

अध्याय—5

रासायनिक साम्य, विलयन एवं उत्प्रेरण

CHEMICAL EQUILIBRIUM, SOLUTION AND CATALYSIS

प्रस्तुत अध्याय में रासायनिक साम्य परिभाषा एवं सिद्धान्त, द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम, साम्य रिशांक, साम्य को प्रभावित करने वाले कारक, K_p व K_c में सम्बन्ध, रासायनिक समांगी साम्यों पर द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के अनुप्रयोग, ला—शातेलिए का सिद्धान्त, विलयन की परिभाषा एवं प्रकार, मानक विलयन, नार्मल विलयन, मोलर विलयन, मोलल विलयन, संतृप्त विलयन एवं असंतृप्त विलयन, उत्प्रेरण — परिभाषा, प्रकार एवं उपयोग का अध्ययन करेंगे।

5.1 रासायनिक साम्य

(Chemical Equilibrium)

अनेक जैविक एवं पर्यावरणीय प्रक्रियाओं में रासायनिक साम्य महत्वपूर्ण है। उदाहरणार्थ — रक्त में हीमोग्लोबिन द्वारा ऑक्सीजन के परिवहन में श्वसन में तो गई ऑक्सीजन फेफड़ों में हीमोग्लोबिन से संयोग कर आँक्सी हीमोग्लोबिन बनाती है व निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है:



जब यह उत्तरों में पहुँचती है जहाँ ऑक्सीजन का दाव कम होता है। साम्य को पुनः स्थापित करने के लिए ऑक्सीहीमोग्लोबिन ऑक्सीजन दे देता है।

रासायनिक साम्य की अवधारणा को समझने के लिए उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाओं की जानकारी होनी चाहिए।

अनुत्क्रमणीय एवं उत्क्रमणीय अभिक्रियाएं (Irreversible and Reversible Reactions)

अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएं (Irreversible Reactions) — वे अभिक्रियाएं जिनमें अभिकारक पदार्थ किन्हीं विशेष परिस्थितियों में अभिक्रिया करके उत्पाद बनाए किन्तु उन्हीं परिस्थितियों में

उत्पाद पुनः क्रिया करके मूल अभिकारकों में ना बदल पायें, अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएं कहलाती हैं। अर्थात् ऐसी अभिक्रियाएं जो केवल एक ही दिशा में चलती हों अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएं कहलाती हैं।

- इन अभिक्रियाओं को अभिकारकों व उत्पादों के मध्य एक पूर्ण तीर (\rightarrow) लगाकर दर्शाते हैं।
- ये अभिक्रियाएं लगभग पूर्णता को पहुँचती हैं अर्थात् अभिकारक पूर्ण रूप से उत्पादों में बदल जाते हैं। उदाहरण के लिए —

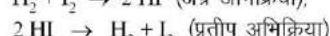
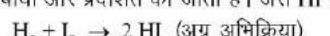
- (1) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$
- (2) $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3$ (अवशेषण)
- (3) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O} \uparrow$
- (4) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (उदासीनीकरण)

उत्क्रमणीय अभिक्रियाएं (Reversible Reactions) — वे अभिक्रियाएं जिनमें अभिकारक पदार्थ क्रिया करके उत्पाद बनायें तथा उन्हीं परिस्थितियों में उत्पाद पुनः क्रिया द्वारा मूल अभिकारकों (प्रारम्भिक पदार्थों) में परिवर्तित हो जायें उत्क्रमणीय अभिक्रियाएं कहलाती हैं। अर्थात् ऐसी अभिक्रियाएं जो समान परिस्थितियों में दोनों दिशाओं में चलती हैं।

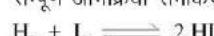
- उत्क्रमणीय अभिक्रिया में दो विरोधी अभिक्रियाएं निहित होती हैं —

(1) अग्र अभिक्रिया (Forward Reaction) — जिनमें अभिकारक पदार्थ उत्पादों में बदलते हैं। यह समीकरण में बाँड़ी और से दार्थी और प्रदर्शित की जाती है।

(2) प्रतीप अभिक्रिया (Backward Reaction) — जिसमें उत्पाद पुनः मूल अभिकारक बनाते हैं। यह समीकरण में दार्थी और से बाँड़ी और प्रदर्शित की जाती है। जैसे HI का संश्लेषण।



सम्पूर्ण अभिक्रिया समीकरण —



- उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं को अभिकारकों व उत्पादों के मध्य उत्क्रमणीयता विन्ह (\rightleftharpoons) लगाकर दर्शाते हैं।
- ये अभिक्रियाएं कभी भी पूर्णता को नहीं पहुँचती तथा लगातार दोनों दिशाओं में चलती रहती हैं।
- यदि अभिक्रिया के उत्पाद गैसीय हो तो बन्द पात्र में कराई जाती है।
- साम्य स्थापना इनकी विशेषता होती है। उदाहरण –
 - $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$
 - $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$
 - $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

5.1.1 रासायनिक साम्य परिमाण एवं सिद्धान्त (Chemical Equilibrium, Definition and Principle) – जब किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया को एक बन्द पात्र में कराया जाता है तो प्रारम्भ में अग्र अभिक्रिया का वेग अधिकतम होता है और प्रतीप अभिक्रिया का वेग शून्य होता है। समय के साथ–साथ अग्र अभिक्रिया का वेग घटता जाता है और प्रतीप अभिक्रिया का वेग बढ़ता जाता है, वर्तमान समय के साथ–साथ अभिकारक पदार्थों की सान्द्रता घटती जाती है तथा उत्पादों की सान्द्रता बढ़ती जाती है। कुछ समय पश्चात् एक स्थिति ऐसी आती है जब दोनों विरोधी अभिक्रियाएं (अग्र व प्रतीप) समान वेग से होने लगती हैं और ऐसा प्रतीत होता है कि अभिक्रिया रुक गई है। उत्क्रमणीय अभिक्रिया की यही स्थिति रासायनिक साम्य कहलाती है।

अतः, अभिकारक (Reactants) \rightleftharpoons उत्पाद (Products)

$$r_f$$

$$r_b$$

r_f = अग्र अभिक्रिया का वेग (घटता है)

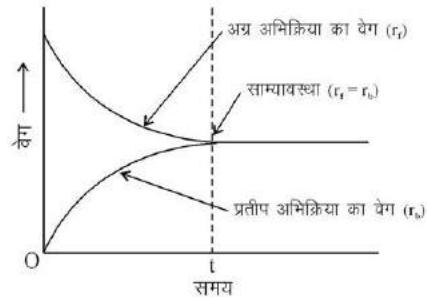
r_b = प्रतीप अभिक्रिया का वेग (बढ़ता है) [समय के साथ]

साम्य पर : $(r_f)_e = (r_b)_e$ e = साम्य का प्रतीक

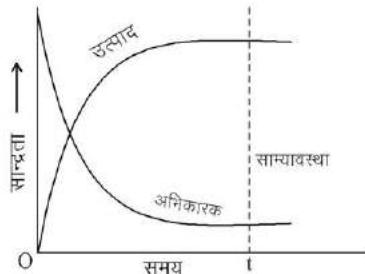
अतः किसी बन्द पात्र में होने वाली उत्क्रमणीय अभिक्रिया में जब अग्र एवं प्रतीप अभिक्रिया का वेग बराबर हो जाता है तो इस स्थिति को रासायनिक साम्य कहते हैं (चित्र 5.1)।

यह स्पष्ट है कि साम्य पर जितने वेग से अभिकारक उत्पादों में बदलते हैं उतने ही वेग से उत्पाद भी पुनः अभिकारकों में बदल जाते हैं। इस प्रकार साम्य पर अभिकारकों व उत्पादों की सान्द्रता स्थिर हो जाती हैं तथा समय के साथ नहीं बदलती हैं। अतः रासायनिक साम्य को निम्नलिखित प्रकार भी परिभ्रामित कर सकते हैं।

‘किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया की वह स्थिति जिसमें अभिकारकों तथा उत्पादों की सान्द्रता स्थिर हो जाती हैं तथा समय के साथ अपरिवर्तित रहती हैं, रासायनिक साम्य कहलाती है।’ (चित्र 5.2)



चित्र 5.1 : उत्क्रमणीय अभिक्रिया में साम्यावस्था की स्थापना



चित्र 5.2 : समय के साथ सान्द्रता में परिवर्तन

रासायनिक साम्य की प्रकृति (Nature of Chemical Equilibrium) – रासायनिक साम्य पर सभी अभिकारकों एवं उत्पादों की सान्द्रताएं स्थिर हो जाने से ऐसा प्रतीत होता है कि जैसे अभिक्रिया रुक सी गयी है, किन्तु वास्तव में अभिक्रिया बन्द नहीं होती बल्कि दोनों दिशाओं में समान वेग से निरन्तर गतिशील रहती है। दोनों दिशाओं में वेग समान होने के फलस्वरूप अभिकारकों की जितनी मात्रा उत्पादों में परिवर्तित होती है उत्पाद किया करके अभिकारकों की उतनी मात्रा पुनः बना देते हैं। इस प्रकार अभिक्रिया के निरन्तर जारी रहते हुए भी साम्य पर अभिकारकों व उत्पादों की सान्द्रताओं में समय के साथ कोई परिवर्तन नहीं होता है, न कि इसलिए कि अभिक्रिया बन्द हो गई है। इससे स्पष्ट होता है कि रासायनिक साम्य एक गतिक साम्य (Dynamic Equilibrium) है न कि स्थैतिक।

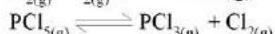
रासायनिक साम्य की गतिक प्रकृति का प्रायोगिक सत्यापन रेडियो एक्टिव तत्वों की सहायता से कर सकते हैं जैसे- HI के वियोजन की क्रिया में साम्य स्थापित होने के बाद

थोड़ी मात्रा रेडियो एक्टिव आयोडीन की डालने पर कुछ समय पश्चात् अभिक्रिया मिश्रण के HI में रेडियो एक्टिवता आ जाती है जब कि HI , H_2 व I_2 की आपेक्षिक सान्द्रताएं रिश्वर रहती हैं जो यह संकेत है कि अभिक्रिया दोनों दिशाओं में समान वेग से निरन्तर हो रही है। जिससे स्पष्ट होता है कि रासायनिक साम्य एक गतिक साम्य है।

रासायनिक साम्य के प्रकार (Type of Chemical Equilibrium) – दो प्रकार के होते हैं :

1. समांगी साम्य (Homogeneous Equilibrium) – वह साम्य जिसमें सभी अभिकारक व पदार्थों व उत्पादों की प्रावरथा (Phase) समान होती है। उदाहरणार्थ –

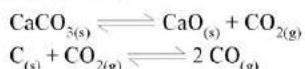
(अ) गैसीय साम्य –



(ब) द्रव साम्य –



2. विषमांगी साम्य (Heterogeneous Equilibrium) – वह साम्य जिसमें अभिकारक व उत्पाद भिन्न-भिन्न प्रावरथाओं में होते हैं। उदाहरणार्थ –



रासायनिक साम्य के प्रमुख लक्षण (Important Characteristics of Chemical Equilibrium) –

1. रासायनिक साम्य पर अग्र अभिक्रिया का वेग (r_p) = प्रतीप अभिक्रिया का वेग (r_b).
2. साम्यावरथा पर अभिकारकों व उत्पादों की सान्द्रताएं रिश्वर रहती है।
3. साम्यावरथा पर मापे जाने वाले गुण जैसे रंग, ताप, दाब सान्द्रता, घनत्व आदि रिश्वर हो जाते हैं।
4. रासायनिक साम्यावरथा पर मुक्त ऊर्जा परिवर्तन $\Delta G=0$ हो जाता है।
5. रासायनिक साम्य स्थापित होने में अग्र व प्रतीप दोनों अभिक्रियाओं का योगदान होता है अतः अभिक्रिया को अग्र या प्रतीप किसी भी दिशा से प्रारम्भ करके साम्यावरथा प्राप्त की जा सकती है।
6. रासायनिक साम्य की प्रकृति गतिक होती है अतः साम्य पर ताप, दाब या सान्द्रता किसी भी कारक में परिवर्तन करने पर साम्य को किसी भी दिशा में परिवर्तित किया जा सकता है।
7. उत्प्रेरक की उपस्थिति से रासायनिक साम्यावरथा प्रभावित नहीं होती है अपितु साम्य स्थापना में कम समय लगता है क्योंकि

उत्प्रेरक अग्र व प्रतीप दोनों अभिक्रियाओं के वेग को समान रूप से बढ़ा देता है।

5.1.2 द्रव अनुपाती क्रिया का नियम (Law of mass action) – सन् 1867 में नोर्वे (Norway) के रसायनज्ञ सी.एम. गुल्डबर्ग (C.M. Guldberg) व पी. वागे (P. Wage) ने बहुत सारी अभिक्रियाओं पर अभिकारकों की सान्द्रता के प्रभाव का अध्ययन करके एक नियम दिया जिसे द्रव अनुपाती क्रिया का नियम या गुल्डबर्ग वागे का नियम कहते हैं। इस नियम के अनुसार “रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने वाले किसी पदार्थ की अभिक्रिया करने की दर (वेग) उसके सक्रिय द्रव्यमान (Active Mass) के समानुपाती होती है तथा रासायनिक अभिक्रिया की दर (वेग) अभिकारकों के सक्रिय द्रव्यमानों के गुणनफल के समानुपाती होती है।”

परिमाण में प्रयुक्त शब्दों की व्याख्या निम्नलिखित है –

सक्रिय द्रव्यमान (Active mass) – एक लीटर आयतन में उपस्थित पदार्थ के मोलों की प्रभावी संख्या उस पदार्थ का सक्रिय द्रव्यमान कहलाती है।

$$\frac{\text{पदार्थ के मोलों की संख्या}}{\text{सक्रिय द्रव्यमान}} = \frac{\text{आयतन (L में)}}{n} = \frac{v}{v}$$

$$\therefore \frac{\text{पदार्थ के मोलों की संख्या}}{\text{मोलर द्रव्यमान}} = \frac{\text{पदार्थ द्रव्यमान (मेरा)}}{M} = \frac{m}{M}$$

$$\text{पदार्थ द्रव्यमान (मेरा)} = \frac{m}{M \times V}$$

अतः पदार्थ का सक्रिय द्रव्यमान = $\frac{m}{M \times V} \times \text{आयतन (L में)}$

• सक्रिय द्रव्यमान किसी पदार्थ की मोलर सान्द्रता के लगभग बराबर होता है।

• किसी पदार्थ के सक्रिय द्रव्यमान को प्रदर्शित करने के लिए उसके सूत्र को गुरुकोष्ठक में लिखा जाता है।

• ठोस का सक्रिय द्रव्यमान = 1 (इकाई माना जाता है)

उदाहरण 1 : 2 L के पात्र में 6.8 g अगोनिया है। अगोनिया

के सक्रिय द्रव्यमान की गणना कीजिए।

हल— अमोनिया (NH_3) का मोलर द्रव्यमान = $1 \times 14 + 3 \times 1 = 17$

$$\text{अतः } [\text{NH}_3] = \frac{\text{अमोनिया का द्रव्यमान (g में)}}{\text{मोलर द्रव्यमान} \times \text{आयतन (L में)}}$$

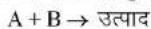
$$[\text{NH}_3] = \frac{6.8}{17 \times 2} = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$$

अभिक्रिया की दर (वेग) (Rate of Reaction) — किसी रासायनिक अभिक्रिया की दर (वेग) इकाई समय में किसी क्रियाकारक या उत्पाद की सान्द्रता में होने वाला परिवर्तन होता है। अतः किसी अभिक्रिया का वेग = किसी अभिकारक या उत्पाद की सान्द्रता में परिवर्तन

समय

यदि सान्द्रता को mol L^{-1} व समय को S में ले तो अभिक्रिया के वेग की इकाई $\text{mol L}^{-1}\text{S}^{-1}$ होगी।

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम का निरूपण — माना एक अभिक्रिया निम्नलिखितानुसार होती है।



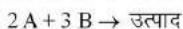
द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार —

अभिक्रिया का वेग $\propto [A][B]$

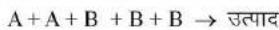
$$\text{वेग} = K[A][B] \quad \dots (1)$$

यहाँ $[A]$ व $[B]$ क्रमशः A व B के सक्रिय द्रव्यमान हैं तथा K एक स्थिरांक है इसे वेग नियतांक या विशिष्ट अभिक्रिया वेग कहते हैं।

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम को और स्पष्ट करने के लिए निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार करते हैं —



उपरोक्त समीकरण को निम्नलिखित प्रकार भी लिख सकते हैं।



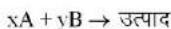
द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार —

अभिक्रिया का वेग $\propto [A][A][B][B][B]$

$$\text{वेग} \propto [A]^2[B]^3$$

$$\text{वेग} = K[A]^2[B]^3 \quad \dots (2)$$

इसी प्रकार निम्नलिखित सामान्य अभिक्रिया के लिए—(व्यापक रूप)



अभिक्रिया का वेग $\propto [A]^x[B]^y$

$$\text{वेग} = K[A]^x[B]^y \quad \dots (3)$$

यहाँ समीकरण 1, 2 व 3 अभिक्रियाओं के वेग व्यंजक कहलाते हैं।

वेग स्थिरांक या विशिष्ट अभिक्रिया वेग 'K' — इसे स्पष्ट करने के लिए समीकरण (3) से, अभिक्रिया का वेग $\propto [A]^x[B]^y$

$$\text{वेग} = K[A]^x[B]^y$$

यदि $[A] = [B] = 1$ है, तो अभिक्रिया का वेग = K

अतः "किसी अभिक्रिया का वेग नियतांक अथवा विशिष्ट अभिक्रिया वेग, अभिक्रिया के उस वेग के बराबर होता है जब अभिकारकों की सान्द्रता इकाई हो।"

वेग स्थिरांक का मान निम्नलिखित पर निर्भर करता है —

(1) अभिक्रिया की प्रकृति (2) ताप (3) उत्प्रेरक

निम्नलिखित पर निर्भर नहीं करता है —

(1) अभिकारकों की सान्द्रता (2) दाब

अतः किसी अभिक्रिया के वेग नियतांक (K) का मान स्थिर ताप पर निश्चित होता है

5.1.3 साम्य स्थिरांक (Equilibrium Constant) — रासायनिक साम्य पर द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के उपयोग से साम्य मिश्रण में अभिकारकों व उत्पादों के सक्रिय द्रव्यमानों में सम्बन्ध स्थापित किया जा सकता है। इसके लिए निम्नलिखित समांगी उत्कर्षणीय अभिक्रिया साम्य पर विचार करते हैं।



माना साम्य पर A, B, C व D के सक्रिय द्रव्यमान क्रमशः $[A], [B], [C]$ व $[D]$ हैं तो द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार —

अग्र अभिक्रिया का वेग (r_f) $\propto [A][B]$ या $r_f = K_f [A][B]$

प्रतीप अभिक्रिया का वेग (r_b) $\propto [C][D]$ या $r_b = K_b [C][D]$

यहाँ K_f व K_b क्रमशः अग्र व प्रतीप अभिक्रिया के वेग के लिए वेग नियतांक हैं।

रासायनिक साम्य पर अग्र अभिक्रिया वेग (r_f) = प्रतीप अभिक्रिया का वेग (r_b)

$$K_f [A][B] = K_b [C][D]$$

$$\text{या } \frac{K_f}{K_b} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_c \quad \dots (4)$$

यहाँ K_c साम्य स्थिरांक (Equilibrium Constant) है।

समीकरण (4) से स्पष्ट है कि साम्य स्थिरांक (K_c) =

अग्र अभिक्रिया का वेग स्थिरांक (K_f)

= $\frac{\text{प्रतीप अभिक्रिया का वेग स्थिरांक} (K_b)}$

= $\frac{\text{उत्पादों के सक्रिय द्रव्यमान का गुणनफल}}{\text{अभिकारकों के सक्रिय द्रव्यमान का गुणनफल}}$

यदि ऐसी समांगी अभिक्रिया जिसमें अभिकारकों एवं उत्पादों के अणुओं की संख्या एक से अधिक हो। उदाहरणार्थ –



इसे निम्नलिखित प्रकार भी लिखा जा सकता है।



इस साम्य पर द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से –

$$K_c = \frac{[C][D][D][D]}{[A][A][B]} = \frac{[C][D]^3}{[A]^2[B]} \quad \dots (5)$$

इस प्रकार एक सामान्य अभिक्रिया के लिए (व्यापक रूप में)



$$K_c = \frac{[C]^{n_1} [D]^{n_2}}{[A]^{m_1} [B]^{m_2}} \quad \dots (6)$$

अतः किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया के साम्य नियतांक (K_c) के व्यंजक में उत्पादों मोलर सान्द्रता (प्रत्येक पर इनके गुणांकों की घात लगी हो) को अंश में तथा अभिकारकों की मोलर सान्द्रताओं (प्रत्येक पर इसके गुणांकों की घात लगी हो) को हर में लिखा जाता है।

साम्य रिथरांक K_c में c सान्द्रता को दर्शाता है। अतः जो अभिक्रिया द्रव या विलयन में सम्पन्न हो रही हो, तो उसके लिए साम्य रिथरांक को K_c लिखा जाता है।

गैसीय साम्य हेतु साम्य रिथरांक (K_p) – गैसीय पदार्थों की मोलर सान्द्रताओं की अपेक्षा उनके आंशिक दाब मापन सुगम होते हैं। रिथर ताप पर किसी गैस का आंशिक दाब उसकी मोलर सान्द्रता के समानुपाती होता है। इसलिए गैसीय अभिक्रियाओं के साम्यों के लिए गैसीय पदार्थों की मोलर सान्द्रताओं (सक्रिय द्रव्यमानों) को आंशिक दाब के रूप में प्रकट करना अधिक सुगम है। इस रिथरति में साम्य रिथरांक को आंशिक दाब साम्य रिथरांक कहते हैं और इसे K_p से दर्शाते हैं। p यहां दाब को दर्शाता है। अतः एक सामान्य गैसीय उत्क्रमणीय अभिक्रिया के साम्य पर विचार करने पर



द्रव्य अनुपाती क्रिया के अनुसार –

$$K_p = \frac{P_C^{n_1} P_D^{n_2}}{P_A^{m_1} P_B^{m_2}} \quad \dots (7)$$

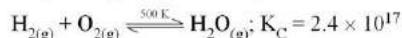
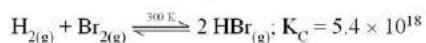
P_A, P_B, P_C व P_D क्रमशः A, B, C व D के आंशिक दाब हैं तथा m_1, m_2, n_1 व n_2 इनके अभिक्रिया की रससमीकरणमितीय समीकरण (Stoichiometric Equation) में क्रमशः A, B, C व D के मात्रों की संख्या है। आंशिक दाब =

$$= \frac{\text{मिश्रण में अवयव के कुल मोल}}{\text{मिश्रण के कुल मोल}} \times \text{मिश्रण का कुल दाब}$$

साम्य रिथरांक के अनुपयोग (Applications of Equilibrium constant) –

1. एक अभिक्रिया के परिमाण को बताना (Predict the extent of a reaction) – साम्य रिथरांक का मान अभिक्रिया व उत्पादों की सापेक्ष मात्राओं का अनुमान देता है।

(i) K_c का उच्च मान जैसे $K_c > 10^3$ यह दर्शाता है कि यह अग्र अभिक्रिया के पक्ष में होता है अर्थात् साम्य पर उत्पादों की सान्द्रता अभिकारकों की सान्द्रताओं से बहुत अधिक होती है, जैसे निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए है –



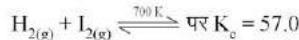
इससे स्पष्ट होता है कि उत्पाद HBr और H_2O की सान्द्रता बहुत उच्च है ये अभिक्रियाएं प्रायः पूर्णता की ओर अग्रसर होती हैं।

(ii) K_c का निम्न मान जैसे $K_c < 10^{-3}$ यह दर्शाता है कि यह प्रतीप अभिक्रिया के पक्ष में होता है अर्थात् साम्य पर अभिकारकों की सान्द्रता से उत्पादों की सान्द्रता काफी अधिक होती है, जैसे निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए –

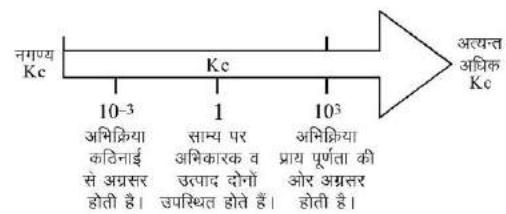


इससे स्पष्ट होता है कि साम्य पर मिश्रण में मुख्य रूप से N_2 व O_2 हैं तथा NO बहुत कम मात्रा में है। ये अभिक्रियाएं प्रायः कठिनाई से अग्रसर होती हैं।

(iii) K_c का मध्यम मान ($K_c = 10^{-3}$ से 10^3) दर्शाता है साम्य पर अभिकारकों एवं उत्पादों की मात्राएं तुलनीय हैं जैसे निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए –

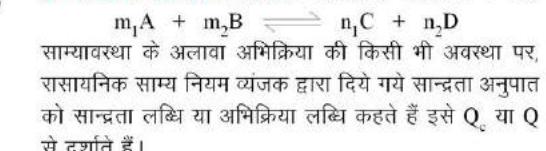


इस सामान्यीकरण का निम्नलिखित प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं।



चित्र 5.3 : अभिक्रिया परिमाण की K_c पर निर्भरता

2. अभिक्रिया की दिशा बताना–निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए



साम्यावस्था के अलावा अभिक्रिया की किसी भी अवस्था पर,

रासायनिक साम्य नियम व्यंजक द्वारा दिये गये सान्द्रता अनुपात

को सान्द्रता लक्षि या अभिक्रिया लक्षि कहते हैं इसे Q_c या Q

से दर्शाते हैं।

$$\text{अतः } Q_c = \frac{[C]^{n_1} [D]^{n_2}}{[A]^{m_1} [B]^{m_2}}$$

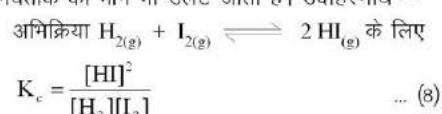
- (i) यदि $Q_c = K_c$ तो अभिक्रिया साम्य में होती है।
- (ii) यदि $Q_c > K_c$ तो Q_c घटने की ओर प्रवृत्त होता है ताकि $Q_c = K_c$ प्राप्त हो जाए। परिणामस्वरूप अभिक्रिया प्रतीप दिशा में अग्रसर होगी।
- (iii) यदि $Q_c < K_c$ तो Q_c की प्रवृत्ति बढ़ने की ओर होती है ताकि $Q_c = K_c$ प्राप्त हो जाए। परिणामस्वरूप अभिक्रिया अग्रदिशा में अग्रसर होगी।

3. साम्य सान्दर्भ की गणना करना – अभिकारकों की प्रारम्भिक सान्दर्भाएं व उत्पादों की निर्भीत मात्रा/अभिकारकों की प्रारम्भिक क्रियागत मात्राएं ज्ञात करके K_c व्यंजक के आधार पर साम्य सान्दर्भों की गणना की जा सकती है।

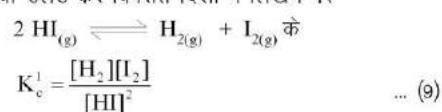
साम्य स्थिरांक को प्रभावित करने वाले कारक (Factors Affecting Equilibrium Constant) –

1. ताप (Temperatue) – ताप में वृद्धि से ऊषाशेषी अभिक्रियाओं के लिए साम्य स्थिरांक (K_c) का मान बढ़ जाता है। क्योंकि K_f के मान में K_b के मान की अपेक्षा अधिक वृद्धि होती है तथा ऊषाशेषी अभिक्रियाओं के लिए ताप में वृद्धि से साम्य नियतांक (K_c) का मान घटता है क्योंकि इन अभिक्रियाओं के लिए (K_b) के मान में K_f की अपेक्षा अधिक वृद्धि होती है।

2. उत्क्रमणीय अभिक्रिया को प्रदर्शित करने का तरीका – यदि अभिक्रिया को उलटकर विपरीत दिशा से लिखा जावे तो साम्य नियतांक का मान भी उलट जाता है। उदाहरणार्थ –



अभिक्रिया उलट कर विपरीत दिशा में लिखने पर –

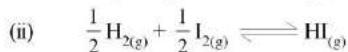
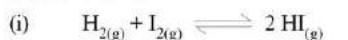


$$\text{समीकरण 8 व 9 से : } K_c \times K_c^1 = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \times \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = 1$$

$$\text{अतः } K_c^1 = \frac{1}{K_c}$$

3. अभिक्रिया की रससमीकरणमिति (स्टॉइकियोमिति) – यदि कोई उत्क्रमणीय अभिक्रिया दो रससमीकरणमितीय समीकरणों के द्वारा प्रदर्शित की जाती है तो दोनों में साम्य स्थिरांक का मान

मिन्न होता है। उदाहरणार्थ – H_2 व I_2 के संयोग से HI के सश्लेषण की अभिक्रिया निम्नलिखित लिखित दो समीकरणों से प्रदर्शित करने पर –



$$\text{समीकरण (i) के लिए } K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \dots (10)$$

$$\text{समीकरण (ii) के लिए } K_c'' = \frac{[HI]}{\frac{1}{2}[H_2]^{\frac{1}{2}}[I_2]^{\frac{1}{2}}} \quad \dots (11)$$

समीकरण 10 व 11 के अनुसार $K_c'' = (K_c)^{\frac{1}{2}}$ या $K_c = (K_c'')^2$

नोट –

1. यदि अभिक्रिया को गुणक (n) से गुणा किया जाता है तो साम्य नियतांक का मान $K_c'' = (K_c)^n$ हो जाता है।

2. यदि अभिक्रिया की दिशा का उलट कर n गुणांक से गुणा की गयी हो तो नया साम्य स्थिरांक $K'_c = \frac{1}{(K_c)^n}$

4. अभिक्रिया की प्रकृति – अभिक्रिया की प्रकृति में परिवर्तन से साम्य स्थिरांक का मान परिवर्तित हो जाता है।

नोट : साम्य स्थिरांक (K_c) निम्नलिखित कारकों पर निर्भर नहीं करता –

- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| (1) प्रारम्भिक सान्दर्भ | (2) प्रारम्भिक दाव |
| (3) पात्र का आयतन | (4) उत्प्रेरक की उपस्थिति |

5.1.4 साम्य की दिशा को प्रभावित करने वाले कारक –

किसी साम्य को निम्नलिखित कारक प्रभावित करते हैं –

- | | |
|--------------|--------------------------|
| (अ) सान्दर्भ | (ब) दाव |
| (स) ताप | (द) अक्रिय गैस मिलाने पर |

(अ) सान्दर्भ (Concentration) – साम्य पर अभिकारकों की सान्दर्भा में वृद्धि करने पर अग्र अभिक्रिया के वेग में वृद्धि होती है। ($r_f > r_b$) अतः साम्य अग्र दिशा में विस्थापित होगा। और उत्पाद अधिक बनेंगे। यदि साम्य पर उत्पादों की सान्दर्भा में वृद्धि की जावे तो प्रतीप अभिक्रिया के वेग में वृद्धि होगी। अतः ($r_b > r_f$) होने से साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित होगा। साम्य पर सान्दर्भा के प्रभाव का स्पष्टीकरण निम्नलिखित प्रकार भी कर सकते हैं –

(i) साम्यावस्था पर किसी भी अभिकारक को मिलाने पर अथवा उत्पाद को हटाने पर $Q_c < K_c$ हो जायेगा। अतः $Q_c = K_c$ करने के लिए Q_c बढ़ने की ओर प्रवृत्त होगा। फलतः नेट

अभिक्रिया अग्र दिशा में अग्रसर होगी। अर्थात् साम्यावस्था दायी ओर विस्थापित होगी।

(ii) साम्यावस्था पर किसी भी उत्पाद को मिलाने अथवा अभिकारक को हटाने पर $Q_c > K_c$ हो जायेगा। अतः $Q_c = K_c$ करने के लिए नेट अभिक्रिया प्रतीप दिशा में अग्रसर होगी। अर्थात् साम्यावस्था बायी ओर विस्थापित होगी।

(ब) दाब परिवर्तन का प्रभाव — यह गैसीय अवस्था में होने वाली अभिक्रियाओं की साम्यावस्था को प्रभावित करता है। दाब का प्रभाव किसी विशेष अभिक्रिया में सामिल अभिकारक व उत्पाद के मोलों की संख्या पर निर्भर करता है।

चूंकि आदर्श गैस समीकरण से $T \propto V$ स्थिर होने पर $P \propto n$ होता है। अतः

(i) दाब में वृद्धि से साम्य उस दिशा में विस्थापित होता है जिस दिशा में गैसीय मोलों की संख्या घटती है। अतः $\Delta n = +ve$ वाली अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था प्रतीप दिशा में तथा $\Delta n = -ve$ वाली अभिक्रियाओं के लिए अग्र दिशा में विस्थापित होगी। ($\Delta n =$ उत्पादों के मोलों की संख्या – अभिकारकों के मोलों की संख्या)

(ii) दाब में कमी से साम्य उस दिशा में विस्थापित होता है जिस दिशा में गैसीय मोलों की संख्या बढ़ती है। अतः $\Delta n = +ve$ वाली अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था अग्रदिशा में (दायी ओर) जबकि $\Delta n = -ve$ वाली अभिक्रियाओं के लिए प्रतीप दिशा में (बायी ओर) विस्थापित होती है।

(iii) $\Delta n = 0$ वाली अभिक्रियाओं की साम्यावस्था दाब के प्रभाव से मुक्त होती है। अर्थात् दाब परिवर्तन का कोई प्रभाव नहीं होता है।

3. ताप में परिवर्तन का प्रभाव —

(i) ताप में वृद्धि से — ऊषाशोषी अभिक्रिया ($\Delta H = +ve$) में साम्य अग्र दिशा में जबकि ऊषाक्षोषी अभिक्रिया ($\Delta H = -ve$) में प्रतीप दिशा में विस्थापित होता है।

(ii) ताप में कमी से — ऊषाशोषी अभिक्रिया ($\Delta H = +ve$) में साम्य प्रतीपदिशा में जबकि ऊषाक्षोषी अभिक्रिया ($\Delta H = -ve$) में साम्य अग्र दिशा में विस्थापित होता है।

यदि अभिक्रिया ऊषाशोषी है तो ताप में वृद्धि से साम्य अग्र दिशा में विस्थापित होगा और उत्पाद अधिक बनेंगे जबकि ऊषाक्षोषी अभिक्रिया में ताप की कमी से साम्य अग्र दिशा में विस्थापित होगा और अधिक उत्पाद बनेंगे।

4. अक्रिय गैस मिलाने का प्रभाव —

(i) स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस मिलाने पर यद्यपि निकाय का दाब तो बढ़ता है किन्तु अभिकारकों व उत्पादों के आंशिक दाब व मोलर सान्द्रताएं स्थिर रहती हैं। इसलिए साम्य अप्रभावित

रहता है।

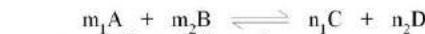
(ii) स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर आयतन बढ़ता है। इसके परिणामस्वरूप प्रति इकाई आयतन मोलों की संख्या घटती है। अतः साम्यावस्था उस दिशा में विस्थापित होगी जिधर मोलों की संख्या बढ़ती है।

$\Delta n = 0$ वाली अभिक्रिया इसके प्रभाव से मुक्त होती है।

$\Delta n = +ve$ वाली अभिक्रिया के साम्य अग्रदिशा में तथा $\Delta n = -ve$ वाली अभिक्रियाओं के साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित होते हैं।

नोट : उत्प्रेरक (Catalyst) — यह अभिकारक से उत्पाद बनने की अभिक्रिया को एक कम ऊर्जा वाला नया पथ प्रदान करता है। परन्तु यही कम ऊर्जा वाला पथ प्रतीप अभिक्रिया के लिए भी उपलब्ध होता है। अतः अग्र और प्रतीप अभिक्रियाओं के बीच समान रूप से प्रभावित (बढ़ते) होते हैं। इस प्रकार उत्प्रेरक की उपस्थिति से साम्यावस्था शीघ्र ही स्थापित हो जाती है, परन्तु साम्य पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।

5.1.5 K_p व K_c में सम्बन्ध (Relation between K_p and K_c) — K_p व K_c में सम्बन्ध स्थापित करने के लिए निम्नलिखित समांगी गैसीय उत्क्रमणीय अभिक्रिया साम्य पर विचार करने पर—



द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के अनुसार —

मोलर सान्द्रताओं के रूप में इस अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक व्यंजक

$$K_c = \frac{[C]^{n_1} [D]^{n_2}}{[A]^{m_1} [B]^{m_2}} \quad \dots (12)$$

इस प्रकार आंशिक दाबों के रूप में इस अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक व्यंजक

$$K_p = \frac{P_C^{n_1} \times P_D^{n_2}}{P_A^{m_1} \times P_B^{m_2}} \quad \dots (13)$$

यहां $[A]$, $[B]$, $[C]$ व $[D]$ तथा P_A , P_B , P_C व P_D क्रमशः A, B, C व D के सक्रिय द्रव्यमान (मोलर सान्द्रताएं) तथा आंशिक दाब हैं। आदर्श गैस समीकरण से —

$$PV = nRT \text{ या } P = \frac{n}{V} RT \text{ या } P = CRT$$

$$\left[\because \frac{n}{V} = c \text{ मोलर सान्द्रता} \right]$$

आंशिक दाब = मोलर सान्द्रता (सक्रिय द्रव्यमान) $\times RT$

अतः $P_A = C_A RT = [A] RT$, $P_B = C_B RT = [B] RT$

$$P_C = C_C RT = [C] RT, P_D = C_D RT = [D] RT$$

P_A, P_B, P_C व P_D के मान समीकरण (13) में रखने पर –

$$K_p = \frac{[C]^{n_1} [D]^{n_2}}{[A]^{m_1} [B]^{m_2}}$$

या $K_p = \frac{[C]^{n_1} [D]^{n_2}}{[A]^{m_1} [B]^{m_2}} \times \frac{(RT)^{n_1+n_2}}{(RT)^{m_1+m_2}}$

या $K_p = \frac{[C]^{n_1} [D]^{n_2}}{[A]^{m_1} [B]^{m_2}} \times (RT)^{(n_1+n_2)-(m_1+m_2)}$

या $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$... (14)

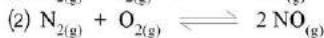
जहाँ $\Delta n = (n_1 + n_2) - (m_1 + m_2)$

Δn = उत्पादों के कुल मोलों की संख्या – अभिकारकों के कुल मोलों की संख्या

Δn के आधार पर गैसीय अभिक्रिया साम्य तीन प्रकार के होते हैं –
1. $\Delta n = 0$ वाली अभिक्रियाएँ – (उत्पादों के कुल मोलों की संख्या = अभिकारकों के कुल मोलों की संख्या) इन अभिक्रियाओं के लिए।

$$K_p = K_c (RT)^0 \text{ या } (RT)^0 = 1 \text{ अतः } K_p = K_c$$

उदाहरणार्थः

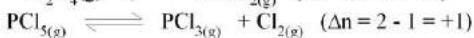


2. $\Delta n > 0$ अर्थात् $\Delta n = +ve$ वाली अभिक्रियाएँ – (उत्पादों के कुल मोलों की संख्या > अभिकारकों के कुल मोलों की संख्या) इन अभिक्रियाओं के लिए।

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \text{ या } \frac{K_p}{K_c} = (RT)^{\Delta n} \text{ या } (RT)^{\Delta n} > 1$$

अतः $\frac{K_p}{K_c} > 1$ या ($K_p > K_c$)

उदाहरणार्थः

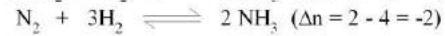
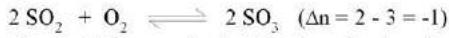


3. $\Delta n < 0$ अर्थात् $\Delta n = -ve$ वाली अभिक्रियाएँ – (उत्पाद के कुल मोलों की कुल संख्या < अभिकारकों के कुल मोलों की संख्या) इन अभिक्रियाओं के लिए।

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \text{ या } \frac{K_p}{K_c} = (RT)^{\Delta n} \text{ या } (RT)^{\Delta n} < 1$$

अतः $\frac{K_p}{K_c} < 1$ या ($K_p < K_c$)

उदाहरणार्थः –



साम्य नियतांक के मात्रक (Units of Equilibrium constant) – $K_c = (\text{सान्द्रता})^{\Delta n}$, $K_p = (\text{आंशिक दाब})^{\Delta n}$ यदि सान्द्रता को mol L^{-1} में तथा आंशिक दाब को वायुमण्डल (atm)

या बार (bar) में व्यक्त किया जाये तो K_c मात्रक = $\left(\frac{\text{मोल}}{\text{लीटर}}\right)^{\Delta n}$ तथा

K_p का मात्रक (atm) $^{\Delta n}$ या (bar) $^{\Delta n}$ होता है।

1. $\Delta n = 0$ के लिए K_c व K_p विपरीत हैं।

2. $\Delta n = -ve$ होने पर K_c का मात्रक = $\text{mol}^{-n} \text{ L}^n$ व K_p का मात्रक = atm^{-n} या bar $^{-n}$ होगा।

3. $\Delta n = +ve$ हो तो K_c का मात्रक $\text{mol}^n \text{ L}^{-n}$ व K_p का मात्रक atm n या bar n होता है।

उदाहरण 2 – अभिक्रिया $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ के लिये 400 K पर $K_c = 0.5$ है तो K_p का मान ज्ञात कीजिए।

(R = 0.082 Litre atm / degree / mol)

हल – हम जानते हैं : $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

यहाँ Δn = उत्पादों के मोलों की संख्या – अभिकारक मोलों की संख्या = $2 - 4 = -2$

$T = 400 + 273 = 673 \text{ K}$ $R = 0.082$, $K_c = 0.5$

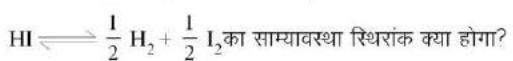
सभी मान रखने पर – $K_p = 0.5 \times (0.082 \times 673)^{-2}$

$$= \frac{0.5}{(0.082 \times 673)^2} = 0.5 \times 0.0003283$$

= 0.000164 = $1.64 \times 10^{-4} \text{ atm}$

उदाहरण 3 – 444°C पर अभिक्रिया $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$

का साम्यावस्था स्थिरांक 49 है। इसी ताप पर अभिक्रिया



हल – अभिक्रिया $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$ के लिए

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \dots (15)$$

अभिक्रिया $HI \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} I_2$ के लिए

$$K'_c = \frac{[\frac{1}{2} H_2]^2 [\frac{1}{2} I_2]^2}{[HI]} \quad \dots (16)$$

यहाँ अभिक्रिया को उलटकर लिया गया है तथा सम्पूर्ण अभिक्रिया

को $\frac{1}{2}$ से गुणा किया गया है।

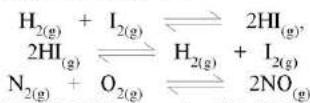
$$\text{अतः } K'_c = \frac{1}{[K_c]^x} \text{ लगाने पर यहां } K_c = 49, x = \frac{1}{2}$$

मान रखने पर –

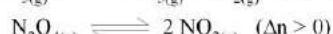
$$K_c = \frac{1}{[49]^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{7} = 0.143$$

5.1.6 रासायनिक समांगीय साम्यों पर द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के अनुप्रयोग – समांगी रासायनिक अभिक्रियाओं को इस नियम के अनुप्रयोग के लिए दो भागों में बांटा जा सकता है।

(1) वे रासायनिक अभिक्रियाएँ जिनमें अभिकारक के मोलों की संख्या उत्पादों के मोलों की संख्या के बराबर होती है अर्थात् $\Delta n = 0$ वाली अभिक्रियाएँ उदाहरणार्थ –



$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
(2) वे रासायनिक अभिक्रियाएँ जिनमें अभिकारकों के मोलों की संख्या उत्पादों के मोलों की संख्या भिन्न होती है अर्थात् $\Delta n \neq 0$ वाली अभिक्रियाएँ ($\Delta n =$ धनात्मक या क्रणात्मक) उदाहरणार्थ –



(अ) $\Delta n = 0$ प्रकार की समांगी गैसीय अभिक्रियाएँ –

(1) **हाइड्रोजन आयोडाइड का सश्लेषण –** जब हाइड्रोजन तथा आयोडीन को एक बन्द पात्र में 444°C पर गर्म किया जाता है तो हाइड्रोजन व आयोडीन के संयोग के कारण निम्नलिखित अभिक्रिया साम्य स्थापित होता है।



माना कि प्रारम्भ में a मोल हाइड्रोजन तथा b मोल आयोडीन को लेकर एक V लीटर आयतन के बन्द पात्र में लेकर 444°C पर अभिक्रिया करायी गयी। यदि साम्यावस्था तक हाइड्रोजन के x मोल प्रयुक्त हुए तो आयोडीन के x मोल प्रयुक्त होंगे तथा हाइड्रोजन आयोडाइड के $2x$ मोल बनेंगे क्योंकि अभिक्रिया समीकरण के अनुसार 1 mol हाइड्रोजन का 1 mol आयोडीन से संयुक्त होकर दो mol हाइड्रोजन आयोडाइड के बनाता है। अतः

साम्यावस्था पर हाइड्रोजन तथा आयोडीन के मोलों की संख्या क्रमशः $(a-x)$ व $(b-x)$ होंगी।



चूंकि साम्यावस्था पर कुल आयतन V लीटर है तो हाइड्रोजन, आयोडीन और हाइड्रोजन आयोडाइड के सक्रिय द्रव्यमान निम्नलिखितानुसार होंगे –

$$[\text{H}_2] = \frac{a-x}{V} \quad [\text{I}_2] = \frac{b-x}{V} \quad [\text{HI}] = \frac{2x}{V}$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार –

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \quad \dots (17)$$

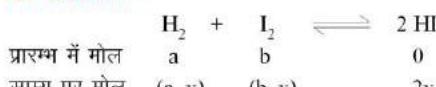
सक्रिय द्रव्यमानों के मान रखने पर –

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right) \times \left(\frac{b-x}{V}\right)}$$

$$\text{या } K_c = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \quad \dots (18)$$

$$\text{यदि } a = b = 1 \text{ तो } K_c = \frac{4x^2}{(1-x)^2} \quad \dots (19)$$

इस साम्य के लिए आंशिक दाव साम्य स्थिरांक (K_p) का परिकलन –



साम्य पर कुल मोलों की संख्या $(a-x) + (b-x) + 2x = (a+b)$ माना कि अभिक्रिया मिश्रण का कुल दाव = P है, तो H_2, I_2 व HI के साम्य पर आंशिक दाव निम्नलिखितानुसार होंगे –

$$\text{अतः हाइड्रोजन का आंशिक दाव } P_{\text{H}_2} = \frac{(a-x)}{(a+b)} \cdot P, \text{ I}_2 \text{ का}$$

$$\text{आंशिक दाव } P_{\text{I}_2} = \frac{(b-x)}{(a+b)} \cdot P \text{ तथा HI का आंशिक दाव}$$

$$P_{\text{HI}} = \frac{2x}{(a+b)} \cdot P$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से –

$$K_p = \frac{(P_{HI})^2}{P_{H_2} \times P_{I_2}} \quad \dots (20)$$

$$= \frac{\left(\frac{2x}{(a+b)} \cdot P \right)^2}{\left(\frac{a-x}{a+b} \right) P \cdot \left(\frac{b-x}{a+b} \right) P}$$

$$\text{अतः } K_p = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \quad \dots (21)$$

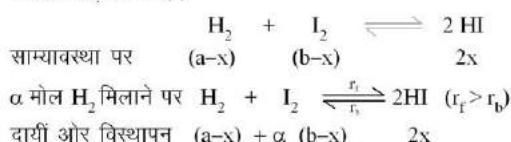
यदि $a = b = 1$ मोल हो तो

$$\text{अतः } K_p = \frac{4x^2}{(1-x)(1-x)} = \frac{4x^2}{(1-x)^2} \quad \dots (22)$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \text{ यहाँ } \Delta n = 0 \text{ अतः } K_p = K_c$$

साम्य को प्रभावित करने वाले कारक –

1. सान्द्रता का प्रभाव : साम्य मिश्रण में कोई अभिकारक जैसे H_2 की कुछ मात्रा मिलाने पर साम्यावस्था दायरीं ओर (अग्र दिशा में) विस्थापित हो जाती है क्योंकि अभिकारकों की सान्द्रता, साम्य सान्द्रता से अधिक हो जाने के फलस्वरूप अग्र अभिक्रिया का वेग (r_f) > प्रतीप अभिक्रिया का वेग (r_b) हो जाता है। नेट अभिक्रिया अग्र दिशा में तब तक चलती रहेगी जब तक पुनः $r_f = r_b$ न हो जावे अर्थात् नयी साम्यावस्था स्थापित न हो जावे। यहाँ नये साम्य मिश्रण में आयोडीन की सान्द्रता घट जाती है व ए HI की सान्द्रता बढ़ जाती है।



इसी प्रकार साम्य मिश्रण में आयोडीन मिलाने पर भी साम्यावस्था दायरीं ओर विस्थापित होगी।

इसके विपरीत उत्पाद HI की कुछ मात्रा साम्य मिश्रण में मिलाने पर साम्य दायरीं ओर (प्रतीप दिशा में) विस्थापित होगा क्योंकि इस रिस्थिति में उत्पाद HI की सान्द्रता इसकी साम्य सान्द्रता से अधिक हो जाने के फलस्वरूप प्रतीप अभिक्रिया वेग (r_f) > अग्र अभिक्रिया वेग (r_b) हो जाने से नेट अभिक्रिया प्रतीप दिशा में तब तक चलेगी जब तक पुनः $r_f = r_b$ न हो जावे अर्थात् नयी साम्यावस्था स्थापित न हो जाये। नयी साम्यावस्था पर H_2 व I_2 की सान्द्रता बढ़ेगी।

साम्य मिश्रण से उत्पाद HI हटाने पर प्रतीप अभिक्रिया का वेग (r_b) घट जाने से साम्यावस्था दायरीं ओर विस्थापित होगी और

HI का निर्माण अधिक होगा।

2. दाब का प्रभाव – इस अभिक्रिया की साम्यावस्था पर दाब के प्रभाव को स्पष्ट करने के लिए K_c/K_p के व्यंजक पर विचार करते हैं।

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

यहाँ K_p के व्यंजक में p पद व K_c के व्यंजक में V पद नहीं है अतः यह अभिक्रिया साम्य दाब के प्रभाव से मुक्त है।

3. अक्रिय गैस मिलाने का प्रभाव – स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर आयतन बढ़ता है। चूंकि इस अभिक्रिया साम्य के लिए K_c के व्यंजक में V पद नहीं है। इसलिए स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर साम्य अप्रभावित रहेगा।

(ii) स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस मिलाने पर अभिकारक व उत्पादों की मोलर सान्द्रताओं पर कोई प्रभाव न पड़ने से इनके आंशिक दाब अप्रभावित रहते हैं अतः साम्यावस्था पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।

4. ताप का प्रभाव – $H_2 + I_2 \xrightleftharpoons{T} 2 HI + x KJ$ अभिक्रिया एक ऊष्माक्षेपी उत्क्रमणीय अभिक्रिया है। इसमें प्रतीप अभिक्रिया ऊष्माशोषी अभिक्रिया है, ताप में वृद्धि करने पर ($T_1 + 100^\circ C$) = T_2 प्रतीप अभिक्रिया के वेग नियतांक (K_p) का मान बढ़ जाने से K_c का मान घट जाता है जिसके परिणामस्वरूप साम्यावस्था दायरीं ओर (प्रतीप दिशा में) विस्थापित हो जाती है और HI के संश्लेषण की दर घट जाती है।



5. उत्प्रेरक का प्रभाव – उत्प्रेरक की उपरिथिति अग्र व प्रतीप दोनों अभिक्रियाओं के वेग नियतांक (k_f व k_b) के मानों को समान रूप से परिवर्तित करता है इसलिए दोनों विशेषी अभिक्रियाओं के वेगों (r_f व r_b) को भी समान रूप से प्रभावित करता है फलतः साम्यावस्था व साम्य स्थिरांक दोनों में कोई परिवर्तन नहीं होता।

हाइड्रोजन आयोडाइड का वियोजन (Dissociation of Hydrogen Iodide) – हाइड्रोजन आयोडाइड वियोजित होकर H_2 और I_2 देती है।

$2 HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$
माना कि प्रारम्भ में V लीटर आयतन वाले पात्र में HI के मोलों की संख्या a है। HI के $2x$ मोलों के वियोजित होने पर x mol H_2 और x mol I_2 के बनेंगे।

प्रारम्भ में mol	a	H_2	I_2
साम्य में mol	$a - 2x$	x	x
साम्यावस्था में सक्रिय द्रव्यमान	$\frac{(a-2x)}{V}$	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$

86 (मोल प्रति लीटर में)

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से –

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\left(\frac{a-2x}{V}\right)^2}$$

$$\text{या } K_c = \frac{x^2}{(a-2x)^2}$$

\therefore इस साम्य के लिए $\Delta n = 0$

$$\therefore K_p = K_c$$

साम्य पर कारकों का प्रभाव –

1. **सान्द्रता का प्रभाव :** साम्य में अभिकारक मिलाने पर साम्य अग्र दिशा में विस्थापित हो जाता है, क्योंकि अभिकारकों की सान्द्रता साम्य सान्द्रता से अधिक हो जाने के फलस्वरूप अग्र अभिक्रिया का वेग प्रतीप अभिक्रिया के वेग से अधिक हो जाता है। नेट अभिक्रिया अग्र दिशा में तब तक चलती रहेगी जब तक की पुनः साम्य स्थापित न हो जाये। अर्थात् HI का वियोजन बढ़ेगा। इसके विपरीत उत्पाद मिलाने पर साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित होगा और HI का वियोजन घटेगा।

2. **दाब का प्रभाव :** $\Delta n = 0$ होने के कारण साम्य दाब के प्रभाव से मुक्त रहता है क्योंकि K_c या K_p के व्यंजक में V या P पद नहीं है।

3. (i) **अक्रिय गैस मिलाने का प्रभाव :** स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर आयतन बढ़ता है। चूंकि इस अभिक्रिया साम्य के लिए K_c के व्यंजक में V पद नहीं है। इसलिए रिश्वर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर साम्य अप्रभावित रहेगा।

(ii) **स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस मिलाने पर अभिकारक व उत्पादों की मोलर सान्द्रताओं पर कोई प्रभाव न पड़ने से इनके आशिक दाब अप्रभावित रहते हैं अतः साम्यावस्था पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।**

4. **ताप का प्रभाव :** HI का वियोजन एक ऊषाशोषी अभिक्रिया है। इसमें अग्र अभिक्रिया ऊषाशोषी है। ताप में वृद्धि से अग्र अभिक्रिया के वेग नियतांक (K_p) का मान बढ़ जाने से K_c का मान बढ़ जाता है जिसके परिणामस्वरूप साम्य अवस्था दाँदी ओर (अग्र दिशा) में विस्थापित हो जाती है। और HI के वियोजन की दर बढ़ जाती है।

उदाहरण 4 – एक बन्द किये बल्ब में 444 K पर HI के दो मोल गर्म किये, साम्य पर 20 प्रतिशत वियोजन हुआ। साम्य रिश्वरक की गणना करो।



$$\text{इस साम्य के लिए } - K_c = \frac{x^2}{(a-2x)^2}$$

$$\text{दिया गया है } - a = 2, x = \frac{20}{100} = 0.2$$

$$\begin{aligned} \text{अतः } K_c &= \frac{(0.2)^2}{(2 - 2 \times 0.2)^2} = \frac{0.2 \times 0.2}{1.6 \times 1.6} = \frac{1 \times 1}{8 \times 8} \\ &= \frac{0.04}{1.6} = 0.025 = \frac{1}{64} \end{aligned}$$

$$\therefore K_c = 0.025$$

(b) वे समानी अभिक्रियाएँ जिनके लिए Δn का मान धनात्मक होता है –

फॉर्स्कोरस पेन्टाक्लोरोइड (PCl_5) का वियोजन – जब PCl_5 को बन्द पात्र में गर्म किया जाता है तो इसके वियोजन के कारण निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है।

$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$
माना कि प्रारम्भ में V लीटर आयतन के पात्र में PCl_5 के a मोल लेकर एक नियत ताप पर गर्म किया जाता है। यदि साम्यावस्था तक PCl_5 के x मोल वियोजित होता है तो PCl_3 व Cl_2 के क्रमशः x, x मोल बनेंगे क्योंकि अभिक्रिया समीकरण के अनुसार PCl_5 का 1 मोल वियोजित होकर 1 मोल PCl_3 व 1 मोल Cl_2 का बनाता है। साम्यावस्था पर PCl_5 के मोलों की संख्या a-x होगी। तथा इनके सक्रिय द्रव्यमान निम्नलिखितानुसार होंगे।

PCl_5	\rightleftharpoons	$PCl_3 + Cl_2$
प्रारम्भ में मोल की संख्या	a	0 0
साम्यावस्था पर मोलों की संख्या	a-x	x x
साम्यावस्था में सक्रिय द्रव्यमान	$\frac{a-x}{V}$	$\frac{x}{V} \frac{x}{V}$

[∵ पात्र का आयतन = V L]

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से –

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} \quad \dots (23)$$

सक्रिय द्रव्यमानों के मान रखने पर –

$$\text{या } K_c = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{(a-x)}{V}}$$

$$\text{या } K_c = \frac{x^2}{(a-x)V} \quad \dots (24)$$

इस साम्य के लिए K_p का परिकलन – K_c के व्यंजक में आयतन पद 'V' उपरिथित है। अतः अभिक्रिया दाब के प्रभाव से मुक्त नहीं है। इसके अतिरिक्त अभिक्रिया में $\Delta n = 0$ होने से K_c का व्यंजक K_p को सूत्रित नहीं करता। K_p के व्यंजक को व्युत्पन्न करने के लिए निम्नलिखित साम्य पर विचार करते हैं।



$$\text{प्रारम्भ में मोलों की संख्या} \quad a \quad 0 \quad 0 \\ \text{साम्य पर मोलों की संख्या} \quad a-x \quad x \quad x$$

अतः साम्य मिश्रण में कुल मोलों की संख्या = $a-x+x+x = a+x$
यदि साम्य मिश्रण का कुल दाब = P हो तो साम्य पर PCl_5 , PCl_3 व Cl_2 के आंशिक दाब निम्नानुसार होंगे।

$$P_{PCl_3} = \frac{a-x}{a+x} \times P$$

$$P_{Cl_2} = \frac{x}{a+x} \times P$$

$$\text{तथा } P_{PCl_5} = \frac{x}{a+x} \times P$$

द्रव्य अनुपाती क्रियाओं के नियमानुसार –

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} \times P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} \quad \dots (25)$$

आंशिक दाबों के मान रखने पर –

$$K_p = \frac{\left(\frac{x}{a+x} \times P \right) \times \left(\frac{x}{a+x} \times P \right)}{\left(\frac{a-x}{a+x} \times P \right)} \\ = \frac{x^2 P}{(a-x)(a+x)}$$

$$\text{या } K_p = \frac{x^2 p}{a^2 - x^2} \quad \dots (26)$$

यदि PCl_5 का वियोजन 1 मोल से प्रारम्भ करें तो साम्य पर वियोजित मोलों की संख्या x , वियोजन की मात्रा कहलाती है। इस स्थिति में K_c व K_p के व्यंजकों में $a = 1$ रखने पर

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

$$\text{तथा } K_p = \frac{x^2 p}{1-x^2}$$

साम्य पर कारकों के प्रभाव –

1. सान्द्रता का प्रभाव – (a) साम्य मिश्रण में अभिकारक PCl_5 मिलाने पर साम्य अग्र दिशा में विस्थापित हो जाता है, क्योंकि अभिकारकों की सान्द्रता में वृद्धि होने से अग्र अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है, ($r_f > r_b$) होने के कारण नेट अभिक्रिया अग्र दिशा में चलती रहती है। जब तक कि पुनः साम्य स्थापित न हो जावे। ($r_f = r_b$ होने तक)। अर्थात् PCl_5 का वियोजन बढ़ता है। (b) इसके विपरीत साम्य मिश्रण में उत्पाद PCl_3 या Cl_2 मिलाने पर साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित हो जाता है, क्योंकि उत्पादों की सान्द्रता में वृद्धि होने से प्रतीप अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है ($r_f > r_b$)। इसलिए नेट अभिक्रिया प्रतीप दिशा में चलती रहती है जब तक कि पुनः साम्य स्थापित न हो जावे, ($r_f = r_b$ होने तक)। अर्थात् PCl_5 का वियोजन घटता है।

2. दाब का प्रभाव – PCl_5 के वियोजन साम्य पर दाब के प्रभाव को K_p के व्यंजक से स्पष्ट कर सकते हैं।

$$K_p = \frac{x^2 p}{1-x^2} \quad \text{यदि } x \ll 1 \text{ तो } 1-x^2 \approx 1$$

$$K_p = x^2 P \quad \text{या } x^2 = \frac{K_p}{P} \quad \text{अथवा } x = \sqrt{\frac{K_p}{P}} \\ \text{या } x \propto \frac{1}{\sqrt{P}}$$

अतः वियोजन की मात्रा (x) दाब के वर्गमूल के व्युक्तमानुपाती होती है अर्थात् दाब बढ़ने पर वियोजन की मात्रा (x) कम होगी और अभिक्रिया प्रतीप दिशा में बढ़ेगी तथा दाब कम करने पर वियोजन की मात्रा बढ़ेगी तथा अभिक्रिया अग्र दिशा में होगी।

3. अक्रिय गैस मिलाने – (a) स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर आयतन में वृद्धि होती है।

$K_C = \frac{x^2}{(a-x)V}$ के अनुसार V का मान बढ़ने से x मान बढ़ेगा क्योंकि K_c का मान स्थिर ताप पर स्थिर रहता है अतः स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर PCl_5 वियोजन बढ़ेगा। फलस्वरूप साम्य अग्रदिशा में विस्थापित होगा।

(b) स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस मिलाने पर V स्थिर रहने के कारण x का मान अप्रभावित रहेगा। अतः PCl_5 के वियोजन की मात्रा तथा साम्य अप्रभावित रहेगा।

4. ताप का प्रभाव – PCl_5 का वियोजन एक उष्णाशोषी अभिक्रिया है

$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2 - xkJ$
यहां अग्र अभिक्रिया ऊष्णाशोषी होने के कारण ताप में वृद्धि से K_f का मान बढ़ जाने से K_c का मान बढ़ जाता है। जिसके

परिणामस्वरूप साम्य अवस्था दायी दिशा (अग्र दिशा) में विस्थापित हो जाती है और PCl_5 के वियोजन की दर बढ़ जाती है।

उदाहरण 5 – 400 K ताप पर एक तीन लीटर क्षमता वाले पात्र में 3 mol PCl_5 को लेकर गर्म किया गया। साम्यावस्था पर PCl_5 का 40 प्रतिशत वियोजन होता है। साम्य रिथरांक का परिकलन कीजिए।

हल –

	$\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$	
प्रारम्भ में मोल	3	0 0
साम्य पर मोल	$3-3x$	$3x 3x$
साम्य पर सक्रिय द्रव्यमान	$\frac{3-3x}{3}$	$\frac{3x}{3} \frac{3x}{3}$
अथवा	$1-x$	$x x$
प्रश्नानुसार वियोजन की मात्रा $x = \frac{40}{100} = 0.4$		

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{x \times x}{1-x}$$

$$= \frac{0.4 \times 0.4}{0.6} = 0.267$$

वैकल्पिक हल –

$$1. \text{PCl}_5 \text{ के प्रारम्भिक मोल (a)} = 3$$

$$2. \text{PCl}_5 \text{ के वियोजन की मात्रा (α)} = \frac{40}{100} = 0.4$$

$$3. \text{पात्र का आयतन (V)} = 3 \text{ लीटर}$$

$$\text{साम्य रिथरांक का सूत्र } K_c = \frac{x^2}{(a-x)V}$$

यहां x साम्य तक वियोजित mol हैं जो वियोजन की मात्रा α से निम्नलिखित प्रकार सम्बन्धित होता है।

वियोजित मोल $x =$

$$= \text{वियोजन की मात्रा (α)} \times \text{प्रारम्भिक mol (a)}$$

$$\text{अतः } x = 0.4 \times 3 = 1.2$$

मान रखने पर –

$$K_c = \frac{(1.2)^2}{(3-1.2) \times 3} = \frac{1.2 \times 1.2}{1.8 \times 3} = \frac{0.8}{3} = 0.267$$

वाष्प घनत्व के आधार पर वियोजन की मात्रा और वियोजन रिथरांक की गणना (Calculation of Degree of Dissociation and Dissoication constant from Vapour Density) – $\Delta n \neq 0$ वाली समांगी गैसीय अभिक्रियाओं में वियोजन के कारण साम्य पर अणुओं की संख्या में परिवर्तन के

कारण वाष्प घनत्व परिवर्तित हो जाता है। इसलिए इन अभिक्रियाओं के लिए वाष्प घनत्व के आधार पर वियोजन की मात्रा और वियोजन रिथरांक का परिकलन किया जा सकता है। इसके लिए निम्नलिखित अभिक्रिया साम्य पर विचार करते हैं –



प्रारम्भ में मोल 1 0 0

साम्य पर मोल $1-x x x$

माना कि साम्य पर प्रेक्षित घनत्व D_0 है तथा वियोजन की मात्रा x है। वियोजन से पूर्व सैद्धान्तिक वाष्प घनत्व D_t है।

वियोजन से पूर्व कुल मोलों की संख्या $= 1 + 0 + 0 = 1$

साम्य पर कुल मोलों की संख्या =

$$= 1 - x + x + x = 1 + x$$

गैस के वियोजित होने पर इसका आयतन कुल मोलों की संख्या में युद्धि के अनुपात में बढ़ेगा। यदि कुल भार समान रहे तो घनत्व उसी अनुपात में कम होगा, जिसमें आयतन बढ़ेगा।

माना कि प्रयोग के ताप व दाब पर 1 mol गैस का आयतन V लीटर है।

अतः वियोजन के बाद आयतन $= V(1+x)$

चूंकि घनत्व आयतन के व्युत्क्रमानुपाती होता है,

$$\therefore D_t \propto \frac{1}{V} \quad \text{तथा} \quad D_0 \propto \frac{1}{(1+x)V}$$

$$\text{अतः } \frac{D_t}{D_0} = \frac{\frac{1}{V}}{\frac{1}{(1+x)V}} = (1+x)$$

$$\text{या } x = \frac{D_t - D_0}{D_0}$$

$$\text{या } x = \frac{D_t - D_0}{D_0}$$

उपरोक्त व्यंजक तब प्राप्त होता है जब क्रियाकारक का एक मोल दो मोलों में विभक्त होता है। यदि क्रियाकारक का एक मोल वियोजन पर n मोलों में विभक्त हो तो वियोजन की मात्रा होगी –

$$x = \frac{D_t - D_0}{D_0(n-1)}$$

गैसीय अभिकारक (जैसे PCl_5) के लिये सैद्धान्तिक वाष्प घनत्व और मोलर द्रव्यमान में निम्नलिखित संबंध होता है –

$$\text{वाष्प घनत्व (सैद्धान्तिक)} = \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{2}$$

वियोजन की मात्रा x को मोलर द्रव्यमान की सहायता से भी ज्ञात कर सकते हैं।

$$x = \frac{M_1 - M_0}{M_0}$$

यहां M_1 = वियोजन से पूर्व पदार्थ का मोलर द्रव्यमान
 M_0 = वियोजन के पश्चात पदार्थ का मोलर द्रव्यमान
उपरोक्त समीकरणों की सहायता से वियोजन की मात्रा x की गणना की जा सकती है। वियोजन की मात्रा x ज्ञात होने पर वियोजन रिश्वाक ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण 6 – 200°C पर PCl_5 का वाष्प घनत्व 70 पाया गया। PCl_5 के वियोजन की प्रतिशत मात्रा इसी ताप पर ज्ञात कीजिए। ($P = 31$, $\text{Cl} = 35.5$)

PCl_5 का मोलर द्रव्यमान = $31 + 5 \times 35.5 = 208.5$

$$\text{PCl}_5 \text{ का सैद्धान्तिक वाष्प घनत्व (D_t)} = \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{2}$$

$$= \frac{208.5}{2} = 104.25$$

PCl_5 का साम्य पर प्रेशित वाष्प घनत्व (D_0) = 70
माना PCl_5 के वियोजन की मात्रा x है।

$$\text{हम जानते हैं : } x = \frac{D_1 - D_0}{D_0}$$

$$x = \frac{104.25 - 70}{70} = \frac{34.25}{70} = 0.49$$

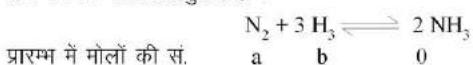
अतः PCl_5 के वियोजन की प्रतिशतता = $0.49 \times 100 = 49\%$

(स) वे समांगी अभिक्रियाएँ जिनमें $\Delta n = -ve$ हो –

अमोनिया (NH_3) का संश्लेषण (Synthesis of Ammonia) – नाइट्रोजन व हाइड्रोजन के संयोग से अमोनिया का संश्लेषण एक गैसीय उल्कमणीय अभिक्रिया है। जिसके लिए ($\Delta n = 2 - 4 = -2$) है। इसका विस्तृत अध्ययन हैबर ने किया। इस साम्य को निम्नलिखित प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं।



माना कि प्रारम्भ में V लीटर आयतन के एक बंद पात्र में 'a' mol N_2 व b mol H_2 अभिक्रिया करायी जाती है। यदि साम्यावस्था तक N_2 के x mol प्रयुक्त हो तो H_2 के $3x$ mol प्रयुक्त होंगे और NH_3 के $2x$ mol प्राप्त होंगे क्योंकि अभिक्रिया समीकरण के अनुसार 1 mol N_2 तीन mol H_2 से संयोग करके NH_3 के 2 mol संश्लेषित करते हैं। अतः साम्यावस्था पर N_2 , H_2 व NH_3 के मोलों की संख्या क्रमशः $a - x$, $b - 3x$ व $2x$ होंगी। साम्यावस्था पर कुल आयतन V लीटर हो तो N_2 , H_2 व NH_3 के सक्रिय द्रव्यमान निम्नलिखितानुसार होंगे –



$$\begin{array}{cccc} \text{साम्यावस्था पर मोलों की सं.} & a-x & b-3x & 2x \\ \text{साम्य पर सक्रिय द्रव्यमान} & \frac{a-x}{V} & \frac{b-3x}{V} & \frac{2x}{V} \end{array}$$

\therefore साम्यावस्था पर मिश्रण का कुल आयतन = V
द्रव्यानुपाती क्रिया के नियमानुसार –

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad \dots (27)$$

सक्रिय द्रव्यमानों के मान रखने पर –

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

$$\text{या } K_c = \frac{4x^2 V^2}{(a-x)(b-3x)^3} \quad \dots (28)$$

यदि $a = 1$ mol, $b = 3$ mol, तो –

$$K_c = \frac{4x^2 V^2}{(1-x)(3-3x)^3} = \frac{4x^2 V^2}{27(1-x)^4} \quad \dots (29)$$

Kp का मान ज्ञात करना – K_p के व्यंजक को व्युत्पन्न करने के लिए NH_3 के संश्लेषण साम्य पर विचार करते हैं –



प्रारम्भ में मोल a b 0

साम्य पर मोल $a-x$ $b-3x$ $2x$

साम्य पर कुल मोल $a-x + b - 3x + 2x = a + b - 2x$

यदि साम्य मिश्रण का कुल दाब = P हो तो N_2 , H_2 व NH_3 के साम्य पर आंशिक दाब निम्नलिखित होंगे –

$$P_{\text{N}_2} = \frac{a-x}{a+b-2x} \cdot P$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{b-3x}{a+b-2x} \cdot P$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{2x}{a+b-2x} \cdot P$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3}$$

$$= \frac{\left(\frac{2x}{a+b-2x} \cdot P\right)^2}{\left(\frac{a-x}{a+b-2x} \cdot P\right) \left(\frac{b-3x}{a+b-2x} \cdot P\right)^3}$$

$$\text{या } K_p = \frac{4x^2(a+b-2x)^2}{(a-x)(b-3x)^3 p^2}$$

यदि $a = 1 \text{ mol}$ व $b = 3 \text{ mol}$ तो

$$K_p = \frac{4x^2 (a+b-2x)^2}{(1-x)(3-3x)^3 \cdot P^2} = \frac{16x^2 (2-x)^2}{27(1-x)^4 P^2} \quad \dots (30)$$

साम्य पर कारकों के प्रभाव –

1. सान्द्रता का प्रभाव – साम्य मिश्रण में अभिकारक (N_2 या H_2) मिलाने पर साम्य अग्र दिशा में (दायी ओर) विस्थापित हो जाता है, क्योंकि अभिकारकों की सान्द्रता में वृद्धि होने से अग्र अभिक्रिया के वेग में वृद्धि हो जाती है ($r_f > r_b$ होने से)। नेट अभिक्रिया अग्र दिशा में तब तक चलती रहती है जब तक कि पुनः साम्य स्थापित न हो जाए। ($r_f = r_b$ होने तक)। अतः अमोनिया के संश्लेषण की दर बढ़ती है।

इसके विपरीत साम्य मिश्रण में उत्पाद अमोनिया मिलाने पर साम्य प्रतीप दिशा में (बायी ओर) विस्थापित हो जाता है क्योंकि उत्पादों की सान्द्रता में वृद्धि होने से प्रतीप अभिक्रिया के वेग में वृद्धि हो जाती है ($r_b > r_f$ होने से)। नेट अभिक्रिया प्रतीप दिशा में तब तक चलती रहती है जब तक कि पुनः साम्य स्थापित न हो जाए। ($r_f = r_b$ होने तक) अतः अमोनिया के संश्लेषण की दर घटती है।

2. दाब का प्रभाव – इस अभिक्रिया साम्य पर दाब के प्रभाव को स्पष्ट करने के लिये K_p के व्यंजक पर विचार करते हैं।

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

यदि $x \ll 1$ तो 1 की तुलना में x को नगण्य मानने पर $1-x \approx 1$

$$\text{अतः } K_p = \frac{64x^2}{27P^2}$$

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

$$\text{या } x^2 \propto P^2 \\ x \propto P$$

अतः स्पष्ट है कि दाब में वृद्धि से x में वृद्धि होती है। अर्थात् अभिक्रिया अग्र दिशा में होती है और अमोनिया अधिक मात्रा में बनती है।

3. अक्रिय गैस मिलाने – (a) स्थिर आयतन पर साम्य मिश्रण में अक्रिय गैस मिलाने पर क्रियाकारी पदार्थों के मोलर सान्द्रण में कोई परिवर्तन नहीं होता। अतः साम्यावस्था पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।

(b) स्थिर दाब पर साम्य मिश्रण में अक्रिय गैस मिलाने से आयतन बढ़ता है। इसके प्रभाव को स्पष्ट करने के लिए K_c के व्यंजक पर विचार करते हैं –

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

यदि $x \ll 1$ तो $1-x \approx 1$

$$\text{अतः } K_c = \frac{4x^2 V^2}{27}$$

$$\text{या } x^2 = \frac{27}{4} \frac{K_c}{V^2}$$

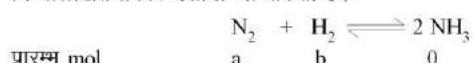
$$\text{या } x \propto \frac{1}{V}$$

अतः स्पष्ट है कि V का मान बढ़ने से x मान घटता है। अर्थात् NH_3 के संश्लेषण की दर घटेगी। साम्यावस्था प्रतीप दिशा में विस्थापित हो जायेगी।

4. ताप का प्रभाव – अमोनिया का संश्लेषण एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है। अतः ताप में वृद्धि से K_c का मान घट जाता है। जिससे साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित हो जाता है अर्थात् अमोनिया की सान्द्रता घटती है व नाइट्रोजन व हाइड्रोजन की सान्द्रता बढ़ती है तथा ताप घटाने पर K_c का मान बढ़ जाता है। जिससे साम्य अग्र दिशा में विस्थापित हो जाता है। अर्थात् अमोनिया की सान्द्रता बढ़ती है व नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन की सान्द्रता घटती है।

उदाहरण संख्या 7 – एक बन्द पात्र में 56 g N_2 व 8 g H_2 को लेकर गर्म किया गया। साम्य तक 34 g अमोनिया बनती है। तो साम्य पर N_2, H_2 व NH_3 के कितने-कितने mol होंगे? ($H=1, N=14$)

हल – N_2 व H_2 से NH_3 के बनने की अभिक्रिया साम्य को निम्नलिखित प्रकार दर्शाया जा सकता है।



$$N_2 \text{ का मोलर द्रव्यमान} = 2 \times 14 = 28,$$

$$H_2 \text{ का मोलर द्रव्यमान} = 2 \times 1 = 2,$$

$$\text{तथा } NH_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान} = 2 \times 14 + 3 \times 1 = 17$$

$$N_2 \text{ के प्रारम्भिक mol } a = \frac{56}{28} = 2.$$

$$H_2 \text{ के प्रारम्भिक mol } b = \frac{8}{2} = 4$$

$$\text{साम्य पर } NH_3 \text{ के mol } 2x = \frac{34}{17} = 2$$

$$\text{अतः } x = \frac{2}{2} = 1$$

साम्य पर –

N_2 के mol	$a - x = 2 - 1 = 1$ mol
H_2 के mol	$b - x = 4 - 1 = 3$ mol
NH_3 के mol	$2x = 2 \times 1 = 2$ mol होंगे।

उदाहरण 8 –

गैस अभिक्रिया $3 H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ में H_2 तथा N_2 के आंशिक दाब क्रमशः 0.4 एवं 0.8 वायुमण्डल (atm) हैं। सम्पूर्ण प्रणाली का कुल दाब 2.8 atm है। यदि सभी सान्दर्तायें atm में दिये गये हों तो K_p का मान क्या होगा?

हल –

$$H_2 \text{ का आंशिक दाब } (p_{H_2}) = 0.4 \text{ atm}$$

$$N_2 \text{ का आंशिक दाब } (p_{N_2}) = 0.8 \text{ atm}$$

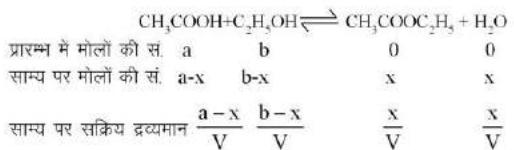
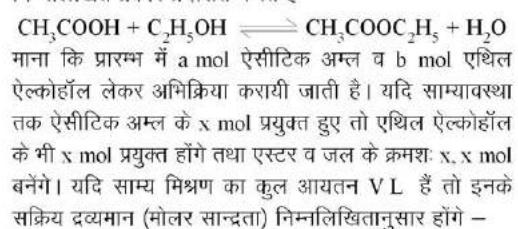
डाल्टन के आंशिक दाब के नियम अनुसार –

$$NH_3 \text{ का आंशिक दाब } (p_{NH_3}) = 2.8 - 0.4 - 0.8 = 1.6 \text{ atm}$$

$$\begin{aligned} \therefore K_p &= \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{H_2}) \times (p_{N_2})} \\ &= \frac{1.6 \times 1.6}{0.4 \times 0.4 \times 0.4 \times 0.8} \text{ atm}^{-2} \\ &= 50 \text{ atm}^{-2} \end{aligned}$$

(5) समांगी द्रव निकायों में साम्य ($\Delta n = 0$) –

एस्टर का निर्माण (Esterification) – ऐसीटिक अम्ल व एथिल ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया से एस्टर (एथिल ऐसीटेट) व जल के निर्माण का साम्य एक समांगी द्रव साम्य है जिसे निम्नलिखित प्रकार प्रदर्शित करते हैं –



(मोलर सान्दर्ता)

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार –

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} \dots (31)$$

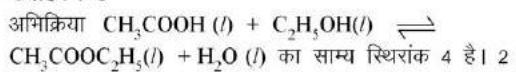
$$\text{या } K_c = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\left(\frac{a-x}{V}\right) \times \left(\frac{b-x}{V}\right)} \dots (32)$$

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

$$\text{यदि } a = b = 1 \text{ mol तो } K_c = \frac{x^2}{(1-x)^2} \dots (33)$$

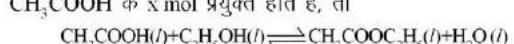
उपरोक्त समीकरण (32) व (33) से स्पष्ट होता है कि इस साम्य में V का कोई प्रभाव नहीं होता है। इस कारण दाब-परिवर्तन का इस पर कोई प्रभाव नहीं होता है।

उदाहरण 9 –



प्रारम्भ में 1 mol 2 mol 0 0
साम्यावस्था में $(1-x) \text{ mol}$ $(2-x) \text{ mol}$ $x \text{ mol}$ $x \text{ mol}$

माना कि कुल आयतन $V L$ है, तो



प्रारम्भ में 1 mol 2 mol 0 0
साम्यावस्था में $(1-x) \text{ mol}$ $(2-x) \text{ mol}$ $x \text{ mol}$ $x \text{ mol}$

माना कि कुल आयतन $V L$ है, तो

$$\text{साम्यावस्था में, } [CH_3COOH] = \frac{1-x}{V} \text{ mol/L}$$

$$[C_2H_5OH] = \frac{2-x}{V} \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COOC_2H_5] = \frac{x}{V} \text{ mol/L}$$

$$[H_2O] = \frac{x}{V} \text{ mol/L}$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार –

$$\text{साम्य रिथरांक } (K_c) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

$$4 = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V} \times \frac{2-x}{V}} \quad \text{या } 4 = \frac{x^2}{(1-x)(2-x)}$$

हल करने पर, $x = 0.845$ मोल

अतः साम्यावस्था में एथिल ऐसीटेट के मोलों की संख्या = 0.845

5.1.7 ला-शातेलिए का सिद्धान्त (Le Chatellier's Principle) –

सभी प्रकार के साम्यों पर (भौतिक एवं रासायनिक) कारकों जैसे ताप, दाब, सान्द्रता के परिवर्तन के प्रभाव का गुणात्मक अध्ययन करने के लिए सन् 1884 में फ्रांसीसी वैज्ञानिक ला-शातेलिए ने एक सामान्य नियम दिया जो ला-शातेलिए का नियम कहलाता है। इस नियम के अनुसार –

“साम्यावस्था पर किसी निकाय के ताप, दाब या सान्द्रता में परिवर्तन करने पर साम्य उस दिशा में स्वतः विस्थापित हो जाता है, जिस दिशा में उस पर किये गये परिवर्तन का प्रभाव नष्ट हो जाये।” यह नियम सार्वत्रिक (Universal) सत्य है। इस नियम के अनुसार –

1. ताप बढ़ाने से निकाय का साम्य उस दिशा में विस्थापित होता है, जिस दिशा में ऊष्मा का शोषण होता है।
2. दाब बढ़ाने से निकाय का साम्य उस दिशा में विस्थापित हो जाता है, जिसमें पदार्थों के आयतन में कमी होती है अथवा गैसीय रासायनिक अभिक्रिया में जिस दिशा में गैसीय अणुओं की संख्या में कमी होती है।
3. कोई अवयव (पदार्थ) बाहर से मिलाने पर निकाय का साम्य उस दिशा में विस्थापित होगा, जिसमें उस अवयव की सान्द्रता में कमी होती है।
4. निकाय से साम्य पर कोई पदार्थ बाहर निकालने पर निकाय का साम्य उस दिशा में विस्थापित होता है। जिस दिशा में अवयव पदार्थ की सान्द्रता में वृद्धि होती है।

भौतिक एवं रासायनिक निकायों में अनुप्रयोग (Applications in Physical and Chemical Systems) – भौतिक साम्यों पर ला-शातेलिए नियम के अनुप्रयोग (Applications of Le-chaterlier's Principle to Physical Equilibria) –

1. ठोसों के गलनांक पर दाब का प्रभाव – सामान्य ठोसों के पिघलने पर आयतन में वृद्धि होती है। जैसे गंधक के पिघलने पर तिम्नलिखित साम्यावस्था स्थापित होती है –



(कम आयतन) (अधिक आयतन)

यहां गंधक के पिघलने पर आयतन में वृद्धि होती है। अतः ला-शातेलिए के नियमानुसार दाब बढ़ाने पर साम्यावस्था दाब के वृद्धि के प्रभाव को नष्ट करने के लिए कम आयतन की दिशा में (बायीं ओर) विस्थापित होगी। अतः गन्धक के पिघलने के लिए अधिक ऊर्जा देनी पड़ेगी। इसलिए दाब बढ़ाने पर सल्फर के गलनांक में वृद्धि होती है।

फलतः दाब बढ़ाने पर ठोस पदार्थों के गलनांक में वृद्धि होती है।

नोट : बर्फ के पिघलने पर आयतन घटता है।



(आयतन कम) (आयतन अधिक)

यहां दाब बढ़ाने पर साम्यावस्था आयतन में कमी की ओर विस्थापित होगी अर्थात् बर्फ का पिघलना बढ़ जावेगा। अतः स्पष्ट है कि दाब बढ़ाने पर बर्फ का गलनांक घट जाता है।

2. द्रवों के क्वथनांक पर दाब का प्रभाव – किसी द्रव के क्वथनांक पर उसकी द्रव व वाष्प अवरस्था के मध्य निम्नलिखित साम्य होता है।



दाब बढ़ाने पर साम्यावस्था कम आयतन की ओर (बायीं ओर) विस्थापित होगी जिससे द्रव के वाष्पन की दर घट जावेगी। वाष्पन की दर को बढ़ाकर यथावत रखने के लिए ऊर्जा देनी पड़ेगी।

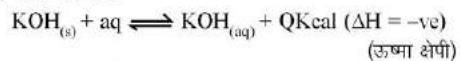
अतः दाब में वृद्धि से द्रव पदार्थों के क्वथनांक में वृद्धि होती है।

प्रेशर कुकर इसी सिद्धान्त पर कार्य करता है। प्रेशर कुकर में दाल या सब्जी पकाने पर दाब में वृद्धि के कारण जल का क्वथनांक बढ़ जाता है अर्थात् जल का ताप बढ़ जाता है, जिससे दाल या सब्जी को पकाने के लिए अधिक ताप मिलने से जल्दी से पक जाती है।

3. ठोसों की विलेयता पर ताप का प्रभाव – वे ठोस पदार्थ जिनके जल में घुलने पर ऊष्मा का अवशोषण होता है (उष्माशोषी) ला-शातेलिए के सिद्धान्त के अनुसार ताप बढ़ाने पर विलेयता बढ़ जायेगी। जैसे –



वे ठोस पदार्थ जो जल में घुलने पर ऊष्मा उत्सर्जित करते हैं। ला-शातेलिए के सिद्धान्त के अनुसार ताप घटाने पर विलेयता बढ़ जायेगी। जैसे –



(ऊष्मा क्षेपी)

4. गैसों की विलेयता पर दाब का प्रभाव – गैसों के द्रव

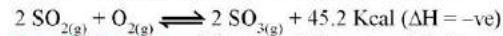
में घुलने पर निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है –
(अधिक दाब) गैस + द्रव (अधिक आयतन) \rightleftharpoons

विलयन (कम दाब) (कम आयतन)
ला–शातेलिए के नियमानुसार दाब बढ़ाने पर साम्यावस्था दायरी ओर (कम दाब की ओर) विस्थापित होगी।

अतः दाब बढ़ाने पर गैसों की द्रव में विलेयता बढ़ती है।

रासायनिक साम्यों पर ला–शातेलिए के नियम के अनुप्रयोग (Applications of Le-chatelier's Principle to Chemical Equilibria) –

(अ) सल्फर ड्राइऑक्साइड का निर्माण (H_2SO_4 के निर्माण की सम्पर्क विधि) – सल्फर ड्राइऑक्साइड और ऑक्सीजन के संयोग से सल्फर ड्राइऑक्साइड का निर्माण होता है।



(i) ताप का प्रभाव – चूंकि यह अभिक्रिया ऊषाक्षेपी है, अतः ताप बढ़ाने से अभिक्रिया प्रतीप दिशा में होगी। इससे SO_3 का अपघटन होकर पुनः SO_2 व O_2 बनेगी जिससे ऊषा का शोषण होगा। इस प्रकार बढ़े हुए ताप का प्रभाव नष्ट हो जायेगा। अतः ताप कम करने पर अभिक्रिया अग्र दिशा में होगी। और SO_3 का निर्माण अधिक होगा।

(ii) दाब का प्रभाव – चूंकि रासायनिक परिवर्तन के फलस्वरूप SO_3 के बनने में आयतन में कमी होती है, इसलिए दाब में वृद्धि से अभिक्रिया अग्र दिशा में होगी, जिससे अधिक SO_3 बनेगी और दाब में परिवर्तन का प्रभाव निरस्त हो जायेगा।

(iii) सान्द्रता का प्रभाव – यदि अभिकारक पदार्थों अर्थात् SO_2 व O_2 की सान्द्रता में वृद्धि की जाये तब अभिक्रिया अग्र दिशा में होगी जिससे कि अधिक मात्रा में SO_3 बनेगी। यदि अभिकारक पदार्थों की सान्द्रता में वृद्धि होगी तो अधिक उत्पाद बनेंगे।

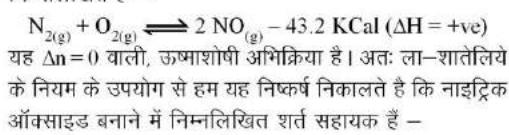
उपरोक्त तथ्यों से हम निष्कर्ष निकालते हैं कि सम्पर्क विधि द्वारा H_2SO_4 के निर्माण में SO_3 बनाने के लिए निम्नलिखित शर्तें सहायक हैं –

(अ) निम्न ताप

(ब) उच्च दाब

(स) सल्फर ड्राइऑक्साइड और ऑक्सीजन की अधिक मात्रा

(ब) नाइट्रिक ऑक्साइड का संश्लेषण (HNO_3 की बर्कलैंड और आइड विधि) – N_2 व O_2 से NO के संश्लेषण का साम्य निम्नलिखित है –

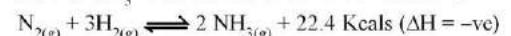


(1) अभिकारक N_2 व O_2 की उच्च सान्द्रता

(2) उच्च ताप

(3) दाब परिवर्तन का कोई प्रभाव नहीं

(स) अमोनिया का संश्लेषण (हैर विधि) – N_2 व H_2 के संयोग से NH_3 के निर्माण की अभिक्रिया निम्नलिखित है –



यह अभिक्रिया ऊषाक्षेपी है तथा इसमें अणुओं की संख्या में कमी होती है ($\Delta n = -ve$) अर्थात् अभिक्रिया के फलस्वरूप उत्पाद बनने पर आयतन में कमी होती है। अतः ला शातेलिए के नियमानुसार अमोनिया की उच्च लक्ष्य के लिए (साम्य विस्थापन की दिशा दायरी और रखने के लिए) अनुकूल परिस्थितियां (आवश्यक शर्तें) निम्नलिखित हैं –

(1) अभिक्रियाकारक N_2 व H_2 की उच्च सान्द्रता

(2) निम्नलिखित ताप

(3) उच्च दाब

उपरोक्त विवरण से स्पष्ट है कि ला–शातेलिए सिद्धान्त विभिन्न प्रकार के रासायनिक साम्यों के लिए समान निष्कर्ष देता है।

5.2 विलयन (Solution)

5.2.1 विलयन (Solution) – दो या दो से अधिक अवयवों (पदार्थों) का समांगी मिश्रण (Homogeneous mixture) विलयन कहलाता है। समांगी मिश्रण से तात्पर्य इसके प्रत्येक भाग का संघटन व गुण समान होना है। दो पदार्थों से बने विलयन को द्विअंगी विलयन (Binary Solution) तथा तीन पदार्थों से बने विलयन को त्रिअंगी (Tertiary Solution) कहते हैं। सामान्य द्विअंगी विलयन का वह अवयव जो अधिक मात्रा में होता है विलायक (Solvent) कहलाता है। यह विलयन की भौतिक अवस्था को निर्धारित करता है, जिसमें विलयन होता है। विलयन का वह अवयव जो कम मात्रा में होता है विलेय (Solute) कहलाता है।

विलयन के गुण – प्रमुख गुण निम्नलिखित हैं –

1. विलयन में एक ही प्रावस्था होती है।

2. विलयन के घटकों को भौतिक विधियों द्वारा आसानी से पृथक नहीं कर सकते।

3. विलयन के गुण उसके अवयवों के गुण होते हैं।

4. विलयन के गुण जैसे घनत्व, क्षणनांक, हिमांक आदि विलयन के संघटन में परिवर्तन करने पर परिवर्तित हो जाते हैं।

विलयन के प्रकार (Types of Solution) – विलयनों को मुख्य रूप से दो आधारों पर वर्गीकृत कर सकते हैं –

1. विलेय की मात्रा के आधार पर

2. विलायक की भौतिक अवस्था के आधार पर

1. विलेय की मात्रा के आधार पर – इस आधार पर विलयन

निम्नलिखित प्रकार के होते हैं –

(a) **तनु विलयन (Dilute Solution)** : वह विलयन जिसमें विलायक की अपेक्षा विलेय की मात्रा बहुत कम होती है, तनु विलयन कहलाता है।

(b) **सान्द्र विलयन (Concentrated Solution)** : वह विलयन जिसमें विलेय की अधिक मात्रा विलायक में घुली हुई हो, सान्द्र विलयन कहलाता है।

(c) **संतृप्त विलयन (Saturated Solution)** : वह विलयन जिसमें विलायक की निश्चित मात्रा में निश्चित ताप पर विलेय की अधिकतम मात्रा घुली हुई हो, संतृप्त विलयन कहलाता है।

(d) **असंतृप्त विलयन (Unsaturated Solution)** : वह विलयन जिसमें निश्चित ताप पर विलयन की संतृप्त अवस्था के लिए आवश्यक मात्रा से कम मात्रा में विलेय उपस्थित हो, असंतृप्त विलयन कहलाता है।

(e) **अतिसंतृप्त विलयन (Super Saturated Solution)**: वह विलयन जिसमें निश्चित ताप पर विलयन की संतृप्त अवस्था के लिए आवश्यक मात्रा से अधिक मात्रा में विलेय उपस्थित हो, अतिसंतृप्त विलयन कहलाता है।

2. विलायक की भौतिक अवस्था के आधार पर – विलायक की भौतिक अवस्था के आधार पर विलयन तीन प्रकार के होते हैं और प्रत्येक विलयन में विलेय की भौतिक अवस्था के आधार पर पुनः तीन-तीन प्रकार के होते हैं।

विलयन (Solution)



उपर्युक्त आधार पर कुल 9 प्रकार के विलयन प्राप्त किये जा सकते हैं –

1. गैस का गैस में विलयन : विलेय-गैस व विलायक गैस।
उदाहरण: O_2 व H_2 का मिश्रण।

2. द्रव का गैस में विलयन : विलेय-द्रव व विलायक गैस।
उदाहरण: वायु में जल वाष्प, क्लोरोफॉर्म का N_2 गैस में मिश्रण।

3. ठोस का गैस में विलयन : विलेय ठोस व विलायक-गैस।
उदाहरण: कपूर का N_2 गैस में विलयन।

4. गैस का द्रव में विलयन : विलेय गैस व विलायक द्रव।
उदाहरण: जल सोडा वाटर, जल में घुली $O_{2(g)}$ ।
5. द्रव का द्रव में विलयन : विलेय व विलायक द्रवों द्रव।
उदाहरण: जल में एथेनॉल।
6. ठोस का द्रव में विलयन : विलेय-ठोस व विलायक द्रव।
उदाहरण: ग्लूकोस का जल में विलयन, नमक का जल में विलयन।
7. गैस का ठोस में विलयन : विलेय-गैस व विलायक द्रव।
उदाहरण: H_2 गैस का पैलेडियम (Pd) में विलयन।
8. द्रव का ठोस में विलयन : विलेय-द्रव व विलायक-ठोस।
उदाहरण – (Hg) पारे का सोडियम (Na) के साथ अमलगम।
9. ठोस का ठोस में विलयन : विलेय व विलायक दोनों ही ठोस। उदाहरण – मिश्र धातु (पीतल (brass)) इसमें Zn (20%) + Cu (80%) होता है।

5.2.2 मानक विलयन (Standard Solution) – वह विलयन जिसकी सान्द्रता ज्ञात होती है, मानक विलयन कहलाता है। मानक विलयन बनाने के आधार पर यौगिक दो प्रकार के होते हैं –

1. प्राथमिक मानक – ये यौगिक शुद्ध अवस्था में प्राप्त होते हैं। इनके विलयन की सान्द्रता अधिक समय तक रखने पर भी अपरिवर्तित रहती है। उदाहरण – फेरस अमोनियम सल्फेट (मारलवण), $K_2Cr_2O_7$

द्वितीयक मानक – जो यौगिक शुद्ध अवस्था में प्राप्त नहीं होते या वायुमण्डल में रखने पर अशुद्ध हो जाते हैं। अतः इन विलयनों को बनाने के लिये वांछित सान्द्रता से अधिक सान्द्रता का विलयन बनाकर प्राथमिक मानक की सहायता से माननीकरण किया जाता है। उदाहरण – $KMnO_4$, फेरस सल्फेट आदि।

5.2.3 नार्मल विलयन (Normal Solution) – नार्मल विलयन को स्पष्ट रूप से समझने के लिए हमें विलयन की सान्द्रता की नार्मलता के रूप में जानकारी होनी चाहिए।

नार्मलता (Normality) – एक लीटर विलयन में घुली हुई विलेय पदार्थ के ग्राम तुल्यांक (gram equivalent) की संख्या विलयन की नार्मलता कहलाती है इसे "N" से दर्शाते हैं।

$$\text{विलेय पदार्थ के ग्राम तुल्यांकों की संख्या} \\ \text{नार्मलता (N)} = \frac{\text{विलयन का आयतन (लीटर में)}}{\text{विलयन का आयतन (लीटर में)}} \quad \dots(34)$$

$$\text{विलेय के ग्राम तुल्यांकों की संख्या} \\ \text{नार्मलता (N)} = \frac{\text{तुल्यांकी भार}}{\text{विलेय का द्रव्यमान (g में)}} \quad \dots(34)$$

$$\text{नॉर्मलता (N)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलेय पदार्थ का तुल्यांकी भार} \times \text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

$$N = \frac{w}{E \times V \text{ (L में)}}$$

या $N = \frac{w}{E \times V \text{ (mL में)}} \times 1000 \quad \dots (35)$

यहाँ $w \rightarrow$ विलेय का द्रव्यमान (g में)
 $E \rightarrow$ विलेय का तुल्यांकी भार
 $V \rightarrow$ विलयन का आयतन

अथवा

$$\text{नॉर्मलता (N)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ की मात्रा (g/L में)}}{\text{पदार्थ का तुल्यांकी भार}} \quad \dots (36)$$

यहाँ से विलेय पदार्थ की मात्रा (g/L में) = नॉर्मलता (N) \times तुल्यांकी भार (E)

नॉर्मलता (N) के सूत्र (1) –

$$N = \frac{\text{विलेय पदार्थ के ग्राम तुल्यांकों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

यदि पदार्थ के ग्राम तुल्यांकों की संख्या = 1 हो, विलयन का आयतन = 1 L हो तो नॉर्मलता (N) = 1 होगी, ऐसे विलयन को नॉर्मल विलयन कहेंगे। नार्मल विलयन को निम्नलिखित प्रकार से परिभाषित कर सकते हैं।

अतः ऐसा विलयन जिसके एक लीटर आयतन में विलेय पदार्थ का एक ग्राम तुल्यांक (gram equivalent) घुला हुआ हो नार्मल (Normal) विलयन कहलाता है। इसकी नॉर्मलता (N) = 1 होती है। इसे N से दर्शाते हैं।

इसी प्रकार जिन विलयनों की नॉर्मलता $\frac{1}{2}, \frac{1}{10}, \frac{1}{100}$ हो तो इन्हें क्रमशः सेमी नॉर्मल (Seminormal), डेसीनार्मल (Decinormal), सेन्टीनॉर्मल (Centinormal) विलयन कहते हैं। इहें क्रमशः $\frac{N}{2}, \frac{N}{10}, \frac{N}{100}$ से प्रदर्शित करते हैं।

नोट :

- नॉर्मलता ताप से प्रभावित होती है, अर्थात् ताप बढ़ाने पर घटती है।
- यदि विलयन के आयतन के स्थान पर उसका घनत्व d और

द्रव्यमान दिया गया हो, तब विलयन का आयतन =

$$= V = \frac{w_B}{d} \quad \therefore N = \frac{w_A \times 1000}{E_A \times V}$$

$$N \text{ (नॉर्मलता)} = \frac{w_A \times d}{E_A \times w_B} \times 1000$$

$w_A \rightarrow$ विलेय पदार्थ का द्रव्यमान ग्राम में

$w_B \rightarrow$ विलयन का द्रव्यमान ग्राम में

$E_A \rightarrow$ विलेय पदार्थ का तुल्यांकी भार

d → विलयन का घनत्व

3. मिन्न-मिन्न सान्द्रताओं के विलयनों को मिलाने पर बने विलयन की नॉर्मलता – जब N_1 नॉर्मलता के विलयन का V_1 आयतन, N_2 नॉर्मलता के विलयन के V_2 आयतन में मिलाया जाता है तब परिणामी विलयन (आयतन = $V_1 + V_2$) की नॉर्मलता N_3 निम्नांकित समीकरण द्वारा व्यक्त की जाती है –

$$N_1 V_1 + N_2 V_2 = N_3 (V_1 + V_2)$$

4. पदार्थों के तुल्यांकी भार –

अम्ल का तुल्यांकी भार = अम्ल का मोलर द्रव्यमान

अम्ल की क्षारकता (अम्ल के एक अणु में विस्थापनीय H^+ आयनों की संख्या)

क्षारक का तुल्यांकी भार = क्षारक का मोलर द्रव्यमान

क्षारक की अम्लीयता (क्षारक के एक अणु में विस्थापनीय OH^- आयनों की संख्या)

लवण का मोलर द्रव्यमान

लवण का तुल्यांकी भार = धनायन पर कुल धनायेश

उदाहरण 1 – ऑक्सेलिक अम्ल का 0.1 N का 250 mL विलयन बनाने के लिए अम्ल के कितने g को घोलना पड़ेगा? हल – दिया गया है :

(1) ऑक्सेलिक अम्ल की नॉर्मलता = 0.1 N

(2) विलयन का आयतन = 250 mL

पूछा गया है :

ऑक्सेलिक अम्ल का द्रव्यमान = ?

प्रयुक्त सूत्र–नॉर्मलता = N =

$$\frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलेय तुल्यांकी भार} \times \text{विलयन का आयतन (मिली.)}} \times 1000$$

$$\text{ऑक्सेलिक अम्ल का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{\text{क्षारकता}}$$

$$= \frac{126}{2} = 63$$

सूत्र में मान रखने पर –

$$0.1 = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{63 \times 250} \times 1000$$

अतः विलेय का द्रव्यमान =

$$\begin{aligned} &= \frac{0.1 \times 63 \times 250}{1000} \\ &= 1.575 \text{ g} \end{aligned}$$

5.2.4 मोलर विलयन (Molar Solution) – मोलर विलयन को स्पष्ट रूप से समझने के लिए हमें विलयन की सान्द्रता की मोलरता के रूप में जानकारी होनी चाहिए।

मोलरता (Molarity) – एक लीटर विलयन में घुले हुए विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या को विलयन की मोलरता कहते हैं। इसे M से दर्शाते हैं।

$$\text{मोलरता (M)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन L में}} \quad \dots (37)$$

$$\text{मोलों की संख्या} = \frac{\text{विलेय पदार्थ का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}}$$

$$\text{अतः मोलरता} = \frac{\text{विलेय पदार्थ का द्रव्यमान (ग्रामों में)}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान} \times \text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

$$= \frac{\text{विलेय पदार्थ का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान} \times \text{विलयन का आयतन (mL में)}} \times 1000$$

$$\text{अतः } M = \frac{W}{M_w \times V} \times 1000 \quad \dots (38)$$

W - विलेय का द्रव्यमान (g में)

M_w - विलेय का मोलर द्रव्यमान

V - विलयन का आयतन (mL में)

$$\text{मोलरता (M)} = \frac{\text{एक L विलयन में विलेय पदार्थ का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}}$$

$$\text{या मोलरता (M)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ की मात्रा (g/L में)}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}}$$

अतः पदार्थ की मात्रा (g/L में) =

$$= \text{मोलरता (M)} \times \text{मोलर द्रव्यमान (Mw)}$$

मोलरता के सूत्र (1) से –

यदि विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या = 1, विलयन का आयतन = 1 L हो तो मोलरता (M) = 1 होगी। ऐसे विलयन को मोलर विलयन को निम्नलिखित प्रकार परिभाषित कर सकते हैं।

वह विलयन जिसके एक L आयतन में विलेय पदार्थ का एक मोल घुला हुआ हो, मोलर विलयन (Molar Solution) कहलाता है। इसकी मोलरता (M) = 1 होती है। इसे M से प्रदर्शित करते हैं।

इसी प्रकार जिन विलयनों की मोलरता $\frac{1}{2}, \frac{1}{10}$ व $\frac{1}{100}$ हो तो

इन्हें क्रमशः सेमी मोलर (Semimolar), डेसीमोलर (Decimolar), सेन्टी मोलर (Centimolar) विलयन कहते हैं।

इन्हें क्रमशः $\frac{M}{2}, \frac{M}{10}$ व $\frac{M}{100}$ से प्रदर्शित करते हैं।

नोट :

1. मोलरता ताप से प्रभावित होती है, अर्थात् ताप बढ़ने पर घटती है।

2. दो मिन्न-मिन्न सान्द्रताओं के विलयनों को मिलाने पर बने विलयन की मोलरता : जब M₁ मोलरता के विलयन का V₁ आयतन, M₂ मोलरता के विलयन के V₂ आयतन में मिलाया जाता है तब परिणामी विलयन (आयतन V₁ + V₂) की मोलरता M₃ निम्नलिखितांकित समीकरण द्वारा व्यक्त की जाती है –

$$M_1 V_1 + M_2 V_2 = M_3 (V_1 + V_2)$$

उदाहरण 2 – 40 g NaOH विलयन 250 mL विलयन में घुला है विलयन की मोलरता ज्ञात कीजिए। (Na = 23, O = 16, H = 1)

हल – दिया गया है :

(1) NaOH का द्रव्यमान = 4.0 g

(2) विलयन का आयतन = 250 mL

पूछा गया है :

NaOH विलयन की मोलरता = ?

$$\text{सूत्र-मोलरता (M)} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (mL)}} \times 1000$$

NaOH का मोलर द्रव्यमान = 23 + 16 + 1 = 40

$$\text{NaOH के मोलों की संख्या} = \frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{मोलर द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{4}{40} = 0.2 \text{ mol}$$

$$\text{मोलरता} = \frac{0.1}{250} \times 1000 \\ = 0.4 \text{ M}$$

उदाहरण 3 – 35°C पर H_2SO_4 विलयन का घनत्व 1.84 g/L है। यदि इस विलयन का द्रव्यमान प्रतिशत 98 हो तो इसकी मोलरता ज्ञात कीजिए।

हल – विलयन का द्रव्यमान प्रतिशत = 98 प्रतिशत से तात्पर्य 100 ग्राम विलयन में H_2SO_4 का द्रव्यमान = 98 g

अतः विलयन का द्रव्यमान = 100 g

$$\text{विलयन का घनत्व} = 1.84 \text{ g mL}^{-1}$$

$$\text{विलयन का आयतन} = \frac{\text{विलयन का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का घनत्व}} \\ = \frac{100 \text{ g}}{1.84 \text{ g mL}^{-1}} \\ = \frac{100}{1.84} \text{ mL}$$

$\therefore \frac{100}{1.84} \text{ mL विलयन में } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ का द्रव्यमान} = 98 \text{ g}$

$\therefore 1000 \text{ mL विलयन में } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ का द्रव्यमान}$

$$= \frac{98 \times 1.84 \times 1000}{100} \\ = 98 \times 1.84 \times 10 \text{ g}$$

अतः H_2SO_4 विलयन की सान्द्रता = $98 \times 1.84 \times 10 \text{ g/L}$
 $\therefore \text{H}_2\text{SO}_4$ विलयन की मोलरता

$$= \frac{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ विलयन की सान्द्रता g/L}}{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ का मोलर द्रव्यमान}} \\ = \frac{98 \times 1.84 \times 10}{98} = 18.4 \text{ mol/L}$$

अतः H_2SO_4 विलयन की मोलरता = 18.4 M

5.2.6 मोलल विलयन (Molal Solution) – मोलल विलयन को स्पष्ट रूप से समझने के लिए हमें विलयन की सान्द्रता की

मोललता के रूप में जानकारी होनी चाहिए।

मोललता (Molality) – 1 Kg (1000 g) विलायक में घुले हुए विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या विलयन की मोललता कहलाती है। इसे m से दर्शाते हैं।

$$\text{मोललता (m)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या}}{\text{विलायक का भार (kg में)}} \dots (39)$$

$$\therefore \text{मोलों की संख्या} = \frac{\text{विलेय पदार्थ का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}}$$

या मोलरता (m) =

$$\frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g में)} \times 1000}{\text{विलेय पदार्थ का मोलर द्रव्यमान} \times \text{विलायक का द्रव्यमान (g में)}} \dots (40)$$

$$m = \frac{w \times 1000}{M_w \times W}$$

m - मोललता

M_w - मोलर द्रव्यमान

W - विलायक का द्रव्यमान (g में)

मोललता के सूत्र (1) से :

यदि विलेय के मोलों की संख्या = 1 हो तथा विलायक का द्रव्यमान = 1 kg हो तो मोललता (m) = 1 होगी ऐसे विलयन को मोलल विलयन कहेंगे। इसे निम्नलिखित प्रकार परिभाषित कर सकते हैं।

वह विलयन जिसमें विलायक के एक किलोग्राम द्रव्यमान में विलेय पदार्थ का एक मोल घुला हो मोलल (molal) विलयन कहलाता है। इसे m से प्रदर्शित करते हैं। इसकी मोललता (m) = 1 होती है।

इसी प्रकार ऐसे विलयन जिनकी मोललताएँ $\frac{1}{2}, \frac{1}{10}$ व $\frac{1}{100}$ हो तो क्रमशः सेमी मोलल (Semimolal), डेसीमोलल (Decimolal) व सेन्टी मोलल (Centimolal) विलयन कहलाते हैं। इन्हें क्रमशः

$\frac{m}{2}, \frac{m}{10}$ व $\frac{m}{100}$ से प्रदर्शित करते हैं। मोललता ताप पर निर्भर नहीं करती है।

उदाहरण 4 – एक लवण का मोलर द्रव्यमान 60 है, इस लवण के 9.0 g को 250 g जल में घोला गया। विलयन की मोललता की गणना करें।

हल – दिया गया है :

लवण का द्रव्यमान = 9.0 g

लवण का मोलर द्रव्यमान = 60

विलायक का द्रव्यमान = 250 g

पूछा गया है :

मोललता = ?

सूत्र प्रयुक्त करना है :

$$\text{मोललता} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलेय पदार्थ का मोलर द्रव्यमान} \times \text{विलायक का द्रव्यमान (g में)}} \times 1000$$

$$= \frac{9.0}{60 \times 250} \times 1000$$

$$= 0.6 \text{ m}$$

इन्हें भी जानिए – विलयन की सान्द्रता को निम्नलिखित के रूप में भी व्यक्त किया जाता है –

(1) **द्रव्यमान प्रतिशतता (% w/w)** – 100 g विलयन में उपस्थित विलेय की g मात्रा, उसकी द्रव्यमान प्रतिशतता (% w/w) कहलाती है।

$$\text{द्रव्यमान प्रतिशतता} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का द्रव्यमान}} \times 100$$

(2) **आयतन प्रतिशतता (% v/v)** – विलयन के 100 mL में उपस्थित विलेय के मिलीलीटर में आयतन उसकी आयतन प्रतिशतता कहलाती है।

$$\text{आयतन प्रतिशतता} = \frac{\text{विलेय का आयतन (mL में)}}{\text{विलयन का आयतन (mL)}} \times 100$$

(3) **द्रव्यमान आयतन प्रतिशतता (% w/v)** – 100 mL विलयन में विलेय की g में मात्रा, उसकी द्रव्यमान आयतन प्रतिशतता (% w/v) कहलाती है।

द्रव्यमान–आयतन प्रतिशतता (% w/v) =

$$\frac{\text{विलेय की मात्रा (g में)}}{\text{विलयन का आयतन (mL)}} \times 100$$

10% (w/w), 10% (w/v) ग्लूकोस विलयन से तात्पर्य क्या है ?

10% (w/w) ग्लूकोस विलयन से तात्पर्य 100 g विलयन में 10g ग्लूकोस घुला है।

10% (w/v) ग्लूकोस से तात्पर्य 100 mL विलयन में 10 g ग्लूकोस घुला है।

इसी प्रकार 10% (v/v) एथेनॉल का जलीय विलयन से तात्पर्य – 10 mL एथेनॉल को जल में घोलकर विलयन का आयतन 100 मिली. बना लिया गया है।

(4) **पार्ट्स पर मिलियन (ppm में सान्द्रता)** – विलयन के

10 लाख (10⁶) भाग में उपस्थित विलेय के भागों की संख्या ppm कहलाती है।

$$\text{ppm} = \frac{\text{विलेय के भागों की संख्या}}{\text{विलयन के कुल भागों की संख्या}} \times 10^6$$

$$\text{ppm (w/w)} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g)}}{\text{विलयन का द्रव्यमान (g)}} \times 10^6$$

$$\text{ppm (w/v)} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलयन का आयतन (mL में)}} \times 10^6$$

नोट : वायुमण्डल में प्रदूषकों की मात्रा व जल में प्रदूषकों की मात्रा को ppm में व्यक्त किया जाता है।

सान्द्रता के मात्रकों में परस्पर सम्बन्ध –

1. N व M में सम्बन्ध : $N = M \times n$ (गुणांक)

$$n (\text{गुणांक}) = \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{\text{तुल्यांकी भार}}$$

(n गुणांक = अम्ल की क्षारकता, क्षारक की अस्तित्व, ऑक्सीकारक के ऑक्सीकरण अंक में कमी व अपचायक के ऑक्सीकरण अंक में वृद्धि, आयन पर आवेश)

2. % (w/v) = % (w/w) × d

अतः d = विलयन का घनत्व

मात्रा (g/L) = % (w/v) × 10 = %

% (w/w) × 10 × d

$$N = \frac{\% (\text{w/v}) \times 10}{\text{तुल्यांकी भार}} = \frac{\% (\text{w/w}) \times 10 \times d}{\text{तुल्यांकी भार}}$$

$$M = \frac{\% (\text{w/v}) \times 10}{\text{मोलर द्रव्यमान}} = \frac{\% (\text{w/w}) \times 10 \times d}{\text{मोलर द्रव्यमान}}$$

3. % (w/v) = ppm (w/v) × 10⁻⁴

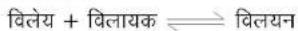
अतः

$$N = \frac{\text{ppm (w/v)} \times 10^{-3}}{\text{तुल्यांकी भार}}, M = \frac{\text{ppm (w/v)} \times 10^{-3}}{\text{मोलर द्रव्यमान}}$$

5.2.7 संतृप्त विलयन व असंतृप्त विलयन (Saturated Solution and Unsaturated Solution) –

संतृप्त व असंतृप्त विलयनों को स्पष्ट करने के लिए ठोस की द्रव विलायक में विलेयता पर विचार करते हैं, किसी ठोस को द्रव विलायक में डालने पर यह घुलने लगता है, इसे विनीनीकरण कहते हैं, साथ ही विलयन से विलेय के कण ठोस विलेय के कणों से संघटित

कर विलयन से ठांस के रूप में पृथक हो जाते हैं। इस प्रक्रिया को क्रिस्टलीकरण कहते हैं। जब दोनों विरोधी प्रक्रियाओं की दर समान हो जाती है तो विलयन में निम्नलिखित गतिक साम्य खापित हो जाता है –



इस स्थिति में दिये गये ताप व दाब पर विलयन में उपस्थित विलेय की सान्द्रता स्थिर हो जाती है इसमें और विलेय नहीं घुलता। जब विलेय गैस हो तब भी यहीं होता है। यहीं विलयन के संतृप्तता की स्थिति कहलाती है तथा ऐसे विलयन को संतृप्त विलयन कहते हैं।

संतृप्त विलयन (Saturated Solution) – यह विलयन जिसमें दिये गये ताप एवं दाब पर विलेय नहीं घोला जा सके, संतृप्त विलयन कहलाता है।

अथवा

वह विलयन जो बिना धुले विलेय के साथ गतिक साम्य में होता है, संतृप्त विलयन कहलाता है।

अथवा

वह विलयन जिसमें दिये गये ताप एवं दाब पर विलायक की दी गई मात्रा में विलेय की अधिकतम मात्रा घुली हो, संतृप्त विलयन कहलाता है।

नोट : संतृप्त विलयन की मोलर सान्द्रता को विलेयता (mol L^{-1}) कहते हैं।

असंतृप्त विलयन (Unsaturated Solution) – यह विलयन जिसमें दिये गये ताप एवं दाब पर विलेय की और अधिक मात्रा घोली जा सके, असंतृप्त विलयन कहलाता है।

असंतृप्त विलयन में विलायक की दी गई मात्रा में दिये गये ताप एवं दाब पर विलेय की उसकी विलेयता से कम मात्रा घुली होती है।

5.3 उत्प्रेरण (Catalysis)

सन् 1835 में बर्जीलियस ने अभिक्रिया वेगों पर बाहरी पदार्थों के प्रभाव का अध्ययन करके पाया कि इन बाहरी पदार्थों की उपस्थिति में रासायनिक अभिक्रियाओं की वेग बढ़ जाते हैं किन्तु बाहरी पदार्थ रासायनिक अभिक्रियाओं के पश्चात द्रव्यमान एवं रासायनिक दृष्टि से अपरिवर्तित रहते हैं। जैसे KClO_3 को उच्चाप (653 k) गर्म करने पर इसके अपघटन से O_2 कम मात्रा में प्राप्त होती है किन्तु KClO_3 में MnO_2 की थोड़ी मात्रा डालकर कम ताप पर गर्म करने पर काफी अधिक मात्रा में O_2 प्राप्त होती है। अभिक्रिया के अन्त में MnO_2 के द्रव्यमान व संघटन में कोई परिवर्तन नहीं होता। बर्जीलियस ने इन बाहरी पदार्थों को उत्प्रेरक (Catalyst) कहा।

नोट : फॉरफोरस अम्ल (H_3PO_3) की उपस्थिति से H_2O_2 के

अपघटन की दर घट जाती है। (ऋणात्मक उत्प्रेरण)।

5.3.1 परिभाषा –

उत्प्रेरण (Catalysis) – वे पदार्थ जो रासायनिक अभिक्रिया के पश्चात् रासायनिक एवं मात्रात्मक रूप से अपरिवर्तित रहते हुए भी अभिक्रिया की दर को परिवर्तित (बढ़ा अथवा घटा) कर देते हैं उत्प्रेरक कहलाते हैं, तथा उत्प्रेरक (Catalyst) द्वारा रासायनिक अभिक्रिया वेग में परिवर्तन की परिघटना उत्प्रेरण कहलाती है।

5.3.2 उत्प्रेरण के प्रकार (Type of Catalysis) – उत्प्रेरण प्रक्रिया का वर्गीकरण दो आधारों पर किया जाता है –

भौतिक अवस्था के आधार पर : उत्प्रेरक और अभिकारकों की भौतिक अवस्था के आधार पर उत्प्रेरण को मुख्यतः दो समूहों में विभाजित किया जाता है –

(क) समांगी उत्प्रेरण (Homogeneous Catalysis) – जब अभिकारक एवं उत्प्रेरक समान प्रावस्था में (एक ही भौतिक अवस्था में) होते हैं तो ऐसे प्रक्रम को समांगी उत्प्रेरण कहते हैं। समांगी उत्प्रेरण की प्रावस्था द्रव या गैस होती है। उदाहरण –

| I | गैस प्रावस्था वाले समांगी उत्प्रेरण प्रक्रम –

1. H_2SO_4 के निर्माण की सीसा कक्ष विधि में NO उत्प्रेरक की उपस्थिति में SO_2 का O_2 के साथ अभिक्रिया द्वारा SO_3 में आक्सीकरण $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{NO(g)}} 2 \text{SO}_3(\text{g})$
यहां अभिकारक SO_2 व O_2 तथा उत्प्रेरक NO (नाइट्रिक आक्साइड) समान भौतिक अवस्था में हैं।

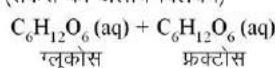
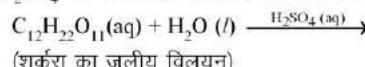
2. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_{2(\text{g})} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}} 2 \text{HCl}(\text{g})$

यहां अभिकारक H_2 व Cl_2 तथा उत्प्रेरक जल वाष्प ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$) की भौतिक अवस्था समान है।

3. $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \xrightarrow{\text{I}_2(\text{g})} \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

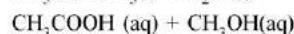
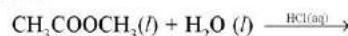
| II | द्रव अवस्था वाले समांग उत्प्रेरण प्रक्रम –

1. तनु H_2SO_4 की उपस्थिति में शर्करा का जल अपघटन



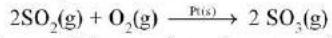
यहाँ अभिकारक व उत्प्रेरक दोनों की प्रावस्था द्रव हैं।

2. हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के H^+ आयनों द्वारा मेथिल ऐसीटेट का जल अपघटन –



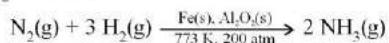
यहाँ उत्प्रेरक व अभिकारक दोनों की प्रावस्था द्रव हैं।

(ख) विषमांगी उत्प्रेरण (Heterogenous Catalysis) – यह उत्प्रेरकीय प्रक्रम जिसमें अभिकारक एवं उत्प्रेरक भिन्न प्रावस्थाओं में होते हैं, विषमांगी उत्प्रेरण कहलाता है। उदाहरण—
 1. H_2SO_4 निर्माण की सम्पर्क विधि में Pt उत्प्रेरक की उपस्थिति में SO_2 का SO_3 में ऑक्सीकरण—



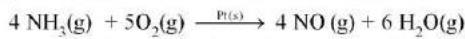
यहाँ अभिकारक गैसीय व उत्प्रेरक ठोस प्रावस्था में है।

2. अमोनिया निर्माण के हैबर विधि $\text{Fe}(\text{s})$ उत्प्रेरक की उपस्थिति N_2 व H_2 का संयोग—

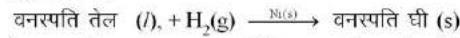


यहाँ अभिकारक गैसीय व उत्प्रेरक ठोस प्रावस्था में है।

3. नाइट्रिक अम्ल के औरटवाल्ड प्रक्रम में उत्प्रेरक प्लेटीनम गॉज़ (Pt) की उपस्थिति में अमोनिया का NO में ऑक्सीकरण—

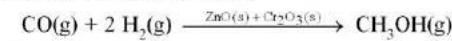


4. सूक्ष्म विभाजित Ni उत्प्रेरक की उपस्थिति में तेलों का हाइड्रोजनीकरण—



यहाँ एक अभिकारक द्रव दूसरा गैसीय व उत्प्रेरक ठोस है।

5. मेथेनॉल का औद्योगिक निर्माण—



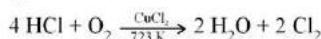
यहाँ अभिकारक गैसीय व उत्प्रेरक ठोस प्रावस्था में है।

कार्यविधि के आधार पर — उत्प्रेरक की कार्यविधि के आधार पर उत्प्रेरण को चार वर्गों में विभाजित किया गया है—

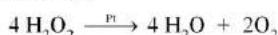
1. धनात्मक उत्प्रेरण (Positive Catalysis) — उत्प्रेरण की वह प्रक्रिया जिसमें उत्प्रेरक द्वारा किसी रासायनिक अभिक्रिया की दर बढ़ा दी जाती है, धनात्मक उत्प्रेरण या सकारात्मक उत्प्रेरण कहलाती है तथा उत्प्रेरक धनात्मक उत्प्रेरक कहलाते हैं।

उदाहरण—

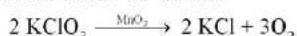
(i) कलोरीन के निर्माण की डेकॉन विधि में CuCl_2 धनात्मक उत्प्रेरक है।



(ii) हाइड्रोजन परॉक्साइड के अपघटन में Pt धनात्मक उत्प्रेरक का कार्य करता है।

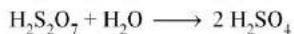
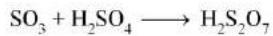
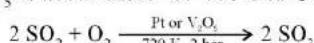


(iii) पोटेशियम क्लोरेट का अपघटन—



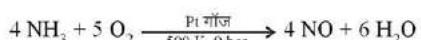
यहाँ MnO_2 धनात्मक उत्प्रेरक है।

(iv) H_2SO_4 निर्माण की सम्पर्क विधि में प्लेटीनीकृत एस्बरस्टांस या V_2O_5 धनात्मक उत्प्रेरक का कार्य करते हैं।



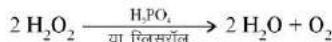
नोट : सामान्यतः उत्प्रेरक शब्द धनात्मक उत्प्रेरक के लिए ही प्रयुक्त होता है।

(v) नाइट्रिक अम्ल के निर्माण की ओस्टवाल्ड विधि में Pt धनात्मक उत्प्रेरक के रूप में कार्य करता है।

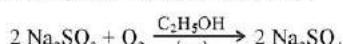


2. ऋणात्मक या नकारात्मक उत्प्रेरण (Negative Catalysis) — उत्प्रेरण की वह प्रक्रिया जिसमें उत्प्रेरक किसी रासायनिक अभिक्रिया की दर को घटा देता है, ऋणात्मक उत्प्रेरण कहलाती है तथा उत्प्रेरक ऋणात्मक उत्प्रेरक कहलाते हैं। उदाहरण—

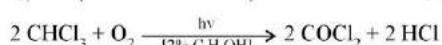
(i) हाइड्रोजन परॉक्साइड का H_2O व O_2 में अपघटन होता है, किन्तु इसमें अल्प मात्रा में फॉर्स्फोरिक अम्ल (H_3PO_4) या ग्लिसरीन मिलाने पर H_2O_2 के अपघटन की दर घट जाती है। यहाँ H_3PO_4 या ग्लिसरीन ऋणात्मक उत्प्रेरक हैं।



(ii) Na_2SO_3 का वायु की O_2 द्वारा Na_2SO_4 में ऑक्सीकरण होता है। इसमें $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ मिलाने पर अभिक्रिया का वेग घट जाता है। यहाँ ऐथनॉल ऋणात्मक उत्प्रेरक है।

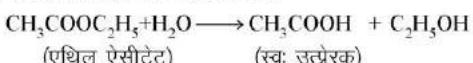


(iii) प्रकाश व वायु की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म का विषेली गैस फॉर्जीन (COCl_2) में ऑक्सीकरण होता है, इसे रोकने के लिए क्लोरोफॉर्म को रंगीन कांच की बोतलों में 2 प्रतिशत ऐथनॉल मिलाकर रखा जाता है जो फॉर्जीन को एथिल कार्बोनेट में बदल देता है, जो इस अभिक्रिया के लिए ऋणात्मक उत्प्रेरक है।



3. स्वतः उत्प्रेरण (Auto catalysis) — उत्प्रेरण की वह प्रक्रिया जिसमें रासायनिक अभिक्रिया में बना एक उत्पाद ख्वय उस अभिक्रिया के लिये उत्प्रेरक का कार्य करने लगता है तो इस प्रकार के उत्प्रेरण को स्वतः उत्प्रेरण कहते हैं तथा उत्प्रेरक अभिक्रिया का वह उत्पाद ख्वय: उत्प्रेरक कहलाता है। उदाहरण:

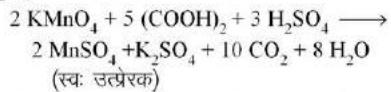
1. एथिल ऐसीटेट का जल अपघटन—



(ख्वय: उत्प्रेरक)

इस अभिक्रिया में एसीटिक अम्ल स्वरूप उत्प्रेरक है। प्रारम्भ में इस अभिक्रिया का वेग कम होता है किन्तु धीरे धीरे अभिक्रिया के फलस्वरूप बने $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{H}^+)$ द्वारा उत्प्रेरित की मात्रा बढ़ने पर वेग बढ़ता जाता है, क्योंकि यह अम्ल प्रेरित अभिक्रिया है।

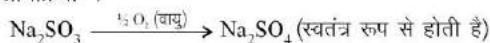
2. तनु H_2SO_4 की उपरिथित में KMnO_4 द्वारा ऑक्सीलिक अम्ल ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) का ऑक्सीकरण –



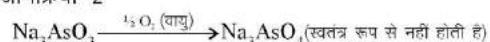
इस अभिक्रिया में बना उत्पाद MnSO_4 स्वरूप उत्प्रेरक का कार्य करता है। प्रारम्भ में इस अभिक्रिया का वेग कम होता है। अभिक्रिया के फलस्वरूप MnSO_4 बनने से इसकी मात्रा बढ़ने से वेग बढ़ने लगता है।

4. प्रेरित उत्प्रेरण (Induced Catalysis) – उत्प्रेरण की वह प्रक्रिया जिसमें दो एक साथ होने वाली अभिक्रियाओं में एक अभिक्रिया दूसरी अभिक्रिया को उत्प्रेरित करती है तो इसे प्रेरित उत्प्रेरण कहते हैं तथा प्रेरित करने वाली अभिक्रिया को प्रेरित उत्प्रेरक कहा जा सकता है। उदाहरण – सोडियम सल्फाइट (Na_2SO_3) का विलयन वायु में ऑक्सीकृत हो जाता है किन्तु सोडियम आर्सनाइट (Na_2ASO_3) विलयन का स्वतंत्र रूप से वायु में ऑक्सीकरण नहीं होता है। यदि Na_2SO_3 व Na_2ASO_3 दोनों विलयनों को मिलाकर वायु में रखने पर दोनों पदार्थों का ऑक्सीकरण हो जाता है।

अभिक्रिया-1



अभिक्रिया-2



किन्तु अभिक्रिया-2, अभिक्रिया-1 के साथ होती है। अतः अभिक्रिया-1, अभिक्रिया-2 को प्रेरित करती है।

विशेषताएँ –

1. उत्प्रेरक अपरिवर्तित रहता है – किसी भी उत्प्रेरक की अभिक्रिया में उत्प्रेरक की मात्रा व रासायनिक संगठन अपरिवर्तित रहती है।

2. उत्प्रेरक की सूक्ष्म मात्रा में आवश्यकता होती है – सामान्यतः उत्प्रेरक की सूक्ष्म मात्रा ही उत्प्रेरण के लिए सक्षम होती है, क्योंकि अभिक्रिया के दौरान उत्प्रेरक की मात्रा व्याय नहीं होती है, उदाहरण के लिए 1 ग्राम विभाजित Pt. 10^6 लीटर H_2O_2 का अपघटन करने के लिए पर्याप्त होता है।

3. उत्प्रेरक अभिक्रिया को प्रारम्भ नहीं करता है – उत्प्रेरक किसी रासायनिक अभिक्रिया को प्रारम्भ नहीं करता,

केवल अभिक्रिया की दर में परिवर्तन करता है। यह अभिक्रिया को कम सक्रियता ऊर्जा का मार्ग प्रदान कर अभिक्रिया की दर को बढ़ा देता है।

4. उत्प्रेरक की क्रिया विशिष्ट होती है – अधिकांश उत्प्रेरण की अभिक्रियाओं में उत्प्रेरक विशिष्टता दर्शाते हैं, जैसे MnO_2 , KClO_3 के अपघटन को उत्प्रेरित करता है किन्तु KClO_4 या KNO_3 के अपघटन को नहीं करता। जो दर्शाता है कि उत्प्रेरण की प्रकृति विशिष्ट होता है।

अपवाद : धातुएँ जैसे $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}$ कई अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करती हैं।

5. अनुकूलतम ताप – उत्प्रेरक की सक्रियता एक विशेष ताप परास पर अधिकतम होती है, इसे अनुकूलतम ताप कहते हैं।

6. उत्प्रेरक साम्य सान्दर्भ को प्रभावित नहीं करता – चूंकि उत्प्रेरक उत्कर्षीय अभिक्रिया में निहित अग्र एवं प्रतीय दोनों अभिक्रियाओं के वेगों को समान रूप से प्रभावित करता है, इसलिए साम्य मिश्रण का संगठन उत्प्रेरक से प्रभावित नहीं होता है।

7. वर्धक (Promoter) – ऐसे पदार्थ जो ख्याल उत्प्रेरक के रूप में कार्य नहीं करते किन्तु उत्प्रेरक की सक्रियता को बढ़ाकर अभिक्रिया की दर को बढ़ाने में सहायक होते हैं, वर्धक कहलाते हैं। जैसे अमोनिया के निर्माण की हैबर विधि में Fe चूर्ण उत्प्रेरक होता है। इसमें अत्य मात्रा में मोलि�ब्डेनम (Mo) मिलाने पर यह Fe चूर्ण की उत्प्रेरक सक्रियता को बढ़ाकर अभिक्रिया की दर को बढ़ा देता है। अतः यहाँ Mo वर्धक है।

8. उत्प्रेरक विष (Catalyst Poisons) – वे पदार्थ जो उत्प्रेरक की सक्रियता को पूर्ण या आंशिक रूप से बाधित करके अभिक्रिया की दर को घटा देते हैं, उत्प्रेरक विष या प्रतिउत्प्रेरक (Anticatalyst) कहलाते हैं। जैसे –

1. अमोनिया संश्लेषण की हैबर विधि में H_2S की अत्य मात्रा उत्प्रेरक Fe चूर्ण की सक्रियता को नष्ट कर देती है। यहाँ H_2S उत्प्रेरक विष की तरह कार्य करती है।

2. H_2SO_4 निर्माण की सम्पर्क विधि में As_2O_3 की अत्य मात्रा उत्प्रेरक प्लेटीनीकृत ऐब्सेस्टॉस की क्रियाशीलता को बाधित कर देती है। अतः उत्प्रेरक As_2O_3 विष है। इसलिए आजकल प्लेटीनीकृत ऐब्सेस्टॉस के स्थान पर V_2O_5 को उत्प्रेरक के रूप में लेते हैं, जो उत्प्रेरक विष से अप्रभावित रहता है।

नोट : आयरन, कोलॉइडी प्लेटीनम तथा निकैल के लिए क्रमशः CO, HCN व Br_2 व्याप्त उत्प्रेरक विष हैं।

एंजाइम उत्प्रेरण (Enzyme Catalysis) – नाइट्रोजन युक्त जटिल कार्बनिक यौगिक (प्रोटीन के अणु) जो सजीव कोशिकाओं में उत्पन्न होते हैं, तथा जैव रासायनिक अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करते हैं, एंजाइम कहलाते हैं। इन्हें जैव उत्प्रेरक (Bio

Catalyst) भी कहा जाता है।

ये जल में कोलॉइडी विलयन बनाते हैं, इसलिए ये सूक्ष्म विषमांगी उत्प्रेरक (Micro Heterogenous Catalyst) भी कहलाते हैं। उत्प्रेरण की वह प्रक्रिया जिसमें एंजाइम उत्प्रेरक का कार्य करता है, इस परिघटना को एंजाइम उत्प्रेरण कहा जाता है। इसे जैव रासायनिक उत्प्रेरण भी कहा जाता है, क्योंकि एंजाइमों को जैव उत्प्रेरक भी कहते हैं। उदाहरण –

1. रसाच का माल्टोस में परिवर्तन –

$$2(C_6H_{10}O_5)_n(aq) + nH_2O \xrightarrow{\text{Dialysis}} nC_{12}H_{22}O_{11}(aq)$$

(स्टार्च) (माल्टोस)
2. माल्टोस का ग्लूकोस में परिवर्तन –

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O \xrightarrow{\text{Maltase}} 2C_6H_{12}O_6(aq)$$

(माल्टोस) (ग्लूकोस)
3. सूक्ष्म (इश्कु शर्करा) का प्रतिलोमन –

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O \xrightarrow{\text{Invertase}}$$

(सूक्ष्म) (रसाच)
4. ग्लूकोस का ऐथनॉल में परिवर्तन –

$$C_{12}H_{22}O_6(aq) \xrightarrow{\text{Zymase}} 2C_2H_5OH(aq) + 2CO_2(g)$$

(ग्लूकोस) (ऐथनॉल)
5. यूरिया का अमोनिया व कार्बन डाइ ऑक्साइड में अपघटन

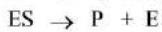
$$NH_2CONH_2(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{Urease}} 2NH_3 + CO_2$$

(यूरिया)

दूध का दही में परिवर्तन लेक्टोबैसिलस एंजाइम द्वारा होता है।
एंजाइम उत्प्रेरण के अभिलक्षण –

1. सर्वोत्तम दक्षता।
2. उच्च विशिष्ट प्रकृति के कारण एक एंजाइम एक ही अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है।
3. एंजाइम उत्प्रेरण के लिए अनुकूलतम ताप 298–310 K होता है। जिस पर एंजाइम सर्वाधिक सक्रिय होते हैं। यह मानव शरीर का तापक्रम ही होता है।
4. एंजाइम उत्प्रेरण की अनुकूलतम pH = 5–7 होती है, जिस पर दर अधिक होती है।
5. जो पदार्थ एंजाइम की सक्रियता बढ़ा देते हैं, सह-एंजाइम कहलाते हैं, ये साधारणतया धात्विक आयन Na^+ , n^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} आदि होते हैं जो एंजाइमों के अणुओं से दुर्बल रूप से आबंधित होकर उत्प्रेरक की सक्रियता को बढ़ा देते हैं। जैसे एमिलेस Na^+ आयनों की उपरिथिति में बहुत सक्रिय होता है।
6. भारी धात्विक आयन Hg^{2+} , Ag^+ एंजाइम की सक्रियता घटा देते हैं।

क्रियाविधि :

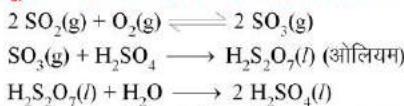


यहाँ E—एंजाइम, S—अभिक्रियक, P—उत्पाद।

5.3.3 उत्प्रेरक के उपयोग (Uses of Catalyst) – उत्प्रेरकों की उपस्थिति में रासायनिक अभिक्रियाओं की दर में वृद्धि के साथ-साथ अभिक्रियाओं की परिस्थितियाँ भी सुगम हो जाती हैं। इसके अतिरिक्त उत्प्रेरक मात्रा में कोई भी कमी नहीं होती है। इसके उत्प्रेरकों का उपयोग विभिन्न पदार्थों के औद्योगिक उत्पादन में किया जाता है, जिनमें प्रमुख निम्नलिखित हैं –

1. संश्लेषित बहुलकों के निर्माण में – कृत्रिम रबर, पॉलिथीन, पॉलिवाइनिल क्लोराइड (PVC), बैकेलाइट, पॉलिएस्टर आदि निर्माण में BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$, H_2SO_4 , Na, K आदि का उपयोग उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है।

2. सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण की सम्पर्क विधि –

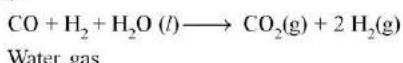


इसमें प्लेटीनीकृत ऐस्बेर्टार्ट्स या वेनेडियम फेट्टाओक्साइड (V_2O_5) उत्प्रेरकों का उपयोग किया जाता है। ताप— 740 K, दाब—2 bar.

3. क्लोरीन के निर्माण का डेकॉन (Decon's Process)

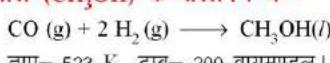
प्रक्रम – यहाँ उत्प्रेरक क्यूप्रिक क्लोराइड ($CuCl_2$) उपयोग किया जाता है। ताप— 773 K.

4. H_2 (हाइड्रोजन) निर्माण का बॉश प्रक्रम (Bosch's Process) –



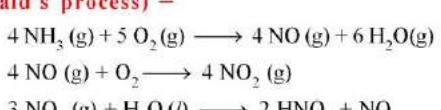
प्रयुक्त उत्प्रेरक – Fe_2O_3 (फेरिक ऑक्साइड) + Cr_2O_3 (क्रोमिक ऑक्साइड) वर्धक के रूप में। ताप 673–873 K.

5. मेथेनॉल (CH_3OH) के संश्लेषण में –



उत्प्रेरक – जिंक ऑक्साइड (ZnO) + क्रोमिक ऑक्साइड (Cr_2O_3) वर्धक के रूप में।

6. नाइट्रिक अम्ल के निर्माण की ऑस्टवॉल्ड विधि (Ostwald's process) –



उत्प्रेरक – प्लेटीनीकृत ऐस्बेर्टार्ट्स Pt/Rh गॉज, ताप— 500 K, दाब—9 बार।

होती हैं।

15. साम्यावस्था के अलावा किसी भी अवस्था पर रासायनिक साम्य नियम व्यंजक द्वारा दिये गये सान्दर्भ अनुपात को सान्दर्भ लक्षि या अभिक्रिया लक्षि (Q_c) कहते हैं।

$$Q_c = \frac{[\text{उत्पाद}]}{[\text{अभिकारक}]} \quad \text{वा} \quad K_c = \frac{[\text{उत्पाद}]}{[\text{अभिकारक}]}$$

यदि— $Q_c = K_c$, तो अभिक्रिया साम्य में होती है।

$Q_c > K_c$, तो अभिक्रिया प्रतीप दिशा में घटित होगी।

$Q_c < K_c$, तो अभिक्रिया अग्र दिशा में घटित होगी।

16. (1) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$ अभिक्रिया के लिए $\Delta n = 0$

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

- (2) $2 HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ अभिक्रिया के लिए $\Delta n = 0$

$$K_p = K_c = \frac{x^2}{(a-2x)^2}$$

- (3) $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$
अभिक्रिया के लिए $\Delta n = +ve$

$$K_c = \frac{x^2}{(a-x)V} \quad \text{तथा} \quad K_p = \frac{x^2 p}{a^2 - x^2}$$

$$x \propto \sqrt{V} \propto \frac{1}{\sqrt{P}}$$

- (4) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$
अभिक्रिया के लिए $\Delta n = -ve$

$$K_c = \frac{4x^2 V^2}{27(1-x)^4} \quad \text{तथा} \quad K_p = \frac{16x^2(2-x)^2}{27(1-x^2)p^2}$$

$$x \propto \frac{1}{V} \propto P$$

17. वियोजन की मात्रा – साम्यावस्था में किसी पदार्थ के एक मोल का जो अंश वियोजित होता हो।

$$x = \frac{D_t - D_o}{D_o(n-1)}$$

18. ला-शारोलिए का नियम— “साम्यावस्था पर किसी निकाय के ताप, दाब या सान्दर्भ में परिवर्तन करने पर साम्य खत: उस दिशा में विस्थापित हो जाता है, जिस दिशा में उस परिवर्तन का प्रभाव नष्ट हो जाये।”

सान्दर्भ का प्रभाव— अभिकारक की सान्दर्भ में वृद्धि से साम्य अग्र दिशा में विस्थापित होता है जबकि उत्पाद की सान्दर्भ में वृद्धि से प्रतीप दिशा में विस्थापित होता है।

दाब का प्रभाव— दाब में वृद्धि से साम्य अधिक अणुओं से कम अणुओं की ओर जबकि दाब में कमी से कम अणुओं से अधिक अणुओं की ओर विस्थापित होता है।

अभिकारक व उत्पाद दोनों के अणुओं की संख्या समान होने पर साम्य दाब के प्रभाव से अप्रभावित रहेगा।

ताप का प्रभाव :-

(अ) ऊषाक्षोषी अभिक्रिया के लिए —

ताप में वृद्धि— प्रतीप अभिक्रिया के अनुकूल होती है।

ताप में कमी— अग्र अभिक्रिया के अनुकूल होती है।

(ब) ऊषाशोषी अभिक्रिया के लिए —

ताप में वृद्धि— अग्र अभिक्रिया के अनुकूल होती है।

ताप में कमी— प्रतीप अभिक्रिया के अनुकूल होती है।

19. दो या दो से अधिक अवयवों (पदार्थों) का समांगी मिश्रण विलयन कहलाता है।

20. विलयन की प्रावस्था विलायक की प्रावस्था होती है इस आधार पर विलयनों को ठोस विलयन द्रव विलयन एवं गैस विलयन में वर्गीकृत किया जाता है।

21. विलयन की सान्दर्भ को मात्रात्मक रूप में नॉर्मलता, मोलरता से व्यक्त किया जाता है।

$$(अ) \text{ नॉर्मलता (N)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ के तुल्यांकों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

$$(ब) \text{ मोलरता (M)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

$$(स) \text{ मोललता (m)} = \frac{\text{विलेय पदार्थों के मोलों की संख्या}}{\text{विलायक का भार (Kg में)}}$$

22. वह विलयन जिसमें दिये गये ताप एवं दाब पर और अधिक विलेय न घोला जा सके, संतुर्ज विलयन कहलाता है तथा वह विलयन जिसमें दिये गये ताप एवं दाब पर विलेय की ओर अधिक मात्रा घोली जा सके, असंतुर्ज विलयन कहलाता है।

23. ये पदार्थ जो किसी रासायनिक अभिक्रिया के पश्चात् रासायनिक एवं मात्रात्मक रूप से अपरिवर्तित रहते हुए भी अभिक्रिया की दर को परिवर्तित कर देते हैं, उत्प्रेरक कहलाते हैं तथा यह परिघटना उत्प्रेरण कहलाती है।

24. भौतिक अवस्था के आधार पर उत्प्रेरण को मुख्यतः दो बगाँ में विभाजित किया जाता है—

(अ) समांगी उत्प्रेरण (ब) विषमांगी उत्प्रेरण।

25. कार्यविधि के आधार पर उत्प्रेरण निम्नलिखितलिखित प्रकार के होते हैं—

(अ) धनात्मक उत्प्रेरण (ब) क्रृत्त्वात्मक उत्प्रेरण

(स) रखतः उत्प्रेरण (द) प्रेरित उत्प्रेरण

26. उत्प्रेरकों का विभिन्न उद्योगों में उपयोग किया जाता है।

अतिलघूतरात्मक प्रश्न :—

16. उत्क्रमणीय अभिक्रिया की परिभाषा एवं एक विशेषता लिखिए।
17. सक्रिय द्रव्यमान की परिभाषा लिखिए।
18. निम्नलिखितलिखित अभिक्रिया के लिए K_p व K_c में सम्बन्ध लिखिए —
$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$
19. निम्नलिखित कथन सत्य है या असत्य —
यदि $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक K_c है तो अभिक्रिया $\frac{1}{2}A_2 + \frac{1}{2}B_2 \rightleftharpoons AB$ का साम्य स्थिरांक (K_c) $^{1/2}$ होगा।
20. अभिक्रिया वेग (दर) की इकाई लिखिए।
21. वेग स्थिरांक का मान किन कारकों पर निर्भर करता है ?
22. निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांकों की इकाई लिखिए — $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$
23. साम्य को प्रभावित करने वाले कारक लिखिए।
24. जब $Q_c > K_c$ हो तो अभिक्रिया किस दिशा में अग्रसर होगी।
25. विलयन किसे कहते हैं?
26. ऐसे विलयन का उदाहरण दीजिए जिसमें विलायक ठोस व विलेय गैस हो
27. मौलरता को परिभाषित कीजिए।
28. मौलतता का सूत्र लिखिए।
29. उत्प्रेरक किसे कहते हैं?
30. समांगी व विषमांगी उत्प्रेरण का एक-एक उदाहरण दीजिए।
31. वर्धक व उत्प्रेरक विष से क्या तात्पर्य है?
32. प्रेरित उत्प्रेरण का एक उदाहरण दीजिए।
33. उत्प्रेरक के दो उपयोग लिखिए।

लघूतरात्मक प्रश्न :—

34. रासायनिक साम्यावस्था को परिभाषित कीजिए एवं उदाहरण द्वारा इसकी गतिशील प्रकृति को स्पष्ट कीजिए।
35. द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम को उदाहरण सहित स्पष्ट कीजिए।
36. वेग स्थिरांक व साम्य स्थिरांक में अंतर स्पष्ट कीजिए।
37. निम्नलिखित अभिक्रिया की साम्यावस्था पर विशेष दाब पर अक्रिय गैस मिलाने का प्रभाव स्पष्ट कीजिए —
$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$
38. PCl_5 का वियोजन साम्य ताप वृद्धि से अग्रदिशा में विस्थापित हो जाता है। कारण स्पष्ट कीजिए।
39. निम्नलिखित अभिक्रिया साम्य पर दाब में वृद्धि से साम्यावस्था किस दिशा में विस्थापित होगी? स्पष्ट कीजिए —



40. दाब में वृद्धि करने पर गैसों की द्रव विलायकों में विलेयता क्यों बढ़ती है ? स्पष्ट कीजिए।
 41. ताप वृद्धि से ऊषाशोषी अभिक्रियाओं के लिए साम्य के विस्थापन की दिशा को कारण सहित स्पष्ट कीजिए।
 42. निम्नलिखित अभिक्रिया साम्यों के लिए K_c के व्यन्जक लिखिए —
 - (अ) $2 H_{2(g)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$
 - (ब) $N_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NO_2$
 - (स) $2 SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 SO_{3(g)}$
 43. साम्य $2 H_{2(g)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$ पर निम्नलिखित प्रभाव बताइये —
 - (अ) H_2 मिलाने पर
 - (ब) CH_3OH मिलाने पर
 44. अभिक्रिया $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3 + Q KJ$ में ताप बढ़ाने का अमोनिया के उत्पादन पर क्या प्रभाव पड़ेगा ?
 45. नॉर्मलता एवं मौलरता के अंतर को उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए।
 46. मौलर विलयन व मौलत विलयन के अन्तर को स्पष्ट कीजिए।
 47. अभिक्रिया $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$ प्रारम्भ में धीमी होती है, किन्तु बाद में तीव्र हो जाती है। (संकेत : स्वरूप्रेरण)
 48. क्लोरोफॉर्म को 2 प्रतिशत ऐंथ्रॉल मिलाकर रंगीन बोतल में क्यों रखा जाता है?
 49. निम्नलिखित को सुनेलित कीजिए —
- | स्तम्भ A | स्तम्भ B |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| (a) $r_f = r_b$ | (i) मौलर सान्द्रता |
| (b) $K_p = K_c$ | (ii) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$ |
| (c) सक्रिय द्रव्यमान | (iii) साम्यावस्था |
| (d) $X_2 \rightleftharpoons XY + 0.5 X_2$ | (vi) $K_p = K_c(RT)^{+1/2}$ |
| (e) $X_{(g)} + 1.5 Y_{2(g)} \rightleftharpoons XY_{3(g)}$ | (v) $K_p = K_c(RT)^{-1/2}$ |
50. अधोलिखित अभिक्रिया की समीक्षा कीजिए —
- $$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{(g)} \Delta H > 0$$
- साम्य पर निम्नलिखित परिवर्तनों का प्रभाव बताइए —
- (क) दाब बढ़ाया जाए
 - (ख) ताप कम किया जाए

निवृत्तात्मक प्रश्न :—

51. ला-शातेलिए के नियम का उल्लेख कीजिए, तथा ला-शातेलिए सिद्धान्त के अनुसार निम्नलिखित की विवेचना कीजिए —
 - (अ) गैस की विलेयता पर दाब का प्रभाव
 - (ब) ठोस के गलनांक पर दाब का प्रभाव
 - (स) अभिक्रिया $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3 + Q KJ$ की साम्यावस्था पर दाब के प्रभाव की विवेचना कीजिए।

उत्तरमाला

- N 1. (ब) 2. (ब) 3. (स) 4. (द) 5. (ब) 6. (स) 7. (ब)
R 8. (द) 9. (स) 10. (झ) 11. (स) 12. (ब) 13. (स) 14. (द)
15. (ब)