

07. साम्यावस्था [EQUILIBRIUM]

❖ प्रक्रम :

अनुत्क्रमणीय प्रक्रम : ऐसे प्रक्रम जो अभिकारकों से उत्पाद की ओर एक ही दिशा(अग्र दिशा) में संपन्न होते हैं।

उत्क्रमणीय प्रक्रम : ऐसे प्रक्रम जो अभिकारक व उत्पाद के मध्य अग्र व प्रतीप दोनों दिशाओं में प्रवर्तित होते हैं।

❖ साम्य एवं साम्यावस्था :

उत्क्रमणीय प्रक्रमों में जब अग्र अभि० की दर (R_f) तथा प्रतीप अभि० की दर(R_b) बराबर हो जाती है तो इसे साम्य कहते हैं। अर्थात् जब अभिकारकों व उत्पादों की सान्द्रताओं में परिवर्तन स्थिर हो जाता है। $[R_f = R_b] = \text{Equilibrium}$

❖ साम्य की प्रकृति :

साम्य पर अभिकारकों के विलोपन की दर तथा उत्पादों के बनने की दर समान रहती है। अतः प्रक्रम स्थिर प्रतीत होता है, यही कारण है कि इसे गतिक साम्य भी कहा जाता है।

❖ साम्यावस्था की विशेषताएं :

- 1) साम्य निश्चित ताप पर किसी बंद निकाय के उत्क्रमणीय प्रक्रम में ही संभव है
- 2) साम्य पर $[R_f = R_b] = \text{Equilibrium}$ होता है अतः इसे गतिक साम्य भी कहते हैं।
- 3) साम्य पर अभिकारकों व उत्पादों की सान्द्रताओं का परिवर्तन स्थिर रहता है।
- 4) स्थिर सान्द्रता, दाब व ताप पर साम्य अनंतगामी हो सकता है।
- 5) साम्य पर निकाय के विभिन्न गुण : रंग, घनत्व, सान्द्रता, ताप, दाब आदि स्थिर रहते हैं।
- 6) साम्य पर गिब्स उर्जा परिवर्तन का मान शून्य होता है अतः $\Delta G = 0$
- 7) साम्य पर उत्प्रेरक का प्रभाव अग्र व प्रतीप अभि० दोनों पर समान रूप से पड़ता है।

❖ साम्य के प्रकार : 1. भौतिक साम्य 2. रासायनिक साम्य 3. आयनिक साम्य

1. **भौतिक साम्य** : किसी निकाय/पदार्थ के भौतिक गुण जैसे अवस्था, रंग, घनत्व आदि में ही परिवर्तन होता है।

• ठोस – द्रव साम्य : बर्फ \rightleftharpoons जल

बर्फ का गलनांक या जल का हिमांक : 273K

मानक गलनांक/हिमांक : 1 वायु० दाब पर शुद्ध ठोस पदार्थ का वह ताप जिस पर ठोस व द्रव साम्य पर रहते हैं

• द्रव – वाष्प साम्य : जल \rightleftharpoons जलवाष्प

1.013 बार दाब पर जल का सामान्य क्वथनांक : 100°C [373K]

उदा० : एक बॉक्स में निर्जल शूफ़कन कर्मक निर्जल CaCl_2 रखना।

क्वथनांक : 1 वायु० दाब पर किसी शुद्ध द्रव का वह ताप जिस पर द्रव व वाष्प साम्य पर रहते हैं।

• ठोस – वाष्प साम्य : ठोस \rightleftharpoons गैस

उर्ध्वपातन : किसी ठोस का द्रव में बदले बिना ही सीधे गैस में बदल जाना, उर्ध्वपातन कहलाता है

उर्ध्वपातज पदार्थ जैसे : आयोडिन, कपूर व अमोनियम क्लोराइड आदि।

उदा० : जब आयोडिन को बंद पात्र में रखते हैं तो पात्र बैंगनी रंग की वाष्प से भर जाता है

आयोडिन ठोस \rightleftharpoons बैंगनी आयोडिन वाष्प

❖ विलेयता/घुलनशीलता में साम्य

• **द्रवों में ठोस** : निश्चित ताप पर विलयन में उपस्थित विलेय की अधिकतम मात्रा, विलेयता कहलाती है ऐसे विलयन संतृप्त विलयन होते हैं जहां विलयन तथा ठोस विलेय अणुओं के मध्य साम्य स्थापित होता है।

• **द्रवों में गैस** : 1 मिली जल में उपस्थित विलेय गैस का मिली आयतन, अवशोषण गुणांक/द्रवों में गैस की विलेयता है। यहा विलयन तथा विलेय गैस अणुओं के मध्य साम्य पाया जाता है।

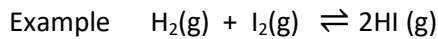
हेनरी नियम अनुसार निश्चित ताप पर विलायक में घुली गैस की मात्रा, वाष्प दाब के समानुपाती होती है।

ताप बढ़ने पर घुली गैस की मात्रा कम हो जाती है

सोडा वाटर व शीतल पेय के लिए CO_2 की जल में विलेयता बढ़ाने हेतु बोतलों को उच्च दाब पर बंद किया जाता है।

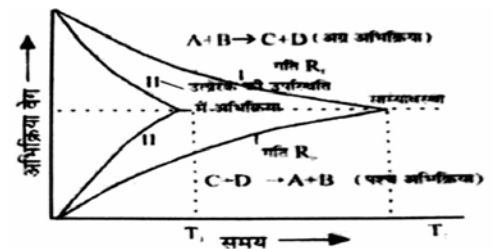
2. रासायनिक साम्य : स्थिर ताप पर रासायनिक प्रक्रम में अग्र व प्रतीप अभिक्रिया की दर बराबर होना ही, रासायनिक साम्य है। साम्य पर अभिकारकों एवं उत्पादों का मिश्रण, साम्य मिश्रण कहलाता है।

अतः $[R_f = R_b]$ Chemical Equilibrium



रासायनिक साम्य एक गतिक साम्य है।

साम्य स्थिरांक (K) का परिकलन : Example $A + B \rightleftharpoons C + D$



चित्र 7.2 – एक अभिक्रिया में गतिक साम्य

गुलबर्ग-वाजे का द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम :

अभिक्रिया की दर, अभिकारकों की सान्द्रता (सक्रिय द्रव्यमान) $[R]$ के समानुपाती होता है।

अतः अभिक्रिया की दर \propto [अभिकारक]

रासायनिक प्रक्रम में साम्य पर अभिकारकों व उत्पादों के सक्रीय द्रव्यमान क्रमशः $[A], [B]$ & $[C], [D]$ है तो द्रव्य-अनुपाती क्रिया नियम से :

अग्र अभिक्रिया की दर : $R_f \propto [A][B]$; $R_f = K_1 [A][B]$ ①

प्रतीप अभिक्रिया की दर : $R_b \propto [C][D]$; $R_b = K_2 [C][D]$ ②

साम्यावस्था पर : $R_f = R_b$ समी ① व ② से

$K_1 [A][B] = K_2 [C][D]$

$K_1/K_2 = \frac{[C][D]}{[A][B]}$ IF $K_1/K_2 = K_c$; $K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$

सक्रिय द्रव्यमान : पदार्थ के ग्राम अणुओं की संख्या/मोल जो इकाई आयतन में उपस्थित है यह आणविक सान्द्रता को व्यक्त करता है इसे $[]$ दर्शाते हैं अतः द्रव या गैस का सक्रीय द्रव्यमान : मोल/लीटर या मोलरता
नोट : शुद्ध ठोस तथा द्रव के सक्रीय द्रव्यमान सदैव इकाई होते हैं।

उदाहरण : निम्न प्रक्रमों हेतु साम्य स्थिरांक लिखिए।

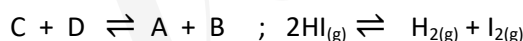
1) $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$; $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

2) $4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O$; $K_c = \frac{[NO]^4 [H_2O]^6}{[NH_3]^4 [O_2]^5}$

3) $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$; $K_c = \frac{[HI_{(g)}]^2}{[H_{2(g)}] [I_{2(g)}]}$

4) 500K, $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, if $[N_2] = 3 \times 10^{-2} m$, $[H_2] = 3 \times 10^{-2} m$, $[NH_3] = 1.1 \times 10^{-2} m$
then calculate K_c ; $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3}$; $K_c = 4.5 \times 10^2 m$

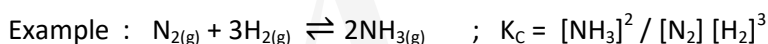
❖ अग्र अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक, प्रतीप अभिक्रिया के साम्य स्थिरांक का व्युत्क्रम होता है :



$K'_c = 1/K_c$ साम्य स्थिरांक K_c व K'_c परस्पर भिन्न होते हैं।

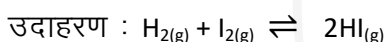
$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = x$; $K'_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{1}{x}$; $K'_c = 1/K_c$

अभिक्रिया की रससमीकरणमिति : अभिकारकों व उत्पादों के मोलों का आनुपातिक संगठन

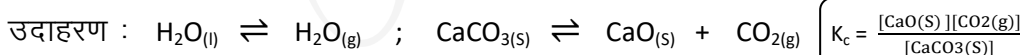


$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \rightleftharpoons NH_{3(g)}$; $K_c = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{1/2} [H_2]^{3/2}}$; HENCE $K'_c = 1/K_c$; $K_c = (K'_c)^2$

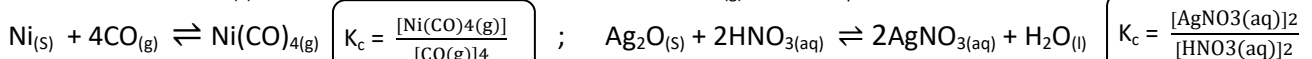
• समांगी साम्य : समान प्रावस्था वाले निकाय/प्रक्रम में स्थापित साम्य, समांग साम्य कहलाता है



• विषमांग साम्य : एक से अधिक/भिन्न प्रावस्था वाले निकाय में स्थापित साम्य, विषमांग साम्य कहलाता है।



$[CaCO_{3(s)}] = [CaO_{(s)}] = \text{स्थिर}$, अतः $K_c = [CO_{2(g)}]$ or $K_p = P_{CO_2}$



❖ **गैसीय साम्य** : गैसीय रासा० प्रक्रम में अभिकारक व उत्पादों के सक्रीय द्रव्यमान को आंशिक दाब के पदों में दर्शाना।

जैसे : गैसीय प्रक्रम : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$; $K_p = [P_C]^c [P_D]^d / [P_A]^a [P_B]^b$

नोट : गैसीय मिश्रण में अवयव का आंशिक दाब = $\frac{\text{mole of gas}}{\text{mole of mixture}} \times \text{total P}$

❖ **आंशिक दाब साम्य स्थिरांक K_p तथा सांद्रता साम्य स्थिरांक K_c में संबंध** :

उत्कमणीय समांगी प्रक्रम : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

- सांद्रता/मोलरता के पदों में साम्य स्थिरांक : $K_c = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$
- आंशिक दाब के पदों में साम्य स्थिरांक : $K_p = (P_C)^c (P_D)^d / (P_A)^a (P_B)^b$

आदर्श गैस समीकरण $PV = nRT$ से : $P = \frac{n}{V} RT$ if $\frac{n}{V} = C$; $P = CRT$ or $P = [C]RT$

अतः स्थिर ताप पर गैस का दाब, उसकी सांद्रता के समानुपाती होता है, गैस का दाब \propto [गैस] ; $P = [\text{गैस}] RT$

$K_p = (P_C)^c (P_D)^d / (P_A)^a (P_B)^b$ ❶

यहां P_A, P_B, P_C & P_D क्रमशः गैस A, B, C & D के आंशिक दाब हैं।

$P = [C]RT$ समीकरण अनुसार : $P_A = [A]RT$; $P_B = [B]RT$; $P_C = [C]RT$; $P_D = [D]RT$

P_A, P_B, P_C & P_D का मान समी० ❶ में रखने पर –

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

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

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

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

$\therefore K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

- यदि $[n_R = n_P]$ अर्थात् $[\Delta n = 0]$ $K_c = K_p$; $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ $\Delta n = 0$
- यदि $[n_R < n_P]$ अर्थात् $[\Delta n = +ve]$ $K_c < K_p$; $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ $\Delta n = +1$
- यदि $[n_R > n_P]$ अर्थात् $[\Delta n = -ve]$ $K_c > K_p$; $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ $\Delta n = -2$

K_c & K_p की इकाईयाँ या मात्रक : $K_c = (\text{सान्द्रता})$; $K_p = (\text{वायु०})$

$n =$ गैस मोल , $P =$ गैस दाब , $V =$ आयतन $T =$ ताप के $R = 0.0831 \text{ bar L mol}^{-1}K^{-1}$

$$\Delta n = (c+d) - (a+b)$$

❖ **साम्य स्थिरांक के अभिलक्षण** :

- साम्य पर अभिकारक व उत्पादों की सांद्रताएं स्थिर हो जाती हैं।
- साम्य स्थिरांक का मान अभिकारकों व उत्पादों की प्रारंभिक सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है।
- स्थिरांक का मान संतुलित प्रक्रम द्वारा ज्ञात किया जाता है जो ताप पर निर्भर करता है।
- अग्र अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक, प्रतीप अभिक्रिया के साम्य स्थिरांक का व्युत्क्रम होता है

❖ **साम्य स्थिरांक के अनुप्रयोग** :

1. **अभिक्रिया की सीमा का अनुमान** :

साम्य स्थिरांक \propto उत्पादों की सांद्रता , अतः साम्य स्थिरांक \uparrow तो $[P] > [R]$

साम्य स्थिरांक $\propto 1/\text{अभिकारकों की सांद्रता}$, अतः साम्य स्थिरांक \downarrow तो $[P] < [R]$

नोट : साम्य स्थिरांक का मान कभी शून्य या अनंत नहीं हो सकता है।

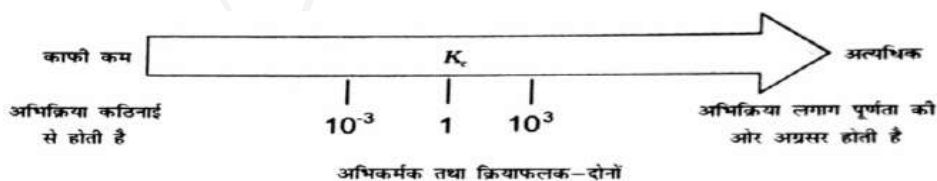
यदि साम्य पर $K_c > 10^3$ तो $[P] > [R] = \text{maximum Products}$

$K_c \gg 10^3$ तो $[P] > [R] = \text{अभिक्रिया पूर्णता के निकट}$

$K_c < 10^{-3}$ तो $[P] < [R] = \text{minimum Products}$

$K_c \ll 10^{-3}$ तो $[P] < [R] = \text{अभिक्रिया दुर्लभ अवस्था में संपन्न}$

नोट : साम्य स्थिरांक की परास 10^{-3} से 10^3 के मध्य होने पर ही साम्य स्थापित होगा। $K_c = 1$ $[P] = [R]$



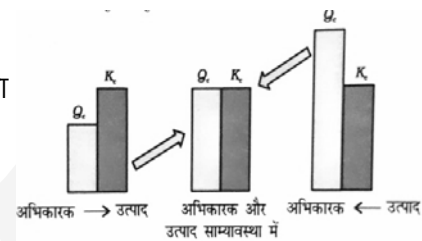
2. अभिक्रिया की दिशा का बोध :

अभिक्रिया भागफल[Q_c] तथा साम्य स्थिरांक[K_c] में संबंध एवं अभिक्रिया की दिशा

$Q_c > K_c$: अभिक्रिया की प्रतीप दिशा : उत्पाद से अभिकारक की ओर

$Q_c < K_c$: अभिक्रिया की अग्र दिशा : अभिकारक से उत्पाद की ओर

$Q_c = K_c$: अभिक्रिया मिश्रण साम्यावस्था पर (नेट अभिक्रिया नहीं होगी)



चित्र : 7.7 अभिक्रिया की दिशा का बोध

❖ साम्य स्थिरांक, अभिक्रिया भागफल तथा गिब्स उर्जा में संबंध :

- यदि $\Delta G = -ve$: स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम, अभिक्रिया अग्र दिशा में संपन्न
- यदि $\Delta G = +ve$: स्वतः अप्रवर्तित प्रक्रम, अभिक्रिया प्रतीप दिशा में संपन्न
- यदि $\Delta G = 0$: अभिक्रिया मिश्रण साम्यावस्था पर होगा

उष्मागतिकी समीकरण : $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$; साम्यावस्था पर $\Delta G = 0$ तथा $Q = K_c = K$

$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$; $\Delta G^\circ = -RT \ln K$; $\ln K = -\Delta G^\circ / RT$; \log लेने पर $K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$

यदि $\Delta G^\circ = -ve / \Delta G^\circ < 0$: $-\Delta G^\circ / RT$ धनात्मक होगा अतः $K > 1$: स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम, उत्पाद आधिक्य में बनेंगे।

यदि $\Delta G^\circ = +ve / \Delta G^\circ > 0$: $-\Delta G^\circ / RT$ ऋणात्मक होगा अतः $K < 1$: स्वतः अप्रवर्तित प्रक्रम, उत्पाद न्यून बनेंगे।

❖ साम्य को प्रभावित करने वाले कारक : ला – शातेलिए सिद्धांत : (साम्यावस्था पर ताप, दाब व सांद्रता का प्रभाव) साम्यावस्था पर सान्द्रता, ताप व दाब में परिवर्तन करने पर साम्य स्वतः ही उस दिशा में विस्थापित होगा जिससे कि किया गया परिवर्तन एवं उनका प्रभाव नष्ट/समाप्त हो सके।

1) सांद्रता : अभिकारकों की सांद्रता \propto अग्र अभि 0 का वेग तथा उत्पादों की सांद्रता \propto प्रतीप अभि 0 का वेग

अतः क्रियाकारक मिलाने पर \rightarrow उत्पाद की मात्रा \uparrow अभिक्रिया अग्र दिशा में विस्थापित
उत्पाद मिलाने पर \rightarrow अभिकारकों की मात्रा \downarrow अभिक्रिया प्रतीप दिशा में विस्थापित



यदि : $FeCl_3 / KSCN$ की मात्रा \uparrow $[Fe(SCN)]Cl_2$ की सांद्रता \uparrow गाढे लाल रंग की तीव्रता \uparrow

यदि : KCl की मात्रा \uparrow $[Fe(SCN)]Cl_2$ की सांद्रता \downarrow गाढे लाल रंग की तीव्रता \downarrow



आयरन(III)नाइट्रेट विलयन + पोटेशियम थायोसायनेट \rightarrow लाल रंग विलयन

- $[Fe^{3+}_{(aq)}] / [SCN^{-}_{(aq)}]$ आयनों की कमी करने वाले अभिकारक जैसे : ऑक्सेलिक अम्ल तथा जलीय $HgCl_2$ मिलाने पर $Fe^{3+} / SCN^{-}_{(aq)} +$ ऑक्सेलिक अम्ल / $HgCl_2 \rightarrow$ संकुल, अतः Fe^{3+} की सांद्रता \downarrow एवं $[Fe(SCN)]^{2-}_{(aq)}$ का वियोजन \uparrow लाल रंग की तीव्रता \downarrow
- $[SCN^{-}_{(aq)}]$ आयनों की वृद्धि करने वाले अभिकारक जैसे : $KSCN$ मिलाने पर $[SCN^{-}_{(aq)}]$ की सांद्रता \uparrow $[Fe(SCN)]^{2-}_{(aq)}$ की सांद्रता \uparrow लाल रंग की तीव्रता \uparrow

2) ताप : उष्माक्षेपी प्रक्रम के लिए : ताप \uparrow साम्य प्रतीप दिशा में (उत्पाद की मात्रा घटेगी)

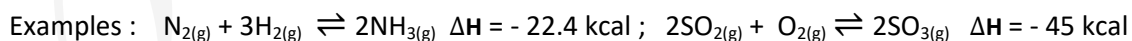
जबकि ताप \downarrow साम्य अग्र दिशा में (उत्पाद की मात्रा बढ़ेगी)

उष्माशोषी प्रक्रम के लिए : ताप \uparrow साम्य अग्र दिशा में (उत्पाद की मात्रा बढ़ेगी)

जबकि ताप \downarrow साम्य प्रतीप दिशा में (उत्पाद की मात्रा घटेगी)

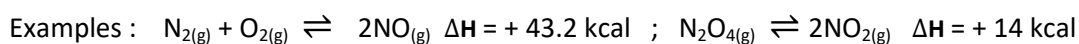
उष्माक्षेपी प्रक्रम [$\Delta H = +ve$] : ताप \uparrow साम्य प्रतीप दिशा में (उत्पाद की मात्रा घटेगी)

ताप \downarrow साम्य अग्र दिशा में (उत्पाद की मात्रा बढ़ेगी)



उष्माशोषी प्रक्रम [$\Delta H = +ve$] : ताप \uparrow साम्य अग्र दिशा में (उत्पाद की मात्रा बढ़ेगी)

ताप \downarrow साम्य प्रतीप दिशा में (उत्पाद की मात्रा घटेगी)



नोट : अग्र अभिक्रिया उष्माक्षेपी तथा प्रतीप अभिक्रिया उष्माशोषी होगी।

प्रयोग : सांद्र नाइट्रिक अम्ल में तांबे की छीलन मिलाने पर भूरे रंग की NO₂ गैस बनती है यह एक उष्माशोषी प्रक्रम है। यदि NO₂ युक्त परखनली को बर्फ युक्त बीकर में रखने पर NO₂ गैस की तीव्रता कम हो जाती है एवं भूरा रंग हल्का होता है। यदि NO₂ युक्त परखनली को गर्म जल युक्त बीकर में रखने पर NO₂ गैस की तीव्रता बढ़ती है एवं भूरा रंग गहरा हो जाता है।

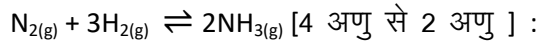
विलेयता पर ताप का प्रभाव :

यदि विलेय + विलायक → उष्माशोषी प्रक्रम तो ताप↑ विलेयता↑, उदाहरण : KNO₃ की विलेयता

यदि विलेय + विलायक → उष्माक्षेपी प्रक्रम तो ताप↑ विलेयता↓, उदाहरण : NaOH की विलेयता

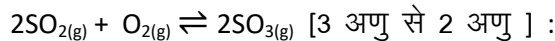
3) **दाब** : गैसीय साम्य जिसमें क्रियाकारकों व उत्पादों के मोलों की संख्या में अंतर/भिन्नता हो तो

- यदि [n_R > n_P] अर्थात् [Δng = -ve] आयतन घटेगा



दाब↑ तंत्र का आयतन↓ NH₃ अणुओं में वृद्धि → अभि० की दिशा : अग्र (उत्पाद में वृद्धि)

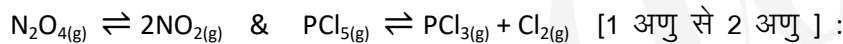
दाब↓ तंत्र का आयतन↑ NH₃ अणुओं में कमी → अभि० की दिशा : प्रतीप (उत्पाद में कमी)



दाब↑ तंत्र का आयतन↓ SO₃ अणुओं में वृद्धि → अभि० की दिशा : अग्र (उत्पाद में वृद्धि)

दाब↓ तंत्र का आयतन↑ SO₃ अणुओं में कमी → अभि० की दिशा : प्रतीप (उत्पाद में कमी)

- यदि [n_R < n_P] अर्थात् [Δng = +ve] आयतन बढ़ेगा



दाब↑ तंत्र का आयतन↓ अभि० की दिशा : प्रतीप (उत्पाद में कमी)

दाब↓ तंत्र का आयतन↑ अभि० की दिशा : अग्र (उत्पाद में वृद्धि)

- यदि [n_R = n_P] अर्थात् [Δng = 0] आयतन स्थिर, अतः प्रक्रम पर दाब का कोई प्रभाव नहीं होगा



4) **उत्प्रेरक का प्रभाव :**

उत्प्रेरक : वे रासायनिक कारक जो किसी प्रक्रम की दर या वेग को उत्प्रेरित या परिवर्तित कर देते हैं।

उत्प्रेरक का प्रभाव अग्र व प्रतीप दोनों अभिक्रियाओं पर समान होता है एवं साम्य शीघ्र स्थापित हो जाता है।

5) **अक्रिय गैस का प्रभाव :**

ऐसे प्रक्रम जिनके लिए Δng का मान धनात्मक या ऋणात्मक परंतु शून्य ना हो उन पर अक्रिय गैस का प्रभाव होगा।

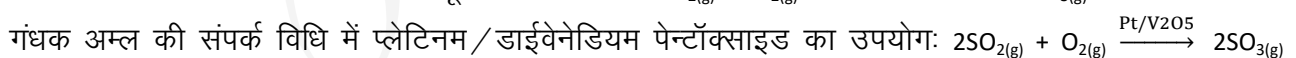
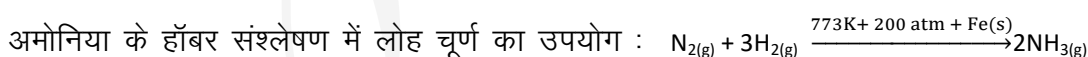
- स्थिर दाब पर साम्य + अक्रिय गैस : आयतन↑ अतः साम्य उस दिशा में विस्थापित जहां मोलों की संख्या बढ़ेगी
उदाहरण : PCl₅ में अक्रिय गैस मिलाने पर इसका वियोजन बढ़ता है।

- स्थिर आयतन पर साम्य + अक्रिय गैस : दाब↑ अतः साम्य उस दिशा में विस्थापित जहां मोलों की संख्या घटेगी
उदाहरण : अमोनिया के हेबर संश्लेषण में अक्रिय गैस की मात्रा अमोनिया का संश्लेषण बढ़ाती है।

नोट : रासायनिक प्रक्रम में स्थिर आयतन पर ऑर्गन अक्रिय गैस मिलाने पर साम्य अपरिवर्तित रहता है।

6) **उत्प्रेरक का प्रभाव** : सामान्यतया उत्प्रेरक उत्क्रमणीय प्रक्रमों में साम्यावस्था पर अग्र व प्रतीप दोनों अभिक्रियाओं सक्रियण उर्जा न्यून कर समान वेग से दोनों को उत्प्रेरित करते हैं।

उत्प्रेरक की उपस्थिति में साम्य शीघ्र स्थापित हो जाता है। जैसे :



❖ **आयनिक साम्य** : आयनिक उत्कमणीय प्रक्रम में क्रियाकारक व उत्पाद आयनों के मध्य स्थापित साम्य, आयनिक साम्य उदाहरण : $Fe^{3+}_{(aq)} + SCN^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2-}_{(aq)}$

❖ **अम्ल – क्षार अवधारणा : सामान्य परिचय**

अम्ल स्वाद में खट्टे होते हैं तथा निले लिटमस को लाल में करते हैं (अ-नि-ला) Acidus[latin] = acid

अम्ल धातुओं से क्रिया कर हाइड्रोजन गैस देते हैं।

अम्ल व क्षार समान अनुपात में क्रिया कर लवण बनाते हैं। इसे उदासीनीकरण कहते हैं।

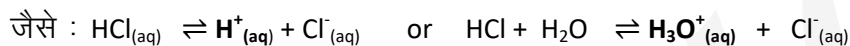
दैनिक जीवन में अम्ल : जठर रस में [HCl], सिरके में [Acetic acid], नींबू में [citric acid], संतरे में [Ascorbic acid], इमली में [Tartaric acid]

क्षार स्वाद में कड़वे होते हैं तथा लाल लिटमस को नीला कर देते हैं (क्षा-ला-नी) Ash = base

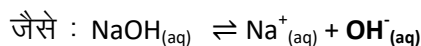
क्षार साबुनी स्पर्श वाले मृदु व मुलायम होते हैं

❖ **आरेनियस अम्ल-क्षार अवधारणा :**

अम्ल : पदार्थ जो जल में आयनित/वियोजित होकर जलयोजित हाइड्रोजन(हाइड्रोनियम) आयन देते हैं



क्षार : पदार्थ जो जल में आयनित/वियोजित होकर जलयोजित हाइड्रॉक्साइड [OH⁻] आयन देते हैं



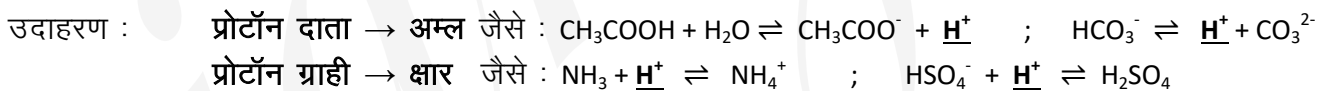
आरेनियस अवधारणा के दोष :

- 1) अम्ल-क्षार प्रबलता की व्याख्या केवल जलीय विलयन में ही की गयी, अपवाद जैसे : $HCl_{(aq)}$ अम्ल है परंतु $HCl_{(g)}$ नहीं
- 2) H^{+} आयन जलीय विलयन में H_3O^{+} आयन के रूप में पाये जाते हैं।
- 3) H^{+} आयन नहीं देने वाले यौगिक के अम्लीय गुणों की व्याख्या स्पष्ट नहीं जैसे : $CO_2, AlCl_3, ZnCl_2, SO_3$
- 4) OH^{-} आयन नहीं देने वाले यौगिक के क्षारीय गुणों की व्याख्या स्पष्ट नहीं जैसे : $NH_3, R-NH_2, Na_2CO_3$
- 5) NH_4^{+}, NO_3^{-} के द्रव अमोनिया विलायक में अम्लीय व्यवहार की व्याख्या नहीं की गयी।

❖ **ब्रॉस्टेड व लॉरी अम्ल-क्षार अवधारणा :**

अम्ल : ऐसे पदार्थ जो विलयन अवस्था में प्रोटॉन देते हैं (H^{+} दाता), अम्ल कहलाते हैं।

क्षार : ऐसे पदार्थ जो विलयन अवस्था में प्रोटॉन ग्रहण करते हैं (H^{+} ग्राही), क्षार कहलाते हैं।



नोट : अमोनिया का जलीय विलयन क्षारीय प्रकृति का होता है।

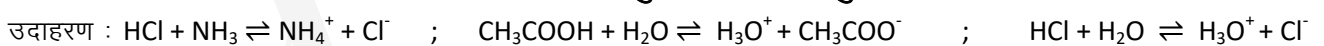
अम्ल – क्षार का आपेक्षिक सामर्थ्य :

प्रत्येक अम्ल का संयुग्मी क्षार एवं प्रत्येक क्षार का संयुग्मी अम्ल होता है अतः

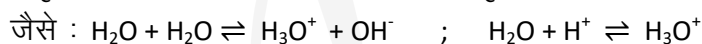
अम्ल का संयुग्मी क्षार = अम्ल – H^{+} उदाहरण : $HCl - H^{+} = Cl^{-}$ (संयुग्मी क्षार)

क्षार का संयुग्मी अम्ल = क्षार + H^{+} उदाहरण : $NH_3 + H^{+} = NH_4^{+}$ (संयुग्मी क्षार)

अतः अम्ल व क्षार में एक प्रोटॉन का अंतर होने पर **संयुग्मी अम्ल-क्षार युग्म** बन जाता है जैसे :



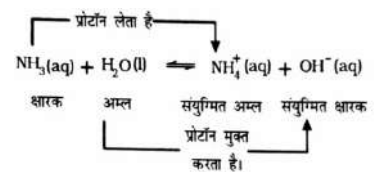
जल की उभयधर्मी प्रकृति : जल एक उभयप्रोटिक या उभयधर्मी विलायक है अर्थात् जल H^{+} आयन त्यागकर अम्लीय प्रकृति एवं H^{+} आयन ग्रहण कर क्षारीय प्रकृति भी दर्शाता है यही जल की उभयधर्मी प्रकृति है।



अम्लों का सामर्थ्य $\propto H^{+}$ आयन त्यागने की प्रवृत्ति तथा **क्षारकों का सामर्थ्य** $\propto H^{+}$ आयन ग्रहण करने की प्रवृत्ति

ब्रॉस्टेड लॉरी अवधारणा के दोष :

- 1) अप्रोटॉनीय यौगिकों जैसे : $AlCl_3, BF_3, ZnCl_2, SO_2$ आदि की अम्ल-क्षार प्रवृत्ति की व्याख्या नहीं करती है।
- 2) अम्ल-क्षार अभि0 जिनमें प्रोटॉन का स्थानान्तरण नहीं होता की व्याख्या नहीं करती है। $SO_2 + SO_2 \rightleftharpoons SO^{2+} + SO_3^{2-}$
- 3) केवल विलयन अवस्था में ही अम्ल-क्षार व्यवहार की व्याख्या परंतु शुद्ध अवस्था में नहीं।
- 4) अप्रोटिक विलायक जैसे : $COCl_2, SO_2, N_2O_4, BrF_3$ आदि में प्रोटॉन स्थानान्तरण की व्याख्या नहीं



❖ **लुईस अम्ल क्षार अवधारणा (इलेक्ट्रॉन दाता –ग्राही सिद्धांत) :**

अम्ल : पदार्थ जो असहभाजित या एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म (lp ग्राही) ग्रहण करते है।

क्षार : पदार्थ जो असहभाजित या एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म (lp दाता) त्याग या दान करते है।

क्षार इलेक्ट्रॉन युग्म को त्यागकर जबकि अम्ल इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करके उपसहसंयोजक बंध बनाते है।

उदाहरण : $lp e^-$ दाता \rightarrow क्षार जैसे : NH_3 , R-OH, R-O-R, H_2O , R-NH₂

$lp e^-$ ग्राही \rightarrow अम्ल जैसे : HCl का H^+ आयन, CO_2 , BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$

लुईस अम्ल के प्रकार : धनायन लुईस अम्ल : $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक लुईस अम्ल : BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$ (केन्द्रीय परमाणु का अष्टक अपूर्ण)

बहुबंध (पाई बंध)वाले यौगिक लुईस अम्ल : CO_2 ; $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$

लुईस क्षार के प्रकार : ऋणायन लुईस अम्ल : CN^- , OH^- , Cl^-

$lp e^-$ युग्म वाले लुईस अम्ल : NH_3 , R-OH, R-O-R, H_2O , R-NH₂ (केन्द्रीय परमाणु पर lp)

लुईस अवधारणा के दोष :

- 1) उपसहसंयोजन बंध में इलेक्ट्रॉन का पूर्ण स्थानान्तरण नहीं होता अतः अम्ल क्षार के आपेक्षिक सामर्थ्य की व्याख्या असंभव
- 2) अम्ल क्षार अभि० त्रिव होती है परंतु लुईस अम्ल क्षार से उपसहसंयोजक यौगिक बनते है जो धीमी गति अभि० है।
- 3) कुछ अम्ल जैसे : HCl, H_2SO_4 आदि प्रोटॉनिक है अतः क्षार के साथ उपसहसंयोजक बंध नहीं बनाते है।
- 4) वैद्युत अपघटन, एस्टरीकरण, लवण जल अपघटन इत्यादि अभिक्रियाओं की व्याख्या करने में सफल नहीं।

❖ **अम्ल एवं क्षार का आयनन/वियोजन :**

• **अम्ल का वियोजन** : प्रोटॉनिक अम्लों का सामर्थ्य उनकी प्रोटॉनदाता प्रवृत्ति या वियोजन की मात्रा पर निर्भर करता है।
दुर्बल एकक्षारकीय अम्ल HA का वियोजन साम्य : $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$; $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$; K_a = अम्ल वियोजन स्थिरांक
: $HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$

• **प्रबल अम्ल** : जल में पूर्णत/शत् प्रतिशत आयनित या वियोजित होते है एवं अधिक मात्रा में H^+ आयन देते है।
उदाहरण : HCl, HBr, HF, HI, $HClO_4$, HNO_3 , H_2SO_4

• जल, अम्लों के साथ समआयन विलायक है अतः अम्लों की प्रबलता $\propto H^+$ आयन देने की प्रवृत्ति \propto आयनन की मात्रा

• **दुर्बल अम्ल** : जल में आंशिक आयनित या वियोजित होते है एवं न्यून मात्रा में H^+ आयन देते है।

उदाहरण : CH_3COOH , H_2S , H_3BO_3 , HClO, H_3PO_4 , HNO_2 , H_2CO_3 , कार्बनिक अम्ल : फॉर्मिक अम्ल, फिनॉल, ऑक्सेलिक अम्ल

• **क्षार का वियोजन** : दुर्बल एकअम्लीय क्षार BOH का वियोजन साम्य निम्नानुसार दर्शाया जाता है।

$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$; $K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$; K_b = क्षार वियोजन स्थिरांक

• **प्रबल क्षार** : जल में पूर्णत/शत् प्रतिशत आयनित या वियोजित होते है एवं अधिक मात्रा में $[OH^-]$ आयन देते है।

उदाहरण : LiOH, NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, CsOH

• **दुर्बल क्षार** : जल में आंशिक आयनित या वियोजित होते है एवं कम मात्रा में $[OH^-]$ आयन देते है।

उदाहरण : NH_4OH , $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, R-NH₂, PYRIDENE [py]

• प्रबल अम्ल उत्तम प्रोटॉनदाता जबकि प्रबल क्षारक उत्तम प्रोटॉनग्राही होते है। प्रबल अम्ल, प्रबल क्षार को H^+ देते है

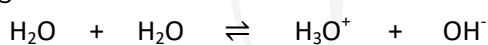
• प्रबल अम्ल व प्रबल क्षारों के संयुग्मी अम्ल/क्षारक जल की तुलना में अत्यंत दुर्बल होते है।

• दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारों के संयुग्मी अम्ल/क्षारक जल की तुलना में अत्यंत प्रबल होते है।

• प्रबल अम्लों HCl, HBr, HI, $HClO_4$, HNO_3 आदि के संयुग्मी क्षारक Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- जो जल से दुर्बल क्षारक है।

❖ **जल का आयनिक गुणनफल(K_w) :**

शुद्ध जल का आंशिक आयनन/वियोजन होता है क्योंकि यह एक अति दुर्बल विद्युत अपघट्य है जैसे :



अम्ल क्षार संयुग्मी अम्ल संयुग्मी क्षार

द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम से : $K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$; $K[H_2O] = [H_3O^+][OH^-]$; $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

जल में उपस्थित H^+ तथा OH^- आयनों की सांद्रता के गुणनफल को **जल का आयनिक गुणनफल (K_w)** कहते है।

Note: 25°C (298K) ताप पर शुद्ध जल में $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} M$ होती है

जल के आयनन से प्राप्त H^+ तथा OH^- आयनों की सांद्रता समान होती है अतः $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (1.0 \times 10^{-7} M)(1.0 \times 10^{-7} M) = 1 \times 10^{-14} M^2 \text{ or } \boxed{K_w = 10^{-14} M^2}$$

K_w का मान ताप पर निर्भर करता है अतः ताप \uparrow $K_w \uparrow$ (कारण : जल का आयनन बढ़ता है अतः $[H^+] \& [OH^-] \uparrow$)

❖ **जल का आयनन स्थिरांक :**

$$[H_2O] = \frac{\text{mass 1 lit water}}{\text{molar mass of water}} \quad [\text{शुद्ध जल का घनत्व} = 1000 \text{ g/lit}] \quad ; \quad \text{अतः 1 ली0 जल का द्रव्यमान} = 1000 \text{ gm}$$

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55.55 M$$

$$K_w = K[H_2O] \quad ; \quad \text{अतः जल का आयनन स्थिरांक (K)} = K_w/[H_2O] = 1 \times 10^{-14}/55.55 = 1.8 \times 10^{-16}$$

❖ **p^H स्केल/पैमाना :** (पदार्थों की अम्लता व क्षारकता का मापन)

- हाइड्रोजन आयन के सक्रिय द्रव्यमान (a_{H^+}) का ऋणात्मक साधारण लघुगणक का मान p^H कहलाता है।
 - निम्न सांद्रता (<0.01M) पर हाइड्रोजन आयनों का सक्रिय द्रव्यमान ही मोलरता होती है अतः $a_{H^+} = [H^+] \text{ mol L}^{-1}$
 - हाइड्रोजन/हाइड्रोनियम आयनों $[H^+]/[H_3O^+]$ की सांद्रता का ऋणात्मक लघुगणक p^H कहलाता है।
अतः $p^H = -\log a_{H^+}$; $p^H = -\log[H^+]$ or $p^H = -\log[H_3O^+]$ or $p^H = 1/\log[H^+]$; $[H^+] = 10^{-p^H}$
- नोट : किसी विलयन का p^H , $[H^+]$ की सांद्रता के 10 के उपर उपस्थित ऋणात्मक घातांक मान के बराबर होती है।
सामान्यतः 25°C (298K) ताप पर p^H परास : 0 से 14 तक होती है।

प्रकृति	अम्लीय	उदासीन	क्षारीय
	$[H_3O^+] > [OH^-]$	$[H_3O^+] = [OH^-]$	$[H_3O^+] < [OH^-]$
	$p^H < 7$	$p^H = 7$	$p^H > 7$
$[H^+]$	$10^0 \ 10^{-1} \ 10^{-2} \ 10^{-3} \ 10^{-4} \ 10^{-5} \ 10^{-6}$	10^{-7}	$10^{-8} \ 10^{-9} \ 10^{-10} \ 10^{-11} \ 10^{-12} \ 10^{-13} \ 10^{-14}$
p^H	0 1 2 3 4 5 6	7	8 9 10 11 12 13 14
p^{OH}	14 13 12 11 10 9 8	7	6 5 4 3 2 1 0

❖ **जल के आयनिक गुणनफल को pK_w में व्यक्त करना :**

$$298K \text{ ताप पर जल का आयनिक गुणनफल : } K_w = [H_3O^+][OH^-] \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

समी0 ① के दोनो पक्षों का ऋणात्मक लघुगणक लेने पर

$$-\log[K_w] = -\log[H_3O^+] + -\log[OH^-] = -\log 10^{-14}$$

$$pK_w = p^H + p^{OH} = 14 \quad ; \quad [pK_w = 14]$$

अम्ल व क्षार के p^H की गणना :

- प्रबल अम्ल व प्रबल क्षारों का p^H : $[\alpha = 1 \text{ or } 100\%]$

$[H^+] \& [OH^-]$ नॉर्मलता में होने पर : नॉर्मलता मान से ही गणना की जाती है।

$[H^+] \& [OH^-]$ मोलरता में होने पर : मोलरता को नॉर्मलता में बदलना : $[H^+] = \text{मोलरता} \times \text{क्षारकता} \& [OH^-] = \text{मोलरता} \times \text{अम्लता}$

$$[H^+] \& [OH^-] \text{ की सांद्रता ग्राम/लीटर में होने पर : नॉर्मलता} = \frac{\text{gm/lit}}{\text{Equivalent Weight}}$$

- दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारों का p^H : $[H^+] = \sqrt{K_a \times C}$; $[OH^-] = \sqrt{K_b \times C}$ $[\alpha \neq 1]$

सान्द्रता होने पर $[H^+] \& [OH^-] = \alpha \times C$; नॉर्मलता में होने पर $[H^+] \& [OH^-] = \alpha \times N$; मोलरता में होने पर $[H^+] \& [OH^-] = \alpha \times b \times M$

- अम्ल व क्षारों का मिश्रण के लिए :

सभी अम्ल या क्षार होने पर : $N \times V = N_1V_1 + N_2V_2 + N_3V_3 + \dots\dots\dots$

अम्ल व क्षार का मिश्रण होने पर : $N \times V = N_1V_1 - N_2V_2 - N_3V_3 - \dots\dots\dots$

- 10^{-7} से कम सांद्रता वाले तनु अम्ल व क्षार की p^H :

$[H^+] \& [OH^-]$ की परिणामी सांद्रता = $10^{-7} +$ जल से प्राप्त आयन की सांद्रता (10^{-7})

<p>p^H of pure Water $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$ mol/lit $p^H = -\log[H^+]$ $p^H = -\log[1 \times 10^{-7}]$ $p^H = -\log 10^{-7}$ $p^H = 7 \log 10$ if $\log 10 = 1$ $p^H = 7$</p>	<p>p^H of M/20 H₂SO₄ $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ $[H^+] = 1/20 = b \times M = 2 \times 1/20 M$ $[H^+] = 1 \times 10^{-1}$ mol/lit $p^H = -\log[H^+]$ $p^H = -\log 10^{-1}$ if $\log 10 = 1$ $p^H = 1$</p>	<p>p^H of 0.001N HCl $[H^+] = 0.001N$ $[H^+] = 1 \times 10^{-3}$ mol/lit $p^H = -\log[H^+]$ $p^H = -\log[1 \times 10^{-3}]$ $p^H = -\log 10^{-3}$ $p^H = 3 \log 10$ ($\log 10 = 1$) ; $p^H = 3 \times 1 = 3$</p>
<p>p^H of M/200 Ca(OH)₂ $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{+2} + 2OH^-$ $[OH^-] = 1/200 \times 2 = 1 \times 10^{-2}$ $p^H = 14 - p^{OH}$ $p^{OH} = -\log[10^{-2}]$ $p^{OH} = 2 \log 10$ if $\log 10 = 1$ $p^{OH} = 2$ $p^H = 14 - p^{OH}$ $p^H = 14 - 2$ $p^H = 12$</p>	<p>p^H of 0.001M H₂SO₄ $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ $[H^+] = 0.001M = b \times M = 2 \times 0.001M$ $[H^+] = 2 \times 10^{-3}$ mol/lit $p^H = -\log[H^+]$ $p^H = -\log[2 \times 10^{-3}]$ $p^H = -[\log 2 + \log 10^{-3}]$ $p^H = -[\log 2 - 3 \log 10]$ if $\log 2 = 0.3010$ $p^H = -\log 2 + 3 \log 10$ $\log 10 = 1$ $p^H = -0.3010 + 3$ $p^H = 2.6990$</p>	<p>p^H of 10⁻⁸ N HCl अत्यधिक तनु होने के कारण : $[H^+] = (\text{from acid}) 10^{-8} + (\text{from water}) 10^{-7}$ $[H^+] = 10^{-8} (1+10) = 11 \times 10^{-8}$ $p^H = -\log[H^+]$ $p^H = -\log[11 \times 10^{-8}]$ $p^H = -[\log 11 + \log 10^{-8}]$ $p^H = -[\log 11 - 8 \log 10]$; $\log 11 = 1.04$ $p^H = -1.04 + 8$ $p^H = 6.96$</p>
<p>लघुगणक $\log xy = \log x + \log y$ $\frac{x}{y} = \log x - \log y$ $X^y = y \log x$ $\log 0.2 = \log 2 \times 10^{-1}$ $\log 10^x = x \log 10$ $\log 1 = 0$ $\log 2 = 0.3010$ $\log 3 = 0.4771$ $\log 5 = 0.6990$ $\log 7 = 0.8451$ $\log 10 = 1$ $\log 11 = 1.0414$ $\log 13 = 1.1139$ $\log 100 = 2$</p>	<p>p^H of 0.001NaOH p^H of Base : $p^H = 14 - p^{OH}$ $p^{OH} = -\log[OH^-]$; $[H^+] = 10^{-14}/[OH^-]$ $[OH^-] = 0.001N = 1 \times 10^{-3}$ mol/lit $[H^+] = 10^{-14}/[OH^-]$ $[H^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-14+3} = 10^{-11}$ $p^H = -\log[H^+]$ $p^H = -\log 10^{-11}$ $p^H = 11 \log 10$ if $\log 10 = 1$ $p^H = 11$</p>	<p>p^H of 20% of 0.001N Acetic acid $[H^+] = \alpha \times N$ $\alpha = \text{वियोजन की मात्रा} = 20\% = \frac{20}{100} = 0.2$ $[H^+] = 0.2 \times 0.001N = 0.0002N = 2 \times 10^{-4}$ $p^H = -\log[H^+] = -\log[2 \times 10^{-4}]$ $p^H = -[\log 2 + \log 10^{-4}]$ $p^H = -[\log 2 - 4 \log 10]$ $p^H = -\log 2 + 4 \log 10$ if $\log 2 = 0.3010$ $p^H = -0.3010 + 4$ $\log 10 = 1$ $p^H = 3.6990$</p>

❖ **दुर्बल अम्लों के आयनन/वियोजन स्थिरांक** : एकक्षारकीय दुर्बल अम्ल HA का वियोजन साम्य



दुर्बल अम्ल HA का वियोजन साम्य : $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

प्रारंभ में मोल : 1 0 0

साम्य पर मोल : 1- α α α

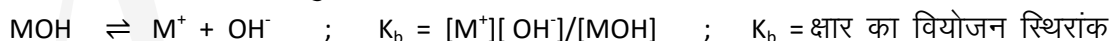
सक्रीय द्रव्यमान : C(1- α) c α c α

वियोजन स्थिरांक : $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$; $K_a = \frac{c \alpha \cdot c \alpha}{c(1-\alpha)}$; $K_a = \frac{c \alpha^2}{(1-\alpha)}$

यदि $\alpha \ll 1$ तो $(1-\alpha) = 1$ अतः $K_a = c \alpha^2$; $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$; pK_a लेने पर $pK_a = -\log K_a$

नोट : $K_a \propto$ अम्ल की प्रबलता , $pK_a \propto 1/\text{अम्ल की प्रबलता}$

❖ **दुर्बल क्षारों का वियोजन/आयनन स्थिरांक** : दुर्बल एकअम्लीय क्षार BOH का वियोजन साम्य



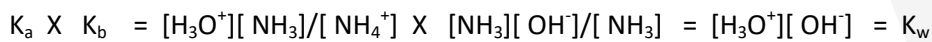
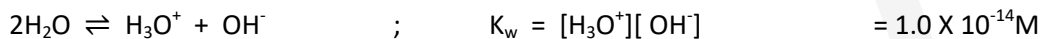
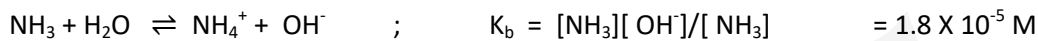
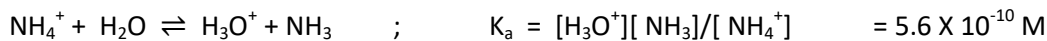
क्षार के अपघटन की मात्रा α को ओस्टवाल्ड तनुता नियम से निम्नानुसार व्यक्त किया जा सकता है जैसे :

$$K_b = c \alpha^2 \quad ; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} \quad ; \quad C = \frac{1}{V} \quad ; \quad \alpha = \sqrt{K_b \cdot V} \quad ; \quad pK_b \text{ लेने पर } pK_b = -\log K_b$$

नोट : $K_b \propto$ क्षार की प्रबलता , $pK_b \propto 1/\text{क्षार की प्रबलता}$

❖ **अम्ल-क्षार साम्य** : (K_a & K_b में संबंध)

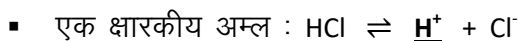
संयुग्मी अम्ल क्षार युग्म परस्पर संबंधित होते हैं इनके मध्य साम्य निम्न उदाहरण द्वारा स्पष्ट है –



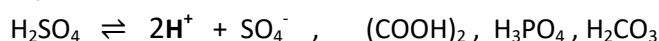
$$= (5.6 \times 10^{-10}) \times (1.8 \times 10^{-5}) = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$\boxed{K_a \times K_b = K_w} \quad ; \quad \log \text{ लेने पर } \boxed{pK_a \times pK_b = pK_w = 14}$$

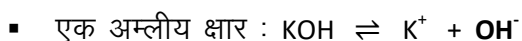
❖ **अम्लों की क्षारकता** : अम्लों में उपस्थित विस्थापनीय H^+ आयनों की संख्या, अम्लों की क्षारकता कहलाती है।



▪ बहुक्षारकीय या पॉलिप्रोटिक अम्ल : ऐसे अम्ल जो दो या दो से अधिक विस्थापनीय H^+ आयन देते हैं जैसे :



❖ **क्षारों की अम्लता** : क्षारों में उपस्थित विस्थापनीय OH^- आयनों की संख्या, क्षारों की अम्लता कहलाती है।

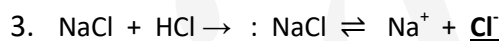
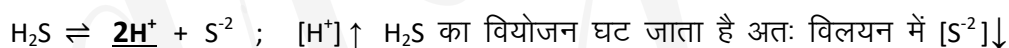
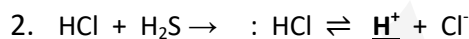
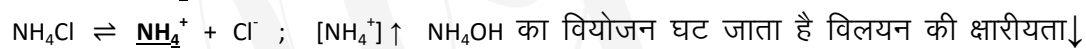
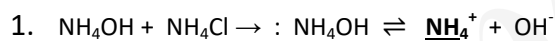


▪ बहुअम्लीय क्षारक : ऐसे क्षारक जो दो या दो से अधिक विस्थापनीय OH^- आयन देते हैं जैसे :



❖ **समआयन प्रभाव** : दुर्बल वैद्युत अपघट्य में समान सहआयन युक्त प्रबल वैद्युत अपघट्य मिलाने पर दुर्बल वैद्युत अपघट्य का वियोजन घटता है अर्थात् साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित होता है।

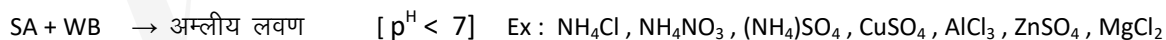
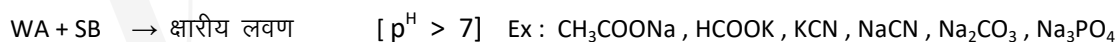
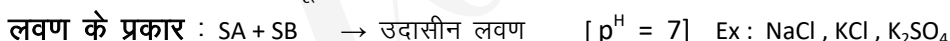
कारण : ला-शातेलिए नियम से साम्य पर जब किसी आयन की सांद्रता बढ़ायी जावे तो साम्य विपरित दिशा में विस्थापित होगा। जैसे : ऐसिटिक अम्ल के विलयन में ऐसिटेट आयनों युक्त अपघट्य मिलाने पर विलयन में $[\text{H}^+]$ की सांद्रता घटेगी



❖ **लवण** : अम्ल व क्षार के आनुपातिक संयोग/उदासीनीकरण से बने पदार्थ लवण होते हैं लवण के दो अवयव होते हैं

▪ अम्लीय या ऋणमूलक : लवण का यह भाग अम्ल से प्राप्त होता है। जैसे : $\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^-$

▪ क्षारीय या धनमूलक : लवण का यह भाग क्षार से प्राप्त होता है। जैसे : $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+$

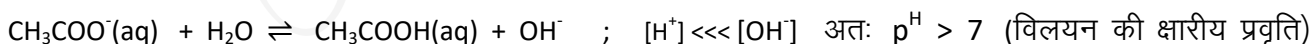
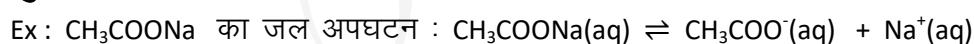


❖ **लवण का जल अपघटन** : जल तथा धनायन/ऋणायन के मध्य अन्योन्य क्रिया द्वारा विलयन का p^{H} परिवर्तित होगा एवं विलयन अम्लीय या क्षारीय व्यवहार दर्शाता है, इसे लवण का जल अपघटन कहा जाता है।

• **प्रबल अम्ल व प्रबल क्षार** से बने लवण जल अपघटित नहीं होते हैं परंतु इनका जलयोजन होता है

लवण के जलीय विलयन उदासीन प्रकृति के होते हैं। $\text{NaCl}_{(s)} \xrightarrow{\text{water}} \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ (जलयोजित आयन) $\text{p}^{\text{H}} = 7$

• **दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षार** से बने क्षारीय लवण का जल अपघटन :



क्षारीय लवण जल अपघटित होकर CH_3COOH तथा $[\text{OH}^-]$ देते हैं, CH_3COOH एक दुर्बल अम्ल है जो अनायनित रहता है अतः विलयन में $[\text{OH}^-]$ की वृद्धि होती है एवं विलयन क्षारीय होगा अतः $\text{p}^{\text{H}} > 7$ $\boxed{\text{p}^{\text{H}} = 7 + \frac{1}{2} \text{pKa} + \frac{1}{2} \log C}$

● प्रबल अम्ल व दुर्बल क्षार से बने अम्लीय लवण का जल अपघटन :

Ex : NH_4Cl का जल अपघटन : $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}^+$; $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ अतः $\text{p}^{\text{H}} < 7$ (विलयन की अम्लीय प्रवृत्ति)

अम्लीय लवण जल अपघटित होकर NH_4OH तथा $[\text{H}^+]$ देते हैं, NH_4OH एक दुर्बल क्षार है जो अनायनित रहता है

अतः विलयन में $[\text{H}^+]$ की वृद्धि होती है एवं विलयन अम्लीय होगा अतः $\text{p}^{\text{H}} < 7$ $\boxed{\text{p}^{\text{H}} = 7 - \frac{1}{2} \log C + \frac{1}{2} \text{pK}_b}$

● दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार से बने अम्लीय लवण का जल अपघटन :

Ex : $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ का जल अपघटन : $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$

विलयन की प्रकृति : सामान्यतया उदासीन अथवा मंद अम्लीयता/मंद क्षारीयता , $\boxed{\text{p}^{\text{H}} = 7 + \frac{1}{2}[\text{pK}_a - \text{pK}_b]}$

❖ बफर विलयन(उभय प्रतिरोधी विलयन) :

ऐसे विलयन, जिनका p^{H} तनु करने अथवा अम्ल या क्षारक की कुछ मात्रा मिलाने पर भी अपरिवर्तित रहता है अर्थात् p^{H} परिवर्तन का विरोध/प्रतिरोध करने वाले विलयन, बफर विलयन कहलाते हैं, एवं प्रक्रिया बफरक्रिया कहलाती है।

गुणधर्म : p^{H} स्थिर/निश्चित , अधिक समय रखने या तनुकरण करने पर भी p^{H} अपरिवर्तित, विलयन अक्रियाशील

उपयोग : रासायनिक व जैविक क्रियाओं में p^{H} का नियंत्रण, मानव रक्त, मूत्र के निश्चित p^{H} मान

बफर विलयन के प्रकार : 1. साधारण/सरल बफर 2. मिश्रित बफर : अम्लीय व क्षारीय बफर

1. **साधारण बफर :** दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार के लवण से बना विलयन , साधारण बफर कहलाता है।

उदाहरण : $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ की बफर क्रिया : $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$

अम्ल मिलाने पर : $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$ (अल्प आयनित दुर्बल अम्ल बनने से p^{H} अपरिवर्तित)

क्षार मिलाने पर : $\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$ (अल्प आयनित दुर्बल क्षार बनने से p^{H} अपरिवर्तित)

2. **अम्लीय बफर विलयन :** दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षार से बने लवण का मिश्रण, अम्लीय बफर है।

उदाहरण : $[\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}]$ ($\text{p}^{\text{H}} = 4.75$) ; $[\text{HCOOH} + \text{HCOONa}]$; $[\text{HCN} + \text{KCN}]$

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ की बफर क्रिया : $[\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+] + [\text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+]$

अम्ल मिलाने पर : $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$ (अल्प आयनित दुर्बल अम्ल बनने से p^{H} अपरिवर्तित)

क्षार मिलाने पर : $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ (अल्प आयनित दुर्बल क्षार बनने से p^{H} अपरिवर्तित)

❖ **अम्लीय बफर विलयन का p^{H}**

दुर्बल अम्ल का जल में आयनन : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

अम्ल का वियोजन स्थिरांक : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$ समीकरण के दोनो पक्षों का ऋणात्मक \log लेने पर

$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$

$\boxed{\text{p}^{\text{H}} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}}$

$\boxed{\text{p}^{\text{H}} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{संयुग्मी क्षारक}]}{[\text{अम्ल}]}}$ इसे **हैण्डरसन समीकरण** कहते हैं।

Note : अधिकतम बफर क्रिया : $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ तो $\text{p}^{\text{H}} = \text{pK}_a$; अम्लीय बफर की p^{H} परास : $\text{pK}_a - 1$ to $\text{pK}_a + 1$ [$\text{pK}_a \pm 1$]

बफर विलयन बनाने के लिए अम्ल व लवण की सांद्रताओं का अधिकतम अनुपात 1 : 10 or 10 : 1 हो सकता है

❖ **क्षारीय बफर विलयन का p^{H}**

दुर्बल क्षार का जल में आयनन : $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

क्षार का वियोजन स्थिरांक : $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$

$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$ समीकरण के दोनो पक्षों का ऋणात्मक \log लेने पर

$-\log[\text{OH}^-] = -\log K_b - \log \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$

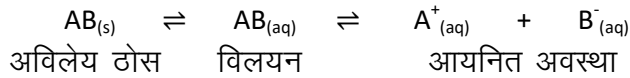
$\boxed{\text{p}^{\text{OH}} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}}$

$\boxed{\text{p}^{\text{OH}} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{संयुग्मी अम्ल}]}{[\text{क्षारक}]}}$

If $\text{p}^{\text{H}} = 14 - \text{p}^{\text{OH}}$; $\text{p}^{\text{H}} = 14 - [\text{pK}_b + \log \frac{[\text{संयुग्मी अम्ल}]}{[\text{क्षारक}]}$ इसे **हैण्डरसन समीकरण** कहते हैं।

Note : $\text{p}^{\text{H}} + \text{p}^{\text{OH}} = 14$; $\text{p}^{\text{H}} + \text{p}^{\text{OH}} = \text{pK}_w$; $\text{pK}_a + \text{pK}_b = \text{pK}_w$

- ❖ **विलेयता (S)** : निश्चित ताप पर विलायक के निश्चित आयतन में घुली हुई विलेय की अधिकतम मात्रा, विलेयता है।
- ❖ **विलेयता गुणनफल (K_{sp})** : निश्चित ताप पर पदार्थ के संतृप्त विलयन में उपस्थित आयनों की सान्द्रता का गुणनफल अल्प विलेय ठोस लवण का पूर्ण वियोजन नहीं होता है अतः ऐसे लवण की अवियोजित व वियोजित अवस्था सदैव साम्य में रहती है जैसे : BaSO₄, AgCl ; BaSO₄ ⇌ Ba²⁺ + SO₄²⁻



$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad \text{if } [AB_{(s)}] = \text{स्थिर}$$

$$K[AB] = [A^+][B^-] \quad \text{if } K \times [AB] = K_{sp}$$

$$K_{sp} = [A^+][B^-]$$

- ❖ **विलेयता व विलेयता गुणनफल में संबंध :**

अल्प विलेय लवण का आयनन : $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ प्रारंभ में मोल : 1 0 0 साम्य पर मोल : (1-S) S S $c = [A^+][B^-]$; $K_{sp} = [S][S]$; $K_{sp} = S^2$ $S = \sqrt{K_{sp}}$ अतः अविलेय लवण व साम्य स्थिरांक का गुणनफल उसी लवण के विलेयशील या वियोजित वैद्युत अपघट्य के सक्रिय द्रव्यमानों के गुणनफल के बराबर होता है इसे विलेयता गुणनफल कहते हैं।	$M_xX_y \rightleftharpoons xM^{+y} + yX^{-x}$ $K_{sp} = [M^{+y}]^x [X^{-x}]^y$ $K_{sp} = (xS)^x (yS)^y$ $K_{sp} = x^x y^y S^{x+y}$ $S^{x+y} = K_{sp} / x^x y^y$ $S = [K_{sp} / x^x y^y]^{1/(x+y)}$
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

- ❖ **विलेयता गुणनफल एवं आयनी गुणनफल के आधार पर किसी वैद्युत अपघट्य के अवक्षेपण की शर्तें :**

किसी वैद्युत अपघट्य के आयनित या वियोजित आयनी सान्द्रताओं का योग, आयनी गुणनफल कहलाता है। $[A^+][B^-] = Q_{sp}$

- $K_{sp} = Q_{sp}$: साम्य अवस्था : संतृप्त विलयन
- $K_{sp} > Q_{sp}$: लवण विलेय : असंतृप्त विलयन
- $K_{sp} < Q_{sp}$: लवण का अवक्षेपण : अतिसंतृप्त विलयन

नोट : किसी लवण के अवक्षेपण हेतु आयनिक गुणनफल का मान उसके विलेयता गुणनफल से अधिक होना चाहिये।

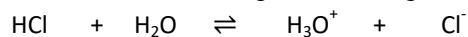
- ❖ **विलेयता गुणनफल के अनुप्रयोग :**

- 1) **विलेयता गुणनफल तथा समआयन प्रभाव** : दुर्बल वैद्युत अपघट्य में उभयनिष्ठ सहआयन युक्त प्रबल वै0 अप0 मिलाने पर दुर्बल वै0 अप0 का वियोजन या आयनन घट जाता है, इसे समआयन प्रभाव कहते हैं वर्ग 2 तथा 3 के धनायनों के विश्लेषण में उपयोगी।
- 2) **नमक का परिशोधन** : अशुद्ध नमक में सोडियम, मैग्नीशियम, कैल्शियम के क्लोराइड होते हैं। अशुद्ध नमक के संतृप्त विलयन में HCl गैस प्रवाहित करने पर Cl⁻ आयनों की सांद्रता बढ़ जाती है जिससे Na⁺ व Cl⁻ का आयनी गुणनफल इसके K_{sp} से अधिक हो जाता है एवं शुद्ध नमक का अवक्षेपण हो जाता है। जबकि Na⁺, Ca⁺², Mg⁺² & Cl⁻ का आयनी गुणनफल मैग्नीशियम क्लोराइड व कैल्शियम क्लोराइड के विलेयता गुणनफल से कम होता है अतः यह लवण विलयन में ही रह जाते हैं इस अवक्षेपण को लवण निर्गम प्रभाव कहते हैं।

नोट : विपरित आवेशों के मध्य स्थिर वैद्युत आकर्षण बल, विलायक के परावैद्युतांक के व्युत्क्रमानुपाती होता है अर्थात् उच्च परावैद्युतांक वाले विलायक में आयनों के मध्य स्थिर वै0 आकर्षण उतना ही कमजोर होगा, अतः विलेयता बढ़ती, यही कारण है कि जल सार्वत्रिक विलायक है।

अभ्यास प्रश्न :

1. HCl, H₃O⁺ की अपेक्षा प्रबल अम्ल है कैसे ? प्रबल अम्ल + प्रबल क्षार ⇌ दुर्बल अम्ल + दुर्बल क्षार



साम्य अग्र दिशा में विस्थापित अतः प्रतीप अभि0 की दर निम्न होगी एवं Cl⁻ की H⁺ आयन ग्रहण करने की प्रवृत्ति घटेगी।

अतः H⁺ आयन त्यागने की प्रवृत्ति : HCl > H₃O⁺, जबकि H⁺ आयन ग्रहण करने की प्रवृत्ति : H₂O > Cl⁻

- नोट :
- प्रबल अम्ल - H⁺ → दुर्बल संयुग्मी क्षार
 - प्रबल क्षार + H⁺ → दुर्बल संयुग्मी अम्ल

1. जल एक दुर्बल क्षार है क्योंकि इसका संयुग्मी अम्ल प्रबल अम्ल है। H₂O - H⁺ = OH⁻
2. जल एक दुर्बल अम्ल है क्योंकि इसका संयुग्मी क्षार प्रबल क्षार है। H₂O + H⁺ = H₃O⁺
3. प्रश्न : ऐसिटिक अम्ल का pKa 4.76 तथा अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का pKb 4.75 हो तो अमोनियम ऐसिटेट का p^H ज्ञात करो।
 $p^H = 7 + \frac{1}{2}[pKa - pKb] = 7 + \frac{1}{2}[4.76 - 4.75] = 7 + \frac{1}{2}[0.01] = 7 + 0.005 = 7.005$