



टिप्पणियाँ

12

आयनिक साम्य

इस प्रारूप के पहले पाठ में आपने रासायनिक साम्य, इसके प्रकार और साम्यावस्था को प्रभावित करने वाले घटकों के बारे में सीखा है। इस पाठ में आप ऐसे साम्यों का अध्ययन करेंगे जिनमें आयनिक स्पीशीज शामिल होते हैं। साम्य जिसमें अम्लों और क्षारों को शामिल किया जाता है, अनेक प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए महत्वपूर्ण होते हैं। जीवन तंत्र, कृषि और औद्योगिक उपक्रमों में बफर विलयनों द्वारा pH को नियंत्रित करना महत्वपूर्ण होता है। इसी प्रकार, कम घुलनशील लवणों के विलयनों में विलेयता साम्य स्थापित करना भी बहुत महत्वपूर्ण है। उदाहरणार्थ, हमारी हड्डियों तथा दांतों में जो एक कम घुलनशील लवण है, कैल्सियम फॉस्फेट $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ होता है। प्रारम्भिक तौर पर हम अपना ध्यान, अम्ल-क्षार तथा विलेयता साम्यों और उनसे अंतर्संबंधित कुछ तथ्यों जैसे pH, बफर विलयन और सम आयन प्रभावों, पर रखेंगे। इस प्रक्रम में आप पहले पाठ में सीखे गए कुछ तथ्यों का अनुप्रयोग करेंगे।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- अम्लों और क्षारों के विभिन्न तथ्यों को परिभाषित तथा उनकी व्याख्या कर सकेंगे।
- संयुक्त अम्ल-क्षार युग्मों को परिभाषित कर सकेंगे तथा अम्ल-क्षार साम्य में उनकी पहचान कर सकेंगे।
- दुर्बल अम्लों तथा दुर्बल क्षारों के लिए आयनन स्थिरांक के व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकेंगे।
- आयनन स्थिरांक और अम्लों तथा क्षारों की प्रबलता के मध्य संबंध स्थापित कर सकेंगे।
- प्रबल एवं दुर्बल वैद्युत अपघट्य के बीच अंतर बता सकेंगे;
- दुर्बल वैद्युत अपघट्य के आयनन के परिणाम एवं साम्य स्थिरांक के बीच संबंध बना सकेंगे;
- जल के स्वतः आयनन की व्याख्या कर सकेंगे और जल के आयनिक उत्पाद के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकेंगे।



टिप्पणियाँ

- pH को परिभाषित कर सकेंगे और इसका जलीय विलयनों की प्रकृति (उदासीन, अम्लीय अथवा क्षारीय) से संबंध स्थापित कर पाएंगे।
- दुर्बल अम्लों तथा क्षारों के आयनीकरण में सम-आयन प्रभाव की व्याख्या तथा उसे परिभाषित कर सकेंगे।
- बफर विलयनों को परिभाषित कर सकेंगे।
- अम्लीय तथा क्षारीय बफर विलयनों में pH को परिकलित करने के लिए 'हैन्डरसन' समीकरण का अनुप्रयोग कर सकेंगे।
- रासायनिक समीकरणों की सहायता से लवणों की जल-अपघट्यता की व्याख्या कर सकेंगे।
- विलेयता साम्य को एक समीकरण की सहायता से प्रदर्शित कर सकेंगे।
- AB, AB₂A₂B तथा A₂B₃ की तरह के लवणों के विलेयता और विलेयता साम्य के बीच संबंधों को पहचान सकेंगे।
- विलेयता साम्य पर सम-आयन प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे, और
- सम-आयन प्रभाव के कुछ अनुप्रयोगों को दोहरा सकेंगे।

12.1 अम्लों और क्षारों की सामान्य संकल्पना

आप अम्ल, क्षार, अम्लीय तथा अम्लीयता आदि पदों से भलीभांति परिचित हैं। परन्तु हम एक अम्ल अथवा एक क्षार को किस प्रकार परिभाषित कर सकते हैं? अम्लों तथा क्षारों की कोई सामान्य परिभाषा नहीं है। अम्लों तथा क्षारों के लिए तीन विभिन्न संकल्पनाएँ (क्रमशः अर्हेनियस, ब्रॉस्टेड और लॉरी तथा लुईस द्वारा प्रस्तावित) भली-भांति जानी जाती हैं। इनमें से प्रत्येक में अम्ल-क्षार रसायन के भिन्न-भिन्न पहलुओं पर जोर दिया जाता है।

12.1.1 अर्हेनियस संकल्पना

आमतौर पर प्रयुक्त, अम्लों तथा क्षारों की संकल्पना को 1884 में सुएन्टे अर्हेनियस ने प्रस्तुत किया था। इस संकल्पना के अनुसार, ऐसे पदार्थ जो जलीय विलयन में वियोजित होकर हाइड्रोजन आयन (H⁺) देते हैं, अम्ल कहलाते हैं। यह अभिक्रिया इस प्रकार दर्शाई जा सकती है,



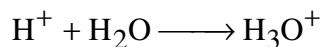
यहाँ HA, अम्ल को दर्शाता है तथा A हाइड्रोजन आयन के बिना अम्लीय अणु को दर्शाता है। अर्हेनियस अम्ल का एक उदाहरण हाइड्रोक्लोरिक अम्ल HCl है जिसका आयनीकरण इस प्रकार दर्शाया जा सकता है,



यहाँ प्रोटॉन या हाइड्रोजन आयन स्वयं एक जल के अणु से संयोग करके H₃O⁺ आयन बनाता है जिसे हाइड्रोनियम आयन कहते हैं।

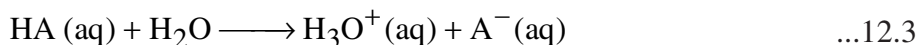


टिप्पणियाँ

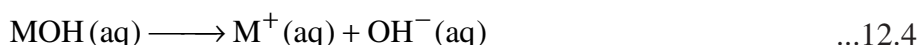


हाइड्रोनियम आयन को ऑक्सीनियम आयन या हाइड्रोक्लोनियम आयन के रूप में भी जाना जाता है।

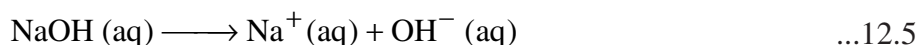
इस तथ्य के आधार पर समीकरण 14.1 इस प्रकार भी लिखी जा सकती है,



दूसरी ओर, क्षार एक ऐसे पदार्थ को कहते हैं जो जलीय विलयन में वियोजित होने पर एक हाइड्रॉक्सिल आयन (OH^-) देने में सक्षम हो।



यहाँ M^+ , क्षारीय अणु, जो हाइड्रॉक्सिल आयन के बिना हो, को दर्शाता है। सोडियम हाइड्रॉक्साइड, अर्हेनियस क्षार का एक उदाहरण है जो इस प्रकार वियोजित होता है,



अर्हेनियस संकल्पना काफी उपयोगी है तथा यह अम्ल क्षार व्यवहार की बहुत अच्छी प्रकार से व्याख्या करती है। परन्तु इसकी कुछ कमियाँ भी हैं जैसे,

- यह केवल जलीय विलयनों तक ही सीमित है और इसमें पदार्थ का वियोजन होना चाहिए।
- ऐसे पदार्थों के अम्लीय व्यवहार को जिनमें हाइड्रोजन न हो, यह उनकी व्याख्या नहीं कर पाता उदाहरणार्थ, AlCl_3 । इसी प्रकार, यह कुछ पदार्थों जैसे NH_3 और Na_2CO_3 के क्षारीय गुण की व्याख्या भी नहीं कर पाता अर्थात् ऐसे पदार्थ जिनमें हाइड्रॉक्साइड समूह न हो।

12.1.2 ब्रॉस्टेड और लॉरी की संकल्पना

1923 में, ब्रॉस्टेड तथा लॉरी ने स्वतंत्र रूप से अम्ल-क्षार अभिक्रियाओं को प्रोटॉन स्थानान्तरण अभिक्रियाओं के रूप में विवेचित किया। उनके अनुसार, एक अम्ल प्रोटॉन (H^+) दाता के रूप में और एक क्षार प्रोटॉन (H^+) ग्रहणकर्ता के रूप में परिभाषित किया जाता है। यह परिभाषा काफी हद तक व्यापक है और अर्हेनियस संकल्पना की प्रथम कमी को दूर करती है। कोई अणु या आयन, जिसमें हाइड्रोजन है, प्रोटॉन (H^+) देने की क्षमता रखता है तो वह अम्ल है जबकि कोई अणु या आयन जो प्रोटॉन (H^+) को स्वीकारता है वह क्षार है।

उदाहरणार्थ, अमोनिया (NH_3) और हाइड्रोजन फ्लोराइड (HF) के बीच अभिक्रिया में, अमोनिया एक क्षार की तरह कार्य करती है (एक प्रोटॉन को ग्रहण करती है) जबकि HF एक अम्ल की तरह व्यवहार करता है (प्रोटॉन देता है)।

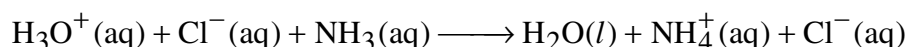




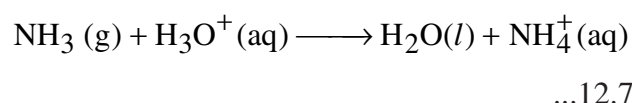
टिप्पणियाँ

ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त के अनुसार अम्ल एक ऐसा पदार्थ है जो प्रोटॉन दे सकता है, जबकि क्षार एक ऐसा पदार्थ है जो प्रोटॉन ग्रहण करता है।

इस उदाहरण में आपने देखा होगा कि यहाँ पर विलायक की कोई पात्रता नहीं है। आइए, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की, विलायक, जैसे जल में अमोनिया के साथ अभिक्रिया पर विचार करें। हम इसका आयनिक समीकरण इस प्रकार लिख सकते हैं,

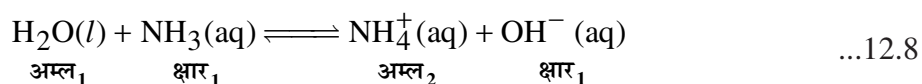


यहाँ HCl के आयनीकरण से हाइड्रोनियम तथा क्लोराइड आयन प्राप्त होते हैं, दोनों ओर से क्लोराइड आयन (Cl^-) को काटने पर, हम निम्न आयनिक समीकरण प्राप्त करते हैं,



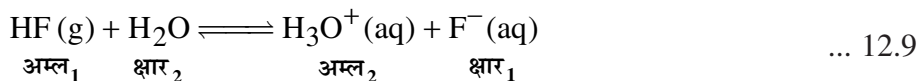
यहाँ, जलीय विलयन में, हाइड्रोनियम आयन H_3O^+ से एक प्रोटॉन स्थानांतरित होकर अमोनिया NH_3 अणु को मिलता है तथा NH_4^+ आयन एवं H_2O बनाते हैं। यहाँ H_3O^+ एक अम्ल की तरह कार्य करता है क्योंकि वह प्रोटॉन देता है तथा NH_3 प्रोटॉन ग्रहण करता है। हम देख सकते हैं कि यहाँ जल (विलायक), हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से अमोनिया में, प्रोटॉन के स्थानांतरण में मध्यस्थता करता है। यह ध्यान रखना चाहिए कि ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त के अनुसार अम्ल और क्षार या तो आयनी या आणविक पदार्थ हो सकते हैं।

किसी भी अम्ल-क्षार साम्यावस्था में दोनों अग्र और पश्च अभिक्रियाओं में प्रोटॉन का स्थानांतरण होता है। आइए पानी की अमोनिया के साथ अभिक्रिया पर विचार करें



अग्र अभिक्रिया में NH_3 पानी से प्रोटॉन ग्रहण करता है। इसलिए, NH_3 एक क्षार है और पानी एक अम्ल है। पश्च अभिक्रिया में NH_4^+ आयन OH^- को एक प्रोटॉन देता है। इसलिए NH_4^+ आयन एक अम्ल की तरह कार्य करता है और OH^- एक क्षार की तरह। यहाँ आप देखेंगे कि NH_3 और NH_4^+ एक प्रोटॉन से भिन्न है। अर्थात् NH_3 एक प्रोटॉन ग्रहण कर NH_4^+ आयन बन जाता है, जबकि NH_4^+ आयन एक प्रोटॉन खोकर NH_3 अणु बन जाता है। NH_4^+ और NH_3 स्पीशीज को संयुग्मी अम्ल-क्षार जोड़ा कहा जाता है। एक संयुग्मी अम्ल-क्षार जोड़े में अम्ल क्षार अभिक्रिया के दो स्पीशीज होते हैं, एक अम्ल और एक क्षार और इन्हें प्रोटॉन की प्राप्ति या प्रोटॉन की हानि द्वारा अलग समझा जाता है। इसे $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ से भी दर्शाया जा सकता है। ऐसे जोड़े में अम्ल-क्षार का संयुग्मी अम्ल और क्षार-अम्ल का संयुग्मी क्षार होता है। इस प्रकार NH_4^+ , NH_3 का संयुग्मी अम्ल और NH_3 , NH_4^+ का संयुग्मी क्षार है। संयुग्मी जोड़े के प्रत्येक सदस्य को एक ही अंक संकेतन दिया जाता है उदाहरणार्थ, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ जोड़े को 2 अंक जबकि

H_2O/OH^- जोड़े को 1 अंक दिया गया है। आइये हम एक अन्य उदाहरण, पानी में हाइड्रोजन फ्लोराइड के आयनन पर विचार करें। यह इस प्रकार दर्शाया जा सकता है,



साम्य चिन्ह दर्शाता है कि अभिक्रिया कभी पूर्ण नहीं होती है। HF अणु के आयनन से प्राप्त H^+ आयन किन्हीं भी दो क्षारों F^- और H_2O द्वारा ग्रहण किया जा सकता है। साम्य का केवल अल्प मात्रा में दायीं ओर जाने का तथ्य हमें यह बताता है कि F^- प्रोटॉन को ग्रहण कर अभिक्रिया को बायीं ओर अग्रसर करता है अर्थात् F^- आयन H_2O की अपेक्षा प्रबलतर क्षार है।

इसी प्रकार जब जल में HCl घुलता है तो HCl अणुओं द्वारा दिया गया H^+ आयन दो क्षारों Cl^- और H_2O में से किसी के द्वारा भी ग्रहण किया जा सकता है।



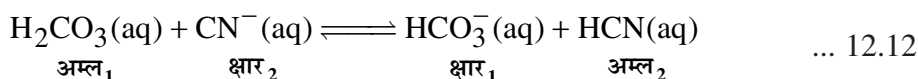
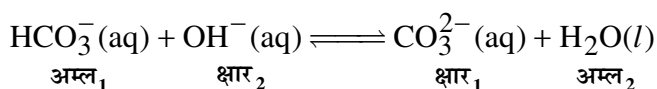
यह तथ्य तनु जलीय विलयन में HCl पूरी तरह आयनित हो जाता है (एक ही तीर द्वारा निर्देशित) हमें यह बताता है कि H_2O की अपेक्षा Cl^- एक दुर्बलतर क्षार है। इन दोनों उदाहरणों से हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि एक प्रबलतर अम्ल (HCl) का संयुग्मी क्षार दुर्बलतर क्षार Cl^- है तथा एक दुर्बलतर अम्ल HF का प्रबलतर संयुग्मी क्षार F^- है। सामान्यतया एक संयुग्मी अम्ल-क्षार जोड़े में एक दुर्बलतर अम्ल का संयुग्मी क्षार प्रबलतर होता है। इसी प्रकार एक दुर्बलतर क्षार का संयुग्मी अम्ल प्रबलतर होता है।

अब आप समझ गये होंगे कि 'प्रबल' और 'दुर्बल' पद अन्य बहुत से विशेषणों की भांति आपेक्षित रूप में उपयोग किए गये हैं। निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार कीजिए



यहाँ OH^- की तुलना में F^- एक दुर्बलतर क्षार है।

आइए कुछ संयुग्मी अम्ल-क्षार के जोड़ों वाली अभिक्रियाओं को लिखें



यदि हम नजदीक से उपरोक्त अभिक्रियाओं की जाँच करें तो हम पाते हैं कि इसमें कुछ स्पीशीज अम्ल और क्षार दोनों की तरह कार्य कर सकते हैं। ऐसे स्पीशीज को एम्फीप्रोटिक कहते हैं। ऊपर दी गई अभिक्रियाओं में HF की उपस्थिति में $HCO_3^-(aq)$ क्षार की तरह कार्य करता है



टिप्पणियाँ



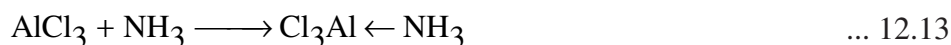
टिप्पणियाँ

लेकिन CN^- की उपस्थिति में एक अम्ल की, इसी प्रकार H_2O अम्ल और क्षार दोनों की तरह व्यवहार करता है।

इसलिए हमने देखा कि ब्रॉस्टेड-लॉरी के अम्ल क्षार सिद्धान्त का क्षेत्र अर्हेनियस सिद्धान्त की अपेक्षाकृत अधिक व्यापक है।

12.1.3 लुइस सिद्धान्त

जैसा कि ऊपर वर्णन किया गया है कि ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त विलेयक की प्रकृति पर निर्भर नहीं करता है (अर्हेनियस की कमियाँ हटाई गईं)। लेकिन अर्हेनियस सिद्धान्त के समान यह उन पदार्थों, जिनमें हाइड्रोजन परमाणु नहीं होता, की अम्लता की व्याख्या नहीं करता (उदाहरणार्थ AlCl_3) तथा ऐसे पदार्थ जो OH^- समूह से रहित हैं (जैसे Na_2CO_3) की क्षारीयता की भी व्याख्या नहीं करता। जी.एन. लुइस ने 1923 में इस प्रकार के अम्लों तथा क्षारों से संबंधित पदार्थों के लिए एक अन्य सिद्धान्त दिया। उसके अनुसार एक अम्ल इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है, एक परमाणु, अणु या आयन जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म को किसी अन्य परमाणु, अणु या आयन से ग्रहण कर सके, अम्ल कहते हैं। दूसरी ओर कोई भी परमाणु, अणु या आयन जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म दे सकता है, को लुइस क्षार की तरह परिभाषित किया जा सकता है। आइए एक उदाहरण लें।

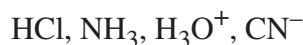


उपरोक्त उदाहरण में AlCl_3 एक अपूर्ण इलेक्ट्रॉन स्पीशीज है। यह NH_3 अणु से एक इलेक्ट्रॉन युग्म पर होता है, को ग्रहण करता है। इसलिए AlCl_3 एक लुइस अम्ल और NH_3 एक लुइस क्षार है।



पाठगत प्रश्न 12.1

1. अर्हेनियस अम्ल को परिभाषित कीजिए और दो उदाहरण दीजिए।
2. अर्हेनियस परिभाषा की क्या सीमायें हैं?
3. ब्रॉस्टेड-लॉरी क्षार अर्हेनियस क्षार से कैसे भिन्न है?
4. निम्नलिखित को ब्रॉस्टेड-लॉरी अम्ल और क्षार में वर्गीकृत कीजिए



12.2 अम्लों और क्षारों की सापेक्ष शक्ति

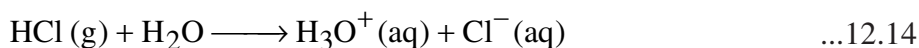
भिन्न-भिन्न अम्लों और क्षारों की क्षमताएँ भिन्न होती हैं, जो उनकी प्रकृति पर निर्भर करती हैं। क्योंकि अम्लों और क्षारों को परिभाषित करने के अलग-अलग तरीके हैं, इनकी सापेक्ष शक्ति की तुलना करने के भी तरीके अलग-अलग हैं।



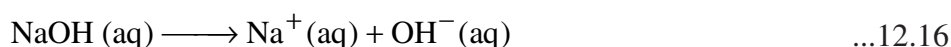
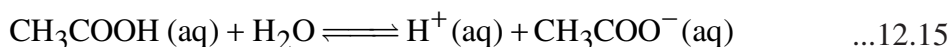
टिप्पणियाँ

12.2.1 अर्हेनियस सिद्धान्त के अनुसार सापेक्ष शक्ति

अर्हेनियस के सिद्धान्त के अनुसार प्रबल विद्युत-अपघट्य (जैसे HCl) जो कि जलीय विलयनों में पूर्ण रूप से वियोजित हो जाते हैं और H^+ या H_3O^+ आयन उत्पन्न करते हैं, प्रबल अम्ल कहलाते हैं।



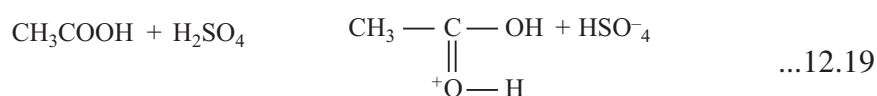
प्रबल अम्लों के अन्य उदाहरण, H_2SO_4 , HBr , HI , HNO_3 और $HClO_4$ हैं। दूसरी ओर दुर्बल विद्युत अपघट्य जैसे CH_3COOH जिनका आयनन पूर्ण नहीं होता है (क्योंकि प्रक्रम उत्क्रमणीय है) और H^+ (या H_3O^+) आयन उत्पन्न करते हैं। दुर्बल अम्ल कहलाते हैं। इसी प्रकार प्रबल वे विद्युत अपघट्य हैं जिनका पूर्ण आयनन होता है और दुर्बल क्षार वे विद्युत अपघट्य हैं, जिनका पूर्ण आयनन नहीं होता। $NaOH$ और NH_3 क्रमशः प्रबल और दुर्बल क्षार के उदाहरण हैं। इनके आयनन का निरूपण इस प्रकार किया जा सकता है:



मुख्य प्रबल क्षार वर्ग 1 और 2 के हाइड्रोऑक्साइड हैं (Be के अलावा)। अधिकतर दूसरे क्षार दुर्बल होते हैं।

12.2.2 ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त के अनुसार सापेक्ष शक्ति

आप सीख चुके हैं कि ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त के अनुसार अम्ल वह स्पीशीज है जो कि प्रोटॉन देता है जबकि क्षार वह स्पीशीज है जो कि प्रोटॉन ग्रहण करता है। पदार्थ की प्रोटॉन देने की क्षमता प्रोटॉन ग्रहण करने वाली स्पीशीज पर भी निर्भर करती है। एक दिया गया अम्ल भिन्न-भिन्न विलेयकों में भिन्न-भिन्न शक्ति रख सकता है (भिन्न क्षार शक्ति या प्रोटॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति) उदाहरणार्थ,

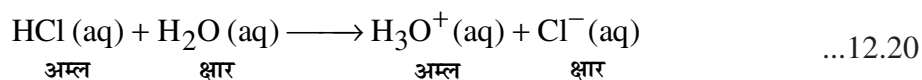


क्षारीय विलेयक एनीलीन में एसीटिक अम्ल प्रोटॉन खोता है लेकिन वास्तव में सल्फ्यूरिक अम्ल में यह प्रोटॉन ग्रहण करता है और क्षार की तरह कार्य करता है। इसलिए भिन्न-भिन्न अम्लों और

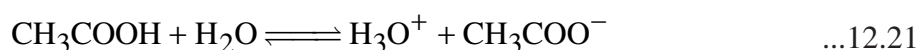


टिप्पणियाँ

क्षारों की सापेक्ष शक्तियों की तुलना एक समान विलयेक जो कि साधारणतया पानी है, में की जाती है। इसलिए ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त में हम अम्ल की सापेक्ष शक्ति को इसकी प्रोटॉन खोने (या देने) की सापेक्ष प्रवृत्ति को कहते हैं। ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त के अनुसार प्रबल अम्ल वे होते हैं जो पानी में लगभग सम्पूर्ण प्रोटॉन खो देते हैं। अभिक्रिया,



पूर्ण रूप से अग्र दिशा में जाती है जो सूचित करती है कि HCl एक प्रबल अम्ल है। ऐसीटिक अम्ल पानी को केवल 3% प्रोटॉन देता है और निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है



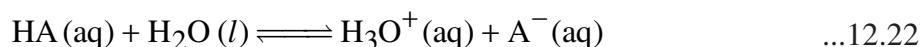
इसलिए ऐसीटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल कहा जाता है।

12.3 अम्लों और क्षारों की शक्तियों का मात्रात्मक पहलू

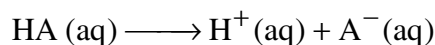
अब तक हमने अम्लों और क्षारों की सापेक्ष शक्तियों का केवल गुणात्मक वर्णन किया है जैसे कि कौन प्रबल है और कौन दुर्बल। कई बार हमें मात्रात्मक पहलू जानने की भी आवश्यकता होती है जैसे कितना अधिक? जैसे यदि एक अम्ल दूसरे की अपेक्षा प्रबलतर है तो हम जानना पसंद करेंगे कि कितना गुणा प्रबलतर है। आइए सीखें कि मात्रा किस प्रकार ज्ञात करेंगे?

12.3.1 दुर्बल अम्लों का आयनन

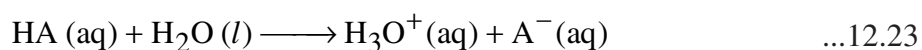
किसी दुर्बल अम्ल, HA का वियोजन या आयनन, इस प्रकार दर्शाया जा सकता है



जैसा कि आप जानते हैं कि प्रबल अम्लों में आयनन करीब-करीब पूर्ण या 100% हो जाता है या हम कह सकते हैं कि साम्य दाईं ओर रहता है। इन सभी मामलों में साम्य का चिन्ह केवल एक तीर (→) द्वारा बदल सकते हैं।



अथवा



उपर्युक्त (समीकरण 12.22 द्वारा) दी गई अभिक्रिया को हम आयनन साम्य की तरह उल्लेखित कर सकते हैं और साम्य स्थिरांक द्वारा अभिलाक्षणिक कर सकते हैं

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} \quad \dots 12.24$$

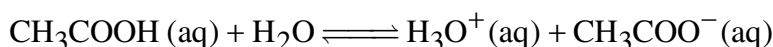
चूँकि एक शुद्ध द्रव या ठोस की सान्द्रता 1 ली जाती है, इसलिए हम उपरोक्त व्यंजन को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_a \quad \dots 12.25$$

यहाँ K_a एक नया स्थिरांक है जिसे अम्ल का वियोजन स्थिरांक अथवा आयनन स्थिरांक कहते हैं।

साम्य स्थिरांक की मात्रा अम्ल की प्रबलता की माप है। साम्य स्थिरांक का मान जितना अधिक होगा, अम्ल उतना ही प्रबलतम होगा। सभी प्रबल अम्लों के लिए साम्य स्थिरांकों के मान बहुत अधिक होते हैं और इसलिए ये उनकी सापेक्ष प्रबलताओं की जानकारी के विषय में अधिक सहायक नहीं होते। फिर भी, 'किसी दुर्बल अम्ल', के लिए यह स्थिरांक काफी उपयोगी है।

उदाहरण 12.1: एसिटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है जो इस प्रकार आयनित होता है, के वियोजन-स्थिरांक के लिए एक व्यंजक लिखिए,



हल: रासायनिक साम्य नियम को अपनाते हुए, हम साम्य स्थिरांक K को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

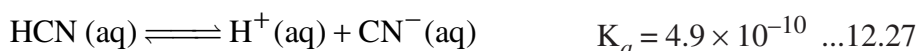
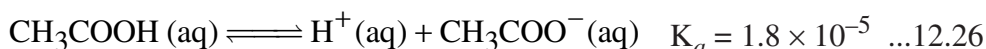
दोबारा व्यवस्थित करने पर, हम लिख सकते हैं,

$$K[H_2O] = K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

अन्य दुर्बल अम्लों के लिए भी वियोजन स्थिरांक इसी प्रकार लिखा जा सकता है।

K_a का मान यह दिखाता है कि कोई अम्ल जल में किस सीमा तक वियोजित होता है। अम्लों की सापेक्ष प्रबलता को वियोजन स्थिरांक के आधार पर परखते हैं। अन्य साम्य स्थिरांकों की तरह वियोजन स्थिरांक K_a भी तापमान पर निर्भर करता है। इसलिए आयनन स्थिरांक अथवा वियोजन स्थिरांक की तुलना समान ताप पर की जाती है।

उदाहरणार्थ,



टिप्पणियाँ

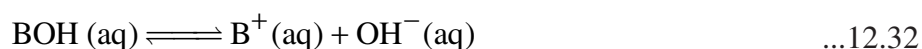


टिप्पणियाँ

K_a मानों के आधार पर हम कह सकते हैं कि एसिटिक अम्ल, हाइड्रोसाएनिक अम्ल (HCN) की अपेक्षा अधिक आयनित होता है। दूसरे शब्दों में, एसिटिक अम्ल, हाइड्रोसाएनिक अम्ल से अधिक प्रबल है, जबकि पूर्ण आयनन ना होने के कारण दोनों दुर्बल अम्ल हैं।

12.3.2 दुर्बल क्षारों का आयनन

दुर्बल क्षारों (BOH) का आयनन इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

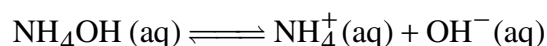


(प्रबल क्षार के लिए इस साम्य चिह्न को \rightarrow चिह्न से बदल सकते हैं)

विलयन में क्षार, B^+ प्रोटॉनित क्षार, BH^+ हाइड्रॉक्साइड आयन OH^- तथा जल साम्य में हैं। अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक का व्यंजक है:

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} \quad \dots 12.33$$

उदाहरणार्थ NH_4OH के वियोजन को ऐसे दर्शाया जाता है,



और इस प्रकार अभिलिखित किया जाता है

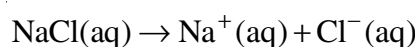
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad \dots 12.34$$

स्थिरांक K_b क्षार का वियोजन स्थिरांक कहलता है। K_a के मानों की तरह, K_b के मान भी दुर्बल क्षारों की आपेक्षित प्रबलताओं का अनुमान देते हैं। K_b का मान जितना अधिक होता है, क्षार उतना ही अधिक प्रबल होता है।

12.3.3 प्रबल और दुर्बल विद्युत अपघटय

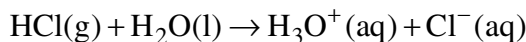
विद्युत अपघटय वे यौगिक होते हैं जो पानी में विलेय होकर आयन देते हैं। ये आयन विलयन में मुक्त रूप से घूमते हैं और जब विद्युत क्षेत्र का प्रयोग करते हैं तो ये विलयन में विद्युत आवेशित हो जाते हैं। ऐसे विलयन विद्युत के सुचालक होते हैं। अतः विद्युत अपघटय वे यौगिक होते हैं जो विद्युत का चालन करते हैं।

बहुत से विद्युत अपघटयों को जब पानी में विलेय किया जाता है तो पूर्णतया आयनों में परिवर्तित हो जाते हैं। ऐसे विद्युत अपघटय प्रबल अपघटय कहते हैं। सभी आयनिक यौगिक जैसे कि NaCl , KCl , KNO_3 , NH_4Cl आदि प्रबल विद्युत अपघटय होते हैं इन स्थितियों में आयनों (आयनन या विघटन) का बनना एक तीर से दर्शाया जाता है।

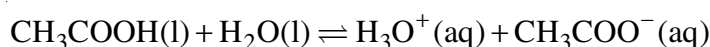




टिप्पणियाँ



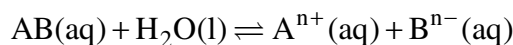
दूसरी तरफ बहुत से विद्युत अपघटयों का केवल आंशिक रूप से आयोनीकरण होता है। ऐसे विद्युत अपघटय दुर्बल विद्युत अपघटय कहलाते हैं। कुछ सहसंयोजक यौगिक जैसे कि CH_3COOH , NH_4OH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ दुर्बल विद्युत अपघटय होते हैं। ऐसे यौगिकों का विलयन में आंशिक आयनीकरण के कारण आणविक रूप में और आंशिक आयनों के रूप में होते हैं। जब अणुओं के आयनिकता से आयनों के बनने की दर आयनों के संयोजन के बनने वाले अणु के बराबर होती है तो दो रूपों में सक्रिय साम्य स्थापित हो जाता है। आयनों के साम्य में शामिल होने को आयोनीकरण साम्य कहते हैं। आयनीकरण अणुओं और आयनों के बीच साम्य को अतक्रमणीय तीरों (\rightleftharpoons) से दर्शाया जाता है।



धातु अपघटय आयनीकरण के परिमाण का परिभाग आयनन की मात्रा की सहायता से समझाया जाता है। विद्युत अपघटय की कुल मात्रा (या सांद्रता) जो कि आयनों के रूप में उपस्थित होती है को अंश या प्रतिशत के रूप में परिभाषित किया जाता है।

दुर्बल विद्युत अपघटयों का आयनन

दुर्बल अपघटय AB के आयनन को इस प्रकार दर्शाया जाता है

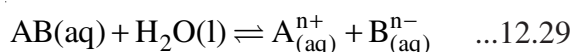


इसके के लिए साम्य के नियम को इस प्रकार लिखा जा सकता है

$$K = \frac{[\text{A}^{n+}(\text{aq})][\text{B}^{n-}(\text{aq})]}{[\text{AB(aq)}]} \quad \dots 12.28$$

K विद्युत अपघटय का आयनन स्थिरांक या पृथक्करण स्थिरांक कहलाता है। यह विद्युत अपघटय की अभिलाषिक गुणधर्म है। यह तापमान पर निर्भर करता है।

क्योंकि AB दुर्बल विद्युत अपघटय है इसलिए इसका आयनन पूर्णतया नहीं होता है। यदि α आयनन का परिमाण है और विद्युत अपघटय की प्रारम्भिक सांद्रता $c \text{ mol dm}^{-3}$ है तो साम्य पर AB आयनीकृत की मात्रा $c\alpha \text{ mol dm}^{-3}$ होगी। इसलिए प्रत्येक $\text{A}^{n+}(\text{aq})$ और $\text{B}^{n-}(\text{aq})$ की सांद्रता $c\alpha \text{ mol dm}^{-3}$ होगी। आयनीकृत AB की सांद्रता $c - c\alpha$ या $c(1 - \alpha)$ होगी। इन साम्य सांद्रताओं को साधारणतया साम्य के साथ दर्शाया जाता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



प्रारम्भिक सांद्रता (मोल dm^{-3})	c	0	0
साम्य सांद्रता/(मोल dm^{-3})	$c(1 - \alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$



टिप्पणियाँ

निष्पीड़न में इन सांद्रताओं को साम्य स्थिरांक के लिए (1) में रखने पर

$$K = \frac{(c\alpha)(c\alpha)}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad \dots 12.30$$

दुर्बल अपघटय के लिए सामान्यतः α का मान बहुत कम होता है और इसका कुल मान की अपेक्षाकृत तिरस्कार किया जा सकता है।

अर्थात् $(1-\alpha) \simeq 1$

इस कल्पना के आधार पर निष्पीड़न K को आसानी लिखा जा सकता है।

$$K = c\alpha^2$$

और $\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad \dots 12.31$

α के लिए यह निष्पीड़न ओस्टवाल्ड तनुकरण के नियम से जाना जाता है। इसके अनुसार दुर्बल विद्युत अपघटय का α आयनकृत की मात्रा इन पर निर्भर करती है

(i) तापमान (क्योंकि K T पर निर्भर करता है)

(ii) विद्युत अपघटय की सांद्रता, c .

एक स्थिर तापमान पर α वर्गमूल सांद्रता के व्युत्क्रमानुपाती होता है। मात्रात्मक रूप में विलयन के तनुकरण से α बढ़ता है।

उदाहरण: 25°C पर NH_4OH के 0.001 M विलयन की आयनिकृत की मात्रा गणना कीजिए। 25°C पर NH_4OH का आयनिकृत स्थिरांक 1.8×10^{-5} मोल dm^{-3} है।

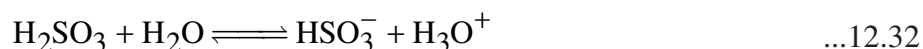
हल:

ओस्टवाल्ड तनुकरण नियम के अनुसार

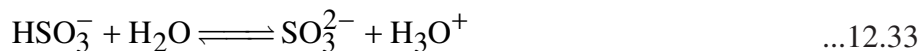
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.001}} = 0.134$$

12.3.4 बहुप्रोटॉनी अम्ल

बहुत से अम्लों में एक से अधिक आयनन योग्य प्रोटॉन होते हैं। वे बहुप्रोटॉनी अम्ल कहलाते हैं। अम्लों को द्विप्रोटिक कहा जाता है यदि उसमें दो आयनन योग्य प्रोटॉन प्रति अणु हों (जैसे H_2SO_3 , H_2CO_3 आदि) और त्रिप्रोटिक कहा जाता है यदि उसमें तीन आयनन योग्य प्रोटॉन हों (जैसे H_3PO_4 आदि)। ऐसे अम्ल एक से अधिक पदों या चरणों में वियोजित होते हैं, जिनमें प्रत्येक पद का अपना वियोजन स्थिरांक होता है। सल्फ्यूरस अम्ल, H_2SO_3 , के चरण हैं,



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1.3 \times 10^{-2}$$



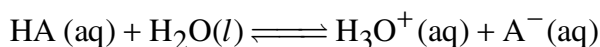
$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 6.3 \times 10^{-8}$$

दोनों आयनन स्थिरांकों (K_1 और K_2) के मान काफी भिन्न हैं; K_1, K_2 का 20 मिलियन गुना है। यह सुझाता है कि सल्फ्यूरस अम्ल का प्रथम आयनन दूसरे आयनन से बहुत अधिक ज्यादा है। दूसरे शब्दों में, सल्फ्यूरस अम्ल, बाइसल्फाइड आयन (HSO_3^-) की अपेक्षा बहुत अधिक प्रबल अम्ल का व्यवहार करता है।

12.3.5 आयनन की मात्रा अथवा वियोजन की मात्रा

जैसा कि आप जानते हैं कि दुर्बल अम्ल/क्षार पूर्ण रूप से आयनित नहीं होते तथा आयनित एवं अनायनित स्पीशीज के मध्य साम्य विद्यमान होता है। आयनन की मात्रा को इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है कि यह एक दुर्बल अम्ल अथवा क्षार की कुल मात्रा आयनित अवस्था में विद्यमान का भाग है। यह ग्रीक अक्षर ' α ' के द्वारा दर्शाया जाता है। एक दुर्बल अम्ल या क्षार की आयनन की मात्रा को परिकलित करने के लिए साम्य स्थिरांक का उपयोग किया जा सकता है। α और K_a अथवा K_b से संबंधित व्यंजक की व्युत्पत्ति निम्न प्रकार से की जा सकती है।

मान लीजिए एक दुर्बल अम्ल HA अपने जलीय विलयन में आंशिक वियोजित होता है और निम्न साम्य स्थापित करता है



आरम्भिक सान्द्रताएँ	c	~ 55	0	0
साम्य सान्द्रताएँ	$c(1-\alpha)$	~ 55	$c\alpha$	$c\alpha$

साम्य स्थिरांक व्यंजक इस प्रकार लिखा जा सकता है,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} = \frac{[c\alpha][c\alpha]}{c(1-\alpha)55}$$

दोबारा व्यवस्थित करने पर हमें प्राप्त होता है,

$$\Rightarrow 55K = K_a = \frac{[c\alpha][c\alpha]}{c[1-\alpha]} = \frac{c^2\alpha^2}{c[1-\alpha]} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad \dots 12.34$$

चूँकि अम्ल HA बहुत दुर्बल है इसलिए $\alpha \ll 1$, इसलिए 1 की तुलना में α की उपेक्षा करने पर हम प्राप्त करते हैं,



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

$$K_a = c\alpha^2 \quad \text{अथवा} \quad \alpha^2 = \frac{K_a}{c} \quad \text{या} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad \dots 12.35$$

इस प्रकार यदि हम अम्ल के वियोजन स्थिरांक का मान तथा दुर्बल अम्लों की सान्द्रता जानते हों तो हम इसकी वियोजन अथवा आयनन की मात्रा जान सकते हैं। आइए एक उदाहरण लेकर इस संबंध के उपयोग को देखें।

उदाहरण 12.2: 0.1M एसिटिक अम्ल विलयन के लिए वियोजन की मात्रा तथा वियोजन प्रतिशतता की गणना कीजिए। दिया है, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

हल: सूत्र $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ का प्रयोग कर, तथा K_a एवं c के मान प्रतिस्थापित कर हम प्राप्त करते हैं,

$$\alpha = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.1}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-4}} = 1.34 \times 10^{-2} = 0.0134$$

एक दुर्बल अम्ल की वियोजन प्रतिशतता को इस प्रकार परिभाषित किया जाता है,

$$\text{वियोजन प्रतिशतता} = \frac{\text{अम्ल की वियोजित अवस्था में मोलों की संख्या}}{\text{अम्ल के कुल मोलों की संख्या}} \times 100\% \quad \dots 12.36$$

$$= (\text{वियोजन की मात्रा} \times 100)\%$$

$$\Rightarrow = (\alpha \times 100)\%$$

$$= 0.0134 \times 100 = 1.34\%$$

इसलिए 0.1M जलीय विलयन में एसिटिक अम्ल केवल 1.34% ही वियोजित होता है।

इसी प्रकार के एक व्यंजक से दुर्बल क्षार की वियोजन की मात्रा को प्राप्त किया जा सकता है,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} \quad \dots 12.37$$

12.4 जल का स्वतः आयनन अथवा स्व-आयनीकरण

हमने देखा है कि जल एक बहुत दुर्बल अम्ल तथा इसी प्रकार एक बहुत दुर्बल क्षार की तरह क्रिया कर सकता है। जल के किसी नमूने में जल अणुओं की थोड़ी संख्या स्वतः आयनन करती है। उनमें से आधे अम्ल की तरह व्यवहार करते हैं जबकि दूसरे आधे क्षार की तरह व्यवहार करते हैं। इसके फलस्वरूप जल में H_3O^+ तथा OH^- की बहुत थोड़ी सान्द्रता बन जाती है। जल के स्वतः आयनन को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है।



इसके तदनुरूप साम्य स्थिरांक व्यंजक को इस प्रकार लिखा जा सकता है,

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \dots 12.39$$

चूँकि H_2O की सान्द्रता स्थिर है अतः हम व्यंजक को दोबारा व्यवस्थित करते हैं और एक नए स्थिरांक K_w को इस प्रकार परिभाषित करते हैं,

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{eq}} \times [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w \text{ (एक नया स्थिरांक)} \quad \dots 12.40$$

यह स्थिरांक ' K_w ' जल का वियोजन स्थिरांक या आयनिक उत्पाद स्थिरांक कहलाता है। 293K पर K_w का मान, सावधानीपूर्वक प्राप्त शुद्ध जल की वैद्युत चालकता की माप कर प्राप्त किया जा सकता है और यह $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ के बराबर पाया जाता है।

चूँकि H_3O^+ तथा OH^- आयनों की सान्द्रताएँ समान होती हैं,

हम लिख सकते हैं,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{तथा इसी प्रकार } [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

इस प्रकार, शुद्ध जल तथा उदासीन विलयनों में, 298 K पर

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \quad \dots 12.41$$

12.4.1 अम्लीय, क्षारीय तथा उदासीन विलयन

एक अम्लीय विलयन उसे कहते हैं जिसमें हाइड्रोजन आयन (या हाइड्रोनियम आयन) की सान्द्रता हाइड्रॉक्साइड आयन की सान्द्रता से अधिक हो। एक क्षारीय विलयन वह है जिसमें इसका विपरीत सत्य हो अर्थात् जिसमें $[\text{OH}^-]$ आयन $[\text{H}_3\text{O}^+]$ से अधिक हो तथा एक उदासीन विलयन वह होता है जिसमें $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ के बराबर हो।

$$\text{उदासीन विलयन} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\text{अम्लीय विलयन} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$$

$$\text{क्षारीय विलयन} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \quad \dots 12.42$$

चूँकि $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ गुणन स्थिर है, यदि इनमें से किसी की भी सान्द्रता बढ़ती है तो दूसरे की सान्द्रता घटेगी। दूसरे शब्दों में $[\text{H}_3\text{O}^+]$ तथा $[\text{OH}^-]$ की सान्द्रताएँ स्वतंत्र नहीं होतीं परन्तु



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

ये आपस में एक दूसरे से इस संबंध द्वारा जुड़ी होती हैं,

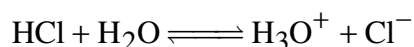
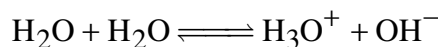
$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_w \quad \dots 12.43$$

यह व्यंजक हमें, एक की सान्द्रता का परिकलन, यदि दूसरे की जानते हों, करने की एक आसान विधि प्रस्तुत करता है।

ध्यान दें कि ऊपर दिया गया आयनन साम्य केवल शुद्ध जल पर ही लागू नहीं होता बल्कि किसी भी जलीय विलयन पर जल का स्व-आयनन लागू होता है। हाइड्रोनियम और हाइड्रॉक्साइड आयन किसी भी जलीय विलयन में वर्तमान होते हैं और वे जल के अणुओं के साथ साम्य में रहते हैं। आइए इन आयनों की सान्द्रताओं का परिकलन कुछ आसान उदाहरण लेकर करें।

उदाहरण 12.3: 0.01M HCl के विलयन में OH^- तथा H_3O^+ आयनों की सान्द्रता परिकलित कीजिए।

हल: HCl के जलीय विलयन में, निम्नलिखित दो प्रक्रियाएँ एक साथ घटित होती हैं,



HCl का आयनन पूर्ण होता है और जल का बहुत कम सीमा तक होता है। इसके साथ-साथ ला-शातैलिए नियम के अनुसार, HCl के आयनन से प्राप्त H_3O^+ आयन, स्व-आयनन अभिक्रिया के साम्य को बायीं ओर को सरका देंगे। इसके परिणामस्वरूप OH^- आयनों की सान्द्रता और कम हो जाएगी। मान लीजिए OH^- आयनों की सान्द्रता ' x ' mol dm^{-3} है तब जल के स्व-आयनन से प्राप्त H_3O^+ आयनों की सान्द्रता भी ' x ' mol dm^{-3} ही होनी चाहिए। HCl के आयनन से H_3O^+ आयनों की सान्द्रता $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ है।

$$\therefore \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \text{ की कुल सान्द्रताएँ} = (0.010 + x) \text{ mol dm}^{-3}.$$

इसलिए H_3O^+ तथा OH^- आयनों की साम्य सान्द्रताएं क्रमशः $(0.01 + x)$ तथा $x \text{ mol dm}^{-3}$ होंगी।

इन मानों को स्व-आयनन स्थिरांक के व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर, हम प्राप्त करते हैं,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = (0.01 + x) (x) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

चूँकि x बहुत ही छोटा होगा, हम मान सकते हैं कि $x \ll 0.01$ इसलिए H_3O^+ आयनों की साम्य पर सान्द्रता 0.01M के बराबर होगी।

$$(0.01 + x) \cong 0.01, \text{ so}$$

$$0.01x = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{अथवा } x = 1.0 \times 10^{-14} / 0.01$$

$$x = 1.0 \times 10^{-12}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3} \text{ तथा}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01 + 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3} = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$$

चूँकि x का मान (1.0×10^{-12}) जल के स्व-आयनन से प्राप्त हुए हाइड्रोनियम आयन की सान्द्रता (0.01) से बहुत छोटा है, इसलिए हमारी कल्पना सत्यापित हो जाती है। इस प्रकार आप देख सकते हैं कि प्रबल अम्लों के जलीय विलयनों के मामले में यह मानना, कि H_3O^+ आयनों की सान्द्रता स्वयं अम्ल की सान्द्रता के बराबर होती है, तर्कपूर्ण है।

12.4.2 pH स्केल

अम्लों और क्षारों के जलीय विलयनों में H_3O^+ तथा OH^- आयनों की सान्द्रता 10M से 10^{-14}M तक परिवर्तित होती है। इन सभी सान्द्रताओं को 10 की घात रूप में दर्शाना काफी असुविधाजनक होता है। 1909 में, डेनमार्क के एक वनस्पतिशास्त्र के वैज्ञानिक एस.पी.एल. सोरेनसेन ने, H^+ आयनों की सान्द्रताओं को दर्शाने के लिए एक लघुगणकीय मान (जो pH स्केल कहलाता है) को प्रस्तावित किया। उसने हाइड्रोजन आयन की आण्विक सान्द्रता के ऋणात्मक लघुगणक को pH की तरह परिभाषित किया। जैसा कि

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad \dots 12.44$$

यह आजकल इस प्रकार निरूपित की जाती है

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \dots 12.45$$

उदासीन विलयनों (अथवा शुद्ध जल) के लिए

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log 1 \times 10^{-7} = 7.0$$

अम्लीय विलयनों के लिए

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \times 10^{-7}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log (>1 \times 10^{-7}) = < 7.0$$

क्षारीय विलयनों के लिए

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \times 10^{-7}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log (< 1 \times 10^{-7})$$

$$\Rightarrow > 7.0$$

एक प्रबलतम अम्लीय विलयन की pH शून्य से कम (-त्मक) और एक प्रबलतम क्षारीय विलयन की pH 14 से अधिक हो सकती है। लेकिन pH का परिसर 0-14 के बीच प्रेक्षित किया जाता



मॉड्यूल - 5

रासायनिक गतिकी



टिप्पणियाँ

आयनिक साम्य

है। संकेतन p का बहुत से स्थानों पर उपयोग किया गया है। इसका अर्थ है “-त्मक लघुगणक का”। इसको OH^- (aq) तथा साम्य स्थिरांकों जैसे K_a , K_b तथा K_w इत्यादि के लिए विस्तारित किया जाता है।

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log_{10}[\text{OH}^-] \\ \text{p}K_a &= -\log_{10} K_a \\ \text{p}K_b &= -\log_{10} K_b \\ \text{p}K_w &= -\log_{10} K_w \end{aligned} \quad \dots 12.46$$

यह एक महत्वपूर्ण संबंध देता है। तुम्हें याद होगा (समीकरण 12.43)

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

दोनों ओर का लघुगणक लेने पर हमें प्राप्त होता है

$$\log K_w = \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log [\text{OH}^-]$$

-1 से गुणा करने पर

$$-\log K_w = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

चूँकि K_w का मान $= 1.0 \times 10^{-14}$, अतः $\text{p}K_w = 14$

$$\text{अर्थात् } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \dots 12.47$$

यदि हम किसी विलयन के pH का मान जानते हों तो हम pOH को ज्ञात कर सकते हैं और विलोमतः भी कर सकते हैं।

आइए इन महत्वपूर्ण सूत्रों के अनुप्रयोग को समझने के लिए कुछ उदाहरण लेते हैं,

उदाहरण 12.4: 0.01M HCl के जलीय विलयन का pH क्या है?

हल: चूँकि HCl एक प्रबल अम्ल है यह पूर्ण रूप से आयनित होगा

इसलिए, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ का 0.01 M HCl में मान $= 0.01$ M

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-2} \\ &= -(-2.0) = 2.0. \end{aligned}$$

उदाहरण 12.5: 0.010M NaOH के जलीय विलयन का pH परिकलित कीजिए।

हल: चूँकि NaOH एक प्रबल क्षार है इसलिए यह पूर्ण रूप से आयनित होकर Na^+ तथा OH^- देता है।

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

$$\text{इसलिए, } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$= 1.00 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-12}) = 12$$

उदाहरण 12.6: 25°C पर वर्षा के जल के एक नमूने का pH 5 है। हाइड्रोनियम आयन की सान्द्रता क्या है?

हल: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

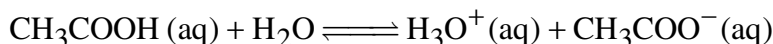
$$\text{या } 5 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \log [\text{H}_3\text{O}^+] = -5$$

प्रतिलघुगणक लेने पर हम पाते हैं

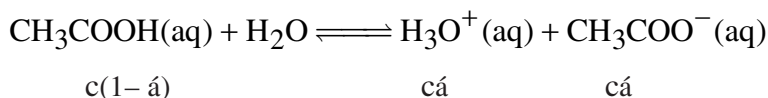
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

उदाहरण 12.7: 0.1M एसिटिक अम्ल के जलीय विलयन का pH परिकलित कीजिए। वियोजन स्थिरांक $K_a = 1.85 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0.0134$

हल: इस विलयन में निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है



यदि इस विलयन में एसिटिक अम्ल के वियोजन की मात्रा α होगी, विभिन्न स्पीशीज की सांद्रताओं में साम्य होगा



चूँकि $c = 0.1 \text{ M}$

$$\begin{array}{ccc} 0.1(1-\alpha) & & 0.1\alpha \quad 0.1\alpha \end{array}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1 \times 0.0134 = 0.00134$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [0.00134] = -\log [1.34 \times 10^{-3}] = -(-2.87) = 2.87$$

12.4.3 दुर्बल अम्लों और क्षारों के वियोजन पर सम-आयनों का प्रभाव

पिछले पाठ में आपने लॉ-शातैलिए नियम सीखा था। इस नियम के अनुसार, एक दुर्बल अम्ल अथवा क्षार के विलयन में उपस्थित सम-आयन उसके वियोजन पर प्रभाव डालते हैं। वास्तव में यह अम्ल और क्षार के वियोजन का दमन करता है।



मॉड्यूल - 5

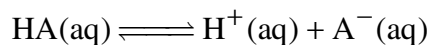
रासायनिक गतिकी



टिप्पणियाँ

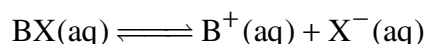
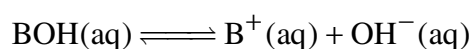
आयनिक साम्य

एक दुर्बल अम्ल HA और इसके लवण NaA एक विलयन में निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है:



यहाँ पर A (aq) सम-आयन है।

एक दुर्बल क्षार BOH तथा इसके लवण BX की साम्य स्थितियाँ इस प्रकार हैं

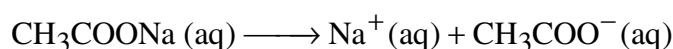
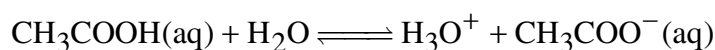


यहाँ B⁺ सम-आयन है। लॉ-शातैलिए नियम के अनुसार सम-आयनों की उपस्थिति साम्य को बायीं ओर धकेल देती है। यह कहा जाता है कि सम-आयन साम्य के दमनक होते हैं।

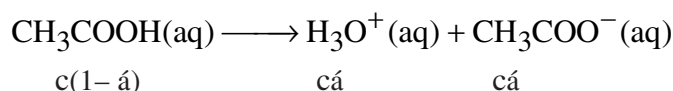
आइए एक उदाहरण लेकर इस प्रकार के साम्यों पर सम-आयनों के प्रभाव को समझें।

उदाहरण 12.8: 0.1 M एसिटिक अम्ल के विलयन, जिसमें 0.1M सोडियम एसिटेट भी शामिल है, का pH, वियोजन की माप तथा विभिन्न स्पीशीज की सान्द्रता परिकलित कीजिए। [K (एसिटिक अम्ल के लिए) = $1.85 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$]

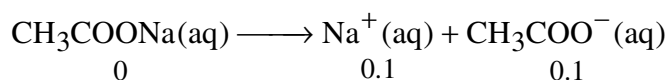
हल: दिए गए विलयन में निम्नलिखित दो साम्य एक साथ स्थापित होते हैं,



माना इस विलयन में एसिटिक अम्ल की वियोजन की माप α है, विभिन्न स्पीशीज की साम्य सान्द्रताएँ होंगी,



चूँकि $c = 0.1 \text{ M}$



$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0.1(1-\alpha)$$

$$\text{CH}_3\text{COO}^- = 0.1 + 0.1\alpha = 0.1(1 + \alpha)$$

$$\text{H}_3\text{O}^+ = 0.1\alpha$$



टिप्पणियाँ

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

व्यंजक को पुनः व्यवस्थित करने पर हम पाते हैं,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

विभिन्न मान रखने पर हम पाते हैं,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.85 \times 10^{-5} \times \frac{0.1(1-\alpha)}{0.1(1+\alpha)}$$

चूँकि एसिटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है, इसकी वियोजन की मात्रा एसिटेट (आयन सम आयन) की उपस्थिति में और घटती है। इसलिए यह कल्पना करना तर्कसंगत है कि

$$\alpha \ll 1; \text{ और } (1-\alpha) \sim 1; (1+\alpha) \sim 1 \text{ भी}$$

यह देता है

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.85 \times 10^{-5} \times 0.1 / 0.1 = 1.85 \times 10^{-5}$$

और $\text{pH} = -\log(1.85 \times 10^{-5}) = 4.73$

भी चूँकि $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1 \alpha$

$$\therefore \alpha = 1.85 \times 10^{-5} / 0.1 = 1.85 \times 10^{-4} = 0.000185$$

साम्य पर विभिन्न स्पीशीज की सान्द्रता होगी

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0.1 (1 - 0.000185) = 0.1$$

$$\text{CH}_3\text{COO}^- = 0.1 (1 + 0.000185) = 0.1$$

$$\text{H}_3\text{O}^+ = 0.1 \times \alpha = 0.1 \times 0.000185 = 1.85 \times 10^{-5}$$

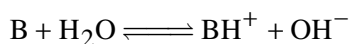
⇒ अम्ल की सान्द्रता = अम्ल की आरंभिक सान्द्रता

⇒ CH_3COO^- आयनों की सान्द्रता = लवण की आरंभिक सान्द्रता



पाठगत प्रश्न 12.2

1. जल में HF एक दुर्बल अम्ल है। HF के वियोजन के लिए K_a का व्यंजक लिखिए।
2. एक दुर्बल क्षार BOH, जो अपने जलीय विलयन में आंशिक वियोजित होता है, निम्नलिखित साम्य के अनुसार विचार कीजिए





टिप्पणियाँ

- नीबू रस के एक नमूने में हाइड्रोनियम आयन की सान्द्रता $6.3 \times 10^{-2} \text{M}$ है। इसका pH परिकलित कीजिए।
- 1.0M एमीनो अम्ल गिलाइसीन एक दुर्बल अम्ल के जलीय विलयन का pH परिकलित कीजिए। दिया है $K_a = 1.67 \times 10^{-10}$

12.5 बफर विलयन

उपरोक्त उदाहरण से हम एक महत्वपूर्ण निर्णय पर पहुंचते हैं कि एक दुर्बल अम्ल के वियोजन को एक सम आयन वाले लवण को मिलाने पर किसी सीमा तक कम किया जा सकता है। आगे यह भी देख सकते हैं कि सम आयन की सान्द्रता को परिवर्तित कर वियोजन की सीमा में परिवर्तन को बदला जा सकता है। एक दुर्बल क्षार और उसके सम आयन वाले लवण का मिश्रण भी इसी दिशा में व्यवहार करता है। ये दुर्बल अम्लों/क्षारों के जलीय विलयन, जिसमें एक सम आयन वाला लवण भी मिला हो, अन्य प्रकार से भी काफी महत्वपूर्ण होते हैं। ये **बफर विलयनों** की तरह कार्य करते हैं।

बफर विलयन वे विलयन होते हैं जो अल्प मात्रा में अम्ल या क्षार मिलाने पर pH परिवर्तन का प्रतिरोध करते हैं।

प्रयोगशाला अभिक्रियाओं में, औद्योगिक प्रक्रियाओं में और पौधों तथा जानवरों में pH को स्थिर रखना अक्सर आवश्यक होता है यानी अम्ल या क्षार डालने पर pH में कोई विशेष परिवर्तन न हो। हीमोग्लोबिन की आक्सीजन वहन की क्षमता और कोशिकाओं में एन्जाइमों के क्रियाकलाप सभी कुछ हमारे शरीर के तरल pH पर निर्भर करता है। रक्त का pH लगभग 7.4 होता है तथा लार का pH 6.8 के बहुत करीब होता है। सौभाग्य से जानवर और पौधे तीव्र pH परिवर्तनों से बफर की उपस्थिति द्वारा रक्षित होते हैं।

सामान्तया दो प्रकार के बफर विलयन जाने जाते हैं

- एक दुर्बल अम्ल तथा उसी दुर्बल अम्ल का एक घुलनशील आयनिक लवण जैसे एसिटिक अम्ल और सोडियम एसिटेट $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ और
- एक दुर्बल क्षार, तथा उसी दुर्बल क्षार का एक घुलनशील आयनिक लवण जैसे अमोनियम हाइड्रोक्साइड और अमोनियम क्लोराइड, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

7 से कम pH वाले बफर, अम्लीय बफर और 7 से अधिक pH वाले क्षारीय बफर कहलाते हैं। एसिटिक अम्ल-सोडियम एसिटेट बफर एक अम्लीय बफर का उदाहरण है जबकि अमोनियम हाइड्रोक्साइड-अमोनियम क्लोराइड एक क्षारीय बफर है।

12.5.1 बफर क्रिया

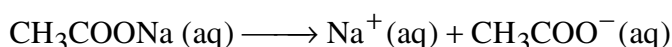
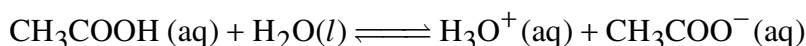
एक बफर तंत्र में एक संयुग्मी अम्ल-क्षार युग्म होता है और इन दोनों की सान्द्रतायें हाइड्रोनियम आयन की तुलना में बहुत अधिक होती हैं। ये क्रमशः अम्ल आरक्षित और क्षार आरक्षित कहलाते हैं। मिलाया गया अम्ल और क्षार इन आरक्षितों से अभिक्रिया करता है और हाइड्रोनियम आयन



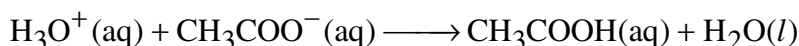
टिप्पणियाँ

की सान्द्रता में कोई महत्वपूर्ण परिवर्तन किए बिना उपभोग हो जाता है और इसलिए pH में कोई महत्वपूर्ण परिवर्तन नहीं होता। आइए हम एक बफर विलयन जिसमें एसीटिक अम्ल CH_3COOH और सोडियम एसीटेट CH_3COONa है से बफर क्रिया को समझें।

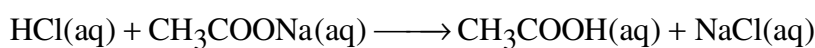
एसीटिक अम्ल-सोडियम एसीटेट बफर में CH_3COOH अम्ल आरक्षित और CH_3COONa (CH_3COO^- आयन) क्षार आरक्षित है। विलयन मिश्रण में मिलाए गये घटक निम्न प्रकार से वियोजित होते हैं। दुर्बल अम्ल आंशिक वियोजित होते हैं जबकि लवण का वियोजन पूर्ण हो जाता है



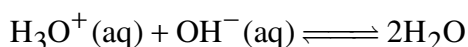
यदि इस विलयन में हम एक प्रबल अम्ल, जैसे HCl को मिलाएँ, यह H_3O^+ उत्पन्न करता है। मिलाए गए H_3O^+ (अम्ल) तुल्य मात्रा में क्षार आरक्षित (CH_3COO^-) से अभिक्रिया करते हैं और अवियोजित एसीटिक अम्ल बनाता है। अभिक्रिया है



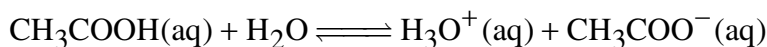
इस अभिक्रिया का 'नेट' प्रभाव यह है कि अम्ल आरक्षित की सान्द्रता में थोड़ी वृद्धि होती है और क्षार आरक्षित की सान्द्रता में तुल्य कमी होती है। प्रभावी अभिक्रिया है



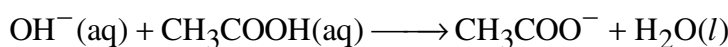
इसी प्रकार NaOH जैसा प्रबल क्षार अल्प मात्रा में मिलाने पर OH^- आयन उत्पन्न होते हैं। ये अतिरिक्त OH^- , विलयन में उपस्थित H_3O^+ आयन से अभिक्रिया करते हैं



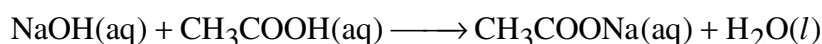
चूँकि अम्ल वियोजन साम्य (aq) के किसी एक उत्पाद का उपयोग किया जाता है तो साम्यावस्था को पुनः स्थिर करने के लिए CH_3COOH का कुछ और आयनीकरण होता है।



इसका 'नेट' परिणाम OH^- का CH_3COOH के द्वारा उदासीनीकरण होता है। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि मिलाए गये OH^- आयन (क्षार) अम्ल आरक्षित से अभिक्रिया कर CH_3COO^- बनाते हैं।



मिलाए गये क्षार और अम्ल आरक्षित की अभिक्रिया की प्रभावी अभिक्रिया है,



इस अभिक्रिया का नेट प्रभाव यह है कि क्षार आरक्षित की सान्द्रता में थोड़ी वृद्धि होती है और अम्ल आरक्षित की सान्द्रता में तुल्य कमी होती है।

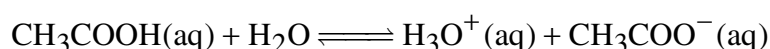


टिप्पणियाँ

यहाँ आप ध्यान दें कि मिलाया गया अम्ल या क्षार दुर्बल अम्ल और उसके लवण की सान्द्रताओं में अल्प मात्रा में परिवर्तन करता है। हाइड्रोनियम आयन की सान्द्रता और इसके कारण pH में कोई महत्वपूर्ण परिवर्तन नहीं होता है। आइए बफर विलयन का pH ज्ञात करने के लिए एक गणितीय व्यंजन की व्युत्पत्ति करें

12.5.2 हेन्डरसन-हॉसलवॉच समीकरण

यह समीकरण दिये गये बफर विलयन की pH का संबंध इसके घटकों की सान्द्रता से रखती है जैसे दुर्बल अम्ल/लवण। या दुर्बल क्षार/लवण। आइए हम ऊपर वर्णन किए गए अम्लीय बफर तंत्र के व्यंजक की व्युत्पत्ति करें। एसीटिक अम्ल, सोडियम एसीटेट बफर में केंद्रीय साम्य है



जिसको अम्ल वियोजन स्थिरांक के द्वारा अभिलक्षित किया जाता है

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

पुनः व्यवस्थित करने पर हम पाते हैं

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

अवियोजित एसीटिक अम्ल की सान्द्रता को कुल अम्ल की सान्द्रता ले सकते हैं (अम्ल) और सोडियम एसीटेट को कुल लवण की सान्द्रता (लवण)। इस प्रकाश में उपर्युक्त समीकरण इस प्रकार पुनः लिख सकते हैं

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]}$$

लघुगणकीय लेने और सबको (-1) से गुणा करने पर हम पाते हैं

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]}$$

याद कीजिए कि $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ और $\text{p}K_a = -\log K_a$. यह इच्छित समीकरण देती है।

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]}$$

यह समीकरण हेन्डरसन-हॉसलवॉच समीकरण कहलाता है। इसी प्रकार क्षारीय बफर के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकते हैं (उदाहरणार्थ अमोनियम हाइड्रॉक्साइड और अमोनियम क्लोराइड) व्यंजक है।



टिप्पणियाँ

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{क्षार}]}$$

इस समीकरण का महत्व देखने के लिए हम कुछ उदाहरण लें।

उदाहरण 12.9: एसीटिक अम्ल-सोडियम एसीटेट बफर जिसमें 0.1M एसीटिक अम्ल और 0.1M सोडियम एसीटेट है का pH परिकलित कीजिए ($K_a = 1.85 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

हल: यहाँ $[\text{अम्ल}] = 0.1M$ और $[\text{लवण}] = 0.1M$ है

चूँकि $K_a = 1.85 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$;

$$pK_a = -\log K_a = -\log 1.85 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow pK_a = 4.73$$

हेन्डरसन समीकरण के अनुसार, $pH = pK_a + \log \frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]}$

मान को हेन्डरसन समीकरण में प्रतिस्थापित करने पर हमें मिलता है

$$pH = 4.73 + \log (0.1 / 0.1) = 4.73 + \log 1 = 4.73.$$

उदाहरण 12.10: अमोनियम हाइड्रोक्साइड-अमोनियम क्लोराइड बफर विलयन जिसमें कि 0.1M अमोनियम हाइड्रोक्साइड और 0.1M अमोनियम क्लोराइड है (NH_4OH के लिए $pK_b = 9.25$).

हल: यहाँ, $[\text{क्षार}] = 0.1 M$ और $[\text{लवण}] = 0.01 M$

चूँकि $pK_b = 9.25$;

हेन्डरसन समीकरण के अनुसार हम पाते हैं,

$$pOH = 9.25 + \log (0.01 / 0.1) = 9.25 + \log 0.1 = 9.25 - 1.0 = 8.25$$

12.6 लवण जलापघटन

कुछ लवणों के जलीय विलयन अम्लों या क्षारों की तरह व्यवहार करते हैं। वे ऐसा इसलिए करते हैं क्योंकि धन आयन या ऋण आयन अथवा दोनों का जलापघटन होता है। जैसा कि आप जानते हैं कि जलापघटन जल के साथ एक अभिक्रिया है। जलापघटन की ओर होने वाले व्यवहार के आधार पर लवणों के चार प्रकार हैं -

प्रबल अम्ल + प्रबल क्षार का लवण (उदाहरणार्थ $HCl + NaOH$) $NaCl$

प्रबल अम्ल + दुर्बल क्षार का लवण (उदाहरणार्थ $HCl + NH_4OH$) NH_4Cl

दुर्बल अम्ल + प्रबल क्षार का लवण ($CH_3COOH + NaOH$) CH_3COONa



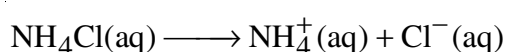
टिप्पणियाँ



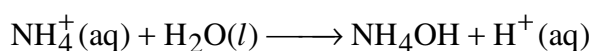
आइये हम कुछ विभिन्न प्रकार के लवणों के अम्ल-क्षार व्यवहार के बारे में सीखें।

प्रबल अम्ल + प्रबल क्षार का लवण: प्रबल क्षारों के धनायन तथा प्रबल अम्लों के ऋणायन जल-अपघटित नहीं होते। इसलिए इस वर्ग के लवण किसी अम्ल-क्षार व्यवहार को नहीं दिखाते और उदासीन होते हैं।

प्रबल अम्ल + दुर्बल क्षार का लवण : इस तरह के लवण जलीय विलयन में वियोजित होकर दुर्बल क्षार के धनायन और संबंधित प्रबल अम्ल के ऋणायन देते हैं। उदाहरण के लिए,

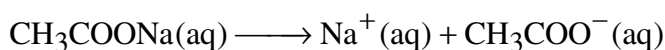


जैसा कि ऊपर बताया गया है, ऋणायन जलापघटित नहीं होते परन्तु धनायन जलापघटित होते हैं, निम्नलिखित समीकरण के अनुसार,

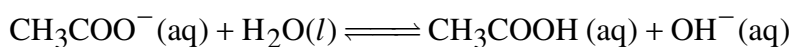


चूँकि ये $\text{H}^+(\text{aq})$ आयन पैदा करते हैं, विलयन की प्रकृति अम्लीय होती है।

दुर्बल अम्ल + प्रबल क्षार का लवण : इस प्रकार के लवण जलीय विलयन में वियोजित होकर दुर्बल अम्ल के ऋणायन तथा संबंधित प्रबल क्षार के धनायन बनाते हैं। उदाहरणार्थ, CH_3COONa इस प्रकार वियोजित होता है:

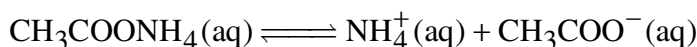


इस स्थिति में धनायन जलापघटित नहीं होता परन्तु ऋणायन जलापघटित हो जाता है। निम्न अभिक्रिया के अनुसार,



चूँकि यह हाइड्रोक्सिल आयन बनाता है, विलयन क्षारीय प्रकृति का है।

दुर्बल अम्ल और दुर्बल क्षार का लवण: इस प्रकार के लवण जलीय विलयनों में वियोजित होकर दुर्बल अम्ल का एनायन देते हैं और धनायन दुर्बल क्षार से संबंधित होता है। उदाहरण के लिए आमोनियम एसीटेट इस प्रकार वियोजित होता है।

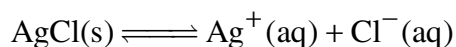


इस स्थिति में ऋणायन और धनायन दोनों ही जलापघटित हो जाते हैं और विलयन की प्रकृति अम्लीय, क्षारीय अथवा उदासीन, उनसे संबंधित दुर्बल अम्ल और दुर्बल क्षार की शक्ति पर निर्भर करती है।

12.7 विलेयता साम्य

जब हम एक ठोस को जल में घोलने की कोशिश करते हैं और यदि वह घुलनशील है तो वहाँ तीन सम्भावनाएँ होती हैं:

1. ठोस वैद्युत, अनअपघट्य है और उदासीन अणुओं की तरह घुलता है।
2. ठोस बहुत अधिक घुलनशील वैद्युत अपघट्य है और यह करीब-करीब पूर्ण रूप से घुल जाता है।
3. ठोस थोड़ी मात्रा में घुलनशील वैद्युत अपघट्य है यह एक निश्चित सीमा तक घुलता है। यहाँ हम तीसरी सम्भावना पर विचार करते हैं। आइए AgCl के वियोजन के उदाहरण को लेकर इस प्रकार के साम्यों को समझें। अब जल में सिल्वर क्लोराइड मिलाने पर निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है।



यह एक विषमांग साम्य का उदाहरण है क्योंकि इसमें ठोस और विलयन दोनों शामिल हैं। यह साम्य विलेयता साम्य के नाम से जाना जाता है जिसके लिए साम्य स्थिरांक व्यंजक है

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl(s)}]}$$

सामान्यतया अघुलनशील ठोस की सान्द्रता एक ली जाती है। हम इस साम्य को पुनः इस प्रकार लिख सकते हैं

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

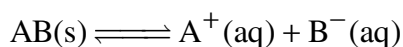
अब साम्य स्थिरांक आयनों की सान्द्रता का गुणनफल है। यह **विलेयता उत्पाद स्थिरांक** या **विलेयता उत्पाद** कहलाता है। एक नया चिह्न " K_{sp} " इस स्थिरांक को दिया गया है। दायीं ओर के द्रव्यमान व्यंजकों को आयन उत्पाद या आयनिक उत्पाद कहा जाता है। किसी लवण का विलेयता उत्पाद स्थिरांक निश्चित तापमान पर स्थिर होता है।

12.7.1 विलेयता तथा विलेयता उत्पाद स्थिरांक के बीच संबंध

किसी पदार्थ के लिए विलेयता उत्पाद स्थिरांक उसकी विलेयता से संबंधित है। इस संबंध की प्रकृति लवण की प्रकृति पर निर्भर होती है।

AB प्रकार के लवण: (उदाहरण के लिए AgCl , CaSO_4)

इन स्थितियों में विलेयता साम्य इस प्रकार दर्शाया जा सकता है,



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



टिप्पणियाँ

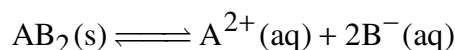


टिप्पणियाँ

यदि लवण की विलेयता 's' mol dm⁻³ हो तो धनायन तथा ऋणायन प्रत्येक की सान्द्रताएँ 's' mol dm⁻³ होंगी। इन मानों को K_{sp} के व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि,

$$K_{sp} = ['s' \text{ mol dm}^{-3}] \times ['s' \text{ mol dm}^{-3}] = s^2 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

AB₂ प्रकार के लवण: (उदाहरणार्थ CaF₂) इन स्थितियों में विलेयता साम्य इस प्रकार दर्शाया जा सकता है,



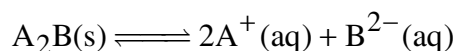
तथा $K_{sp} = [A^{2+}] [B^{-}]^2$

यदि लवण की विलेयता 's' mol dm⁻³ हो तब धनायनों तथा ऋणायनों की सान्द्रताएँ क्रमशः 's' mol dm⁻³ तथा '2s' mol dm⁻³ होंगी। इन मानों को K_{sp} के व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं,

$$K_{sp} = ['s' \text{ mol dm}^{-3}] \times ['2s' \text{ mol dm}^{-3}]^2 = 4s^3 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

A₂B प्रकार के लवण: (उदाहरण के लिए, Ag₂CrO₄).

ऐसी स्थितियों में विलेयता साम्य को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है



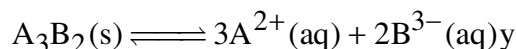
और $K_{sp} = [A^{+}]^2 [B^{2-}]$

यदि लवण की विलेयता 's' mol dm⁻³ है तब धनायनों और ऋणायनों की सान्द्रताएँ क्रमशः '2s' mol dm⁻³ और 's' mol dm⁻³ होंगी। मानों को K_{sp} के व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं

$$K_{sp} = ['2s' \text{ mol dm}^{-3}]^2 \times ['s' \text{ mol dm}^{-3}] = 4s^3 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

A₃B₂ प्रकार के लवण: (उदाहरण के लिए Ca₃PO₄)₂)

ऐसी स्थितियों में विलेयता साम्य को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है



और $K_{sp} = [A^{2+}]^3 [B^{3-}]^2$

यदि लवण की विलेयता 's' mol dm⁻³ है तब धनायनों और ऋणायनों की सान्द्रताएँ क्रमशः '3s' mol dm⁻³ और '2s' mol dm⁻³ होंगी। इन मानों को K_{sp} के व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं

$$K_{sp} = ['3s' \text{ mol dm}^{-3}]^3 \times ['2s' \text{ mol dm}^{-3}]^2 = 108 s^5 \text{ mol}^5 \text{ dm}^{-15}$$

साधारणतया A_xB_y सूत्री और विलेयता 's' mol dm⁻³ वाले लवण के लिए विलेयता और K_w के बीच के संबंध को इस प्रकार दे सकते हैं

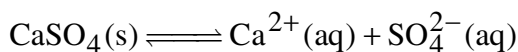
$$K_{sp} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = (xs)^x (ys)^y = x^x y^y s^{x+y}$$



टिप्पणियाँ

उदाहरण 12.11 : 298 K पर कैल्शियम सल्फेट की जल में विलेयता $4.9 \times 10^{-3} \text{M}$ है। इस तापमान पर CaSO_4 की विलेयता उत्पाद परिकलित कीजिए।

हल: इस स्थिति में निम्न साम्यावस्था होगी



इस अभिक्रिया के लिए $K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$

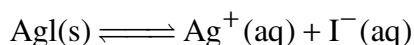
समीकरण से हम देखते हैं कि जब 4.9×10^{-3} मोल CaSO_4 घुलता है तो 1dm^{-3} संतृप्त विलयन प्राप्त होता है। आयनों की सान्द्रता है

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = [4.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}] \\ &= 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \end{aligned}$$

उदाहरण 12.12 : 25°C (298 K) पर सिल्वर आयोडाइड का विलेयता उत्पाद $8.5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ है। AgI की जल में इस तापमान पर मोलर विलेयता क्या है?

हल: AgI इस समीकरण के अनुसार घुलती है



यदि AgI की विलेयता 's' mol dm^{-3} लेते हैं तो प्रत्येक सिल्वर और आयोडाइड की सान्द्रताएँ 's' mol dm^{-3} होंगी, साम्य पर $K_{\text{w}} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-]$ मान को प्रतिस्थापित करने पर हमें मिलता है

$$[s' \text{ mol dm}^{-3}] [s' \text{ mol dm}^{-3}] = s^2 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = 8.5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

यह AgI की विलेयता देती है $= [8.5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}]^{1/2}$

$$= 9.2 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

इसलिए 298K पर AgI की जल में विलेयता $9.2 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ है।

12.7.2 सम आयन का विलेयता साम्य पर प्रभाव

यदि हम सम आयन वाले घुलनशील लवण को अल्पविलेय लवण में मिलाएँ तो क्या होगा? तुम बता सकते हो कि लॉ-शातैलिए सिद्धान्त के अनुसार साम्य बाई ओर शिफ्ट करेगा जिससे इसकी विलेयता और कम हो जायेगी। वास्तव में यही स्थिति है। इसको हम एक उदाहरण की सहायता से समझें।

उदाहरण 12.13: AgI की मोलर विलेयता उस विलयन में परिकलित कीजिए जिसमें $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ है। 298 K पर AgI का विलेयता उत्पाद $8.5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ है।

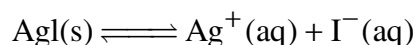
हल: सिल्वर नाइट्रेट एक प्रबल वैद्युत अपघट्य है जिसका आयनन ऐसा होता है



टिप्पणियाँ



और AgI के लिए विलेयता साम्य है



यदि हम AgI की विलेयता को 's' mol dm⁻³ लेते हैं तो विलयन में Ag⁺ आयनों की कुल सान्द्रता (0.1 + s) mol dm⁻³ - (0.1) mol dm⁻³ होगी। क्योंकि 's' का मान बहुत छोटा है। और I⁻ आयनों की सान्द्रता 's' mol dm⁻³ होगी।

व्यंजक $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$; में मान रखने पर, हमें प्राप्त होता है

$$[0.1] \text{ mol dm}^{-3} [s] \text{ mol dm}^{-3} = 0.1 s \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = 8.5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

इससे प्राप्त होता है,

$$\begin{aligned} \text{विलेयता } (s) &= [8.5 \times 10^{-17}] / [0.1] \text{ mol dm}^{-3} \\ &= 8.5 \times 10^{-16} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

('s' का मान 0.10 की तुलना में वास्तव में उपेक्षा करने योग्य है इसलिए हमारी मान्यता को औचित्य मिलता है।)

इसलिए 298 K पर AgI की 0.1M AgNO₃ में विलेयता 8.5 × 10⁻¹⁶ mol dm⁻³ है। इस मान की AgI की जल में विलेयता, जिसे पिछले उदाहरण में ज्ञात किया था, से तुलना कीजिए।

विलेय	जल	0.1M AgNO ₃
विलेयता	$9.2 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$	$8.5 \times 10^{-16} \text{ mol dm}^{-3}$.

इस प्रकार हम देखते हैं कि कम घुलनशील लवणों की विलेयता अन्य लवण जिसमें सम आयन हों, की उपस्थिति में घटती है। विलेयता में यह कभी **सम आयन प्रभाव** का एक उदाहरण है।



पाठगत प्रश्न 12.3

- 0.05 M बेन्जोइक अम्ल तथा 0.025 M सोडियम बेन्जोएट के विलयन का pH परिकलित कीजिए। बेन्जोइक अम्ल के लिए $pK_a = 4.2$
- Ag₂SO₄ का विलेयता उत्पाद परिकलित कीजिए, यदि $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ हो।

12.7.3 गुणात्मक विश्लेषण में विलेयता उत्पाद की उपयोगिता

धनायनों के गुणात्मक विश्लेषण के लिए उनको कई वर्गों में बांटा जाता है। धनायनों का वर्गों में पृथक्करण, विलयन में उपस्थित बहुत से धनायनों में कुछ धनायनों के **चरणात्मक अवक्षेपण**

पर आधारित है। इसके विलयन की दशा को इस प्रकार समायोजित करते हैं कि कुछ धनायनों के विशेष लवणों का K_w बढ़ जाता है और वे अवक्षेपित हो जाते हैं। शेष धनायन विलयन में रह जाते हैं। H_2S का उपयोग एक प्रतिरूपी उदाहरण है। H_2S के वियोजन को इस प्रकार लिखा जा सकता है



चूँकि साम्य में हाइड्रोजन आयन शामिल होते हैं, विलयन की अम्लीयता सल्फाइड आयन की सान्द्रता को नियंत्रण में करने में महत्वपूर्ण भूमिका निभायेगी।

तुम्हें ज्ञात है, कि वर्ग II के सल्फाइड्स पृथक करने में विलयन के माध्यम को अम्लीय रखा जाता है। इस माध्यम में S^{2-} की सान्द्रता बहुत कम होती है और केवल वर्ग II सल्फाइड्स अवक्षेप होते हैं, दूसरी ओर क्षारीय माध्यम में सल्फाइड आयन की सान्द्रता व्यापित ऊँची होती है और वर्ग IV के धनायन अवक्षेपित हो जाते हैं।



आपने क्या सीखा

- अम्ल और क्षार की तीन विभिन्न संकल्पना हैं जिनको क्रमशः अर्हेनियस, ब्रॉस्टेड और लॉरी और लुइस ने प्रस्तावित किया है।
- अर्हेनियस के अनुसार अम्ल ऐसे पदार्थ हैं जो जलीय विलयन में वियोजित होकर हाइड्रोजन आयन उत्पन्न करते हैं जबकि क्षार वे पदार्थ हैं जो कि हाइड्रोक्सिल आयन उत्पन्न करते हैं। उदासीन अभिक्रिया साधारणतया प्रोटॉन और हाइड्रोक्सिल आयन के बीच अभिक्रिया है जो पानी के अणु देती है।
- चूँकि हाइड्रोजन आयन ऊँचे आवेश घनत्व के साथ बहुत छोटा होता है यह पानी जैसे ध्रुवी विलेयकों में मुक्त रूप से विद्यमान नहीं होता, यह खुद पानी से आबंध होकर हाइड्रोनियम (H_3O^+) आयन बनाता है। ब्रॉस्टेड और लॉरी के अनुसार अम्ल प्रोटॉन देता है तथा क्षार प्रोटॉन ग्रहण करता है। एक अम्ल-क्षार अभिक्रिया को, अम्ल से क्षार को प्रोटॉन स्थानांतरण के रूप में सोचा जा सकता है। इस संकल्पना में अम्ल और क्षार आयनिक या आणविक पदार्थ हो सकते हैं।
- ब्रॉस्टेड और लॉरी की परिभाषा के अनुसार अम्ल-क्षार साम्य में पाई जाने वाली स्पीशीज प्रोटॉन के ग्रहण करने अथवा देने से ही भिन्न होती है। वे संयुग्मी अम्ल-क्षार युग्म कहलाते हैं। इन युग्मों में प्रबल अम्ल का एक दुर्बल संयुग्मी क्षार होता है जबकि एक दुर्बल अम्ल का प्रबल संयुग्मी क्षार होता है।
- लुइस परिभाषा काफी विस्तृत है उसके अनुसार एक अम्ल ऐसे परिभाषित है: “कोई भी परमाणु, अणु या आयन जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म को किसी अन्य परमाणु, अणु या आयन से ग्रहण कर सके” जबकि एक क्षार है: “कोई भी परमाणु, अणु या आयन जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म दे सके।” अम्ल और क्षार के बीच अभिक्रिया का उत्पाद योगोत्पाद कहलाता है।



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 5

रासायनिक गतिकी



टिप्पणियाँ

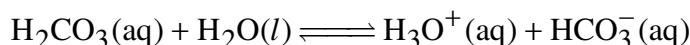
आयनिक साम्य

- प्रबल अर्हेनियस अम्ल और क्षार जलीय विलयन में पूर्णतः वियोजित हो जाते हैं जबकि दुर्बल अम्ल और क्षार आंशिक आयनित होते हैं। आयनन की उच्चतर सीमा, अम्ल या क्षार के प्रबल होने की माप है।
- ब्रॉस्टेड-लॉरी की धारणा में एक अम्ल की आपेक्षिक प्रबलता को उसकी जल को एक प्रोटान खोने (अथवा देने) की आपेक्षिक प्रवृत्ति के रूप में परिभाषित किया जाता है।
- दुर्बल अम्लों और दुर्बल क्षारों के आयनन साम्यों के अभिलाक्षणिक साम्य स्थिरांक आयनन स्थिरांक कहलाते हैं। इन स्थिरांकों के मान उनके आपेक्षिक प्रबलता की माप होते हैं।
- जल एक दुर्बल अम्ल और दुर्बल क्षार दोनों की तरह काम कर सकता है। जल के एक नमूने में जल अणुओं की बहुत कम संख्या ही स्वतः आयनन में भाग लेती है, जिसमें आधे आयन अम्ल की तरह जबकि अन्य आधे क्षार की तरह काम करते हैं।
- जलीय विलयनों में H_3O^+ की सान्द्रता को लघुगणक स्केल के पदों में व्यक्त किया जा सकता है जिसे pH स्केल कहते हैं। एक विलयन का pH इस प्रकार परिभाषित है: $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ अथवा $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$
- एक उदासीन विलयन का pH 7 होता है, अन्य विलयन जिनकी pH 7 से कम है अम्लीय प्रकृति के होते हैं जबकि ऐसे जिनकी pH 7 से अधिक हो क्षारीय प्रकृति के होते हैं।
- एक दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षार के विलयन में सम आयनों की उपस्थिति उनके वियोजन का दमन करती हैं। ऐसे विलयन बफर विलयनों की तरह कार्य करते हैं जो किसी अम्ल या क्षार की थोड़ी मात्रा मिलाने पर अपने pH परिवर्तन को होने से रोकते हैं। बफर विलयनों की pH उनके संघटन पर निर्भर करता है तथा एक साधारण समीकरण, जिसे हेन्डरसन-हॉसलवॉच समीकरण कहते हैं, का उपयोग कर इसे ज्ञात कर सकते हैं।
- कुछ लवणों के जलीय विलयन भी अम्लों या क्षारों की तरह व्यवहार करते हैं ऐसा उनके धनायन या ऋणायन या दोनों के जल अपघटन से होता है।
- अल्प घुलनशील लवण के जलीय विलयन में घुलनशील लवण से प्राप्त आयनों और अघुलनशील लवण के बीच साम्य स्थापित हो जाता है। यह विलेयता साम्य कहलाता है।
- विलेयता साम्य में उत्पादों के आयनों की सान्द्रता स्थिर होती है जिसे विलेयता उत्पाद (K_{sp}) कहते हैं और यह अल्प घुलनशील लवण की विलेयता के आनुपातिक होता है।
- अल्प घुलनशील लवणों की विलेयता सम आयनों की उपस्थिति से कम होती है। यह सम आयन प्रभाव कहलाता है और गुणात्मक विश्लेषण में इसका उपयोग होता है।



पाठान्त प्रश्न

1. एक जलीय विलयन में हाइड्रोजन आयन मुक्त रूप से विद्यमान नहीं हो सकता है क्यों? समझाइए।
2. निम्न अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक व्यंजक लिखिए





टिप्पणियाँ

3. प्रबल ब्रॉस्टेड-लॉरी अम्ल का दुर्बल संयुग्मी क्षार क्यों होता है?
4. 'उभयधर्मी पद' से आप क्या समझते हैं? समीकरणों की सहायता से पानी की उभयधर्मी प्रकृति को दिखाइये।
5. $1 \times 10^{-3} \text{ M NH}_4\text{OH}$. विलयन की pH परिकलित कीजिए। NH_4OH का वियोजन स्थिरांक $1.85 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ है।
6. HCl के जलीय विलयन का pH 2.301 है। इस विलयन में हाइड्रोजन आयनों की सान्द्रता ज्ञात कीजिए।
7. बफर विलयन क्या है? इसके मुख्य अवयव क्या हैं?
8. 298 K पर लैड आयोडाइड (PbI_2) की विलेयता $1.20 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ है इसका विलेयता उत्पाद स्थिरांक परिकलित कीजिए।
9. 298 K पर Bi_2S_3 की जल में विलेयता परिकलित कीजिए यदि इसका $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-97} \text{ mol}^5 \text{ dm}^{-15}$ हो।
10. 298 K पर 0.10M NaI में AgI की विलेयता परिकलित कीजिए। इस तापमान पर AgI का $K_{\text{sp}} 8.5 \times 10^{-7}$ है।



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

12.1

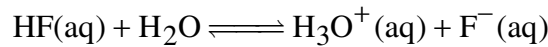
1. अर्हेनियस धारणा के अनुसार अम्ल ऐसे पदार्थ हैं जो कि जलीय विलयन के आयनन पर हाइड्रोजन + आयन (H^+) उत्पन्न करने की क्षमता रखते हैं। उदाहरण के लिए HCl या CH_3COOH .
2. अर्हेनियस परिभाषा की निम्नलिखित कमियाँ हैं:
 - यह केवल जलीय विलयनों के लिए सीमित है और पदार्थ का आयनन आवश्यक होता है।
 - यह कुछ पदार्थों, जिनमें हाइड्रोजन आयन (या हाइड्रोजनोक्साइड) की कमी होती है, के अम्लीय और क्षारीय व्यवहार की व्याख्या नहीं करते हैं। उदाहरण के लिए AlCl_3 तथा Na_2CO_3 .
3. ब्रॉस्टेड-लॉरी धारणा में, कोई अणु या आयन जो प्रोटॉन को ग्रहण कर सके, क्षार है जबकि अर्हेनियस धारणा में क्षार ऐसे पदार्थ हैं जो विलयन में हाइड्रोजनोक्साइड आयन देते हैं।
4. अम्ल $\text{HCl}, \text{H}_3\text{O}^+$
क्षार NH_3, CN^-



टिप्पणियाँ

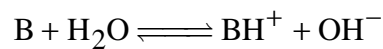
12.2

1. दुर्बल अम्ल, HF, के आयनन को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है



K_a के लिए व्यंजक होगा, $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$

2. एक दुर्बल क्षार BOH के लिए, जो जलीय विलयन में आंशिक वियोजित होता है और उसके वियोजन की माप α हो हम लिख सकते हैं



आरंभिक सान्द्रतायें	c	55	0	0
साम्य सान्द्रतायें	$c(1-\alpha)$	55	$c\alpha$	$c\alpha$

साम्य स्थिरांक व्यंजक या क्षार वियोजन स्थिरांक इस प्रकार लिखा जा सकता है

$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{B}]} = \frac{[c\alpha][c\alpha]}{c[1-\alpha]55}$$

पुनः व्यवस्थित करने पर,

$$\Rightarrow 55K = K_b = \frac{[c\alpha][c\alpha]}{c[1-\alpha]} = \frac{c^2\alpha^2}{c[1-\alpha]} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

चूँकि अम्ल बहुत दुर्बल है, $\alpha \ll 1$, हम एक की तुलना में नगण्य मान सकते हैं इसलिए

$$K_b \approx c\alpha^2 \quad \text{या} \quad \alpha^2 = \frac{K_b}{c} \quad \text{या} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

3. दी गई हाइड्रोनियम आयन सान्द्रता = $6.3 \times 10^{-2}\text{M}$

परिभाषा के अनुसार $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log 6.3 \times 10^{-2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -(0.7993 - 2.0000)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -(-1.2007) = \mathbf{1.2007}$$

4. दिया है : ग्लाइसिन की सान्द्रता = 1.0M

$$K_a = 1.67 \times 10^{-10}$$

एक दुर्बल अम्ल के लिए $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \alpha = \sqrt{1.67 \times 10^{-10}} = 1.29 \times 10^{-5}$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 1.29 \times 10^{-5} = 1.29 \times 10^{-5}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [1.29 \times 10^{-5}] = -(-4.8894) = \mathbf{4.8894}$$

12.3

1. यहाँ [अम्ल] = 0.05M तथा [लवण] = 0.025M; और $\text{pK}_a = 4.2$

इन मानों को हेन्डरसन समीकरण में प्रतिस्थापित करने पर हमें प्राप्त होता है।

$$\text{pH} = 4.2 + \log (0.05/0.025) = 4.2 + \log 2 = 4.2 + 0.3010 = \mathbf{4.5010}$$

2. माना Ag_2SO_4 की विलेयता 's' mol dm^{-3} है Ag^+ और SO_4^{2-} की सान्द्रता क्रमशः '2s' mol dm^{-3} तथा 's' mol dm^{-3} होगी और $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$

$$\text{दिया है } [\text{SO}_4^{2-}] = 2.5 \times 10^{-2}\text{M}$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = 2 \times 2.5 \times 10^{-2}\text{M} = 5 \times 10^{-2}\text{M}$$

इन मानों को K_{sp} के व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं

$$\mathbf{K_{\text{sp}} = [5 \times 10^{-2}]^2 \times [2.5 \times 10^{-2}] = 6.25 \times 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}$$

मॉड्यूल - 5

रासायनिक गतिकी



टिप्पणियाँ