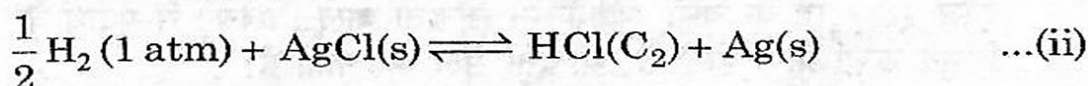
Now consider another cell with different concentration of HCl, i.e.

माना कोई दूसरी सेल जिसमें, HCl की सान्द्रता



The cell reaction in this cell will be

इस सेल में सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार होगी

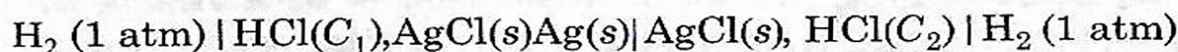


The e.m.f. ( $E_2$ ) of the cell is given by  $E_2 = E^\circ - \frac{RT}{F} \log_e C_2$

सेल के विद्युत वाहक बल  $E_2$  के द्वारा दिया गया है

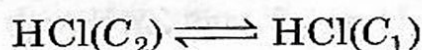
The above two cells containing HCl of different concentrations  $C_1$  and  $C_2$  with e.m.f  $E_1$  and  $E_2$  are connected in opposition. We get the following cell

उपरोक्त दो विभिन्न सान्द्रता  $C_1$  व  $C_2$  के साथ e.m.f  $E_1$  व  $E_2$  विपरीत में जुड़े हुए हैं, तब निम्न व्यंजक प्राप्त करते हैं



The e.m.f ( $E$ ) of the above cell is  $E_1 - E_2$  and net cell reaction is obtained by subtracting (ii) from (i) i.e.

उपरोक्त सेल की e.m.f,  $E_1 - E_2$  है और नेट सेल अभिक्रिया समी (ii) में समी (i) को घटाने पर प्राप्त करते हैं।





$$\therefore E = E_1 - E_2 = \left( E^\circ - \frac{RT}{F} \ln_e C_1 \right) - \left( E^\circ - \frac{RT}{F} \ln_e C_2 \right)$$

$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{2.303 RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad \dots(iii)$$

As  $C_2 > C_1$ , there occurs a transfer of electrolyte from concentrated to dilute solution.

जैसे  $C_2 > C_1$  यहाँ, सान्द्र विलयन की सान्द्रता में विद्युत-अपघटन का हस्तान्तरण होता है।

**Q 3. (i) What is a concentration cell? Obtain the e.m.f. of a concentration cell without transference.**

सान्द्रता सेल क्या है? अभिगमन रहित किसी सान्द्रता सेल का e.m.f प्राप्त कीजिए।

**(ii) What is meant by a reversible cell? Explain the work ability of a reversible cell with a suitable example.**

उत्क्रमणीय सेल से क्या तात्पर्य है? किसी उत्क्रमणीय सेल की क्रियाविधि उचित उदाहरण के साथ स्पष्ट कीजिए।

**Ans.**

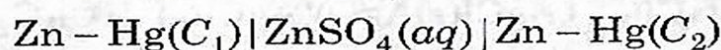
**(i) Concentration Cell** Concentration cells are those cells in which the electrical energy is produced due to the transfer of a substance from a solution of higher concentration around one electrode to a solution of lower concentration around another electrode.

सान्द्रता सेल वह सेल, जिसमें एक इलेक्ट्रोड के चारों ओर उच्च सान्द्रता वाले विलयन से दूसरे इलेक्ट्रोड के चारों ओर निम्न सान्द्रता वाले विलयन में पदार्थ के स्थानान्तरण के कारण विद्युत ऊर्जा प्राप्त होती है, सान्द्रता सेल कहलाती है।

Concentration cells are of two types (ये दो प्रकार की होती हैं)

**(a) Electrode Concentration Cells or Amalgam Cells** In this, the extreme electrodes are of different concentrations. This can be achieved by making the solution of metal electrode in mercury (called amalgam) of different concentrations e.g.,

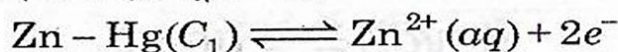
इलेक्ट्रोड सान्द्रता सेल या अमलगम सेल इस सेल में सिरों के दोनों इलेक्ट्रोडों की सान्द्रताएँ भिन्न-भिन्न होती हैं। यदि इलेक्ट्रोड धातु है, तो इसकी सान्द्रता को, इसके मर्करी में विलयन (अमलगम) बनाकर परिवर्तित किया जा सकता है। जैसे



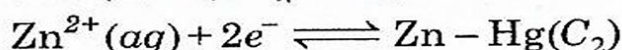
When the cell works, the electrode reactions will be

जब सेल कार्य करती है, तो इलेक्ट्रोड अभिक्रिया होगी

At left electrode (बायीं इलेक्ट्रोड पर)

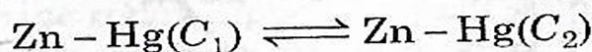


At right electrode (दायीं इलेक्ट्रोड पर)





Cell reaction (सेल अभिक्रिया)



The electrode potential ( $E_1$ ) of left electrode is given by,

दायीं इलेक्ट्रोड का अपचयन विभव  $E_1$  दिया है

$$E_1 = E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_1}$$

The electrode potential ( $E_2$ ) of right electrode is given by,

बायीं इलेक्ट्रोड का अपचयन विभव  $E_2$  दिया है

$$E_2 = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_2}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

The total e.m.f of the cell is given by,

सेल का सम्पूर्ण विद्युत वाहक बल दिया है

$$\therefore E = E_1 + E_2 = \left\{ E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_1} \right\} + \left\{ E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_2}{[\text{Zn}^{2+}]} \right\}$$

$$\therefore E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^\circ = -E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$$

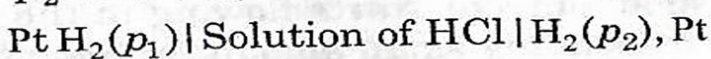
$$\begin{aligned} E &= -\frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_1} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_2}{[\text{Zn}^{2+}]} \\ &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{2.303RT}{2F} \ln_{10} \frac{C_1}{C_2} \end{aligned}$$

It means that e.m.f of the cell is dependent upon the concentration ratio of the two amalgams.

इसका अर्थ है, कि सेल का विद्युत वाहक बल दो अमलगम के सान्द्रता अनुपात के ऊपर आश्रित रहता है।

- (b) **Gas Concentration Cells** An example of a gas concentration cell is a cell in which two hydrogen electrodes at partial pressures  $p_1$  and  $p_2$  are dipped in a solution of concentration gases.

गैस सान्द्रता सेल गैस सान्द्रता सेल का एक उदाहरण सेल है, जिसमें आंशिक दाबों  $p_1$  व  $p_2$  पर दो हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड  $\text{CH}^+$  या  $[\text{H}^+]$  सान्द्रता  $\text{H}^+$  आयन के विलयन में डूबे हैं।



if  $p_2 > p_1$ , then electrode reaction

यदि  $p_2 > p_1$ , तब इलेक्ट्रोड अभिक्रियाएँ निम्न होती हैं

At left electrode (बायीं इलेक्ट्रोड पर)

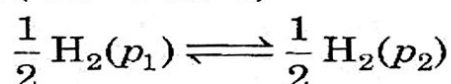




At right electrode (दायीं इलेक्ट्रोड पर)



Cell reaction (सेल अभिक्रिया)



The e.m.f of the cell is given by  $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_2}{p_1}$

### Concentration Cells without Transport or Transference

Refer to long question 2

अभिगमन रहित सान्द्रता सेल दीर्घ प्रश्न 2 देखें।

- (ii) **Reversible Cells** A cell is said to be thermodynamically reversible if it sends out infinitesimally small current, so that the cell reaction always remains virtually in an equilibrium state.

उत्क्रमणीय सेल वह सेल ऊष्मागतिकी की दृष्टि से उत्क्रमणीय होता है, जो अनन्त सूक्ष्म विद्युत धारा प्रवाहित करता है, जिससे कि सेल अभिक्रिया सदैव काल्पनिक साम्यावस्था में रहे।

For finding out whether the given cell is reversible or not, it is connected to an external source of e.m.f working in opposite direction. If the cell satisfies the following conditions, the cell is reversible.

यदि देखने के लिए कि कोई सेल उत्क्रमणीय है या नहीं, उसको विद्युत वाहक बल के बाह्य स्रोत से जोड़ा जाता है, जो विपरीत दिशा में कार्य करता है।

- (a) If the opposing e.m.f is exactly equal to that of the cell itself, no current is given out by the cell and the cell reaction does not occur.

यदि विरोधी e.m.f, सेल के e.m.f के अनन्त सूक्ष्म मात्रा के समान हो, तो सेल में विद्युत धारा प्रवाहित नहीं होती है तथा सेल में रासायनिक अभिक्रिया भी नहीं होती है।

- (b) If the opposing e.m.f is infinitesimally smaller than that of the cell itself, an extremely small current is given out by the cell and a correspondingly small amount of cell reaction occurs.

यदि विरोधी विद्युत वाहक बल, सेल के विद्युत वाहक बल से बहुत कम होता है, तो सेल द्वारा अत्यन्त कम विद्युत धारा भेजी जाती है तथा सेल में कम मात्रा में रासायनिक अभिक्रिया होती है।

- (c) If the opposing e.m.f is infinitesimally greater than that of the cell itself, an extremely small current starts flowing in the opposite direction and the corresponding small amount of cell reaction is also reversed.

यदि विरोधी विद्युत वाहक बल, सेल के विद्युत वाहक बल से बहुत अधिक हो, तो सेल में अत्यन्त कम विद्युत धारा विपरीत दिशा में प्रवाहित होने लगती है तथा कम मात्रा में रासायनिक अभिक्रिया विपरीत दिशा में होती है।



**Method** Daniell cell is a reversible cell. In it, zinc sulphate is placed in a porous pot, in which a zinc rod is dipped. Copper sulphate solution is taken in a glass vessel in which a copper rod is dipped. The porous pot is then placed in the glass vessel. In it, the two solutions seep through the porous pot and, therefore, comes in contact with each other at once. The reaction occurring at each electrode are

विधि डेनियल सेल, एक उत्क्रमणीय सेल है। इसमें एक सरन्ध्र पात्र में जिंक सल्फेट का विलयन लेते हैं, जिसमें जिंक छड़ डूबी रहती है। एक काँच के पात्र में कॉपर सल्फेट का विलयन लेते हैं। जिसमें कॉपर की छड़ डूबी रहती है। सरन्ध्र पात्र को काँच के पात्र में रखा जाता है, इस सेल में दोनों विलयन सरन्ध्र पात्र से होकर प्रवाहित होते हैं तथा एक-दूसरे के सम्पर्क में शीघ्र आ जाते हैं। प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रियाएँ निम्न हैं

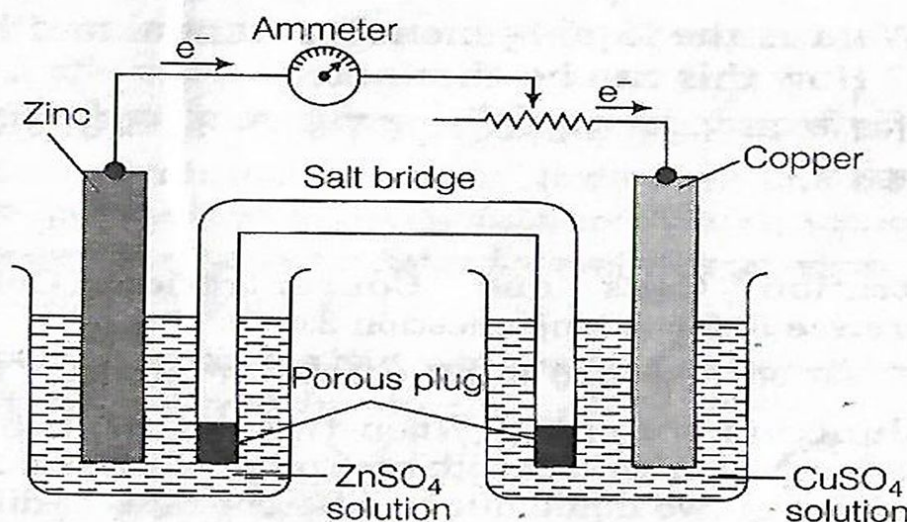
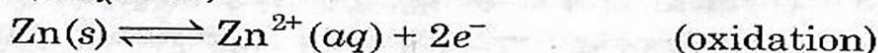
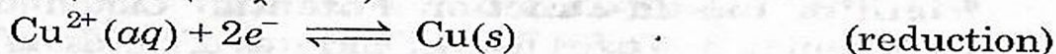


Fig. 7.3 Daniell cell

At zinc electrode (जिंक इलेक्ट्रोड पर)

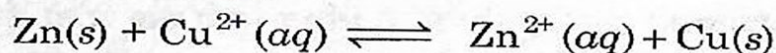


At copper electrode (कॉपर इलेक्ट्रोड पर)



The cell reaction is thus represented as

सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार व्यक्त की जाती है



The electrical energy produced by a cell is given by the product of its e.m.f ( $E$ ) and quantity of electricity ( $nF$ ) passed, where  $n$  is the valency of the metal. If e.m.f is measured in volts and the quantity of electricity in coulombs, the electrical energy is obtained in volt coulombs or joules.

In Daniell cell, the cell reaction occurs due to passage of 2 Faraday i.e.  $2 \times 96500$  Coulombs of electrical energy produced in the Daniell cell.

किसी सेल में उत्पन्न विद्युत ऊर्जा, सेल के विद्युत वाहक बल ( $E$ ) तथा प्रवाहित विद्युत की मात्रा ( $nF$ ) के गुणनफल के बराबर होती है, जहाँ  $n$  = धातु की संयोजकता। यदि विद्युत वाहक बल को वोल्ट में तथा विद्युत की मात्रा को कूलाम में मापा जाए तो विद्युत ऊर्जा की मात्रा वोल्ट-कूलाम या जूल में होगी।



डेनियल सेल में, सेल अभिक्रिया 2 फैराडे विद्युत या  $2 \times 96500$  कूलॉम विद्युत प्रवाह के कारण होती है। अतः उत्पन्न विद्युत ऊर्जा की मात्रा

$$= 2 \times 96500 \times 1.1$$

$$= 212,300 \text{ volt coulombs or joules.}$$

$$= 212.3 \text{ kg Joule}$$

**Q 4. (i) What are concentration cells? Discuss a concentration cell without transference.**

सान्द्रता सेल से क्या तात्पर्य है? एक अभिगमन रहित सान्द्रता सेल का वर्णन कीजिए।

**(ii) What is the liquid-junction potential and how does it arise? How this can be eliminated?**

द्रव-सन्धि विभव से क्या समझते हैं? यह क्यों उत्पन्न होता है? इसे किस प्रकार दूर कर सकते हैं?

**Ans.**

**(i) Concentration Cells and Concentration Cell Without Transference** Refer to long question 2.

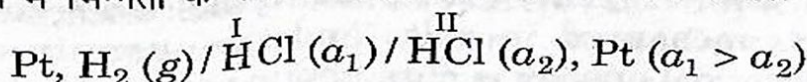
सान्द्रता सेल और अभिगमन रहित सान्द्रता सेल दीर्घ प्रश्न संख्या 2 देखें।

**(ii) Liquid-Junction Potential** When two salt solution of different concentrations are in contact with each other, a potential is developed at the junction of two liquid due to different rates of diffusion of the two ions. This potential is called liquid-junction potential.

द्रव-सन्धि जब भिन्न सान्द्रता के दो लवण विलयन एक-दूसरे के सम्पर्क में रखे जाते हैं, तो उन दोनों द्रवों की सन्धि पर दो आयनों के भिन्न विसरण दर के कारण, एक विभव उत्पन्न हो जाता है। इस विभव को द्रव-सन्धि विभव कहते हैं।

**Origin of Liquid-Junction Potential** Liquid-junction potential arises mainly due to difference in rates of diffusion of ions across at the interface (junction) of two liquid. In other words, it arises due to difference in migration velocities of ions. Consider the following cell

द्रव-सन्धि विभव की उत्पत्ति द्रव-सन्धि विभव मुख्य रूप से दो द्रवों की सन्धि के आर-पार आयनों की विसरण दरों में भिन्नता के कारण उत्पन्न होता है। दूसरे शब्दों में, यह आयनों की अभिगमन गति में भिन्नता के कारण उत्पन्न होता है। माना निम्न सेल



Electrolyte will diffuse from higher concentration to lower concentration. Different ions tend to diffuse across boundary at different rate due to difference in velocities.

In this case  $\text{H}^+$  and  $\text{Cl}^-$  both diffuse from concentrated solution to dilute solution. The ionic velocity of  $\text{H}^+$  ions is greater than  $\text{Cl}^-$  ions. So,  $\text{H}^+$  will diffuse more rapidly than  $\text{Cl}^-$  from  $a_1$  to  $a_2$ . Thus, dilute solution in II compartment will become positively charged w.r.t.



solution in I compartment. Concentrated solution in I is left with an excess of  $\text{Cl}^-$  ions and thus acquires negative charge. Hence, an electrical double layer of +ve and -ve charges is formed at the junction of two solutions and a potential difference is developed at the junction which is called liquid-junction potential.

विद्युत-अपघट्य उच्च सान्द्रता से निम्न सान्द्रता की ओर विसरित होगा। विभिन्न आयन सीमा रेखा के आर-पार गति में अन्तर होने के कारण विभिन्न दर से विसरित होंगे। इस पद में  $\text{H}^+$  तथा  $\text{Cl}^-$  दोनों सान्द्र विलयन से तनु विलयन की ओर विसरित होंगे।  $\text{H}^+$  आयन की आयनिक गति  $\text{Cl}^-$  आयन से अधिक है। अतः  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  की तुलना में अधिक तीव्रता से  $\alpha_1$  से  $\alpha_2$  में विसरित होगा। इस प्रकार, II द्रव-सन्धि का तनु विलयन I द्रव-सन्धि के विलयन के सापेक्ष धनावेशित हो जाएगा।

I भाग के सान्द्र विलयन में  $\text{Cl}^-$  की अधिकता हो जाएगी और यह ऋणावेशित हो जाएगा, अतः दो विलयनों की सन्धि पर +ve और -ve आवेशित का एक विद्युत द्विस्तर बन जाता है। और सन्धि पर एक विभवान्तर उत्पन्न हो जाता है, जिसे द्रव-सन्धि विभव कहते हैं।

**Elimination of Liquid-Junction Potential** The following two methods are generally employed to eliminate liquid junction potential  
द्रव-सन्धि विभव को दूर करने की विधियाँ द्रव-सन्धि विभव को दूर करने के लिए सामान्यतः निम्नलिखित दो विधियाँ हैं

- By adding a salt bridge between two liquids  
दो द्रवों के बीच एक लवण सेतू जोड़कर।
- Addition of indifferent electrolytes.  
असमान विद्युत-अपघट्य मिलाकर।

**Q 5. What are buffer solutions? Explain how a buffer solution maintains constant pH? Derive Henderson's equation for calculating the pH value of buffer solutions.**

बफर विलयन क्या हैं? व्याख्या कीजिए कि, बफर विलयन pH को कैसे नियन्त्रित रखते हैं? बफर विलयन के pH मान की हेन्डरसन-हेगल समीकरण को समझाइए।

**Ans. Buffer Solution** A mixture of weak base and a salt of it with a strong acid (i.e.  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) is very slightly influenced and it maintains its pH value.

So, those solutions which have reserve acidity and alkalinity are called buffer solution.

बफर विलयन जब एक बूँद  $\text{NaOH}$  दुर्बल क्षार तथा प्रबल अम्ल के साथ उसके लवण के मिश्रित विलयन में डाली जाती है तथा हाइड्रॉक्सिल आयन सान्द्रण पर बहुत कम प्रभाव पड़ता है, ऐसे मिश्रित विलयन बफर विलयन कहलाते हैं। अतः ऐसे विलयन, जिनकी अम्लीयता या क्षारीयता आरक्षित होती है, बफर विलयन कहलाते हैं।



Buffer solutions are of two types

बफर विलयन दो प्रकार के होते हैं

- (i) **Acidic Buffer Solutions** It is a mixture of weak acid and a salt of it with a strong base. e.g. Mixture of acetic acid and sodium acetate. The pH of this buffer solution is always less than 7.

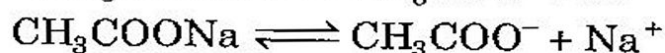
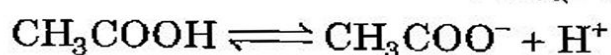
अम्लीय बफर विलयन ऐसा बफर विलयन दुर्बल अम्ल तथा इसके प्रबल क्षार के साथ लवण के मिश्रित विलयन से बनता है। उदाहरण ऐसीटिक अम्ल तथा सोडियम ऐसीटेट आदि। अम्लीय बफर विलयन का pH सदैव 7 से कम होता है।

- (ii) **Basic Buffer Solution** It is a mixture of weak base and a salt of it with a strong acid. e.g. Mixture of ammonium hydroxide and ammonium chloride. The pH of this buffer solution is always greater than 7.

क्षारीय बफर विलयन ऐसा बफर विलयन दुर्बल क्षार तथा इसके प्रबल अम्ल के साथ लवण के मिश्रित विलयन से बनता है। उदाहरण अमोनियम हाइड्रॉक्साइड तथा अमोनियम क्लोराइड आदि। क्षारीय बफर विलयन का pH सदैव 7 से अधिक होता है।

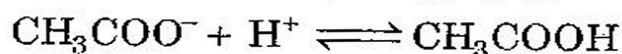
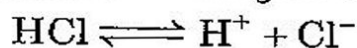
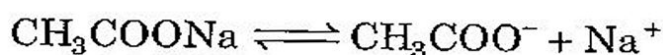
**Explanation** An acidic buffer solution like  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  contains a very small concentration of  $\text{H}^+$  ions. The formation of common acetate ion further suppresses the dissociation of acetic acid.

व्याख्या ऐसीटिक अम्ल तथा सोडियम ऐसीटेट के अम्लीय बफर विलयन में बहुत कम हाइड्रोजन आयन होते हैं। सोडियम ऐसीटेट के आयनन से उत्पन्न समान ऐसीटेट आयन दुर्बल ऐसीटिक अम्ल के आयनन को कम कर देते हैं। जिससे कम हाइड्रोजन आयन उत्पन्न होते हैं।



When a drop of an alkali, say NaOH is added to the solution it reacts with  $\text{CH}_3\text{COOH}$  to form  $\text{CH}_3\text{COONa}$  and water. Thus, the  $\text{OH}^-$  ions of the base are removed and the pH value of the solution remains nearly the same.

इस विलयन में एक बूँद HCl मिलाने पर, जो हाइड्रोजन आयन उत्पन्न करते हैं, वे ऐसीटेट आयन से संयुक्त होकर अल्प आयनित ऐसीटिक अम्ल बनाते हैं, अतः HCl के समान प्रबल विद्युत-अपघट्य मिलाने पर भी आयनन के हाइड्रोजन आयन के सान्द्रण पर अधिक प्रभाव नहीं पड़ता है।

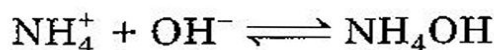
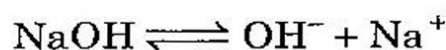
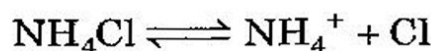


Slightly ionised

Moreover, the addition of NaOH to a basic buffer solution containing  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  does not change its pH value, because the  $\text{OH}^-$  ions produced from it readily combine with  $\text{NH}_4^+$  ions obtained from  $\text{NH}_4\text{Cl}$  to form slightly ionised  $\text{NH}_4\text{OH}$



इसी प्रकार से,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  व  $\text{NH}_4\text{OH}$  के क्षारीय बफर विलयन में प्रबल क्षार ( $\text{NaOH}$ ) मिलाने पर,  $\text{OH}^-$  आयन के सान्द्रण में परिवर्तन नहीं होता। यहाँ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  से उत्पन्न  $\text{NH}_4^+$  आयन  $\text{NaOH}$  से उत्पन्न  $\text{OH}^-$  आयन से संयुक्त होकर अल्प आयनित  $\text{NH}_4\text{OH}$  बना देता है।



Slightly ionised

### Calculation of pH Value of Buffer Mixture (Henderson-Hassel Equation)

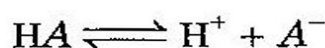
#### बफर विलयन के pH मान की गणना (हेन्डरसन-हेसल समीकरण)

Consider the dissociation of a weak acid HA as follows

माना एक एकक्षारीय दुर्बल अम्ल (HA) निम्न प्रकार वियोजित होता है

Consider an acidic buffer solution of a weak acid (HA) and a salt (AB) of it with a strong base (BOH). Let  $C_1$  and  $C_2$  be the molar concentrations of the acid and the strongly ionised salt (AB) respectively.

माना दुर्बल अम्ल (HA) तथा इसका प्रबल क्षार (BOH) के साथ उच्च आयनित लवण (AB) के बफर विलयन में  $C_1$  व  $C_2$  क्रमशः अम्ल तथा लवण की सान्द्रताएँ हैं।



Applying the law of mass action

द्रव्य-अनुपाती क्रिया के नियमानुसार,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{or} \quad [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \dots(i)$$

where,  $K_a$  = ionisation constant of the acid.

$K_a$  = अम्ल का आयनन स्थिरांक

The feeble dissociation of the weak acid is further suppressed by the presence of  $\text{A}^-$  ions with the result that the concentration of the unionised acid may be taken to be equal to the concentration of the total acid, i.e.  $[\text{HA}] = C_1$ . The concentration of  $[\text{A}^-]$  ions may be taken to be equal to the concentration of the salt, as it is nearly totally dissociation, i.e.

चूँकि अम्ल का वियोजन स्वयं में बहुत कम होता है तथा यह लवण (AB) की उपस्थिति में सम आयन  $\text{A}^-$  के कारण और भी कम हो जाता है, अतः  $\text{A}^-$  आयन की सान्द्रता  $C_2$  मान सकते हैं।

$$[\text{A}^-] = C_2$$



∴ From eq. (i), (समी (i) से)

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_a \cdot \frac{C_1}{C_2} \\ &= K_a \cdot \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Salt}]} \end{aligned}$$

Taking logarithm and then reversing the sign, we get  
लघुगणक लेने तथा चिन्हों को विपरीत करने पर,

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a + \ln \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]}$$

or 
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \ln \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]} \quad \dots(\text{ii})$$

Eq. (ii) is known as Henderson-Hassel equation from which we can calculate the pH of any acidic buffer solution.

समी (ii) को हेन्डरसन-हेसल समीकरण कहते हैं, जिसकी सहायता से किसी भी अम्लीय बफर विलयन के pH मान को ज्ञात कर सकते हैं।

For buffer solution of weak base and strong acid in the presence of salt  
दुर्बल क्षार तथा प्रबल अम्ल के साथ बने लवण की उपस्थिति में बफर विलयन के लिए,

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \ln \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]}$$

where,  $K_b$  = ionisation constant of the base

जहाँ,  $K_b$  = क्षार का आयनन स्थिरांक

Knowing pOH, we can calculate the value of pH, from the equation  
pOH का मान ज्ञात होने पर pH का मान निम्न समीकरण द्वारा ज्ञात कर सकते हैं।

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

### Related Short Question

1. Write a short note on buffer solution.

[2016, 13, 11]

बफर विलयन पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।



## Short Answer Type Questions

**Q 1.** Explain e.m.f. of a cell and its measurement.

[2013]

एक सेल के विद्युत वाहक बल और इसके मापन की व्याख्या कीजिए।

**Ans. E.M.F. of a Cell** In a galvanic cell, the two electrodes have different potentials. So, the difference of potential which causes flow of current from one electrode (which is at a higher potential) to another electrode (which is at a lower potential) is known as electromotive force (e.m.f.)

सेल का विद्युत वाहक बल गैल्वेनिक सेल में, दो विभिन्न विभव वाले इलेक्ट्रोड होते हैं, अतः विभव का एक अन्तर जिसके कारण विद्युत धारा एक इलेक्ट्रोड (उच्च विभव वाले) से दूसरे इलेक्ट्रोड (निम्न विभव वाले) की ओर प्रवाहित होती है, विद्युत वाहक बल (e.m.f.) कहलाता है।

**Measurement** The e.m.f. of a cell can be determined accurately by means of a potentiometer (Fig. 7.4). The apparatus consists of a uniform wire  $AB$  of high resistance. A battery whose e.m.f. is larger than that of the cell to be measured, is connected at the ends  $A$  and  $B$  of the wire. The cell  $X$ , of unknown e.m.f. is included in the circuit by joining its positive pole at the same point  $A$  at which that of the battery is connected and then through a galvanometer  $G$  and a jockey. The jockey is moved along the wire  $AB$  till no current flows through the galvanometer. The position  $D$  is noted. The e.m.f. of the cell,  $E_x$  is then given by  $E_x \propto AD$

उसका मापन किसी सेल के विद्युत वाहक बल को विभवमापी विधि द्वारा ज्ञात कर सकते हैं। प्रयुक्त उपकरण में एक उच्च प्रतिरोध का तार  $AB$  होता है। स्थिर विद्युत वाहक बल की बैटरी को जिसका विद्युत वाहक बल अज्ञात सेल के विद्युत वाहक बल से अधिक होता है, तार के सिरों  $A$  व  $B$  से जोड़ा जाता है। सेल  $X$  जिसका विद्युत वाहक बल ज्ञात करना होता है, उस सेल का धनात्मक सिरा तार के उसी सिरें  $A$  से जोड़ा जाता है, जिससे बैटरी का धनात्मक सिरा जुड़ा रहता है। सेल  $X$  के दूसरे सिरें को गैल्वेनोमीटर  $G$  तथा स्पर्श कुँजी  $D$  से चित्र के अनुसार जोड़ देते हैं। स्पर्श कुँजी को तार  $AB$  पर धीरे-धीरे चलाया जाता है, जब तक गैल्वेनोमीटर में कोई विद्युत धारा प्रवाहित नहीं होती है। इस स्थिति  $D$  को लिख लिया जाता है। सेल के विद्युत वाहक बल  $E_x$  का मान लम्बाई  $AD$  के अनुक्रमानुपाती होती है, अर्थात्  $E_x \propto AD$

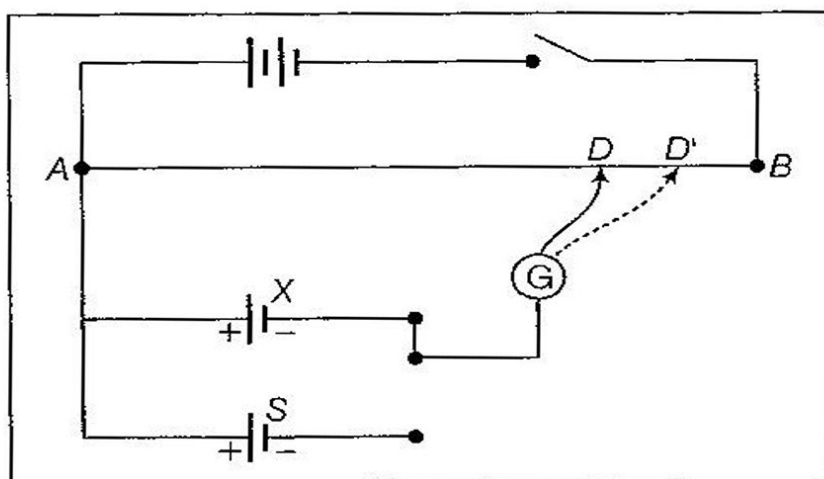


Fig. 7.4 Potentiometer



The cell  $X$  is now replaced by a standard cell  $S$ , the e.m.f.  $E_s$  of which is known. The jockey is again moved on the wire  $AB$  and the point  $D$  determined when no current flows through the galvanometer.

अब सेल  $X$  के स्थान पर मानक सेल  $S$  (जिसका विद्युत वाहक बल  $E_s$  ज्ञात होता है) को जोड़ते हैं। सरकने वाले सम्पर्क को पुनः तार  $AB$  पर चलकर वह नयी स्थिति को लिख लेते हैं जब गैल्वनोमीटर में कोई विद्युत धारा प्रवाहित नहीं होती है। माना यह बिन्दु  $D$  से प्रदर्शित होता है।

$$\therefore \frac{E_x}{E_s} = \frac{AD}{AD'} \text{ or } E_x = \frac{AD}{AD'} \times E_s$$

Thus,  $E_x$  can be calculated, if the value of  $E_s$  is known.

$E_s$  का मान ज्ञात होने पर,  $E_x$  के मान की गणना की जा सकती है।

**Q 2. Write a short note on corrosion.**

[2014, 13, 11, 10]

संक्षारण पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

**Ans. Corrosion** The process of showing conversion of metal ions to their undesirable compounds (usually oxides) by reaction with moisture and other gases present in the atmosphere, is known as corrosion.

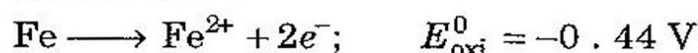
e.g. Silver gets furnished, iron gets rusts, copper develops given cooling on its surface etc.

**संक्षारण** वह प्रक्रिया जिसमें धातु आयन आवांक्षनीय यौगिक (सामान्यतः ऑक्साइड) में परिवर्तित होते हैं। यह क्रिया आर्द्रता और दूसरी गैसों की उपस्थिति में होती है, इसे संक्षारण कहते हैं। उदाहरण चाँदी का काला पड़ना, लोहे में जंग आदि।

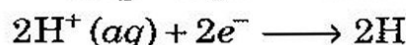
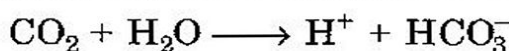
**Mechanism of Corrosion-Electrochemical Theory of Rusting** According to this theory, the impure iron surface behaves like a small electrochemical cell in the presence of water containing dissolved  $O_2$  or  $CO_2$  and is known as corrosion-cell. Here, Fe acts as anode and impure surfaces act as cathode and moisture with dissolved  $O_2$  or  $CO_2$  constitutes electrolyte.

**संक्षारण की क्रियाविधि—जंग का विद्युत रसायन सिद्धान्त** इस सिद्धान्त के अनुसार, अशुद्ध लोहे की सतह जल में अवशोषित  $O_2$  या  $CO_2$  की उपस्थिति में छोटे विद्युत रसायन सेल की तरह व्यवहार करते हैं, जिसे संक्षारण सेल कहते हैं, यहाँ Fe एनोड तथा अशुद्ध सतह कैथोड की तरह तथा आर्द्रता अवशोषित  $O_2$  और  $CO_2$  के साथ विद्युत-अपघट्य का कार्य करता है।

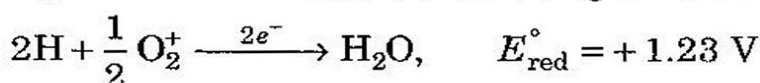
**At Anode** Oxidation of Fe occurs. (एनोड पर Fe का ऑक्सीकरण)



**At Cathode** Electrons are picked up by  $H^+$  ions. ( $H^+$  आयन द्वारा ग्रहण इलेक्ट्रॉड)

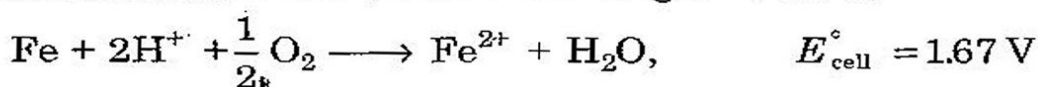


Thus, net reduction process at cathode (कैथोड पर कुल अपचयन अभिक्रिया)



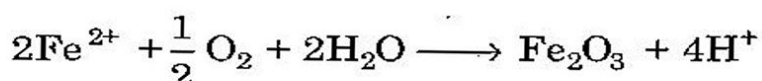


Net reaction of corrosion cell (संक्षारण सेल की कुल अभिक्रिया)



The ferrous ions so formed at the surface get oxidised to ferric state by atmospheric  $\text{O}_2$  and constitutes rust (hydrated iron (III) oxide)

सतह पर बने फेरस आयन वायुमण्डलीय  $\text{O}_2$  द्वारा मुक्त अवस्था में ऑक्सीकृत होते हैं, और जंग का निर्माण करते हैं।



**Corrosion of Zinc Explanation by Over Voltage** If pure zinc is connected to a piece of copper and they are dipped in  $\text{HCl}$ , the dissolution or corrosion of Zn takes place to produce  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{H}_2$  is evolved over Cu-electrode, the bubble over voltage over copper being 0.2 V.

If Zn contain any impurity (like a metal having two hydrogen),  $\text{H}_2$  is also liberated at the copper containing part of Zn rod itself. This results in corrosion of zinc.

**जिंक का संक्षारण** यदि शुद्ध जस्ते को ताँबे के टुकड़े के साथ जोड़कर  $\text{HCl}$  में डुबो दिया जाता है, तो जिंक का संक्षारण होने लगता है और  $\text{Zn}^{2+}$  तथा  $\text{H}_2$ , Cu इलेक्ट्रोड पर निकलता है और बुलबुला अधिवोल्टता कॉपर पर 0.2 वोल्ट होती है। यदि Zn में कोई अशुद्धता है (जैसे कोई धातु जिसमें 2 हाइड्रोजन हो)  $\text{H}_2$ , Zn छड़ों के कॉपर वाले भाग पर निकलती है। जिससे Zn का संक्षारण होता है।

**Prevention of Corrosion** Corrosion can be prevented using following measures

- (i) By painting or coating the surface. (ii) By electroplating iron.
- (iii) By galvanisation (for Zn).
- (iv) Use of anti-rust solution, e.g. Alkaline solution of some phosphates or chromates, e.g. Sodium phosphate.

**संक्षारण का बचाव** निम्नलिखित का उपयोग करके संक्षारण से बचाव किया जा सकता है

- (i) पेंटिंग या लेपन सतह पर करके। (ii) आयन में इलेक्ट्रोप्लास्टिक करके।
- (iii) गैल्वेनीकरण (जिंक के लिए)
- (iv) संक्षारण रोधी विलयन का प्रयोग

उदाहरण कुछ फॉस्फेट या क्रोमेट के अम्लीय विलयन जैसे-सोडियम फॉस्फेट।

**Q3. What is pH? Discuss one method for its determination.**

pH क्या है? इसके निर्धारण के लिए किसी एक विधि का वर्णन कीजिए।

[2015, 13]

**Ans. pH Value** pH of a solution is numerically equal to the negative power to which 10 must be raised in order to express the hydrogen ion concentration.



**pH मान** किसी विलयन का pH मान 10 के ऋणात्मक घात की वह संख्या है, जो उस विलयन का हाइड्रोजन आयन सान्द्रण प्रकट करती है।

e.g. If (यदि)  $[H^+] = 10^{-x}$  then (तब)  $pH = x$

Mathematically, we can write (गणितीय रूप से, हम लिख सकते हैं)

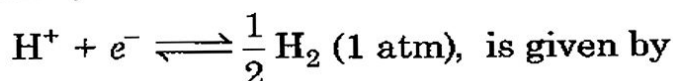
$$\begin{aligned} [H^+] &= 10^{-pH} \\ \log [H^+] &= -pH \log 10 \\ pH &= \frac{-\ln [H^+]}{\ln 10} = -\ln [H^+] \quad [\because \ln 10 = 1] \\ &= \ln \frac{1}{[H^+]} \end{aligned}$$

pH may also be defined as the logarithm of the reciprocal of the hydrogen ion concentration.

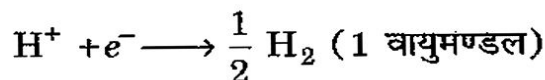
अतः pH मान हाइड्रोजन आयन के सान्द्रण के व्युत्क्रम का लघुगणक है।

### Determination of pH By Using Hydrogen Electrode ( हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के प्रयोग से pH का निर्धारण )

The potential of a hydrogen electrode in contact with a solution of  $H^+$  ions involves the reaction,



$H^+$  आयन वाले विलयन के सम्पर्क में हाइड्रोजन पर इलेक्ट्रोड अभिक्रिया



के लिए इलेक्ट्रोड विभव का मान निम्न होगा

$$E_{(H^+/H_2)} = E_{(H^+/H_2)}^\circ + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \quad (\because n = 1)$$

$$\text{At } 25^\circ\text{C}, E_{(H^+/H_2)} = E_{(H^+/H_2)}^\circ + 0.05911 \log [H^+]$$

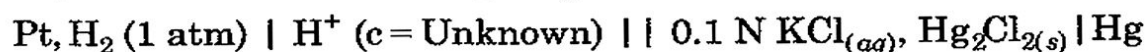
By convention,

$$E_{(H^+/H_2)}^\circ = 0$$

$$E_{(H^+/H_2)} = 0.0591 \log [H^+] = -0.0591 \text{ pH}$$

Thus, the potential of a hydrogen electrode depends on the pH value of the solution with which it is in contact. Thus, pH of a solution can be determined by combining a hydrogen electrode with calomel electrode (reference electrode), to get the following cell.

अतः हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड का विभव उसके सम्पर्क में रहने वाले विलयन के pH मूल्य पर निर्भर करता है। इस प्रकार हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड को कैलोमल इलेक्ट्रोड (निर्देशित इलेक्ट्रोड) के साथ जोड़कर निम्न सेल से विलयन का pH मूल्य ज्ञात किया जा सकता है।





The e.m.f of the cell is determined potentiometrically and is given by,  
 इस सेल को विद्युत वाहक बल के प्रयोग द्वारा ज्ञात करने पर निम्न व्यंजक द्वारा लिखा जा सकता है।

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} (\text{right}) - E_{\text{cell}} (\text{left})$$

or  $E_{\text{cell}} = \text{Reduction potential of right electrode} - \text{Reduction potential of left electrode}$

$$E_{\text{cell}} = (\text{दायें इलेक्ट्रोड का अपचयन विभव}) - (\text{बायें इलेक्ट्रोड का अपचयन विभव})$$

$$E_{\text{cell}} = +0.3335 - (-0.0591 \text{ pH})$$

$$\text{or } 0.0591 \text{ pH} = E_{\text{cell}} - 0.3335$$

$$\text{or } \text{pH} = \frac{E_{\text{cell}} - 0.3335}{0.0591}$$

$$\text{or } \text{pH} = \frac{E_{\text{cell}} - \text{reduction potential of calomel electrode}}{0.0591}$$

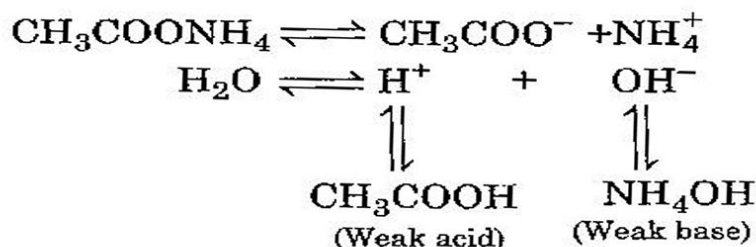
Hydrogen electrode can be used over entire pH range, but it cannot be used in solution containing strong reducing agents or in presence of reducible ions, having positive electrode potentials, e.g. Cu, Ag, Au etc.

हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड को पूर्ण pH परास के लिए प्रयुक्त किया जाता है, परन्तु यदि विलयन में प्रबल अपचयन हैं, या धनात्मक इलेक्ट्रोड विभव वाले अवकृत आयन (जैसे—Cu, Ag, Au आदि) हैं, तो हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड को प्रयुक्त नहीं किया जा सकता है।

**Q 4.** Why does an aqueous solution of ammonium acetate give a neutral response towards litmus while that of ammonium cyanide gives slightly alkaline response? Explain briefly.

अमोनियम ऐसीटेट का जलीय विलयन किसी लिटमस के साथ उदासीन रहता है, जबकि अमोनियम सायनाइड हल्का क्षारीय व्यवहार दर्शाता है, क्यों? उपयुक्त व्याख्या दीजिए।

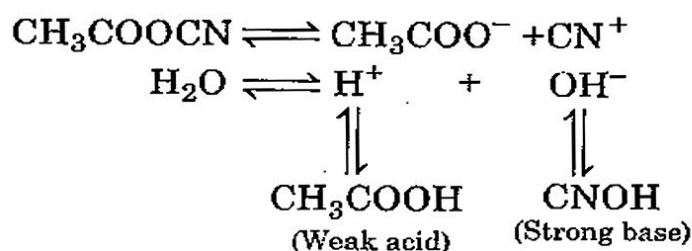
**Ans.**



Both the acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) and base ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) formed are weak and so are feebly ionised. Thus, the solution contains neither an excess of  $\text{H}^+$  ions nor  $\text{OH}^-$  ions. So, the solution remains almost neutral.

अभिक्रिया में बने अम्ल ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) तथा क्षार ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) दोनों ही दुर्बल होने के कारण अल्प आयनित होते हैं, अतः विलयन में न तो  $\text{H}^+$  आयनों की और न ही  $\text{OH}^-$  आयनों की अधिकता रहती है, अर्थात् विलयन प्रायः उदासीन होता है।





The base CNOH thus formed, being strong, ionises to a large extent, while the acid CH<sub>3</sub>COOH formed, being weak, ionises to a very small extent. Thus, the solution contains an excess of free OH<sup>-</sup> ions where by the solution becomes alkaline.

अभिक्रिया में बना CNOH प्रबल होने के कारण अधिक आयनित होता है तथा CH<sub>3</sub>COOH दुर्बल होने के कारण कम आयनित होता है, इस कारण विलयन में आयनों की अधिकतम होती है तथा विलयन क्षारीय प्रकृति का होता है।

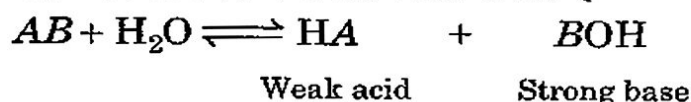
**Q 5.** For a salt of weak acid and strong base show that  
दुर्बल अम्ल एवं प्रबल क्षार के लवण के लिए दर्शाइए कि

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

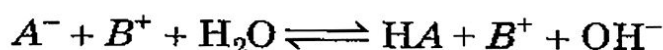
[2011]

**Ans.** The hydrolysis of a general salt AB of this type can be represented as

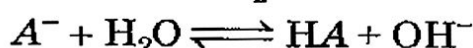
सामान्य लवण AB का जल-अपघटन निम्न प्रकार लिख सकते हैं



In ionic form (आयनिक रूप में)



or



According to the law of mass action,

$$\text{द्रव्यानुपाती क्रिया के नियमानुसार, } K = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[A^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad [K = \text{constant}] \quad (\text{स्थिरांक})$$

The molecular concentration of water remains constant, so

∴ जल की आण्विक सान्द्रता स्थिर रहती है, अतः

$$K \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[A^-]}$$

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[A^-]} \quad \dots(i)$$

where (जहाँ)  $K_h$  = hydrolysis constant. (जल-अपघटन स्थिरांक)



The ionisation of the weak acid (HA) can be represented as  
दुर्बल अम्ल (HA) के वियोजन को निम्न प्रकार लिख सकते हैं



$$\therefore K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \dots(ii)$$

where, (जहाँ)  $K_a$  = ionisation constant of the acid.  
(अम्ल का वियोजन स्थिरांक)

The ionic product of water ( $K_w$ ) is given by  
जल का आयनिक गुणनफल ( $K_w$ ) को निम्न प्रकार लिख सकते हैं

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \dots(iii)$$

Dividing Eq. (iii) by (ii), we get

समीकरण (iii) को (ii) से भाग देने पर,

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[H^+][OH^-][HA]}{[H^+][A^-]} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = K_h$$

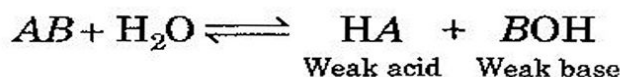
$$\boxed{K_h = \frac{K_w}{K_a}} \quad \dots(iv)$$

**Q 6.** Define the terms 'degree of hydrolysis' and 'hydrolysis constant'. [2012]

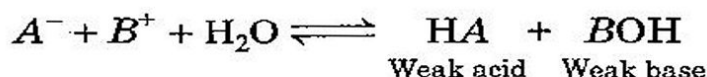
जल-अपघटन स्थिरांक व जल-अपघटनांश को परिभाषित कीजिए।

**Ans. Hydrolysis Constant** The hydrolysis of a general salt AB of this type can be represented as

जल अपघटन स्थिरांक इस प्रकार के सामान्य लवण AB के जल-अपघटन को निम्न प्रकार लिख सकते हैं



In an ionic form (आयनिक रूप में),



According to the law of mass action,

द्रव्यानुपाती क्रिया के नियमानुसार,

$$K = \frac{[HA][BOH]}{[A^-][B^+][H_2O]} \quad (K = \text{constant})$$

The molecular concentration of water remains constant, so

$\therefore$  जल की आण्विक सान्द्रता स्थिर रहती है, अतः

$$K \times [H_2O] = \frac{[HA][BOH]}{[A^-][B^+]}$$