लैटीमर का नियम (Latimer's Rule)

डब्ल्यू. एम. लैटीमर (W. M. Latimer) ने सन् 1952 में प्रेक्षित किया कि यदि किसी सेल अभिक्रिया में दोनों रेडॉक्स विभवों का अन्तर 0.6 V से अधिक है तो वहां रेडॉक्स अभिक्रिया सम्पन्न होती ही है, लेकिन यदि यह मान 0.6 V से कम है (0.1 V या 0.2 V) तो अभिक्रिया संदिग्ध हो जाती है, अभिक्रिया सम्पन्न हो भी सकती है और नहीं भी हो सकती है। इस नियम को लैटीमर का नियम कहते हैं और इसे '0.6 V नियम' भी कहते हैं।

उदाहरण—पोटैशियम आयोडेट (KIO_3) के अम्लीय विलयन को पोटैशियम आयोडाइड विलयन में डालने पर क्या होगा? **(राज वि. वि. 2012)**

हल : सारणी 1 से रेडॉक्स विभवों के मान देखने पर ज्ञात होता है कि $E^0_{IO_3^-/I_2} = 1.20\ V$ तथा $E^0_{I_2/I^-} = +0.54$

उपर्युक्त में उच्च धनात्मक रेडॉक्स विभव वाली आयोडेट अर्द्धसेल में ऑक्सीकारक होगा। इस अर्द्धसेल में कौन-सा यौगिक ऑक्सीकारक होगा, यह ज्ञात करने के लिए उस अर्द्धसेल के दोनों यौगिकों में केन्द्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात की जाती है, जिस यौगिक के केन्द्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या का मान उच्च होता है वही यौगिक ऑक्सीकारक होता है। यहां KIO_3 में I की ऑक्सीकरण अवस्था + 5 है जबकि I_2 में शून्य है अतः यहां KIO_3 ऑक्सीकारक का कार्य करेगा और निम्न प्रकार की अभिक्रिया सम्पन्न होगी :

$$2IO_3^-{}_{(aq)} + 12H^+_{(aq)} + 10e^- \longrightarrow I_{2(aq)} + 6H_2O_{(l)}$$

अब दूसरे वाले अर्द्धसेल पर विचार करते हैं। इसके रेडॉक्स विभव का मान चूंकि कम धनात्मक है अतः इसमें अपचायक होगा। अब प्रश्न उठता है कि I^- व I_2 में से अपचायक का कार्य कौन-सा पदार्थ करेगा? इसके लिए हम देखेंगे कि आसानी से इलेक्ट्रॉन त्यागने वाला पदार्थ कौन-सा है? $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ या $I_2 \rightarrow 2I^+ + 2e^-$. स्पष्ट है कि आयोडीन I^+ अवस्था में तो रह नहीं सकता अतः I^- ही अपचायक यौगिक होगा और निम्न प्रकार की अभिक्रिया सम्पन्न होगी :

$$2I^-_{(aq)} \longrightarrow I_{2\,(aq)} + 2e^-$$

अतः इस सेल का $emf = E^0_{IO_3^-/I_2} - E^0_{I_2/I^-}$

$$= 1.20 - 0.54 = 0.66\ V$$

चूंकि यह मान 0.6 V से अधिक है अतः उक्त अभिक्रिया निश्चित रूप से सम्पन्न होनी चाहिए जिसकी सन्तुलित समीकरण निम्न होगी :

$$IO_3^-{}_{(aq)} + 5I^-_{(aq)} + 6H^+_{(aq)} \longrightarrow 3I_{2\,(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

इस प्रकार अभिक्रिया में आयोडीन मुक्त होगी जो विलयन के I^- आयनों के साथ संयुक्त होकर I_3^- का भूरा रंग बनाएगी। यदि हम प्रयोगशाला में इस अभिक्रिया को करके देखें, अर्थात् आयोडेट विलयन में आयोडाइड विलयन मिलाकर देखें तो हमें I_3^- बनने के कारण भूरा विलयन प्राप्त होता है और कुछ भाग में ठोस आयोडीन बनने के कारण सतह पर काले से कण भी तैरते हैं।

रेडॉक्स चक्र का विश्लेषण (Analysis of Redox Cycle)

रेडॉक्स चक्र का विश्लेषण करने से यह ज्ञात किया जा सकता है कि कोई रेडॉक्स अभिक्रिया सम्पन्न हो सकती है या नहीं। किसी तत्व के **रेडॉक्स चार्ट** (Redox chart) में उस तत्व की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं को उसके रेडॉक्स विभवों के साथ जोड़ा जाता है। इस चार्ट में इलेक्ट्रॉनों की गति या इलेक्ट्रॉनों के बहाव की दिशा बताने वाले चक्र को **रेडॉक्स चक्र** (Redox cycle) कहते हैं। इस रेडॉक्स चक्र में निम्न सामान्य नियम लागू होता है :

यदि दो रेडॉक्स तन्त्र परस्पर वामावर्त (anticlockwise) **तीरों द्वारा जुड़े हों तो उस रेडॉक्स चक्र में अभिक्रिया उन तीरों की दिशा में सम्पन्न होती है।**

उदाहरणार्थ, यदि हमें यह ज्ञात करना हो कि नाइट्रिक अम्ल का विलयन कॉपर को क्यूप्रिक आयनों में ऑक्सीकृत करके NO_2 के धूम्र मुक्त कर सकता है अथवा नहीं, तो हम इसके रेडॉक्स चक्र की सहायता से इसका आसानी से अनुमान लगा सकते हैं। यहां दो प्रकार के परिवर्तन हैं—(i) नाइट्रिक अम्ल (नाइट्रेट NO_3^- आयन + प्रोटॉन H^+) का N_2O_4 (या NO_2) में परिवर्तन और (ii) कॉपर Cu धातु का क्यूप्रिक Cu^{2+} आयनों में परिवर्तन। इन दोनों परिवर्तनों के लिए मानक अपचयन विभवों के मान क्रमशः $E^0_{NO_3^-/N_2O_4} = +0.80$ V तथा $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34$ V हैं, इन दोनों में से जिसका मान अधिक ऋणात्मक अथवा कम धनात्मक होगा वहां अपचायक होगा और इलेक्ट्रॉन मुक्त होंगे अतः कॉपर अर्द्धसेल में निम्न क्रिया होगी :

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

इसके विपरीत जिसके इलेक्ट्रोड विभव का मान उच्च धनात्मक होगा वहां ऑक्सीकारक होगा और इलेक्ट्रॉन ग्रहण होंगे अतः नाइट्रेट अर्द्धसेल में निम्न क्रिया होगी :

$$2NO_3^-{}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow N_2O_{4\,(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

अतः इस सेल का विभवान्तर (emf) $= +0.80 - 0.34 = +0.46$ V

यद्यपि यह मान धनात्मक है अतः यह सेल क्रिया सम्पन्न होगी, लेकिन यह मान 0.6 V से कम है अतः इस मान को देखकर निश्चित रूप से नहीं कहा जा सकता कि उक्त अभिक्रिया प्रयोगशाला में सम्पन्न हो सकती है अथवा नहीं। यदि प्रयोगशाला में कॉपर धातु की नाइट्रिक अम्ल के साथ अभिक्रिया करवाई जाए तो NO_2 (N_2O_4 के विघटन से मुक्त) के भूरे धूम्र निकलते हैं, अर्थात् निम्न अभिक्रिया सम्पन्न होती है :

$$Cu_{(s)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + N_2O_{4\,(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

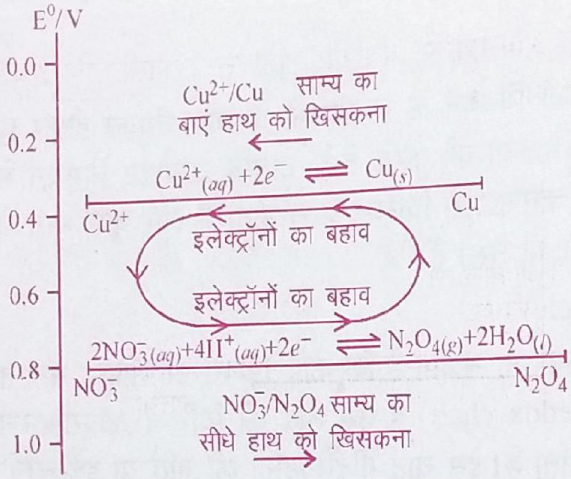
$$N_2O_{4\,(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$$

इसे रेडॉक्स चक्र की सहायता से आसानी से ज्ञात किया जा सकता है जिसमें निम्न **वामावर्त नियम** (anticlockwise rule) का पालन होता है जिसके अनुसार,

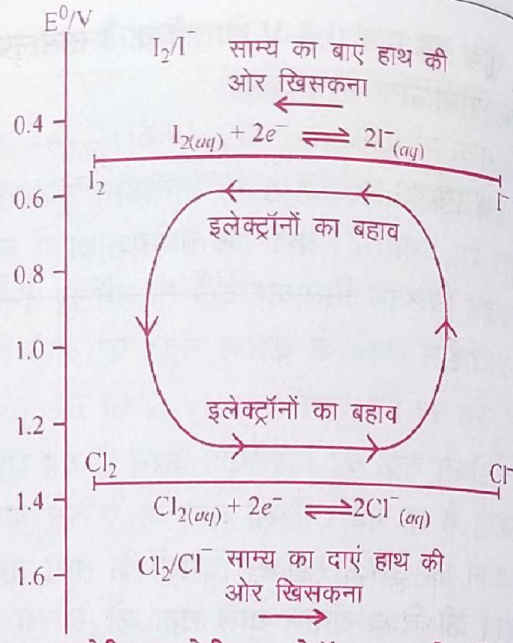
"यदि दो रेडॉक्स तन्त्र परस्पर ऐसे चक्र द्वारा जुड़े हुए हों जिसमें इलेक्ट्रॉनों के बहाव को दर्शाने वाले तीर घड़ी की विपरीत (anticlockwise) **दिशा में हों तो वह अभिक्रिया उसी दिशा में सम्पन्न होती है।"**

चित्र 1 में कॉपर व नाइट्रिक अम्ल की अभिक्रिया के रेडॉक्स चक्र को दर्शाया गया है। चित्र में तीरों की दिशा को देखकर अनुमान लगाया जा सकता है कि कॉपर धातु का ऑक्सीकरण क्यूप्रिक आयनों में हो रहा है जबकि नाइट्रेट आयनों का अपचयन N_2O_4 (या NO_2) में हो रहा है अतः निम्न अभिक्रिया सम्पन्न होनी चाहिए :

$$Cu_{(s)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + N_2O_{4(g)} + 2H_2O_{(l)}$$



चित्र 1. कॉपर व नाइट्रिक अम्ल की अभिक्रिया का रेडॉक्स चक्र



चित्र 2. क्लोरीन-आयोडीन का रेडॉक्स चक्र जिसमें वामावर्त नियम द्वारा पुष्टि की कि क्लोरीन द्वारा आयोडाइड आयनों का ऑक्सीकरण आयोडीन में होगा

एक और उदाहरण से यह कथन स्पष्ट रूप से समझ में आ जाएगा। हम जानते हैं कि क्लोरीन जल द्वारा आयोडाइड आयन आयोडीन मुक्त करते हैं। आयोडाइड का क्लोरोफॉर्म परीक्षण इसी तथ्य पर आधारित है।

क्लोरीन, आयोडाइड को आयोडीन में ऑक्सीकृत कर सकता है, लेकिन आयोडीन, क्लोराइड को क्लोरीन में ऑक्सीकृत नहीं कर सकता। इस बात की पुष्टि क्लोरीन-आयोडीन के रेडॉक्स चक्र (चित्र 2) द्वारा आसानी से की जा सकती है।

चित्र 2 में दो रेडॉक्स तन्त्र हैं :

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-;\ E^0 = +1.36\ V$$
$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-;\ E^0 = +0.54\ V$$

यदि इन्हें परस्पर जोड़कर रेडॉक्स चक्र बनाया जाए तो इलेक्ट्रॉनों का बहाव घड़ी की विपरीत दिशा में है अतः इसी दिशा में रेडॉक्स अभिक्रिया सम्पन्न होगी और इसी दिशा में अभिक्रिया सम्पन्न होगी, अतः

$$Cl_{2\,(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)}$$
$$2I^-_{(aq)} \longrightarrow I_{2\,(aq)} + 2e^-$$

अतः कुल अभिक्रिया होगी :

$$Cl_{2\,(aq)} + 2I^-_{(aq)} \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)} + I_{2\,(aq)}$$

असमानुपातन (Disproportionation)

उन अभिक्रियाओं को असमानुपातन अभिक्रिया कहते हैं जिनमें किसी एक तत्व का ऑक्सीकरण एवं अपचयन साथ-साथ होता है। उदाहरणार्थ,

यदि एक परखनली में थोड़ा-सा क्यूप्रस सल्फेट Cu_2SO_4 डालकर उसमें पानी मिलाकर हिलाया जाए तो हम देखते हैं कि श्वेत क्यूप्रस सल्फेट से नीले रंग का विलयन बनता है और उसमें कुछ भूरे रंग के ठोस कण दिखते हैं। इसमें निम्न अभिक्रिया सम्पन्न होती है :

$$\underset{(+1)}{2Cu^+_{(aq)}} \longrightarrow \underset{(+2)}{Cu^{2+}_{(aq)}} + \underset{(0)}{Cu_{(s)}}$$

इस अभिक्रिया में Cu^+ के परिवर्तन Cu^{2+} में होने के कारण विलयन नीले रंग का हो जाता है जबकि Cu^0 के कारण भूरे कण बनते हैं। अर्थात् एक ऑक्सीकरण (+1) अवस्था टूटकर दो भिन्न-भिन्न (क्रमशः +2 व शून्य) ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तित हो जाती है जिसमें से एक ऑक्सीकरण अवस्था उससे अधिक है जबकि दूसरी ऑक्सीकरण अवस्था उससे कम है अर्थात् अभिक्रिया में ऑक्सीकरण एवं अपचयन दोनों अभिक्रियाएं साथ-साथ सम्पन्न हो रही हैं।