साम्यावस्था (Equilibrium)

7 Chapter

INSIDE......

7.1 साम्य की प्रकृति
7.2.1 *साम्य अवस्था के सामान्य अभिलक्षण*
7.2 भौतिक प्रक्रमों में साम्य
7.2.1 *ठोस-द्रव साम्यावस्था*
7.2.2 *द्रव-वाष्प साम्यावस्था*
7.2.3 *ठोस-वाष्प साम्यावस्था*
7.3 रासायनिक प्रक्रमों में साम्य
5.4 द्रव अनुपाती क्रिया का नियम
7.4.1 *गैसीय निकाय में साम्य*
7.5 साम्य स्थिरांक को प्रभावित करने वाले कारक
7.5.1 *कारक*
7.5.2 *साम्यावस्था स्थिरांक के अनुप्रयोग*
7.5.3 *अभिक्रिया की सीमा का अनुमान*
7.5.4 *अभिक्रिया की दिशा का बोध*
7.5.5 *साम्य सान्द्रताओं की गणना*
7.6 द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम का प्रायोगिक सत्यापन
7.7 आंशिक दाब साम्य स्थिरांक Kp एवं सान्द्रता साम्य स्थिरांक Kc में संबंध
7.8 द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम का संमागी साम्यों का अनुप्रयोग
7.9 ला-शातैलिया का नियम
7.9.1 *भौतिक साम्य पर ला-शातेलिये के नियम का अनुप्रयोग*
7.9.2 *रासायनिक साम्य पर ला-शातेलिये के नियम का अनुप्रयोग*
7.10 विलयनों में आयनिक साम्य
7.11 आरेनियम का विद्युत अपघटन का सिद्धान्त
7.11.1 *वियोजन की मात्रा*
7.11.1 *वियोजन की मात्रा को प्रभावित करने वाले कारक*
7.12 अम्ल क्षार धारणायें
7.12.1 *अम्ल तथा क्षार की आरेनियस धारणा*
7.12.2 *ब्रोन्सटेड-लॉरी अवधारणा*
7.12.3 *लुईस अम्ल-क्षार अवधारणा*
7.13 अम्ल-क्षार का वियोजन
7.13.1 *अम्लों का आयनन स्थिरांक*
7.13.2 *दुर्बल क्षारों का आयनन स्थिरांक*
7.14 अम्ल-क्षार साम्य
7.14.1 *द्वि एवं बहुक्षारकीय अम्ल तथा द्वि एवं बहुअम्लीय क्षारक*
7.14.2 *अम्लों एवं क्षारकों के आयनन में सम आयन प्रभाव*
7.15 जल का आयनिक गुणनफल
7.16 pH मापक्रम
7.17 लवणों का जल अपघटन एवं इनके विलयनों का pH
7.18 बफर विलयन/उमय प्रतिरोधी विलयन
7.19 अम्ल-क्षार अनुमापन
7.20 विलेयता एवं विलेयता गुणनफल
7.21 पाठ्य पुस्तक के प्रश्न उत्तर
7.22 अन्य महत्वपूर्ण प्रश्न उत्तर

रासायनिक साम्य (Chemical Equilibrium)

- रासायनिक अभिक्रियाऐं दो प्रकार की होती है।

1. अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएं (Irreversible Reactions)
2. उत्क्रमणीय अभिक्रियाएं (Reversible Reactions)

1. अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाऐं (Irreversible Reactions)

- वे रासायनिक अभिक्रियाऐं जिनमें क्रिया फल पदार्थ (उत्पाद) पुनः क्रियाकारक पदार्थो में नही बदलते हो, उन्हें **अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाऐं** कहते है।
- ये अभिक्रियाऐं एक ही दिशा में चलती है जिसे अग्र दिशा कहते है।
- ये अभिक्रियाऐं एक ही दिशा में पूर्णता को प्राप्त होती है।
- इन अभिक्रियाओं की एक तीरे $(\longrightarrow)$ द्वारा प्रदर्शित करते है जो विभिन्न क्रिया कारक एवं विभिन्न क्रियाफल पदार्थो के मध्य रखा जाता है
- ये अभिक्रियाऐं अधिकांशत: तीव्र गति से होती है।
- उदाहरण

$$2kClO_3 \longrightarrow 2kCl + 3O_2$$

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

2. उत्क्रमणीय अभिक्रियाऐं Reversible Reactions

- वे रासायनिक अभिक्रियाऐं जिनमें क्रियाफल पदार्थ (उत्पाद) पुनः क्रियाकर, क्रिया कारक पदार्थों में बदलते हों, उन्हें **उत्क्रमणीय अभिक्रियाऐं** कहते है।
- ये अभिक्रियाऐं दोनों दिशाओं में चलती है जिनमें **अग्र व प्रतीप दिशाऐं** कहते है।
- ये अभिक्रियाऐं सामान्यत: पूर्णता को प्राप्त नहीं होते है।
- इन अभिक्रियाओं को दो तीरो $(\rightleftharpoons)$ द्वारा प्रदर्शित करते है
- इन अभिक्रियाओं में एक साम्य स्थापित होता है।
- उदाहरण:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

$$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

7.1 साम्य की प्रकृति (Nature of Equilibrium)

- जब स्थिर ताप पर किसी बन्द पात्र में अभिक्रियाकारक पदार्थों में क्रिया कराते हैं, तो उत्पाद प्राप्त होते हैं पहले अभिक्रियाकारकों की सान्द्रता अधिकतम होने के कारण अग्र अभिक्रिया की गति अधिकतम होती है।

(क्योंकि अभिक्रियाकारकों की सान्द्रता अधिकतम होने के कारण) लेकिन प्रारम्भ में प्रतिप अभिक्रिया की गति धीमी होती है (क्योंकि उत्पादों की सान्द्रता निम्नतम होने के कारण)

- धीरे-धीरे अग्र अभिक्रिया की गति घटती जाती है व प्रतिप अभिक्रिया की गति बढ़ती जाती है।
- कुछ समय पश्चात् एक बिन्दु, एक अवस्था या एक समय ऐसा आता है जहां अग्र अभिक्रिया की गति व प्रतिप अभिक्रिया की गति समान हो जाती है।
- अभिक्रिया की इस अवस्था को जहां अग्र व प्रतिप अभिक्रियाओं की गति समान हो जाते है। **रासायनिक साम्य** कहते है।
- उपरोक्त साम्य को **गतिक साम्य** कहते है गतिक साम्य का अर्थ है कि साम्य अवस्था पर दोनों अभिक्रियायें समान रूप से एक दूसरे की ओर चलती है। अर्थात साम्य पर अभिक्रिया रूकती नही है।

7.1.1 साम्य अवस्था के सामान्य अभिलक्षण (General Characters of Equilibrium State)

निश्चित ताप पर केवल बंद निकाय (Closed System) में उत्क्रमणीय अभिक्रिया में ही साम्यावस्था संभव है।

1. साम्यावस्था पर दोनों अग्रिम व प्रतीप अभिक्रियाएँ बराबर वेग से हाती हैं अत: इनमें गतिक साम्य होता है।
2. साम्य पर सभी अभिकारकों तथा उत्पादों की सान्द्रता स्थिर हो जाती है।
3. साम्य अनन्त समय तक चल सकता है यदि सान्द्रता ताप या दाब में कोई परिवर्तन नहीं किया जाता है।
4. साम्य पर सभी मापने योग्य गुण जैसे रंग, घनत्व, सान्द्रता, ताप तथा दाब इत्यादि स्थिर हो जाते है।
5. साम्य पर मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) शून्य होता है।
6. किसी अभिक्रिया में उत्प्रेरक प्रयुक्त करने पर वह अग्र तथा पश्च दोनों अभिक्रियाओं की दर को समान रूप से प्रभावित करता है अत: साम्य जल्दी स्थापित हो जाता है।

7.2 भौतिक प्रक्रमों में साम्य (Equilibrium in Physical Processes)

जब किसी अभिक्रिया में केवल पदार्थ की भौतिक अवस्था बदलती है, तो इसे **भौतिक प्रक्रम** कहते है तथा इस प्रकार के प्रक्रम में जब साम्य स्थापित होता है तो इसे **भौतिक साम्य** कहा जाता है। भौतिक प्रक्रमों के अध्ययन द्वारा साम्यावस्था में किसी निकाय के लक्षणों को अच्छी तरह समझा जा सकता है। अग्रलिखित प्रावस्था रूपान्तरण प्रक्रम इनके मुख्य उदाहरण है-

(i) ठोस $\rightleftharpoons$ द्रव
(ii) द्रव $\rightleftharpoons$ गैस
(iii) ठोस $\rightleftharpoons$ गैस

7.2.1 ठोस-द्रव साम्यावस्था (Solid-Liquid Equilibrium)

- यदि हम पूर्णरूपेण रोधी थर्मस प्लास्क में रखी बर्फ एवं जल का अध्ययन करें, तो 273K ताप तथा वायुमण्डलीय दाब पर ये साम्यावस्था में होते हैं।

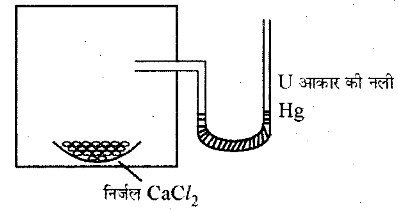
$$\underset{(\text{ठोस})}{\text{बर्फ}} \rightleftharpoons \underset{(\text{द्रव})}{\text{जल}}$$

- साम्यावस्था में बर्फ तथा जल के द्रव्यमानों में कोई परिवर्तन नहीं होता तथा ताप व दाब स्थिर रहते हैं।
- उपरोक्त साम्यावस्था स्थैतिक नहीं है परन्तु गतिक हैं। बर्फ एवं जल के मध्य अभी भी क्रिया लगातार चल रही है।
- द्रव [जल] के अणु बर्फ से टकराकर बर्फ में समा जाते हैं तथा बर्फ के कुछ अणु द्रव प्रावस्था में बदल जाते हैं, बर्फ व जल के द्रव्यमानों में कोई परिवर्तन नहीं हो पाता।
- जल अणुओं की बर्फ में स्थानान्तरण की दर तथा जल से बर्फ में 273K ताप व एक वायुमण्डलीय दाब पर समान रहती है।
  अत: इससे यह सिद्ध होता है कि बर्फ व जल किसी विशेष ताप व विशेष दाब पर ही साम्यावस्था में रहते हैं।
- **एक वायुमण्डलीय दाब पर किसी शुद्ध पदार्थ के लिये वह तापक्रम जिस पर कोई ठोस पदार्थ एवं द्रव प्रावस्थाएँ साम्यावस्था में होती है, ठोस पदार्थ का मानक गलनांक या द्रव पदार्थ का मानक हिमांक कहलाता है।**
- उपरोक्त साम्य गतिक साम्य में होता है इससे निम्नलिखित निष्कर्ष प्राप्त हुए।
  (i) दोनों अभिक्रियाएँ साथ-साथ होती है।
  (ii) दोनों अभिक्रियाएँ समान दर से होती है इसमें बर्फ व जल के द्रव्यमान स्थिर रहते हैं।

7.2.2 द्रव-वाष्प साम्यावस्था (Liquid-vapour Equilibrium)

$$\text{द्रव} \rightleftharpoons \text{वाष्प}$$
$$\underset{(\text{द्रव})}{\text{जल}} \rightleftharpoons \underset{(\text{गैस})}{\text{वाष्प}}$$

- उपरोक्त साम्य को समझने के लिये हम एक प्रयोग करते हैं।
- U आकार की की नालिका जिसमें पारा [Hg] भरा होता है, को एक काँच या प्लास्टिक के पारदर्शी बॉक्स से जोड़ देते हैं।
- बॉक्स में एक वाच ग्लाश में निर्जल $CaCl_2$ रखकर बॉक्स की वायु को कुछ घंटों तक सुखाया जाता है। इसके पश्चात् निर्जल $CaCl_2$ (जल शोषक) को बाहर निकाल लिया जाता है, बॉक्स को एक तरफ टेड़ाकर उसमें जल सहित एक वाच ग्लास को शीघ्र रख दिया जाता है।



- मेनोमीटर को देखने पर पता चलता है कि कुछ समय पश्चात् दूसरी दाई भुजा में पारा धीरे-धीरे बढ़ता है और कुछ देर बाद स्थिर हो जाता है। अत: बॉक्स में पहले दाब बढ़ता है और फिर स्थिर हो जाता है।
- प्रारम्भ में बॉक्स में जल वाष्प नहीं होती है किन्तु जब जल का वाष्पन होता है तो गैसीय अवस्था में जल अणुओं के बदलने के कारण वाष्प दाब बढ़ता है मरकरी दांई ओर बढ़ता है, समय व साथ-साथ दाब की वृद्धि दर में कमी होने लगती है और जब साम्य स्थापित हो जाता है तो प्रभावी वाष्पन नही होता है।

- उपरोक्त कथन का अर्थ यह है कि जैसे-जैसे जल के अणुओं की संख्या गैसीय अवस्था में बढ़ने लगती है, वैसे-वैसे गैसीय अणुओं की जल के अणुओं में संघनन दर साम्यावस्था स्थापित होने तक बढ़ती है अर्थात् साम्य अवस्था पर,

$$\text{वाष्पन की दर} \rightleftharpoons \text{संघनन की दर}$$
$$H_2O\ (\text{जल}) \rightleftharpoons H_2O\ \text{वाष्प}$$

- साम्यवस्था पर जल-अणुओं द्वारा उत्पन्न दाब किसी दिये गये ताप पर स्थिर रहता है, इस दाब को **जल का साम्य वाष्प दाब/जल का वाष्प दाब** कहते हैं।
- किसी द्रव का वाष्प दाब ताप के साथ बढ़ता है क्योंकि ताप के बढ़ने पर वाष्प अधिक बनती है। अत: उच्च वाष्प दाब वाले द्रव अधिक वाष्पशील होते हैं ओर उनका क्वथनांक कम होता है।

क्वथनांक (Boiling Point)

एक वायुमण्डलीय दाब पर किसी शुद्ध द्रव का वह ताप जिस पर द्रव तथा उसकी वाष्प साम्यावस्था में होते है, उसे **द्रव का क्वथनांक** कहते है। किसी द्रव का क्वथनांक वायुमण्डलीय दाब पर निर्भर करता है। पहाड़ों पर वायुमण्डलीय दाब कम होता है। अत: वहाँ पर द्रवों का क्वथनांक भी कम हो जाता है।

उपरोक्त प्रयोग को जल के स्थान पर ऐसीटोन या एथिल ऐल्कोहॉल की भिन्न-भिन्न मात्राएं लेकर खुले पात्र में किया जाता है तो हम पाते हैं कि द्रवों का वाष्पन निम्न कारकों पर निर्भर करता है- (i) द्रव की प्रकृति (ii) द्रव की मात्रा तथा (iii) ताप।

पात्र खुला होने के कारण द्रव का वाष्पन तो होता है लेकिन संघनन बहुत कम होता है अत: सम्पूर्ण द्रव वाष्पित हो जाता है। यह एक खुला निकाय है अत: इसमें साम्यावस्था स्थापित नहीं होती है।

7.2.3 ठोस-वाष्प साम्यावस्था (Solid-vapour Equilibrium)

- जब कोई ठोस सीधे ही वाष्प अवस्था में परिवर्तित हो जाता है तो इस प्रक्रम को **ऊर्ध्वपातन** कहते हैं तथा इस प्रकार के ठोसों को **ऊर्ध्वपाती पदार्थ** कहते है।
- जैसे आयोडीन, कपूर तथा अमोनियम क्लोराइड (NH_4Cl)। ठोस-वाष्प साम्यावस्था को समझने के लिए हम आयोडीन का उदाहरण लेते है।
- निम्न अभिक्रियाएँ ठोस-वाष्प साम्यावस्था को प्रदर्शित करती है।

$$I_2\ (s) \rightleftharpoons I_2\ (\text{वाष्प})$$
$$\text{कपूर}\ (s) \rightleftharpoons \text{कपूर}\ (\text{वाष्प})$$
$$NH_4Cl\ (s) \rightleftharpoons NH_4Cl\ (\text{वाष्प})$$
नौशादर

- जब हम I_2 (ठोस) को एक बन्द पात्र में रखें तो कुछ समय पश्चात् पात्र बैंगनी वाष्प से भर जाता है तथा समय के साथ-साथ रंग की तीव्रता में वृद्धि होती है। लेकिन कुछ समय बाद रंग की तीव्रता स्थिर हो जाती है।
- इस स्थिति में हम कह सकते हैं कि साम्यावस्था प्राप्त हो गई है।
- अत: ठोस आयोडीन ऊर्ध्वपातित होकर I_2 वाष्प देती है तथा एक साम्यावस्था प्राप्त होती है।

$$I_2\ (\text{ठोस}) \rightleftharpoons I_2\ (\text{वाष्प})\ \text{बैंगनी रंग}$$

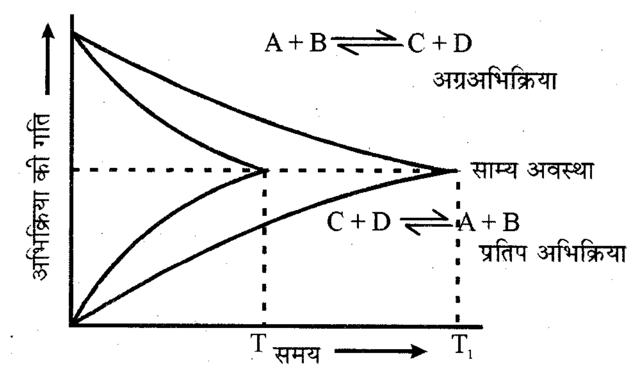
7.3 रासायनिक प्रक्रमों में साम्य (Equilibrium in Chemical Processes)

- रासायनिक साम्य की स्थिति ताप, दाब, क्रियाकारकों और क्रियाफलों की सांद्रता तथा साम्य में अन्य पदार्थों की उपस्थिति पर निर्भर करती हैं।
- साम्यावस्था की स्थिति में ये उपर्युक्त सभी कारक स्थिर रहते हैं। यदि इनमें से किसी भी कारक में थोड़ा सा भी परिवर्तन कर दिया जाये तो साम्यावस्था पर तुरन्त इसका प्रभाव पड़ता है। इससे अग्रिम अथवा प्रतीप दोनों में से एक अभिक्रिया की गति बढ़ जाती है।
- चूंकि रासायनिक अभिक्रिया अपने उत्क्रमणीय व्यवहार को बनाये रखती है। इसलिए परिवर्तित दिशा में नयी साम्यावस्था स्थापित हो जाती है।
- इससे ऐसा प्रतीत होता है, कि साम्य एक स्थिति से दूसरी स्थिति की ओर अग्रसर हो जाता है। यह भी रासायनिक साम्य की गतिक प्रवृति को प्रदर्शित करता है
- उदाहरणार्थ - अभिक्रिया

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

की साम्यावस्था में रेडियोधर्मी (Radioactive) आयोडीन का समस्थानिक मिलाने पर कुछ समय पश्चात हाइड्रोजन आयोडाइड में रेडियोधर्मी आयोडीन की उपस्थिति हो जाती है।

- हाइड्रोजन, आयोडीन तथा हाइड्रोजन आयोडाइड की आपेक्षित सांद्रताओं में कोई परिवर्तन नहीं होता।
- अत: आपेक्षित सांद्रताओं में कोई परिवर्तन न होना यह संकेत करता है कि अभिक्रियां दोनों दिशाओं में समान दर से हो रही है।
- रेडियोधर्मी आयोडीन युक्त HI का बनना अभिक्रियां के अग्रिम दिशा में घटित होने को बताता है परन्तु आपेक्षित सांद्रताओं का समान रहना अभिक्रिया का समान दर से प्रतीप दिशा में घटित होने का भी संकेत करता है। अत: **रासायनिक साम्य एक गतिक साम्य है।**



7.4 द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम (Law of Mass Action)

- द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम को समझने से पहले हमें पदार्थ के सक्रिय द्रव्यमान को समझना आवश्यक है।

सक्रिय द्रव्यमान (Active Mass)

- किसी पदार्थ के ग्राम अणुओं की वह संख्या जो इकाई आयतन (अर्थात लीटर) में उपस्थित हो, **सक्रिय द्रव्यमान** कहलाती है।

- किसी पदार्थ के सक्रिय द्रव्यमान को उसके संकेत या सूत्र को वर्गाकार कोष्ठक में [ ] रख कर प्रदर्शित करते है
- जैसे अमोनिया के सक्रिय द्रव्यमान की निम्न प्रकार $[NH_3]$ प्रदर्शित करते है।
- किसी पदार्थ का सक्रिय द्रव्यमान

$$= \frac{\text{पदार्थ की मात्रा (ग्राम में)}}{\text{पदार्थ का अणुभार}} \times \frac{1}{\text{पात्र का आयतन लीटर में}}$$

- सक्रिय द्रव्यमान की इकाई मोल/लीटर
- पदार्थ की रासायनिक बंधुता और उनके द्रव्यमान में सम्बन्ध स्थापित करने के प्रयत्नों के फलस्वरूप गुलबर्ग तथा वागे (Gulberg and Wage) ने अपने परिमाणात्मक प्रेक्षणों के आधार पर एक नियम प्रस्तुत किया जिसे **द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम** या **गुलबर्ग-वागे नियम** कहते है। इसके अनुसार-
- रासायनिक अभिक्रिया में किसी पदार्थ के अभिक्रिया करने की दर उसके सक्रिय द्रव्यमान (Active mass) के समानुपाती होती है तथा रासायनिक अभिक्रिया की गति क्रियाकारकों के सक्रिय द्रव्यमानों के गुणनफल के समानुपाती है।
- उपर्युक्त नियम को समझने के लिए हम उत्क्रमणीय अभिक्रिया लेते है।

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के अनुसार,

अग्र अभिक्रिया की गति (rf) $\propto [A][B]$

$$= k_1[A][B]$$

प्रतिप अभिक्रिया की गति (rb) $\propto [C][D]$

$$= k_1[C][D]$$

यहाँ k_1 & k_2 अग्र व प्रतिप अभिक्रिया के वेग नियतांक है।

साम्य अवस्था पर-

अग्र अभिक्रिया का वेग = प्रतिप अभिक्रिया का वेग

$$rf = rb$$

$$k_1[A][B] = k_2[C][D]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$\frac{k_1}{k_2}$ का अनुपात स्थिर होता है अतः इसे एक नये स्थिरांक K से प्रतिस्थापित करते है, जिसे **साम्य स्थिरांक** कहते है

$$\boxed{K = \frac{[C][D]}{[A][B]}}$$

- साम्य स्थिरांक K को दो प्रकार से व्यक्त करते है K_C एवं K_P
- K_C साम्य स्थिरांक सान्द्रता के रूप में
- K_p साम्य स्थिरांक दाब के समय
- $K_C = \frac{[C_C][C_D]}{[C_A][C_B]}$ C_C का अर्थ C की सान्द्रता से है। C_D का अर्थ D की सान्द्रता से है।
- $K_p = \frac{[P_C][P_D]}{[P_A][P_B]}$ P_C का अर्थ C का आंशिक दाब

नोटः

- K_C का मान किसी भी अभिक्रिया के लिए निश्चित ताप पर इसका मान स्थिर रहता है।
- अग्रिम तथा प्रतीप अभिक्रियाओं के वेग स्थिरांकों का अनुपात, **सांद्रता साम्य स्थिरांक** कहलाता है क्योंकि अणुओं के सक्रिय द्रव्यमानों को आण्विक सांद्रता से प्रदर्शित किया गया है।
- दिए गए किसी ताप पर उत्पादों की सांद्रता का गुणनफल एवं अभिकारकों की सांद्रता के गुणनफल का अनुपात स्थिर रहता है।
- ऐसा करते समय सांद्रता व्यक्त करने के लिए संतुलित रासायनिक समीकरण में अभिकारकों एवं उत्पादों के रससमीकरणमितीय गुणांक को उनकी सांद्रता के घातांक के रूप में व्यक्त किया जाता है।
  इस प्रकार एक सामान्य अभिक्रिया $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ के लिए साम्यावस्था स्थिरांक को निम्नलिखित व्यंजक से व्यक्त किया जाता है:

$$K_C = \frac{[C_C]^c[C_D]^d}{[C_A]^a[C_B]^b}$$

$$4NH_3 + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O$$

$$K_C = \frac{[C_{NO}]^4[C_{H_2O}]^6}{[C_{NH_3}]^4[C_{O_2}]^5}$$

उदा. 7.1 500K पर N_2 तथा H_2 से NH_3 बनने के दौरान साम्यावस्था में निम्नलिखित सांद्रताएँ प्राप्त हुई: **[Text Book]**

$[N_2] = 3.0 \times 10^{-2} M, [H_2] = 3.0 \times 10^{-2} M$ **तथा**

$[NH_3] = 1.1 \times 10^{-2}$ **साम्यावस्था स्थिरांक की गणना कीजिए।**

हलः अभिक्रिया $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ के लिए साम्य स्थिरांक इस रूप में लिखा जा सकता है-

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

$$= \frac{[1.1 \times 10^{-2}]^2}{[2.0 \times 10^{-2}][2.0 \times 10^{-2}]^3}$$

$$= 4.48 \times 10^2 \, mol^{-2} lit^2$$

उदा. 7.2 600K पर अभिक्रिया $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ के लिए साम्यावस्था सांद्रताएँ निम्नलिखित है- **[Text Book]**

$N_2 = 3.3 \times 10^{-3} M, O_2 = 3.2 \times 10^{-3} M$ **तथा**

$NO = 2.4 \times 10^{-3} M$ **अभिक्रिया के लिए Kc का मान क्या होगा?**

हलः अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक इस प्रकार लिखा जा सकता है-

$$Kc = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

$$= \frac{(2.4 \times 10^{-3})^2}{(3.3 \times 10^{-3})(3.2 \times 10^{-3})} = 0.545$$

यहाँ K_C की इकाई नहीं होती क्योंकि Δn का मान शून्य है

7.4.1 गैसीय निकाय में साम्य (Equilibrium in Gaseous System)

- किसी गैसीय रासायनिक साम्यों के लिये गैसीय अणुओं की आण्विक सान्द्रता (सक्रिय द्रव्यमान) के स्थान पर उनके आंशिक दाबों (Partial pressure) का भी प्रयोग करते है।
- किसी निश्चित तापक्रम पर पदार्थ का आंशिक दाब गैस प्रावस्था में उसके आण्विक सान्द्रण के समान होता है।
- अत: द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम के समीकरण में सक्रिय द्रव्यमान के स्थान पर गैसीय अणुओं का आंशिक दाब प्रयुक्त कर सकते है।
- आंशिक दाब प्रयुक्त करने पर साम्य स्थिरांक को K_p द्वारा प्रदर्शित करते है। और इसे आंशिक दाब साम्य स्थिरांक कहते है। अत: यदि अभिक्रिया $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ एक गैसीय साम्य है तो

$$K_p = \frac{[pC]^c[pD]^d}{[pA]^a[pB]^b}$$

- गैसीय मिश्रण में किसी अवयव का आंशिक दाब निम्न सूत्र से निर्धारित करते है-

$$\text{आंशिक दाब} = \frac{\text{गैस के मोलों की संख्या}}{\text{मिश्रण के कुल मोलों की संख्या}} \times \text{कुल दाब}$$

उदा. 7.3 एक गैसीय मिश्रण में दो वायुमण्डलीय दाब पर 20 प्रतिशत N_2 45 प्रतिशत H_2 और शेष अमोनिया गैस है। प्रत्येक गैस के आंशिक दाब की गणना करो। **[Text Book]**

हल: N_2 की प्रतिशतता = 20

H_2 की प्रतिशतता = 45

अत: NH_3 की प्रतिशतता = 100 – (20 + 45) = 35

N_2 के अणुओं की संख्या $= \frac{20}{28} = 0.714$

H_2 के अणुओं की संख्या $= \frac{45}{2} = 22.5$

NH_3 के अणुओं की संख्या $= \frac{35}{17} = 2.058$

मिश्रण के कुल अणुओं की संख्या

$= 0.714 + 22.5 + 2.058 = 25.272$

N_2 का आंशिक दाब $= \frac{0.714 \times 2}{25.272} = 0.056$

H_2 का आंशिक दाब $= \frac{22.5 \times 2}{25.272} = 1.781$

NH_3 का आंशिक दाब $= \frac{2.058 \times 2}{25.272} = 0.163$ वायुमण्डल

7.5 साम्य स्थिरांक को प्रभावित करने वाले कारक (Factors Affecting Equilibrium Constant)

7.5.1 अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक निम्न कारकों पर निर्भर करता है:

(1) ताप

- सामान्यतया ताप में परिवर्तन से साम्य स्थिरांक का मान बदल जाता है।
- ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए ताप बढ़ाने पर साम्य स्थिरांक का मान बढ़ जाता है जबकि ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए साम्य स्थिरांक का मान कम हो जाता है।

(2) उत्क्रमणीय अभिक्रिया को प्रदर्शित करने का तरीका:

यदि किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया को निम्नलिखित प्रकार प्रदर्शित करें:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

तो द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार साम्य स्थिरांक Kc का मान निम्न होगा

$$Kc = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

- यदि इस अभिक्रिया $A + B \rightleftharpoons C + D$ को $C + D \rightleftharpoons A + B$ के रूप में लिखें तो साम्य स्थिरांक K^1c का मान निम्न होगा

$K^1c = \frac{[A][B]}{[C][D]}$ या $K^1_c = \frac{1}{K_c}$ अर्थात् K_c व K^1_c भिन्न होंगे।

(3) अभिक्रिया की रससमीकरणमिति (स्टॉइकियोमिति):

यदि कोई उत्क्रमणीय अभिक्रिया दो रससमीकरणमितिय समीकरणों के द्वारा प्रदर्शित की जाती है तो दोनों में साम्य स्थिरांक का मान भिन्न होता है।

- उदाहरणार्थ, अमोनिया का निर्माण नाइट्रोजन व हाइड्रोजन के संयोग से निम्न दो समीकरणों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है:

(i) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

(ii) $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons \frac{2}{3}NH_3$

समीकरण (i) के लिए $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$

समीकरण (ii) के लिए $K_c^1 = \frac{[NH_3]^{2/3}}{[N_2]^{1/2}[H_2]^{3/2}}$

अत: $Kc = (Kc^1)^2$

(4) अभिक्रिया की प्रकृति

- साम्य स्थिरांक रासायनिक अभिक्रिया की प्रकृति पर निर्भर करता है, अभिक्रिया की प्रकृति बदलने से साम्य स्थिरांक का मान बदल जाता है। साम्य स्थिरांक निम्न कारकों पर निर्भर नहीं करता:
  (i) प्रारम्भ में लिए गए अणुओं की वास्तविक सान्द्रता
  (ii) प्रारम्भिक दाब
  (iii) पात्र का आयतन
  (iv) उत्प्रेरक की उपस्थिति भी इसके मान को प्रभावित नहीं करती है। उत्प्रेरक केवल साम्य स्थापित होने में लगने वाले समय को कम कर देता है।

7.5.2 साम्यावस्था स्थिरांक के अनुप्रयोग

साम्यावस्था स्थिरांक के अनुप्रयोग निम्न प्रकार है-

(1) साम्यावस्थास्थिरांक के मान की सहायता से अभिक्रिया की सीमा का अनुमान लगाना।

(2) अभिक्रिया की दिशा का अनुमान लगाना तथा

(3) साम्यावस्था पर अभिकारकों एवं उत्पादों की सान्द्रता की गणना करना।

7.5.3 अभिक्रिया की सीमा का अनुमान लगाना (Prediction of the Extent of Reaction)

साम्यावस्था स्थिरांक Kp या Kc का परिणाम साम्य पर उत्पादों की सान्द्रता के समानुपाती तथा अभिकारकों की सान्द्रता को व्युत्क्रमानुपाती होता है। अत: Kp या Kc का उच्च मान यह दर्शाता है कि साम्यावस्था पर उत्पादों की सान्द्रता, अभिकारकों की सान्द्रता से अधिक है। जबकि इसका निम्न मान यह दर्शाता है कि उत्पादों की सान्द्रता, अभिकारकों की सान्द्रता से कम है।

- इस आधार पर साम्य स्थिरांक के मान से अभिक्रिया की सीमा का अनुमान लगाया जा सकता है लेकिन इससे यह ज्ञात नहीं होता कि साम्यावस्था किस दर पर प्राप्त हुई है।
- इस बात पर ध्यान देना चाहिए कि द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम लागू होने कें लिए यह आवश्यक है कि अभिक्रिया उत्क्रमणीय हो और साम्यावस्था आने पर सभी अभिकारक और उत्पाद उपस्थित हों।
- यदि यह प्रतिबन्ध सन्तुष्ट होता है तो स्पष्ट है कि K का मान बहुत कम हो सकता है, पर शून्य कभी नहीं, और इसी प्रकार यह बहुत अधिक हो सकता है, पर अनन्त कभी नहीं।
- अत: साम्य मिश्रण के संघटन के सम्बन्ध में निम्न सामान्य नियम बनाए जा सकते है-

(i) यदि Kc का मान 10^3 से अधिक है तो अभिकारक की तुलना में उत्पाद अधिक बनेंगे तथा Kc का मान बहुत अधिक है तो अभिक्रिया लगभग पूर्णता के निकट होती है।

उदाहरणार्थ

(a) 500 K पर H_2 तथा O_2 की अभिक्रिया साम्यावस्था हेतु स्थिरांक $Kc = 2.4\times10^{47}$

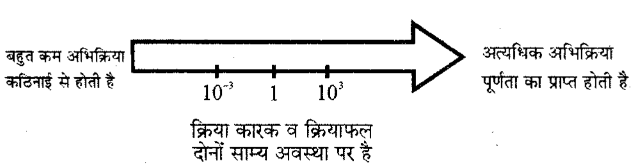
(b) 300 K पर $H_2(g)+Cl_2(g)\rightarrow 2HCl(g);\ Kc = 4.0\times10^{31}$

(ii) यदि Kc का मान 10^{-3} से कम है तो उत्पाद की तुलना में अभिकारक अधिक बनेंगे तथा Kc का मान बहुत कम है तो अभिक्रिया दुर्लभ अवस्था में ही सम्पन्न होती है।

उदाहरणार्थ

(a) 500 K पर H_2O का H_2 तथा O_2 में विघटन का साम्य-स्थिरांक बहुत कम है $Kc = 4.1\times10^{-48}$

(b) 298 K पर $N_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g);\ Kc = 4.8\times10^{-31}$



चित्र 7.3 K_c पर अभिक्रिया की सीमा का निर्धारण

(iii) यदि Kc 10^{-3} से 10^3 की परास (Range) में होता है तो उत्पाद तथा अभिकारक दोनों की सांद्रताएं संतोषजनक होती है। निम्नलिखित उदाहरण पर विचार करने पर-

(a) 700 K पर H_2 तथा I_2 से HI बनने पर Kc = 57.0 है।

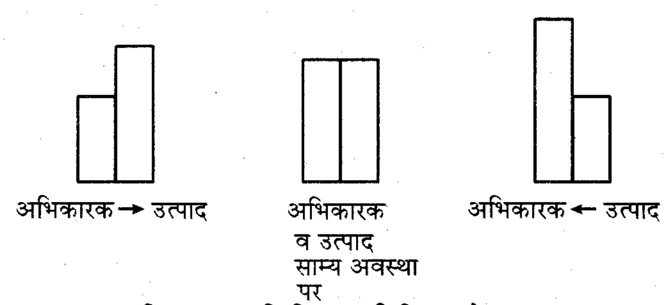
(b) इसी प्रकार एक अन्य अभिक्रिया N_2O_4 का NO_2 में विघटन है, जिसके लिए 25^0C पर $Kc = 4.64\times10^{-3}$ जो न तो कम है और न ज्यादा। अत: मिश्रण में N_2O_4 तथा NO_2 की सांद्रताएँ संतोषजनक होंगी। इस सामान्यीकरण को चित्र 7.3 में दर्शाया गया है।

7.5.4 अभिक्रिया की दिशा का बोध

- अभिकारक एवं उत्पादों के किसी अभिक्रिया-मिश्रण में अभिक्रिया की दिशा का पता लगाने में साम्यावस्था स्थिरांक का उपयोग किया जाता है।
- इसके लिए हम अभिक्रिया भागफल (Reaction Quotient) 'Q' की गणना करते है। साम्यावस्था स्थिरांक की ही तरह अभिक्रिया भागफल को भी अभिक्रिया की किसी भी स्थिति के लिए परिभाषित (मोलर सांद्रण से Qc तथा आंशिक दाब से Qp) किया जा सकता है। किसी सामान्य अभिक्रिया के लिए

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$
$$Qc = [C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b$$

- यदि $Qc > Kc$ हो, तो अभिक्रिया अभिकारकों की ओर अग्रसित होगी (विपरीत अभिक्रिया)
- यदि $Qc < Kc$ हो, तो अभिक्रिया उत्पादों की ओर अग्रसित होगी, यदि $Qc = Kc$ हो, तो अभिक्रिया मिश्रण साम्यावस्था में है।



चित्र 7.4 अभिक्रिया की दिशा बोध

7.5.5 साम्य सांद्रताओं की गणना

यदि प्रारंभिक सांदता ज्ञात हो, लेकिन साम्य सांदता ज्ञात नहीं हो, तो निम्नलिखित तीन पदों में से उसे प्राप्त कर सकते है।

पद 1: अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण लिखो।

पद 2: संतुलित समीकरण के लिए एक सारणी बनाएँ, जिसमें अभिक्रिया में सन्निहित प्रत्येक पदार्थ को सूचीबद्ध किया हो:

(क) प्रारंभिक सांद्रता

(ख) साम्यावस्था पर जाने के लिए सांदता में परिवर्तन, और

(ग) साम्यावस्था सांद्रता

सारणी बनाने में किसी एक अभिकारक की सांद्रता को x के रूप में, जो साम्यावस्था पर है को परिभाषित करें और फिर अभिक्रिया की रससमीकरणमितीय से अन्य पदार्थों की सांद्रता को x के रूप में व्यक्त करें।

पद 3: x को हल करने के लिए साम्य समीकरण में साम्य सांद्रताओं को प्रतिस्थापित करते हैं। यदि आपको वर्ग समीकरण हल करना हो, तो वह गणितीय हल चुनें, जिसका रासायनिक अर्थ हो।

पद 4: परिकलित मान के आधार पर साम्य सांद्रताओं की गणना करें।

पद 5: इन्हें साम्य समीकरण में प्रतिस्थापित कर अपने परिणाम की जाँच करें।

उदा.7.4 अभिक्रिया $A + 2B \rightleftharpoons 2C + D$ के अध्ययन में A तथा B को 25°C पर एक बन्द पात्र में मिलया गया। B की प्रारम्भिक सांद्रता A की प्रारम्भिक सांद्रता से 1.5 गुनी है। साम्यावस्था पर, A तथा D की सांद्रता समान पायी गई। इस ताप पर साम्य स्थिरांक की गणना कीजिए। **[Text Book]**

हल- माना कि A की प्रारम्भिक सांद्रता 1.0 ग्राम मोल प्रति लीटर है। अत: B की प्रारम्भिक सांद्रता 1.5 ग्राम मोल प्रति लीटर होगी। यदि x ग्राम मोल संयुक्त करें तो साम्यावस्था में विभिन्न आण्विक सांद्रतायें निम्न प्रकार होंगी-

A +	2B ⇌	2C +	D	
1	1.5	0	0	प्रारम्भिक सांद्रता
$1-x$	$1.5-2x$	$2x$	x	साम्यावस्था में सांद्रता

प्रश्नानुसार साम्यावस्था में-

A की सांद्रता = D की सांद्रता

अत: $1 - x = x$

$x = 0.5$

$$Kc = \frac{[C]^2[D]}{[B]^2[A]}$$

$[C] = 2x = 2 \times 0.5 = 1,\ [D] = x = 0.5$

$[A] = 1 - x = 1 - 0.5 = 0.5,$

$[B] = 1.5 - 2x = 1.5 - 2 \times 0.5 = 0.5$

$$Kc = \frac{(1)^2 \times 0.5}{0.5 \times (0.5)^2} = 4$$

उदा.7.5 8.1 मिली H_2 और 9.3 मिली I_2, 444°C पर अभिक्रिया से 13.5 मिली HI बनती है।

इस ताप पर अभिक्रिया $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ के साम्य स्थिरांक की गणना कीजिए। **[Text Book]**

हल- आवोगाद्रो के नियमानुसार समान ताप और दाब पर गैसों के समान आयतनों में अणुओं की संख्या समान होती है। अत: ग्राम अणुओं की संख्या के स्थान पर सीधे गैसों का आयतन प्रयुक्त किया जा सकता है-

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

हम जानते हैं इस अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक व्यंजक से-

$$Kc = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

दिया हुआ है, $a = 8.1$ मिली., $b = 9.3$ मिली.

$2x = 13.5$ मिली., $\therefore x = 6.75$ मिली.

अत: $a - x = (8.1 - 6.75) = 1.35$ मिली.

$b - x = (9.3 - 6.75) = 2.55$ मिली.

$$= \frac{4 \times 6.75 \times 6.75}{1.35 \times 2.55} = 52.94$$

उदा.7.6 444°C पर एक सील बन्द पात्र में 7.9 मिली. हाइड्रोजन तथा 33.1 मिली. आयोडीन वाष्प को साम्यवस्था तक गर्म किया। यदि अभिक्रिया $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ के लिए इस ताप पर साम्य स्थिरांक का मान 36.68 हो तो साम्यावस्था में कितनी मिली. हाइड्रोजन शेष बची रहेगी ? **[Text Book]**

हल- माना हाइड्रोजन तथा आयोडीन प्रत्येक का x मिली. आयतन परम्पर अभिक्रिया करके HI में बदल जाता है। तो

साम्यावस्था पर- शेष H_2 का आयतन $= (7.9 - x)$ मिली.

शेष I_2 का आयतन $= (33.1 - x)$ मिली.

साम्यावस्था पर बनी HI का आयतन $= 2x$ मिली.

अभिक्रिया $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ के लिए व्यंजक से

$$Kc = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

प्रश्नानुसार $a = 7.9$ मिली. $b = 33.1$ मिली. $Kc = 36.68$

$(a - x) = (7.9 - x), (b - x) = (33.1 - x)$

$$36.68 = \frac{4x^2}{(7.9-x)(33.1-x)}$$

या $4x^2 = 36.68(7.9 - x)(33.1 - x)$

$0.109x^2 = (7.9 - x)(33.1 - x)$

$0.109x^2 = 261.49 + x^2 - 41x$

या $0.891x^2 - 41x + 261.49 = 0$

$x = -(-41) \pm \sqrt{(-41)^2 - 4(0.891)(261.49)}$

$= 7.64$ या 38.37

x का 38.37 मान असंगत है। अत: $x = 7.64$

साम्यावस्था पर शेष हाइड्रोजन $= 7.9 - x$

$= 7.9 - 7.64$

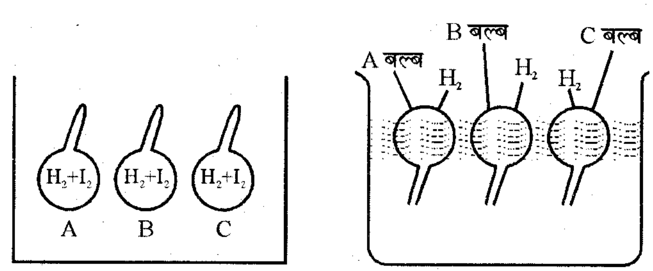
$= 0.26$ मिली.

7.6 द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम का प्रायोगिक सत्यापन (Experimental Verification of law of Man Action)

- वैज्ञानिक बोडन्सटाइन ने अनुपाती क्रिया के नियम का प्रायोगिक सत्यापन करने हेतु निम्न अभिक्रिया का अध्ययन किया।

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

- बोडन्सटाइन ने तीन कांच के बल्बों में H_2 व I_2 की भिन्न-भिन्न सान्द्रताऐं ली ओर इन बल्बों को सील बन्द करके कुछ घण्टों तक लगभग 717K ताप पर गर्म करने पर साम्य स्थापित हो गया।
- इन बल्बों को कमरे के ताप तक ठण्डा किया जाता है।



NaOH विलयन से I_2 व HI अवशोषित हो जाती है

- अत: निम्न साम्य अवस्था प्राप्त हो तो

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

प्रा. सान्द्रता a b o

साम्य सान्द्रता a–x b–x 2x

- अब बल्बों की गर्दन NaOH का विलयन के अन्दर तोड़कर खोल दी जाती है, यहाँ इस NaOH विलयन में अप्रयुक्त I_2 (b – x) व बना हुआ HI (2x) तुरन्त अवशोषित हो जाता है इस प्रकार उपरोक्त तीनों बल्बों में (A, B, C) अप्रयुक्त H_2 (a – x) गैस बची रहती है। इस का आयतन ज्ञात कर लेते है।
- अप्रयुक्त H_2 के आयतन (a – x) व H_2 के प्रारम्भिक आयतन में से घटाने पर x का मान आ जाता है।

$$x = a - (a - x)$$

- प्रत्येक बल्ब में x के मान ज्ञात कर लेते है, प्रत्येक बल्ब में हमें a व b के मान भी ज्ञात है।
- अत: a, b व x के मान निम्न समीकरण में रखकर Kc का मान ज्ञात कर लेते है।

$$Kc = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

- उपरोक्त तीनों बल्बों को हमने एक निश्चित ताप पर गर्म किया गया है, तीनों बल्बों में H_2 व I_2 की भिन्न- भिन्न मात्रायें ली गई है, लेकिन तीनों में Kc का मान समान आता है।
- अत: यही द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम का सत्यापन है।

7.7 आंशिक दाब साम्य स्थिरांक Kp एवं सान्द्रता साम्य स्थिरांक Kc में सम्बन्ध

- विलयन में होने वाली अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था स्थिरांक को, अभिकारकों तथा उत्पादों की मोलर सान्द्रता के रूप में व्यक्त किया जाता है जिसे Kc द्वारा दर्शाया जाता है।
- लेकिन गैसीय अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था स्थिरांक का अभिकारकों तथा उत्पादों की सान्द्रता को आंशिक दाब के रूप में व्यक्त किया जाता है इस इसे Kp द्वारा दर्शाते है।
- आदर्श गैस समीकरण PV = nRT के अनुसार

n = गैस के मोलों की संख्या

P = गैस का दाब (bar में)

V = आयतन (लीटर)

T = ताप (K में)

$$P = \frac{n}{V}RT$$

या P = CRT क्योंकि $\left(\frac{n}{V} = C\right)$ या P = [C]RT

$R = 0.0831 \text{ bar L mol}^{-1} K^{-1}$

C = सान्द्रता = $mol\ L^{-1}$

- अत: स्थिर ताप पर किसी गैस का दाब, उसकी सान्द्रता के सामानुपाती होता है।

अर्थात् $P \propto$ [गैस]

P = [गैस] RT

- एक सामन्य समांगी गैसीय उत्क्रमणीय अभिक्रिया के लिये

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \text{ के लिए}$$

$$K_P = \frac{[PC]^c[PD]^d}{[PA]^a[PB]^b}$$

यहाँ P_A, P_B, P_C & P_D क्रमश: गैस A, B, C तथा D के आंशिक दाब है।

P = [C] RT के अनुसार

$P_A = [A]RT$

$P_B = [B]RT$

$P_C = [C]RT$

$P_D = [D]RT$

P_A, P_B, P_C, तथा P_D के मान रखने पर

$$K_P = \frac{[[C]RT]^c [[D]RT]^d}{[[A]RT]^a [[B]RT]^b}$$

$$K_P = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \frac{(RT)^{(c+d)}}{(RT)^{(a+b)}}$$

$$K_P = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

चूँकि $\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = Kc$

- $\therefore$ $Kp = Kc(RT)^{\Delta n}$ ...(7.7)
- यहाँ $\Delta n = (c+d) - (a+b)$
- या Δn = गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या–गैसीय अभिकारकों के मोलों की संख्या है।
- यदि $\Delta n = 0$ हो, अर्थात् क्रियाकारक और उत्पाद पदार्थों के मोलों की संख्या समान हो, तब Kp = Kc, क्योंकि $\Delta n = 0$

उदाहरणार्थ : अभिक्रिया $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ के लिए $\Delta n = 0$ है इसलिए Kp = Kc होगा।
- यदि Δn = + ve (धनात्मक) हो, अर्थात् उत्पादों के मोलों की संख्या क्रियाकारकों के मोलों की संख्या से अधिक हो, तब Kp > Kc होगा।

उदाहरणार्थ : अभिक्रिया $PCl_5 \rightleftharpoons PCL_3 + Cl_2$ के लिए $\Delta n = +1$ है, अत: Kp > Kc होगा।
- यदि Δn = – ve (ऋणात्मक) हो, अर्थात् उत्पादों के मोलों की संख्या क्रियाकारकों के मोलों की संख्या से कम हो, Kp < Kc होगा।

उदाहरणार्थ : अभिक्रिया $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ के लिए $\Delta n = -2$ अत: Kp < Kc होगा।

K_p और K_c की इकाईयाँ (Units of Kp and Kc)

- Kp और Kc की इकाईयाँ Δn के मान पर निर्भर करती है।
- Kc की इकाई $(\text{सान्द्रता})^{\Delta n}$ या $(\text{मोल/लिटर})^{\Delta n}$ होती है
- Kp की इकाई $(\text{वायुमण्डल})^{\Delta n}$ होती है।
- जिन अभिक्रियाओं में $\Delta n = 0$ होता है, उनमें Kp और Kc दोनों ही केवल शुद्ध अंकों में व्यक्त किये जाते है। परन्तु लिखनें में जब Δn का

मान शून्य न हो तो भी Kp और Kc के मात्रक छोड़ देने की परिपाटी बन गई है।

7.8 द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम का समांगी साम्यों पर अनुप्रयोग

- वह उत्क्रमणीय अभिक्रिया जिसमें सभी क्रियाकारक व क्रियाफल पदार्थ एक ही प्रावस्था में है।

(A) वे समांगी अभिक्रिया जिसमें Δn का मान शून्य हो

- Δn शून्य अभिक्रियाऐं निम्न है–

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$
$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$
$$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$$

- निम्न अभिक्रिया के लिए

	H_2 +	I_2 $\rightleftharpoons$	2HI
प्रारम्भिक सान्द्रता	a	b	0
साम्य सान्द्रता	[a-x]	[b-x]	2 x
सक्रिय द्रव्यमान	$\frac{a-x}{V}$	$\frac{b-x}{V}$	$\frac{2x}{V}$

- यदि प्रारम्भ में H_2 के 'a' मोल व I_2 के 'b' मोल लें, अभिक्रिया में x मोल H_2 व x मोल I_2 संयोग कर 2x मोल HI के बनते है।

द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम के अनुसार:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x/V)^2}{(a-x/V)(b-x/V)} \quad ...(1)$$

या $$K_c = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \quad ...(2)$$

इस साम्य के लिए Kp का परिकलन–

साम्य अवस्था में कुल मोल $= a - x + b - x + 2x = a + b$

यदि कुल दाब P हो तो

$$P_{H_2} = \frac{a-x}{a+b} \times P \;;\; P_{H_2} - \text{हाइड्रोजन का आंशिक दाब}$$

$$P_{I_2} = \frac{b-x}{a+b} \times P \;;\; P_{I_2} - \text{आयोडीन का आंशिक दाब}$$

$$P_{HI} = \frac{2x}{a+b} \times P \;;\; P_{HI} - \text{हाइड्रो आयोडाइड का आंशिक दाब}$$

$$K_P = \frac{(P_{HI})^2}{P_{H_2} \times P_{I_2}} = \frac{\left(\frac{2x}{a+b} \times P\right)^2}{\frac{a-x}{a+b} \times P \times \frac{b-x}{a+b} \times P}$$

$$= \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

अत: $K_P = K_C$

- इस प्रकार के साम्य में वियोजन की मात्रा *x* दाब (P) व आयतन (V) से अप्रभावित रहता है।

नोट–*$a \rightarrow H_2$ की प्रारम्भिक सान्द्रता है जो आपको प्रश्न में देगा। यदि नही दे तो हम a = 1 मोल मानेंगे।*

$b \rightarrow I_2$ की प्रारम्भिक सान्द्रता है जो आपको प्रश्न में देगा। यदि नही दे तो हम b = 1 मोल मानेंगे।

$2x \rightarrow HI$ की सान्द्रता है जो हमें प्रश्न में देगा।

(B) वे समांगी अभिक्रिया जिनमें Δn का मान धनात्मक हो

फास्फोरस पेन्टाक्लोराइड का वियोजन
(Dissociation of phosphrous pentachlroide)

- PCl_5 का विजोजन निम्न समीकरण के अनुसार होता है:

$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

- माना कि PCl_5 की प्रारम्भिक सान्द्रता a ग्राम मोल है और साम्यावस्था तक इसके x ग्राम मोल वियोजित हो जाते है।
- चूंकि PCl_5 का एक ग्राम अणु वियोजित होकर एक ग्राम अणु PCl_3 तथा एक ग्राम अणु Cl_2 बनाता है। इसलिए इसके x ग्राम मोल वियोजित होकर x ग्राम PCl_3 मोल और x ग्राम मोल Cl_2 बनायेंगे।
- यदि अभिक्रिया V लीटर के पात्र में कराई जाये तो साम्यावस्था पर:

PCl_5 $\rightleftharpoons$	PCl_3 +	Cl_2	
a	0	0	प्रारम्भिक ग्राम मोल
a–x	x	x	साम्यवस्था में ग्राम मोल
$\frac{(a-x)}{V}$	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$	आणविक सान्द्रता ग्राम मोल प्रति लीटर

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियामानुसार

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} \quad ...(i)$$

$$= \frac{\left(\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}\right)}{\left(\frac{a-x}{V}\right)} = \frac{x^2}{V(a-x)} \quad ...(ii)$$

- **इस साम्य के लिए Kp का परिकलन:** Kc के लिए व्यंजक में आयतन पद 'V' हर में आता है। अत: अभिक्रिया आयतन के प्रभाव से मुक्त नहीं है।
- इसके अतिरिक्त अभिक्रिया में Δn का मान शून्य न होने के कारण उपरोक्त व्यंजक Kp को सूत्रित नहीं करता
- Kp के लिए पृथक व्यंजक व्युत्पन्न किया जा सकता है। इस साम्य के लिए Kp का आंकिक मान Kc की अपेक्षा अधिक होता है।

PCl_5 $\rightleftharpoons$	PCl_3 +	Cl_2	
a	0	0	प्रारम्भिक ग्राम मोल
a – x	x	x	साम्यवस्था में ग्राम मोल

साम्यावस्था मिश्रण में कुल ग्राम मोलों की संख्या $= (a - x) + x + x = (a + x)$

यदि अभिक्रिया मिश्रण का कुल दाब P हो तो, क्रियाकारकों व उत्पादों के आंशिक दाब निम्न प्रकार होंगे:

$$P_{pcl_5} = \frac{(a-x)}{(a+x)}.P \qquad P_{pcl_5} - PCl_5 \text{ का आंशिक दाब}$$

$P_{pcl_3} = Pcl_2 = \frac{x}{(a+x)}.P$ $P_{pcl_3} - PCl_3$ का आंशिक दाब

$$K_p = \frac{P_{pCl_3} \times P_{Cl_2}}{P_{pCl_5}} \quad ...(iii)$$

$$\frac{\frac{x}{(a+x)}.P \times \frac{x}{(a+x)}.P}{\frac{(a-x)}{(a+x)}.P}$$

$$K_p = \frac{x^2P}{(a+x)(a-x)} = \frac{x^2p}{(a^2-x^2)} \quad ...(iv)$$

- यदि PCl_5 का वियोजन 1 ग्राम मोल PCl_5 से प्रारम्भ करें तो साम्यावस्था पर वियोजित ग्राम मोलो की संख्या x वियोजन की मात्रा (Degree of Dissociation) कहलाती है। उस स्थिति में K_c तथा K_p के व्यंजकों में a = 1 रखने पर

$$K_c = \frac{x^2}{V(1-x)}$$

तथा $K_p = \frac{x^2P}{(1-x^2)}$

इस साम्यावस्था पर विभिन्न कारकों का प्रभाव

(1) दाब का प्रभाव (Effect of Pressure) : साम्यावस्था में दाब का प्रभाव स्पष्ट करने के लिए मान लीजिए कि x <<< 1 हो तो Kp के व्यंजक में इकाई की तुलना में x^2 की उपेक्षा की जा सकती है, अत: $(1-x^2) \approx 1$ होगा। अत:

$Kp = x^2P$ या $x^2 = \frac{K_p}{P}$

या $x \propto \sqrt{\frac{1}{P}}$

- अत: वियोजन की मात्रा (x) दाब के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती होती है अर्थात् दाब बढ़ाने पर वियोजन की मात्रा (x) कम होगी और अभिक्रिया प्रतीप दिशा में होगी। अत: इस अभिक्रिया में कम दाब रखना होगा जिससे अभिक्रिया सदैव अग्रदिशा में चलेगी।

(2) सान्द्रता का प्रभाव (Effect of Concentration) : साम्यावस्था में क्रियाकरक की सान्द्रता बढ़ाने पर Kc का मान स्थिर रखने के लिए उत्पादों की सान्द्रता भी बढ़ेगी और अभिक्रिया अग्र दिशा में होगी। उत्पादों की सान्द्रता बढ़ाने पर अभिक्रिया प्रतीप दिशा में होगी क्योंकि Kc का मान स्थिर रखने के लिए क्रियाकारकों की सान्द्रता का भी बढ़ता आवश्यक है।

(3) ताप का प्रभाव (Effect of Temperature) : PCl_5 के तापीय वियोजन की अभिक्रिया में **उष्मा अवशोषित** होती है। अत: ताप बढ़ाने पर साम्य स्थिरांक Kc का मान बढ़ता है, जिसके फलस्वरूप साम्य अग्र दिशा में विस्थापित हो जाता है अर्थात् फास्फोरस पेन्टाक्लोराइड अधिक वियोजित होता है।

(4) अक्रिय गैस को मिलाने का प्रभाव (Effect of adding inert gas) : PCl_5 के तापीय वियोजन की साम्यावस्था में अक्रिय गैस स्थिर आयतन पर मिलाने पर साम्य मिश्रण पर दाब बढ़ जाता है और वियोजन की मात्रा कम हो जाती है।

इसी प्रकार स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर साम्य मिश्रण का कुल आयतन बढ़ जाता है और वियोजन की मात्रा बढ़ जाती है।

(C) वे संमागी अभिक्रिया जिनमें Δn का मान ऋणात्मक हो: अमोनिया का संश्लेषण (Synthesis of Ammonia)

- नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन के संयोग से अमोनिया का बनना एक उत्क्रमणीय गैसीय अभिक्रिया है। हेबर (Haber) ने इसका विस्तृत अध्ययन किया। इसके साम्य को निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते है:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

- इस अभिक्रिया के लिए Δn का मान ऋणात्मक (2 – 4) = – 2 है। माना कि एक बन्द पात्र जिसका आयतन V लीटर है, में a मोल नाइट्रोजन तथा b मोल हाइड्रोजन से अभिक्रिया प्रारम्भ की जाती है। साम्यावस्था पर माना कि नाइट्रोजन के x मोल हाइड्रोजन के 3x मोल से संयोग कर 2x मोल अमोनिया बना देते है, क्योंकि समीकरण N_2 और H_2 का संयोग 1 : 3 अनुपात में होता है और अमोनिया के दो अणु बनते है।

N_2 +	$3H_2$ ⇌	$2NH_3$	
a	b	0	प्रारम्भ में ग्राम मोल
(a-x)	(b - 3x)	2 x	साम्यवस्था में ग्राम मोल
$\frac{(a-x)}{V}$	$\frac{(b-3x)}{V}$	$\frac{2x}{V}$	साम्यावस्था में सान्द्रता ग्राम मोल प्रति लीटर में

- **द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार :**

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad ...(i)$$

$$\text{या} \quad K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-3x}{V}\right)^3}$$

$$\text{या} \quad K_c = \frac{4x^2V^2}{(a-x)(b-3x)^3} \quad ...(ii)$$

यदि अभिक्रिया 1 ग्राम मोल N_2 तथा 3 ग्राम मोल H_2 से प्रारम्भ की जाये अर्थात् a = 1 एवं b = 3 हो तो:

$$K_c = \frac{4x^2V^2}{(1-x)(3-3x)^3} = \frac{4x^2V^2}{27(1-x)^4} \quad ...(iii)$$

Kp का मान ज्ञात करना:

यदि अभिक्रिया 1 ग्राम मोल N_2 और 3 ग्राम मोल H_2 से प्रारम्भ करें तो

$N_2 + 3H_2$	⇌	$2NH_3$	
1	3	0	प्रारम्भ में ग्राम मोल
1 – x	3 – 3x	2x	साम्यवस्था में ग्राम मोल

साम्यावस्था में कुल ग्राम मोलों (अणुओं) की संख्या = (1 – x) + (3 – 3x) + 2x = (4 – 2x)

- यदि साम्यावस्था में मिश्रण का कुल दाब P है तो:

$$P_{N_2} = \frac{(1-x)}{(4-2x)}.P, \qquad P_{H_2} = \frac{(3-3x)}{(4-2x)}.P,$$

$$P_{NH_3} = \frac{2x}{(4-2x)}.P$$

$P_{N_2}; P_{H_2}$ व P_{NH_3} क्रमशः N_2, H_2 व NH_3 के आंशिक दाब

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार:

$$K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \times (P_{H_2})^3}.P \qquad ...(iv)$$

या $$K_p = \frac{\left(\frac{2x}{(4-2x)}.P\right)^2}{\left(\frac{1-x}{4-2x}.P\right)\left(\frac{3-3x}{4-2x}.P\right)^3}$$

या $$K_p = \frac{16x^2(2-x)^2}{27(1-x)^4 P^2} \qquad ...(v)$$

इस साम्यावस्था पर विभिन्न कारकों का प्रभाव:

(1) दाब का प्रभाव (Effect of Pressure): यदि x का मान इकाई से बहुत छोटा हो अर्थात् $x <<< 1$ तो, इकाई की तुलना में x की उपेक्षा करने पर व्यंजक में $(2-x) \cong 2$ तथा $(1-x) \cong 1$ रखने पर

या $$K_p = \frac{16x^2(2)^2}{27 \times (1)^4 \times P^2} = \frac{64x^2}{27P^2} \qquad ...(vi)$$

या $$x^2 = \frac{K_p \times 27P^2}{64}$$

या $x^2 \propto P^2$ ...(vii)

या $x^2 \propto P$ ...(viii)

- उपरोक्त सम्बन्ध से स्पष्ट है कि दाब (P) में वृद्धि करने पर x में वृद्धि होती है अर्थात् अभिक्रिया अग्र दिशा में होगी और अमोनिया अधिक मात्रा में बनेगी। दाब कम करने पर x की मात्रा कम होगी और अभिक्रिया प्रतीप दिशा में होगी।

7.9 ला-शातैलिय का नियम (Le-Chatelier's Principle)

- फ्रांसीसी रसायनज्ञ ला-शातैलिए तथा ब्रौन (Barun) ने सन् 1884 में विभिन्न रासायनिक तन्त्रों की साम्यावस्था पर सांद्रनता, ताप और दाब के प्रभाव का अध्ययन किया और एक सामान्य नियम दिया जिसे **ला-शातैलिए** का नियम कहते हैं।

  यदि किसी तन्त्र की साम्यावस्था पर कोई प्रतिबन्ध लगाया जाता है तो साम्यावस्था इस प्रकार से प्रतिक्रिया करती है कि इस प्रतिबन्ध से मुक्त हो जाये।
- इस नियमानुसार- यदि साम्यावस्था की स्थिति में किसी तंत्र में सांद्रता, ताप अथवा दाब में परिवर्तत किया जाये तो साम्य स्वतः ऐसी दशा में (अग्रिम अथवा प्रतीप) अग्रसर हो जाता है जिससे कि इन कारकों का प्रभाव नष्ट हो जाता है।
- ला-शातैलिए का नियम रासायनिक और भौतिक दोनों साम्यों पर लागू होता है।

1. भौतिक साम्य पर ला-शातैलिए के नियम का अनुप्रयोग।
2. रासायनिक साम्य पर ला-शातैलिए के नियम का अनुप्रयोग।

- उपर्युक्त साम्यों पर, सान्द्रता, ताप एवं दाब में परिवर्तन करने पर साम्य किस दिशा में जायेगा अर्थात् अभिक्रिया एक ही तरफ चलेगी। और यह अभिक्रिया एक तरफ तब तक चलती है जब तक किया गया परिवर्तन का प्रभाव नष्ट नहीं हो जावे।

1. सान्द्रता का प्रभाव

- किसी भी प्रकार की साम्य अभिक्रिया हो

  $\Delta n = 0 \mid +\text{value} \mid -\text{ve value}$

  $A + 2B \rightleftharpoons 3C + D$

  क्रिया कारक — क्रियाफल
- **ध्यान देने की बात है:-**

  साम्य अवस्था पर यदि हम किसी क्रियाकारक पदार्थ या पदार्थो की सान्द्रता में वृद्धि करे तो अभिक्रिया अग्रदिशा में चलेगी। साम्य अवस्था अग्र दिशा में चलेगी [अभिक्रिया ज्यादा से कम की ओर जाती है]
- अतः क्रियाकारकों की सान्द्रता में वृद्धि करे या किसी क्रियाफल पदार्थ की सान्द्रता में कमी करे [कमी का अर्थ क्रियाफल पदार्थ को निकाय में से निकलने दिया जाये।]

  साम्य अवस्था ⟶ अग्र दिशा में चलेगा

  अर्थात् क्रियाफल पदार्थ अधिक बनेगे
- यदि क्रियाफल पदार्थो की सान्द्रता बढ़ायें या क्रियाकारक पदार्थो की सान्द्रता में कमी करे।

  साम्य अवस्था ⟵ प्रतीप दिशा में चलेगे

  अर्थात् क्रियाकारक पदार्थ पुनः बनने लगेंगे।

2. ताप का प्रभाव

- यह प्रभाव सान्द्रता से लगभग मिलान करता है।
- ताप के प्रभाव को समझने के लिए हमें निम्न दो प्रकार की अभिक्रियायें जाननी होगी।

a. उष्माशोषी अभिक्रियाऐं (Endothermic Reactions)
b. उष्माक्षेपी अभिक्रियाऐं (Exothermic Reactions)

a. उष्माशोषी अभिक्रियाऐं:

- इन अभिक्रियाओं में क्रियाकारक क्रिया करने पर उष्मा का शोषण करते है

  $A + B + x\,k.cal \rightleftharpoons C + D$
- इस अभिक्रिया में उष्मा। ताप क्रिया कारक है।
- अतः क्रिया कारक में वृद्धि करते है अर्थात् ताप में वृद्धि करते है तो साम्य अवस्था अग्र दिशा में चलेगी क्रियाफल पदार्थ अधिक प्राप्त होगा।

नोट-
- *अतः उष्माशोषी अभिक्रियाओं में उत्पादों की अधिक सान्द्रता प्राप्त करने के लिए उच्च ताप की आवश्यकता होगी*

- *निम्न अभिक्रियाओं में ऐसा ही होगा–*

(i) $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ $\Delta H = 14K.cal$

$N_2O_4 + 14K cal \rightleftharpoons 2NO_2$

(ii) $N_2 + O_2 + 43.2Kcal \rightleftharpoons 2NO$

Or

$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ $\Delta H = 43.2 K cal$

b. उष्माक्षेपी अभिक्रियाऐं

- इन अभिक्रियाओं में क्रियाकारक क्रिया के पश्चात् उष्मा का उत्सर्जन करते है।

$A + B \rightleftharpoons C + D + x\ cal.$

$A + B \rightleftharpoons C + D$ $\Delta H = -x cal$

इस अभिक्रिया में उष्मा क्रियाफल है।

- अत: उष्मा में वृद्धि का अर्थ क्रियाफल में वृद्धि है अत: साम्य अवस्था प्रतीप दिशा में चलेगी अत: क्रियाफल कम होते जायेगा

∴ इन अभिक्रियाओं में ताप कम रखने पर साम्य अग्र दिशा में चलेगी, क्रियाफल पदार्थ अधिक बनेगे।

3. दाब का प्रभाव

- दाब का आयतन से व्युत्क्रमानुपाती का सम्बन्ध है
- आयतन में वृद्धि का अर्थ दाब स्वत: कम होगा
- आयतन में कमी का अर्थ दाब स्वत: बढ़ेगा
- दाब का प्रभाव Δn +ve व –ve वाली अभिक्रियाओं पर लगता है।

(a) $\Delta n = +ve$

$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2,$ $\Delta n = 2 - 1 = +1$

नोट- *दाब का प्रभाव, विद्यार्थियों को समझने में बहुत ही कठिनाई होती है, लेकिन हम आपसे वादा करते है कि हम इसे आपको अच्छी तरह समझाकर मानेंगे*

$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

1 मोल 1 + 1 = 2 मोल

- उपरोक्त अभिक्रिया में यदि हम अभिक्रिया को अग्र दिशा में ले जाना चाहे तो

1 मोल ⟶ 2 मोल

मोल बढ़ रहे है।

पात्र में मोल बढ़ते है तो आयतन (V) भी बढ़ता है

आयतन बढ़ता है तो दाब (P) घटता है अर्थात् उपरोक्त निकाय में दाब में कमी करने पर साम्य अग्र दिशा में चलेगी। अत: क्रियाफल पदार्थों की प्राप्ति दाब कम रखने पर बढेगी।

नोट- *दी गई रासायनिक समीकरण में मोल को आधार मानकर समझे।*

$\Delta n = -ve$

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ $\Delta n = 2 - 4 = -2$

1 + 3 2

4 मोल 2 मोल

- उपरोक्त अभिक्रिया में यदि हम साम्य को अग्र दिशा में ले जाना चाहे तो

4 मोल ⟶ 2 मोल

मोल घट रहे है

V घट रहा है

P बढ़ रहा है

अत: इस अभिक्रियाओं में दाब बढ़ाने पर या उच्च दाब पर, साम्य अग्र दिशा में चलेगा। अर्थात् क्रियाफल पदार्थ अधिक बनेगा।

7.9.1 भौतिक साम्य पर ला-शातैलिए के नियम का अनुप्रयोग

1. विलेयता पर ताप का प्रभाव

- वे पदार्थ जो विलयन में घुलने पर उष्मा का शोषण करते है अर्थात् परिणामस्वरूप विलयन ठण्डा हो जाता है तो ताप बढ़ाने पर विलेयता बढ़ जाती है।

पदार्थ + जल + x cal ⇌ विलेय पदार्थ

- यदि ऐसे किसी पदार्थ के संतृप्त विलयन और पदार्थ दोनों के मिश्रण का ताप बढ़ाया जाए तो साम्य उस और खिसक जायेगा जिधर जाने से उष्मा का अवशोषण होगा। अत: ऐसी अवस्था में पदार्थ की और अधिक मात्रा विलयन में घुल जायेगी। उदाहरणार्थ - KNO_3 को जल में घोलकर संतृप्त विलयन बना लें।
- इसमें ठोस KNO_3 संतृप्त विलयन के साथ साम्यावस्था में होता है। इस विलयन के बनने में ऊर्जा का अवशोषण होता है।

KNO_3 + जल + x. cal ⇌ KNO_3 विल्लन

- यदि इस तंत्र का ताप बढ़ा दे तो साम्य अग्रिम दिशा में खिसक जायेगा जिससे कि बढ़े हुए ताप का प्रभाव नष्ट हो जाये अर्थात् ठोस KNO_3 की विलेयता बढ़ जायेगी।

2. विलेयता पर दाब का प्रभाव

जल और जल वाष्प किसी ताप पर साम्यावस्था में होते हैं। यदि इस साम्य पर दाब बढ़ा दिया जाये तो यह साम्य उस दिशा की और अग्रसर हो जायेगा। जिधर जाने से आयतन में कमी होती है अर्थात् कुछ जलवाष्प संघनित होकर जल में परिवर्तित हो जायेगी। इसी प्रकार किसी तंत्र में कोई गैस किसी विलयन से साम्य स्थापित करती है तो दाब बढ़ाने पर गैस की विलयन में विलेयता बढ़ जायेगी।

$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$

Less volume More volume

3. द्रव के हिमांक और ठोस गलनांक पर दाब का प्रभाव

a. ठोस ⇌ द्रव

जब कोई ठोस पिघलता है तो साधारणत: उसके आयतन में कमी आ जाती है उदाहरणार्थ - बर्फ के पिघलने पर आयतन में कमी होती है।

बर्फ ठोस	⇌	जल द्रव
आयतन (V) अधिक		आयतन V कमी
V में कमी		
P में वृद्धि		

यदि इस तंत्र पर दाब बढ़ाया जाये तो साम्य आयतन में कमी की ओर अग्रसर हो जायेगा अर्थात बर्फ का पिघलना बढ़ जायेगा। दाब बढ़ाने पर गलनांक कम हो जाता है।

b. इसी प्रकार ठोस सल्फर से द्रव सल्फर में परिवर्तन के साम्य पर विचार कीजिये–

सल्फर (ठोस) ⇌ सल्फर (द्रव)

V (कम) V अधिक

V बढ़ रहा है

P घटेगा

ठोस सल्फर से द्रव सल्फर में परिवर्तन पर आयतन में वृद्धि होती। दाब बढ़ाने पर साम्य आयतन में कमी की तरफ खिसकेगा। अत: कुछ सल्फर (द्रव), सल्फर (ठोस) में बदल जावेगा अर्थात दाब बढ़ने पर क्वथनांक बढ़ता है।

7.9.2 रासायनिक साम्यों पर ला-शातैलिए के नियम का अनुप्रयोग

1. सांद्रता परिवर्तन का प्रभाव

निम्न रासायनिक साम्य पर विचार कीजिए।

$$FeCl_3 + KSCN \rightleftharpoons [Fe(SCN)]Cl_2 + KCl$$

हल्का पीला रंगहीन गाढ़ा भूरा

- यदि इस साम्य में कुछ $FeCl_3$ विलयन की मात्रा मिला दे तो साम्य विलयन का गाढ़ा भूरा रंग तुरंत और अधिक बढ़ जाता हैं यह विलयन में अधिक $[Fe(SCN)]\ Cl_2 + KCl$ बनने को इंगित करता है।
- इसी प्रकार साम्य में पोटैशियम थायोसायनेट मिलाने पर भी गाढ़ा भूरा रंग और अधिक बढ़ जाता है जो फिर $[Fe(SCN)Cl_2 + KCl$ के अधिक बनने को प्रदर्शित करता है।
- यदि उपर्युक्त साम्य में पोटैशियम क्लोराइड का विलयन मिला दे तो विलयन का रंग हल्का हो जाता है जो अभिक्रिया में $FeCl_3$ और KSCN के अधिक बनने को प्रदर्शित करता है।

2. ताप का प्रभाव-

$$N_2 + O_2 + x\,cal \rightleftharpoons 2NO$$

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO \qquad \Delta H = 43.2\,k.cal$$

- उपरोक्त अभिक्रिया में उष्मा का अवशोषण हो रहा है अत: अभिक्रिया में उष्मा क्रियाकारक है।
- अत: इन अभिक्रियाओं में ताप में वृद्धि करने पर साम्य अग्र दिशा में चलती है व क्रियाफल पदार्थ अधिक बनने लगते है।

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + x\,cal$$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad \Delta H = -22.4\,k.cal$$

- उपरोक्त अभिक्रिया में उष्मा निष्कासित हो रही है अत: इस अभिक्रिया में ताप क्रियाफल है।
- अत: इस अभिक्रिया में ताप बढ़ाने पर, साम्य अग्र दिशा में चलेगी अर्थात् कम ताप करने पर उत्पाद अधिक बनने लगेगा

3. दाब का प्रभाव

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

1 मोल 2 मोल

$\longrightarrow$ मोल बढ रहे है

V बढ रहा है

P घट रहा है

- अत: उपर्युक्त साम्य पर दाब कम करने पर साम्य अवस्था अग्रदिशा में चलेगी अर्थात् उत्पाद अधिक बनेगा

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

4 मोल $\longrightarrow$ 2 मोल

मोल घट रहे है

V घट रहा है

P बढ़ रहा है

- अत: इन अभिक्रिया में उत्पाद अधिक प्राप्त करने के लिए P में वृद्धि करनी होगी-

4. अक्रिय गैस के योग का प्रभाव

यदि आयतन स्थिर रखते हैं और एक अक्रिय गैस (जैस ऑर्गन) जो अभिक्रिया में भाग नहीं लेती है, को मिलाते हैं तो साम्य अपरिवर्तित रहता है। क्योंकि स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस मिलाने पर अभिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थ की मोल सांद्रताओं अथवा दाबों में कोई परिवर्तन नहीं होता है। अभिक्रिया भागफल में परिवर्तन केवल तभी होता है जब मिलाई गई गैस अभिक्रिया में भाग लेने वाला अभिकारक या उत्पाद हो।

5. उत्प्रेरक का प्रभाव

- उत्प्रेरक क्रियाकारकों के उत्पादों में परिवर्तन हेतु कम ऊर्जा वाला नया मार्ग उपलब्ध करवाकर अभिक्रिया के वेग को बढ़ा देता है।
- यह एक ही संक्रमण-अवस्था में गुजरने वाली अग्र एवं प्रतीप अभिक्रियाओं के वेग को बढ़ा देता है, जबकि साम्यावस्था को परिवर्तित नहीं करता।
- उत्प्रेरक अग्र एवं प्रतीप अभिक्रिया के लिए संक्रियण ऊर्जा को समान मात्रा में कम कर देता है। उत्प्रेरक अग्र एवं प्रतीप अभिक्रिया मिश्रण पर साम्यावस्था संघटन को परिवर्तित नहीं करता है। यह संतुलित समीकरण में या साम्यावस्था स्थिरांक समीकरण में प्रकट नहीं होता है।
- NH_3 के नाइट्रोजन एवं हाइड्रोजन से निर्माण पर विचार करे, जो एक अत्यंत ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है इसमें उत्पाद के कुल मोलों की संख्या अभिकारकों के मोलों से कम होती है।
- साम्यावस्था स्थिरांक तापक्रम को बढ़ाने से घटता है। कम ताप पर अभिक्रिया वेग घटता है एवं साम्यावस्था पर पहुँचने में अधिक समय लगता है, जबकि उच्च ताप पर क्रिया की दर संतोषजनक होती है, परंतु लब्धि कम होती है।
- जर्मन रसायनज्ञ फ्रीस हाबर ने दर्शाया है कि लौह उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया संतोषजनक दर से होती है, जबकि NH_3 की साम्यावस्था सांद्रता संतोषजनक होती है। चूँकि उत्पाद के मोलों की संख्या अभिकारकों के मोलों की संख्या से कम है। अत: NH_3 का उत्पादन दाब बढ़ाकर अधिक किया जा सकता है। NH_3 के संश्लेषण हेतु ताप एवं दाब की अनुकूलतम परिस्थितियाँ 500^0C एवं 200 वायुमण्डलीय दाब होती है।
- इसी प्रकार, सम्पर्क विधि द्वारा सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण में

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g);\ Kc = 1.7 \times 10^{26}$$

साम्यावस्था स्थिरांक के परिणाम के अनुसार अभिक्रिया को लगभग पूर्ण हो जाना चाहिए, किन्तु a का a में ऑक्सीकरण बहुत धीमी दर से होता है। प्लेटिनम अथवा डाइवैनेडियम पेन्टॉक्साईड a उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया वेग काफी बढ़ जाता है।

7.10 विलयनों में आयनिक साम्य

- जब किसी पदार्थ को जल में घोलते है तो विलयन में उपस्थिति आयनस व अमायनिकृत अणुओं के मध्य एक साम्य स्थापित होता है उसे आयनिक साम्य कहते है।
- उदाहरण: $NaCl(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons NaCl + HCl$
- सभी पदार्थ आयनों में वियोजित नहीं होते है अत: वैज्ञानिक फैराडे के अनुसार रासायनिक पदार्थ दो प्रकार के होते है।
  A. वैद्युत अपघटय पदार्थ (Electrolytes)
  B. विद्युत अनअपघटय पदार्थ (Non. Electrolytes)

(a) विद्युत अपघटय (Electrolytes)

- वे पदार्थ जो विलयन अथवा गलित अवस्था में विद्युत का चालन कर सकते हैं, **विद्युत अपघट्य** कहलाते हैं।
- सभी आयनिक पदार्थ व ध्रुवीय पदार्थ मुक्त आयनों के कारण जलीय विलयन में विद्युत अपघटय होते हैं।
- विलयन की चालकता पदार्थ की प्रकृति, विलयन की सांद्रता, ताप एवं विलायक की प्रकृति पर निर्भर करती है।
- विद्युत अपघटय जो पूर्णरूप से आयनीकृत हो जाते हैं और जो चालकता के उच्च मान रखते हैं **प्रबल विद्युत अपघट्य** कहलाते हैं। जैसे प्रबल क्षार, प्रबल अम्ल व इनके लवण जैसे-$NaCl$, $NaNO_3$, KNO_3, K_2SO_4, $BaCl_2$, $NaOH$, KOH, $Ba(OH)_2$, HCl, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4 आदि।
- जो विद्युत अपघट्य आंशिक रूप से आयनीकृत होते हैं और चालकता के निम्न मान रखते हैं, **दुर्बल विद्युत अपघटय** कहलाते हैं। जैसे-दुर्बल अम्ल एवं दुर्बल क्षार HCN, CH_3COOH, H_2S, H_2CO_3, H_3PO_4 व NH_4OH, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ इत्यादि।
- पदार्थ जो अपनी शुद्ध अवस्था में आयन्स रखते है, **विशुद्ध विद्युत अपघट्य** कहलाते है, जैसे – $Na^+ Cl^-$, $K^+ Cl^-$, $K^+NO_3^-$.
- जो पदार्थ विद्युत चालन केवल विलयन में ही कर सकते हैं **विभव विद्युत अपघट्य** (Potential electrolytes) कहलाते हैं। ये शुद्ध अवस्था में अच्छे चालक नहीं होते। HCl, HNO_3, CH_3COOH, $NaOH$ इत्यादि।

(b) विद्युत अन-अपघट्य (Non-Electrolytes)

- पदार्थ जो द्रव विलयन अथवा ठोस अवस्था में विद्युत का चालन नहीं कर सकते हो **विद्युत अन-अपघट्य** कहलाते हैं।
- ये किसी विलयन में घोलने पर आयन्स नहीं देते।
- ये कार्बनिक या अध्रुवीय सहसंयोजक पदार्थ होते हैं। जैसे-$CHCl_3$, CH_3Cl, यूरिया, ग्लूकोज, शक्कर।

7.11 आरेनियस का विद्युत अपघटन का सिद्धान्त

- आरेनियस ने यह सिद्धान्त 1887 में दिया।
- आरेनियस सिद्धान्त की मुख्य परिकल्पनाएं-

(a) जब कोई विद्युत अपघट्य (अम्ल, क्षार या लवण) पानी में घोला जाता है तो वह दो प्रकार के आयन्स देता है। इस विधि को **आयनन** कहते हैं।

$$AB \rightleftharpoons A^{\oplus} + B^{\ominus}$$

(b) जब विद्युत धारा प्रवाहित की जाती है तो धन आयन कैथोड की ओर गति करते हैं जबकि ऋणायन एनोड की ओर गति करते हैं।

(c) कुल धन आवेश, ऋण आवेश के बराबर होता है अत: विलयन विद्युत उदासीन होता है।

नोट- *धन आबेश की संख्या = ऋण आवेश की संख्या*

(d) धन आयन्स की संख्या ऋणायन की संख्या के बराबर हो भी सकती है और नहीं भी।

$$Na_2SO_4 \rightleftharpoons 2Na^{\oplus} + SO_4^{2\ominus}$$

इस Na_2SO_4 विलयन में धनायन एवं ऋणायन की संख्या बराबर नहीं है।

$$NaCl \rightleftharpoons Na^{\oplus} + Cl^{\ominus}$$

इस विलयन में धनायन एवं ऋणायन की संख्या बराबर है।

(e) वियोजित आयन्स व अवियोजित अणुओं के मध्य साम्य होता है। यह साम्य आयनिक साम्य कहलाता है।

$$\underset{\text{अआयनित}}{AB} \rightleftharpoons \underset{\text{आयनित}}{A^{\oplus} + B^{\ominus}}$$

(f) विद्युत अपघट्य की आयनित मात्रा, **आयनन की मात्रा** कहलाती है एवं α द्वारा प्रदर्शित की जाती है।

$$\alpha = \frac{\text{आयनित अणु}}{\text{आयनन से पूर्व कुल अणु}}$$

आयनन की मात्रा (α) का मान हमेशा 1 से कम होता है।

नोट- *कोई भी विद्युत अपघट्य 100% आयनिकृत नहीं होता।*

(g) विलयन की चालकता आयनों की संख्या पर निर्भर करती हैं।

(h) विलयन के रासायनिक गुण आयन्स पर निर्भर करते हैं, परमाणुओं पर नहीं। उदाहरण- $CuSO_4$ का नीला रंग Cu^{2+} आयन के कारण होता है।

(i) विलयन के संख्यात्मक गुण-परासरण दाब, गलनांक में अवनमन, क्वथनांक में उन्नयन, वाष्प दाब में अवनमन, विलयन में उपस्थित कणों (+ve व –ve ions) की संख्या से प्रभावित होते हैं।

7.11.1 वियोजन की मात्रा (Degree of Dissociation)

- हम ऊपर बता चुके है कि प्रबल विद्युत अपघटय पदार्थ लगभग पूर्णतय: आयनिकृत अवस्था में होते है।
- दुर्बल विद्युत-अपघट्यों का कुछ अंश ही आयनित अवस्था में होता है।
- अत: ओस्टवाल ने इन दुर्बल विद्युत-अपघट्यों के लिए एक नियम दिया जिसके अनुसार-दुर्बल विद्युत अपघट्यों के तनु विलयनों पर द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम को लागू करके उनके आयनीकरण के अंश को ज्ञात किया जा सकता है।
- विलयन में विद्युत अपघट्य का वह अंश जो वियोजित होता है उसे वियोजन की मात्रा (α) कहते है।
- यदि पदार्थ गर्म करने पर विघटित होता है तो हम उसे वियोजन की मात्रा कहते है और यदि कोई पदार्थ जल में घोलने पर आयनीकृत होता है तो उसे आयनन की मात्रा कहते है।
- माना कि विद्युत अपघट्य (AB) विलयन में A^+ तथा B^- आयनों में वियोजन होता है। प्रारम्भ में AB के एक मोल के लिये जिसका आयतन V लीटर है, आयनन निम्नानुसार होता है-

AB ⇌	A^+ +	B^-	
1	0	0	प्रारम्भिक अवस्था
1(1−α)	α	α	साम्यावस्था
$\frac{(1-\alpha)}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$	साम्य पर सान्द्रता
C(1−α)	Cα	Cα	[$\frac{1}{V}$ = C = सान्द्रता]

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

यहाँ $[A^+] = [B^-] = C\alpha$ तथा $[AB] = C(1-\alpha)$

$$\therefore \quad K = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)}$$

उपरोक्त गणितीय व्यंजक को **ओस्टवाल्ड का तनुता का नियम** कहते है।

यदि $\alpha <<< 1\ K = \alpha^2 C$

$\alpha^2 = \frac{K}{C}$ या $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$

या $\alpha \propto \frac{1}{\sqrt{C}}$

- अत: वियोजन की मात्रा पदार्थ की सान्द्रता के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती होती है। एवं तनुता के समानुपाती।

नोट-*किसी विद्युत अपघट्य पदार्थ को जब जल में घोलते है और जल के आयतन में वृद्धि करते जाये तो आयतन की मात्रा में भी वृद्धि होगी। अर्थात् हम कह सकते है कि कोई भी विद्युत अपघट्य पदार्थ अनन्त तनुता पर 100% आयनीकृत हो सकता है।*

7.11.2 वियोजन की मात्रा को प्रभावित करने वाले कारक (Factors Affecting Degree of Dissociation)

- किसी विद्युत अपघट्य पदार्थ के वियोजन की मात्रा को निम्न कारक प्रभावित करते है
  1. सान्द्रता/ तनुता
  2. तापक्रम
  3. विद्युत अपघटय की प्रकृति
  4. विलायक की प्रकृति
  5. विलयन में अन्य आयनों की उपस्थिति

1. सान्द्रता/तनुता का प्रभाव

- हम पढ़ चुके है कि

$$\alpha \propto \frac{1}{\sqrt{C}} \text{ या } \alpha \propto \sqrt{V}$$

- तनुता के वृद्धि करने पर वियोजक की मात्रा में वृद्धि होती है
- जबकि सान्द्रता में वृद्धि करने पर वियोजन की मात्रा में कम होती है।

2. तापक्रम

- ताप में वृद्धि करने पर वियोजन की मात्रा में वृद्धि होती है क्योंकि ताप बढ़ाने पर आयनों में मध्य आकर्षण बलों में कमी होती है जिससे अधिक आयन प्राप्त होते है।

3. विद्युत अपघट्य की प्रकृति (Nature of electrolyte)

- वियोजन की मात्रा विद्युत अपघट्य की प्रकृति पर निर्भर करती है।
- यदि विद्युत अपघट्य में बन्ध आयनिक या ध्रुवीय है तो इसका वियोजन अधिक होगा। ऐसे विद्युत अपघट्य (अम्ल, क्षार, लवण) जिनका वियोजन अधिक होगा। उन्हें **प्रबल विद्युत अपघट्य** कहते है।
- इनकी वियोजन की मात्रा $(\alpha) \approx 1$ होती है।
- वे विद्युत अपघट्य जिनके बन्ध में सहसंयोजक तथा आयनिक गुण दोनों होते है उनका विलयन में वियोजन कम होता है
- ऐसे विद्युत अपघट्य को दुर्बल विद्युत अपघट्य कहते है।

4. विलायक की प्रकृति (Nature of Solvent)

- विलायक की प्रकृति भी वियोजन की मात्रा को प्रभावित करती है
- अध्रुवीय की तुलना में ध्रुवीय विलायकों द्वारा विद्युत अपघट्य का वियोजन अधिक होता है।
- उदाहरणार्थ जब किसी आयनकि यौगिक (जैसे NaCl) को जल में डालते है तो NaCl का धनात्मक भाग (Na^+) जल के ऋण आवेशित भाग (ऑक्सीजन) से व NaCl का ऋणात्मक (Cl^-) जल के धन आवेशित भाग (हाइड्रोजन) से आकर्षित होते है जिसके कारण NaCl के मध्य विद्युत आकर्षण बल टूट जाते है व जलयोजित सोडियम आयन व जल योजित क्लोराइड आयन पृथक हो जाते है।
- किसी विलायक द्वारा आयनों के मध्य के आकर्षण बल को दुर्बल करने की प्रवृति को **परावैद्युतांक (Dielectric Constant)** कहा जाता है
- विलायक का परावैद्युतांक जितना अधिक होगा, उसमें आयनन की मात्रा उतनी ही अधिक होगी। पानी का परावैद्युतांक सर्वाधिक (80) होता है। यही कारण है कि **पानी सर्वोत्तम विलायक** है।

5. विलयन में अन्य आयनों की उपस्थिति:

- विलयन में अन्य आयनों की उपस्थिति भी आयनन को प्रभावित करती है।
- सम आयन की उपस्थिति में किसी विद्युत अपघट्य पदार्थ के आयनन की मात्रा घटती है
- जैसे

  (i) NH_4Cl की उपस्थिति में NH_4OH मिलाने पर (सम आयन (NH_4^+) के कारक), NH_4OH का आयनन कम हो जाता है। जबकि NH_4OH की उपस्थिति में H_2S का आयनन बढ जाता है। [यहाँ NH_4OH से प्राप्त OH व H_2S से प्राप्त H^+ आपस में सयुक्त होकर, H_2O बना लेते है।]

  (ii) HCl की उपस्थिति में H_2S का आयनन [सम आयन (H^+) के कारन] घट जाता है

  वैद्युत अपघट्य की प्रबलता विलायक की प्रकृति पर भी निर्भर करती है। उदाहरण - ऐसिटिक अम्ल जल में दुर्बल वैद्युत अपघट्य की भाँति लेकिन द्रव अमोनिया में यह प्रबल वैद्युत अपघट्य की भाँति व्यवहार करता है, क्योंकि अमोनिया की क्षारीय प्रकृति ऐसिटिक अम्ल के आयनन को बढ़ा देता है।

  इसी प्रकार HCl जल में प्रबल अम्ल लेकिन ऐसिटिक अम्ल में दुर्बल अम्ल की तरह व्यवहार करता है। ऐसिटक अम्ल स्वयं एक दुर्बल अम्ल है अत: इसमें HCl का आयनन कम हो जाता है क्योंकि ऐसिटक अम्ल की प्रोटोन ग्रहण करने की प्रवृति कम होती है।

7.12 अम्ल क्षार धारणायें (Concepts of Acids Bases)

- अम्ल, क्षार व लवण तीनों ही व्यापक रूप से प्रकृति में पाये जाते हैं।
- **अम्ल निम्न में पाया जाता है-**
  जठर रस में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल
  आमाशय में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल 1.2-1.5 प्रति लीटर, एक दिन में स्रावित होता है।
  सिरके में ऐसिटिक अम्ल
  नींबू में Citric acid
  सन्तरे में एस्कार्बिक अम्ल
  इमली में टारटरिक अम्ल
- अधिकांश अम्ल खट्टे होते हैं एसिड शब्द लेटिन शब्द Acidus से बना है। जिसका अर्थ खट्टे से हैं।
- अम्ल नीले लिटमस को लाल करता है।
- अम्ल कुछ धातुओं से क्रिया कर हाइड्रोजन देता है

क्षार

(i) क्षार स्वाद में कड़वे होते हैं।
(ii) क्षार लाल लिटमस को नीला करते हैं।
(iii) क्षार स्पर्श करने पर साबुन जैसा व्यवहार करते हैं।
(iv) कपड़े धोने का सोडा प्राय: क्षार है, जो धुलाई के लिये काम आता है।

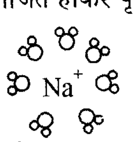
- जब अम्ल व क्षार को सही अनुपात में मिलाते हैं तो लवण व जल प्राप्त होता है।

$$\text{अम्ल} + \text{क्षार} \rightleftharpoons \text{लवण} + H_2O$$

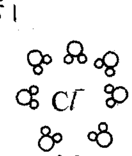
- लवणों के सामान्य उदाहरण निम्न हैं-
  NaCl [साधारण लवण] $BaSO_4$, $NaNO_3$, $NaClO_4$ आदि।
- NaCl हमारे भोजन का एक मुख्य घटक है जो HCl व NaOH की क्रिया से प्राप्त होता है।

$$NaOH + HCl \rightleftharpoons NaCl + H_2O$$

- NaCl ठोस अवस्था में पाया जाता है जिसमें धनावेशित Na^+ तथा ऋणआवेशित Cl^- आयन आपस में विपरीत आवेशित स्पीशीज के मध्य स्थिर वैद्युत आकर्षण के कारण गुच्छे (समूह) बना लेते हैं। आवेशों के मध्य स्थिर वैद्युत बल माध्यम के परावैद्युतांक के व्युत्क्रमानुपाती होता है। जल एक अच्छा विलायक है। इसका परावैद्युतांक 80 है। जब NaCl को जल में मिलाते हैं तो इससे प्राप्त आयन से विलयन में मुक्त रूप से गमन करते हैं और ये आयनस जल के अणुओं के साथ जलयोजित होकर पृथक हो जाते हैं।



जल योजित Na^+ आयन



जल योजित Cl^- आयन

- जब HCl व CH_3COOH अम्ल को जल में मिलाते हैं तो HCl, पूर्णतया अपने आयनों में बदल जाता है जबकि CH_3COOH (लगभग 5%) बहुत ही कम आयनिकृत होता है किसी अम्ल के आयनन की मात्रा उनके मध्य स्थित बन्धों की सामर्थ्य तथा आयनों के जल योजन की मात्रा पर निर्भर करती है।

7.12.1 अम्ल तथा क्षार की आरेनियस धारणा (Arrhenius Concept for Acids-Bases)

- सर्वप्रथम वैज्ञानिक आरेनियस ने 1887 में अम्ल व क्षारों को निम्न प्रकार से परिभाषित किया।
- वे पदार्थ जो जलीय विलयन में H^+ देते हो, उन्हें **अम्ल** कहते हैं।

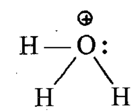
$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

- वे पदार्थ जो जलीय विलयन में OH^- देते हों उन्हें **क्षार** कहते हैं।

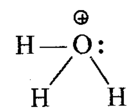
$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

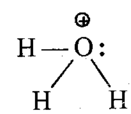
- H^+ का आकार अत्यधिक छोटा व इसका आवेश प्रभावी होने के कारण यह जल के अणु में उपस्थित ऑक्सीजन पर उपस्थित एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म के साथ जुड़कर हाइड्रोनियम आयन बना लेता है।

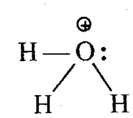
$$H^+ + H_2\ddot{O}: \longrightarrow H_3O^+$$ या



- प्राप्त हाइड्रोनियम आयन पुन: जलयोजित होकर $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ तथा $H_9O_4^+$ आयन बना लेता है।

 $+H_2O \longrightarrow H_5O_2^+$

 $+2H_2O \longrightarrow H_7O_3^+$

 $+3H_2O \longrightarrow H_9O_4^+$

- इस अभिधारणा में हम प्राय: H_3O^+ या H^+ का ही उपयोग करेंगे।
- HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, H_3PO_4, HCOOH, CH_3COOH, H_2CO_3, HBr, HI, HNO_3 → ये सभी अम्ल है। क्योंकि जल में विलेय होकर H^+ देते हैं।
- NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, LiOH, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ ये सभी क्षार हैं। क्योंकि ये जल में विलेय होकर OH^- देते हैं।
- प्रबल अम्ल जल में पूर्ण आयनित हो जाते हैं। इनका K_a उच्च होता है जैसे-HCl, HNO_3, H_2SO_4
- दुर्बल अम्ल जल में कम आयनित होते हैं एवं इनके K_a का मान कम होता है जैसे-CH_3COOH, HCOOH, H_2CO_3, HCN, H_2S
- प्रबल क्षार-NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, K_b उच्च एवं जल में पूर्णत: आयनित हो जाते हैं।
- दुर्बल क्षार-K_b कम एवं जल में कम आयनित होते हैं जैसे-$Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, NH_4OH इत्यादि।
- अम्ल के एक अणु में उपस्थित प्रतिस्थापन योग्य H^+ आयनों की संख्या **क्षारकता** कहलाती है।
  HCl, $HClO_4$, HBr *एकक्षारक अम्ल*
  H_2SO_4, H_2CO_3 *ऑक्सेलिक अम्ल-द्विक्षारक अम्ल*

H_3PO_4 *त्रिक्षारक अम्ल*

H_3PO_2 & H_3BO_3 - *एकक्षारक अम्ल [अपवाद]*

- **अम्लता**-क्षार के एक अणु में उपस्थित $OH^{\ominus}$ आयनों की संख्या क्षार की अम्लता कहलाती है। NaOH, KOH, NH_4OH– *एकअम्लीय क्षार।*

  $Ca(OH)_2$ $Ba(OH)_2$ *द्विअम्लीय क्षार*

  $Al(OH)_3$ *त्रिअम्लीय क्षार*

आरेनियस संकल्पना की सीमाएँ

- यह सिद्धान्त केवल जलीय विलयनों में अम्ल-क्षार की व्याख्या करता है।
- अजलीय विलायकों में यह सिद्धान्त अम्ल-क्षार की व्याख्या नहीं करता।
- यह NH_3, Na_2CO_3, CH_3COONa, KCN की क्षारीय प्रकृति की व्याख्या नहीं करता।
- यह CO_2, SO_2, NH_4Cl, $ZnCl_2$ आदि की अम्लीय प्रकृति की व्याख्या नहीं करता।

7.12.2 ब्रोन्सटेड-लॉरी अवधारणा (Bronsted Lowry Concept)

- J. N. ब्रोन्सटेड व T.M. लौरी ने यह संकल्पना प्रस्तुत की। आरेनियस सिद्धान्त की कमियों को दूर करने के लिये ब्रोन्सटेड एवं लॉरी ने अम्ल क्षार को परिभाषित करने के लिये निम्न अवधारणा प्रस्तुत की।
- वे सदस्य जो प्रोटॉन ग्रहण करते हैं, उन्हें **क्षार** कहते हैं।
- वे सदस्य जो प्रोटॉन देते हैं, उन्हें **अम्ल** कहते हैं।

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

अम्ल$_1$ क्षार$_2$ अम्ल$_2$ क्षार$_1$

उपरोक्त अभिक्रिया में HCl अम्ल है क्योंकि यह H_2O को अपना $[H^+]$ प्रोटॉन देकर Cl^- बनाता है जबकि जल क्षार है क्योंकि यह HCl द्वारा त्यागे गये प्रोटॉन को ग्रहण कर H_3O^+ बनाता है।

- प्रत्येक अम्लक्षार क्रिया में दो संयुग्मी अम्ल क्षार युग्म होते हैं।

  (a) HCl एवं Cl^- एक संयुग्मी अम्ल क्षार युग्म है।

  (b) H_2O व H_3O^+ एक अन्य संयुग्मी अम्ल क्षार युग्म है।

  संयुग्मी अम्लक्षार युग्म के दोनों सदस्यों में केवल एक प्रोटॉन का अंतर होता है। अधिक प्रोटॉन रखने वाला अम्ल व कम प्रोटॉन रखने वाला क्षार कहलाता है।

  HCl, Cl^- क्षार का संयुग्मी अम्ल है।

  Cl^-, HCl अम्ल का संयुग्मी क्षार है।

  H_2O, अम्ल H_3O^+ का संयुग्मी क्षार है।

  H_3O^+, क्षार H_2O का संयुग्मी अम्ल है।

- अम्ल $-H^+$ $\rightleftharpoons$ संयुग्मी क्षार
- क्षार $+ H^+$ $\rightleftharpoons$ संयुग्मी अम्ल

प्र. 1. निम्न अम्लों के संयुग्मी क्षार लिखिए-

HCl, HCN, H_2O, NH_3, HNO_3, CH_3COOH, H_2SO_4 H_2CO_3, HSO_4^-, HCO_3^-, HO^-, $H_2PO_4^-$, NH_4^+, H_3O^+

हल— Cl^-, CN^-, OH^-, NH_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, HSO_4^-, HCO_3^- SO_4^{-2}, CO_3^{-2}, O^{-2}, HPO_4^{-2}, NH_3, H_2O

प्र. 2. निम्न क्षारों के संयुग्मी अम्ल लिखिये-

Cl^-, OH^-, H_2O, NH_3, $NH_2NH_3^+$, CH_3COO^-, HSO_4^-

हल— HCl, H_2O, H_3O^+, NH_4^+, NH_3^+ NH_3^+, CH_3COOH, H_2SO_4

- प्रत्येक प्रबल अम्ल का संयुग्मी क्षार दुर्बल होता है।

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

प्रबल अम्ल — दुर्बल संयुग्मी क्षार

- प्रत्येक दुर्बल अम्ल का संयुग्मी क्षार प्रबल होता है।

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

दुर्बल अम्ल — प्रबल संयुग्मी क्षार

- अम्ल की सामर्थ्य $\propto [H^+]$ आयनों की सान्द्रता

  अम्ल की सामर्थ्य $\propto \frac{1}{[OH^-]}$

  अम्ल की सामर्थ्य $\propto pOH$

  अम्ल की सामर्थ्य $\propto \frac{1}{pH}$

  अम्ल की सामर्थ्य $\propto K_a$

  अम्ल की सामर्थ्य $\propto \frac{1}{pK_a}$

  अम्ल की सामर्थ्य $\propto$ ऑक्सीकरण अवस्था

- क्षार की सामर्थ्य $\propto [OH^-]$

  क्षार की सामर्थ्य $\propto \frac{1}{[H^+]}$

  क्षार की सामर्थ्य $\propto pH$

  क्षार की सामर्थ्य $\propto \frac{1}{pOH}$

  क्षार की सामर्थ्य $\propto K_b$

  क्षार की सामर्थ्य $\propto \frac{1}{pK_b}$

  क्षार की सामर्थ्य $\propto \frac{1}{\text{ऑक्सीकरण संख्या}}$

प्र.9. निम्न में कौनसे यौगिक अप्रोटिक है-

H_2O, BF_3, $CHCl_3$, HSO_4^-, NH_4^+, C_6H_6

हल— BF_3, $CHCl_3$, C_6H_6

प्र.10. निम्न में से कौनसे सदस्य उभयप्रोटिक है-

NH_4^+, H_2O, H_3O^+, HSO_4^-, BF_3

हल— H_2O, HSO_4^-

ब्रोन्सटेड-लौरी परिकल्पना की उपयोगिता

- अम्ल क्षारों की आपेक्षिक सामर्थ्य की व्याख्या कर सकता है।
- यह अजलीय विलयनों में अम्ल क्षार की व्याख्या कर सकता है।
- यह जल अपघटित होने वाले लवण के विलयन की अम्लीय या क्षारीय प्रवृत्ति की व्याख्या कर सकता है।

सीमाएँ

- यह अप्रोटीक पदार्थों की अम्लीय या क्षारीय प्रकृति की व्याख्या नहीं कर सकता। जैसे-BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$

- यह अप्रोटोनिक विलायक जैसे $COCl_2$, SO_2, N_2O_4, BrF_3 आदि में अम्ल-क्षार अभिक्रिया की व्याख्या नहीं कर सकता।

7.12.3 लुईस अम्ल-क्षार अवधारणा

- वे सदस्य जो इलेक्ट्रॉन युग्म देते हैं, उन्हें **लुईस क्षार** कहते हैं।
- वे सदस्य जो इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करते हैं, उन्हें **लुईस अम्ल** कहते हैं।
- सभी धनायन लुईस अम्ल कहलाते हैं जैसे – Cl^+, $C_2H_5^{\oplus}$, H_3O^+, CH_3^+, NO_2^+, Br^+, I^+, $NO^{\oplus}$.
- सभी ऋणायन **लुईस क्षार** कहलाते हैं। जैसे- Cl^-, OH^- NO_2^-, CN^-, CH_3^-
- अपूर्ण अष्टक वाले अणु **लुईस अम्ल** होते हैं। जैसे- BF_3, BCl_3 $AlCl_3$, $AlBr_3$ $BeCl_2$, BeF_2 आदि।
- खाली d- कक्षक रखने वाले अणु लुईस अम्ल होते हैं। जैसे— $FeBr_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $SiCl_4$, $TiCl_4$ PCl_3, SF_4 आदि।
- एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म रखने वाले अणु लुईस क्षार होते हैं। जैसे- H_2O, ROH, ROR, NH_3, RNH_2, R_2NH, R_3N आदि। इनके केन्द्रिय परमाणु O व N पर एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित है।
- संक्रमण धातु या उनके आयन लुईस अम्ल का कार्य करते हैं क्योंकि इनमें इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने के लिये रिक्त d कक्षक उपस्थित होते हैं। जैसे- Ni, Fe, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Mn^{2+}, Ag^{+2} आदि।
- सामान्य धनायन की अम्लीय सामर्थ्य आवेश में वृद्धि के साथ बढ़ती है। जैसे Fe^{+3} में अम्लीय सामर्थ्य Fe^{2+} आयन से अधिक है।
- दो तरह के तत्व युक्त एवं बहु बंध वाले यौगिक लुईस अम्ल होते हैं। जैसे CO_2, SO_2, SO_3 लुईस अम्ल है।

$$\overset{\delta^-}{O}=\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}$$

- बाह्यतम कक्षा में 6 इलेक्ट्रॉन रखने वाले तत्व जैसे सल्फर एवं ऑक्सीजन लुईस अम्ल होते हैं।

$$\underset{LB}{SO_3^{-2}} + \underset{LA}{O} \rightarrow SO_4^{-2}$$

- लुईस अम्ल की प्रबलता उसकी इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करने की प्रवृत्ति है।

$$\text{अम्ल का सामर्थ्य} \propto \frac{1}{\text{धनायन का आकार}}$$

$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$

Li^+ = प्रबलतम अम्ल $\quad$ Cs^+ = दुर्बलतम अम्ल

$Be^{+2} > Mg^{+2} > Ca^{+2} > Sr^{+2} > Ba^{+2}$

- जब लुईस अम्ल एवं क्षार क्रिया करते हैं तो उप सहसंयोजक बंध बनता है।

$$\underset{LB}{NH_3} + \underset{LA}{BF_3} \rightarrow NH_3 \rightarrow BF_3$$

लुईस सिद्धान्त के लाभ

(a) यह अप्रोटीक अम्ल क्षार अभिक्रियाओं की व्याख्या करता है।

(b) अम्लीय व क्षारीय प्रकृति किसी परमाणु या विलायक पर निर्भर नहीं करती।

(c) यह अम्लीय विलायकों के लिए भी उपयोगी है।

लुईस सिद्धान्त की कमियाँ

(a) हम अम्लों व क्षारों की आपेक्षिक सामर्थ्य का निर्धारण नहीं कर सकते।

(b) लुईस अम्ल व क्षार अभिक्रियायें धीमी होती है।

(c) इस अवधारणा के आधार पर अम्लों व क्षारों की अभिक्रियाओं एस्टरीकरण, जल अपघटन, विद्युत अपघटन की व्याख्या संभव नहीं है।

(d) इस अवधारणा के अनुसार HCl, H_2SO_4 HNO_3 आदि प्रोटोनिक अम्ल है लेकिन लुईस अम्ल नहीं क्योंकि ये क्षारों के साथ उपसहसंयोजक बन्ध नहीं बनाते।

7.13 अम्ल-क्षार का वियोजन (Dissociation of acids-Bases)

- अम्ल-क्षार अवधारणाओं की उपर्युक्त कारकों से स्पष्ट है कि अम्ल-क्षार के सम्बन्ध में सबसे विस्तृत एवं सर्वमान्य अवधारणा आरेनियस ही है।

7.13.1 अम्लों का आयनन स्थिरांक

- ऐसे अम्ल जिनमें H^+ आयन (प्रोटॉन) देने की प्रवृति बहुत अधिक होती है, प्रबल अम्ल तथा जिनको H^+ आयन (प्रोटॉन) देने की प्रवृति बहुत कम होती है दुर्बल अम्ल कहलाते है
- यहाँ हम दुर्बल अम्लों के वियोजन की बात करेंगे।
- अम्लों की प्रबलता उनके वियोजन या आयनन स्थिरांक पर निर्भर करती है।
- निम्न अम्ल दुर्बल है-
  HCN, H_2S, H_2CO_3, HCOOH, CH_3COOH, H_3PO_4, HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $(COOH)_2$, C_6H_5COOH
- दुर्बल अम्ल HA को जल में मिलाने पर इसकी कुछ मात्रा H^+ व A^- आयनों में वियोजित या आयनिकृत होती है।

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

या $$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

द्रव्यअनुपाती क्रिया के नियमानुसार

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

$$K[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

- उपरोक्त विलयन में आयनिकृत H_2O की सान्द्रता स्थिर रहती है अतः K व $[H_2O]$ का गुणनफल भी स्थिर होगा अतः इसे नये स्थिरांक K_a (दुर्बल अम्ल का आयनन स्थिरांक) द्वारा प्रतिस्थापित करते हैं।

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad ...(1)$$

- *अतः हाइड्रोजन आयन तथा ऋणायन की सान्द्रता के गुणनफल में अवियोजित अम्ल की सान्द्रता का भाग देने पर जो स्थिरांक प्राप्त होता है उसे अम्ल का* ***आयनन स्थिरांक*** *या* ***वियोजन स्थिरांक*** *कहते हैं।*
- जब दुर्बल अम्ल को जल में घोला जाता है तो यह कुछ सीमा तक आयनित होकर अम्ल का ऋणायन व प्रोटॉन देता है।

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H^+
प्रारम्भ में सान्द्रता	1	0	0

साम्य में सान्द्रता 1–x x x

साम्य पर सान्द्रता C(1–x) Cx Cx

- ध्रुवीय विलायक H_2O में दुर्बल अम्ल की आयनन मात्रा x है। द्रव्यानुपातिक नियम का प्रयोग करने पर

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad ...(1)$$

जब हम उपर्युक्त साम्य समीकरण को देखते हैं तो $[CH_3COO^-]$ की सान्द्रता = $[H^+]$ की सान्द्रता

- तीनों की सान्द्रता का मान रखने पर

$$K_a = \frac{x^2C}{(1-x)} \quad ....(2)$$

$x << 1$

$\therefore \quad 1 - x = 1$

$$K_a = x^2C \quad ....(3)$$

$$x = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \quad ...(4)$$

उपर्युक्त समीकरण में K_a एक स्थिरांक है।

$$\therefore \quad x \propto \frac{1}{\sqrt{C}} \quad ....(5)$$

नोट- *यदि C बढ़ता है, तो x घटता है।*

- $$x = \frac{\%\ ionisation}{100} \quad ....(6)$$
- $$\frac{x_1}{x_2} = \sqrt{\frac{C_2}{C_1}} \quad ....(7)$$
- $[H^+] = x \times C$ ....(8)
- $[H^+] = \sqrt{K_a \times C}$ ....(9)
- pKa = –log Ka ....(10)

द्विक्षारीय अम्लों के लिए

- निम्न अम्ल द्विक्षारीय है-

  H_2S, H_2CO_3, $(COOH)_2$, $CH_2(COOH)_2$
- इन अम्लों के लिए दो आयनन स्थिरांक होते हैं।

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \longrightarrow K_{a_1}$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \longrightarrow K_{a_2}$$

- $$K_{a_1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]}$$

- $K_{a_1} > K_{a_2}$
- $K = K_{a_1} \times K_{a_2}$

त्रिक्षारीय अम्लों के लिए

- बहुक्षारीय अम्ल कई पदों में आयनित होते हैं उदाहरण के लिए आर्थो फास्फोरिक अम्ल (H_3PO_4) तीन पदों में आयनित होता है और प्रत्येक पद का अपना आयनन स्थिरांक होता है।

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \text{ —— 1st पद}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \text{ —— 2nd पद}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \text{ —— 3rd पद}$$

- K_{a_1}, K_{a_2} व K_{a_3} क्रमशः प्रथम, द्वितीय व तृतीय पद के आयनन स्थिरांक हैं।

इसी प्रकार, $$K_{a_1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$K_{a_3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{-2}]}$$

- K_{a_1} का मान K_{a_2} से एवं K_{a_2} का मान K_{a_3} से हमेशा ज्यादा होता है।

  $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$
- प्रथम पद में प्रोटॉन उदासीन अणु से जबकि अन्य पदों में यह ऋण आवेशित अणु से आते हैं। ऋण आवेश से प्रोटॉन मुश्किल से प्राप्त होते हैं।

$$K = K_{a_1} \times K_{a_2} \times K_{a_3}$$

समआयन प्रभाव (Coomon Ion Effect)

A. यदि दुर्बल अम्ल के साथ प्रबल अम्ल हो तो H^+ समआयन होगा।

प्र.11. 0.30 M CH_3COOH में 0.15 M HCl डाला जाता है। यदि CH_3COOH के लिए $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ हो, तो $[H^+]$, $[CH_3COO^-]$ एवं $[CH_3COOH]$ की सान्द्रता ज्ञात करो।

हल-

CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+ H^+
1		0	0
1–x		x	x
C[1–x]		Cx	Cx
0.30 [1–x]		0.30x	0.30x

HCl	$\rightleftharpoons$	H^+	+ Cl^-
0.15		0	0
0		0.15	0.15

∵ HCl एक प्रबल अम्ल है अतः इसका आयनन लगभग 100% होता है।

$[H^+]$ की सान्द्रता = 0.15 (HCl से प्राप्त)

+ 0.30 x (दुर्बल अम्ल से प्राप्त)

- समआयन $[H^+]$ प्रभाव के कारण, दुर्बल अम्ल की आयनन की मात्रा बहुत ही कम हो जाती है। इसलिये 0.30x का मान बहुत ही कम होगा।

  इसलिये 0.15 + 0.30 x = 0.15 उत्तर

  दुर्बल अम्ल की सान्द्रता = 0.30 – 0.30 x

  = 0.30 उत्तर

$[CH_3COO^-]$ की सान्द्रता = $K_a \frac{\text{दुर्बल अम्ल}}{\text{प्रबल अम्ल}}$

$= 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.30}{0.15} = 3.6 \times 10^{-5}$ **उत्तर**

नोट-*इस प्रकार हम कह सकते हैं कि यदि एक दुर्बल अम्ल में प्रबल अम्ल डाला जाये तो,*
- *$[H^+]$ की सान्द्रता =प्रबल अम्ल की सान्द्रता*
- *दुर्बल अम्ल की सान्द्रता = दुर्बल अम्ल की प्रारम्भिक सान्द्रता*
- *अम्ल के ऋण भाग CH_3COO^- की सान्द्रता = $K_a \frac{\text{दुर्बल अम्ल}}{\text{प्रबल अम्ल}}$*

B. यदि दुर्बल अम्ल में प्रबल क्षार व दुर्बल अम्ल का लवण $[CH_3COONa]$ डाला जाये-

प्र.12. 0.60 M CH_3COOH में 0.30 M CH_3COONa विलयन डाला जाता है। CH_3COOH का आयनन स्थिरांक 1.8×10^{-5} है। तो $[H^+]$ $[CH_3COO^-]$ $[CH_3COOH]$ की विलयन में सान्द्रता ज्ञात कीजिए।

हल-

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

1	0	0
1 – x	x	x
C(1-x)	Cx	Cx
0.60 [1–x]	0.60x	0.60x

$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$$

0.30	0	0
0	0.30	0.30

चूँकि CH_3COONa एक प्रबल विद्युत अपघट्य है अतः इसका आयनन लगभग 100% होता है।

CH_3COO^- की सान्द्रता = 0.30 (CH_3COONa से प्राप्त] + 0.60 x (दुर्बल अम्ल से प्राप्त)

- समआयन $[CH_3COO^-]$ प्रभाव के कारण, दुर्बल अम्ल के आयनन की मात्रा बहुत कम हो जाती है इसलिये 0.60x का मान बहुत कम होगा।
- इसलिये CH_3COO^- की सान्द्रता = 0.30 + 0.60 x = 0.30
- $[CH_3COOH]$ की सान्द्रता = दुर्बल अम्ल की प्रारम्भिक सान्द्रता = 0.60 **उत्तर**
- $[H^+]$ की सान्द्रता = $\frac{\text{दुर्बल अम्ल}}{\text{लवण}} \times K_a$

$= 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.60}{0.30} = 3.6 \times 10^{-5}$ **उत्तर**

अभ्यास 7.1

प्र. 1. 0.2M वाले ऐसीटिक अम्ल जिसका $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ है, की H^+ की सान्द्रता व वियोजन की मात्रा ज्ञात करो।

प्र. 2. HA के लिए $K_a = 4.9 \times 10^{-8}$ है इसके डेसीमोलर विलयन के लिए निम्न की गणना करो।
(a) % वियोजन (b) OH^- की सान्द्रता (c) pH

प्र. 3. 0.050 M कार्बोनिक अम्ल विलयन में 25°C पर H^+ आयनों की सान्द्रता ज्ञात करो। 25°C पर दिया है- $K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$ व $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$

प्र. 4. फॉर्मिक अम्ल व ऐसीटिक अम्ल के वियोजन स्थिरांक क्रमशः 1.77×10^{-4} व 1.78×10^{-5} है। दोनों अम्लों की आपेक्षिक सामर्थ्य ज्ञात करो।

प्र. 5. एक विलयन HAc के संदर्भ में 0.1 मोलर एवं NaAc के संदर्भ में 0.2 मोलर है। यदि α= 0.02 हो तो Ac^- आयनों की सान्द्रता ज्ञात करो।

प्र. 6. 20°C पर 0.001N विलयन में ऐसीटिक अम्ल 11.7% वियोजित होती है। अम्ल का आयनन स्थिरांक ज्ञात कीजिए-

प्र. 7. 1000 लीटर तक तनु किये गये हाइड्रो सायनिक अम्ल के विलयन में $[H^+]$ की सान्द्रता ज्ञात करो HCN का वियोजन स्थिरांक 7×10^{-10} है।

उत्तर 7.1

1. $$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

वियोजन से पूर्व	1	0	0
वियोजन के बाद	1 – α	α	α

यदि प्रारम्भिक सान्द्रता C व वियोजन की मात्रा α हो, तो

$\therefore$ $[H^+] = C.\alpha$

$= C\sqrt{\left(\frac{K_a}{C}\right)} = \sqrt{(K_a.C)} = \sqrt{(1.8\times10^{-5}\times0.2)}$

$= 1.9 \times 10^{-3}$ mole $litre^{-1}$

और $\alpha = \sqrt{\left(\frac{K_a}{C}\right)} = \sqrt{\left(\frac{1.8\times10^{-5}}{0.2}\right)}$

= 0.0095 या 0.95% **उत्तर**

2. $\because$ $\alpha = \sqrt{\left(\frac{K_a}{C}\right)}$

$= \sqrt{\left(\frac{4.9\times10^{-8}}{1/10}\right)}$ ($\because$ C = 1/10N or M

$K_a = 4.9\times10^{-8}$)

$= 7 \times 10^{-4}; 7 \times 10^{-4} \times 100 = \mathbf{7 \times 10^{-2}}$ **% उत्तर**

$[H^+] = C.\alpha = \frac{1}{10} \times 7 \times 10^{-4} = \mathbf{7 \times 10^{-5}}$ **उत्तर**

$\therefore$ pH = 4.15

$\because$ $[OH^-][H^+] = 10^{-14}$

$\therefore$ $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{7\times10^{-5}} = 1.43\times10^{-10}$ **उत्तर**

3. ऊपर दिये गये आंकड़ों से यह स्पष्ट है कि K_1 ($H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$) K_2 से 1000 गुणा ज्यादा है।

(K_2 = $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$ का आयनन स्थिरांक है।)

इसलिये प्रायोगिक महत्व के सभी H^+ कार्बोनिक अम्ल के प्रथम आयनन से प्राप्त होते हैं और इसलिये केवल K_1 वाला पद ही प्रयोग में लेना उचित है।

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$\because$ $[H^+] = [HCO_3^-]$

$\therefore$ $$K_1 = \frac{[H^+]^2}{[H_2CO_3]}$$

मान रखने पर $4.3 \times 10^{-7} = \frac{[H^+]^2}{0.050}$

$\therefore$ $[H^+] = 1.5 \times 10^{-4}$ gram ions/litre **उत्तर**

4. $$\frac{\text{Strength of formic acid}}{\text{Strength of acetic acid}} = \sqrt{\frac{K_a \text{ of formic acid}}{K_a \text{ of acetic acid}}}$$

$$= \sqrt{\frac{1.77\times10^{-4}}{1.78\times10^{-5}}} = 3.18 \text{ उत्तर}$$

इस प्रकार फॉर्मिक अम्ल ऐसीटिक अम्ल से 3.18 गुणा प्रबल है।

5. $[CH_3COOH]$ (HAc) दुर्बल — CH_3COONa (NaAc) प्रबल

$[CH_3COO^-] = 0.2$ M CH_3COONa से

$[CH_3COO^-]$ CH_3COOH से $= 0.02 \times 0.1$

CH_3COO^- आयनों की कुल सान्द्रता $= 0.2 + 0.002 =$ **0.202 उत्तर**

6. सूत्र : $K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$

दिया हुआ है- $C = 0.001$, $\alpha = \frac{11.7}{100}$

$$K_a = \frac{0.117\times0.117\times0.001}{1-0.117} = 0.0000155$$

$= 1.55 \times 10^{-5}$ **उत्तर**

7. $$C = \frac{1}{V} = \frac{1}{1000} = 10^{-3}$$

$K_a = 7 \times 10^{-10}$

$H^+ = \sqrt{K_a.C}$

$= \sqrt{7\times10^{-10}\times10^{-3}} = \sqrt{70\times10^{-14}}$

$= 8.3 \times 10^{-7}$ g ions/ litre **उत्तर**

7.13.2 दुर्बल क्षारों का आयनन स्थिरांक

- निम्न क्षार दुर्बल है-
  NH_4OH, $LiOH$, $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Hg(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Al(OH)_3$ इत्यादि।
- जब दुर्बल क्षार को H_2O में घोला जाता है तो कुछ सीमा तक आयनित हो जाता है एवं क्षार का धनायन व हाइड्रोक्सिल आयन देता है।
- $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

1	0	0	प्रारम्भिक मोल
1–x	x	x	साम्य पर मोल
C[1 – x]	Cx	Cx	साम्य पर सान्द्रता

यदि हम प्रारम्भिक सान्द्रता C लें।

- x ध्रुवीय विलायक H_2O में दुर्बल क्षार की आयनन की मात्रा है। द्रव्य अनुपाती नियम का उपयोग करने पर,
- $$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \quad ....(1)$$
- $$K_b = \frac{x^2C}{1-x} \quad ....(2)$$

यदि x << 1

तो 1 – x = 1

$\therefore K_b = x^2C$

$$x = \sqrt{\frac{K_b}{C}} \quad ....(3)$$

यहाँ K_b एक स्थिरांक है।

$\therefore$ $$x \propto \frac{1}{\sqrt{C}} \quad ....(4)$$

नोट- *यदि C बढ़ता है तो x घटता है।*

- हम जानते है कि $C \propto \frac{1}{V}$

$\therefore$ $$x \propto \sqrt{V} \quad ...(5)$$

यदि तनुता बढ़ायी जाये तो x भी बढ़ेगा।

- $$x = \frac{\%\ ionisation}{100} \quad ....(6)$$
- $$\frac{x_1}{x_2} = \sqrt{\frac{C_2}{C_1}} \quad ...(7)$$

7.14 अम्ल-क्षार साम्य

- K_a व K_b दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार की समर्थ्य को प्रदर्शित करते है
- संयुग्मि अम्ल-क्षार युग्म में वे एक दूसरे से सरलतम रूप से सम्बन्धित है यदि इनमें से किसी एक का मान ज्ञात हो तो हम दूसरे को मान ज्ञात कर सकते है।
- जैसे - हम NH_4^+ व NH_3 का उदाहरण लेकर देखते है

(i) $NH^+_{4(aq)} + H_2O \rightarrow NH_{3(aq)} + H_3O^{\oplus}_{(aq)}$

$$K_a = \frac{[NH_{3(aq)}][H_3O^+_{(aq)}]}{[NH_4^+]} \quad ...(1)$$

(ii) $NH_{3(aq)} + H_2O \rightarrow NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{NH_{3(aq)}} \quad ...(2)$$

(iii) $2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

$$K_w = [H_3O^+_{(aq)}][OH^-] \quad ...(3)$$

समीकरण (1) व (2) को गुणा करने पर

$$K_a.K_b = \frac{(NH_{3(aq)}) \times (H_3O^+) \times (NH_4^+)(OH^-)}{(NH_4^+)(NH_3)}$$

$$K_a.K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$\therefore \quad Kw = K_a.K_b$

$$pK_w = pK_a + pK_b = 14$$

7.14.1 द्वि एवं बहुक्षारकीय अम्ल तथा द्वि एवं बहुअम्लीय क्षारक

- वे अम्ल जिनमें दो प्रति अणु या दो से अधिक आयनित होने वाले प्रोटोन उपस्थित होते है उन्हें **बहुक्षारकीय पॉलीप्रोटिक अम्ल** कहते है।

बहु अम्लीय क्षारक

- वे क्षार जिनमें प्रति अणु एक से अधिक $\bar{O}H$ आयन हो उन्हें बहुअम्लीय क्षारक कहलाते है।
- इनका आयनन भी एक से अधिक पदो में होता है

$$M(OH_2) \rightleftharpoons M^+(OH) + OH^-$$

$$K_{b_1} = \frac{M^+(OH)(OH^-)}{M(OH)_2}$$

$$M^+(OH) \rightleftharpoons M^{2+} + OH^-$$

$$K_{b_2} = \frac{(M^{2+})(OH^-)}{M^+(OH)}$$

$$K_{b_1} \times K_{b_2} = K_b$$

प्र.13. $\frac{M}{10} NH_4OH$ **का 10% आयनन होता है तो** $\frac{M}{1000} NH_4OH$ **विलयन की आयनन की मात्रा होगी-**

हल- $\frac{x_1}{x_2} = \sqrt{\frac{C_2}{C_1}}$

$\because \quad C_1 = \frac{1}{10}; C_2 = \frac{1}{1000}$

$$x_1 = \frac{10}{100}; x_2 = ?$$

$$\frac{x_1}{x_2} = \sqrt{\frac{C_2}{C_1}}$$

$$\frac{10}{100 \times x_2} = \sqrt{\frac{\frac{1}{1000}}{\frac{1}{10}}}$$

$$\frac{1}{10x_2} \times \frac{1}{10x_2} = \frac{10}{1000}$$

$$100x_2^2 = 100$$

$$x_2^2 = 1$$

$$x = \sqrt{1}$$

अतः M/1000 NH_4OH विलयन के आयनन की मात्रा $\sqrt{1}$ होगी।

- $\frac{x_1}{x_2} = \sqrt{\frac{V_1}{V_2}}$ ....(13)
- $\frac{x_1}{x_2} = \sqrt{\frac{K_{b_1}}{K_{b_2}} \times \frac{C_2}{C_1}}$ ....(14)
- NH_4OH का उपर्युक्त विलयन क्षारीय है इसलिये हम पहले $[OH^-]$ आयनों की सांद्रता ज्ञात करेंगे। निम्न प्रकार से-

$$[OH^-] = x \times C \quad ...(15)$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b.C} \quad ....(16)$$

$$[OH^-] \propto \sqrt{C} \quad ....(17)$$

$$[OH^-] \propto \frac{1}{\sqrt{V}} \quad ....(18)$$

> *नोट- इस प्रकार NH_4OH से प्राप्त $[OH^-]$ की सान्द्रता, दुर्बल क्षार की सान्द्रता के वर्गमूल के समानुपाती होती है।*
> - *यदि C बढ़ती है तो $[OH^-]$ की सान्द्रता बढ़ेगी।*
> - *यदि V बढ़ता है तो $[OH^-]$ की सान्द्रता घटेगी।*

प्र.14. 10^{-2} M NH_4OH में OH^- की सान्द्रता 10^{-4} ग्राम आयन/लि. है [यदि $K_b = 10^{-6}$] तो 1 M NH_4OH में OH^- की सान्द्रता होगी-

हल- $C_1 = 10^{-2}$ तब $[OH^-(i)] = 10^{-4}$ ग्राम आयन/लि.
$C_2 = 1M$ तब $[OH^-(ii)]$ होगी ?

या $$\sqrt{\frac{C_1}{C_2}} = \frac{[OH^-(i)]}{[OH^-(ii)]}$$

या $$\sqrt{\frac{10^{-2}}{1}} = \frac{10^{-4}}{[OH^-(ii)]}$$

या $[OH^-(ii)] = \frac{10^{-4}}{\sqrt{10^{-2}}} = 10^{-3}$ ग्राम आयन/लि. **उत्तर**

अभ्यास 7.2

प्र.1. 25°C पर NH_3 का 0.01M विलयन 5% आयनित होता है। वियोजन स्थिरांक की गणना कीजिए।

प्र.2. 5.35 ग्राम NH_4Cl वाले एक लीटर विलयन में उपस्थित 0.4M NH_4OH में हाइड्रोक्सिल आयनों की सान्द्रता का निर्धारण करो। NH_4OH के लिए $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ है।

प्र.3. 0.1 M NH_4OH विलयन की आयनिक सामर्थ्य की गणना कीजिए। $K_b = 1.5 \times 10^{-5}$

प्र.4. 0.30 M NaOH में 0.20 M NH_4OH डाला जाता है। यदि NH_4OH के लिए $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ हो तो परिणामी विलयन में NH_4^+, OH^- एवं NH_4OH की सान्द्रता की गणना करो।

उत्तर 7.2

1. C = 0.01

   α(alfa) या $x = \frac{5}{100} = 0.05$

   K_b की गणना में प्रयुक्त सूत्र है-

   $$K_b = \frac{x^2C}{1-x} = \frac{0.05 \times 0.05 \times 0.01}{1-0.05} = \mathbf{2.63 \times 10^{-5}}$$

2. NH_4Cl की सान्द्रता = $\frac{5.35}{53.5} \times \frac{1}{1} = 0.1M$

   NH_4OH की सान्द्रता = 0.4M

   $$[OH^-] = K_b \times \frac{\text{दुर्बल क्षार}}{[\text{लवण}]} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.4}{0.1}$$

   $= 7.2 \times 10^{-5}$ मोल/लि.

3. $NH_4^+ = OH^- = xC = ?$

   $[OH^-]$ or ionic strength $= \sqrt{K_b.C}$

   $= \sqrt{1.5 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.225 \times 10^{-3}$ उत्तर

4. NH_4OH की सान्द्रता = 0.20 M

   NaOH की सान्द्रता = 0.30 M

   OH^- की सान्द्रता = प्रबल क्षार की सान्द्रता = 0.30 M

   NH_4OH की सान्द्रता = प्रारम्भिक क्षार की सान्द्रता = 0.20M

   (NH_4^+) की सान्द्रता = $K_b \frac{\text{दुर्बल क्षार}}{\text{प्रबल क्षार}} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.2}{0.3}$

   $= 1.2 \times 10^{-5}$ M उत्तर

7.14.2 अम्लों एवं क्षारकों के आयनन में सम आयन प्रभाव (Commonion Effect in Ionisahion of Acids Bases)

- उपर्युक्त धारणा को हम दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारों के आयनन स्थिराक में समझा सकते है।
- सर्वप्रथम हम दुर्बल अम्ल CH_3COOH के आयनन की रासायनिक समीकरण लिखते है।

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

(i) यदि उपर्युक्त आयनन में, प्राप्त CH_3COO^- व H^+ उपस्थित है यदि इनमें से हम कोई भी सम आयन मिलाये तो रासायनिक साम्य दायें से बायें चलेगा अर्थात् सम आयन मिलाने पर, दुर्बल अम्ल का आयनन में कमी हो जायेगी।

- यदि CH_3COOH अम्ल को HCl विलयन में मिलाया जाये तो सम आयन $[H^+]$ के कारण CH_3COOH का आयनन कम हो जाता है इसे **सम आयन प्रभाव** कहते है।

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$\longleftarrow$$

इसी प्रकार जब दुर्बल अम्ल CH_3COOH को CH_3COONa विलयन में मिलाते है तो CH_3COOH का आयनन सम आयन $[CH_3COO^-]$ के कारण कम हो जाता है।

$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

नोट-याद रखें-
- किसी अम्लीय विलयन में, दुर्बल अम्ल का आयनन घटता है।
- किसी क्षारीय विलयन में, दुर्बल अम्ल का आयनन बढ़ता है।
- किसी क्षारीय विलयन में, दुर्बल क्षार का आयनन घटता है।
- किसी अम्लीय विलयन में, दुर्बल क्षार का आयनन बढ़ता है।

7.15 जल का आयनिक गुणनफल (Ionic Product of Water)

- 1 लीटर जल का भार 997 ग्राम होता है।
- जल का आण्विक भार 18 होता है।
- जल की मोलर सान्द्रता = $\frac{\text{1 लीटर पानी का भार}}{\text{पानी का आण्विकभार}}$

$$= \frac{997}{18} = 55.38 \text{ या } 55.4 \text{ मोल/लीटर}$$

नोट- *जल की सान्द्रता हमेशा स्थिर रहती है: 55.4 मोल/लीटर*

- जल बहुत ही दुर्बल विद्युत अपघट्य है यह बहुत कम सीमा तक आयनित हो $[H^+]$ व OH^- आयन्स देता है।

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

- द्रव्यअनुपातिक नियम का प्रयोग करने पर,

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$K[H_2O] = [H^+]\,[OH^-]$$

- हम जानते हैं कि 10^7 लीटर पानी या 55 करोड़ 40 लाख जल मोल में से केवल 1 मोल जल आयनित होता है। इसलिये अनआयनित जल अणु स्थिर रहते हैं। इसलिये K व $[H_2O]$ का गुणनफल भी स्थिर रहता है। इसलिये इसे एक नया स्थिरांक (K_w) दिया जाता है, इसे **जल का आयनिक गुणनफल** कहते हैं।
- **H^+ व OH^- आयन्स की सान्द्रता का किसी निश्चित ताप पर गुणनफल जल का आयनिक गुणनफल कहलाता है।**
- $K_w = K[H_2O]$ ...(1)
- $K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$ ...(2)

क्योंकि H^+ आयन्स $[H_3O^+]$ के रूप में रहते हैं।

- $[H^+]$ की सान्द्रता = $\frac{\text{प्रबल अम्ल का ग्राम में भार}}{\text{प्रबल अम्ल का आण्विकभार}} \times \frac{1}{\text{विलयन का आयतन (लीटर में)}} \times$ क्षारकता ...(3)
- $[OH^-]$ की सान्द्रता = $\frac{\text{प्रबल क्षार का ग्राम में भार}}{\text{क्षार का आण्विकभार}} \times \frac{1}{\text{विलयन का आयतन (लि.)}} \times$ अम्लता ...(4)
- $[H^+]$ की सान्द्रता = $\frac{K_w}{[OH^-]}$ ...(5)
- $[OH^-]$ की सान्द्रता = $\frac{K_w}{[H^+]}$ ...(6)
- H^+ आयन्स की संख्या = H^+ की सान्द्रता×आवोग्रादो संख्या ...(7)
- OH^- की संख्या = OH^- की सान्द्रता × आवाग्रादो संख्या ...(8)
- H_2O अणुओं की संख्या = H_2O की सान्द्रता × आवोग्रादो संख्या ...(9)

स्थिरांक मान

- 25° C पर K_W का मान 1.0×10^{-14} होता है।
  $K_w \propto$ ताप
- K_W का मान ताप के समानुपाती होता है।
- 25°C ताप के नीचे $K_W < 1.0 \times 10^{-14}$ एवं
- 25°C ताप के ऊपर $K_W > 1.0 \times 10^{-14}$

ताप (°C)	K_W का मान
0	0.11×10^{-14}
10	0.31×10^{-14}
25	1.0×10^{-14}
100	7.5×10^{-14}

- H_2O की सान्द्रता = 55.4 मोल/लीटर
- आवोगाद्रों संख्या = 6.023×10^{23}
- **शुद्ध जल/या आसवित जल में**

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$
$$= \sqrt{10^{-14}}$$
$$= 1.0 \times 10^{-7} \text{ ग्राम आयन्स/लि.}$$

∴ शुद्ध जल में $[H^+]$ या $[OH^-]$ की सान्द्रता हमेशा एक दूसरे के बराबर होती है एवं यह 1.0×10^{-7} ग्राम आयन्स/लीटर के बराबर होती है।

- यदि ताप बढ़ाया जाये तो H^+ व OH^- की सान्द्रता भी बढ़ती है।
- **अम्लीय माध्यम में-**

$[H^+]$ की सान्द्रता > (OH^-) की सान्द्रता

$$> \sqrt{K_w}$$
$$< \sqrt{10^{-14}}$$
$$< 1.0 \times 10^{-7} \text{ ग्राम आयन्स/लीटर}$$

- इस प्रकार अम्लीय माध्यम में H^+ की सान्द्रता हमेशा 1.0×10^{-7} ग्राम आयन्स/लि. से ज्यादा होती है। इस प्रकार $[H^+]$ का मान = 10^{-6} से 1 ग्राम आयन/लि. के मध्य होता है।
- **क्षारीय माध्यम में-**

$[H^+]$ की सान्द्रता < $[OH^-]$

$$< \sqrt{K_w}$$
$$< \sqrt{10^{-14}}$$
$$< 1.0 \times 10^{-7} \text{ ग्राम आयन्स/लीटर}$$

- इस प्रकार क्षारीय माध्यम में H^+ की सान्द्रता 10^{-7} ग्राम आयंस/लीटर से कम होगी।
  इस प्रकार $[H^+]$ का मान = 10^{-8} से 10^{-14} ग्राम आयन्स/लीटर

यदि $[H^+]$ की सान्द्रता ले तो हम निम्न सारणी बना सकते हैं-
$[H^+] = 10^{-0}, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}$ → विलयन अम्लीय है।
$[H^+] = 10^{-7}$ → विलयन उदासीन है
$[H^+] = 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}, 10^{-11}, 10^{-12}, 10^{-13}, 10^{-14}$ → विलयन क्षारीय है।
यदि $[OH^-]$ आयन की सान्द्रता ले तो निम्न सारणी बना सकते हैं-
$[OH^-] = 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}, 10^{-11}, 10^{-12}, 10^{-13}, 10^{-14}$ → विलयन अम्लीय है।
$[OH^-] = 10^{-7}$ → विलयन उदासीन है।
$[OH^-] = 10^{-0}, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}$ → विलयन क्षारीय है।

- उपर्युक्त सारणी को देखने के बाद हम कह सकते हैं कि विलयन चाहे अम्लीय हो, उदासीन हो अथवा क्षारीय हो इसमें दोनों प्रकार के आयन H^+ व OH^- हमेशा उपस्थित रहते हैं। उनकी सान्द्रता का गुणनफल भी हमेशा स्थिर होता है एवं 1.0×10^{-14} [25°C ताप पर] के बराबर होता है। **यदि एक की सान्द्रता बढ़ती है तो दूसरे की सान्द्रता घटती है और इस प्रकार गुणनफल हमेशा 25°C ताप पर 1×10^{-14} रहता है।**
- यदि $[H^+ = 10^{-2}M]$, तब $[OH^-] = 10^{-12}M$ व उनका गुणनफल $[H^+][OH^-] = 10^{-2} \times 10^{-12} = 10^{-14}$ विलयन अम्लीय है।
- यदि $[H^+ = 10^{-10}M]$, तब $[OH^-] = 10^{-4}$ M व उनका गुणनफल $[H^+][OH^+] = 10^{-10} \times 10^{-4} = 10^{-14}$ विलयन क्षारीय है।

7.16 pH मापक्रम (The pH Scale)

- विलयन की अम्लता एवं क्षारकता pH द्वारा व्यक्त की जाती है।
- pH की अवधारणा 1909 में **एस.पी.एल. सोरेंसन** ने दी थी।
- उसने H^+ आयनों की सान्द्रता को व्यक्त करने का आसान तरीका दिया। इसे हाइड्रोजन आयन अवयव या pH पैमाना या pH मान कहते हैं।
- किसी विलयन के pH का संख्यात्मक मान 10 पर उपस्थित घात के बराबर होता है।

उदाहरण के लिए,

यदि $[H^+]$ की सान्द्रता = 10^{-x} तब pH = x
इसलिए pH पैमाने पर एक विलयन की अम्लता एवं क्षारकता निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं-

$[H^+]$ =	10^0	10^{-1}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}
pH	0	1	4	6	8

$\therefore H^+ = 10^{-pH}$

दोनों तरफ log लेने पर- $\log [H^+] = -pH \log 10$

$$pH = \frac{-\log[H^+]}{\log 10}$$

$$pH = -\log [H^+] \; [\because \log 10 = 1]$$

- इस प्रकार किसी विलयन का pH उसमें उपस्थित $[H^+]$ आयनों की सान्द्रता का ऋणात्मक log होता है- $pH = -\log [H^+]$

$$= \frac{1}{\log[H^+]}$$

- इस प्रकार pH, H^+ आयनों के सान्द्रता के विपरीतानुपाती होता है।

$$pH = \frac{1}{\log[H^+]}$$

(a) $pOH = -\log[OH^-]$ $\quad [OH^-] = 10^{-pOH}$

$$pOH = \log\frac{1}{[OH^-]}$$

(b) $pK_a = -\log K_a$ $\quad K_a = 10^{-pKa}$

$$pK_a = \log\frac{1}{K_a}$$

(c) $pK_b = -\log K_b$ $\quad K_b = 10^{-pK_b}$

$$pK_b = \log\frac{1}{K_b}$$

(d) $pK_h = -\log K_h$ $\quad K_h = 10^{-pK_h}$

$$pK_h = \log\frac{1}{K_h}$$

(e) $pK_w = -\log K_w$ $\quad K_w = 10^{-pK_w}$

$$pK_w = \log\frac{1}{K_w}$$

K_a = *अम्ल का आयनन स्थिरांक*

K_b = *क्षार का आयनन स्थिरांक*

K_h = *लवण का जल अपघटन स्थिरांक*

K_w = *H_2O का आयनिक गुणनफल*

pH स्केल—[p=Potenze = सामर्थ्य], $H = H^+$ आयन

नोट- **1.** प्रबल अम्ल के लिए $[H^+] = N$

2. दुर्बल अम्ल के लिये $[H^+] = C\alpha$

3. दो अम्लों के मिश्रण के लिए—
N_1 सान्द्रता का V_1 mL अम्ल व N_2 सान्द्रता का V_2 ml अम्ल मिलाने पर मिश्रण में H^+ की सान्द्रता—

$$[H^+] = N = \frac{N_1V_1 + N_2V_2}{V_1 + V_2}$$

4. प्रबल क्षार के लिये $[OH^-] = N$

5. दुर्बल क्षार के लिये $[OH^-] = C\alpha$

6. दो क्षारों के मिश्रण हेतु

$$[OH^-] = \frac{N_1V_1 + N_2V_2}{V_1 + V_2}$$

7. अम्ल व क्षार के मिश्रण हेतु

$$N = \frac{N_1V_1 - N_2V_2}{V_1 + V_2} \text{ यदि } N_1V_1 > N_2V_2$$

नोट-जब $N_1V_1 = N_2V_2$ हो तब –(25°C)
$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$
$pH = pOH = 7$

- विलयन में pH व pOH का योग हमेशा स्थिर रहता है।
(a) $pH + pOH = 14$ (b) $pH + pOH = pK_w$
(c) $pH + pOH = -\log K_w$ (d) $pH + pOH = -\log 10^{-14}$
(e) $[H^+] [OH^-] = K_w$
(f) $-\log [H^+] - \log [OH^-] = -\log K_w$
(g) $pH + pOH = \log\frac{1}{K_w}$
- $K_w = 1 \times 10^{-14}$ at 25°C
- $K_w \propto$ temp.
- शुद्ध जल या उदासीन विलयन में,
(a) pH = pOH (b) $pH \text{ or } pOH = \frac{-\log K_w}{2}$
(c) $pH \text{ or } pOH = \frac{\log 1/K_w}{2}$ (d) $pH \text{ or } pOH = \frac{pK_w}{2}$
(e) $pH \text{ or } pOH = 7$
- अम्लीय विलयन में-
(a) pH < pOH (b) $pH < \frac{pK_w}{2}$
(c) $pH < 7$ (d) $pOH > \frac{pK_w}{2}$
(e) pOH > 7 (f) pH परिसर → 0 से 6.9999
(g) pOH परिसर → 7.0001 to 14.0
(h) उपर्युक्त बिन्दु निम्न विलयनों के लिए उपयोगी है।
(1) HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ विलयन
(2) HCOOH, CH_3COOH, HCN, H_2CO_3, H_2S विलयन
(3) NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$ विलयन
- क्षारीय विलयन में-
(a) pH > pOH (b) $pH > \frac{pK_w}{2}$ (c) pH > 7
(d) $pOH < \frac{pK_w}{2}$ (e) pOH < 7
(f) pH परिसर → 7.0001 से 14.0
(g) pOH परिसर → 0 से 6.999
(h) उपर्युक्त बिन्दु निम्न विलयनों के लिए उपयोगी है।
(1) NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ विलयन

(2) NH_4OH, $Zn(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ विलयन

(3) CH_3COONa, HCOOK, $KHCO_3$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3

K_2CO_3 विलयन

- अम्ल सामर्थ्य $\propto \frac{1}{pH}$

  $\propto pOH$
- प्रबलतम अम्ल का pH शून्य होता है।
- क्षार सामर्थ्य $\propto \frac{1}{pOH}$
- प्रबलतम क्षार का pH = 14 होता है।

प्र.15. प्रबल क्षारीय विलयन में

(1) pH = 14 **(2) pOH = 0**

(3) pH = pOH **(4) 1 and 2**

हल– (4)

प्र.16. प्रबल अम्लीय विलयन में

(1) pH = 0 **(2) pOH = 4.5**

(3) pOH = 14 **(4) 1 and 3 both**

हल– (4)

- *आजकल चार पट्टी वाला pH पेपर उपलब्ध है एक ही पर भिन्न-भिन्न पट्टियाँ भिन्न-भिन्न रंग देती है। pH पेपर द्वारा 1-14 तक के pH मान लगभग 0.5 की यथार्थता तक ज्ञात किया जा सकता है।*
- *उच्च यथार्थता के लिये pH मीटर का उपयोग किया जाता है। यह एक ऐसा यंत्र है जो परीक्षण विलयन के विद्युत विभव पर आधारित pH का मापन 0.001 यथार्थता तक ज्ञात करते हैं।*
- *आजकल बाजार में कलम के बराबर आकार वाले pH मीटर उपलब्ध है।*

क्र. सं.	द्रव के नाम	pH
1.	NaOH का संतृप्त विलयन	~15
2.	1 M NaOH विलयन	14
3.	0.1 M NaOH विलयन	13
4.	अमोनिया विलयन	11.5
5.	चूने का पानी	10.5
6.	Milk of Magnesia ($Mg(OH)_2$)	10
7.	अण्डे का सफेद भाग/समुद्री जल	7.8
8.	मानव रुधिर	7.4
9.	शुद्ध जल	7
10	दूध	6.8
11.	लार	6.4
12.	Urine	4.8–7.4
13.	Juice of orange	3.5
14.	Juice of grapes	3.2
15.	नींबू पानी	3.0
16.	सिरका	2.2
17.	जठर रस	0
18.	1 M HC*l*	0
19.	सान्द्र HC*l*	1

विभिन्न विलयनों के लिए pH ज्ञात करना

1. प्रबल अम्लों के विलयनों का pH ज्ञात करना

- HCl, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4, H Br. HI प्रबल अम्ल
- उपर्युक्त अम्लों की हमें सिर्फ सान्द्रता देगा N या M में। जिसकी सहायता से हम pH ज्ञात करेंगे।

  $[H^+]$ = प्रबल अम्ल की सान्द्रता (N)

  $[H^+]$ = प्रबल अम्ल की सान्द्रता (M) × क्षारकता

प्र.17. 10^{-2} NHCl; 10^{-4} MH_2SO_4; 10^{-3} MHNO_3 विलयनों के pH ज्ञात कीजिए

हल–

10^{-2} NHCl	10^{-4} MH_2SO_4	10^{-3} MHNO_3
$H^+ = 10^{-2}$	$H^+ = 10^{-4} \times 2$	$H^+ = 10^{-3} \times 1$
pH = 2	pH = 4 – .3010 = 3.6990	pH = 3

2. प्रबल क्षारों के विलयनों का pH ज्ञात करना

- NaOH, KOH, RbOH, CsOH व $Ba(OH)_2$ प्रबल क्षार है
- इन प्रबल क्षारों के लिये हमें सान्द्रता देगा N या M में

  $[OH^-]$ = प्रबल क्षार की सान्द्रता (N)

  $[OH^-]$ = प्रबल क्षार की सान्द्रता (M) × अम्लता

  $[OH^-]$ की सान्द्रता से पहले हम pOH का मान ज्ञात करेंगे इसके पश्चात् हम pH

  $$pH = 14 - pOH$$

3. दुर्बल अम्लों के विलयनों का pH ज्ञात करना

- CH_3COOH, HCOOH, HCN, H_2S, H_2CO_3, H_3PO_4 दुर्बल अम्ल है
- इन अम्लों के लिए हम सान्द्रता N/M में देगा व इनके आयनन स्थिरांक Ka का मान देगा

$$pH = \frac{1}{2}pKa - \frac{1}{2}\log C$$

C = N

(C = M × क्षारकता)

4. दुर्बल क्षारों के विलयनों का pH ज्ञात करना

- LiOH, $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, NH_4OH दुर्बल क्षार है
- इन क्षारों के लिए हम सान्द्रता N/M में देगा एवं इनके आयनन स्थिरांक Kb का मान देगा

$$pOH = \frac{1}{2}pKb - \frac{1}{2}\log C$$
$$pH = 14 - pOH$$

5. लवण जो प्रबल अम्ल व दुर्बल क्षार से बना हो, विलयनों के pH मान ज्ञात करना

- NH_4Cl, $ZnCl_2$ NH_4NO_3, NH_4SO_4
- इन विलयनों में C देगा Kb का मान देगा

$pH = \frac{1}{2}pKw - \frac{1}{2}\log C - \frac{1}{2}pKb$

6. लवण जो प्रबल क्षार व दुर्बल अम्ल से बने हो विलयनों का pH ज्ञात करना

- CH_3COONa, NaCN, $K \propto N$
- इन लवणों के विलयनों की सान्द्रता देगा व Ka का मान देगा

$pH = \frac{1}{2}pKw + \frac{1}{2}pKa + \frac{1}{2}\log C$

निम्न उदाहरणों में pH ज्ञात करने के लिये उपर्युक्त सूत्र का प्रयोग करेंगे– $CH_3COONa. Na_2CO_3.Na_2S.K_2CO_3$

7.17 लवणों का जल अपघट्न एवं इनके विलयनों का pH (Hydrolysis of Salts & the pH of their Solutions)

- जब कोई लवण जल से क्रिया कर विलयन में $[H^+]$ की सान्द्रता में परिवर्तन करता है जिससे विलयन अम्लीय या क्षारीय हो जाता है, उसे **लवण जल अपघटन** कहते हैं।
- लवण + $H_2O \rightleftharpoons$ अम्ल + क्षार
- अम्ल व क्षार की प्रकृति के आधार पर लवणों को चार भागों में बाँट सकते हैं–
  (a) प्रबल अम्ल व प्रबल क्षार का लवण
  (b) प्रबल अम्ल व दुर्बल क्षार का लवण
  (c) दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षार का लवण
  (d) दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार का लवण

प्रबल अम्ल	प्रबल क्षार
HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, HBr, HI	NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ba(OH)_2$
दुर्बल अम्ल	**दुर्बल क्षार**
HCN, HCOOH, H_2S, H_2CO_3, HClO, CH_3COOH, $HClO_2$, $HClO_3$, C_6H_5COOH, H_3PO_4, $(COOH)_2$	NH_4OH, $Zn(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Be(OH)_2$, LiOH, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$

a. प्रबल अम्ल व प्रबल क्षार के लवण

- NaCl, $NaNO_3$, $NaClO_4$, Na_2SO_4, NaBr, NaI, KCl, KNO_3, $KClO_4$, K_2SO_4, KBr, KI, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(ClO_4)_2$, $BaSO_4$ इत्यादि इस वर्ग के प्रतिनिधि लवण है।
- ये लवण H_2O से क्रिया कर प्रबल अम्ल व प्रबल क्षार बनाते हैं।

$NaCl + H_2O \rightleftharpoons NaOH + HCl$
(लवण) प्रबल क्षार प्रबल अम्ल

नोट–*सभी प्रकार के लवण, सभी प्रबल अम्ल एवं सभी प्रबल क्षार लगभग 100% आयनीकृत होते हैं इसलिये इन्हें रासायनिक समीकरण में आयनिक रूप में लिखते हैं।*

$Na^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + OH^- + Cl^- + H^+$

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

- इन लवणों का जल अपघटन नहीं होता $[H^+]$.की सान्द्रता में परिवर्तन ना होने के कारण) इसलिये इन लवणों के लिए जल अपघटन की मात्रा (h) व जल अपघटन स्थिरांक (K_h) की गणना नहीं कर सकते।
- इन लवणों का जलीय विलयन उदासीन होता है।

$[H^+] = [OH^-]$ समान होने के कारण

b. प्रबल अम्ल व दुर्बल क्षार के लवण

- NH_4Cl, NH_4NO_3, NH_4ClO_4, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Br, NH_4I, $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(ClO_4)_2$ $ZnSO_4$, $ZnBr_2$, ZnI_2, $BeCl_2$, $Be(NO_3)_2$, $Be(ClO_4)_2$, $BeSO_4$, $BeBr_2$, BeI_2, $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $AlBr_3$, AlI_3 इस वर्ग के प्रतिनिधि लवण है।
- ये लवण जल से क्रिया कर प्रबल अम्ल व दुर्बल क्षार बनाते हैं।

$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$
लवण दुर्बल क्षार प्रबल अम्ल

NH_4Cl (लवण) एवं HCl (प्रबल अम्ल) होने के कारण ये 100% आयनीकृत होते हैं अतः इन्हें आयनीकृत अवस्था में लिखते हैं।

$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ + Cl^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$

$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$

- इन लवणों का जल अपघटन होता है [क्योंकि दुर्बल अम्ल बनने के कारण]।
- इन लवणों का जल अपघटन **धनायन जल अपघटन** भी कहलाता है।
- इन लवणों का विलयन अम्लीय होता है क्योंकि **लवण का धनायन भाग जल से अभिक्रिया करता है**।
- इन लवणों के लिए जल अपघटन की मात्रा [h] एवं जल अपघटन स्थिरांक $[K_h]$ की गणना की जा सकती है।
- $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$

1	0	0
1–h	h	h
C[1–h]	Ch	Ch

उपर्युक्त लवण के जल अपघटन में h लवण की जल अपघटन की मात्रा C सान्द्रता एवं K_h जल अपघटन स्थिरांक है।

$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} \quad ...(1)$$

यदि h < < 1
तब 1 – h = 1

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{[C]} \text{ or } \frac{[NH_4OH]^2}{C} \quad ...(2)$$

$$K_h = \frac{h^2C}{(1-h)} \quad ...(3)$$

$$h = \sqrt{\frac{Kh}{C}} \quad ...(4)$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad ...(5)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} \quad \text{or} \quad h = \sqrt{\frac{Kw}{K_b C}} \quad ...(6)$$

$$h \propto \sqrt{\frac{1}{C}} \quad ...(7)$$

- इस प्रकार जल अपघटन की मात्रा सान्द्रता के वर्गमूल के विपरीत समानुपाती होती है।

$$h \propto \sqrt{V} \quad ...(8)$$

$$\frac{h_1}{h_2} = \sqrt{\frac{C_2}{C_1}} \quad ...(9)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b C}}$$

$$\because \quad K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

यदि लवण की सान्द्रता C स्थिर हो, तो

$$h \propto \sqrt{\frac{1}{K_b}} \quad ...(10)$$

$$\frac{h_1}{h_2} = \sqrt{\frac{K_{b_2}}{K_{b_1}}} \quad ...(11)$$

$$h = \frac{\%\ hydrolysis}{100} \quad ...(12)$$

चूँकि उपर्युक्त लवण का विलयन अम्लीय है। अत: सर्वप्रथम $[H^+]$ की सान्द्रता ज्ञात करेंगे।

$$[H^+] = h \times C \quad ...(13)$$

$$[H^+] = \sqrt{K_h \times C} \quad ...(14)$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times C} \quad ...(15)$$

$$[H^+] \propto \sqrt{C} \quad ...(16)$$

$$[H^+] \propto \sqrt{\frac{1}{V}} \quad ...(17)$$

$$[H^+] \propto \sqrt{\frac{1}{K_b}} \quad ...(18)$$

- इस प्रकार $[H^+]$ की सान्द्रता लवण की सान्द्रता के वर्ग मूल के समानुपाती होती है। C बढ़ता है, तो $[H^+]$ की सान्द्रता भी बढ़ती है।
- $[H^+]$ की सान्द्रता तनुता के वर्गमूल के विपरीत समानुपाती होती है, अत: यदि तनुता बढ़ाये तो $[H^+]$ की सान्द्रता घटेगी।
- $[H^+]$ आयनों की सान्द्रता दुर्बल क्षार के आयनन स्थिरांक के वर्गमूल के विपरीत समानुपाती होती है यदि किसी लवण विशेष के K_b का मान किसी अन्य लवण से अधिक है तो H^+ की सान्द्रता दूसरे लवण की अपेक्षा कम होगी।
- इन लवणों का जलीय विलयन अम्लीय होता है अत: सर्वप्रथम हम $[H^+]$ की सान्द्रता ज्ञात करते है।

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w . C}{K_b}}$$

- उपर्युक्त समीकरण का ऋणात्मक लघुगुणक लेने पर

$$-\log H^+ = -\frac{1}{2}\log Kw - \frac{1}{2}\log C + \frac{1}{2}\log Kb$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}pKw - \frac{1}{2}\log C - \frac{1}{2}pKb}$$

- अत: उपर्युक्त लवणों के जलीय विलयनों का pH ज्ञात करने के लिये हमें दुर्बल क्षार के आयनन स्थिरांक का मान K_b व सान्द्रता (C) दी होनी चाहिए हम जानते है कि pKw का मान स्थिर व 14 होता है।
- इन विलयनों का pH मान 7 से कम होता है क्योंकि विलयन अम्लीय है।

c. प्रबल क्षार व दुर्बल अम्ल का लवण

- CH_3COONa, CH_3COOK, CH_3COORb, CH_3COOCs, $(CH_3COO)_2$ Ba, HCOONa, HCOOK, HCOORb, HCOOCs, $(HCOO)_2$ Ba, NaCN, KCN, RbCN, CsCN, $Ba(CN)_2$, Na_2S, K_2S, Rb_2S, Cs_2S, BaS, Na_2CO_3, K_2CO_3, $Rb_2(CO_3)$, $Cs_2(CO_3)$, $BaCO_3$, Na_3PO_4, K_3PO_4, Rb_3PO_4, Cs_3PO_4, $Ba_3(PO_4)_2$ इस वर्ग के प्रतिनिधि लवण है।
- ये लवण जल से क्रिया कर प्रबल क्षार एवं दुर्बल अम्ल बनाते हैं।

$$\underset{\text{लवण}}{NaCN} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{प्रबल क्षार}}{NaOH} + \underset{\text{दुर्बल अम्ल}}{HCN}$$

NaCN (लवण) एवं NaOH (प्रबल क्षार) होने के कारण ये 100% आयनीकृत होते हैं अत: इन्हें आयनीकृत अवस्था में लिखते हैं।

$$Na^+ + CN^- + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + OH^- + HCN$$

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

- इन लवणों का दुर्बल अम्ल निर्माण, जल अपघटन का कारण होता है।
- उपर्युक्त लवण जल अपघटन **ऋणायन जल अपघटन** भी कहलाता है।
- उपर्युक्त लवण का विलयन क्षारीय होता है क्योंकि लवण का ऋणायन भाग जल से क्रिया करता है। $[H^+] < [OH^-]$
- इन लवणों के लिए जलअपघटन की मात्रा [h] एवं जलअपघटन स्थिरांक $[K_h]$ की गणना की जा सकती है।

$CN^- + H_2O$	$\rightleftharpoons$	HCN	$+ OH^-$
1		0	0
1 – h		h	h
C[1–h]		Ch	Ch

उपर्युक्त लवण के जल अपघटन में h जल अपघटन की मात्रा, C लवण की सान्द्रता एवं K_h जल अपघटन स्थिरांक है।

द्रव्यनुपाती नियम का उपयोग करने पर,

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} \quad ...(1)$$

यदि $h << 1$
तब $1 - h = 1$

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]} \text{ or } \frac{[HCN]^2}{[CN^-]} \quad ...(2)$$

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{C} \text{ or } \frac{[HCN]^2}{C}$$

$$K_h = \frac{h^2C}{1-h} \quad ...(3)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} \quad ...(4)$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad ...(5)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} \text{ or } h = \sqrt{\frac{Kw}{K_a.C}} \quad ...(6)$$

$$h \propto \sqrt{\frac{1}{C}} \quad ...(7)$$

- इस प्रकार जल अपघटन की मात्रा सान्द्रता के वर्गमूल के विपरीत समानुपाती होती है।

$$h \propto \sqrt{V} \quad ...(8)$$

$$\frac{h_1}{h_2} = \sqrt{\frac{C_2}{C_1}} \quad ...(9)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a C}}$$

यदि लवण की सान्द्रता C स्थिर हो, तो

$$h \propto \sqrt{\frac{1}{K_a}} \quad ...(10)$$

$$\frac{h_1}{h_2} = \sqrt{\frac{K_{a_2}}{K_{a_1}}} \quad ...(11)$$

$$h = \frac{\%\ hydrolysis}{100} \quad ...(12)$$

- चूँकि लवण का विलयन क्षारीय है अत: हम पहले $[OH^-]$ की सान्द्रता ज्ञात करेंगे।

$$[OH^-] = h \times C \quad ....(13)$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_h \times C} \quad ....(14)$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times C} \quad .....(15)$$

$$[OH^-] \propto \sqrt{C} \quad ....(16)$$

- इस प्रकार के विलयनों में $[OH^-]$ की सान्द्रता, सान्द्रता के वर्गमूल के समानुपाती होती है। यदि C बढ़ता है तो OH^- की सान्द्रता भी बढ़ती है।

$$[OH^-] \propto \frac{1}{\sqrt{V}} \quad ....(17)$$

- इस प्रकार के विलयनों में $[OH^-]$ की सान्द्रता तनुता के वर्गमूल के विपरीत समानुपाती होती है। अत: जब तनुता बढ़ती है तो OH^- की सान्द्रता घटती है।

$$[OH^-] \propto \frac{1}{\sqrt{K_a}} \quad ....(18)$$

- इस प्रकार $[OH^-]$ की सान्द्रता दुर्बल अम्ल के आयनन स्थिरांक के वर्गमूल के विपरीत समानुपाती होती है।
- यदि किसी विशेष लवण के K_a का मान दूसरे लवण की अपेक्षा अधिक हो तो $[OH^-]$ की सान्द्रता दूसरे की अपेक्षा कम होगी।
- इन लवणों का जलीय विलयन क्षारीय होता है। अत: इन लवणों में हम सर्वप्रथम OH^- की सान्द्रता ज्ञात करेंगे।

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w.C}{K_a}}$$

$$[H^+] = \frac{Kw}{(OH^-)} = \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w.C}{K_a}}}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_w \times K_w \times K_a}{K_w \times C}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w.K_a}{C}}$$

उपर्युक्त सूत्र का ऋणात्मक लघुगुणक लेने पर

$$-\log H^+ = -\frac{1}{2}\log Kw - \frac{1}{2}\log Ka + \frac{1}{2}\log C$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}pKw + \frac{1}{2}pKa + \frac{1}{2}\log C}$$

∴ अत: हम उपर्युक्त लवणों के विलयनों के pH ज्ञात कर सकते है।

d. दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार से बने लवण

- CH_3COONH_4, $HCOONH_4$, NH_4CN, $(NH_4)_2CO_3$ इत्यादि दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार से बने लवण है।
- ये लवण जल अपघटन पर दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार बनाते हैं।
- यह **धनायन-ऋणायन जल अपघटन** भी कहलाता है।
- इन लवणों के लिए जल अपघटन की मात्रा (h) एवं जल अपघटन स्थिरांक (K_h) की गणना की जा सकती है।
- इन लवणों का विलयन दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार के आयनन स्थिरांक पर निर्भर करता है।

  यदि $K_a = K_b$ विलयन उदासीन होगा।
  यदि $K_a > K_b$ विलयन अम्लीय होगा।
  यदि $K_a < K_b$ विलयन क्षारीय होगा।

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$$

CH_3COO^-	$+ NH_4^+$	$+ H_2O \rightleftharpoons$	CH_3COOH	$+ NH_4OH$
1	1		0	0
1–h	1–h		h	h
(1–h)C	(1–h)C		h.C	h.C

$$K_h = \frac{[CH_3CCOH][NH_4OH]}{[CH_3COO^-][NH_4^+]} \quad ...(1)$$

$$K_h = \frac{h^2}{(1-h)^2}$$ यदि h बहुत कम है, तो 1 – h = 1 ...(2)

$$h = \sqrt{K_h}$$

$$h = \frac{\%\ hydrolysis}{100} \quad ...(3)$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a.K_b} \quad ...(5)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a.K_b}} \quad ...(6)$$

$$pH = \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}pK_b \quad ....(7)$$

- (a) यदि $pK_a = pK_b$, विलयन का pH = 7 होगा। विलयन उदासीन होगा।
  (b) यदि $pK_a < pK_b$, pH < 7, विलयन अम्लीय होगा।
  (c) यदि $pK_a > pK_b$, pH > 7 विलयन क्षारीय होगा।
- जल अपघटन की मात्रा केवल ताप पर निर्भर करती है तनुता व सान्द्रता पर नहीं।

अभ्यास 7.3

प्र.1. NaCl का जल अपघटन नहीं होता।

प्र.2. CH_3COOH व HCN के लिए K_a क्रमशः 1.8×10^{-5} व 7.2×10^{-10} है, तो KCN के h_1 व CH_3COOK के h_2 में क्या सम्बन्ध होगा–
(1) $h_1 = h_2$ (2) $h_2 < h_2$ (3) $h_1 > h_2$ (4) कोई नहीं

प्र.3. पूर्ण आयनित $HCOONH_4$ के 1.0 M जलीय विलयन का pH ज्ञात करो। pK_a [HCOOH] = 3.8 व pK_b [NH_3] = 4.8

प्र.4. 1.0 M NaOCN के विलयन में [OH^-] की गणना कीजिए। यदि K_a [HOCN] = 3.3×10^{-4}

प्र.5. निम्न पाँच दुर्बल अम्लों से बने किस लवण का जल अपघटन सर्वाधिक होगा–
(a) HA : $K_a = 10^{-8}$ (b) HB : $K_a = 2 \times 10^{-6}$
(c) HC : $K_a = 3 \times 10^{-8}$ (d) HD : $K_a = 4 \times 10^{-10}$
(e) HE : $K_a = 1 \times 10^{-7}$

प्र.6. 0.01 N CH_3COONa विलयन में OH^- की सान्द्रता ज्ञात करो। यदि $K_a = 1.9 \times 10^{-5}$

प्र.7. 0.2 M CH_3COONa विलयन को 25°C पर कितना तनु किया जाये कि जल अपघटन की मात्रा दुगुनी हो जाये।

प्र.8. KCN के 0.1M विलयन का 3.7% जल अपघटन होता है। उसका जल अपघटनांक ज्ञात करो।

प्र.9. HOCl अम्ल का आयनीकरण स्थिरांक K_a का मान 3.8×10^{-8} है। 0.01M NaOCl विलयन की जल अपघटन प्रतिशतता तथा उसका जल अपघटनांक स्थिरांक ज्ञात करो।

प्र.10. 0.1M सोड़ियम ऐसीटेट विलयन की H^+ सान्द्रता 1.31×10^{-9} ग्राम आयन/लीटर है। इस लवण की जल अपघटन मात्रा ज्ञात कीजिये, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$

प्र.11. 25°C ताप पर CH_3COONa के 0.01M विलयन की pH ज्ञात कीजिये, CH_3COOH के K_a का मान 1.75×10^{-5} जल के $K_w = 10^{-14}$

उत्तर 7.3

1. प्रबल अम्ल व प्रबल क्षार बनने के कारण हैं।
2. (3) $h_1 > h_2$
   हम जानते हैं कि,
   $$K_h = \frac{K_w}{K_a}, h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a.C}}$$
   $$h \propto \sqrt{\frac{1}{K_a}}$$
   यदि K_a का मान अधिक होगा तो h का मान कम होगा। HCN के K_a का मान CH_3COOH से कम है इसलिये KCN के जलअपघटन (h_1) की मात्रा CH_3COOK (h_2) से अधिक होगी।
   $h_1 > h_2$ क्योंकि K_a (HCN) < K_a (CH_3COOH)
3. $HCOONH_4$ एक दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार का लवण है। इसलिये,
   $$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}pK_b$$
   $$= 7 + \frac{1}{2} \times 3.8 - \frac{1}{2} \times 4.8$$
   $$= 7 + 1.9 - 2.4$$
   $$= 6.5$$
4. $$OCN^- + H_2O \rightleftharpoons HOCN + OH^-$$
   $$[OH^-] = h \times C$$
   $$= \sqrt{K_h.C}$$
   $$= \sqrt{\frac{K_w.C}{K_a}}$$
   $$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 1}{3.3 \times 10^{-4}}} = \sqrt{3 \times 10^{-11}}$$
   $= 5.5 \times 10^{-6}$ मोल **उत्तर**
5. $$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$
   $$h \propto \sqrt{\frac{K_w}{K_a}}$$

∴ किसी लवण की जल अपघटन की मात्रा दुर्बल अम्ल आयनन स्थिरांक के विपरीत समानुपाती होती है।

∴ K_a के निम्न मान वाले प्रबल क्षार वाले लवण का जल अपघटन अधिकतम होता है।

∴ दुर्बल अम्ल के लवण (HD) का जल अपघटन अधिकतम होगा।
(d) HD उत्तर

6. $[OH^-] = \sqrt{K_h.C}$

$$= \sqrt{\frac{K_w}{K_a}.C}$$

$$= \sqrt{\frac{1.0\times10^{-14}\times0.01}{1.9\times10^{-5}}}$$

$= 2.29 \times 10^{-6}$ M

उत्तर

7. माना प्रारम्भ में जल अपघटन की मात्रा h

$K_h = h^2C = 0.2\ h^2$ ....(1)

सान्द्रता C_1 पर माना जल अपघटन की मात्रा 2h

$K_h = C_1\ (2h)^2$ ....(2)

दोनों समीकरण को भाग देने पर,

$$1 = \frac{0.2h^2}{C_1[2h]^2}$$

$$1 = \frac{0.2\times h^2}{4C_1.h^2}$$

$$1 = \frac{0.2}{4C_1}$$

$$C_1 = \frac{0.2}{4} = \frac{1}{20} = 0.05M$$ उत्तर

निम्न धारणा लागू करने पर,

$M_1V_1 = M_2V_2$

$0.2 \times V_1 = 0.05 \times V_2$

$$V_2 = \frac{0.2\times V_1}{0.05} = 4V_1$$

∴ विलयन की तनुता को चार गुना बढ़ाना होगा।

नोट: उपरोक्त प्रश्न को निम्न द्वारा भी समझा सकते हैं-

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$$

$$h \propto \sqrt{\frac{1}{C}}$$

$h \propto \sqrt{V}$ .... प्रमुख सम्बन्ध

∴ जल अपघटन की मात्रा तनुता के वर्गमूल के समानुपाती होती है। यदि तनुता को चार गुना, नौ गुना, 16 गुना व 25 गुना बढ़ाया जाये तो जल अपघटन की मात्रा क्रमशः दो गुना, तीन गुना, चार गुना व पाँच गुना बढ़ जाती है।

8. सूत्र $K_h = \dfrac{h^2C}{1-h}$

दिया हुआ है- $h = \dfrac{3.7}{100}, C = 0.1$

$$K_h = \frac{0.037\times0.037\times0.1}{0.963} = 1.42\times10^{-5}$$

9. ज्ञात करना है- $h \times 100, K_h = ?$

दिया हुआ है- $K_a = 3.8 \times 10^{-8}; C = 0.01$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3.8\times10^{-8}} = 3.12\times10^{-7}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{3.12\times10^{-7}}{0.01}} = 5.59\times10^{-3}$$

% जल अपघटनांक $= h \times 100$
$= 5.59 \times 10^{-3} \times 100$
$= 5.59 \times 10^{-1} = 0.559\%$

10. विलयन क्षारीय है, अतः हमें OH^- की सान्द्रता की आवश्यकता होगी।

अतः $[OH^-] = \dfrac{K_w}{[H^+]}$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{h.C}$$

(हम जानते हैं कि $[OH^-] = hC$ होता है)

$$h = \frac{K_w}{[H^+]C} = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.31\times10^{-9}\times0.1} = 7.59\times10^{-3}$$

11. सूत्र $pH = \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C$

$pK_w = -\log K_w$ $\qquad$ $pK_a = -\log K_a$

$= \log10^{-14}$ $\qquad$ $=$

$-\log 1.75\times10^{-5}$

$= 14$ $\qquad$ $= 4.76$

$$pH = \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C$$

$$= \frac{1}{2}\times14 + \frac{1}{2}\times4.76 + \frac{1}{2}\log10^{-2}$$

$= 7 + 2.38 - 1 = 8.38$

7.18 बफर विलयन/ उभय प्रतिरोधी विलयन (Buffer Solutions)

- विलयन जिनकी pH का मान निश्चित होता है एवं प्रबल अम्ल या प्रबल क्षार की कुछ मात्रा डालने पर भी pH न बदले, तो ऐसे विलयन **बफर विलयन** एवं यह **क्रिया बफर क्रिया** कहलाती है।
- इस विलयन को वायु में खुला रखने पर भी pH नहीं बदलता।
- इन विलयनों की pH पर तनुता का कोई प्रभाव नहीं होता।
- इन्हें लम्बे समय तक रखने पर भी pH नहीं बदलता।

- बफर विलयन तीन प्रकार के होते हैं-
  (a) अम्लीय बफर विलयन (मिश्रित बफर विलयन)
  (b) क्षारीय बफर विलयन (मिश्रित बफर विलियन)
  (c) सामान्य बफर विलयन (सरल बफर विलयन)

(a) अम्लीय बफर विलयन

- दुर्बल अम्ल + दुर्बल अम्ल का प्रबल क्षार के साथ लवण

$CH_3COOH + CH_3COONa$, $CH_3COOH + CH_3COOK$
$HCOOH + (HCOO)_2Ba$ $HCN + KCN$
$H_2CO_3 + Na_2CO_3$ $C_6H_5COOH + C_6H_5COOK$
थैलिक अम्ल + पौटेशियम हाइड्रोजन थैलेट
कार्बोनिक अम्ल + $NaHCO_3$ रक्त में
बोरिक अम्ल + बौरेक्स (सोडियम टेट्राबोरेट)
गैस्ट्रिक रस भी एक प्रकार का ्फर है।

- **दुर्बल अम्ल + प्रबल क्षार**

शर्त-दुर्बल अम्ल का N_1V_1 > प्रबल क्षार का N_2V_2
$CH_3COOH + NaOH$
$N_1V_1 > N_2V_2$

जैसे 100 ml $\frac{N}{10}$ CH_3COOH + 60 ml $\frac{N}{20}$ NaOH
यह एक अम्लीय बफर है।

CH_3COOH +	$NaOH$	$\rightleftharpoons$ CH_3COONa +	H_2O
N_1V_1	N_2V_2	0	0
$\frac{1}{10}\times100$	$\frac{1}{20}\times60$	0	0
10	3	0	0
10–3	3–3	3	3
7	0	3	3

अंत में CH_3COOH की सान्द्रता 7 एवं CH_3COONa की 3 है और प्रबल क्षार समाप्त हो जाता है।

- **लवण + प्रबल अम्ल का मिश्रण** भी अम्लीय बफर विलयन होता है।
शर्त - लवण का N_1V_1 > प्रबल अम्ल का N_2V_2
$CH_3COONa + HCl$
$N_1V_1 > N_2V_2$
इसलिये यह एक अम्लीय बफर विलयन है।

- इन विलयनों की pH 7 से कम होती है।

- $pH = pK_a + \log\frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]}$

$pH = pK_a - \log\frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]}$

(हैंडरसन समीकरण)

- $pH = pK_a + \log\frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]}$

(i) [लवण] = [अम्ल]
$pH = pK_a$
$pOH = 14 - pK_a$
इस अवस्था में विलयन **अधिकतम बफर क्रिया** दर्शाते हैं।

(ii) [लवण] > [अम्ल]
$pH > pK_a$

(iii) [अम्ल] > [लवण]
$pH < pK_a$

उपर्युक्त (ii) व (iii) में विलयन बफर क्रिया दर्शाता है किन्तु बिन्दु (i) की अपेक्षा कम होता है।

- लवण की सान्द्रता बढ़ाने पर अम्लीय बफर विलयन की pH बढ़ती है।
$pH \propto$ [लवण]

उदा.1 एक अम्लीय बफर विलयन का pH 4.5 है। यदि लवण की सान्द्रता तीन गुना कर दें तो pH होगा-

हल- $pH = pK_a + \log\frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]}$
नया pH = old pH + log 3
नया pH = 4.5 + 0.4771 = 4.9771

नोट- यदि लवण की सान्द्रता 2, 3, 4, 5........ गुना बढ़ाये तो नया pH होगा-
नया pH = पुराना pH + log 2 (लवण की दुगुनी सान्द्रता)
= पुराना pH + log 3 (लवण की तीन गुनी सान्द्रता)
= पुराना pH + log 4 (लवण की चौगुनी सान्द्रता)
= पुराना pH + log 5 (लवण की पाँच गुनी सान्द्रता)

- अम्ल की सान्द्रता बढ़ाने पर अम्लीय बफर विलयन की pH घटती है।

$$pH \propto \frac{1}{\text{अम्ल}}$$

नया pH = पुराना pH – log 2 (अम्ल की दुगुनी सान्द्रता)
= पुराना pH – log 3 (अम्ल की तीन गुनी सान्द्रता)
= पुराना pH – log 4 (अम्ल की चौगुनी सान्द्रता)

उदा. 2 एक अम्लीय बफर विलयन का pH = 4.6 है। दुर्बल अम्ल की सान्द्रता 10 गुना बढ़ाने पर pOH होगा-

हल- pH = पुराना pH – log 10
pOH = पुराना pOH + log 10
नया pH = पुराना pH – log 10
= 4.6 – 1 = 3.6
नया pOH = 14 – 3.6 = **10.4**

- अम्लीय बफर विलयन की pH परिसर है: $pK_a \pm 1$
$pH = pK_a \pm 1$
pOH परिसर = $(14 - pK_a) \pm 1$

- बफर क्षमता =

$$\frac{\text{1 लिटर बफर विलयन में अम्ल या क्षार के डाले गये मोलों की संख्या}}{\text{pH में परिवर्तन}}$$

प्रबल अम्ल या क्षार के ग्राम तुल्यांकों की संख्या जो कि 1 लीटर विलयन की pH को बढ़ा या घटा देते हैं, बफर क्षमता कहलाती है।

उदा.3 250ml. बफर विलयन में 0.002 मोल HCl डालने पर इसकी pH 0.02 मात्रक घट जाती है, विलयन की बफर क्षमता ज्ञात करो।

हल- 250 C. C. बफर विलयन में 0.002 मोल HCl मिलाते हैं।

$$1 \text{———————} = \frac{0.002}{250}$$

$$1000 \text{———————} = \frac{0.002}{250} \times 1000 = 0.008 \text{ मोल}$$

$$\text{बफर क्षमता} = \frac{\text{प्रबल अम्ल के मोल}}{pH \text{ में परिवर्तन}} = \frac{0.008}{0.020} = 0.4$$

- (लवण व अम्ल) में अनुपात ऐसा होना चाहिए कि अम्लीय बफर विलयन की pH परिसर $pK_a \pm 1$ हो अन्यथा यह बफर विलयन की तरह कार्य नहीं करता।

  (i) यदि $pH = pK_a$, तब $\frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]} = 1$

  (ii) यदि $pH > pK_a$, तब $\frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]} > 1$

  (iii) यदि $pH < pK_a$, तब $\frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]} < 1$

  अत: अम्ल व लवण की सान्द्रताओं का अनुपात 1 : 10 या 10:1 या इनके मध्य होना चाहिये।
- अम्लीय बफर विलयन को लम्बे समय तक रखने पर pH या pOH में कोई परिवर्तन नहीं होता।
- तनुता पर pH नहीं बदलता।
- अम्लीय बफर विलयन में, कुछ मात्रा प्रबल अम्ल की डालने पर pH स्थिर रहता है लवण की अत्याधिक सान्द्रता के कारण।
- अम्लीय बफर विलयन में कुछ मात्रा प्रबल अम्ल की डालने पर अम्ल की सान्द्रता बढ़ती है जबकि लवण की सान्द्रता घटती है।
- प्रबल क्षार की कुछ मात्रा डालने पर दुर्बल अम्ल की सान्द्रता घटती है जबकि लवण की सान्द्रता बढ़ती है।

(b) क्षारीय बफर विलयन (Basic Buffer Solution)

(i) दुर्बल क्षार + दुर्बल क्षार का प्रबल अम्ल के साथ बना लवण

$NH_4OH + NH_4Cl$
$NH_4OH + NH_4NO_3$
$NH_4OH + (NH_4)_2SO_4$
$Zn(OH)_2 + ZnCl_2$
$Zn(OH)_2 + Zn(NO_3)_2$
$Zn(OH)_2 + ZnSO_4$
$Cu(OH)_2 + CuCl_2$
$Cu(OH)_2 + Cu(NO_3)_2$

(ii) दुर्बल क्षार + प्रबल अम्ल भी बफर विलयन होता है किन्तु शर्त है-

$NH_4OH + HCl$
$N_1V_1 > N_2V_2$

(iii) लवण + प्रबल क्षार भी बफर विलयन हो सकता है किन्तु शर्त है- लवण का $N_1V_1 >$ प्रबल क्षार का N_2V_2

- क्षारीय बफर विलयनों की $pH > 7$

$$pOH = pK_b + \log\frac{(\text{लवण})}{(\text{अम्ल})}$$

- यह **हैंडरसन समीकरण** है।

  (i) यदि [लवण]=[क्षार]

  $pOH = pK_b$

  $pH = 14 - pK_b$

  इस अवस्था पर **अधिकतम बफर क्रिया** प्रदर्शित करेगा।

  (ii) यदि [लवण] > [क्षार] $pOH > pK_b$

  (iii) यदि [लवण] < [क्षार] $pOH < pK_b$
- उपर्युक्त (ii) व (iii) शर्तों में विलयन बफर क्रिया दर्शाता है किन्तु बिन्दु (i) की अपेक्षा कम।
- यदि इस विलयन में लवण की सान्द्रता बढ़ाये तो pOH बढ़ेगा एवं pH घटेगा
  $pOH \propto$ [लवण]
- यदि इस विलयन में दुर्बल क्षार की सान्द्रता बढ़ाये तो pOH घटता है। pH बढ़ेगा।

$$pOH \propto \frac{1}{[\text{क्षार}]}$$

- यदि लवण की सान्द्रता 2, 3, 4.......गुना बढ़ाये तो
  नया pOH = पुराना pOH + log 2 (लवण की सान्द्रता दोगुनी)
  नया pOH = पुराना pOH + log 3 (लवण की सान्द्रता तीन गुनी)
  नया pOH = पुराना pOH + log 4 (लवण की सान्द्रता चौगुनी)
  नया pOH = पुराना pOH + log 5 (लवण की सान्द्रता पाँच गुनी)

उदा.4 एक क्षारीय बफर विलयन का pH 9.5 है। यदि लवण की सान्द्रता 4 गुना बढ़ा दे तो विलयन की pH ज्ञात करो।

हल- नया pH = पुराना pH – log 4 = 9.5 – .51
= 8.99 उत्तर

- यदि दुर्बल क्षार की सान्द्रता 2, 3, 4, 5.......गुना बढ़ाये तो pOH का घटना व pH बढ़ना निम्न प्रकार होता है-
  नया pOH = पुराना pOH – log 2
  नया pOH = पुराना pOH – log 3
  नया pOH = पुराना pOH – log 4
  नया pOH = पुराना pOH – log 5
  नया pH = पुराना pH + log 2
  नया pH = पुराना pH + log 3
  नया pH = पुराना pH + log 4
  नया pH = पुराना pH + log 5
- pOH परिसर = $pK_b \pm 1$

- बफर क्षमता = $\frac{\text{1 लिटर बफर विलयन में अम्ल या क्षार के मोल}}{\text{pH या pOH में परिवर्तन}}$
- क्षारीय बफर विलयन में $\frac{[\text{लवण}]}{[\text{क्षार}]}$ का अनुपात ऐसा होना चाहिए की pOH का मान $pK_b + 1$ से $pK_b - 1$ तक हो।
- $pOH = pK_b + \log \frac{[\text{लवण}]}{[\text{क्षार}]}$

  (a) यदि $pOH = pK_b$ $\frac{[\text{लवण}]}{[\text{क्षार}]} = 1$

  (b) यदि $pOH > pK_b$ $\frac{[\text{लवण}]}{[\text{क्षार}]} > 1$

  (c) यदि $pOH < pK_b$ $\frac{[\text{लवण}]}{[\text{क्षार}]} < 1$
- इन्हें लम्बे समय तक रखने पर pH नहीं बदलता।
- तनुता पर भी pH नहीं बदलता।
- कुछ मात्रा प्रबल अम्ल की मिलाने पर भी, इनके pH मान पर कोई परिवर्तन नहीं होता। दुर्बल क्षार की उच्च सान्द्रता के कारण।
- कुछ मात्रा प्रबल क्षार की मिलाने पर भी इनके pH मान में कोई परिवर्तन नहीं होता।
  लवण की उच्च सान्द्रता के कारण।
- क्षारीय बफर विलयन में प्रबल अम्ल मिलाने पर, दुर्बल क्षार की सान्द्रता घटती है तथा लवण की सान्द्रता बढ़ती है।
- प्रबल क्षार मिलाने पर दुर्बल क्षार की सान्द्रता बढ़ती है जबकि लवण की सान्द्रता घटती है।

(c) सामान्य बफर विलयन

- दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार के लवणों का विलयन बफर विलयन होता है, जैसे-CH_3COONH_4, $HCOONH_4$, NH_4CN, $(NH_4)_2CO_3$ इत्यादि।

$$CH_3COONH_4 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$$

- कुछ मात्रा HCl की डालने पर भी pH स्थिर रहता है क्योंकि HCl के H^+ आयन CH_3COO^- से क्रिया कर दुर्बल अम्ल CH_3COOH बना देते हैं। इसी प्रकार कुछ मात्रा NaOH क्षार की मिलाने पर NaOH के OH^- व NH_4^+ की क्रिया से NH_4OH बनने के कारण pH स्थिर रहता है। यह दुर्बल क्षार होता है एवं बहुत कम आयनित होता है।
- इसलिये उपर्युक्त विलयन बफर विलयन है।

अभ्यास 7.4

प्र.1. बफर विलयन [उभय प्रतिरोधी विलयन] किसे कहते हैं ?

प्र.2. बफल विलयन कितने प्रकार के होते हैं प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिये।

प्र.3. किसी अम्लीय उभय प्रतिरोधी विलयन का pH ज्ञात करने के लिये सूत्र दीजिये।

प्र.4. किसी अम्लीय उभय प्रतिरोधी विलयन की हैंडरसन समीकरण दीजिये।

प्र.5. अम्लीय उभय प्रतिरोधी विलयन के उदाहरण दीजिए।

प्र.6. क्षारीय उभय प्रतिरोधी विलयन के उदाहरण दीजिए।

प्र.7. सामान्य उभय प्रतिरोधी विलयन के उदाहरण दीजिए।

प्र.8. यदि किसी अम्लीय प्रतिरोधी विलयन में [लवण] = [अम्ल] हो तो इस विलयन में pH व pK_a में क्या सम्बन्ध होगा।

प्र.9. यदि किसी अम्लीय प्रतिरोधी विलयन में [लवण] > [अम्ल] हो तो इस विलयन में pH व pK_a में क्या सम्बन्ध होगा।

प्र.10. यदि किसी अम्लीय प्रतिरोधी विलयन में [लवण] < [अम्ल] हो तो इस विलयन में pH व pK_a में क्या सम्बन्ध होगा।

प्र.11. किसी अम्लीय प्रतिरोधी विलयन, अधिकतम प्रतिरोधी क्षमता कब प्रदर्शित करता है।

प्र.12. किसी अम्लीय प्रतिरोधी विलयन की pH परिसर का सूत्र दीजिये।

प्र.13. यदि किसी अम्लीय प्रतिरोधी विलयन में लवण की सान्द्रता को 10 गुणा बढ़ा दी जावें तो विलयन की pH में कितनी इकाई वृद्धि या कमी होगी।

प्र.14. यदि किसी अम्लीय प्रतिरोधी विलयन में अम्ल की सान्द्रता को 10 गुणा बढ़ा दी जावें तो विलयन की pH में कितनी इकाई वृद्धि या कमी होगी।

प्र.15. यदि किसी अम्लीय प्रतिरोधी विलयन में 10lit जल मिला दिया जावे तो pH मान में क्या परिवर्तन होगा।

प्र.16. यदि किसी अम्लीय प्रतिरोधी विलयन को 10 घंटे रखने के बाद उसके pH मान में क्या परिवर्तन होगा।

प्र.17. यदि किसी अम्लीय प्रतिरोधी विलयन में कुछ मात्रा प्रबल अम्ल/प्रबल क्षार की मिलाने पर, pH में क्या परिवर्तन होगा।

प्र.18. क्षारीय प्रतिरोधी विलयन का pOH सूत्र बताइये।

प्र.19. यदि किसी क्षारीय प्रतिरोधी विलयन में (लवण) = (क्षार) हो तो pOH व pK_b में क्या सम्बन्ध होगा।

प्र.20. यदि किसी क्षारीय प्रतिरोधी विलयन में (लवण) > (क्षार) हो तो pOH व pK_b में क्या सम्बन्ध होगा।

प्र.21. यदि किसी क्षारीय प्रतिरोधी विलयन में (लवण) < (क्षार) हो तो pOH व pK_b में क्या सम्बन्ध होगा।

प्र.22. किसी क्षारीय प्रतिरोधी विलयन में अधिकतम प्रतिरोधी क्षमता कब प्रदर्शित करेगा।

प्र.23. यदि किसी क्षारीय प्रतिरोधी विलयन में उपस्थित लवणकी सान्द्रतो 10 गुना बढ़ा दे तो विलयन के pOH में कितने इकाई का परिवर्तन होगा।

प्र.24. यदि किसी क्षारीय प्रतिरोधी विलयन में उपस्थित क्षार की सान्द्रतो 10 गुना बढ़ा दे तो विलयन के pOH में कितने इकाई का परिवर्तन होगा।

प्र.25. यदि किसी क्षारीय प्रतिरोधी विलयन में 100 लीटर जल मिलाने पर pOH में क्या परिवर्तन होगा।

उत्तर 7.4

1. वे विलयन जिसमें प्रबल अम्ल या प्रबल क्षार की कुछ मात्रा मिलाने पर, विलयन अपने H^+ के परिवर्तन का विरोध करता है, इसे विलयन की प्रतिरोधी क्रिया कहते हैं व विलयन को प्रतिरोधी विलयन कहते हैं।

2. बफर विलयन तीन प्रकार के होते हैं।
(a) अम्लीय उभय प्रतिरोधी विलयन $CH_3COOH + CH_3COONa$
(b) क्षारीय उभय प्रतिरोधी विलयन $NH_4OH + NH_4Cl$
(c) सामान्य उभय प्रतिरोधी विलयन CH_3COONH_4
3. $pH = pK_a + \log\frac{[Salt]}{[acid]}$
4. $pH = pK_a + \log\frac{[Salt]}{[acid]}$
5. $CH_3COOH + CH_3COONa$
6. $NH_4Cl + NH_4OH$
7. CH_3COONH_4
8. [लवण] = [अम्ल] हो तो $pH = pK_a$ होगा
9. [लवण] > [अम्ल] हो तो $pH > pK_a$ होगा
10. [लवण] < [अम्ल] हो तो $pH < pK_a$ होगा
11. अधिकतम प्रतिरोधी क्षमता
[अम्ल] = [लवण] होने पर करता है।
12. pH परिसर = $pK_a \pm 1$
13. $pH = pK_a + \log\frac{[Salt]}{[acid]}$
pH = old pH + log 10
अतः लवण की सान्द्रता को 10 गुणा बढ़ाने पर pH मान में 1 [एक इकाई की] वृद्धि होगी।
14. $pH = pK_a + \log\frac{[Salt]}{[acid]}$
new pH = old pH − log 10
अतः अम्ल की सान्द्रता 10 गुणा बढ़ाने पर pH मान में 1 [एक इकाई] की कमी होगी।
15. जल मिलाने पर pH में कोई परिवर्तन नहीं होती।
16. कितने ही समय रखने पर, pH में कोई परिवर्तन नहीं होती।
17. pH में कोई परिवर्तन नहीं होगा।
18. $pOH = pK_b + \log\frac{[Salt]}{[base]}$
19. लवण = क्षार होने पर $pOH = pK_b$ होगा
20. लवण > क्षार होने पर $pOH > pK_b$ होगा
21. लवण < क्षार होने पर $pOH < pK_b$ होगा
22. $pOH = pK_b$ पर
[लवण] = [क्षार] पर, अधिकतम प्रतिरोधी क्रिया होगी।
23. $pOH = pK_b + \log\frac{[Salt]}{[base]}$
(लवण) की सान्द्रता को 10 गुणा बढ़ाने पर pOH में (1) की वृद्धि होगी।
24. $pOH = pK_b + \log\frac{[Salt]}{[base]}$
यदि (क्षार) की सान्द्रता को 10 गुणा बढ़ाने पर pOH में (1) की कमी होगी।
25. जल मिलाने पर pOH में कोई परिवर्तन नहीं होगा।

7.19 अम्ल - क्षार अनुमापन (Acid - Base Titration)

- वे अनुमापन जिनमें अम्ल तथा क्षार प्रयुक्त होते है उन्हें अम्ल क्षार अनुमापन कहते है।
- अम्ल क्षार अनुमापन करने का मुख्य उद्देश्य अम्ल की वह मात्रा ज्ञात करना है जो क्षार की मात्रा के सही रासायनिक तुल्य हो।
- जिस बिन्दु पर यह स्थिति प्राप्त होती है उसे **तुल्यांक बिन्दु** अथवा **रससमीकरणमितीय बिन्दु** कहते है।
- इस बिन्दु पर तदनुरूपी लवण का जलीय विलयन प्राप्त होता है।
- अम्ल क्षार अनुमापन में अन्तिम बिन्दु ज्ञात करने हेतु जिन पदार्थों का उपयोग करते है उन्हें **अम्ल-क्षार सूचक** या **उदासीनीकरण सूचक** या **हाइड्रोजन आयन सूचक** कहते है।
- विलयन की हाइड्रोजन आयन सान्द्रता के अनुसार इनके विभिन्न रंग होते है।
- अतः अम्ल क्षार अनुमापन में ऐसे सूचक का चुनाव करना चाहिये जो अन्तिम बिन्दु पर प्राप्त pH पर स्पष्ट रंग परिवर्तन करे।
- सूचक का रंग परिवर्तन एक निश्चित pH मान पर पूर्ण नहीं होता, अपितु यह एक छोटे से अन्तराल में होता है जिसमें सूचक अपना रंग परिवर्तन करना प्रारम्भ करता है और पूर्ण करता है।
- pH के न्यूनतम तथा अधिकतम मान जिसके मध्य सूचक के रंग में परिवर्तन होता है उसे **सूचक का pH परास** कहते है।
- प्रत्येक सूचक का एक निश्चित pH परास होता है। कुछ अम्ल क्षार सूचकों के pH परास तथा अम्लीय व क्षारीय माध्यम में रंग सारणी 7.1 में दर्शाये गये है।

सूचक	विलायक	अम्लीय विलयन में रंग	क्षारीय विलयन में रंग	pHअन्तराल
थाइमॉल ब्ल	जल	लाल	पीला	1.2 – 2.8
मेथिल पीत	एथेनॉल	लाल	पीला	2.9 – 4.0
मेथिल ऑरेंज	जल	लाल	पीला	3.1 – 4.5
ब्रोमोफिनॉल ब्लू	जल	पीला	बैंगनी	3.0 – 4.6
ब्रोमोक्रिसॉल हरित	जल	पीला	नीला	3.8 – 5.4
मेथिल रेड	जल	लाल	पीला	4.2 – 6.3
फिनॉल रेड	जल	पीला	लाल	6.8 – 8.4
क्रिसॉल पर्पल	जल	पीला	बैंगनी	7.4 – 9.0
फीनॉलफ्थेलीन	एथेनॉल	रंगहीन	गुलाबी	8.3 –10.0
थाइमॉलफ्थेलीन	एथेनॉल	रंगहीन	नीला	9.3 –10.5
एलीजरिन पीत	जल	पीला	बैंगनी	10.1 –12.0

7.19.1 सूचकों का सिद्धांत (Theory of Indicators)

- अम्ल क्षार अनुमापन में अन्तिम बिन्दु पर विलयन का माध्यम अम्लीय से क्षारीय अथवा क्षारीय से अम्लीय में परिवर्तित होता है। अतः जिन यौगिकों का अम्लीय तथा क्षारीय माध्यम में भिन्न-भिन्न रंग हो वे इस

अन्तिम बिन्दु को पहचानने में प्रयुक्त किये जाते है, इन यौगिक को ही सूचक कहा जाता है। माध्यम के pH परिवर्तन से सूचक का रंग किस प्रकार परिवर्तित होता है, इसे स्पष्ट करने के लिये दो प्रमुख सिद्धांत निम्न है:

1. ओस्टवाल्ड का आयनन सिद्धांत (Ostwald's Ionisation Theory)
2. क्विनोनॉइड सिद्धांत (Quinonoid Theory)

इन सिद्धांतों की व्याख्या फिनॉफ्थलीन तथा मेथिल ऑरेन्ज के उदाहरण लेकर करेंगे।

1. ओस्टवाल्ड का आयनिक सिद्धांत (Ostwald's Ionisation Theory)

इस सिद्धांत के अनुसार

- प्रत्येक सूचक एक दुर्बल कार्बनिक अम्ल या क्षार होता है।
- प्रत्येक सूचक अपने विलयन में दो अवस्थाओं में स्थित होता है, जिन्हें अआयनीकृत व आयनीकृत अवस्था कहते है।

HIn	$\rightleftharpoons$	$H^+ + In^-$
अआयनीकृत अवस्था		आयनीकृत अवस्था
रंगहीन/ हल्का रंग		रंगीन/ गहरा रंग

InOH	$\rightleftharpoons$	$In^+ + OH^-$
अआयनीकृत		आयनीकृत
रंगहीन/हल्का रंग		रंगीन/गहरा रंग

- प्रत्येक सूचक के दो रंग होते है एक रंग अआयनीकृत अवस्था के कारण व दुसरा रंग आयनीकृत अवस्था के कारण
- अआयनीकृत अवस्था में सूचक का रंग या तो रंगहीन [कोई रंग नहीं] या फिर हल्का रंग होता है जबकि आयनीकृत अवस्था में सूचक का रंग सदैव रंगीन व गहरा रंग होता है।
- किसी सूचक का रंग परिवर्तन सूचक के अआयनीकृत व आयनीकृत अवस्था की सान्द्रता पर निर्भर करता है जिसकी सान्द्रता अधिक होती है उसके रंग जैसा ही पूरे विलयन का रंग दिखाई देता है।
- उपर्युक्त सिद्धांत को हम फिनॉफ्थलीन सूचक व मैथिल, ऑरेंज सूचक का उदाहरण लेकर समान सकते है।

(a) फिनाफ्थलीन सूचक-

- फिनाफ्थलीन सूचक एक दुर्बल अम्लीय सूचक है।
- इसे HPh से प्रदर्शित करते है।
- यह विलयन में निम्न प्रकार आयनीकृत होता है।

HPh	$\rightleftharpoons$	$H^+ + Ph^-$
अआयनीकृत		आयनीकृत
[रंगहीन]		[गुलाबी रंग]

- $[Ph^-] > HPh$ विलयन गुलाबी होगा
  $HPh > [Ph^-]$ विलयन रंगहीन होगा।
  HPh फिनाफ्थलीन स्वयं कोई रंग प्रदर्शित नहीं करता
- HPh एक बहुत ही दुर्बल अम्ल है अत: बहुत ही कम मात्रा में आयनीकृत होकर H^+ व Ph^- आयन देता है।
- अत: HPh की सान्द्रता अधिकतम होने के कारण, यह स्वयं कोई रंग नहीं देता।
- **फिनाफ्थलीन क्षारीय विलयन में गुलाबी रंग देता है।**

HPh	$\rightleftharpoons$	$H^+ + Ph^-$
NaOH	$\rightleftharpoons$	$OH^- + Na^+$
		H_2O NaPh
		अल्प आयनित प्रबल आयनित

विलयन में HPh तथा क्षार NaOH का निम्न प्रकार वियोजन होता है। विलयन में सूचक HPh से प्राप्त H^+ आयन, क्षार से प्राप्त OH^- आयन से संयोग करके H_2O बनता है। इस कारण सूचक का अधिक आयनन होगा तथा विलयन में Ph^- आयन की सान्द्रता में वृद्धि होगी तथा विलयन गुलाबी हो जाती है।

- **फिनाफ्थलीन अम्लीय माध्यम में रंगहीन होता है।**
  फिनॉफ्थलीन अम्लीय माध्यम में रंगहीन रहता है। अम्लीय माध्यम में समआयन प्रभाव के कारण HPh का वियोजन कम होगा।

HCl	$\rightarrow$	$H^+ + Cl^-$
HPh	$\rightarrow$	$H^+ + Ph^-$

अत: विलयन में Ph^- आयन सान्द्रता कम होती है तथा विलयन रंगहीन रहता है।

(b) मैथिल ऑरेंज Methil Orange

- मैथिल ऑरेंज एक दुर्बल कार्बनिक क्षार है, इसे MeOH से प्रदर्शित करते है
- यह विलयन में निम्न प्रकार से आयनीकृत होता है।

MeOH	$\rightleftharpoons$	$Me^+ + OH^-$
अआयनीकृत		आयनीकृत
पीला		लाल

$[Me^+] >> MeOH$, विलयन लाल होगा
$[MeOH] >> [Me^+]$, विलयन पीला होगा

- मैथिल ऑरेंज अम्लीय माध्यम में गुलाबी/लाल रंग देता है। प्रबल अम्ल से प्राप्त H^+ आयन, सूचक से प्राप्त OH^- आयन से संयोग करके अल्प वियोजित H_2O बनाता है। इस कारण MeOH का अधिक वियोजित होता है तथा विलयन में Me^+ आयन सान्द्रता में वृद्धि होती है तथा गुलाबी रंग प्राप्त होता है।

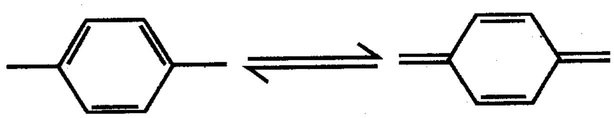
  क्षारीय माध्यम में मैथिल ऑरेंज गुलाबी रंग नहीं देता है। क्षारीय माध्यम में मैथिल ऑरेंज का समआयन प्रभाव के कारण वियोजन कम होता है। विलयन में Me^+ आयन सान्द्रता कम रहती है जिसके कारण गुलाबी रंग प्राप्त नहीं होता है।

HCl	$\rightleftharpoons$	$H^+ + Cl^-$
MeOH	$\rightleftharpoons$	$OH^- + Me^+$
$H^+ + OH$	$\rightleftharpoons$	H_2O
		अल्प आयनित

2. क्विनोनॉइड सिद्धांत (Quinonoid Theory)

इस सिद्धांत के अनुसार

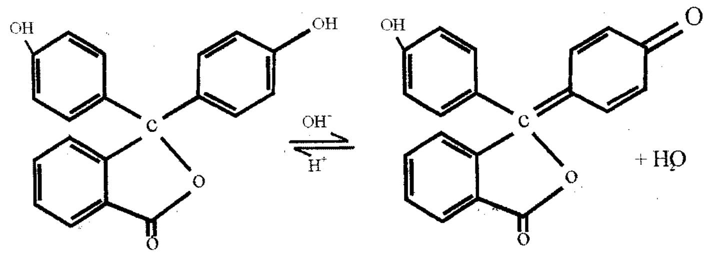
- प्रत्येक सूचक एक ऐरोमेटिक कार्बनिक यौगिक है।
- प्रत्येक सूचक में दो अवस्थाएँ होती है जिन्हें **बैंजीनॉइड तथा क्विनोनॉइड अवस्था** कहते है
- ये दोनों एक दूसरे के साम्य अवस्था में होती है
- रंग परिवर्तित सूचक के संरचनात्मक परिवर्तन के कारण होता है। बैंजीनॉइड संरचना क्विनोनॉइड संरचना में परिवर्तित होती है।



बैजीनॉइड अवस्था
रंगहीन/हल्का रंग

क्विनोनॉइड अवस्था
रंगीन/गहरा रंग

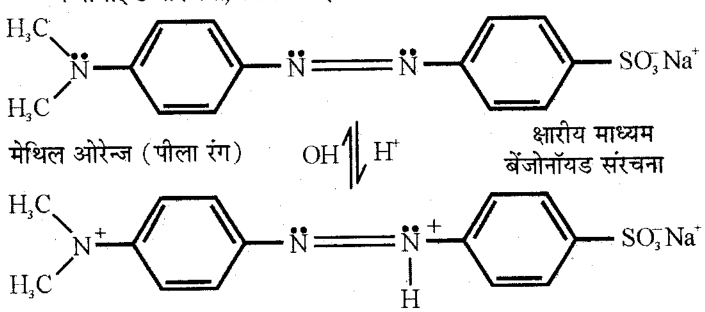
- दोनों रूपों या संरचनाओं के रंग भिन्न होते है। क्विनोनॉइड रूप का रंग बैंजीनॉइड रूप से अधिक गहरा होता है।
- फिनॉफ्थलीन क्षारीय माध्यम में गुलाबी रंग देती है क्योंकि क्षार की उपस्थिति में सूचक की बैंजीनॉइड संरचना क्विनोनॉइड संरचना में परिवर्तित हो जाती है।
- फिनॉफ्थलीन अम्लीय माध्यम में रंगहीन रहता है क्योंकि अम्लीय माध्यम में इसकी संरचना में परिवर्तन नहीं होता है।



बैंजिनॉयड संरचना (रंगहीन)
(अम्लीय माध्यम)

क्विनोनॉयड संरचना (गुलाबी)
(क्षारीय माध्यम)

- मैथिल ऑरेंज अम्लीय माध्यम में लाल रंग देता है क्योंकि इसकी बैंजीनॉइड संरचना, क्विनोनॉइड संरचना में परिवर्तित होता है।



मेथिल ओरेन्ज (लाल रंग)
अम्लीय माध्यम - क्विनोनॉयड संरचना

7.19.2 सूचकों का चुनाव

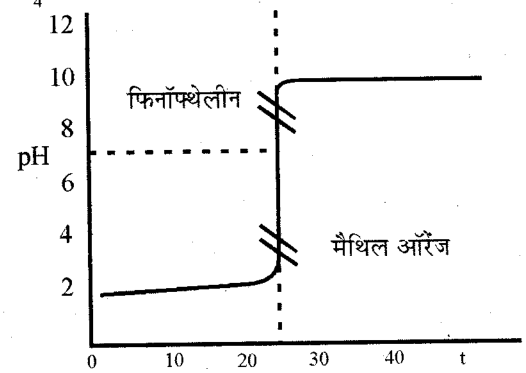
अम्ल क्षार अनुमापन में प्रयुक्त विलयनों में से एक विलयन अम्लीय होता है जबकि दूसरा क्षारीय। इनके आयनन की मात्रा के आधार पर विलयनों के pH निर्धारित होते है। किसी अम्ल क्षार अनुमापन में उचित सूचक का चुनाव

(1) अनुमापन में भाग लेने वाले अम्ल तथा क्षार की प्रकृति

(2) अन्तिम बिन्दु पर विलयन की pH में परिवर्तन पर निर्भर करता है। अम्ल–क्षार अनुमापन निम्न प्रकार के होते है।

1. प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षार के मध्य अनुमापन (Titration Between Strong Acid and Strong Base)

- इन अनुमापनों में क्षार को ब्यूरेट तथा अम्ल को कोनीकल फ्लास्क में लेते हैं। प्रबल अम्ल की pH अत्यन्त कम (1 - 2) होती है। प्रारम्भ में जब क्षार मिलाते हैं तो pH में धीरे-धीरे परिवर्तन होता है परन्तु अन्तिम बिन्दु (उदासीनीकरण बिन्दु) पर pH में तीव्रता से 3 से 10 तक वृद्धि होती है।
- मिलाये गये क्षार के आयतन तथा pH में परिवर्तन को आलेखित करने का वक्र प्राप्त होता है (चित्र 7.6) इस आलेख को अनुमापन वक्र (Titration Curve) कहते हैं। इन अनुमापनों में अन्तिम बिन्दु पर pH में 3 से 10 तक की वृद्धि होती है।
- एक प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षार के अनुमापन में अन्तिम बिन्दु की परास काफी बड़ी है जिसमें कई सूचक आ जाते हैं। अत: सारणी (7.5) में दिये सूचकों में से किसी भी उपयुक्त सूचक का चयन किया जा सकता है।
- इस हेतु फिनॉफ्थेलीन (pH परास 8.3 - 10) तथा मैथिल ऑरेंज (pH परास 3 - 4.5) सर्वसुलभ है अत: इनमें से किसी का भी प्रयोग कर सकते हैं। इस प्रकार के अनुमापन के उदाहरण HCl - NaOH, H_2SO_4 - NaOH आदि।

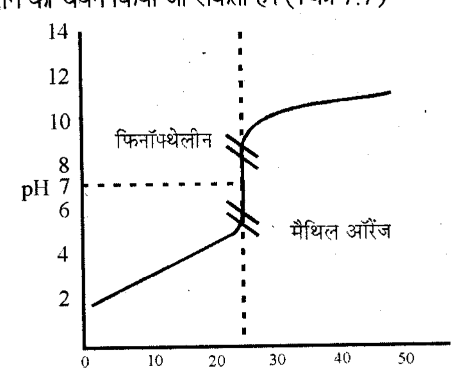


25 ml Nअम्ल के लिए प्रयुक्त N क्षार का आयतन

चित्र 7.6

2. दुर्बल अम्ल तथा प्रबल क्षार के मध्य अनुमापन (Titration Between Weak Acid and Strong base)

- एक दुर्बल अम्ल का pH लगभग 2 – 3 होता है और प्रबल क्षार डालने पर तेजी से बढ़ता है तथा अन्तिम बिन्दु पर pH में लगभग 6.5 से 10 तक का परिवर्तन होता है।
- pH परिवर्तन की इस परास में फिनॉफ्थेलीन तो आ जाता हैं। लेकिन मैथिल ऑरेंज इसके बाहर हो जाता है अत: इस अनुमापन के लिए उपयुक्त सूचक के रूप में फिनोफ्थेलीन का चयन किया जा सकता है। (चित्र 7.7)

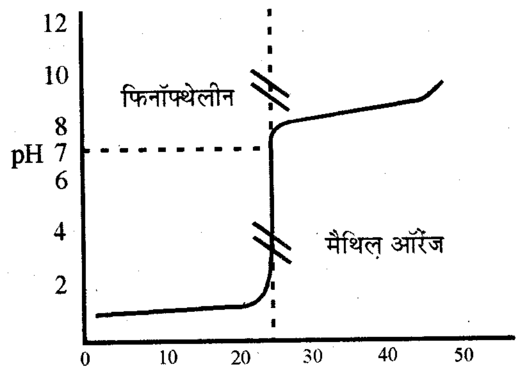


25 ml Nअम्ल के लिए प्रयुक्त N क्षार का आयतन

चित्र 7.7

3. प्रबल अम्ल तथा दुर्बल क्षार के मध्य अनुमापन: (Titration Between Strong Acid and Weak Base)

- प्रबल अम्ल का pH का मान धीरे-धीरे बढ़ेगा और अन्तिम बिन्दु पर परिवर्तन लगभग 3 से 7 तक होता है। इस pH परास में मेथिल ऑरेंज तो आ जाता है लेकिन फिनॉफ्थेलीन इसके बाहर निकल जाता है।
- अत: इन अनुमापनों के लिये उपयुक्त सूचक के रूप में मैथिल ऑरेंज का चयन किया जाता है।

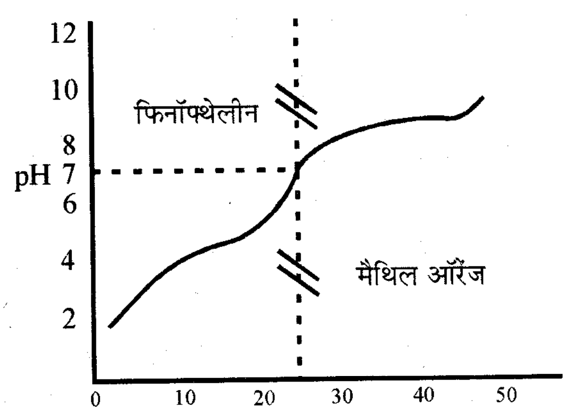


25 ml Nअम्ल के लिए प्रयुक्त N क्षार का आयतन

चित्र 7.8

4. दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षार के मध्य अनुमापन (Titration Between Weak Acid and Weak Base)

- एक दुर्बल अम्ल का pH लगभग 2-3 होता है और यदि उसमें दुर्बल क्षार की ही डाला जायेगा तो pH के मान में वृद्धि धीरे-धीरे और अन्तिम बिन्दु की pH परास अत्यन्त कम होने के कारण मैथिल ऑरेंज तथा फिनोफ्थेलीन जैसे सामान्य सूचक इसके अनुमापन वक्र से बाहर निकल जाते हैं और कोई उपर्युक्त सूचक नहीं मिल पाता। फीनॉल रेड अथवा ब्रामोथायमॉल ब्लू जैसे सूचकों का उपयोग किया जा सकता है लेकिन जैसा कि चित्र 7.9 से स्पष्ट है इसका अन्तिम बिन्दु बिल्कुल भी तीक्ष्ण (Sharp) नहीं है। अत: रंग परिवर्तन इतना स्पष्ट नहीं दिखता। इन कारणों की वजह से सामान्यतया दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षार का अनुमापन किया ही नहीं जाता।



25 ml Nअम्ल के लिए प्रयुक्त N क्षार का आयतन

चित्र 7.9

7.20 विलेयता (s) एवं विलेयता गुणनफल (Ksp) (Solubility (s) & Solubility product (Ksp))

- जब किसी विलेय विद्युत अपघट्य पदार्थ को किसी निश्चित ताप पर दिये गये विलायक की मात्रा में धीरे-धीरे घोला जाता है तो एक अवस्था ऐसी आती है जब विलेय पदार्थ अविलेय हो जाता है।
- ऐसी स्थिति में विलयन को **संतृप्त विलयन** कहते हैं।
- ऐसा विलयन जिसमें विलेय पदार्थ के अविलेय भाग से सम्बन्ध रखता है, संतृप्त कहते हैं।
- अत: निश्चित ताप पर किसी भी संतृप्त विलयन में निश्चित विद्युत अपघट्य की मात्रा निश्चित होती है।
- अत: किसी विद्युत अपघट्य पदार्थ के संतृप्त विलयन में दो साम्य अवस्थायें स्थित होती है जिन्हें निम्न प्रकार से प्रदर्शित करते हैं—

$$\underset{\text{ठोस}}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{अआयनिकृत}\\ \text{[विलेय]}}}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{\text{आयन}}{Ag^+ + Cl^-}$$

द्रव्य अनुपाती का नियम लगाने पर,

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

- विलयन संतृप्त है, अत: अआयनिकृत AgCl की सान्द्रता निश्चित ताप पर निश्चित रहती है।

$$[AgCl] = K' = \text{constant}]$$

इसलिये $[Ag^+]\,[Cl^-] = K[AgCl] = K \times K' = K_{sp}$

- K_{sp} को **विलेयता गुणनफल** कहते हैं।
- इसे परिभाषित निम्न प्रकार से करते हैं, "**निश्चित ताप पर किसी पदार्थ का विलेयता गुणनफल, उसके संतृप्त विलयन में उपस्थित आयनस की सान्द्रता के गुणनफल को कहते हैं।**"

यदि हम सामान्य विद्युत अपघट्य A_xB_y ले

$$A_xB_y \rightleftharpoons xA^{y+} + yB^{x-}$$

द्रव्य अनुपात का नियम लागू करने पर,

$$K = \frac{[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y}{[A_xB_y]}$$

जब विलयन संतृप्त हो

$$A_xB_y = K' = \text{constant}$$

$$[A^{y+}]^x\,[B^{x-}]^y = K[A_xB_y] = K \times K' = K_{sp}\ (\text{constant})$$

- अत: **विलेयता गुणनफल को परिभाषित करते हैं, "निश्चित ताप पर, पदार्थ के संतृप्त विलयन में उपस्थित आयन की सान्द्रता के गुणनफल (आयन की संख्या का मान घात पर) के तुल्य होता है।"**

नोट-विलेयता गुणनफल का अर्थ हमेशा ही आयनिक सान्द्रता के गुणनफल से नहीं बल्कि सिर्फ संतृप्त विलयन की स्थिति पर है।

- यदि $K_{sp} = [Ag^+]\,[Cl^-]$
  विलयन संतृप्त होगा।
- यदि $K_{sp} > [Ag^+]\,[Cl^-]$
  विलयन असंतृप्त होगा। यहां पदार्थ को ओर घोला जा सकता है।
- यदि $K_{sp} < [Ag^+]\,[Cl^-]$

विलयन **अतिसंतृप्त** होगा। यहां पदार्थ **अवक्षेपित** होगा।

- विलेयता की इकाई मोल/लिटर है।
- विलेयता को 's' से प्रदर्शित करते हैं।

विलेयता गुणनफल के अनुप्रयोग

1. नमक का शुद्धिकरण

- साधारण नमक में अविलेय व विलेय अशुद्धियाँ होती है। ये अशुद्धियाँ कैल्शियम व मैग्नीशियम के लवणों की है।
- नमक का जल में संतृप्त विलयन बनाते हैं, अविलेय अशुद्धियों को छान कर अलग कर देते हैं।
- उपरोक्त विलयन में HCl गैस प्रवाहित करते हैं।

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$
$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

- Cl^- आयन की सान्द्रता में वृद्धि होती है अत: $[Na^+]$ व $[Cl^-]$ आयन की सान्द्रता का गुणनफल NaCl के विलेयता गुणनफल से अधिक हो जाता है। अत: शुद्ध NaCl अवक्षेपित हो जाता है जिसे छान कर अलग कर देते हैं।
- यहाँ Ca व Mg के लवण अवक्षेपित नहीं होते क्योंकि इनके लवणों का विलेयता गुणनफल अधिक होते हैं।

2. साबुन का साल्टीकरण

- वसीय अम्लों के सोडियम लवण साबुन कहलाते हैं।
- जब साबुन विलयन में NaCl का संतृप्त विलयन मिलाते हैं तो साबुन अवक्षेपित हो जाता है।
- साबुन व सोडियम क्लोराइड, विलयन में आयन के रूप में स्थित होते हैं।

$$C_{17}H_{35}COONa \text{ (साबुन)} \rightleftharpoons C_{17}H_{35}COO^- + Na^+$$
$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

- अत: NaCl के मिलाने पर Na^+ की सान्द्रता में वृद्धि हो जाती है। अत: $[C_{17}H_{35}COO^-]$ व $[Na^+]$ की सान्द्रता का गुणनफल साबुन के विलेयता गुणनफल से अधिक हो जाता है, अत: साबुन अवक्षेपित होता है।

3. विलेयता (s) व विलेयता गुणनफल (K_{sp}) में सम्बन्ध

- s व K_{sp} में सम्बन्ध विद्युत अपघट्य पदार्थ की प्रवृत्ति पर निर्भर करता है-

(a) एक-एक संयोजी विद्युत अपघट्य पदार्थ

- AgCl, AgBr, AgI, $AgNO_3$, AgCN, NaCl, NaBr, NaI इस श्रेणी के प्रतिनिधि है।

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

AgCl	Ag^+	Cl^-
1	0	0
1–s	s	s

$K_{sp} = [Ag^+]\,[Cl^-]$ ...(1)

$K_{sp} = (s)\,(s) = s^2$ मोल^2 .lit^{-2} ...(2)

$s = \sqrt{K_{sp}}$ ...(3)

अत: ऐसे पदार्थों की विलेयता, विलेयता गुणनफल के वर्गमूल के तुल्य है।

(b) द्वि-द्विसंयोजी विद्युत अपघट्य पदार्थ

CdS, MnS, $CaCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$ इस श्रेणी के प्रतिनिधि है।

$$CdS \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$$

CdS	Cd^{2+}	S^{2-}
1	0	0
1–s	s	s

- $K_{sp} = [Cd^{2+}]\,[S^{2-}]$ ...(1)

$K_{sp} = (s)\,(s) = s^2$ मोल^2 .lit^{-2} ....(2)

$s = \sqrt{K_{sp}}$ ....(3)

अत: इन पदार्थों की विलेयता, विलेयता गुणनफल के वर्गमूल के तुल्य है।

(c) त्रि-त्रिसंयोजी विद्युत अपघट्य पदार्थ

- AlN, BiN, $AlPO_4$, $Bi(PO_4)$ इस श्रेणी के प्रतिनिधि है।

$$AlN \rightleftharpoons Al^{3+} + N^{3-}$$

AlN	Al^{3+}	N^{3-}
1	0	0
1-s	s	s

$K_{sp} = [Al^{3+}]\,[N^{3-}]$ ...(1)

$K_{sp} = (s)\,(s) = s^2$ मोल^2 .lit^{-2} ...(2)

$s = \sqrt{K_{sp}}$ ...(3)

अत: इन पदार्थों की विलेयता, विलेयता गुणनफल के वर्गमूल के तुल्य है।

प्र.1. AgCl की जल में विलेयता 1×10^{-6} मोल/लीटर है। इसका विलेयता गुणनफल है।

हल- $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$K_{sp} = s^2$

$s = 1 \times 10^{-6}$ मोल/लीटर

$\therefore \quad K_{sp} = s^2 = (1.0 \times 10^{-6})^2$

$= \mathbf{1.0 \times 10^{-12}}$ **मोल^2/लिटर^2 उत्तर**

(d) एक-द्विसंयोजी विद्युत अपघट्य पदार्थ

- $Mg(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $MgCl_2$, $SrCl_2$ .... इत्यादि इस श्रेणी के प्रतिनिधि है।

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

$Mg(OH)_2$	Mg^{2+}	$2OH^-$
1	0	0
1–s	s	2s

- $K_{sp} = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$ ...(1)

$K_{sp} = (s)\,(2s)^2 = 4s^3$ मोल^3 .lit^{-3} ...(2)

$s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3}$ ....(3)

प्र.2. $Mg(OH)_2$ का विलेयता गुणनफल 3.2×10^{-8} मोल^3/लीटर^3 है। इसकी विलेयता ज्ञात कीजिए।

हल- $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{3.2\times10^{-8}}{4}\right)^{1/3} = 2\times10^{-3} \text{ मोल/लिटर उत्तर}$$

(e) एक-त्रिसंयोजी विद्युत अपघट्य पदार्थ

- $AlCl_3$, $FeCl_3$, $BiCl_3$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$ इस श्रेणी के प्रतिनिधि है।

- $Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^-$

$$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 1-s & s & 3s \end{matrix}$$

- $K_{sp} = [Al^{3+}][OH^-]^3$ ...(1)

$= (s)(3s)^3$ ..(2)

$K_{sp} = 27s^4$ मोल^4.lit^{-4}

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{1/4} \quad ...(3)$$

प्र.3. $Al(OH)_3$ का विलेयता गुणनफल 43.2×10^{-11} मोल^4/लीटर^4 है। इसकी जल में विलेयता होगी।

हल- $Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{+3} + 3OH^-$

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{1/4}$$

$$= \left(\frac{43.2 \times 10^{-11}}{27}\right)^{1/4} = 2 \times 10^{-3} \text{ मोल/लिटर} \quad \text{उत्तर}$$

(f) द्वि-त्रिसंयोजी विद्युत अपघट्य पदार्थ

- $Bi_2S_3, Al_2S_3, Ca_3(PO_4)_2$ इस श्रेणी के प्रतिनिधि है।

$$Bi_2S_3 \rightleftharpoons 2Bi^{3+} + 3S^{2-}$$

$$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 1-s & 2s & 3s \end{matrix}$$

$K_{sp} = [Bi^{3+}]^2 [S^{2-}]^3$ ...(1)

$= (2s)^2 (3s)^3$ ...(2)

$K_{sp} = 108\, s^5$ मोल^5.lit^{-5}

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{108}\right)^{1/5} \quad ...(3)$$

(g) अन्य सामान्य विद्युत अपघट्य

(i) AB विद्युत अपघट्य के लिए

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

$K_{sp} = [A^+]\ [B^-]$ ....(1)

$$AB \rightleftharpoons A^{+2} + B^{2-}$$

$K_{sp} = [A^{+2}]\ [B^{-2}]$ ....(2)

$$AB \rightleftharpoons A^{+3} + B^{3-}$$

$K_{sp} = [A^{+3}]\ [B^{3-}]$ ...(3)

अत: AB विद्युत अपघट्य पदार्थ के लिए उपरोक्त तीनों समीकरण सही है।

(ii) $A_{3x}B_{7y}$ विद्युत अपघट्य के लिए

$$A_{3x}B_{7y} \rightleftharpoons 3xA^{7y+} + 7yB^{3x-}$$

$$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 1-s & 3xs & 7ys \end{matrix}$$

$K_{sp} = [A^{7y+}]^{3x}\ [B^{3x-}]^{7y}$ ...(1)

$K_{sp} = (3xs)^{3x}\ [7ys]^{7y}$ ...(2)

(iii) SnS_2 विद्युत अपघट्य के लिए

$$SnS_2 \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2S^{2-}$$

$$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 1-s & s & 2s \end{matrix}$$

$K_{sp} = [Sn^{4+}]\ [S^{2-}]^2$ ...(1)

$K_{sp} = (s)\ (2s)^2 = 4s^3$ मोल^3 .L^{-3} ...(2)

5. वर्ग II एवं IV के सल्फॉइड का अवक्षेपण

- II व IV वर्ग के गुणात्मक विश्लेषण में H_2S को अभिकर्मक के रूप में प्रयोग लेते हैं।
- H_2S एक दुर्बल अम्ल है जो जल में बहुत ही कम मात्रा में आयनीकृत होता है।

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

द्रव्यानुपाती क्रिया का नियम लागू करने पर,

$$K_a = \frac{[H^+]^2[S^{-2}]}{[H_2S]}$$

- यदि H^+ की सान्द्रता को बढ़ाया जाये तो S^{2-} आयन की सान्द्रता में कमी की जा सकती है।
- इसी प्रकार S^{2-} आयन की सान्द्रता को H^+ के घटाने पर बढ़ाया जा सकता है।
- विभिन्न सल्फॉइड के विलेयता गुणनफल निम्न हैं—

II वर्ग		IV वर्ग	
धातु सल्फाइड्स	K_{sp}	धातु	K_{sp} सल्फाइड्स
Bi_2S_3	1.6×10^{-72}	CoS	3×10^{-26}
HgS	4×10^{-54}	NiS	1.4×10^{-24}
CuS	1×10^{-44}	ZnS	1.0×10^{-22}
PbS	5×10^{-29}	MnS	1.4×10^{-15}
CdS	1.4×10^{-28}		

- II वर्ग के सल्फाइड्स का K_{sp} IV वर्ग के सल्फाइड्स से कम है। अत: द्वितीय वर्ग के लिये कम S^{-2} आयन की आवश्यकता होगी।
- अत: II वर्ग में H_2S से पूर्व HCl मिलाया जाता है, क्योंकि HCl का प्रयोग S^{-2} की सान्द्रता को कम करने के लिए किया जाता है। (समआयन प्रभाव के कारण)
- S^{2-} आयन की सान्द्रता, II वर्ग के धातुओं को उनके सल्फाइड में अवक्षेपित कर देती है लेकिन IV वर्ग के धातुओं के सल्फाइड को नहीं करती (क्योंकि इनके K_{sp} अधिक है)
- फिर भी CdS का विलेयता गुणनफल कुछ अधिक है। अत: यहाँ विलयन की तनुता को बढ़ाना होता है। जिससे H_2S का आयनन बढ़कर, CdS अवक्षेपित हो जाता है।

प्र.5. II वर्ग में, H_2S गुजारने से पूर्व HCl क्यों मिलते हैं ?

हल- S^{-2} आयन की सान्द्रता को कम करने के लिए व सिर्फ द्वितीय वर्ग के धातुओं को सल्फाइड के रूप में अवक्षेपित करने के लिए।

प्र.6. यदि II वर्ग में HCl को नहीं मिलाया जाये व H_2S गैस गुजार दी जाये, तो क्या होगा ?

हल- IInd वर्ग के धातुओं के सल्फाइड व IV वर्ग के सल्फाइड दोनों ही अवक्षेपित हो जाते हैं।

IV वर्ग के लिए

- IV वर्ग के सल्फाइड्स का विलेयता गुणनफल II वर्ग के सल्फाइड्स से बहुत अधिक है।
- अत: S^{2-} आयन्स की बहुत अधिक सान्द्रता की आवश्यकता होगी। इसके लिए अम्लीय माध्यम को क्षारीय माध्यम में बदलना आवश्यक होगा। अत: NH_4OH मिलाया जाता है। NH_4OH द्वारा प्राप्त OH^- विलयन में उपस्थित H^+ को हटाकर अतिदुर्बल जल में बदल देते हैं।

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

- अत: H_2S का आयनन बढ़ जाता है, जिससे S^{2-} आयन की सान्द्रता में वृद्धि होने लगती है। अत: IV वर्ग के धातुओं के सल्फाइड्स अवक्षेपित हो जाते हैं।

6. III वर्ग के लिए

- III वर्ग के लिए वर्ग अभिकर्मक NH_4OH है।
- NH_4OH एक बहुत ही दुर्बल क्षार है जो विलयन में आयनीकृत होकर बहुत ही कम OH^- की सान्द्रता देता है।

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

प्राप्त OH^- की सान्द्रता अत्याधिक कम है लेकिन यह इतनी पर्याप्त होती है कि III वर्ग, IV वर्ग व V वर्ग के तत्वों को उनके हाइड्रोऑक्साइड के रूप में अवक्षेपित कर देते हैं।

- लेकिन हम जानते हैं कि,

III वर्ग के तत्वों के हाइड्रोक्साइड का K_{sp} कम होता है जबकि IV वर्ग व V वर्ग के तत्वों के हाइड्रोक्साइड का विलेयता गुणनफल अधिक है।

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम लागू करने पर,

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

NH_4^+ की सान्द्रता में वृद्धि करने पर, OH^- की सान्द्रता को कम किया जा सकता है।

- अत: NH_4OH से पूर्व NH_4Cl विलयन मिलाने पर, OH^- की सान्द्रता में कमी हो जाती है। जिस के कारण सिर्फ III वर्ग के धातु, हाइड्रोक्साइड के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं।
- अत: NH_4Cl को क्यों मिलाते हैं, इसके लिए निम्न उत्तर होगा–

–OH^- की सान्द्रता को कम करने के लिए

या

III वर्ग के धातु के हाइड्रोऑक्साइड को अवक्षेपित करने के लिए।

प्र.7. यदि III वर्ग में NH_4Cl नहीं मिलाया जाये व सिर्फ NH_4OH मिलाया जाये तो क्या होगा।

हल–III, IV व V वर्ग के तत्वों के सभी हाइड्रोक्साइड अवक्षेपित हो जाते हैं।

प्र.8. III वर्ग में सान्द्र HNO_3 क्यों मिलाते हैं।

हल–Fe^{+2} फैरस को फैरिक (Fe^{+3}) आयन में बदलने के लिए। क्योंकि $Fe(OH)_2$ का विलेयता गुणनफल अधिक होता है, जबकि $Fe(OH)_3$ का विलेयता गुणनफल कम होता है।

7. Ba, Sr व Ca के अवक्षेपण के लिए

- Ba^{+2} को $BaCrO_4$ के रूप में अवक्षेपित करते हैं जब $(NH_4)_2CrO_4$ को मिलाया जाता है।

पाँचवें वर्ग में, सर्वप्रथम Ba^{+2} का परीक्षण करते हैं। अत: $(NH_4)_2CrO_4$ मिलाया जाता है। यदि Ba^{+2} आयन उपस्थित होगा तो यह $BaCrO_4$ के रूप में अवक्षेपित हो जाता है। यहाँ $SrCrO_4$ व $CaCrO_4$ अवक्षेपित नहीं होते क्योकि इनके विलेयता गुणनफल अधिक है।

- $(NH_4)_2SO_4$ के मिलाने पर, Sr^{+2} आयन $SrSO_4$ के रूप में अवक्षेपित होता है।

पाँचवे वर्ग में, Ba^{+2} के परीक्षण के पश्चात् हम Sr^{+2} का परीक्षण करते हैं $(NH_4)_2SO_4$ मिलाकर। यदि Sr^{+2} आयन उपस्थित है तो यह $SrSO_4(\downarrow)$ के रूप में अवक्षेपित हो जाता है लेकिन यहां Ca^{+2} आयन, $CaSO_4$ के रूप में अवक्षेपित नहीं होगा क्योंकि $CaSO_4$ का विलेयता गुणनफल अधिक है।

- $(NH_4)_2C_2O_4$ के मिलाने पर Ca^{2+} आयन CaC_2O_4 के रूप में अवक्षेपित होता है।

पाँचवें वर्ग में, Ba^{+2} व Sr^{+2} के परीक्षण के पश्चात् हम Ca^{+2} का परीक्षण $(NH_4)_2C_2O_4$ के साथ करते हैं। यदि Ca^{+2} आयन उपस्थित है तो वह CaC_2O_4 के रूप में अवक्षेपित हो जायेगा।

7.21 पाठ्य पुस्तक के प्रश्न उत्तर

वस्तुनिष्ठ प्रश्न

1. A+2B $\rightleftharpoons$ C अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक का व्यंजक है

(अ) $\frac{[A][B]^2}{[C]}$ (ब) $\frac{[A][B]}{[C]}$

(स) $\frac{[C]}{[A][B]^2}$ (द) $\frac{[C]}{2[B][A]}$

उत्तर–(स)

2. अभिक्रिया, A(ठोस) + 2B(गैस) $\rightleftharpoons$ 3C(ठोस) + 2D (गैस) के लिए :

(अ) $K_p = K_c (RT)^0$ (ब) $K_p = K_c R^2T^2$

(स) $K_p = K_c (RT)$ (द) $K_p = K_c R^{-2}T$

उत्तर–(अ)

3. अभिक्रिया $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ + x किलो जूल में अधिक अमोनिया बनाने के लिए आवश्यक शर्तें है:

(अ) उच्च ताप और उच्च दाब (ब) कम ताप और उच्च दाब

(स) कम ताप और कम दाब (द) उच्च ताप और कम दाब

उत्तर–(ब)

4. AB तथा AB_2 प्रकार के दोनों विद्युत अपघट्यों के विलेयता गुणनफल 1×10^{-10} है। AB की मोलर विलेयता AB_2 की मोलर विलेयता:

(अ) के बराबर होगी (ब) से अधिक होगी

(स) से कम होगी (द) में आपस कोई संबंध नहीं होता

उत्तर-(ब)

5. 10^{-4} HCl के 50 mL को धीरे-धीरे 450 मिलि विलयन में मिलाने पर प्राप्त मिश्रण की pH होगी:

(अ) 1 (ब) 5

(स) 7 (द) 10

उत्तर-(ब)

अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न

प्रश्न.6 निम्नलिखित में से प्रत्येक अभिक्रिया के लिये साम्य स्थिरांक K_c का व्यंजक लिखिए ?

(i) $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$

उत्तर– $$K_c = \frac{[NO]^2[Cl_2]}{[NOCl]^2}$$

नोट-K_c व्यंजक के लिये वो ही क्रियाकारक व वो ही क्रियाफल पदार्थों को प्रयोग में लेते हैं जो गैसीय या द्रव अवस्थाओं में हों।

(ii) $2Cu(NO_3)_2(s) \rightleftharpoons 2CuO(s) + 4NO_2(g) + O_2(g)$

उत्तर– $K_c = [NO_2]^4[O_2]$

(iii) $CH_3COOC_2H_5 (l) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l)$

उत्तर– $$K_c = \frac{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}{[CH_3COO_2H_5][H_2O]}$$

(iv) $Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightleftharpoons Fe(OH)_3 (s)$

उत्तर– $$K_c = \frac{1}{[Fe^{3+}][\bar{O}H]^3}$$

(v) $I_2(s) + 5F \rightleftharpoons 2IF_5$

उत्तर– $$K_c = \frac{[IF_5]^2}{[F]^5}$$

प्रश्न.7 रासायनिक साम्य क्या है ?

उत्तर– इसे हम किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया से समझा सकते है।

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया का वह समय/बिन्दु/अवस्था, जहाँ अग्रअभिक्रिया की गति व प्रतिप अभिक्रिया की गति के समतुल्य हो, **रासायनिक साम्य** कहते है।

रासायनिक साम्य एक गतिक साम्य है।

प्रश्न.8 ऐसी अभिक्रिया का उदाहरण दीजिये जिसमें

(i) दाब बढ़ाने पर अधिक उत्पाद बनता हो

उत्तर– $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

4 मोल 2 मोल

अग्र अभिक्रिया में

मोल घट रहे है

आयतन घट रहा है

अत: दाब बढ़ रहा है

अत: उपर्युक्त अभिक्रिया में दाब बढ़ाने पर उत्पाद अधिक बनते है।

(ii) ताप बढ़ाने से अधिक उत्पाद बनता है।

उत्तर– $N_2 + O_2 + x$ कि.कै. $\rightleftharpoons 2NO$

उपर्युक्त अभिक्रिया ऊष्माशोषी अभिक्रिया है अर्थात् ऊष्मा एक क्रिया कारक के रूप में है।

अत: इन अभिक्रियाओं में ताप बढ़ाने पर उत्पाद अधिक बनेगा।

प्रश्न.9 किसी गैसीय साम्य पर क्या होगा जबकि Δn का मान ऋणात्मक हो और दाब कम कर दिया जाये।

उत्तर– $$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

इस अभिक्रिया में $\Delta n = 2 - 4 = -2$ है।

इस अभिक्रिया में अग्र अभिक्रिया में आयतन में कमी होती है अत: दाब कम करने पर अभिक्रिया प्रतिप दिशा में चलती है।

प्रश्न.10 हेबर विधि में NH_3 की अधिकतम लब्धि हेतु किन शर्तों का होना आवश्यक है ?

उत्तर– $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + x$ कि. कैलोरी

अधिक NH_3 लब्धि के लिये

1. दाब अधिक रखना होगा [आयतन में कमी होने के कारण]
2. तापक्रम कम रखना होगा [ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया होने के कारण]
3. क्रिया कारक पदार्थों की सान्द्रता में वृद्धि करते रहे।

प्रश्न.11 किसी पदार्थ के गलनांक बिन्दू पर उस पदार्थ की कौनसी दो अवस्थायें परस्पर साम्य में होती है ?

उत्तर– ठोस $\rightleftharpoons$ द्रव

प्रश्न.12 किसी पदार्थ के क्वथनांक बिन्दू पर उस पदार्थ की कौनसी दो अवस्थाऐं परस्पर साम्य में होती है ?

उत्तर– जल$_{(l)} \rightleftharpoons$ वाष्प$_{(g)}$

प्रश्न.13 PCl_5 के PCl_3 और Cl_2 से वियोजन की मात्रा यदि x हो तो साम्य अवस्था पर PCl_5 की कितनी मोल मात्रा होगी ?

उत्तर– $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

1 मोल 0 0

1–x मोल x x

साम्य अवस्था पर PCl_5 के 1–x मोल उपस्थित होंगें।

प्रश्न.14 KCN लवण के लिये K_w, K_h व K_a में संबंध लिखिये।

उत्तर– $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} \quad ...(1)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad ...(2)$$

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \quad ...(3)$$

समीकरण 2 में समीकरण 3 का भाग देने पर

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H^+][CN^-]}[HCN] = \frac{K_w}{K_a}$$

$$\frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

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

प्रश्न.15 NH_2^- का संयुग्मी अम्ल बनाइये ?

उत्तर– $NH_2^- + H^+ \rightleftharpoons NH_3$

अतः आयन NH_2^- आयन का संयुग्मी अम्ल NH_3 है।

प्रश्न.16 HCO_3^- का संयुग्मी क्षार बनाइये ?

उत्तर– $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$

अतः HCO_3^- का संयुग्मी क्षार CO_3^{2-} आयन है।

प्रश्न.17 0.001 NHCl की pH बताइये ?

उत्तर– 0.001 NHCl एक प्रबल अम्ल है।

अतः $[H^+]$ की सान्द्रता = प्रबल अम्ल की सान्द्रता

$= .001 = 10^{-3}$ ग्राम आयन/लीटर

$pH = -\log [H^+]$

$= -\log 10^{-3}$

pH = 3

प्रश्न.18 विलायन में HCl की उपस्थिति H_2S के आयनन पर क्या प्रभाव पड़ता है ?

उत्तर– $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$

$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$

$\leftarrow$ सम आयन प्रभाव $[H^+]$

अतः समआयन प्रभाव $[H^+]$ के कारण दुर्बल विद्युत अपघटन पदार्थ $[H_2S]$ के आयनन में कमी होगी।

प्रश्न.19 उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय अभिक्रियायें क्या है ?

उत्तर– उत्क्रमणीय अभिक्रियायें–

- वे रासायनिक अभिक्रियायें जिनमें क्रियाफल पदार्थ (उत्पाद) पुनः क्रियाकर, क्रियाकारक पदार्थों में बदलते है।
- ये अभिक्रियायें दोनों दिशाओं में चलती है जिन्हें अग्र व प्रतिप अभिक्रियायें कहते है
- इन अभिक्रियाओं को दो तीरो ($\rightleftharpoons$) द्वारा प्रदर्शित करते है जो एक दूसरे के विपरीत होते है।

$$A + 2B \rightleftharpoons 3C + D$$

- इन अभिक्रियाओं में रासायनिक साम्य स्थापित होता है।

अनुत्क्रमणीय अभिक्रियायें–

- वे रासायनिक अभिक्रियायें जिनमें क्रियाफल पदार्थ पुनः क्रिया नहीं करते।
- ये अभिक्रियायें एक ही दिशा में चलती है।
- इन अभिक्रियाओं को एक ही तीर द्वारा ($\rightarrow$)प्रदर्शित करते है। $A + B \rightarrow 2C$
- इन अभिक्रियाओं में कभी भी रासायनिक साम्य स्थापित नहीं होता है।
- ये अभिक्रियायें पूर्णता को प्राप्त होते है।

प्रश्न.20 साम्य $NO(g) + O_3(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + O_2$ के लिये 1000K ताप पर $K_c = 6.3 \times 10^{14}$ है। साम्य में अग्र व प्रतीप दोनों अभिक्रियायें प्राथमिक रूप से द्विअणुक है प्रतीप अभिक्रिया के लिये K_c क्या है ?

उत्तर– $NO(g) + O_3(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + O_2$

अग्र अभिक्रिया के लिये $K_c = 6.3 \times 10^{14}$ है।

अतः प्रतिप अभिक्रिया के लिये K'_c

$$K'_c = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{6.3 \times 10^{14}}$$

लघूत्तरात्मक प्रश्न

प्र.21. निम्नलिखित में से दाब बढ़ाने पर कौन-कौन-सी अभिक्रियायें प्रभावित होगी ? यह भी बताइये कि दाब वृद्धि करने पर अभिक्रियायें अग्र या प्रतिप किस दिशा में गतिमान होगी ?

(i) $COCl_2(g)$ □ $CO(g) + Cl_2(g)$

(ii) $CO_2(g) + C(s)$ □ $2CO(g)$

(iii) $CH_4(g) + 2S_2(g)$ □ $CS_2(g) + 2H_2S(g)$

(iv) $CO_2(g) + C(s)$ □ $2CO(g)$

(v) $2H_2(g) + CO(g)$ □ $CH_3OH(g)$

(vi) $CaCO_3(s)$ □ $CaO(s) + CO_2(g)$

(vii) $4NH_3(g) + 5O_2(g)$ □ $4NO(g) + 6H_2O(g)$

उत्तर– वे सभी उत्क्रमणीय अभिक्रियायें जिनमें Δn का मान शून्य ना हो, दाब से प्रभावित होती है, अतः निम्न अभिक्रियायें दाब के परिवर्तन पर प्रभावी होगी।

(i) $COCl_2(g)$ □ $CO + Cl_2(g)$ $\quad \Delta n = 1$

(ii) $CO_2(g) + C(s)$ □ $2CO$ $\quad \Delta n = 1$

(iv) $CO_2(g) + C(s)$ □ $2CO$ $\quad \Delta n = 2-1 = 1$

(v) $2H_2(g) + CO(g)$ □ $CH_3OH(g)$ $\Delta n = -2$

(vi) $CaCO_3(s)$ □ $CaO(s) + CO_2(g)$ $\Delta n = 1-0 = 1$

(vii) $4NH_3(g) + 5O_2(g)$ □ $4NO(g) + 6H_2O(g)$

$\Delta n = 10 - 9 = 1$

(i) $COCl_2(g)$ □ $CO(g) + Cl_2(g)$

इस अभिक्रिया में दाब में वृद्धि करने पर अभिक्रिया प्रतीप दिशा में चलेगी [मोल बढ़ने के कारण] $\Delta n = 1$

(ii) $CH_4(g) + 2S_2(g)$ □ $CS_2(g) + 2H_2S$

दाब में वृद्धि साम्य को प्रभावित नहीं करती [मोलों की संख्या निश्चित रहने के कारण] $\Delta n = 0$

(iii) $CO_2(g) + C(s)$ □ $2CO(g)$

दाब में वृद्धि करने पर अभिक्रिया प्रतीप दिशा में चलेगी [मोल बढ़ने के कारण] $\Delta n = 1$

(iv) $2H_2 + CO$ □ CH_3OH

दाब में वृद्धि करने पर अभिय्रिया अग्र दिशा में चलेगी। [मोल घटने के कारण] $\Delta n = -2$

(v) $CaCO_3(s)$ □ $CaO(s) + CO_2(g)$

दाब में वृद्धि करने पर अभिक्रिया प्रतीप दिशा में चलेगी [मोल बढ़ने के कारण] $\Delta n = 1$

(vi) $4NH_3 + 5O_2$ □ $4NO + 6H_2O$

दाब बढ़ाने पर अभिक्रिया प्रतीप दिशा में चलेगी [मोल बढ़ने पर] $\Delta n = 1$

प्र.22. रासायनिक साम्य स्थिरांक को प्रभावित करने वाले कारकों की विवेचना कीजिये।

उत्तर- बिन्दु 7.5 पेज संख्या 7.5 पर देखें।

प्र.23. SO_3 के संश्लेषण किन-किन परिस्थितियों में अधिक होगा विवरण दीजिये।

उत्तर- $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 + 1966$ kJ/mol

- उपर्युक्त अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी होने के कारण, तापक्रम कम रखने पर SO_3 की लब्धि अधिक होगा।
- दाब में वृद्धि करने पर। उच्च दाब पर SO_3 की लब्धि अधिक होगी। (मोल घटने के कारण)
- SO_2 व O_2 की सान्द्रतायें अभिक्रिया में बढ़ाते रहने पर SO_3 की लब्धि अधिक होगा।

प्र.24. अमोनिया का संश्लेषण का साम्य

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + x$ किलो जूल है।

इस साम्य पर ताप, दाब व सान्द्रता के प्रभाव की व्याख्या कीजिये।

उत्तर-
- अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी होने के कारण ताप कम रखना होगा, NH_3 अधिक प्राप्त होगी।
- इस अभिक्रिया में मोल घट रहे हैं अत: उच्च दाब रखने पर NH_3 अधिक बनेगा।
- N_2 व H_2 की सान्द्रताओं में वृद्धि करने पर NH_3 अधिक बनेगा।

प्र.25. लुइस अवधारणा के अनुसार निम्न में से अम्ल-क्षार छाँटिये।

S^{2-}, H^+, OH^-, BF_3 Ni^{2+}, F^-

उत्तर- लुइस अम्ल - H^+, BF_3 Ni^{2+}

लुइस क्षार - S^{2-} OH^- F^-

प्र.26 निम्न के संयुग्मि अम्ल लिखिये।

S^{2-}, NH_3, $H_2PO_4^-$, CH_3NH_2

उत्तर- दिये गये उदाहरण संयुग्मि क्षार है अत: इनके संयुग्मि अम्ल बनाने के लिये इनमें H^+ जोड़ दे

संयुग्मि क्षार		संयुग्मि अम्ल
$S^{2-} + H^+$	$\rightarrow$	HS^-
NH_3+H^+	$\rightarrow$	NH_4^+
$H_2PO_4^- + H^+$	$\rightarrow$	H_3PO_4
$CH_3NH_2 + H^+$	$\rightarrow$	$CH_3N^+H_3$

प्र.27 आयनन को प्रभावित करने वाले कोई तीन कारक लिखिये।

उत्तर- (i) तनुता (ii) ताप कम (iii) समआयनन प्रभाव

प्र.28. साधारण नमक के संतृप्त विलयन में अवक्षेपण हेतु HCl गैस मिलायी जाती है, HCl अम्ल नही कारण स्पष्ट कीजिये।

उत्तर- HCl गैस निर्जल होने के कारण इसका आयनन शत:प्रतिशत होने के कारण NaCl विलयन में Cl^- आयनस की सान्द्रता बहुत अधिक हो जाती है। अत: शुद्ध NaCl अवक्षेपित हो जाता है।

प्र.29 प्रबल अम्ल तथा दुर्बल क्षार से बने लवण विलयन का pH तथा (H^+) सान्द्रता ज्ञात करने का सूत्र उत्पन्न कीजिये।

उत्तर- NH_4Cl प्रबल अम्ल (HCl) व दुर्बल क्षार (NH_4OH) से प्राप्त लवण है

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

प्रा. सान्द्रता	1	O	O
साम्य सान्द्रता	1-h	h	h
साम्य सान	C[1-h]	Ch	Ch

$$Kh = \frac{[NH_4OH][H^+]}{NH_4^+}$$

$$= \frac{Ch \times Ch}{C[1-h]} = \frac{h^2C}{1-h}$$

यदि h बहुत छोटा हो तो 1-h = 1 मानेंगे

अत: $Kh = Ch^2$

$$h^2 = \frac{Kh}{C}$$

$$h = \sqrt{\frac{Kh}{C}}$$

$$(H^+) = C \times h$$

$$[H^+] = C \times \sqrt{\frac{Kh}{C}}$$

$$[H^+] = \sqrt{Kh.C}$$

प्र.30 $Mg(OH)_2$, NH_4Cl में विलेय है जबकि NaCl में अविलेय है, कारण बताइये।

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

उत्तर- जब $Mg(OH)_2$ को NH_4Cl में मिलाते है तो $Mg(OH)_2$ से प्राप्त OH^- आयनस NH_4Cl से प्राप्त NH_4^+ से क्रिया कर अति दुर्बल NH_4OH बनाने के कारण NH_4Cl से प्राप्त आयन की सान्द्रता के गुणनफल में कमी होने से $Mg(OH)_2$, NH_4Cl में विलेय है।

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

$$Mg(OH^+)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

$Mg(OH)_2$ को हम NaCl विलयन में मिलाने पर Na^+ व Cl^- की सान्द्रता पर कोई कमी न होने के कारण $Mg(OH)_2$ NaCl में अविलेय है।

प्र.31. प्रयोग द्वारा सिद्ध कीजिये कि रासायनिक साम्य एवं गतिक साम्य है?

उत्तर- निम्न अभिक्रिया के द्वारा उपरोक्त प्रश्न को समझ सकते है।

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

अभिक्रिया की साम्यावस्था में रेडियोधर्मी आयोडीन का समस्थानिक मिलाने पर कुछ समय पश्चात् हाइड्रोजन आयोडाइड में रेडियोधर्मी आयोडीन की उपस्थिति हो जाती है।

- H_2, I_2 व H I की आयोक्षिक सान्द्रताओं में कोई परिवर्तन नहीं होता है। अत: आपेक्षिक सान्द्रताओं में परिवर्तन न होना, यह संकेत करता है कि अभिक्रिया दोनों दिशाओं में समान दर से हो रही है।
- रेडियोधर्मी आयोडीन युक्त HI का बनना अभिक्रिया के अग्रिम दिशा में घटित होने का बताया है, परन्तु आपेक्षिक सान्द्रताओं का

समान रहना अभिक्रिया का समान दर से प्रतेक दिशा में घटित होने का भी संकेत करता है।

- अतः रासायनिक साम्य एवं गतिक साम्य है।

प्र.32. निम्न संयोगी अभिक्रिया के लिये सान्द्रता साम्य स्थिराव Kc दाब साम्यस्थिरता Kp में सम्बन्ध स्थापित कीजिये।

$4\ NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4\ NO + 6H_2O$

उत्तर- हम जानते है कि

$Kp = K_C \times (RT)^{\Delta n}$

$\Delta n = 10 - 9 = +1$

$\because Kp = K_C \times (RT)^1$

$\because K_p = K_C.RT$

प्र.33. द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम को निम्न साम्य पर अनुप्रयोग करके समझाइये।

$CH_3COOH + C_2H5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

उत्तर- द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के अनुसार किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया की गति, अभिक्रिया में भाग लेने वाले सभी पदार्थो के सक्रिय द्रव्यमानों के गुणनफल के समानुपाती है।

$r_f \propto [CH_3COOH]\ [C_2H_5OH]$

$r_f = K_f[CH_3COOH][C_2H_5OH]$

$r_b \propto [CH_3COOC_2H_5][H_2O]$

$r_b = K_b\ (CH_3COOC_2H_5)[H_2O]$

साम्य अवस्था पर

$r_f = r_b$

$K_f\,[CH_3CCOH]\ [C_2H_5OH] = K_b[CH_3COOC_2H_5][H_2O]$

$$\frac{K_f}{Kb} = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{(CH_3COOC_2)C_2H_5OH)}$$

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{(CH_3COOC_2)C_2H_5OH)}$$

प्र.34. निकाय $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - 44$ K.Cal/mol की साम्य अवस्था पर निम्न का क्या प्रभाव पड़ेगा ?

(i) ताप बढ़ाने पर

(ii) दाब घटाने पर

(iii) NO की अधिक सान्द्रता का

(iv) उत्प्रेरक की उपस्थिति का

उत्तर-(i) **ताप बढ़ाने पर**–अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है अतः ताप बढ़ाने पर NO अधिक मात्रा में प्राप्त होंगे।

(ii) **दाब घटाने पर**–साम्य अवस्था पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता [$\Delta n = 0$ होने के कारण]

(iii) NO की सान्द्रता में वृद्धि करने पर साम्य अवस्था प्रतीप दिशा में चलती है।

(v) उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया अग्र दिशा में चलेगी अर्थात् NO अधिक मात्रा में बनेगा।

प्र.35. $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ अभिक्रिया में साम्य ताप व दाब द्वारा किस प्रकार प्रभावित होता है।

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + x$ Kcal/mol

उत्तर- अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है अतः ताप कम रखने पर साम्य अग्र दिशा में चलेगी जबकि ताप बढ़ाने पर साम्य प्रतीप दिशा में चलेंगे।

दाब बढ़ाने पर साम्य अग्रदिशा में चलेगा [मोल घटने के कारण] यदि दाब में कमी की जाये तो साम्य प्रतीप दिशा में चलती है।

निबन्धात्मक प्रश्न

प्र.36. (i) भौतिक प्रक्रमों एवं रासायनिक प्रक्रमों के साम्य को उदाहरण सहित समझाइये।

उत्तर- जब किसी अभिक्रिया में केवल पदार्थ की भौतिक अवस्था बदलती है, तो इसे **भौतिक प्रक्रम** कहते हैं तथा इस प्रकार के प्रक्रमों में जब साम्य स्थापित होता है तो इसे **भौतिक साम्य** कहते हैं। ये निम्न साम्य भौतिक साम्य है।

ठोस $\rightleftharpoons$ द्रव

द्रव $\rightleftharpoons$ ठोस

ठोस $\rightleftharpoons$ गैस

ठोस द्रव साम्यवस्था

बर्फ का जल में बदलना ठोस–द्रव साम्यावस्थ का एक महत्त्वपूर्ण उदाहरण है–

$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(l)$

ठोस द्रव

- जब हम थर्मस फ्लास्क (विलगित निकाय) में रखे बर्फ तथा जल का अध्ययन करते हैं तो यह पाया जाता है कि 273K ताप तथा एक वायुमण्डलीय दाब पर बर्फ तथा जल साम्यावस्था में होते हैं।
- 273 K बर्फ का गलनांक तथा जल का हिमांक है। इससे स्पष्ट है कि बर्फ तथा जल एक निश्चित ताप तथा दाब पर ही साम्यावस्था में होते हैं।
- साम्य पर समय के साथ–साथ बर्फ व जल के द्रव्यमान में कोई परिवर्तन नहीं होता है क्योंकि साम्य पर बर्फ से जल के बनने की दर तथा जल से बर्फ के बनने की दर समान होती है अर्थात् यह साम्यावस्था स्थैतिक (Static) नहीं है।
- इस समय जल के कुछ अणु बर्फ से टकराकर उसमें समा जाते है तथा बर्फ के कुछ अणु जल की तरफ चले जाते हैं।

रासायनिक प्रक्रमों में साम्य–

- जब किसी अभिक्रिया में रासायनिक पदार्थों में परिवर्तन होता है तो इसे **रासायनिक प्रक्रम** कहते हैं तथा इस प्रकार के प्रक्रमों में जब साम्य स्थापित होता है तो इसे **रासायनिक साम्य** कहते हैं।

  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$
- उपरोक्त रासायनिक साम्य में तीनों पदार्थ रासायनिक रूप से अलग–अलग है।
- साम्य अवस्था पर N_2, H_2 व NH_3 की सान्द्रतायें निश्चि होती है।
- साम्य अवस्था पर अग्र अभिक्रिया की गति, प्रतीप अभिक्रिया की गति के तुल्य होती है।
- अभिक्रिया में ताप, दाब एवं सान्द्रताओं में परिवर्तन करने पर, साम्य अवस्था में भी परिवर्तन होता है।

प्र. (ii) सिद्ध कीजिये कि PCl_5 के वियोजन की मात्रा दाब के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती होती है ?

उत्तर-

	PCl_5	⇌	PCl_3 +	Cl_2
प्रा. सान्द्रता	1		0	0
	$1-x$		x	x
सा.सान्द्रता	$C[1-x]$		Cx	Cx

साम्य अवस्था पर कुल सान्द्रता = $1-x+x+x=1+x$

$$P_{PCl_3}=\frac{x}{1+x}\times P$$

$$P_{Cl_2}=\frac{x}{1+x}\times P$$

$$P_{PCl_5}=\frac{1-x}{1+x}\times P$$

$$Kp=\frac{P_{PCl_3}\times P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

$$=\frac{\frac{xP}{1+x}\times\frac{xP}{1+x}}{\frac{1-x}{1+x}\times P}$$

$$=\frac{x^2P}{(1-x)(1+x)}=\frac{x^2P}{1-x^2}$$

यदि x बहुत छोटा हो तो x^2 का मान ओर भी छोटा होगा। अत: $1-x^2=1$ मान लेंगे।

$$K_p=x^2P$$

$$x^2=\frac{Kp}{P}$$

$$x=\sqrt{\frac{1}{P}}$$

अत: हम कह सकते हैं कि PCl_5 के वियोजन की मात्रा (x) दाब के वर्गमूल के समानुपाती होती है।

प्र.37. बफर विलयन किसे कहते हैं ? बफर विलयन की दो विशेषतायें बताइये ? अम्लीय बफर विलयन की pH ज्ञात करने का सूत्र व्युत्पन्न कीजिये। साधारण बफर विलयन के कोई दो उदाहरण दीजिये।

उत्तर-
- वे विलयन जिन्हें कितना ही तनु किया जावे अथवा प्रबल अम्ल या प्रबल क्षार की कुछ मात्रा मिलाने के बाद भी विलयन के pH में कोई परिवर्तन नहीं होता, **बफर विलयन** कहते हैं।
- अत: ये विलयन pH में परिवर्तन का प्रतिरोध करते हैं, इसे विलयन की **प्रतिरोधी क्रिया** कहते हैं।

बफर विलयन की विशेषतायें

- इनमें कितना ही जल मिलाया जावे, इनके pH में कोई परिवर्तन नहीं होता
- इनमें प्रबल अम्ल या प्रबल क्षार की कुछ मात्रा मिलाने पर भी इनके pH मान में कोई परिवर्तन नहीं होता।

अम्लीय बफर विलयन की pH ज्ञात करना

- किसी दुर्बल अम्ल तथा इनकी किसी प्रबल क्षार से क्रिया द्वारा बने लवण का मिश्रण **अम्लीय बफर विलयन** कहलाता है।
- CH_3COOH (दुर्बल अम्ल) + CH_3COONa (लवण) का मिश्रण। दुर्बल अम्ल जल में निम्न प्रकार आयनीकृत होता है।

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

इसके लिये साम्य स्थिरांक

$$Ka=\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H^+]=\frac{Ka[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$$

बफर विलयन में CH_3COO^- की सान्द्रता लवण की सान्द्रता के तुल्य होती है। [प्रबल वैद्युत अपघटन पदार्थ के कारण]

$$[H^+]=\frac{Ka\,[\text{अम्ल}]}{\text{लवण}}$$

ऋणात्मक लघुगणक लेने पर

$$-\log[H^+]=-\log Ka-\log\frac{(acid)}{salt}$$

$$pH=pKa+\log\frac{(salt)}{(acid)}$$

इसे समीकरण को हेन्डरसन समीकरण कहते हैं।

साधारण बफर विलयन के दो उदाहरण निम्न है-

(i) CH_3COONH_4 का जलीय विलयन

(ii) NH_4CN का जलीय विलयन

प्र.38. विलेयता गुणनपुल किसे कहते हैं ? CdS प्रकार के यौगिकों के लिये विलेयता एवं विलेयता गुणनपुल में सम्बन्ध स्थापित कीजिये। तृतीय समूह के अवक्षेपण में NH_4OH मिलाने से पूर्व NH_4Cl क्यों मिलाया जाता है। कारण समझाइये।

उत्तर- निश्चित ताप पर किसी पदार्थ के सन्तृप्त विलयन में उपस्थित आयन्स की सान्द्रता के गुणनफल को **विलेयता गुणनफल** कहते हैं।

- इसे Ksp से प्रदर्शित करते हैं।
- सभी पदार्थों का विलेयता गुणनफल निश्चित ताप पर अलग-अलग लेकिन निश्चित होता है।

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

संतृप्त विलयन साम्य स्थिरांक

$$K=\frac{[Ag^+][Cl^-]}{(AgCl)}$$

$$K[AgCl]=[Ag^{+7}][Cl^-]$$

- संतृप्त विलयन में आयनीकृत AgCl की सान्द्रता स्थिरांक होगी अत: K व (AgCl) के गुणनफल को हम एक नये स्थिरांक Ksp द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं जिसे **विलेयता गुणनफल** कहते हैं।

$$Ksp=[Ag^+][Cl^-]$$

CdS के लिये विलयेता एवं विलेयता गुणनफल में सम्बन्ध

$$CdS \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$$

s विलेयता s s

$$Ksp = [Cd^{2+}][S^{2-}]$$
$$= (s) \quad (s)$$
$$Ksp = s^2 \quad ...(1)$$
$$s = \sqrt{Ksp} \quad ...(2)$$

- तृतीय वर्ग में NH_4OH एक अभिकर्मक है। तृतीय वर्ग के तत्वों का [Al, Cr, Fe] परीक्षण इनके हाइड्रोऑक्साइड के रूप में अवक्षेपित होने के कारण होता है।
- NH_4OH एक दुर्बल क्षार है अत: इनसे प्राप्त OH^- बहुत की कम प्राप्त होते हैं लेकिन OH^- की यह कम सान्द्रता, तीसरे वर्ग के तत्वों को व चौथे वर्ग के तत्वों, दोनों को hydroxide में अवक्षेपित कर देते हैं।
- हम जानते हैं कि तीसरे वर्ग के तत्वों के हाइड्रोऑक्साइड का विलेयता गुणनफल चौथे वर्ग के धातुओं के हाइड्रोऑक्साइड के विलेयता गुणनफल से कम होता है।
- अत: यदि हम OH^- की सान्द्रता को कम कर दे तो सिर्फ 3rd वर्ग के तत्व ही हाइड्रोऑक्साइड के रूप में अवक्षेपित होंगे। चौथे वर्ग के नहीं।
- अत: NH_4OH से पूर्व NH_4Cl मिलाने से $[NH_4^+]$ के समआयन प्रभाव के कारण NH_4OH का आयनन कम हो जायेगा अत: OH^- की सान्द्रता में कमी होगी अत: 3rd वर्ग के धातु यहाँ हाइड्रोऑक्साइड के रूप में अवक्षेपित हो जायेगी।

प्र.39. किसी उपयुक्त रासायनिक अभिक्रिया का उदाहरण देकर द्रव अनुपाती क्रिया के नियम को समझाइये। एक समांगी अभिक्रिया के लिये Kp व Kc में सम्बन्ध के व्यंजक की व्युत्पत्ति कीजिये।

उत्तर–• द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम को समझने के लिये कृपया प्र.33 का उत्तर लिखिये।

- K_p व K_c में संबंध के लिए प्र. 32 का उत्तर दीजिए।

प्र.40. सूचक किसे कहते हैं, सूचकों के ओस्टवाल्ड सिद्धान्त का वर्णन कीजिये। HNO_3 तथा KOH के मध्य अनुमापन के लिये उपयुक्त सूचक अनुमापन वक्र खींच कर समझाइये।

उत्तर–• सूचक किसे कहते हैं, बिन्दु 7.19 देखें।

- सूचकों के ओस्टवाल्ड का आयनिक सिद्धांत के लिये बिन्दु 7.19.1 देखें।
- HNO_3 व KOH अनुमापन के लिये बिन्दु 7.19.2 का (1) भाग देखें।

प्र.41. H_2S का प्रथम आयनन स्थिरांक 9.1×10^{-8} है। इसके 0.1M विलयन में HS^- आयनों की सान्द्रता की गणना कीजिये तथा बताइये कि यदि इसमें 0.1M HCl की उपस्थित हो तो सान्द्रता किस प्रकार प्रभावित होगी। यदि H_2S का द्वितीय वियोजन स्थिरांक 1.2×10^{-13} हो तो सल्फाइड (S^{2-}) आयनों की दोनों स्थितियों में सान्द्रता की गणना कीजिये।

उत्तर– **स्थिति I**– 0.1 M H_2S विलयन में $[HS^-]$ की गणना

माना H_2S के वियोजन की मात्रा = α

	H_2S	$\rightleftharpoons$ H^+	+ HS^-
प्रारम्भिक मोलर सान्द्रता	0.1M	0	0
साम्य मोलर सान्द्रता	$0.1-\alpha$	α	α

ओस्टवाल्ड तनुता सूत्र के अनुसार,

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{[\alpha][\alpha]}{[0.1-\alpha]} = \frac{[\alpha][\alpha]}{0.1}$$

$$9.1\times10^{-8} = \frac{[\alpha][\alpha]}{0.1}$$

या $[\alpha]^2 = 9.1 \times 10^{-9} = 91 \times 10^{-10}$

$\alpha = (91 \times 10^{-10})^{1/2} = 9.54 \times 10^{-5}$

या $[HS^-] = 9.54 \times 10^{-5}$

स्थिति II– 0.1 M HCl विलयन में $[HS^-]$ की गणना

जब H_2S विलयन 0.1 M HCl विलयन के साथ मिश्रित किया जाता है, वियोजन निम्न प्रकार होता है:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-;\ HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

HCl (प्रबल अम्ल) के वियोजन के कारण $[H^+] = 0.1\,M$

माना कि H_2S (दुर्बल अम्ल) के वियोजन के कारण $[H^+] = x\,M$

H^+ आयन्स की कुल सान्द्रता अर्थात् $[H^+] = 0.1 + x \approx 0.1M$

(x बहुत छोटा है अत: नगण्य मान सकते हैं)

विलयन में $[HS^-] = x\,M$

शेष अवियोजित H_2S की सान्द्रता अर्थात् $[H_2S] = 0.1 - x \approx 0.1M$

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \text{ या } 9.1\times10^{-8} = \frac{(0.1)\times(x)}{(0.1)}$$

$x = 9.1 \times 10^{-8}$ या $[HS^-] = 9.1 \times 10^{-8}$

स्थिति III– HCl की अनुपस्थिति में $[S^{2-}]$ की गणना

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-;\ K_{a_1} = 9.1\times10^{-8}$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-};\ K_{a_2} = 1.2\times10^{-13}$$

सम्पूर्ण अभिक्रिया के लिए K_a गणना के क्रम में, दोनों समीकरणों को जोड़िए।

$$K_a = K_{a_1} \times K_{a_2} = (9.1\times10^{-8})\times(1.2\times10^{-13}) = 1.092\times10^{-20}$$

H_2S का वियोजन निम्न प्रकार हो सकता है:

H_2S	$\rightleftharpoons$ $2H^+$ +	S^{2-}
$0.1-y \approx 0.1$	$2y$	y

$$K_a = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[H_2S]} \text{ या } 1.092\times10^{-20}\ \frac{4y^2\times y}{0.1}$$

$$4y^3 = 1.092 \times 10^{-21} \text{ या } y = \left(\frac{1.092\times10^{-21}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$= (273 \times 10^{-24})^{1/3}$$

$y = 6.49 \times 10^{-8}\,M \approx 6.5 \times 10^{-8}\,M$

स्थिति IV– 0.1 M HCl की उपस्थिति में $[S^{2-}]$ की गणना

माना H_2S के वियोजन के कारण $[S^{2-}] = Z\ M$

H_2S का वियोजन निम्न प्रकार से हो सकता है:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$
$$0.1-Z \approx 0.1 \quad 2Z \quad Z$$

H^+ आयन्स की कुल सान्द्रता अर्थात् $[H^+] = 0.1 + 2Z \approx 0.1M$

विलयन में $[S^{2-}] = Z$

$$K_a = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} \text{ या } 1.092\times10^{-20} = \frac{(0.1)^2\times Z}{0.1}$$

$$Z = \frac{1.092\times10^{-20}\times0.1}{(0.1)^2} = 1.092\times10^{-19}M$$

प्र.42. प्रोपेनोइक अम्ल का आयनन स्थिरांक 1.32×10^{-5} है। 0.05M अम्ल विलयन के आयनन की मात्रा तथा pH ज्ञात कीजिए। यदि विलयन में 0.01 M HCl मिलाया जाए तो उसके आयनन की मात्रा ज्ञात कीजिए।

हल— **पद I**– प्रोपियोनिक अम्ल के लिए α की गणना

ओस्टवाल्ड तनुता नियम के अनुसार,

$$\alpha = \left(\frac{K_a}{C}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1.32\times10^{-5}}{0.05}\right)^{\frac{1}{2}} = (2.64\times10^{-4})^{1/2} = 1.62\times10^{2}$$

पद II– विलयन के pH की गणना

$[H^+] = (K_a \times C)^{1/2} = (1.32 \times 10^{-5} \times 5 \times 10^{-2})^{1/2}$
$= (6.6 \times 10^{-7})^{1/2} = (66 \times 10^{-8})^{1/2} = 8.124 \times 10^{-4}$

$pH = -\log(8.124 \times 10^{-4}) = -(\log 8.124 - 4\log 10)$
$= (4 - \log 8.124) = (4 - 0.909) = 3.09$

पद III– 0.01 M HCl विलयन में प्रोपियोनिक अम्ल के लिए α की गणना

$$CH_3CH_2COOH \rightleftharpoons CH_3CH_2COO^- + H^+$$

HCl की उपस्थिति में, CH_3CH_2COOH का आयनन घट जायेगा यदि C अम्ल की प्रारम्भिक सान्द्रता है तथा x साम्य पर वियोजित मात्रा है।

$[CH_3CH_2COOH] = C-x$; $[CH_3CH_2COO^-] = x$; $[H^+] = 0.01+x$

$$K_a = \frac{[CH_3CH_2COO^-][H^+]}{[CH_3CH_2COOH]} = \frac{(x)\times(0.01+x)}{(C-x)} = \frac{x(0.01)}{C}$$

या
$$\frac{x}{C} = \frac{K_a}{0.01} = \frac{1.32\times10^{-5}}{10^{-2}} = 1.32\times10^{-3}$$

$$\alpha = \frac{x}{C} = 1.32\times10^{-3}$$

प्र.43. निम्नलिखित मिश्रणों की pH परिकलित कीजिए-

(क) 0.2M $Ca(OH)_2$ का 10mL + का 0.1 M HCl का 25 mL

(ख) 0.01 M H_2SO_4 का 10mL + 0.01 M $Ca(OH)_2$ का 10 mL

(ग) 0.1M H_2SO_4 का 10 mL + 0.1 M KOH का 10 mL

हल—(क) 10mL 0.2M $Ca(OH)_2$ और 25 mL 0.1 M HCl विलयनों का pH

मिश्रित करने पर $Ca(OH)_2$ विलयन की मोलरता

$$= \frac{(0.2M)\times(10mL)}{(35mL)} = 0.057M$$

विलयन में $[OH^-] = 2 \times 0.057\,M = 0.114\,M$

मिश्रित करने पर HCl विलयन की मोलरता

$$= \frac{(0.1M)\times(25mL)}{(35mL)} = 0.071M$$

विलयन में $[H^+] = 0.071\,M$

उदासीनीकरण के पश्चात् विलयन में $[OH^-]$

$= (0.114 - 0.071) = 0.043\,M$

$pOH = -\log[OH^-] = -\log(4.3 \times 10^{-2})$
$= -(\log 4.3 - 2\log 10) = (2 - \log 4.3)$
$= (2 - 0.633) = 1.367$

$pH = 14 - pOH = 14 - 1.367 = 12.63$

(ख) 10mL 0.01 M H_2SO_4 और 10mL 0.01 M $Ca(OH)_2$ विलयनों का pH

मिश्रित करने पर H_2SO_4 विलयन की मोलरता

$$= \frac{(0.01M)\times(10mL)}{(20mL)} = 0.005M$$

विलयन में $[H^+] = 0.005 \times 2 = 0.01\,M$

मिश्रित करने पर $Ca(OH)_2$ की मोलरता

$$= \frac{(0.01M)\times(10mL)}{(20mL)} = 0.005M$$

विलयन में $[OH^-] = 0.005 \times 2 = 0.01\,M$

चूँकि विलयन में $[H^+]$ और $[OH^-]$ समान है, अत: यह प्रकृति में उदासीन है।

∴ विलयन का pH = 7

(ग) 10 mL 0.1 M H_2SO_4 और 10mL 0.1 M KOH विलयन का pH

मिश्रित करने पर H_2SO_4 विलयन की मोलरता

$$= \frac{(0.1M)\times(10mL)}{(20mL)} = 0.05M$$

विलयन में $[H^+] = 0.05 \times 2 = 0.1\,M$

मिश्रित करने पर KOH विलयन की मोलरता

$$= \frac{(0.1M)\times(10mL)}{(20mL)} = 0.05M$$

विलयन में $[OH^-] = 0.05\,M$

उदासीनीकरण के पश्चात् विलयन में $[H^+]$

$= 0.1 - 0.05 = 0.05\,M$

$pH = -\log[H^+] = -\log(5 \times 10^{-2})$
$= -(\log 5 - 2\log 10) = (2 - \log 5)$
$= 2 - 0.6989 = 1.301$

प्र.44. Ag_2CrO_4 तथा AgBr का विलेयता गुणनफल स्थिरांक क्रमश: 1.1×10^{-12} तथा 5.0×10^{-13} है। उनके संतृप्त विलयन की मोलरता का अनुपात ज्ञात कीजिए।

हल— **पद I**– Ag_2CrO_4 विलयन की मोलर विलेयता (मोलरता) की गणना

$$Ag_2CrO_4(s)\,(aq) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

माना जल में लवण की विलेयता S है;

$[Ag^+(aq)] = 2S$ and $[CrO_4^{2-}(aq)] = S$

$K_{sp} = [Ag^+(aq)]^2[CrO_4^{2-}(aq)]$
$= (2S)^2 \times S = 4S^3$

$$S = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{1.1\times10^{-12}}{4}\right)^{1/3}$$

$= 0.65 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$

पद II– AgBr विलयन की मोलर विलेयता (मोलरता) की गणना

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$$

$[Ag^+(aq)] = S$ और $[Br^-(aq)] = S$

$$K_{sp} = [Ag^+(aq)][Br^-(aq)] = S \times S = S^2$$
$$S = (K_{sp})^{1/2} = (5.0 \times 10^{-13})^{1/2}$$
$$= (0.5 \times 10^{-12})^{1/2}$$
$$= 0.707 \times 10^{-6}\ mol\ L^{-1}$$

पद III– संतृप्त विलयनों की मोलरताओं के अनुपात की गणना

$$\frac{M_{(Ag_2CrO_4)}}{M_{(AgBr)}} = \frac{(0.65 \times 10^{-4} mol\ L^{-1})}{(0.707 \times 10^{-6} mol\ L^{-1})} = 91.9$$

प्र.45. **बेन्जोइक अम्ल का आयनन स्थिरांक 6.46×10^{-5} तथा सिल्वर बेन्जोएट का $K_{sp} = 2.5 \times 10^{-13}$ है। 3.19 pH वाले बफर विलयन में सिल्वर बेन्जोएट जल की तुलना में कितना गुना विलेय होगा ?**

हल— पद I– जल में सिल्वर बेंजोएट की विलेयता की गणना

$$C_6H_5COOAg \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + Ag^+$$

माना कि जल में सिल्वर बेंजोएट की विलेयता = x mol L^{-1}

$$x^2 = K_{sp} = 2.5 \times 10^{-13} \text{ या } x = (2.5 \times 10^{-13})^{1/2}$$
$$x = 5 \times 10^{-7}\ mol\ L^{-1}$$

पद II– pH = 3.19 के बफर में सिल्वर बेंजोएट की विलेयता की गणना

$$pH = 3.19 \text{ या } -\log[H^+] = 3.19$$

या $\log[H^+] = -3.19 = \bar{4}.81$

या $[H^+] = 6.457 \times 10^{-4}$

बेंजोइक अम्ल के लिए,

$$C_6H_5COOH(s) \rightleftharpoons C_6H_5COO^-(aq) + H^+(aq)$$

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

या $$\frac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{6.457 \times 10^{-4}}{6.46 \times 10^{-5}} = 10$$

माना कि बफर में सिल्वर बेंजोएट की विलेयता = y mol L^{-1}

$$y = [Ag^+] = [C_6H_5COO^-] + [C_6H_5COOH]$$
$$= [C_6H_5COO^-] + 10[C_6H_5COO^-]$$
$$= 11[C_6H_5COO^-]$$

$[C_6H_5COO^-] = y/11$

$$K_{sp} = [C_6H_5COO^-][Ag^+]$$
$$2.5 \times 10^{-13} = y/11 \times y \text{ या } y^2 = 2.75 \times 10^{-12}$$

या $y = 1.66 \times 10^{-6}$

$$\frac{y}{x} = \frac{(1.66 \times 10^{-6})}{(5.9 \times 10^{-7})} = 3.32$$

प्र.46. **अभिक्रिया A + 2B ⇌ 2C + D के अध्ययन में A तथा B को 25°C पर एक बन्द पात्र में गर्म किया गया। B की प्रारम्भिक सान्द्रता A की प्रारम्भिक सान्द्रता से डेढ़ गुना है साम्य अवस्था पर A व D की सान्द्रतायें समान पायी गई इस ताप पर साम्य स्थिरांक ज्ञात कीजिये।**

उत्तर–

	A + 2B	⇌	2C + D		
प्रारम्भिक सान्द्रता	1	1.5	0	0	प्रश्नानुसार
	1–x	1.5–2x	2x	x	

साम्य अवस्था पर A व D की सान्द्रतायें समान है।

$$[A] = [D]$$
$$1 - x = x$$
$$2x = 1$$
$$x = \frac{1}{2} \text{ or } .5$$

$$Kc = \frac{[C]^2[D]}{[A][B]^2} = \frac{(2x)^2(x)}{(1-x)(1.5-2x)^2}$$
$$= \frac{4x^3}{(1-.5)(1.5-1)} = \frac{4 \times .5 \times .5 \times .5}{.5 \times .5 \times .5} = 4$$

प्र.47. **25°C तथा 1 वायुमण्डल दाब पर N_2O_4 का 20% भाग NO_2 में वियोजित होता है। इस वियोजन साम्य के लिये साम्य स्थिरांक Kp का मान ज्ञात कीजिये।**

उत्तर–

N_2O_4	⇌	$2NO_2$	
1		0	
1–x		2x	$x = \frac{20}{100} = .2$

कुल सान्द्रता = 1 – x + 2x = 1 + x

$$P_{NO_2} = \frac{2x}{1+x} \times P; \quad P_{N_2O_4} = \frac{1-x}{1+x} \times P$$

$$Kp = \frac{P_{NO_2}^{\ 2}}{P_{N_2O_4}}$$

$$= \frac{\left[\frac{2xP}{1+x}\right]^2}{\left[\frac{1-x}{1+x}\right]P}$$

$$= \frac{4x^2P}{(1+x)(1+x)} \times$$

$$= \frac{4x^2P}{(1+x)(1-x)} \qquad x = .2,\ P = 1$$

$$= \frac{4 \times .2 \times .2 \times 1}{(1+.2)(1-.2)}$$

$$= \frac{4 \times .2 \times .2 \times 1}{1.2 \times .8} = \frac{1}{6} = .167$$

प्र.48. **मा. ता. दाब पर 5.29 मि. लि. H_2 तथा 0.0401 ग्राम I_2 से 444°C पर क्रिया कराने पर 6.35 mL HI प्राप्त हुई। इस ताप पर HI के संश्लेषण के लिये साम्य स्थिरांक की गणना कीजिये।**

उत्तर–

H_2	+	I_2	⇌	2HI
a		b		0
a–x		b–x		2x

दिया हुआ – a = 5.29 mL,

$$b = \frac{22400}{2 \times 127} \times .0401\ mL$$

$$2x = [HI] = 6.35\ mL$$

$$K_c = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} = \frac{4\times3.17\times3.17}{(5.29-3.17)\left(\frac{2.2400\times.0401}{2\times127}-3.12\right)}$$

$= 53.75$

प्र.49. PCl_5 का अणुभार 208.3 है 200°C पर PCl_5 आंशिक रूप से वियोजित वाष्पों का भार H के भार का 62 गुणा है। PCl_5 के वियोजन की मात्रा ज्ञात कीजिये।

उत्तर-

$$x = \frac{Dt - Do}{Do}\times100$$

$$= \frac{104.15-62}{62}\times100$$

$= 68\%$

प्र.50. H_2O का एक मोल एवं CO का एक मोल 725K ताप पर 10L के पात्र में लिए जाते हैं। साम्य पर 40% जल (भारात्मक) CO के साथ निम्नलिखित समीकरण के अनुसार अभिक्रिया करता है। $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$ अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक की गणना कीजिए।

उत्तर-

H_2O	CO	H_2	CO_2
1	1	0	0
1−.4	1−.4	.4	.4

$$K_C = \frac{[H_2][CO_2]}{[H_2O][CO]}$$

$$K_C = \frac{.4\times.4}{.6\times.6} = \frac{16}{36} = 0.44$$