रेडॉक्स विभव आंकड़ों के उपयोग (Use of Redox Potential Data)

रेडॉक्स विभव के मानों का रसायन विज्ञान में विस्तृत उपयोग है, कुछ प्रमुख उपयोग निम्न हैं :

(1) **ऑक्सीकारकों तथा अपचायकों की आपेक्षिक सामर्थ्य की तुलना** (Comparison of the relative strength of oxidising and reducing agents)—प्रबल ऑक्सीकारक उसे कहा जाता है जो आसानी से इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण कर सके और प्रबल अपचायक उसे कहा जाता है जो आसानी से इलेक्ट्रॉनों का त्याग कर सके। कौन-सा पदार्थ कितना प्रबल ऑक्सीकारक है अथवा अपचायक इसका निर्धारण मानक अपचयन विभव के आंकड़ों द्वारा आसानी से किया जा सकता है। उदाहरणार्थ,

(i) निम्न दो अभिक्रियाओं पर विचार करें :

(a) $Li_{(s)} \longrightarrow Li^+_{(aq)} + e^- \quad ; \quad E^0 = +3.04\ V$

(b) $K_{(s)} \longrightarrow K^+_{(aq)} + e^- \quad ; \quad E^0 = +2.93\ V$

प्रथम अभिक्रिया के E^0 का मान द्वितीय अभिक्रिया की तुलना में अधिक है अतः पोटैशियम धातु की तुलना में लीथियम अधिक प्रबल अपचायक है।

इसी प्रकार सारणी 1 में दिए गए मानक अपचयन विभव के आंकड़ों का अवलोकन करने से ज्ञात होता है कि क्षारीय मृदा धातुओं (Mg, Ca, Sr, Ba) की अपचायक क्षमता या प्रबलता का घटता हुआ क्रम निम्न है :

$$Ba > Sr > Ca > Mg$$

(ii) निम्न दो अभिक्रियाओं पर विचार करें :

(a) $Cl_{2\,(g)} + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)} \quad ; \quad E^0 = 1.36\ V$

(b) $F_{2\,(g)} + 2e^- \longrightarrow 2F^-_{(aq)} \quad ; \quad E^0 = 2.87\ V$

यहां प्रथम अभिक्रिया के रेडॉक्स विभव का मान द्वितीय अभिक्रिया से कम है, इससे निष्कर्ष निकलता है कि क्लोरीन गैस की तुलना में फ्लुओरीन गैस में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति अधिक प्रबल है। अतः **क्लोरीन की तुलना में फ्लुओरीन अधिक प्रबल ऑक्सीकारक है।** सारणी 1 में दिए गए रेडॉक्स विभव के आंकड़ों से यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि हैलोजेन तत्वों की ऑक्सीकारक क्षमता का घटता हुआ क्रम निम्न होगा :

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

अतः आवर्त सारणी के तत्वों में **सर्वाधिक प्रबल ऑक्सीकारक तत्व फ्लुओरीन है जबकि सर्वाधिक प्रबल अपचायक तत्व लीथियम है।**

(2) **किसी रेडॉक्स अभिक्रिया के सम्पन्न होने का अनुमान** (Prediction for a redox reaction for its occurrence)—किसी ऑक्सीकारक या अपचायक के मध्य रेडॉक्स अभिक्रिया सम्पन्न होगी या नहीं इसका अनुमान रेडॉक्स विभव के मानों द्वारा आसानी से लगाया जा सकता है। कोई भी ऑक्सीकारक, विद्युत्-रासायनिक श्रेणी में उसके ऊपर स्थित किसी भी अपचायक से क्रिया कर सकता है, उसे ऑक्सीकृत कर सकता है अथवा स्वयं अपचयित हो सकता है।

इसी प्रकार कोई भी अपचायक, विद्युत्-रासायनिक श्रेणी में उसके नीचे स्थित किसी भी ऑक्सीकारक से क्रिया कर सकता है, उसे अपचयित कर सकता है अथवा स्वयं ऑक्सीकृत हो सकता है। इसे निम्न उदाहरणों द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है :

(i) Zn एक अपचायक है और यह इसके नीचे स्थित Ag^+ आयनों को Ag में, Fe^{2+} आयनों को Fe में, H^+ आयनों को H_2 में तथा Cu^{2+} आयनों को Cu में अपचयित कर देगा। अत:

$$Zn + 2Ag^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2Ag$$
$$Zn + Fe^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Fe$$
$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$$
$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

लेकिन Zn उसके ऊपर स्थित धातु आयनों को उदाहरणार्थ $Al^{3+} \rightarrow Al$, $Mg^{2+} \rightarrow Mg$ या $Na^+ \rightarrow Na$ में अपचयित नहीं कर सकता।

(ii) Fe^{3+} एक ऑक्सीकारक है और यह उसके ऊपर स्थित I^- को I_2 में ऑक्सीकृत कर देता है :

$$2Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$

लेकिन यह Br^- को Br_2 में या Cl^- को Cl_2 में ऑक्सीकृत नहीं कर सकता, क्योंकि विद्युत्-रासायनिक श्रेणी में ये आयरन से नीचे स्थित हैं।

(iii) आयोडीन Cu को Cu^{2+} में, H_2 को H^+ में ऑक्सीकृत कर सकता है, क्योंकि ये दोनों विद्युत्-रासायनिक श्रेणी में आयोडीन से ऊपर स्थित हैं।

$$I_2 + Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2I^-$$
$$I_2 + H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2I^-$$

लेकिन यह इसके नीचे स्थित Ag को Ag^+ में, Br^- को Br_2 में ऑक्सीकृत नहीं कर सकता।

(iv) क्लोरीन, Br^- व I^- दोनों को क्रमश: Br_2 व I_2 में ऑक्सीकृत कर सकता है।

$$Cl_2 + 2Br^- \longrightarrow 2Cl^- + Br_2$$
$$Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2$$

इसी तथ्य पर ब्रोमाइड व आयोडाइड का क्लोरोफॉर्म परीक्षण आधारित है।

(v) ब्रोमीन, उसके ऊपर स्थित I^- को तो I_2 में ऑक्सीकृत कर सकता है, लेकिन उसके नीचे स्थित Cl^- को Cl_2 में ऑक्सीकृत नहीं कर सकता। अत:

$$Br_2 + 2I^- \longrightarrow 2Br^- + I_2$$
$$Br_2 + 2Cl^- \longrightarrow \text{कोई क्रिया नहीं}$$

(3) **धातुओं द्वारा हाइड्रोजन अम्लों से H_2 गैस के विस्थापन का अनुमान** (Prediction for metals to liberate hydrogen from acids)—ऋणात्मक अपचयन विभव वाले समस्त धातु (उदाहरण Zn) हाइड्रोजन अम्लों से H_2 गैस मुक्त करते हैं जबकि धनात्मक अपचयन विभव वाले धातु (उदाहरण Cu) हाइड्रोजन अम्लों से H_2 गैस विस्थापित नहीं करते। उच्च ऋणात्मक अपचयन विभव वाले धातु (उदाहरण Na) तो जल तक से H_2 गैस मुक्त कर देते हैं। अत:

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + \mathbf{H_2}$$
$$Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + \mathbf{H_2}$$
$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + \mathbf{SO_2} + 2H_2O$$

अत: किसी धातु के मानक अपचयन विभव के मान से अनुमान लगाया जा सकता है कि वह हाइड्रोजन अम्लों से H_2 गैस विस्थापित कर सकती है अथवा नहीं।

(4) **किसी अभिक्रिया के स्वतः होने का अनुमान** (Prediction of spontaneity for a chemical reaction)—कोई अभिक्रिया स्वतः सम्पन्न होगी या नहीं इस बात का अनुमान उस अभिक्रिया के रेडॉक्स विभव के मानों से लगाया जा सकता है। यदि किसी अभिक्रिया के लिए रेडॉक्स विभव का मान धनात्मक है तो वह अभिक्रिया सम्पन्न होगी और यदि किसी अभिक्रिया के लिए रेडॉक्स विभव का मान ऋणात्मक है तो वह अभिक्रिया सम्पन्न नहीं होगी। इसे निम्न उदाहरणों द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है :

(i) $$Co^{2+}_{(aq)} + Sn_{(s)} \longrightarrow Co_{(s)} + Sn^{2+}_{(aq)}$$

अभिक्रिया सम्पन्न होगी या नहीं इसे रेडॉक्स विभव के मानों के आधार पर निम्न प्रकार से ज्ञात किया जा सकता है :

$$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Co_{(s)} \quad ; \quad E^0 = -0.28\ V$$
$$Sn_{(s)} \longrightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad ; \quad E^0 = +0.14\ V$$
$$Co^{2+}_{(aq)} + Sn_{(s)} \longrightarrow Co_{(s)} + Sn^{2+}_{(aq)} \quad ; \quad E^0 = -0.28 + 0.14 = -0.4\ V$$

चूंकि अभिक्रिया के रेडॉक्स विभव का मान ऋणात्मक है अतः यह अभिक्रिया सम्पन्न नहीं होगी।

(ii) $$Ni_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + Cu$$

अभिक्रिया के रेडॉक्स विभव के मान निम्नानुसार हैं :

$$Ni_{(s)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad ; \quad E^0 = +0.25\ V$$
$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)} \quad ; \quad E^0 = +0.34\ V$$
$$Ni_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \quad ; \quad E^0 = +0.59\ V$$

E^0 धनात्मक है अतः अभिक्रिया सम्पन्न होगी।

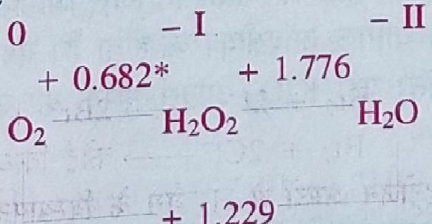
(iii) जलीय विलयन में क्यूप्रस आयनों का असमानुपातन होगा या नहीं इस बात का अनुमान भी रेडॉक्स विभव के आधार पर किया जा सकता है।

$$Cu^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + e^- \quad ; \quad E^0 = -0.15\ V$$
$$Cu^{+}_{(aq)} + e^- \longrightarrow Cu_{(s)} \quad ; \quad E^0 = +0.52\ V$$
$$2Cu^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \quad ; \quad E^0 = +0.37\ V$$

चूंकि इस अभिक्रिया के लिए रेडॉक्स विभव का मान धनात्मक है, अतः जलीय विलयन में क्यूप्रस आयनों का क्यूप्रिक आयनों एवं ठोस कॉपर में असमानुपातन (disproportionation) होता रहता है।

(iv) **H_2O एवं H_2O_2 के स्थायित्व की तुलना** (Comparison of stability of H_2O and H_2O_2)—रेडॉक्स विभव की सहायता किन्हीं दो समतुल्य पदार्थों के स्थायित्व की व्याख्या भी की जा सकती है। उदाहरणार्थ, H_2O एवं H_2O_2 के रेडॉक्स विभवों के मान निम्नानुसार हैं :

ऑक्सीकरण अवस्था	0	– I	– II
E^0 (V)	O_2 —(+ 0.682*)—	H_2O_2 —(+ 1.776)—	H_2O



O_2 से H_2O : + 1.229

* असमानुपातन

उपर्युक्त चित्र से स्पष्ट है कि बाएं से दाएं जाने पर इलेक्ट्रोड विभव के मानों में वृद्धि हो रही है। अतः असमानुपातन के प्रति H_2O की तुलना में H_2O_2 अस्थायी होता है। अर्थात्

$$\overset{-I}{2H_2O_2} \longrightarrow \overset{0}{O_2} + \overset{-II}{H_2O}$$

(5) **रेडॉक्स विभव से प्रयोगशाला में अभिक्रिया की सम्भावना** (Predicting reactions in the laboratory from redox potentials)—कोई अभिक्रिया प्रयोगशाला में सम्पन्न हो सकती है या नहीं इस बात का अनुमान भी रेडॉक्स विभवों के मान के आधार पर आसानी से लगाया जा सकता है। इसके लिए अग्र सारणी 2 का उपयोग किया जा सकता है :

सारणी 2. रेडॉक्स विभवों से अभिक्रिया का पूर्वानुमान

	तथ्य	निष्कर्ष
1.	उच्चतम ऋणात्मक रेडॉक्स विभव (E^0) अर्द्धसेल बाएं हाथ की इलेक्ट्रोड E^0_{left} बनेगी।	इसमें अपचायक (या निम्नतम ऑक्सीकरण अवस्था वाला) पदार्थ होगा और यह इलेक्ट्रॉनों का परित्याग करेगा।
2.	उच्चतम धनात्मक रेडॉक्स विभव (E^0) वाली अर्द्धसेल दाएं हाथ की इलेक्ट्रोड E^0_{right} बनेगी।	इसमें ऑक्सीकारक (या उच्चतम ऑक्सीकरण वाला) पदार्थ होगा और यह इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करेगा।
3.	दोनों अर्द्धसेलों को जोड़ने पर पूर्ण सेल बनेगी।	इसमें अपचायक द्वारा त्यागे गए इलेक्ट्रॉन ऑक्सीकारक ग्रहण कर लेगा और एक रेडॉक्स समीकरण बन जाएगी।
4.	इस सेल के लिए emf का परिकलन करने पर $E^0_{cell} = E^0_{right} - E^0_{left}$	यदि E^0_{cell} का मान 0.6 V या इससे अधिक है तो अभिक्रिया निश्चित रूप से सम्पन्न होगी और यदि यह मान 0.6 V से काफी कम है तो अभिक्रिया सम्पन्न हो भी सकती है और नहीं भी हो सकती।

उपर्युक्त सारणी 2 की सहायता से निम्न पहचान की जाती है :

(i) जो अर्द्धसेल अधिक ऋणात्मक होती है उसमें अपचायक पदार्थ होता है जो इलेक्ट्रॉनों को त्यागता है।

(ii) जिस अर्द्धसेल का E^0 अधिक धनात्मक होता है उसमें ऑक्सीकारक पदार्थ होता है जो इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करता है।