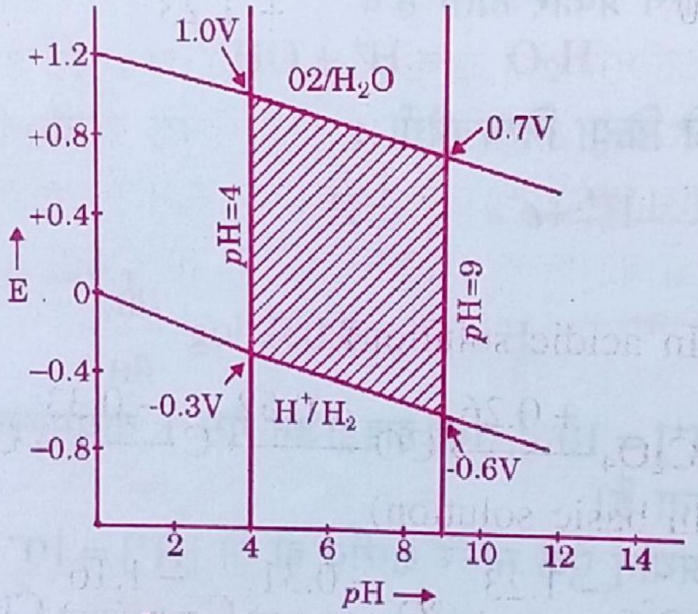
जल का स्थायित्व क्षेत्र (The Stability field of water)

यदि जलीय विलयन में विभिन्न तन्त्रों के अपचयन विभव एवं pH मानों को एक-दूसरे के विरुद्ध आलेखित किया जाए तो pH 4 एवं 9 के मध्य और अपचयन विभव – 0.6 एवं + 1.0 के मध्य तथा – 0.3 व – 0.6 के मध्य एक ऐसा क्षेत्र प्राप्त होता है, जिसमें जल का न तो ऑक्सीकरण सम्भव है और न ही अपचयन, इस क्षेत्र को जल का स्थायित्व क्षेत्र कहा जाता है और चित्र 7 में इसे रेखांकित क्षेत्र द्वारा



चित्र 7. जल का स्थायित्व क्षेत्र

दर्शाया गया है। pH = 4 व pH = 9 पर दो ऊर्ध्वाधर (longitudinal) रेखाओं को एक रेखा ऊपर 1.0 V व 0.7 V पर काटती है जबकि एक रेखा नीचे – 0.3 V व – 0.6 V पर काटती है। इन चारों रेखाओं के इस मध्य भाग को जल का स्थायित्व क्षेत्र कहा जाता है। अतः मानक अपचयन विभव 1.0 से अधिक वाले पदार्थ जल को ऑक्सीजन में ऑक्सीकृत कर देते हैं, जबकि – 0.6 से मानक अपचयन विभव के कम होने पर पदार्थ जल को हाइड्रोजन में अपचयित कर देते हैं। साथ ही चित्र से यह भी स्पष्ट होता है कि यदि विलयन की pH 4 से 9 के मध्य है अर्थात् न तो विलयन प्रबल अम्लीय है और न ही प्रबल क्षारीय, ऐसे विलयन को वे पदार्थ न तो ऑक्सीकृत कर सकते हैं और न ही अपचयित जिनके मानक अपचयन के मान – 0.6 V से 1.0 V के मध्य हों।

फ्रॉस्ट, लैटीमर एवं पॉरबैक्स आरेख
(FROST, LATIMER AND POURBAIX DIAGRAMS)

तत्वों की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं एवं उनके इलेक्ट्रोड विभवों के मानों के परस्पर सम्बन्ध को दर्शाने के लिए इन आरेखों का उपयोग किया जाता है।

(1) लैटीमर आरेख (Latimer diagram)

किसी एक तत्व की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं से सम्बद्ध ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं एवं उनके इलेक्ट्रोड विभवों को दर्शाने वाले संक्षिप्त सारांश को लैटीमर आरेख कहा जाता है। उदाहरणार्थ मैंगनीज की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं से सम्बद्ध अर्द्धसेल अभिक्रियाएं निम्न होती हैं—

$$Mn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mn \qquad E^0 = -1.18\ V$$

$$Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+} \qquad E^0 = +1.56\ V$$

$$MnO_2 + 4H^+ + e^- \longrightarrow Mn^{3+} + 2H_2O \qquad E^0 = +0.90\ V$$

$$HMnO_4^- + 3H^+ + 2e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad E^0 = +2.09\ V$$

$$MnO_4^- + H^+ + e^- \longrightarrow HMnO_4^- \qquad E^0 = +0.90\ V$$

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad E^0 = +1.23\ V$$

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad E^0 = +1.70\ V$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0 = +1.51\ V$$

उक्त समीकरणों से जल के अणुओं, e^- व H^+ को हटाते हुए या नजरअन्दाज करके इन सभी समीकरणों को अग्र एक लैटीमर आरेख द्वारा आसानी से समझा जा सकता है—

$$\overset{+1.51}{}$$

$$MnO_4^- \xrightarrow{+0.90} HMnO_4^- \xrightarrow{+2.09} MnO_2 \xrightarrow{+0.90} Mn^{3+} \xrightarrow{+1.56} Mn^{2+} \xrightarrow{-1.18} Mn$$

$$+1.70 \qquad\qquad +1.23$$

इन आरेखों में उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था को बाएं हाथ की ओर लिखते हैं, जबकि निम्नतम ऑक्सीकरण अवस्था को दाएं हाथ की ओर लिखा जाता है, इनके परिवर्तन को तीरों द्वारा दर्शाते हुए, उन तीरों के ऊपर उस परिवर्तन के मानक अपचयन विभव का मान लिखा जाता है। कार्बन के अम्लीय एवं क्षारीय विलयन में लैटीमर आरेखों को निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है—

(a) अम्लीय विलयन में (In acidic solution)

$$CO_2 \xrightarrow{-0.49} H_2C_2O_4 \xrightarrow{+0.26} CO \xrightarrow{+0.52} C \xrightarrow{-0.33} CH_3OH \xrightarrow{+0.59} CH_4$$

(b) क्षारीय विलयन में (In basic solution)

$$CO_3^{2-} \xrightarrow{-1.21} C_2O_4^{2-} \xrightarrow{-1.23} CO \xrightarrow{-0.31} C \xrightarrow{-1.16} CH_3OH \xrightarrow{-0.24} CH_4$$

(2) **फ्रॉस्ट आरेख** (Frost Diagram)

किसी रेडॉक्स अभिक्रिया के लिए मुक्त ऊर्जा परिवर्तन तथा ऑक्सीकरण अवस्था परिवर्तन के मध्य के वक्र को **फ्रॉस्ट आरेख** अथवा **ऑक्सीकरण अवस्था चित्र** कहा जाता है। इनकी सहायता से तत्वों के विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं के स्थायित्व की तुलना आसानी से की जा सकती है। इलेक्ट्रोड विभव के मानों से इलेक्ट्रॉन वोल्ट में मुक्त ऊर्जा निम्न ऊष्मागतिकीय समीकरण (Thermodynamic equation) की सहायता से ज्ञात की जा सकती है—

$$\text{मुक्त ऊर्जा} \ \boxed{\frac{\Delta G^{\ominus}}{F} = -zE^{\ominus}} \qquad ...(1)$$

जहां z अपचयन अभिक्रिया की सन्तुलित समीकरण में एक परमाणु द्वारा ग्रहण किये गये इलेक्ट्रॉनों की संख्या है। यह संख्या ऑक्सीकरण अंक में हुए परिवर्तन के बराबर होती है।

ऑक्सीकरण अवस्था चित्र बनाने की विधि (Construction of Oxidation state diagrams)—(i) शून्य ऑक्सीकरण अवस्था पर सब तत्वों की मुक्त ऊर्जा शून्य मानते हैं।

(ii) समीकरण (1) के अनुसार प्रत्येक रेडॉक्स अभिक्रिया के लिए मुक्त ऊर्जा परिवर्तन की गणना कर लेते हैं। इसके लिए रेडॉक्स अभिक्रिया में उत्पन्न हुए इलेक्ट्रोड विभव $E^{\ominus}$ को $-z$ से गुणा कर लेते हैं। z उन इलेक्ट्रॉनों की संख्या है, जो रेडॉक्स अभिक्रिया में ऑक्सीकारक तत्व के एक परमाणु द्वारा ग्रहण किये जाते हैं।

(iii) शून्य से दायें हाथ की ओर हम धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्थाएं लिखते हैं और बायें हाथ की ओर ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्थाएं लिखी जाती हैं।

(iv) अब प्रत्येक ऑक्सीकरण अवस्था के लिए यदि मुक्त ऊर्जा का मान धनात्मक है, तो मान शून्य से ऊपर की ओर होगा, जबकि ऋणात्मक होने की स्थिति में मान शून्य से नीचे की ओर होगा।

(v) इस प्रकार, शून्य से प्रारम्भ करके हम प्रत्येक ऑक्सीकरण अवस्था से सम्बद्ध मुक्त ऊर्जाओं के बिन्दु लगा देंगे।

(vi) और अन्त में ऑक्सीकरण अवस्था के क्रमिक परिवर्तन से सब बिन्दुओं को जोड़ देते हैं।

उदाहरणार्थ, कार्बन के लिए अम्लीय एवं क्षारीय माध्यम में ऑक्सीकरण अवस्था चित्र हम अग्र प्रकार बना सकते हैं—

सर्वप्रथम हम ऊपर दिये गये लैटीमर आरेख से इलेक्ट्रोड विभव के मानों से इस प्रकार की सन्तुलित रेडॉक्स समीकरणें बनाते हैं कि अभिक्रियाएं शून्य से धनात्मक अथवा ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था परिवर्तन की ओर बढ़ें। इन परिवर्तनों के लिए आवश्यक इलेक्ट्रॉनों की संख्या (z) ज्ञात कर लेते हैं और फिर $-z$ को इलेक्ट्रोड विभव के मान $E^{\ominus}$ के साथ गुणा करके मुक्त ऊर्जा परिवर्तन का मान ज्ञात कर लेते हैं।