अध्याय–4
रेडॉक्स अभिक्रियाएँ एवं आयनिक साम्य
REDOX REACTIONS AND IONIC EQUILIBRIUM

प्रस्तुत अध्याय में ऑक्सीकरण एवं अपचयन का सिद्धान्त, इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा, ऑक्सीकरण मान, वैद्युत अपघटन सिद्धान्त, आयनिक साम्य से तात्पर्य, अम्ल–क्षार की **आरेनियस** अवधारणा, अम्ल–क्षारों का वियोजन, जल का आयनिक गुणनफल, पी.एच. अवधारणा, बफर विलयन, अम्ल–क्षार अनुमापन, विलेयता गुणनफल और उसके उपयोग, समआयन प्रभाव का अध्ययन करेंगे।

4.1 रेडॉक्स अभिक्रियाएँ (Redox Reactions)

पदार्थों का एक दूसरे में परिवर्तन विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं द्वारा होता है। इनका एक महत्वपूर्ण समूह रेडॉक्स अभिक्रियाएं हैं। इनका उपयोग कृषि विज्ञान, जीव विज्ञान, औद्योगिक क्षेत्रों में होता है। रेडॉक्स (Redox) शब्द, (अपचयन) Reduction के Red व Oxidation (ऑक्सीकरण) के Ox से मिलकर बना है। अतः रेडॉक्स अभिक्रिया में ऑक्सीकरण व अपचयन दोनों अभिक्रियाएं सम्मिलित हैं। रेडॉक्स अभिक्रियाओं के विस्तृत एवं सुस्पष्ट ज्ञान के लिए ऑक्सीकरण एवं अपचयन के सिद्धान्त की जानकारी आवश्यक है।

4.1.1 ऑक्सीकरण एवं अपचयन सिद्धान्त (Theory of Oxidation and Reduction)

ऑक्सीकरण एवं अपचयन की परम्परागत अवधारणा के अनुसार पद ऑक्सीकरण व अपचयन निम्नलिखित प्रकार की अभिक्रियाओं को समझाने के लिए प्रयुक्त किये गये –

ऑक्सीकरण (Oxidation) – ऑक्सीकरण वह रासायनिक अभिक्रिया है जिसमें किसी पदार्थ से – (अ) ऑक्सीजन का संयोग हो, अथवा (ब) विद्युत ऋणी तत्त्व या मूलक का संयोग हो, अथवा (स) हाइड्रोजन का निष्कासन हो, अथवा (द) धन विद्युती तत्त्व या मूलक का निष्कासन हो। उदाहरणार्थ –

(अ) ऑक्सीजन का संयोग –

(i) वायु में जलाने पर तत्त्वों का ऑक्साइडों में परिवर्तन–

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ (कार्बन का CO_2 में ऑक्सीकरण)

$2Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO$ (मैग्नीशियम का MgO में ऑक्सीकरण)

$S + O_2 \rightarrow SO_2$ (सल्फर का SO_2 में ऑक्सीकरण)

(ii) वायुमण्डलीय ऑक्सीजन का अवशोषण –

$2HNO_2 + O_2 \rightarrow 2HNO_3$ (HNO_2 का HNO_3 में ऑक्सीकरण)

नाइट्रस अम्ल   नाइट्रिक अम्ल

$CH_3CHO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3COOH$ (एथेनैल का एथेनोइक अम्ल में ऑक्सीकरण)

(iii) अन्य पदार्थों से ऑक्सीजन प्राप्त करके –

$Na_2SO_3 + H_2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$ (Na_2SO_3 (सोडियम सल्फाइट) का Na_2SO_4 में ऑक्सीकरण)

(ब) ऋण विद्युती तत्त्व या मूलक का संयोग –

$2\,Fe + 3\,F_2 \rightarrow 2\,FeF_3$ (Fe का FeF_3 (फैरिक फ्लोराइड) में ऑक्सीकरण)

(स) हाइड्रोजन का निष्कासन –

$H_2S + Cl_2 \rightarrow S + 2\,HCl$ (H_2S का S में ऑक्सीकरण)

$4HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$ (HCl का Cl_2 में ऑक्सीकरण)

(द) धन विद्युती तत्त्व या मूलक का निष्कासन –

$2\,Hg_2Cl_2 \rightarrow 2\,HgCl_2 + 2Hg$

(मरक्यूरस क्लोराइड)   (मरक्यूरिक क्लोराइड)

(Hg_2Cl_2 का $HgCl_2$ में ऑक्सीकरण)

$2\,KI + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2\,KCl$ (पोटैशियम आयोडाइड (KI) का I_2 में ऑक्सीकरण)

$2\,K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2\,KMnO_4 + 2\,KCl$

(पोटैशियम मैग्नेट)   (पोटैशियम परमैग्नेट)

(K_2MnO_4 का $KMnO_4$ में ऑक्सीकरण)

AGRIGYAN.IN

अपचयन (Reduction) – अपचयन वह अभिक्रिया है, जिसमें किसी पदार्थ से (अ) हाइड्रोजन का संयोग होता है, अथवा (ब) धन विद्युती तत्त्व या मूलक का संयोग होता है, अथवा (स) ऑक्सीजन का निष्कासन होता है, अथवा (द) ऋण विद्युती तत्त्व या मूलक का निष्कासन होता है।

उदाहरणार्थ –

(अ) हाइड्रोजन का संयोग –

$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2\,HCl$ (Cl_2 का HCl में अपचयन)

$N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3$ (N_2 का NH_3 (अमोनिया) में अपचयन)

$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ (एथीन का एथेन में अपचयन)

(ब) धन विद्युती तत्त्व या मूलक का संयोग –

$I_2 + Hg \rightarrow HgI_2$
(मरक्यूरिक आयोडाइड)

(धन विद्युती तत्त्व Hg के I_2 से संयोग के कारण)

$CuCl_2 + Cu \rightarrow Cu_2Cl_2$
(क्यूप्रिक क्लोराइड) (क्यूप्रस क्लोराइड)

(धन विद्युती तत्त्व Cu के संयोग से $CuCl_2$ का Cu_2Cl_2 में अपचयन)

(स) ऑक्सीजन का निष्कासन –

$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ (CuO का Cu में अपचयन)

$H_2O + C \rightarrow CO + H_2$ (H_2O का H_2 में अपचयन)
(भाप) (रक्त तप्त कोक) (भाप अंगार गैस)

$2\,HgO \xrightarrow{\Delta} 2Hg + O_2$
(मरक्यूरिक ऑक्साइड)

(HgO से ऑक्सीजन के निष्कासन से Hg में अपचयन)

(द) ऋण विद्युती तत्त्व या मूलक का निष्कासन –

$2\,HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$
(मरक्यूरिक क्लोराइड) (मरक्यूरस क्लोराइड)

($HgCl_2$ से ऋण विद्युती मूलक Cl^- के निष्कासन से Hg_2Cl_2 में अपचयन)

$2\,FeCl_3 + H_2S \rightarrow 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S$
(फैरिक क्लोराइड) (फैरस क्लोराइड)

($FeCl_3$ से ऋण विद्युती मूलक Cl^- के निष्कासन से $FeCl_2$ में अपचयन)

नोट – 1. उपरोक्त सभी अभिक्रियाओं को ध्यानपूर्वक देखने पर इस बात का आभास हो जाता है कि ऑक्सीकरण (Oxidation) व अपचयन (Reduction) हमेशा साथ–साथ घटित होते हैं। इसलिए इनके लिए **रेडॉक्स (Redox)** शब्द दिया गया।

उदाहरणार्थ –

$2\,Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO$

इस अभिक्रिया में ऑक्सीजन के साथ संयोग होने के कारण मैग्नीशियम (Mg) का ऑक्सीकरण हो रहा है तथा साथ–साथ ऑक्सीजन (O_2) का अपचयन भी हो रहा है, क्योंकि इससे धनविद्युती तत्त्व मैग्नीशियम (Mg) का संयोग हो रहा है।

2. रेडॉक्स अभिक्रिया में वह पदार्थ जिसका ऑक्सीकरण होता है वह अपचायक (Reductant) के रूप में तथा वह पदार्थ जिसका अपचयन होता है, वह ऑक्सीकारक (Oxidant) के रूप में कार्य करता है। उपरोक्त उदाहरण में O_2 ऑक्सीकारक है तथा Mg अपचायक है।

4.1.2 इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा (Electronic Concept)–

यद्यपि ऑक्सीकरण एवं अपचयन की परम्परागत अवधारणा आज भी मान्य है किन्तु कुछ अभिक्रियाओं के लिए विद्युत ऋणता के सावधानीपूर्वक अनुप्रयोग से ही ऑक्सीकरण एवं अपचयन का निष्कर्ष निकाल सकते हैं।

उदाहरणार्थ –

(i) $2\,Na + H_2 \rightarrow 2\,NaH$,

(ii) $O_2 + 2\,F_2 \rightarrow 2\,OF_2$

अभिक्रिया (i) में Na का ऑक्सीकरण होता है जबकि यह हाइड्रोजन से संयोग करता है, इसका कारण हाइड्रोजन की विद्युत ऋणता Na से अधिक होना है, अतः Na का अधिक विद्युत ऋणी तत्त्व H_2 से संयोग के फलस्वरूप इसका ऑक्सीकरण होता है। इसी प्रकार फ्लुओरीन की विद्युत ऋणता ऑक्सीजन से अधिक होने के कारण अभिक्रिया (ii) में फ्लुओरीन का ऑक्सीजन से संयोग के उपरान्त भी अपचयन होता है। इसलिए ऑक्सीकरण एवं अपचयन को व्यापक रूप में परिभाषित करने के लिए इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा दी गयी। यह ऑक्सीकरण एवं अपचयन की आधुनिक संकल्पना भी कहलाती है। इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा ऑक्सीकरण व अपचयन को इलेक्ट्रॉन के परित्याग व ग्रहण के रूप में परिभाषित करती है –

ऑक्सीकरण (Oxidation) – इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा के आधार पर ऑक्सीकरण वह अभिक्रिया है, जिसमें कोई पदार्थ (परमाणु, अणु या आयन) एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन त्यागता है, जिससे उसके धनावेश में वृद्धि हो जाती है या ऋणावेश में कमी हो जाती है।

(i) परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन का परित्याग –
$Na \rightarrow Na^+ + e^-$, $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\,e^-$,
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3\,e^-$

(ii) अणु द्वारा इलेक्ट्रॉन का परित्याग –
$H_2O_2 \rightarrow 2\,H^+ + O_2 + 2\,e^-$
(H_2O_2 का दो इलेक्ट्रॉन त्यागकर O_2 में ऑक्सीकरण)
$H_2S \rightarrow 2\,H^+ + S + 2\,e^-$
(H_2S का 2 e^- त्याग द्वारा S में ऑक्सीकरण)

(iii) धनायन द्वारा इलेक्ट्रॉन परित्याग कर धनावेश में वृद्धि –
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$, $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\,e^-$,

AGRIGYAN.IN

$Hg_2^{2+} \rightarrow 2\,Hg^{2+} + 2\,e^-$

(iv) ऋणायन द्वारा इलेक्ट्रॉन का परित्याग कर ऋणावेश में कमी –

$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-, \quad MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^- + e^-,$

$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$

(थायोसल्फेट) (टेट्राथायेनेट)

$[Fe\,(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe\,(CN)_6]^{3-} + e^-$

(फैरोसायनाइड) (फैरीसायनाइड)

अपचयन (Reduction) – इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा के आधार पर अपचयन वह अभिक्रिया है, जिसमें कोई पदार्थ (परमाणु, अणु या आयन) एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है, जिससे उसके ऋणावेश में वृद्धि हो जाती है या धनावेश में कमी हो जाती है।

(i) परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर ऋणायन का बनना –

$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}, \quad O + 2e^- \rightarrow O^{2-},$

$Cl + e^- \rightarrow Cl^-, \quad N + 3e^- \rightarrow N^{3-}$

(ii) अणु द्वारा इलेक्ट्रॉन का ग्रहण करना –

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-, \quad 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-,$

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

(iii) धनायन द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर धनावेश में कमी –

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu, \quad Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+},$

$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}, \quad 2\,Hg^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+}$

(iv) ऋणायन द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर ऋणावेश में वृद्धि –

$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-},$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

रेडॉक्स अभिक्रिया (Redox Reaction) – इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा के आधार पर ऑक्सीकरण अभिक्रिया में पदार्थ इलेक्ट्रॉन त्यागकर ऑक्सीकृत होता है, अतः निश्चित ही उस अभिक्रिया में ऐसा पदार्थ होना चाहिए जो त्यागे गये इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण कर अपचयित हो सके। इस प्रकार ऑक्सीकरण एवं अपचयन एक दूसरे की पूरक अभिक्रियाएं हैं जो सदैव साथ–साथ ही घटित होती हैं। ऑक्सीकरण व अपचयन अभिक्रियाएं एक दूसरे के बिना अधूरी हैं। इन दोनों **अर्द्ध** अभिक्रियाओं (ऑक्सीकरण एवं अपचयन) के योग से ही अभिक्रिया सम्पूर्ण होगी ताकि एक पदार्थ द्वारा त्यागे गये इलेक्ट्रॉन दूसरे पदार्थ द्वारा ग्रहण किये जा सकें अर्थात् एक पदार्थ से दूसरे पर इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरण हो सके। यही सम्पूर्ण अभिक्रिया रेडॉक्स (Redox) अभिक्रिया कहलाती है, क्योंकि इसमें अपचयन (Reduction) एवं ऑक्सीकरण (Oxidation) दोनों प्रक्रम सम्मिलित हैं। इस प्रकार इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा के आधार पर रेडॉक्स अभिक्रिया को निम्नलिखित प्रकार परिभाषित कर सकते हैं– "ऐसी रासायनिक अभिक्रिया जिसमें एक पदार्थ से दूसरे पदार्थ में इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरण होता है, ऑक्सीकरण–अपचयन या रेडॉक्स अभिक्रिया कहलाती है।"

रेडॉक्स अभिक्रिया दो **अर्द्ध** अभिक्रियाओं के योग से प्राप्त होती है–

(i) ऑक्सीकरण **अर्द्ध** अभिक्रिया (ii) अपचयन **अर्द्ध** अभिक्रिया

उदाहरणार्थ –

(i) कॉपर सल्फेट के विलयन में जस्ता डालने पर जिंक सल्फेट व कॉपर बनता है। इसकी रासायनिक समीकरण –

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

यह रेडॉक्स अभिक्रिया निम्नलिखित दो **अर्द्ध** अभिक्रियाओं से बनी है–

(अ) ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया –

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$ZnSO_4$ में Zn^{2+} व SO_4^{2-} आयन हैं। Zn से दो इलेक्ट्रॉन त्यागने से Zn^{2+} आयन बनते हैं। अतः Zn का $ZnSO_4$ में ऑक्सीकरण हुआ है।

(ब) अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया –

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (धात्विक परमाणु)

$CuSO_4$ में Cu^{2+} व SO_4^{2-} आयन हैं

ऑक्सीकरण **अर्द्ध** अभिक्रिया में Zn द्वारा त्यागे गये दो इलेक्ट्रॉन Cu^{2+} आयन द्वारा ग्रहण किये जाते हैं। अतः $CuSO_4$ का Cu में अपचयन हुआ है।

इस रेडॉक्स अभिक्रिया को निम्नलिखित प्रकार भी लिखकर दर्शा सकते हैं –

$2e^-$ का परित्याग (ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया)

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

$2e^-$ का ग्रहण (अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया)

(ii) इसी प्रकार सिल्वर नाइट्रेट विलयन में कॉपर डालने पर कॉपर नाइट्रेट बनने की अभिक्रिया को दर्शा सकते हैं।

$$\mathbf{Cu_{(s)} + 2\,AgNO_{3(aq)} \rightarrow Cu\,(NO_3)_{2(aq)} + 2\,Ag_{(s)}}$$

आयनिक रूप :

$$Cu_{(s)} + 2\,Ag^+_{(aq)} + 2\,NO^-_{3(aq)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,NO^-_{3(aq)} + 2\,Ag_{(s)}$$

या

$2e^-$ का ग्रहण (अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया)

$$Cu_{(s)} + 2Ag^+_{(aq)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$$

$2e^-$ का परित्याग (ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया)

रेडॉक्स अभिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थों में एक ऑक्सीकारक

AGRIGYAN.IN

व दूसरा अपचायक होता है –

ऑक्सीकारक (Oxidant) – वह पदार्थ (अणु, आयन या परमाणु) जो रेडॉक्स अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है, अर्थात् अपचयित होता है, ऑक्सीकारक कहलाता है।

कुछ ऑक्सीकारक – (i) उच्च विद्युत ऋणी तत्त्व – O_2, F_2, Cl_2, Br_2 आदि।

(ii) उच्च धनावेश वाले संक्रमण धातुओं के यौगिक– $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, CrO_3, $HgCl_2$, $SnCl_4$ आदि।

(iii) उच्च धनावेश वाले यौगिक – HNO_3, H_2SO_5

अपचायक (Reductant) – वह पदार्थ (अणु, आयन या परमाणु) जो रेडॉक्स अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉन त्यागता है अर्थात् ऑक्सीकृत होता है, अपचायक कहलाता है।

कुछ अपचायक – (i) उच्च विद्युत धनी तत्त्व – Li, Na, K, Cs, Zn, Al व H_2 (हाइड्रोजन)।

(ii) निम्न धनावेश वाले यौगिक – $SnCl_2$, $FeSO_4$

(iii) हाइड्रोजन आयोडाइड (HI), हाइड्रोजन सल्फाइड (H_2S)

ऑक्सीकारक एवं अपचायक उभयगुण वाले पदार्थ – ऐसे पदार्थ जो इलेक्ट्रॉन का परित्याग व ग्रहण कर सकते हों, वे परिस्थिति के अनुसार ऑक्सीकारक व अपचायक दोनों तरह कार्य कर सकते हैं। उदाहरण – H_2O_2, SO_2, HNO_2

4.1.3 ऑक्सीकरण मान या ऑक्सीकरण अंक (Oxidation value or Oxidation Number)

"किसी यौगिक में किसी तत्त्व के परमाणु पर उपस्थित दिष्ट आवेश (वास्तविक या काल्पनिक) उसका ऑक्सीकरण अंक कहलाता है।"

यौगिक में तत्त्व का ऑक्सीकरण अंक (आ. अंक) उसकी ऑक्सीकरण स्थिति को दर्शाता है, जिसे निम्नलिखित नियमों के आधार पर निर्धारित किया जाता है –

(i) दो समान परमाणुओं के मध्य उपस्थित सहसंयोजक बन्ध का दोनों परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंक के लिए योगदान शून्य होता है।

(ii) दो असमान परमाणुओं के मध्य उपस्थित प्रत्येक सहसंयोजक बन्ध का अधिक विद्युतऋणता वाले तत्त्व के परमाणु के लिए ऑक्सीकरण अंक में योगदान –1 तथा कम विद्युत ऋणता वाले परमाणु के ऑक्सीकरण अंक में योगदान +1 होता है।

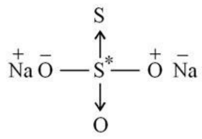
(iii) उपसहसंयोजक बन्ध का दाता परमाणु के ऑक्सीकरण अंक में +2 व ग्राही परमाणु के ऑक्सीकरण अंक में योगदान –2 होता है। जैसे – (I) A-B में B की विद्युतऋणता > A की विद्युतऋणता, तो A का ऑक्सीकरण अंक = +2 तथा B का आ.अं. = –2

(II) A=B में B की विद्युतऋणता >A की विद्युतऋणता, तो A का आ.अं. = +2 तथा B का आ.अं. = –2

(III) $A \rightarrow B$ में A का आ. अं. = + 2 व B का आ.अंक = –2

उदाहरणार्थ – $Na_2S_2O_3$ (सोडियम थायोसल्फेट) में केन्द्रीय परमाणु के ऑक्सीकरण अंक का निर्धारण :

संरचना –



केन्द्रीय परमाणु का आ.अंक –

$O - S^* - O$ आबन्धों के कारण = +1, +1

$S^* \rightarrow O$ के कारण = +2

$S^* \rightarrow S$ के कारण = +2

कुल आ.अं. = 1 + 1 + 2 + 2 = + 6

यौगिकों की संरचनाऐं तथा तत्त्वों की विद्युतऋणताऐं सदैव याद रखना कठिन होता है। इसलिए ऑक्सीकरण अंक ज्ञात करने के स्वेच्छ नियम दिये गये, जो निम्नलिखित हैं –

1. मुक्त अवस्था में तत्त्व के किसी भी परमाणु का ऑक्सीकरण अंक सदैव शून्य होता है, जैसे H_2 में H का, O_2 या O_3 में O का, P_4 में P का, S_8 में S का तथा हीरे व ग्रेफाइट में कार्बन का ऑक्सीकरण अंक शून्य होता है।

2. वर्ग–1 के तत्त्वों (Li, Na, K, Rb, Cs) का ऑक्सीकरण अंक अपने यौगिकों में सदैव +1 होता है।

3. वर्ग–2 में तत्त्वों (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) का ऑक्सीकरण अंक (अपने यौगिकों में ऑक्सीकरण अंक) = +2 होता है।

4. H का ऑक्सीकरण अंक (अपने यौगिकों में) = +1 होता हैं।

अपवाद – धातुओं के साथ हाइड्राइडों (MgH_2, LiH, NaH, AlH_4^-) में H ऑक्सीकरण अंक = –1 होता है।

5. ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक प्रायः अपने यौगिकों में –2 होता है।

अपवाद – (i) OF_2 में ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक = +2 होता है।

(ii) परऑक्साइड (O_2^{-2}) में ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक =–1 होता है।

(iii) सुपर ऑक्साइड (O_2^-) में ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक = – ½ होता है।

(iv) O_2F_2 में ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक = + 1 होता है।

6. फ्लुओरीन का ऑक्सीकरण अंक अपने सभी यौगिकों में सदैव –1 होता है।

7. मूलकों के ऑक्सीकरण अंक उन पर उपस्थित आवेश के बराबर होता है। **उदाहरणार्थ –**

AGRIGYAN.IN

(i) HCO_3^-, Br^-, Cl^-, I^-, NO_3^-, CN^-, OH^- सभी का ऑक्सीकरण अंक = − 1 है।

(ii) CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} सभी मूलकों में प्रत्येक का ऑक्सीकरण अंक = − 2 है।

(iii) $PO_4^{3-}, BO_3^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}$ सभी मूलकों में प्रत्येक का ऑक्सीकरण अंक = − 3 है।

(iv) NH_4^+, Na^+, K^+ के लिए प्रत्येक का ऑक्सीकरण अंक = +1 है।

(v) Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} के लिए प्रत्येक का ऑक्सीकरण अंक = +2 है।

8. उदासीन मूलकों का ऑक्सीकरण अंक = 0 होता है।

उदाहरणार्थ – CO, NH_3, H_2O, Py (पिरीडीन) का ऑक्सीकरण अंक = 0 है।

9. हैलोजन तत्त्वों (Cl, Br, I) का ऑक्सीकरण अंक प्रायः −1 होता है।

अपवाद – इनके ऑक्साइडों में व अन्तर हैलोजन यौगिकों में +1 से +7 तक हो सकता है।

10. उदासीन अणु में उपस्थित सभी परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंकों का बीजीय योग = 0 होता है, जबकि संकुल आयन में उस पर उपस्थित आवेश के तुल्य होता है। जैसे – $K_2Cr_2O_7 = 0$ किन्तु $Cr_2O_7^{2-} = -2$

11. किसी तत्त्व का ऑक्सीकरण अंक उसके संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या से अधिक नहीं हो सकता। p ब्लॉक के तत्त्वों के लिए उच्चतम ऑक्सीकरण अंक = (वर्ग संख्या −10) होता है।

उदाहरणार्थ – S के यौगिक जैसे H_2SO_5 व $H_2S_2O_8$ में S का ऑक्सीकरण अंक =+6 होता है, जबकि ऑक्सीजन परमाणुओं का ऑक्सीकरण अंक = −2 लेकर गणना करने पर क्रमशः +8 व +7 प्राप्त होता है। इसका कारण इनमें दो ऑक्सीजन परमाणु परॉक्साइड के रूप में होना हैं।

संक्षेप में ऑक्सीकरण अंक संकल्पना के आधार पर –

ऑक्सीकरण – वह रासायनिक अभिक्रिया जिसमें पदार्थ के प्रभावी तत्त्व के ऑक्सीकरण अंक में वृद्धि हो, ऑक्सीकरण कहलाती है तथा पदार्थ अपचायक कहलाता है, क्योंकि यह ऑक्सीकृत होता है।

अपचयन – वह रासायनिक अभिक्रिया जिसमें पदार्थ के प्रभावी तत्त्व के ऑक्सीकरण अंक में कमी हो, अपचयन कहलाती है तथा पदार्थ ऑक्सीकारक कहलाता है, क्योंकि यह अपचयित होता है।

उदाहरणार्थ –

$$2MnO_4^- + 5SO_2 + 2H_2O + H^+ \rightarrow 5HSO_4^- + 2Mn^{2+}$$

प्रभावी तत्त्व के आ. अं.: +7 (Mn), +4 (S) → +6 (S), +2 (Mn)

आ. अं. में वृद्धि (ऑक्सीकरण)

आ. अं. में कमी (अपचयन)

इस अभिक्रिया में –

ऑक्सीकारक पदार्थ – MnO_4^- (Mn के आ.अं. में कमी)

अपचायक पदार्थ – SO_2 (S के आ.अं. में वृद्धि)

- ऐसे पदार्थ जिनमें तत्त्व का ऑक्सीकरण अंक अधिकतम होता है, केवल ऑक्सीकारक के रूप में कार्य करते हैं। जैसे $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3, HIO_4 आदि।
- ऐसे पदार्थ जिनमें तत्त्व का ऑक्सीकरण अंक निम्नतम हो, केवल अपचायक के रूप में कार्य करते हैं। जैसे Li, Na, Mg, Zn, Al, H_2S, HI आदि।
- ऐसे पदार्थ जिनमें तत्त्व का ऑक्सीकरण अंक निम्नतम व अधिकतम के मध्य हो, ऑक्सीकारक व अपचायक दोनों के रूप में कार्य करते हैं। जैसे H_2O_2, HNO_2, SO_2 आदि।

ऑक्सीकरण अंक ज्ञात करने के पूर्व वर्णित नियमों के आधार पर किसी भी अणु अथवा संकुल आयन में उपस्थित दिये गये तत्त्व का ऑक्सीकरण अंक ज्ञात करने के लिए उसके परमाणु का ऑक्सीकरण अंक x मानकर ज्ञात करते हैं।

उदाहरण–1 : $KMnO_4$ में Mn का, $K_2Cr_2O_7$ में Cr का $Ni(CO)_4$ में Ni का व $[PtCl_6]^{2-}$ में Pt का ऑक्सीकरण अंक ज्ञात करना।

(i) $KMnO_4$ में Mn के लिए :

माना Mn का ऑक्सीकरण अंक = x है।

$1 \times (+1) + x + 4 \times (-2) = 0$

(K का ऑक्सीकरण अंक =+1, O का ऑक्सीकरण अंक = −2)

या $1 + x - 8 = 0$

या $x = +7$

अतः Mn का ऑक्सीकरण अंक = +7

(ii) $K_2Cr_2O_7$ में Cr के लिए :

माना Cr का ऑक्सीकरण अंक = x है।

$2 \times (+1) + 2x + 7 \times (-2) = 0$

(K का ऑक्सीकरण अंक =+1, O का ऑक्सीकरण अंक = −2)

या $2 + 2x - 14 = 0$

या $2x = +12$

$x = +6$

अतः Cr का ऑक्सीकरण अंक = +6

(iii) $Ni(CO)_4$ में Ni के लिए :

AGRIGYAN.IN

माना Ni का ऑक्सीकरण अंक = x है।

$x + 4 \times (0) = 0$

(CO का ऑक्सीकरण अंक = 0)

या $x = 0$

अतः Ni का ऑक्सीकरण अंक = 0 है।

(iv) $[PtCl_6]^{2-}$ में Pt के लिए :

माना Pt का ऑक्सीकरण अंक = x है।

$x + 6 \times (-1) = -2$

(Cl का ऑक्सीकरण अंक = −1)

या $x = 6 - 2$

या $x = +4$

अतः Pt का ऑक्सीकरण अंक = +4 है।

उदाहरण 2 : H_2SO_5 में S का ऑक्सीकरण अंक ज्ञात करनाः H_2SO_5 में दो ऑक्सीजन परमाणु परॉक्साइड के रूप में होते हैं, जिनका ऑक्सीकरण अंक −1 है तथा शेष तीन ऑक्सीजन परमाणुओं का ऑक्सीकरण अंक − 2 है।

अतः H_2SO_5 को $H_2SO_3O_2$ के रूप में लिखकर ऑक्सीकरण अंक ज्ञात करते हैं।

$\therefore \quad 2 \times (+1) + x + 3 \times (-2) + 2 \times (-1) = 0$

या $\quad 2 + x - 8 = 0$

या $\quad x = +6$

अतः S का ऑक्सीकरण अंक = +6 है।

ऑक्सीकरण अंक के उपयोग –

(i) अम्ल की प्रबलता : अम्ल की प्रबलता $\propto$ केन्द्रीय परमाणु का ऑक्सीकरण अंक।

अम्ल :– $HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$

ऑ.अंक : +7 +5 +3 +1

(अम्ल प्रबलता का घटता क्रम)

(ii) क्षारक की प्रबलता :

$$\text{क्षारक की प्रबलता} \propto \frac{1}{\text{धातु का ऑ. अंक}}$$

क्षार : $NaOH > Mg(OH)_2 > Al(OH)_3$

ऑ.अंक : +1 +2 +3

(क्षारक प्रबलता का घटता क्रम)

(iii) ऑक्सीकारक एवं अपचायक का तुल्यांकी भार : किसी रेडॉक्स अभिक्रिया में ऑक्सीकारक पदार्थ इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके अपचयित होता है, जिसके फलस्वरूप उसके प्रभावी तत्त्व के ऑक्सीकरण अंक में कमी हो जाती है। इसी प्रकार अपचायक पदार्थ इलेक्ट्रॉन त्याग करके ऑक्सीकृत हो जाता है, जिसके फलस्वरूप उसके प्रभावी तत्त्व के ऑक्सीकरण अंक में वृद्धि हो जाती है। किसी ऑक्सीकारक पदार्थ का तुल्यांकी भार उसके भार भागों की वह संख्या होती है, जो एक इलेक्ट्रॉन का ग्रहण कर सके तथा अपचायक पदार्थ का तुल्यांकी भार उसके भार भागों की वह संख्या होती है, जो एक इलेक्ट्रॉन का त्याग कर सके।

ऑक्सीकारक का तुल्यांकी भार =

$$= \frac{\text{पदार्थ का मोलर द्रव्यमान}}{\text{प्रति अणु या परमाणु या आयन द्वारा ग्रहण किये गये इलेक्ट्रॉनों की संख्या अथवा ऑक्सीकरण अंक में हुई कमी}}$$

अपचायक का तुल्यांकी भार =

$$= \frac{\text{पदार्थ का मोलर द्रव्यमान}}{\text{प्रति अणु या परमाणु या आयन द्वारा त्यागे गये इलेक्ट्रॉनों की संख्या अथवा ऑक्सीकरण अंक में हुई वृद्धि}}$$

उदाहरण 3 : $KMnO_4$ का अम्लीय माध्यम में तुल्यांकी भार ज्ञात करना। अम्लीय माध्यम में $KMnO_4$ की अभिक्रिया निम्नानुसार होती है –

$$\underset{+7}{2KMnO_4} + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + \underset{+2}{2MnSO_4} + 3H_2O + 5(O)$$

Mn के ऑक्सीकरण अंक में 5 की कमी

आयनिक समीकरण –

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$5e^-$ का ग्रहण

यहाँ $KMnO_4$ ऑक्सीकारक है

$KMnO_4$ का मोलर द्रव्यमान = 39 + 55 + (16 × 4) = 158

$KMnO_4$ का तुल्यांकी भार = $\frac{158}{5} = 31.6$

4.2 आयनिक–साम्य (Ionic Equilibrium)

ऐसे साम्य जिनमें केवल आयन सम्मिलित होते हैं, **आयनिक साम्य** कहलाते हैं। अनेक जैविक एवं पर्यावर्णीय प्रक्रियाओं में आयनिक–साम्य महत्वपूर्ण है। आयनिक साम्य तथा आयनिक साम्य के सिद्धान्तों की जानकारी से पूर्व ऐसे पदार्थों का ज्ञान होना चाहिए जो द्रव अवस्था या विलयन में वियोजित होकर आयन मुक्त करते हों। विलयन में आयनों की उपस्थिति का पता विलयन की विद्युत चालकता से हो जाता है, क्योंकि विलयन में विद्युत धारा का प्रवाह आयनों के द्वारा होता है। माईकल फैराड़े ने विलयन में पदार्थों की विद्युत चालकता के आधार पर उन्हें दो वर्गों में वर्गीकृत किया –

1. वैद्युत अपघट्य (Electrolyte) – वे पदार्थ जो जलीय

AGRIGYAN.IN

विलयन में घुलकर आयनों में अपघटित (वियोजित) हो जाते हैं, जिसके फलस्वरूप इनके विलयन में विद्युत का प्रवाह होता है, वैद्युत अपघट्य कहलाते हैं। **उदाहरण** : आयनिक यौगिक व प्रबल ध्रुवीय सहसंयोजक यौगिक। वैद्युत अपघट्य पदार्थों को पुनः दो वर्गों में वर्गीकृत किया गया है।

(अ) प्रबल वैद्युत अपघट्य (Strong Electrolyte) : वे वैद्युत अपघट्य पदार्थ जो विलयन में लगभग पूर्ण वियोजित होते हैं। अतः विलयन साधारण सान्द्रता पर ही उच्च चालकता दर्शाते हैं। **उदाहरण :**

लवण : NaCl, KCl, Na_2CO_3, NH_4Cl, $AlCl_3$, KI आदि।

प्रबल अम्ल : $HClO_4$, HCl, H_2SO_4, HNO_3 आदि।

प्रबल क्षार : NaOH, KOH, CsOH आदि।

(ब) दुर्बल वैद्युत अपघट्य (Weak Electrolyte) : वे वैद्युत अपघट्य पदार्थ जो विलयन में अल्प (अपूर्ण) वियोजित होते हैं। अतः इनके विलयन सामान्य सान्द्रता पर निम्न चालकता दर्शाते हैं। **उदाहरण :**

दुर्बल अम्ल : CH_3COOH, H_2CO_3, HCN, C_6H_5COOH, H_2S, H_2CO_3 आदि।

दुर्बल क्षार : NH_4OH, $Al(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ आदि।

लवण : $HgCl_2$, $ZnCl_2$ आदि।

2. वैद्युत अनअपघट्य (Non-Electrolyte) – वे पदार्थ जो जलीय विलयन में घुलकर आयनों में अपघटित (वियोजित) नहीं होते हैं, जिसके फलस्वरूप इनके विलयन में विद्युत का प्रवाह नहीं होता है, वैद्युत अनअपघट्य कहलाते हैं। **उदाहरण–** सहसंयोजक यौगिक जैसे : शर्करा, यूरिया, ऐल्कोहॉल आदि।

किसी वैद्युत अपघट्य की पिघली अवस्था या उसके जलीय विलयन में विद्युत प्रवाहित करने पर द्रव्य के स्थानान्तरण के कारण उसका अपघटन हो जाता है इस क्रिया को **वैद्युत अपघटन (Electrolysis)** कहते हैं।

4.2.1 वैद्युत–अपघटन सिद्धान्त या वैद्युत वियोजन का सिद्धान्त (Theory of Electrolytic dissociation) –

वैद्युत अपघटन की क्रिया व वैद्युत अपघट्यों की प्रकृति एवं गुणों को स्पष्ट करने के लिए स्वान्टे **आरेनियस** (Svente Arrhenius) ने सन् 1887 में वैद्युत अपघटन सिद्धान्त या वैद्युत वियोजन के सिद्धान्त का प्रतिपादन किया। इसे आयनिक सिद्धान्त (Ionic Thoery) भी कहते हैं इसके प्रमुख बिन्दु निम्नलिखित हैं–

1. जब किसी वैद्युत अपघट्य पदार्थ (अम्ल, क्षारक या लवण) को जल में घोला जाता है तो वह दो प्रकार के वैद्युत आवेशित कणों में विभक्त हो जाता है। इन वैद्युत आवेशित कणों को आयन कहते हैं। इस क्रिया को आयनन (Ionisation) कहते हैं, वर्तमान में इस क्रिया को वियोजन (Dissociation) कहते हैं।

2. आयन वैद्युत आवेश युक्त परमाणु या परमाणुओं का समूह होता है। अतः धनावेशित परमाणु या परमाणुओं के समूह को धनायन व ऋणावेशित परमाणु या परमाणुओं के समूह को ऋणायन कहते है।

3. किसी वैद्युत अपघट्य के विलयन में मुक्त हुए सभी धनायनों पर उपस्थित धनावेशों की कुल संख्या मुक्त हुए सभी ऋणायनों पर उपस्थित ऋणावेशों की कुल संख्या के बराबर होती है। अतः वैद्युत अपघट्य का विलयन वैद्युतीय उदासीन होता है। जैसे –

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2\,Al^{3+} + 3\,SO_4^{2-}$$

दो Al^{3+} धनायनों पर कुल धनावेश = 2 × (+3) = +6

तीन SO_4^{2-} ऋणायनों पर कुल ऋणावेश = 3 × (–2) = –6

4. वैद्युत अपघट्य के विलयन में धनायन व ऋणायन पुनः संयुक्त होकर अनायनित अपघट्य के उदासीन अणु बनाते हैं इस प्रकार अनायनित वैद्युत अपघट्य के अणुओं तथा उसके आयनों के मध्य एक गतिक साम्य स्थापित हो जाता है। इसे आयनिक साम्य कहते हैं। इस साम्य पर द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम लागू किया जा सकता है।

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

साम्यावस्था पर द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम लागू करने पर –

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad , \quad K = \text{साम्य स्थिरांक}$$

5. वैद्युत अपघट्य का विलयन में वियोजन पूर्ण रूप में नहीं होता, इसका कुछ अंश ही आयनों में वियोजित होता है। अतः वैद्युत अपघट्य की घुली मात्रा का वह अंश जो आयनों में वियोजित होता है, वियोजन की मात्रा कहलाती है। इसे α (एल्फा) से दर्शाते हैं।

$$\text{वियोजन की मात्रा } (\alpha) = \frac{\text{वैद्युत अपघट्य के आयनों में वियोजित मोल}}{\text{विद्युत अपघट्य के घोले गये कुल मोल}}$$

6. वैद्युत अपघट्य के विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित की जाती है तो धनायन कैथोड की ओर तथा ऋणायन ऐनोड की ओर अभिगमन करते हैं। इसीलिए कैथोड की ओर – अभिगमन के कारण धनायन को केटायन (Cation) तथा एनोड की ओर अभिगमन के कारण ऋणायन को एनायन (Anion) कहते हैं। विलयन में विद्युत धारा के प्रवाह की कार्यविधि आयनों की विपरीत दिशा में गति के द्वारा समझाई जा सकती है।

7. किसी वैद्युत अपघट्य के विलयन की विद्युत चालकता आयनों की संख्या तथा उन पर उपस्थित आवेश की मात्रा पर निर्भर करती है।

8. वैद्युत अपघट्य के विलयन के गुण उसमें उपस्थित परमाणुओं के गुण न होकर आयनों के गुण होते हैं। जैसे : $CuSO_4$ विलयन

AGRIGYAN.IN

का नीला रंग Cu^{2+} आयनों के कारण होता है। इसी प्रकार किसी पदार्थ के अम्लीय गुण H^+ व क्षारकीय गुण OH^- आयनों के कारण होते हैं।

9. वैद्युत अपघट्य के विलयन के अणु संख्य गुणधर्म (Colligative properties) (जैसे परासण दाब, क्वथनांक में उन्नयन, हिमांक में अवनमन, वाष्पदाब में अवनमन) विलयन में उपस्थित आयनों (धनायनों व ऋणायनों) की संख्या से प्रभावित होते हैं। इन गुणों के मानों पर समान मोलर सान्द्रण वाले विलयनों के लिए वैद्युत अपघट्य का प्रभाव वैद्युत अनअपघट्यों की तुलना में अधिक होता है। जैसे 0.5 M NaCl का परासरण दाब 0.5 M यूरिया के परासरण दाब से अधिक होता है।

4.2.2 आयनिक साम्य से तात्पर्य (Meaning of Ionic Equilibrium) –

आरेनियस के वैद्युत अपघट्य वियोजन के सिद्धान्त के अनुसार विलयन में वैद्युत अपघट्य के अणु लगातार आयनों में वियोजित होते रहते हैं और साथ ही उसके आयन (धनायन एवं ऋणायन) संयुक्त होकर पुनः वैद्युत अपघट्य के उदासीन अणु बनाते रहते हैं जब दोनों विपरीत प्रक्रम एक समान वेग से होने लगते हैं तो विलयन में वैद्युत अपघट्य के आयनों (वियोजित वैद्युत अपघट्य) तथा वैद्युत अपघट्य के अणुओं (अवियोजित वैद्युत अपघट्य) के मध्य एक गतिक साम्य स्थापित हो जाता है। इसी साम्य को आयनिक साम्य कहते हैं। ऑस्टवाल्ड (Ostwald) ने यह बताया कि रासायनिक साम्य के समान ही आयनिक साम्य पर भी द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम को लागू किया जा सकता है।

माना कि एक द्विअंगी वैद्युत अपघट्य (Binary Electrolytes) AB जो विलयन में A^+ व B^- में वियोजित होता है। यदि प्रारम्भ में AB का एक मोल लेकर V लिटर विलयन बनाया गया है और इसके वियोजन की मात्रा "α" हो तो इसके साम्य को निम्नलिखित प्रकार से प्रदर्शित कर सकते हैं –

	$AB \rightleftharpoons$	A^+ +	B^-
प्रारम्भिक मोल	1	0	0
साम्य पर मोल	$1-\alpha$	α	α
साम्य पर सक्रिय द्रव्यमान (सान्द्रता)	$\frac{1-\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$

$$\left[\because \frac{1}{V} = C\right] \quad C = \text{मोलर सान्द्रता}$$

या साम्य पर मोलर सान्द्रता $(1-\alpha)C$ $\quad C\alpha \quad C\alpha$

उपरोक्त वियोजन साम्य पर द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के अनुप्रयोग से –
$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

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

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

यहाँ $K \rightarrow$ वियोजन स्थिरांक, इसका मान दिये गये ताप पर किसी विशिष्ट अपघट्य के लिए निश्चित होता है।

अति दुर्बल वैद्युत अपघट्यों के लिए :

$$\alpha <<< 1,\ 1-\alpha \approx 1$$

अतः $K = \alpha^2 C$

या $$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad \ldots (2)$$

किसी भी आयन की सान्द्रता

$$[A^+] \text{ या } [B^-] = C\alpha = \sqrt{KC} \quad \ldots (3)$$

समी.(2) से $\alpha \propto \frac{1}{\sqrt{C}}$ या $\alpha \propto \sqrt{V}$ $\quad \left[\because C = \frac{1}{V}\right]$

अतः "किसी दुर्बल वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा उसकी मोलर सान्द्रता के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती या तनुता के वर्गमूल के समानुपाती होती है।"

यही ऑस्टवाल्ड का तनुता नियम है।

नोट – ऑस्टवाल्ड तनुता नियम केवल दुर्बल वैद्युत अपघट्यों के लिए लागू होता है और प्रबल वैद्युत अपघट्यों के लिए पूर्णतया असफल होता है।

वियोजन की मात्रा को प्रभावित करने वाले कारक (Factors affecting degree of dissociation) –

वियोजन की मात्रा को निम्नलिखित कारक प्रभावित करते हैं –

1. वैद्युत अपघट्य की प्रकृति (Nature of Electrolyte) : प्रबल वैद्युत अपघट्यों में बन्धों की प्रकृति आयनिक या प्रबल ध्रुवीय सहसंयोजक होने के कारण इनका वियोजन अधिक होता है, इनके वियोजन की मात्रा $(\alpha) \approx 1$ होती है। जबकि दुर्बल वैद्युत अपघट्यों में बन्धों की प्रकृति सहसंयोजक (कम ध्रुवीय) होने से विलयन में इनका वियोजन कम होता है। इनके वियोजन की मात्रा $\alpha << 1$ होती है।

2. विलायक की प्रकृति (Nature of Solvent) : विलायक का परावैद्युतांक (Dielectric Constant) का मान बढ़ने पर वियोजन की मात्रा (α) में वृद्धि होती है क्योंकि विलायक का परावैद्युतांक, विद्युत आवेशित कणों के मध्य कार्यरत आकर्षण बलों को क्षीण करके इनके वियोजन की मात्रा को बढ़ाता है। यही कारण है कि एक विशिष्ट वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा भिन्न–भिन्न विलायकों में भिन्न–भिन्न होती है।

विलायक :	बैंजीन	ईथर	ऐल्कोहॉल	जल
परावैद्युतांक :	2.31	4.12	24.8	80

AGRIGYAN.IN

जल का परावैद्युतांक इन विलायकों में सर्वाधिक होने से जल में वियोजन सर्वाधिक होता है।

अतः वियोजन की मात्रा (α) $\propto$ विलायक का परावैद्युतांक

3. ताप (Temperature) – ताप में वृद्धि से वियोजन की मात्रा (α) के मान में वृद्धि होती है क्योंकि वियोजन एक ऊष्माशोषी प्रक्रिया है। दूसरे शब्दों में ताप में वृद्धि करने पर तापीय संघट्कों में वृद्धि होती है फलतः α का मान बढ़ता है।

4. सान्द्रता (Concentration) – विलयन में वैद्युत अपघट्य की सान्द्रता में कमी करने पर अर्थात् तनुता में वृद्धि करने पर वियोजन की मात्रा बढ़ जाती है।

∵ ओस्टवाल्ड तनुता नियम के अनुसार –

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

5. विलयन में अन्य आयनों की उपस्थिति – दुर्बल वैद्युत अपघट्य के विलयन में समआयन वाला प्रबल वैद्युत अपघट्य मिलाने पर समआयन प्रभाव के कारण दुर्बल वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा घट जाती है। जैसे– प्रबल अम्ल HCl की उपस्थिति में दुर्बल अम्ल H_2S का वियोजन घट जाता है क्योंकि दोनों में समआयन H^+ है। इसी प्रकार NH_4Cl प्रबल वैद्युत अपघट्य की उपस्थिति में दुर्बल वैद्युत अपघट्य NH_4OH का वियोजन कम हो जाता है। दोनों में समआयन NH_4^+ है।

NH_4OH की उपस्थिति में H_2S का वियोजन बढ़ जाता है (विषम आयन की उपस्थिति)।

4.2.3 अम्ल–क्षारक की आरेनियस अवधारणा (Arrhenius concept of Acid-base) –

आरेनियस के वैद्युत अपघटन सिद्धान्त के अनुसार अम्ल वे पदार्थ होते हैं जो जल में अपघटित (वियोजित) होकर हाइड्रोजन आयन (H^+) देते हैं तथा क्षारक वे पदार्थ हैं जो जल में अपघटित (वियोजित) होकर हाइड्रॉक्साइड आयन या हाइड्रॉक्सिल आयन (OH^-) देते हैं।

उदाहरणार्थ : अम्ल

(i) $HA \text{ (अम्ल)} \xrightleftharpoons{\text{जल}} H^+ + A^-$

$HCl \xrightleftharpoons{\text{जल}} H^+ + Cl^-$;

$H_2SO_4 \xrightleftharpoons{\text{जल}} 2H^+ + SO_4^{2-}$;

$CH_3COOH \xrightleftharpoons{\text{जल}} CH_3COO^- + H^+$

वियोजन की मात्रा के आधार पर अम्ल को दो वर्गों में विभाजित कर सकते हैं।

प्रबल अम्ल (Strong Acid) : जिनका साधारण सान्द्रता पर विलयन में लगभग पूर्ण वियोजन होता है। इनके लिए $\alpha \approx 1$ होती है। जैसे : HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ आदि।

दुर्बल अम्ल (Weak Acid) : जिनका साधारण सान्द्रता पर विलयन में अल्प वियोजन होता हैं ($\alpha << 1$) जैसे : CH_3COOH, HCN, H_2CO_3 आदि।

क्षारक : (ii) $BOH \text{ (क्षारक)} \xrightleftharpoons{\text{जल}} B^+ + OH^-$

$NaOH \xrightleftharpoons{\text{जल}} Na^+ + OH^-$;

$Ba(OH)_2 \xrightleftharpoons{\text{जल}} Ba^{2+} + 2OH^-$

$NH_4OH \xrightleftharpoons{\text{जल}} NH_4^+ + OH^-$;

$Ca(OH)_2 \xrightleftharpoons{H_2O} Ca^{2+} + 2OH^-$

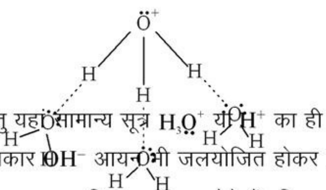
प्रबल क्षारक (Strong Base) : जिनका विलयन में साधारण i kUn e k i j y x Hkx i wkZ fo ; kst u g ks k g S b u d s fy , $\alpha \approx 1$ होता है। जैसे : NaOH, KOH, CsOH आदि।

दुर्बल क्षारक (Weak Base) : जिनका विलयन में साधारण सान्द्रता के लिए अल्प मात्रा में वियोजन होता हैं। इनके लिए α << 1 होता है। जैसे : NH_4OH

नोट – हाइड्रोजन धनायन (H^+) का आकार बहुत छोटा होने से इस पर धनावेश का उच्च आवेश घनत्व होने के कारण जल में मुक्त अवस्था में नहीं रह सकता है। इसलिए हाइड्रोजन धनायन (H^+) जलीय विलयन में जल के अणु में ऑक्सीजन पर उपस्थित किसी भी एक एकांकी इलेक्ट्रॉन के साथ संयुक्त होकर H_3O^+ (हाइड्रोनियम आयन) बना लेता है।

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

हाइड्रोनियम आयन जलयोजित होकर $H_5O_2^+(H_3O^+ \cdot H_2O)$, $H_7O_3^+(H_3O^+ \cdot 2H_2O)$ व $H_9O_4^+$ $(H_3O^+ \cdot 3H_2O)$ बना लेता हैं, जिनमें $H_9O_4^+$ की संरचना निम्नलिखित है –



किन्तु यह सामान्य सूत्र H_3O^+ या H^+ का ही उपयोग करेंगे। इसी प्रकार OH^- आयन भी जलयोजित होकर $H_3O_2^-$, $H_5O_3^-$ तथा $H_7O_4^-$ आदि आयन बना लेते हैं। किन्तु सामान्य सूत्र में OH^- का ही उपयोग करेंगे।

उदासीनीकरण अभिक्रिया : अम्ल व क्षार की अभिक्रिया से लवण एवं जल बनता है। इस अभिक्रिया को उदासीनीकरण कहते हैं।

$$\underset{\text{अम्ल}}{HA} + \underset{\text{क्षारक}}{BOH} \rightleftharpoons \underset{\text{लवण}}{BA} + \underset{\text{जल}}{H_2O}$$

आरेनियस के अनुसार उक्त अभिक्रिया को आयनिक रूप में

AGRIGYAN.IN

लिखने पर –

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

अथवा

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \text{ (उदासीनीकरण)}$$

(अम्ल से) (क्षारक से)

अतः स्पष्ट है कि वह अभिक्रिया जिसमें अम्ल के H^+ आयन तथा क्षारक के OH^- आयन संयोग करके H_2O बनाते हैं, **उदासीनीकरण अभिक्रिया** कहलाती है।

उदासीनीकरण ऊष्मा (Heat of Neutrilisation) : एक तुल्यांक अम्ल तथा एक तुल्यांक क्षारक की उनके तनु विलयन में उदासीनीकरण प्रक्रिया के दौरान मुक्त हुई ऊष्मा को उदासीनीकरण ऊष्मा कहते हैं।

तनु विलयनों में प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षारकों की उदासीनीकरण ऊष्मा 13.7 किलो कैलोरी (57.5 KJ) होती है। जबकि दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक, या दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षारक या प्रबल अम्ल व दुर्बल क्षारक के लिए उदासीनीकरण ऊष्मा का मान 13.7 K.Cal (57.5 KJ) से कम होता है।

कारण : दुर्बल अम्ल और दुर्बल क्षारक का पूर्ण वियोजन नहीं होता इसलिए इनके वियोजन की प्रक्रिया में कुछ ऊष्मा अवशोषित हो जाती है।

सीमाएं (Limitations) –

1. यह अवधारणा अम्ल व क्षारक की केवल जलीय विलयन में ही व्याख्या करती है।
2. अजलीय विलायकों (Non aquous solvents) में पदार्थों के अम्लीय तथा क्षारकीय व्यवहार को इस अवधारणा के आधार पर नहीं समझाया जा सकता है। जैसे द्रव अमोनिया में NH_4NO_3 के अम्लीय व्यवहार को नहीं समझाया जा सकता है।
3. यह अवधारणा अजलीय विलायकों में HNO_3 के क्षारकीय तथा BF_3 के अम्लीय व्यवहार की व्याख्या नहीं करती है।
4. अधातु ऑक्साइडों जैसे SO_2, NO_2, ClO_2, CO_2 आदि तथा अनेक लवणों जैसे $CuSO_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ आदि के अम्लीय व्यवहार को इस अवधारणा की सहायता से नहीं समझाया जा सकता।

4.2.4 अम्ल एवं क्षारकों का वियोजन (Dissociation of Acid and bases) – अम्ल व क्षारकों के वियोजन की सुस्पष्ट व्याख्या **आरेनियस** अवधारणा के आधार पर करेंगे।

अम्ल का वियोजन (Dissociation of Acid) : आरेनियस अवधारणा के अनुसार जब किसी वैद्युत अपघट्य को जल में विलेय करते है तो वह विलयन में अपने आयनों में वियोजित होता है। अवियोजित वैद्युत अपघट्य तथा उसके आयनों के मध्य साम्य स्थापित हो जाता है। **उदाहरणार्थ :** जब एक दुर्बल अम्ल HA को जल में विलेय किया जाता है तो यह विलयन में H^+ व A^- आयनों में वियोजित होता है। साथ ही H^+ व A^- आयन संयोग करके अवियोजित अम्ल HA बनाते हैं। जब अम्ल के वियोजन की दर व H^+ व A^- के संयोजन की दर समान हो जाती है तो अवियोजित अम्ल HA के अणुओं व उसके आयनों H^+ व A^- के मध्य एक गतिक साम्य स्थापित हो जाता है, जिसे निम्नलिखित प्रकार प्रदर्शित करते हैं –

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

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

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से :

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

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

$\because$ तनु विलयनों में H_2O की अत्यधिक मात्रा होती है एवं जल का वियोजन बहुत कम होता है अतः इसकी सान्द्रता को स्थिर माना जा सकता है।

$[H_2O]$ = स्थिरांक

$\therefore$ $K[H_2O] = Ka$; Ka यहां अम्ल का वियोजन स्थिरांक है।

$$Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$
, सुविधा के लिए H_3O^+ को H^+ से विस्थापित करने पर

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{... (4)}$$

अतः किसी अम्ल के वियोजन की साम्यावस्था पर हाइड्रोजन आयन व ऋणायन की सान्द्रता के गुणनफल में अवियोजित अम्ल की सान्द्रता का भाग देने पर प्राप्त स्थिरांक को अम्ल का वियोजन स्थिरांक (Ka) कहते हैं।

यदि दुर्बल अम्ल HA की सान्द्रता C मोल प्रति लीटर है तथा वियोजन की मात्रा α है, तो साम्यावस्था पर H^+, A^- व HA की सान्द्रताएं निम्नानुसार होगी–

	$HA \rightleftharpoons$	H^+ +	A^-
प्रारम्भिक सान्द्रता ($molL^{-1}$)	C	O	O
साम्य सान्द्रता ($molL^{-1}$)	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

वियोजन स्थिरांक के व्यंजक में $[H^+]$, $[A^-]$ व $[HA]$ के मान रखने पर –

AGRIGYAN.IN

$$Ka = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} \text{ या } Ka = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)} \quad \text{... (5)}$$

दुर्बल अम्लों के लिए α का मान बहुत कम होता है ($\alpha << 1$)

$\therefore \quad 1 - \alpha \approx 1$

अतः $\quad Ka = C\alpha^2$ या $\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{C}}$ ... (6)

$$\alpha \propto \frac{1}{\sqrt{C}} \text{ या } \alpha \propto \sqrt{V} \quad \left[\because \frac{1}{C} = V\right]$$

यहां V अम्ल की तनुता को व्यक्त करता है।

अतः दुर्बल अम्ल के वियोजन की मात्रा उसकी मोलर सान्द्रता के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती या तनुता के वर्गमूल के समानुपाती होती है। (ऑस्टवाल्ड तनुता नियम)।

यहां यह स्पष्ट होता है कि दुर्बल अम्ल की सान्द्रता बढ़ाने पर वियोजन की मात्रा (α) घटती है।

अम्ल के वियोजन साम्य से –

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

अथवा $\quad [H^+] = \sqrt{K_a.C}$ ... (7)

निश्चित सान्द्रता पर दुर्बल अम्ल के हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता उसके वियोजन स्थिरांक के वर्गमूल के समानुपाती होती है। उपरोक्त समीकरण से

$$Ka = \frac{[H^+]^2}{C} \quad \text{... (8)}$$

298 K पर कुछ दुर्बल अम्लों के वियोजन स्थिरांक (Ka)

सारणी 4.1

अम्ल	वियोजन स्थिरांक (K_a)
हाइड्रोसायनिक अम्ल, HCN	4.9×10^{-10}
फीनॉल, C_6H_5OH	1.3×10^{-10}
हाइपोक्लोरस अम्ल, HOCl	3.0×10^{-8}
ऐसीटिक अम्ल, CH_3COOH	1.74×10^{-5}
बैंजोइक अम्ल, C_6H_5COOH	6.5×10^{-5}
फॉर्मिक अम्ल HCOOH	1.77×10^{-4}
बोरिक अम्ल, H_3BO_3	5.80×10^{-10}
हाइड्रोफ्लोरिक अम्ल, HF	3.5×10^{-4}
नाइट्रस अम्ल, HNO_2	4.5×10^{-4}

उदाहरण 4 : हाइड्रोसायनिक अम्ल (HCN) के 0.1 M विलयन में $[H^+]$ ज्ञात कीजिए। ($Ka = 4.9 \times 10^{-10}$)

हल : सूत्र के अनुसार –

$$[H^+] = \sqrt{K_a.C}$$
$$= \sqrt{4.9 \times 10^{-10} \times 0.1}$$
$$= \sqrt{49 \times 10^{12}}$$

अतः $[H^+] = 7.0 \times 10^{-6}$ M

अम्लों के प्रकार (Types of Acids) : अम्लों की क्षारकता के आधार पर अम्ल दो प्रकार के होते हैं –

1. एकक्षारकी अम्ल (Monobasic acid)
2. बहुक्षारकी अम्ल (Polybasic acid)

1. एकक्षारकी अम्ल (Monobasic acid) – वे अम्ल जिनमें केवल एक आयनन योग्य हाइड्रोजन परमाणु होता है अतः वियोजित होकर एक H^+ आयन देते हैं, एकक्षारकी अम्ल होते है। इनका केवल एक वियोजन स्थिरांक होता है। ये अम्ल क्षारकों से क्रिया करके एक ही प्रकार के लवण बनाते हैं। **उदाहरण :** HCl, HNO_3, HCN, CH_3COOH आदि।

नोट – H_3PO_2 अम्ल वियोजन पर केवल एक H^+ आयन देता है। अतः एकक्षारकी अम्ल है।

2. बहुक्षारकी अम्ल (Polybasic acid) – वे अम्ल जिनमें दो या दो से अधिक आयनन योग्य हाइड्रोजन परमाणु होते हैं अतः वियोजित होकर दो या दो से अधिक H^+ आयन देते हैं। इनके वियोजन स्थिरांक के मान दो या दो से अधिक होते हैं, बहुक्षारकी अम्ल कहलाते हैं।

(i) द्विक्षारकी अम्ल (Dibasic acid) – H_2S, H_2CO_3, H_3PO_3, $H_2C_2O_4$ आदि इनमें आयनन योग्य दो H परमाणु होने के कारण दो पदों में वियोजित होते हैं। अतः इनके वियोजन स्थिरांक के दो मान होते हैं। **उदाहरणार्थ :** H_3PO_3 का वियोजन –

(I) $H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^-$

(II) $H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-}$

(I) पद के लिए वियोजन स्थिरांक : $Ka_1 = \frac{[H^+][H_2PO_3^-]}{[H_3PO_3]}$

(II) पद के लिए वियोजन स्थिरांक : $Ka_2 = \frac{[H^+][HPO_3^{2-}]}{[H_2PO_3^-]}$

(ii) त्रिक्षारकी अम्ल (Tribasic acid) – जैसे H_3PO_4 का वियोजन निम्नलिखित तीन पदों में होता है –

(I) $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$

$$Ka_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

AGRIGYAN.IN

(II) $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$

$$Ka_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

(III) $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$

$$Ka_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

इनके वियोजन स्थिरांक के मानों का क्रम होता है –

$Ka_1 > Ka_2 > Ka_3$ तथा इन अम्लों का सम्पूर्ण वियोजन स्थिरांक (Ka) सभी पदों के वियोजन स्थिरांकों का गुणनफल होता है।

$$Ka = Ka_1 \times Ka_2 \times Ka_3$$

298 K पर कुछ बहुक्षारीय अम्लों के वियोजन स्थिरांक –

सारणी : 4.2

अम्ल	Ka_1	Ka_2	Ka_3
सल्फ्यूरिक अम्ल, H_2SO_4	अत्यधिक	1.2×10^{-2}	–
ऑक्सेलिक अम्ल, $H_2C_2O_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-12}	–
सल्फ्यूरस अम्ल, H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	–
कार्बोनिक अक्म्ल, H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	–
फॉस्फोरिक अम्ल, H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
साइट्रिक अम्ल, $C_6H_8O_7$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}

अम्ल के वियोजन स्थिरांक Ka के ऋणात्मक लोगरिथम को pKa कहते हैं –

$$pKa = -\log Ka$$

अतः अम्लों के वियोजन स्थिरांक को pKa के रूप में भी व्यक्त करते हैं। अम्ल की प्रबलता $\propto Ka \propto \frac{1}{pKa}$ होती है अतः प्रबल अम्ल के लिए Ka का मान अधिक व pKa का मान कम होता है तथा दुर्बल अम्ल के लिए Ka का मान कम व pKa का मान अधिक होता है।

क्षारक का वियोजन (Dissociation of Base) – अम्लों के समान ही क्षारकों का भी जलीय विलयन में वियोजन होता है। क्षारक के वियोजन साम्य से क्षारक के वियोजन स्थिरांक को ज्ञात कर सकते हैं, क्षारक के वियोजन स्थिरांक को K_b से प्रदर्शित करते हैं।

माना कि एक दुर्बल क्षारक BOH को जल में विलय करने पर विलयन में क्षारक के वियोजन से निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है।

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से –

क्षारक का वियोजन स्थिरांक $K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$

यदि दुर्बल क्षारक BOH की सान्द्रता C $molL^{-1}$ है व वियोजन की मात्रा α है और विलयन का आयतन V लीटर है तो BOH, B^+ व OH^- की साम्य पर सान्द्रताएं निम्नानुसार होती हैं।

	BOH $\rightleftharpoons$	B^+ +	OH^-
प्रारम्भिक सान्द्रता (mol/L)	C	O	O
साम्य पर सान्द्रता (mol/L)	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

K_b के व्यंजक में साम्य सान्द्रताओं के मान रखने पर –

$$K_b = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} \text{ या } K_b = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad ... (9)$$

दुर्बल क्षारक के लिए α का मान कम होता है (α<<1) तो $1 - \alpha \approx 1$

$$K_b = C\alpha^2 \text{ या } \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} \quad ... (10)$$

इसलिए $[OH^-] = C\alpha = \sqrt{K_b \cdot C}$ ... (11)

या $K_b = \frac{[OH^-]^2}{C}$

क्षारकों के प्रकार (Types of Bases) – क्षारकों की अम्लता के आधार पर क्षारक निम्नलिखित प्रकार के होते हैं।

नोट– किसी क्षारक में प्रतिस्थापन योग्य OH^- की संख्या उस क्षारक की अम्लता कहलाती है।

1. एक अम्लीय क्षारक (Monoacidic base) : जिनमें प्रतिस्थापन योग्य OH^- आयनों की संख्या एक होती है, **एक अम्लीय क्षारक** कहलाते हैं। इनका केवल एक वियोजन स्थिरांक होता है। जैसे NaOH, KOH, NH_4OH आदि।

2. बहुअम्लीय क्षारक (Polyacidic base) : जिनमें विस्थापन योग्य OH^- आयनों की संख्या दो या दो से अधिक होती है, **बहुअम्लीय क्षारक** कहलाते हैं। इनका वियोजन दो या दो से अधिक पदों में होने के कारण इनके वियोजन स्थिरांक दो या दो से अधिक होते हैं।

(i) द्विअम्लीय क्षारक (Diacidic base) – $Mg(OH)_2$ का वियोजन।

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg(OH)^+ + OH^- \; ... \; K_{b_1}$$

$$K_{b_1} = \frac{[Mg(OH)^+][OH^-]}{[Mg(OH)_2]}$$

$$Mg(OH)^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + OH^- \; ... \; K_{b_2}$$

$$K_{b_2} = \frac{[Mg^{2+}][OH^-]}{[Mg(OH)^+]}$$

AGRIGYAN.IN

(ii) त्रिअम्लीय क्षारक (Triacidic base) – $Al(OH)_3$ का वियोजन।

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + OH^- \ldots K_{b_1}$$
$$Al(OH)_2^+ \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + OH^- \ldots K_{b_2}$$
$$Al(OH)^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+} + OH^- \ldots K_{b_3}$$

$$K_{b_1} = \frac{[Al(OH)_2^+][OH^-]}{[Al(OH)_3]},$$

$$K_{b_2} = \frac{[Al(OH)^{2+}][OH^-]}{[Al(OH)_2^+]},$$

$$K_{b_3} = \frac{[Al^{3+}][OH^-]}{[Al(OH)^{2+}]}$$

अम्लों के समान ही क्षारकों के वियोजन स्थिरांक के मानों का क्रम भी $K_{b_1} > K_{b_2} > K_{b_3}$ होता है तथा इन क्षारकों के सम्पूर्ण वियोजन स्थिरांक K_b का मान –

$$K_b = K_{b_1} \times K_{b_2} \times K_{b_3}$$

298 K पर कुछ दुर्बल क्षारकों के वियोजन स्थिरांक –

सारणी 4.3

क्षार	K_b वियोजन स्थिरांक
यूरिया, NH_2CONH_2	1.3×10^{-14}
ऐनिलीन, $C_6H_5NH_2$	4.3×10^{-10}
पिरीडीन, C_5H_5N	1.77×10^{-9}
हाइड्रेजीन, $NH_2–NH_2$	1.7×10^{-6}
अमोनिया, NH_3	1.8×10^{-5}
मेथिल एमीन, CH_3NH_2	4.5×10^{-4}
डाईमेथिल एमीन, $(CH_3)_2NH$	5.4×10^{-4}
ट्राई मेथिल एमीन, $(CH_3)_3N$	6.45×10^{-5}

क्षारक के K_b के ऋणात्मक लघुगणक को pK_b कहते हैं।

$$pK_b = -\log K_b$$

$$\text{क्षारक की प्रबलता} \propto K_b \propto \frac{1}{pK_b}$$

अतः प्रबल क्षारक के लिए K_b का मान अधिक व pK_b का मान कम होता है तथा दुर्बल क्षारक के लिए K_b का मान कम व pK_b का मान अधिक होता है।

दुर्बल अम्लों की आपेक्षिक सामर्थ्य (Relative strength of weak acids) – माना कि दो दुर्बल अम्ल HA_1 व HA_2 की समान सान्द्रता C के लिए वियोजन की मात्रा क्रमशः α_1 व α_2 है तथा वियोजन स्थिरांक क्रमशः Ka_1 व Ka_2 हैं तो –

$$\frac{\text{अम्ल } HA_1 \text{ का सामर्थ्य}}{\text{अम्ल } HA_2 \text{ का सामर्थ्य}} = \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = \frac{C\alpha_1}{C\alpha_2} = \sqrt{\frac{Ka_1C}{Ka_2C}}$$

अतः $$\frac{\text{अम्ल } HA_1 \text{ का सामर्थ्य}}{\text{अम्ल } HA_2 \text{ का सामर्थ्य}} = \sqrt{\frac{Ka_1}{Ka_2}}$$

समान सान्द्रता के लिए निश्चित ताप पर दो दुर्बल अम्लों की आपेक्षिक सामर्थ्य उनके वियोजन स्थिरांकों के वर्गमूल का अनुपात होती है।

नोट – जल में प्रबल अम्लों का आयनन पूर्ण होता है अतः इनकी सामर्थ्य की तुलना ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल की सहायता से की जाती है। कुछ अम्लों की आपेक्षिक सामर्थ्य का क्रम :

$$HClO_4 > HI > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$$

प्रबल अम्ल

$$> H_3O^+ > H_3PO_4 > HF > CH_3COOH$$

दुर्बल अम्ल

$$H_2CO_3 > H_2S > HCN$$

4.2.5 जल का आयनिक गुणनफल (Ionic product of water) "Kw" –

शुद्ध जल एक अति दुर्बल वैद्युत अपघट्य है इसलिए इसके H^+ व OH^- आयनों में अल्प वियोजन से निम्नलिखित साम्य स्थापित हो जाता है।

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

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार –

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad \ldots (12)$$

यहाँ K को जल का वियोजन स्थिरांक कहते हैं। अवियोजित जल के अणुओं की सान्द्रता को स्थिर माना जा सकता है, क्योंकि जल का वियोजन अत्यन्त कम होता है– (लगभग 550 लाख जल के अणुओं में से केवल एक अणु ही वियोजित होता है। अतः

$$K[H_2O] = [H^+][OH^-] \quad [\because K[H_2O] = Kw]$$
$$Kw = [H^+][OH^-] \quad \ldots (13)$$

Kw को जल का ''आयनिक गुणनफल'' कहते हैं।

अतः **''स्थिर ताप पर जल में उपस्थित H^+ व OH^- आयनों की सान्द्रताओं के गुणनफल को जल का आयनिक गुणनफल कहते हैं।'' इसे Kw से प्रदर्शित करते हैं।**

298 K ताप पर अतिशुद्ध जल के चालकता मापन के प्रयोग से– $[H^+] = 1\times10^{-7}$ molL^{-1} व $[OH^-] = 1\times10^{-7}$ molL^{-1} प्राप्त होती हैं। अतः

$$Kw = [H^+][OH^-]$$

AGRIGYAN.IN

$$Kw = (1\times10^{-7}) \times (1\times10^{-7})$$
$$Kw = 1\times10^{-14} \quad \ldots (14)$$

ताप में वृद्धि से Kw का मान बढ़ता है। (वियोजन बढ़ने के कारण)।

विभिन्न तापों पर का Kw मान –

सारणी : 4.4

तापक्रम K में	Kw का मान
273	0.11×10^{-14}
283	0.31×10^{-14}
298	1.00×10^{-14}

शुद्ध जल तथा उदासीन विलयन में H^+ व OH^- की सान्द्रता समान होती है। किन्तु इनमें प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक मिलाने पर H^+ आयनों व OH^- आयनों की सान्द्रता तो परिवर्तित हो जाती है किन्तु निश्चित ताप पर जल के आयनिक गुणनफल का मान सदैव स्थिर रहता है।

298 K पर शुद्ध जल में अम्ल मिलाने पर H^+ आयन सान्द्रता के मान में 1×10^{-7} से वृद्धि होती है लेकिन Kw का मान 1×10^{-14} स्थिर रहता है। अतः OH^- आयन सान्द्रता के मान में 1×10^{-7} से कमी होगी। $[H^+] > [OH^-]$ होने के कारण विलयन अम्लीय होगा।

उदाहरण : 298 K पर शुद्ध जल में NaOH मिलाने पर OH^- आयन सान्द्रता 1×10^{-2} M हो जाती है तो विलयन में H^+ आयन सान्द्रता परिकलित कीजिए ($Kw = 1\times10^{-14}$)

हल : $Kw = [H^+]\,[OH^-]$

$$\therefore \quad [H^+] = \frac{Kw}{[OH^-]} = \frac{1\text{x}\ 10^{-14}}{1\ \text{x}\ 10^{-2}}$$

अतः $[H^+] = 1\times10^{-12}$ M

नोट – (1) शुद्ध जल का घनत्व 1000 g/L होता है अर्थात् एक लीटर जल का द्रव्यमान 1000 g होता है तथा जल का मोलर द्रव्यमान 18 होता है। अतः शुद्ध जल की मोलर सान्द्रता (मोलरता) निम्नलिखित प्रकार से ज्ञात करते हैं।

$$\text{जल की मोलर सान्द्रता } [H_2O] = \frac{\text{एक लीटर जल का द्रव्यमान}}{\text{जल का मोलर द्रव्यमान}}$$

$$1000/18 = 55.5\ (\text{molL}^{-1})$$

(2) अवियोजित व वियोजित जल के अणुओं का अनुपात –

$$= \frac{\text{एक लीटर जल में } H_2O \text{ अणुओं की सख्या}}{\text{एक लीटर जल में } H^+ \text{ आयनों की सख्या}}$$

$$= \frac{[H_2O]\ \text{x}\ 6.022\ \text{x}\ 10^{23}}{[H^+]\ \text{x}\ 6.022\ \text{x}\ 10^{23}}$$

$$= \frac{55.5\times6.022\times10^{23}}{10^{-7}\times6.022\times10^{23}} = \frac{55.5}{10^{-7}} = 55.5\times10^{7}$$

अर्थात् 55 करोड़ 50 लाख जल के अणुओं में एक अणु वियोजित होता है।

4.2.6 पी.एच. अवधारणा (pH Concept) – किसी विलयन की प्रकृति $[H^+]$ या $[OH^-]$ के आधार पर व्यक्त करते हैं।

(i) $[H^+] > [OH^-]$ तो विलयन अम्लीय होगा।

(ii) $[H^+] < [OH^-]$ तो विलयन क्षारकीय होगा।

(iii) $[H^+] = [OH^-]$ तो विलयन उदासीन होगा।

किसी विलयन की अम्लीयता या क्षारकीयता को केवल H^+ आयनों की सान्द्रता के रूप में प्रकट करना अधिक सुगम है। प्रायः विलयनों में H^+ आयन सान्द्रता का मान कम होता है, जिसे 10 के ऊपर ऋणात्मक घात लगाकर प्रदर्शित किया जाता है, जो सुविधाजनक नहीं होता। इसे व्यक्त करने के लिए सन् 1909 में डेनिस वैज्ञानिक सोरेन्सन ने एक नई सुविधाजनक प्रणाली प्रस्तुत की जिसे pH कहा गया। इस अवधारणा के अनुसार विलयन की H^+ आयन सान्द्रता को pH से प्रदर्शित करते हैं। जहां p से तात्पर्य phorenz (या power) तथा H से तात्पर्य H^+ आयन सान्द्रता । अतः **"किसी विलयन में उपस्थित H^+ आयनों की सान्द्रता (mol/L) के ऋणात्मक लघुगणक (logarithm) को pH कहते हैं।"**

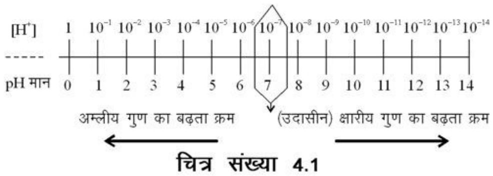
$$pH = -\log [H^+] \quad \ldots (15)$$

$$\text{या} \quad pH = \log\frac{1}{[H^+]} \quad \ldots (16)$$

$$\text{या} \quad [H^+] = 10^{-pH} \quad \ldots (17)$$

pH को निम्नलिखित प्रकार भी परिभाषित किया जा सकता है– "किसी विलयन में उपस्थित H^+ आयन सान्द्रता (mol/L) के व्युत्क्रम के लघुगणक (logarithm) को pH कहते हैं।" अथवा किसी विलयन की H^+ आयन सान्द्रता (mol/L) को व्यक्त करने के लिए 10 के ऊपर लगायी गयी ऋणात्मक घात का संख्यात्मक मान pH कहलाता है।

298 K ताप पर जलीय विलयन में H^+ आयन सान्द्रता 10^0 (1 M) से 10^{-14} M तक परिवर्तित हो सकती है। अतः pH पैमाना (pH scale) पर 0 से 14 के मध्य परिवर्तन होता है।



चित्र संख्या 4.1

AGRIGYAN.IN

$[H^+]$ में 10 गुणा वृद्धि होने पर pH के मान में एक इकाई की कमी होती है।

298 K ताप पर pH = 7 होने पर विलयन उदासीन होगा, pH < 7 होने पर अम्लीय तथा pH > 7 होने पर क्षारकीय होगा। उदाहरणस्वरूप : **(1) अम्लीय विलयन –** अम्लों के जलीय विलयन, प्रबल अम्ल, दुर्बल क्षारक के लवणों के जलीय विलयन (NH_4Cl, $AlCl_3$, $CuSO_4$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ तथा वर्षा का जल)

(2) क्षारकीय विलयन – क्षारकों के जलीय विलयन, दुर्बल अम्ल, प्रबल क्षारक के लवणों के जलीय विलयन (CH_3COONa, K_2CO_3, Na_2CO_3, तथा बफर विलयन)

(3) उदासीन विलयन – आसुत जल, ($K_a = K_b$) तथा प्रबल अम्ल, प्रबल क्षारक के लवणों के जलीय विलयन।

नोट : pH के समान ही pOH को भी व्यक्त कर सकते हैं।

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

$$\text{या } [OH^-] = 10^{-pOH}$$

pH व pOH में सम्बन्ध : हम जानते हैं कि $Kw = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ (298 K पर), लघुगणक (log) लेने पर–

$$\log Kw = \log [H^+] + \log [OH^-] = -14 \log 10$$

$$\text{अथवा } -\log Kw = -\log [H^+] - \log [OH^-] = 14$$

$$(\because \log 10 = 1)$$

$$\text{अथवा } pKw = pH + p^{OH} = 14$$

pH का मान ज्ञात करने के सम्बन्ध में मुख्य बिन्दु :

1. प्रबल अम्ल व प्रबल क्षारक का विलयन में पूर्ण वियोजन होता हैं, अतः

(अ) प्रबल अम्ल के लिए $[H^+]$ = अम्ल की नॉर्मलता

प्रबल क्षारक के लिए $[OH^-]$ = क्षारक की नॉर्मलता

जैसे – $\frac{N}{100}HCl$ या $\frac{N}{100}H_2SO_4$ में , $[H^+]\frac{1}{100} = 10^{-2}N$ होगी।

अतः $pH = -\log [H^+] = -\log [10^{-2}] = 2$

इसी प्रकार $\frac{N}{100}NaOH$ में $[OH^-]\frac{1}{100} = 10^{-2}N$ होगी।

अतः $pOH = -\log [OH^-] = -\log [10^{-2}] = 2$

$\because \quad pH + pOH = 14$

$\therefore \quad pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12$

(ब) जब प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक की सान्द्रता मोलरता में दी गयी हो तो –

प्रबल अम्ल की $[H^+]$ = अम्ल की मोलरता × क्षारकता

प्रबल क्षारक की $[OH^-]$ = क्षारक की मोलरता × अम्लता

जैसे : 0.005 M H_2SO_4 के लिए

$[H^+] = 0.005 \times 2 = 10^{-2}$ [$\because$ H_2SO_4 की क्षारकता = 2]

$\therefore pH = -\log [H^+] = -\log [10^{-2}] = 2$

2. दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक का वियोजन पूर्ण नहीं होता अतः

दुर्बल अम्ल की $[H^+] = C\alpha$

या $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$

दुर्बल क्षारक की $[OH^-] = C\alpha$

या $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C}$

$C \rightarrow$ अम्ल की सान्द्रता

$\alpha \rightarrow$ अम्ल के वियोजन की मात्रा

$K_a \rightarrow$ अम्ल का वियोजन स्थिरांक

$C \rightarrow$ क्षारक की सान्द्रता

$\alpha \rightarrow$ क्षारक के वियोजन की मात्रा

$K_b \rightarrow$ क्षारक का वियोजन स्थिरांक

जैसे : 0.002 M CH_3COOH का 10% वियोजन होता है तो इसके विलयन की pH होगी।

$$[H^+] = C\alpha = 0.002 \times \frac{10}{100} = 2 \times 10^{-4}$$

अतः $pH = -\log [H^+] = -\log [2 \times 10^{-4}]$

या $pH = -[-4 + 0.3010]$ ($\log 2 = 0.3010$)

$pH = 4 - 0.3010 = 3.699$

3. दूध की pH का मान 6.8 है, इसके $[H^+]$ परिकलित कीजिए।

$pH = -\log[H^+]$

या $\log[H^+] = -pH = -6.8$

या $[H^+]$= antilog [– 6.80]

= antilog [–6+0.80+1–1]

या $[H^+]$= antilog [– 7 + 0.20]

या $[H^+] = 1.58 \times 10^{-7}$

4.2.7 बफर विलयन (Buffer Solution) – सामान्यतया किसी भी विलयन में थोड़ी मात्रा में प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक मिलाने पर विलयन की pH में (H^+ आयन सान्द्रता में) परिवर्तन हो जाता है। किन्तु बहुत सारी जैविक एवं रासायनिक अभिक्रियाओं में pH नियन्त्रण महत्वपूर्ण होता है। अतः ऐसे विलयन जिनमें थोड़ी मात्रा में प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक मिलाने पर pH मान अपरिवर्तित रहता है, बफर विलयन (उभय प्रतिरोधी विलयन) कहलाते हैं। **अतः वे विलयन जिनमें थोड़ी मात्रा में प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक मिलाने पर या तनु करने पर pH में कोई परिवर्तन नहीं होता, ऐसे आरक्षित pH वाले विलयन बफर विलयन (उभय प्रतिरोधी विलयन) कहलाते हैं।**

AGRIGYAN.IN

बफर विलयन के प्रकार (Types of Buffer Solution):
ये दो प्रकार के होते हैं –

1. सरल बफर विलयन 2. मिश्रित बफर विलयन

1. सरल बफर विलयन (Simple Buffer Solution) – दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक के लवण के विलयन। उदाहरण – NH_4CN, $(NH_4)_2CO_3$, CH_3COONH_4

2. मिश्रित बफर विलयन (Mixed Buffer Solution)– ये दो प्रकार के होते हैं –

(अ) अम्लीय बफर विलयन (Acidic Buffer Solution) : दुर्बल अम्ल + दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षारक से बने लवण के विलयन, अम्लीय बफर विलयन कहलाते हैं। **उदाहरण** – (i) $CH_3COOH + CH_3COONa$ (ii) $HCN + KCN$ (iii) $H_2CO_3 + NaHCO_3$ (iv) बोरिक अम्ल (H_3BO_3) + बोरेक्स $(Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O)$ आदि।

(ब) क्षारकीय बफर विलयन (Basic Buffer Solution): दुर्बल क्षार + दुर्बल क्षारक व प्रबल अम्ल से बने लवणों के विलयन, क्षारकीय बफर विलयन कहलाते हैं। **उदाहरण** – (i) $NH_4OH + NH_4Cl$ (ii) $NH_4OH + NH_4NO_3$

बफर क्रिया (Buffer Action) : बफर विलयन की क्रिया जो विलयन में कुछ मात्रा में प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक मिलाने पर भी pH मान को परिवर्तित नहीं होने देती, **बफर क्रिया** कहलाती है।

सरल बफर विलयन की बफर क्रिया – अमोनियम एसीटेट विलयन की बफर क्रिया निम्नानुसार होती है।

जलीय विलयन में CH_3COONH_4 का पूर्ण वियोजन होता है।

$$CH_3COONH_4 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$$

इनमें HCl (प्रबल अम्ल) मिलाने पर – अम्ल से प्राप्त H^+ आयन विलयन में उपस्थित CH_3COO^- से संयोग कर दुर्बल अम्ल CH_3COOH बनाते हैं जिसका वियोजन नगण्य होने से pH में कोई परिवर्तन नहीं होता।

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

(बफर विलयन से) (प्रबल अम्ल से) (दुर्बल अम्ल)

इसी प्रकार प्रबल क्षारक (NaOH) मिलाने पर – क्षारक से प्राप्त OH^- विलयन में उपस्थित NH_4^+ से संयोग कर दुर्बल क्षारक NH_4OH बनाते हैं जिसका वियोजन नगण्य होने से pH में कोई परिवर्तन नहीं होता।

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_4OH$$

(बफर विलयन से) (प्रबल क्षारक से) (दुर्बल क्षारक)

अम्लीय बफर की बफर क्रिया – इसकी बफर क्रिया को $CH_3COOH + CH_3COONa$ के विलयन के उदाहरण द्वारा स्पष्ट कर सकते हैं। इस विलयन में

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

(प्रबल वै.अ.) (पूर्ण वियोजन)

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

(दुर्बल वैद्युत अपघट्य) (समआयन) (अल्प वियोजन)

इस विलयन में प्रबल अम्ल (HCl) की कुछ मात्रा मिलाने पर अम्ल से प्राप्त H^+ आयन विलयन के CH_3COO^- से संयुक्त होकर दुर्बल अम्ल CH_3COOH बनाते हैं, समआयनिक प्रभाव के कारण जिसका आयनन लगभग निरुद्ध रहता है इसलिए pH परिवर्तन नहीं होता।

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

(बफर विलयन से) (प्रबल अम्ल से)

इसी प्रकार विलयन में प्रबल क्षारक (NaOH) मिलाने पर (कुछ मात्रा में) – क्षारक से प्राप्त OH^- आयन विलयन में उपस्थित CH_3COOH द्वारा उदासीन हो जाते हैं जिससे pH परिवर्तन नहीं होता।

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$$

(प्रबल क्षारक से)

क्षारकीय बफर की बफर क्रिया – इन विलयनों की बफर क्रिया की व्याख्या करने के लिए $(NH_4OH + NH_4Cl)$ के विलयन पर विचार करते हैं। इस विलयन में –

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$ (पूर्ण वियोजन)

(प्रबल वैद्युत अपघट्य)

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$ (अल्प वियोजन)

(दुर्बल वैद्युत अपघट्य) (समआयन)

इस विलयन में प्रबल अम्ल (HCl) मिलाने परः अम्ल से प्राप्त H^+ आयन विलयन में उपस्थित NH_4OH से उदासीन हो जाते हैं अतः pH में परिवर्तन नहीं हो पाता।

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

(प्रबल अम्ल से)

इसी प्रकार प्रबल क्षारक (NaOH) मिलाने पर : क्षारक से प्राप्त OH^- आयन विलयन में उपस्थित NH_4^+ से संयुक्त होकर दुर्बल क्षारक NH_4OH बना लेते हैं सम आयन प्रभाव के कारण NH_4OH का आयनन निरूद्ध रहता है। अतः pH में कोई परिवर्तन नहीं हो पाता।

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_4OH$$

(प्रबल क्षारक से)

बफर विलयन की pH –

(A) अम्लीय बफर की pH : अम्लीय बफर CH_3COOH व CH_3COONa के विलयन में –

(i) $CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$ (पूर्ण आयनन)
(लवण)

AGRIGYAN.IN

(ii) $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ (अल्प आयनन)
(दुर्बल अम्ल)

दुर्बल अम्ल के साम्य से $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$

या $[H^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$

$[CH_3COO^-]$ = [लवण]
$[CH_3COOH]$ = [अम्ल]

क्योंकि लवण पूर्णरूप से आयनित होता है अतः CH_3COO^- आयन मुख्य रूप से CH_3COONa से प्राप्त होते हैं।

अतः $[H^+] = K_a \times \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]}$ ... (18)

दोनों ओर का log लेने पर –

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

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

या $pH = pK_a + \log\frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]}$ ... (19)

यही समीकरण (19) अम्लीय बफर विलयन का हैण्डरसन समीकरण है।

(B) क्षारकीय बफर की pH : क्षारीय बफर विलयन के pOH मान हेतु हैण्डरसन समीकरण निम्न होगा –

$pOH = pK_b + \log\frac{[\text{लवण}]}{[\text{क्षार}]}$ ... (20)

बफर विलयन की pH परास : किसी बफर विलयन का वह pH अन्तराल जिसके मध्य बफर विलयन प्रभावी होते है, बफर विलयन की pH परास कहलाती है। अम्लीय बफर विलयन की pH परास pK_a-1 से pK_a+1 तक होती है तथा क्षारकीय बफर विलयन की pH परास $14-pK_a-1$ से $14-pK_a+1$ होती है। जैसे CH_3COOH के लिए $pK_a = 4.75$ होता है अतः $CH_3COOH + CH_3COONa$ विलयन की pH परास 3.75 से 5.75 तक होगी।

बफर विलयन का महत्व : इन विलयनों का उपयोग विभिन्न क्षेत्रों में होता है।

1. कृषि में – फसल की पैदावार मृदा के pH पर निर्भर करती है। कार्बोनेट, बाइकार्बोनेट, फॉस्फेट लवणों का मिश्रण व कार्बोनिक अम्ल मृदा का pH मान नियन्त्रण में रखते हैं।

2. उद्योगों में – ऐल्कोहॉल का किण्वन द्वारा निर्माण में pH का मान 5.0 से 6.8 के मध्य स्थिर, बफर विलयनों के द्वारा किया जाता हैं।

3. विश्लेषणात्मक रसायन में – (i) तृतीय व पंचम वर्ग के क्षारीय मूलकों के अवक्षेपण में $NH_4OH + NH_4Cl$ के बफर विलयन का उपयोग किया जाता है।

4. जैविक तन्त्रों में – रूधिर की pH परास 7.36 से 7.42 होती है यह शरीर में उपस्थित $HCO_3^- + H_2CO_3$ की बफर क्रिया द्वारा नियन्त्रित होती है।

4.2.8 अम्ल–क्षारक अनुमापन (Acid-Base Titration)–

ऐसे अनुमापन जिनमें अम्ल एवं क्षारक प्रयुक्त होते हैं, जिनके मध्य उदासीनीकरण अभिक्रिया होती है, अम्ल क्षारक अनुमापन कहलाते हैं। किसी क्षारक द्वारा अम्ल के पूर्ण उदासीनीकरण की स्थिति में अम्ल के रासायनिक तुल्यांक, क्षारक के रासायनिक तुल्यांक के बराबर होते हैं। अनुमापन की यह स्थिति जिस बिन्दु पर प्राप्त होती है उसे सैद्धान्तिक **अन्तिम बिन्दु (End Point)** कहते हैं। अन्तिम बिन्दु पर भाग लेने वाले अम्ल व क्षारक का लवण प्राप्त होता है।

अम्ल–क्षारक अनुमापन में अन्तिम बिन्दु के निर्धारण हेतु प्रयुक्त होने वाले पदार्थ अम्ल–क्षारक सूचक या हाइड्रोजन आयन सूचक या उदासीनीकरण सूचक कहलाते हैं। विलयन की pH (H^+ आयन सान्द्रता) के मान में उचित परिवर्तन के साथ रंग परिवर्तन करते हैं। अर्थात् विलयन की pH के अनुसार ही इनके अलग–अलग रंग होते हैं। इनका अम्लीय माध्यम में एक रंग तथा क्षारकीय माध्यम में दूसरा रंग होता है।

किसी अम्ल–क्षारक सूचक के रंग में परिवर्तन एक निश्चित pH पर नहीं होता है अपितु एक pH अन्तराल में होता है। यही pH अन्तराल जिसमें सूचक अपना रंग परिवर्तन करता है, सूचक का उपयुक्त **pH परास या संवेदिता परास** कहलाता है। प्रत्येक सूचक का एक निश्चित pH परास होता है।

कुछ प्रमुख अम्ल–क्षारक सूचकों के pH परास व रंग

सारणी : 4.5

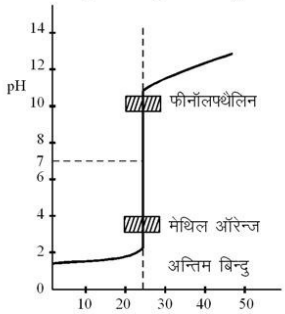
क्र. सं.	सूचक	pH परास	pH परास से कम pH वाले विलयन में रंग	pH परास से अधिक pH वाले विलयन में रंग
1.	मेथिल ऑरेन्ज	3.1–4.5	लाल	पीला
2.	मेथिल रेड	4.2–6.3	लाल	पीला
3.	लिटमस	5.0–8.0	लाल	नीला
4.	ब्रोमोथाइमॉल ब्लू	6.0–7.6	पीला	नीला
5.	फीनॉल रेड	6.4–8.2	पीला	लाल
6.	फीनॉलफ्थैलिन	8.3–10	रंगहीन	गुलाबी

अनुमापन में उचित सूचक का चुनाव : अम्ल–क्षारक अनुमापन

AGRIGYAN.IN

में अन्तिम बिन्दु पर pH में तीक्ष्ण परिवर्तन होता है, इसे अनुमापन की pH परास कहते हैं। भिन्न–भिन्न अम्लों व क्षारकों के अनुमापनों में अनुमापन की pH परास भिन्न–भिन्न होती है। अतः किसी अम्ल–क्षारक अनुमापन पर उचित सूचक का चुनाव सूचक की pH परास व अनुमापन की pH परिवर्तन परास पर निर्भर करता है। जिस सूचक की pH परास, अनुमापन की pH परिवर्तन परास के अन्तर्गत आती है, वह सूचक उस अनुमापन के लिए उचित सूचक होगा अन्यथा नहीं। अम्ल–क्षारक अनुमापन निम्नलिखित प्रकार के होते हैं –

1. प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षारक के मध्य अनुमापन (Titration between strong acid and strong base)– इस प्रकार के अनुमापनों में प्रबल क्षारक को ब्यूरेट में तथा प्रबल अम्ल को कोनीकल फ्लास्क में लेते हैं। प्रबल अम्ल का pH कम (1–2) होता है। अम्ल में क्षारक मिलाने पर प्रारम्भ में pH में धीरे– धीरे वृद्धि होती है। अन्तिम बिन्दु पर विलयन के pH मान में तीक्ष्णता से 3 से 10 तक वृद्धि होती है। इसे मिलाये गये प्रबल क्षारक के आयतन व pH में परिवर्तन के मध्य आलेख से प्राप्त वक्र (अनुमापन वक्र) को चित्र (4.2) से प्रदर्शित किया गया है। इस अनुमापन की अन्तिम बिन्दु पर pH परास 3 से 10 के अन्तर्गत आने वाले सभी सूचकों में से किसी भी उपयुक्त सूचक का चयन कर सकते हैं जैसे – फीनॉलफ्थैलिन, मेथिल ऑरेन्ज, मेथिल रेड व ब्रामोथाइमॉल ब्लू उचित सूचक हैं।

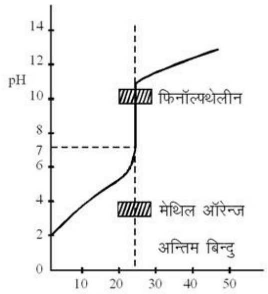


25 ml N अम्ल के लिये प्रयुक्त N क्षार का आयतन

चित्र संख्या : 4.2

इस प्रकार के अनुमापन के उदाहरण : HCl-NaOH, H_2SO_4–NaOH आदि।

2. दुर्बल अम्ल तथा प्रबल क्षारक के मध्य अनुमापन (Titration between weak acid and strong base)– दुर्बल अम्ल का pH लगभग 2–3 होता है। प्रबल क्षारक मिलाने पर अन्तिम बिन्दु पर विलयन की pH में तीक्ष्णता से 6.5 से 10 तक वृद्धि होती है। pH परिवर्तन की इस pH परास में फीनॉलफ्थैलिन आता है, किन्तु मेथिल ऑरेन्ज नहीं आता।

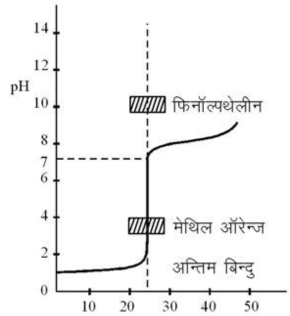


25 ml N अम्ल के लिये प्रयुक्त N क्षारक का आयतन

चित्र संख्या : 4.3

अतः इस अनुमापन के लिए फीनॉलफ्थैलिन उचित सूचक है (चित्र 4.3) उदाहरण : CH_3COOH व NaOH के मध्य अनुमापन।

3. प्रबल अम्ल तथा दुर्बल क्षारक के मध्य अनुमापन (Titration between strong acid and weak base)– प्रबल अम्ल का pH लगभग 1–2 होता है। इसमें दुर्बल क्षारक मिलाने पर प्रारम्भ में pH में धीरे–धीरे परिवर्तन होता है। अन्तिम बिन्दु पर pH मान में तीक्ष्ण वृद्धि लगभग 3 से 7 तक होती है। अनुमापन की इस pH परास के अन्तर्गत मेथिल ऑरेन्ज तो आता है किन्तु फीनॉलफ्थैलिन नहीं, अतः इस अनुमापन के लिए उचित सूचक मेथिल ऑरेन्ज है (चित्र 4.4)। उदाहरण : HCl व NH_4OH के मध्य अनुमापन।



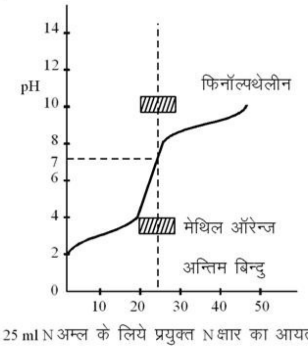
25 ml N अम्ल के लिये प्रयुक्त N क्षार का आयतन

चित्र संख्या : 4.4

4. दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षारक के मध्य अनुमापन (Titration between weak acid and weak base)– किसी दुर्बल अम्ल का pH लगभग 2–3 होता है। इसके विलयन में दुर्बल क्षारक मिलाने पर विलयन के pH मान में धीरे–धीरे वृद्धि होती है। अन्तिम बिन्दु पर pH मान में तीक्ष्ण परिवर्तन नहीं होता। pH में बहुत कम परिवर्तन लगभग 6.5 से 7.5 के मध्य होता है। अन्तिम बिन्दु पर pH मान में बहुत कम परिवर्तन होने के कारण

AGRIGYAN.IN

अनुमापनों के लिए कोई उचित सूचक नहीं है। मेथिल ऑरेन्ज व फीनॉलफ्थेलीन दोनों सूचक अनुमापन की pH परास से बाहर हैं। किन्तु फीनॉल रैड जैसे सूचक का उपयोग किया जा सकता है (चित्र 4.5)। उदाहरण : CH_3COOH व NH_4OH के मध्य अनुमापन।



चित्र संख्या : 4.5

4.2.9 विलेयता गुणनफल और उसके उपयोग – विलेयता गुणनफल की जानकारी से पूर्व विलेयता की जानकारी आवश्यक है।

विलेयता (Solubility) : निश्चित ताप पर किसी पदार्थ के संतृप्त विलयन के एक लीटर आयतन में घुले हुए मोलों की संख्या को उस पदार्थ की विलेयता कहते हैं। इसे "s" द्वारा प्रदर्शित करते हैं। अतः

$$\text{विलेयता (s)} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (लीटर में)}}$$

विलेयता गुणनफल (Solubility Product) "K_{sp}": किसी अल्प विलेय वैद्युत अपघट्य AB (जैसे AgCl, $BaSO_4$ आदि) को जल में घोलने पर उसकी बहुत कम मात्रा घुलती है। ठोस वैद्युत अपघट्य की कुछ मात्रा भी उसके संतृप्त विलयन में विद्यमान रहती है। इस प्रकार वैद्युत अपघट्य के संतृप्त विलयन में निम्नलिखित दो साम्य स्थापित हो जाते हैं।

$$\underset{\substack{\text{ठोस}\\\text{(अविलेय)}}}{AB} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{अवियोजित अणु}\\\text{(विलयन में)}}}{AB} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{आयन}\\\text{(विलयन में)}}}{A^+ + B^-}$$

आयनिक साम्य पर द्रव्यनुपाती क्रिया का नियम लगाने पर –

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

चूंकि स्थिर ताप पर संतृप्त विलयन में अवियोजित वैद्युत अपघट्य AB की सान्द्रता स्थिर रहती है।

अतः $[AB] = K' = \text{स्थिरांक}$

इसलिए $K[AB] = [A^+]\,[B^-]$

या $K\,K' = [A^+]\,[B^-]$

या $K_{sp} = [A^+]\,[B^-]$

यहां K_{sp} एक नया स्थिरांक है इसे विलेयता गुणनफल कहते हैं। **''निश्चित ताप पर किसी वैद्युत अपघट्य के संतृप्त विलयन में उपस्थित आयनों की सान्द्रताओं का गुणनफल उस वैद्युत अपघट्य का विलेयता गुणनफल कहलाता है।''**

नोट : निश्चित ताप पर किसी वैद्युत अपघट्य के "K_{sp}" का मान स्थिर रहता है।

विलेयता गुणनफल के व्यंजक से निम्नलिखित निष्कर्ष प्राप्त कर सकते हैं –

(i) यदि वैद्युत अपघट्य के लिए आयनिक गुणनफल (Ionic product), विलेयता गुणनफल के बराबर होता है तो विलयन संतृप्त होगा। इसमें वैद्युत अपघट्य की और अधिक मात्रा नहीं घोली जा सकती।

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

(ii) यदि वैद्युत अपघट्य के लिए आयनिक गुणनफल (Ionic product), विलेयता गुणनफल से कम होता है तो विलयन असंतृप्त होगा । इसमें वैद्युत अपघट्य की और अधिक मात्रा घोली जा सकती है।

$$[A^+]\,[B^-] < K_{sp} \quad \ldots \text{असंतृप्त विलयन}$$

(iii) यदि वैद्युत अपघट्य के लिए आयनिक गुणनफल (Ionic product), विलेयता गुणनफल से अधिक हो जाता है। तो विलयन अतिसंतृप्त होगा । यही स्थिति विलयन से वैद्युत अपघट्य के अवक्षेपण का आधार है।

$$[A^+]\,[B^-] > K_{sp} \quad \ldots \text{अतिसंतृप्त विलयन (अवक्षेपण की स्थिति)}$$

कारण – आयनिक गुणनफल के मान को विलेयता गुणनफल के बराबर रखने के लिए ठोस वैद्युत अपघट्य विलयन से बाहर आयेगा।

विलेयता तथा विलेयता गुणनफल में सम्बन्ध (Relation between solubility and solubility product) – विलेयता तथा विलेयता गुणनफल के मध्य सम्बन्ध स्थापित करने के लिए एक सामान्य वैद्युत अपघट्य Ax By के संतृप्त विलयन पर विचार करते हैं। यदि वैद्युत अपघट्य की विलेयता s हो तो–

$$\underset{s}{A_xB_y} \rightleftharpoons \underset{xs}{xA^{y+}} + \underset{ys}{yB^{x-}}$$

$$\text{अतः} \quad K_{sp} = [A^{y+}]^x\,[B^{x-}]^y \qquad \ldots (21)$$

AGRIGYAN.IN

या $K_{sp} = [xs]^x [ys]^y$

या $K_{sp} = x^x y^y s^{(x+y)}$ ... (22)

या $s = \left(\frac{Ksp}{x^x y^y}\right)^{\frac{1}{x+y}}$ ... (23)

यहां, $x \rightarrow$ एक अणु के वियोजन से प्राप्त धनायनों की संख्या

$y \rightarrow$ एक अणु के वियोजन से प्राप्त ऋणायनों की संख्या

विलेयता व विलेयता गुणनफल का सम्बन्ध संतृप्त विलयन में अभिक्रिया की समीकरणमिति पर निर्भर करता है। विभिन्न प्रकार के वैद्युत अपघट्यों के लिए K_{sp} व s में सम्बन्ध निम्नानुसार है –

(अ) 1:1 प्रकार के विद्युत अपघट्य – जिनके वियोजन से एक धनायन व एक ऋणायन प्राप्त हो। जैसे AgCl, AgBr, AgI, $BaSO_4$ आदि।

AgCl के लिए : माना AgCl की विलेयता s mol/L है।

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

s s s

या $K_{sp} = s \times s = s^2$

या $s = \sqrt{K_{sp}}$

$BaSO_4$ के लिए : माना $BaSO_4$ की विलेयता s mol/L है।

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

s s s

$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$

या $K_{sp} = s \times s = s^2$

या $s = \sqrt{K_{sp}}$

(ब) 1 : 2 व 2 : 1 प्रकार के वैद्युत अपघट्य – जिनके वियोजन से एक धनायन व दो ऋणायन प्राप्त हो 1 : 2 प्रकार के वैद्युत अपघट्य व जिनके वियोजन से दो धनायन व एक ऋणायन प्राप्त हो, 2 : 1 प्रकार के वैद्युत अपघट्य कहलाते हैं– जैसे $PbCl_2$, CaF_2 व Ag_2CO_3.

CaF_2 के लिए : माना CaF_2 की विलेयता s mol/L है।

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

s s 2s

$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2$

या $K_{sp} = s \times (2s)^2 = 4s^3$

या $s = \left(\frac{Ksp}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$

Ag_2CO_3 के लिए : माना Ag_2CO_3 की विलेयता s mol/L है।

$$Ag_2CO_3 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CO_3^{2-}$$

संतृप्त विलयन 2s s

$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CO_3^{2-}]$

या $K_{sp} = (2s)^2 \times s = 4s^3$

या $s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$

(स) 1 : 3 प्रकार के वैद्युत अपघट्य – जिनके वियोजन से एक धनायन व तीन ऋणायन प्राप्त हो, जैसे – $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ आदि।

$Al(OH)_3$ के लिए : माना $Al(OH)_3$ की विलेयता s mol/L है।

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^-$$

संतृप्त विलयन s 3s

$K_{sp} = [Al^{3+}][OH^-]^3$

या $K_{sp} = s \times (3s)^3$

या $K_{sp} = 27s^4$

या $s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$

(द) 2 : 3 प्रकार के वैद्युत अपघट्य – जिनके वियोजन से दो धनायन व तीन ऋणायन प्राप्त हो, जैसे – Sb_2S_3

Sb_2S_3 के लिए : माना Sb_2S_3 की विलेयता s mol/L है।

$$Sb_2S_3 \rightleftharpoons 2Sb^{3+} + 3S^{2-}$$

संतृप्त विलयन 2s 3s

$K_{sp} = [Sb^{3+}]^2 [S^{2-}]^3$

या $K_{sp} = (2s)^2 \times (3s)^3 = 108 s^5$

या $K_{sp} = 27s^5$

या $s = \left(\frac{K_{sp}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$

उदाहरण 5 : 25°C पर AgI की विलेयता 0.901×10^{-8} mol/L है। AgI का विलेयता गुणनफल ज्ञात कीजिए।

हल :

$$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$$

s s s

$K_{sp} = [Ag^+][I^-]$

या $K_{sp} = s \times s = s^2$

या $K_{sp} = (0.901 \times 10^{-8})^2$

($\because s = 0.901 \times 10^{-8}$ mol/L) है।

$K_{sp} = 8.13 \times 10^{-17}$

उदाहरण 6 : $BaSO_4$ की 25°C पर विलेयता 0.00233 g/L है। $BaSO_4$ का विलेयता गुणनफल ज्ञात कीजिए।
($BaSO_4$ का मोलर द्रव्यमान = 233)

AGRIGYAN.IN

हल :

$$BaSO_4 \text{ की विलेयता (s)} = \frac{\text{विलेयता (g/L)}}{\text{मोलर द्रव्यमान}}$$

$$(s) = \frac{0.00233}{233} = 1\times10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$s \quad\quad s \quad\quad s$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

या $K_{sp} = s \times s = s^2$

या $K_{sp} = (1\times10^{-5})^2 = 1 \times 10^{-10}$

उदाहरण 7 : 298 K पर AgBr का विलेयता गुणनफल 4×10^{-13} है। यदि एक विलयन में Br^- आयन की सान्द्रता 4×10^{-10} $molL^{-1}$ है, तो Ag^+ आयन की सान्द्रता क्या होगी?

हल : $AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$

$K_{sp} = [Ag^+]\,[Br^-]$

या $[Ag^+] = \frac{Ksp}{[Br^-]}$

$$= \frac{4\times10^{-13}}{4\times10^{-7}} = 1x10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

विलेयता गुणनफल के उपयोग (Applications of Solubility Product) –

1. नमक के शोधन में – अशुद्ध नमक में $MgCl_2$, $CaCl_2$ आदि की अशुद्धियां होती हैं। अशुद्ध नमक का संतृप्त विलयन बनाकर, विलयन में HCl गैस प्रवाहित की जाती है। Cl^- आयनों की सान्द्रता में वृद्धि हो जाने से $[Na^+]\,[Cl^-] > K_{sp}$ (NaCl) हो जाता है और NaCl का अवक्षेपण हो जाता है।

$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$ $[K_{sp}=[Na^+][Cl^-]$

$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ संतृप्त विलयन]

$NaCl + HCl \rightleftharpoons Na^+ + H^+ + 2Cl^-$

$[[Na^+][Cl^-]^2 > K_{sp}$ (NaCl)]

(अवक्षेपण की स्थिति)

नमक के साथ मिली अन्य अशुद्धियां ($MgCl_2$, $CaCl_2$) के लिए आयनिक गुणनफल उनके K_{sp} के मानों से कम रहने के कारण अशुद्धियां विलयन में ही रह जाती हैं।

2. सोडियम बाइकार्बोनेट के निर्माण में – सोडियम बाइ कार्बोनेट ($NaHCO_3$) के निर्माण की सॉल्वे विधि में अमोनियाकृत ब्राइन (अमोनिया युक्त NaCl का जलीय विलयन) में CO_2 गैस प्रवाहित की जाती है। जिससे $NaHCO_3$ का अवक्षेपण हो जाता है। इसका कारण यह है कि इस विलयन में Na^+, NH_4^+, Cl^- व HCO_3^- आयन उपस्थित होते हैं। $NaHCO_3$ के Ksp का मान अन्य पदार्थों (NaCl, NH_4Cl, NH_4HCO_3) के Ksp से कम होता है। अतः $NaHCO_3$ के लिए आयनिक गुणनफल $> K_{sp}$ हो जाने से अन्य पदार्थों से पहले अवक्षेपित हो जाता है।

3. साबुन के निर्माण में – साबुन उच्च वसीय अम्लों के सोडियम या पोटेशियम लवण होते हैं, जैसे : सोडियम स्टेऐरेट ($C_{17}H_{35}COONa$)

साबुन के औद्योगिक निर्माण में वसा या तेल का क्षारकीय जल अपघटन किया जाता है। इसके लिए वसा या तेल में NaOH का जलीय विलयन मिलाया जाता है। जिससे वसीय अम्लों के सोडियम लवणों के जलीय विलयन के रूप में साबुन प्राप्त होता है। इस विलयन में NaCl मिलाने पर विलयन में Na^+ आयनों की सान्द्रता में वृद्धि हो जाती है, जिससे Na^+ व वसीय अम्ल के ऋणायन की सान्द्रता का गुणनफल K_{sp} से अधिक हो जाता है, जिसके फलस्वरूप साबुन का अवक्षेपण हो जाता है। यह क्रिया साबुन का लवणन कहलाती है।

$$C_{17}H_{35}COONa \rightleftharpoons C_{17}H_{35}COO^- + Na^+$$

$[K_{sp} = [C_{17}H_{35}COO^-]\,[Na^+]$... (संतृप्त विलयन)

NaCl मिलाने पर :

$$C_{17}H_{35}COONa + NaCl \rightleftharpoons C_{17}H_{35}COO^- + 2\,Na^+ + Cl^-$$

$[C_{17}H_{35}COO^-]\,[Na^+]^2 > K_{sp}$ ... (अवक्षेपण की स्थिति)

4. अल्प विलेय वैद्युत अपघट्यों की विलेयता ज्ञात करने में – विलेयता व विलेयता गुणनफल (K_{sp}) के मध्य सम्बन्ध के द्वारा स्पष्ट किया जा चुका है।

5. गुणात्मक विश्लेषण में – अकार्बनिक लवणों के विश्लेषण में विलेयता गुणनफल का बहुधा उपयोग किया जाता है।

(अ) धातु धनायनों का समूहवार विभाजन तथा समूहों के क्रम का निर्धारण : धातु धनायनों को उनके समूहवार विश्लेषण के लिए धातु धनायनों को भिन्न–भिन्न समूहों (वर्गों) में रखा गया है। जिसका आधार धातु धनायनों के यौगिकों के विलेयता गुणनफल (K_{sp}) के मान हैं। लगभग समान विलेयता गुणनफल (K_{sp}) वाले धनायनों को एक साथ एक समूह में रखा गया है। उदाहरणार्थ : Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+} के सल्फाइड़ों के Ksp के मान लगभग समान होते हैं इसी कारण इन्हें एक साथ द्वितीय समूह में रखा गया है। चतुर्थ समूह के धनायनों (Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}) के सल्फाइडों के K_{sp} के मान लगभग समान होते हैं किन्तु द्वितीय समूह के

AGRIGYAN.IN

धनायनों के सल्फाईडों के K_{sp} के मानों से उच्च होने के कारण इन्हें पृथक समूह में रखा गया है। इसी प्रकार तृतीय समूह के धनायनों (Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}) के हाइड्रॉक्साइडों के तथा पंचम समूह के धनायनों (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}) के कार्बोनेटों के K_{sp} के मान लगभग समान होते हैं।

धातु धनायनों के समूहों को विलेयता गुणनफल के आधार पर क्रमबद्ध किया गया है। इन्हें विलेयता गुणनफल के वृद्धि क्रम में क्रमबद्ध किया गया है। उदाहरणार्थ : प्रथम समूह के धनायनों (Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg_2^{2+}) के क्लोराइडों के K_{sp} के मान अन्य सभी समूहों के धनायनों के क्लोराइडों से कम होते हैं। इसी कारण इन्हें प्रथम समूह में रखा गया है।

इसी प्रकार Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} के सल्फाइडों के विलेयता गुणनफल मान द्वितीय समूह के सल्फाइडों से अधिक होने के कारण इन्हें चतुर्थ समूह में रखा गया है।

इसी प्रकार तृतीय समूह के धनायनों (Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}) के हाइड्रॉक्साइड का विलेयता गुणनफल चतुर्थ, पंचम व छठे समूह के हाइड्रॉक्साइड से कम होता है।

नोट :– विलेयता गुणनफल के आधार पर अवक्षेपण के लिए द्वितीय समूह में HCl की उपस्थिति में H_2S गैस प्रवाहित की जाती है। इसी प्रकार तृतीय समूह में NH_4Cl की उपस्थिति में NH_4OH मिलाते हैं। (वर्णन सम आयनिक प्रभाव में इसी अध्याय में किया जा रहा है।)

(ब) तृतीय समूह में सान्द्र नाइट्रिक अम्ल (HNO_3) मिलाना : $Fe(OH)_2$ के K_{sp} का मान (4.8×10^{-16}) $Fe(OH)_3$ के मान (3.8×10^{-38}) से अधिक होता है। तृतीय समूह के $Al(OH)_3$ ($K_{sp} = 8.5 \times 10^{-38}$) व $Cr(OH)_3$ ($K_{sp} = 2.9 \times 10^{-29}$) के विलेयता गुणनफल $Fe(OH)_2$ की तुलना में $Fe(OH)_3$ के समीप होते हैं। इसी कारण यदि विलयन में Fe^{2+} आयन उपस्थित हो तो $Fe(OH)_2$ के रूप उनका तृतीय समूह में अवक्षेपण नहीं हो सकता। इन्हें तृतीय समूह में अवक्षेपित करने के लिए $NH_4Cl + NH_4OH$ मिलाने से पूर्व विलयन को सान्द्र HNO_3 डालकर उबाला जाता है ताकि Fe^{2+} का Fe^{3+} में आक्सीकरण हो जाये।

(स) पंचम समूह के धनायनों का परीक्षण : पंचम समूह के धनायनों (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}) का परीक्षण इसी क्रम में किया जाता है।

इसका कारण यह है कि Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} के क्रोमेटों, सल्फेटों व ऑक्सेलेटों के विलेयता गुणनफल के मानों का क्रम बेरियम के लिए सबसे कम, स्ट्रॉन्शियम के लिए उससे अधिक व केल्सियम के लिए सर्वाधिक होता है। इसलिए सर्वप्रथम विलयन में K_2CrO_4 डालकर Ba^{2+} को $BaCrO_4$ के रूप में अवक्षेपित करते हैं। क्योंकि $BaCrO_4$ के K_{sp} का मान $SrCrO_4$ व $CaCrO_4$ के K_{sp} के मानों से कम होता है इसलिए $[Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] > K_{sp}$ होने से $BaCrO_4$ का पीला अवक्षेप आता है।

$[Sr^{2+}$ या $Ca^{2+}][CrO_4^{2-}] < K_{sp}$... होने से $SrCrO_4$, $CaCrO_4$ विलयन में रहते हैं। (अवक्षेपित नहीं होते)

Ba^{2+} को अनुपस्थित किये बिना Sr^{2+} के परीक्षण हेतु विलयन में $(NH_4)_2SO_4$ डालने पर $BaSO_4$ व $SrSO_4$ दोनों का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है किन्तु $CaSO_4$ का नहीं क्योंकि $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] > K_{sp}$ व $[Sr^{2+}][SO_4^{2-}] > K_{sp}$ .... होने से $BaSO_4$ व $SrSO_4$ अवक्षेपित होंगे $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] < K_{sp}$ .... होने से $CaSO_4$ अवक्षेपित नहीं होता।

इसलिए Sr^{2+} के परीक्षण के पूर्व Ba^{2+} की अनुपस्थिति आवश्यक है। Ba^{2+}, Sr^{2+} व Ca^{2+} तीनों के ऑक्सेलेट के Ksp कम होने के कारण $(NH_4)_2C_2O_4$ डालने पर तीनों ही ऑक्सेलेट के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं इसलिए Ca^{2+} के परीक्षण से पूर्व Ba^{2+} व Sr^{2+} अनुपस्थित होने चाहिए। इसे BSC क्रम में याद रखा जा सकता है।

4.2.10 सम आयन प्रभाव (Common Ion Effect) –

किसी दुर्बल वैद्युत अपघट्य के विलयन में ऐसा प्रबल वैद्युत अपघट्य मिलाने पर जिसका एक आयन दुर्बल वैद्युत अपघट्य के किसी भी आयन (धनायन या ऋणायन) जैसा हो तो दुर्बल वैद्युत अपघट्य के आयनन (वियोजन) की मात्रा घट जाती है। यह प्रभाव **सम–आयन प्रभाव** कहलाता है।

माना कि एक दुर्बल वैद्युत अपघट्य AB को जल में विलय करने पर विलयन में इसके वियोजन से निम्नलिखित साम्य स्थापित हो जाता है।

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^- \text{ (अल्प वियोजन)}$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से :

$$\text{वियोजन स्थिरांक } K = \frac{[A^+][B^+]}{[AB]}$$

यदि उपरोक्त विलयन में प्रबल वैद्युत अपघट्य AC मिला दिया जाये जिसका लगभग पूर्ण वियोजन होता है:

$$AC \rightleftharpoons A^+ + C^-$$

विलयन में AC की उपस्थिति से समआयन A^+ की सान्द्रता में वृद्धि हो जाने से AB के वियोजन स्थिरांक (K) के व्यंजक के अंश का मान बढ़ जावेगा। किन्तु निश्चित ताप पर K का मान निश्चित होता है, जिसे स्थिर रखने के लिए अवियोजित वैद्युत अपघट्य AB की सान्द्रता में वृद्धि करने के लिए साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित हो जावेगा अर्थात् AB का वियोजन घट जावेगा।

उदाहरण 8 : 1.0 M NH_4OH ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) के

AGRIGYAN.IN

विलयन में 0.1 M NH_4Cl उपस्थित है तो विलयन में $[OH^-]$ ज्ञात कीजिए।

हल : $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ (अल्प वियोजन) (दुर्बल वै.अ.)

$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$ (लगभग पूर्ण वियोजन) (प्रबल वै.अ.)

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

यहाँ $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, $[NH_4OH] = 1.0$ M, $[NH_4^+] = 0.1$ M

अतः $1.8 \times 10^{-5} = \frac{0.1 \times [OH^-]}{1.0}$

$$\therefore \quad [OH^-] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 1.0}{0.1}$$

$$= 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

नोट : सम आयन प्रभाव के कारण अल्प विलय वैद्युत अपघट्य की विलेयता घट जाती है।

उदाहरण 9 : C सान्द्रता वाले NaCl विलयन में AgCl की विलेयता के लिए :

हल : $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ (अल्प विलेय),

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ (पूर्ण विलेय)

C C (सान्द्रता)

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

माना सम आयन Cl^- की उपस्थिति में AgCl की विलेयता है s^1।

यहाँ $[Ag^+] = s^1$ तथा $[Cl^-] = C$ होगी, [AgCl के Cl^- की सान्द्रता नगण्य मानने पर]

अतः $K_{sp} = s^1 \times C$

या $s^1 = \frac{K_{sp}}{C}$

जैसे : 0.1 M NaCl युक्त विलयन में AgCl की विलेयता क्या होगी ?

$(K_{sp} = 1 \times 10^{-10})$

$$s^1 = \frac{K_{sp}}{C} = \frac{10^{-10}}{0.1} = 1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

सम आयन प्रभाव का महत्व – सम आयन प्रभाव का प्रमुख उपयोग धनायनों के गुणात्मक विश्लेषण में किसी दुर्बल वैद्युत अपघट्य के वियोजन को नियंत्रित करके उससे प्राप्त आयनों की वान्छित सान्द्रता के लिए किया जाता है।

1. धनायनों के गुणात्मक विश्लेषण में तनु HCl की उपस्थिति में H_2S गैस प्रवाहित की जाती है। इसका कारण यह है कि H_2S एक दुर्बल अम्ल है इसके अल्प वियोजन से निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है।

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

वियोजन स्थिरांक $K = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$

प्रबल HCl का वियोजन :

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ (लगभग पूर्ण वियोजन)

विलयन में HCl की उपस्थिति में समआयन H^+ की सान्द्रता में वृद्धि हो जाने H_2S के वियोजन स्थिरांक (K) के व्यंजक के अंश का मान बढ़ जावेगा। किन्तु K का मान निश्चित होता है, इसे स्थिर रखने के लिए अवियोजित H_2S की सान्द्रता बढ़नी चाहिए। इसलिए साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित हो जाता है अर्थात् H_2S का वियोजन घट जाता है, जिससे S^{2-} आयनों की सान्द्रता घटकर इतनी रह जाती है कि जो द्वितीय समूह के धनायनों (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{+2}, आदि) को सल्फाइड़ के रूप में अवक्षेपित कर सके।

यहाँ [द्वितीय समूह के धनायन] $[S^{2-}] > K_{sp}$.... अवक्षेपण होता है।

किन्तु S^{2-} की सान्द्रता चतुर्थ समूह के धनायनों (Ni^{+2}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}) के सल्फाइड के रूप में अवक्षेपित करने के लिए पर्याप्त नहीं होती।

यहाँ [चतुर्थ समूह के धनायन] $[S^{2-}] < K_{sp}$.... अवक्षेपण नहीं होता है। अतः चतुर्थ समूह के धनायन विलयन में ही रहते है। इस प्रकार समआयनिक प्रभाव के उपयोग से S^{2-} आयन सान्द्रता को नियंत्रित करके द्वितीय समूह को चतुर्थ समूह से पृथक करते हैं।

2. तृतीय समूह के धनायनों (Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}) का हाइड्रॉक्साइड के रूप में अवक्षेपण करने के लिए NH_4Cl की उपस्थिति में NH_4OH मिलाया जाता है। इसका कारण यह है कि NH_4OH एक दुर्बल क्षारक है, इसके वियोजन से विलयन में निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है।

$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ (अल्प वियोजन)

वियोजक स्थिरांक $K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$

प्रबल विद्युत अपघट्य NH_4Cl का वियोजन –

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ (लगभग पूर्ण वियोजन)

NH_4Cl की विलयन में उपस्थिति से समआयन NH_4^+ की सान्द्रता में वृद्धि हो जाती हैं। जिससे वियोजन स्थिरांक (K) का मान

AGRIGYAN.IN

बढ़ता है, किन्तु K का मान निश्चित होता है। इसे स्थिर रखने के लिए अवियोजित NH_4OH की सान्द्रता में वृद्धि होनी चाहिए। इसलिए साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित हो जाता है। जिससे OH^- आयन सान्द्रता घटकर इतनी रह जाती है, जो तृतीय समूह के धनायनों (Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}) को हाइड्रॉक्साइड के रूप में अवक्षेपित करने के लिए पर्याप्त होती है। यहाँ

$[Fe^{3+}$ या Al^{3+} या $Cr^{3+}] [OH^-] > K_{sp}$ ... अवक्षेपण होगा।

किन्तु विलयन में OH^- की सान्द्रता चतुर्थ, पंचम व छठे समूह के Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} आदि का अवक्षेपण के लिए पर्याप्त नहीं होती, जिससे ये विलयन में ही रहते हैं। किन्तु NH_4Cl की अनुपस्थिति में NH_4OH के आयनन से OH^- की सान्द्रता इतनी प्राप्त हो जाती है कि तृतीय समूह के साथ Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} का भी अवक्षेपण हो जाता है।

महत्त्वपूर्ण बिन्दु

1. वह प्रक्रिया जिसमें पदार्थ द्वारा एक या अधिक इलेक्ट्रॉन त्यागे जाते हैं (विइलेक्ट्रॉनीकरण प्रक्रिया), ऑक्सीकरण कहलाती है।
2. वह प्रक्रिया जिसमें पदार्थ द्वारा एक या अधिक इलेक्ट्रॉन ग्रहण किये जाते हैं (इलेक्ट्रॉनीकरण प्रक्रिया), अपचयन कहलाती है।
3. ऑक्सीकरण अंक में वृद्धि होना ऑक्सीकरण तथा ऑक्सीकरण अंक में कमी होना अपचयन कहलाता है।
4. ऑक्सीकृत होने वाला पदार्थ अपचायक कहलाता है अतः अपचायक इलेक्ट्रॉन त्यागता है तथा ऑक्सीकरण अंक में वृद्धि होती है।
5. अपचयित होने वाला पदार्थ ऑक्सीकारक कहलाता है अतः ऑक्सीकारक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है तथा ऑक्सीकरण अंक में कमी होती है।
6. वह रासायनिक अभिक्रिया जिसमें एक पदार्थ से दूसरे पर इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरण होता है रेडॉक्स अभिक्रिया कहलाती है।
7. **ऑक्सीकरण अंक** : यौगिक में किसी तत्त्व के परमाणु पर विद्यमान प्रभावी आवेश की संख्या, जो निश्चित नियमों से ज्ञात की जाती है, ऑक्सीकरण अंक कहलाती है।
8. यदि पदार्थ का कोई परमाणु मध्यम ऑक्सीकरण अवस्था रखता है ऑक्सीकारक व अपचायक दोनों का कार्य करता है जैसे– H_2O_2, HNO_2, SO_2 आदि।
9. **ऑक्सीकारक का तुल्यांकी भार :**

$$= \frac{\text{ऑक्सीकारक का मोलर द्रव्यमान}}{\text{ग्रहण किये गये इलेक्ट्रॉनों की संख्या या आ.अं. में कमी}}$$

अपचायक का तुल्यांकी भार :

$$= \frac{\text{अपचायक का मोलर द्रव्यमान}}{\text{त्यागे गये इलेक्ट्रॉनों की संख्या या आ.अं. में वृद्धि}}$$

10. वे पदार्थ जो विलयन में आयनों में वियोजित होकर, विद्युत धारा का चालन करते हैं वैद्युत अपघट्य कहलाते हैं।
11. वैद्युत अपघट्य के विलयन में वैद्युत अपघट्य के आयनों व अवियोजित अणुओं के मध्य स्थापित साम्य आयनिक साम्य कहलाता है।
12. वैद्युत अपघट्य की विलेय मात्रा का वह अंश जो आयनों में वियोजित होता है, वियोजन की मात्रा (α) कहलाती है। α का मान (i) सान्द्रता (ii) वैद्युत अपघट्य की प्रकृति (iii) विलायक की प्रकृति (iv) ताप (v) सम या अन्य आयनों की उपस्थिति पर निर्भर करता है।
13. **आरेनियस** अवधारणा के अनुसार जलीय विलयन में H^+ आयन देने वाले पदार्थ अम्ल व OH^- आयन देने वाले पदार्थ क्षारक कहलाते हैं। H^+ व OH^- संयुक्त होकर H_2O बनाते हैं, इसे उदासीनीकरण कहते हैं।
14. जल का आयनिक गुणनफल $Kw = [H^+] [OH^-]$, 298 K ताप पर $Kw = 1 \times 10^{-14}$ होता है।
15. $pH = -\log [H^+]$, pH किसी विलयन की अम्लीयता अथवा क्षारकीयता को प्रदर्शित करती है। अम्लीय विलयन के लिए $pH < 7$, क्षारकीय विलयन के लिए $pH > 7$ होती है तथा उदासीन विलयन के लिए $pH = 7$ होती है।
16. दुर्बल अम्लों की आपेक्षिक सामर्थ्य उनके वियोजन स्थिरांकों के वर्गमूलों का अनुपात होती है। जैसे–

$$= \frac{HA_1 \text{ की सामर्थ्य}}{HA_2 \text{ की सामर्थ्य}}$$

$$= \sqrt{\frac{Ka_1}{Ka_2}}$$

17. ऐसे विलयन जिनमें प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक की कुछ मात्रा मिलाने पर pH में परिवर्तन का प्रतिरोध कहते हैं, बफर विलयन कहलाते हैं।

अम्लीय बफर विलयन : दुर्बल अम्ल + दुर्बल अम्ल का प्रबल क्षारक से बना लवण जैसे –
($CH_3COOH + CH_3COONa$), ($HCN + KCN$), ($H_2CO_3 + NaHCO_3$) आदि।

क्षारकीय बफर विलयन : दुर्बल क्षारक + दुर्बल क्षारक का प्रबल अम्ल से बना लवण जैसे – $NH_4OH + NH_4Cl$

18. अम्ल क्षारक अनुमापन में फीनॉलफ्थैलिन (HPh), मेथिल ऑरेन्ज (MeOH), फीनॉल रेड आदि सूचक प्रयुक्त किये

AGRIGYAN.IN

जाते हैं। प्रबल अम्ल–प्रबल क्षारक अनुमापन में HPh या MeOH में कोई भी, प्रबल अम्ल–दुर्बल क्षारक अनुमापन में MeOH तथा दुर्बल अम्ल – प्रबल क्षारक अनुमापन में HPh उपयुक्त सूचक होते हैं।

19. वैद्युत अपघट्य के संतृप्त विलयन में आयनों की सान्द्रताओं के गुणनफल (आयनिक गुणनफल) को विलेयता गुणनफल कहते हैं।

$$AxBy \rightleftharpoons xA^{y+} + yB^{x-};$$

$K_{sp} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$ यदि लवण की विलेयता s mol/L है तो $K_{sp} = x^y\, y^y\, s^{x+y}$

विलेयता गुणनफल का प्रमुख उपयोग गुणात्मक विश्लेषण, साबुन निर्माण, नमक के शोधन आदि में किया जाता है।

20. किसी दुर्बल वैद्युत अपघट्य में ऐसा प्रबल वैद्युत अपघट्य जिसमें एक आयन दुर्बल वैद्युत अपघट्य जैसा हो, मिलाने पर दुर्बल वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा घट जाती है। यह सम आयनिक प्रभाव कहलाता है। जैसे H_2S का वियोजन HCl की उपस्थिति में, NH_4OH का वियोजन NH_4Cl की उपस्थिति में कम हो जाता है।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. ऑक्सीकरण अभिक्रिया वह है जिसमें –
   (अ) इलेक्ट्रॉन ग्रहण किये जाते हैं
   (ब) धन विद्युती तत्त्व बढ़ता है
   (स) ऋण विद्युती तत्त्व बढ़ता है
   (द) हाइड्रोजन तत्त्व बढ़ता है

2. अपचयन का उदाहरण है –
   (अ) $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^-$
   (ब) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$
   (स) $I^- \rightarrow I^0$
   (द) $[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Fe(OH)_6]^{4-}$

3. निम्नलिखित में रेडॉक्स अभिक्रिया है –
   (अ) $NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$
   (ब) $2\,NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$
   (स) $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$
   (द) $C + O_2 \rightarrow CO_2$

4. OF_2 में फ्लुओरीन का ऑक्सीकरण अंक है –
   (अ) – 1 (ब) + 1
   (स) + 2 (द) – 2

5. H_3AsO_4 में As परमाणु का ऑक्सीकरण अंक है –
   (अ) +5 (ब) +7
   (स) +4 (द) +6

6. अभिक्रिया $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$ में $Cr_2O_7^{2-}$ का तुल्यांकी भार होगा –
   (अ) मोलर द्रव्यमान / 6 (ब) मोलर द्रव्यमान / 3
   (स) मोलर द्रव्यमान / 4 (द) मोलर द्रव्यमान / 1

7. किसी वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा (α) किस पर निर्भर नहीं करती है –
   (अ) सान्द्रता पर (ब) तापमान पर
   (स) विलायक की प्रकृति पर (द) आयनों के आवेश पर

8. दुर्बल अम्ल और दुर्बल क्षारक की उदासीनीकरण ऊष्मा का मान (किलो कैलोरी / मोल में) होगा –
   (अ) 13.7 के बराबर (ब) 13.7 से कम
   (स) 13.7 से अधिक (द) इनमें से कोई नहीं

9. 298 K (25°C) पर पानी का pH लगभग होता है –
   (अ) 0 (ब) 7
   (स) 2 (द) 8

10. शुद्ध जल की मोलरता होती है –
    (अ) 1 (ब) 7
    (स) 55.55 (द) 5.55

11. 0.001 M HNO_3 विलयन की pH है –
    (अ) 2 (ब) 3
    (स) 4 (द) 1

12. निम्नलिखित में कौन–सा विलयन बफर है –
    (अ) NaCl + HCl
    (ब) $CH_3COONa + HCl$
    (स) $CH_3COONa + CH_3COOH$
    (द) $CH_3COOH + C_2H_5OH$

13. SnS_2 के लिए विलेयता गुणनफल का सही निरुपण कौन–सा है –
    (अ) $[Sn^{2+}][S^{2-}]^2$ (ब) $[Sn^{4+}][S^{2-}]^2$
    (स) $[Sn^{2+}][2S^{-2}]^2$ (द) $[Sn^{4+}][2S^{2-}]^2$

14. $BaSO_4$ का विलेयता गुणनफल 1×10^{-10} है तो इसकी जल में प्रति लीटर विलेयता होगी –
    (अ) 233×10^{-3} g (ब) 2.33×10^{-3} g
    (स) 4.3×10^{-8} g (द) 1.33×10^{-5} g

15. HNO_3 की pk_a मान 3.38 है तो इसके 0.01 M का pH मान होगा –
    (अ) 1.69 (ब) 0.70
    (स) 0.70 (द) 2.69

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

16. ऑक्सीकारक पदार्थ किसे कहते हैं ?
17. अपचायक पदार्थ किसे कहते हैं ?

AGRIGYAN.IN

18. इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा के आधार पर ऑक्सीकरण एवं अपचयन पदों को परिभाषित कीजिए।
19. $[Ni(CO)_4]$ में Ni का ऑक्सीकरण अंक लिखिए।
20. निम्नलिखित को Mn के बढ़ते ऑक्सीकरण अंक के क्रम में लिखिए: $MnCl_2$, MnO_2, K_2MnO_4, $KMnO_4$
21. ऑक्सीकारक तथा अपचायक दोनों के रूप में कार्य करने वाले तीन पदार्थों के नाम व सूत्र लिखिए।
22. वियोजन की मात्रा (α) को प्रभावित करने वाले तीन कारकों के नाम लिखिए।
23. किन्ही दो प्रबल अम्लों के व दो प्रबल क्षारकों के सूत्र लिखिए।
24. बफर विलयन के दो उपयोग लिखिए।
25. NH_4OH व HCl के अनुमापन हेतु उपयुक्त सूचक का नाम लिखिए ।
26. निम्नलिखित दशाओं में विलयन की प्रकृति बताइए।
(अ) $pH > 7$ (ब) $pH < 7$ (स) $pOH = 7$
27. विलेयता गुणनफल किसे कहते है?
28. pH को परिभाषित कीजिए।
29. अम्लीय बफर विलयन व क्षारकीय बफर विलयन का एक–एक उदाहरण लिखिए।
30. जल का आयनिक गुणनफल क्या होता है?
31. सामान्य वैद्युत अपघट्य AxBy के लिए Ksp तथा s के मध्य का सम्बन्ध लिखिए।

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

32. रेडॉक्स अभिक्रिया किसे कहते हैं ?
33. इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा से निम्नलिखित में ऑक्सीकरण एवं अपचयन की क्रियाएं समझाइए :
(अ) $2I^- \rightarrow I_2$
(ब) $2\,Hg^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+}$
(स) $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$
34. निम्नलिखित अभिक्रियाओं में ऑक्सीकारक तथा अपचायक पदार्थ बताइए :
(अ) $2\,KI + H_2O_2 \rightarrow 2\,KOH + I_2$
(ब) $2\,Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaI$
35. अभिक्रिया : $2\,AgNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\,Ag$ में ऑक्सीकारक, अपचायक पदार्थ कौन–से हैं? कारण स्पष्ट कीजिए।
36. ऑक्सीकरण अंक ज्ञात कीजिए –
(अ) H_2SO_5 में S का
(ब) $K_4[Fe(CN)_6]$ में Fe का
37. **आरेनियस** की अम्ल–क्षारक अवधारणा समझाइए।
38. अम्ल की क्षारकता से क्या तात्पर्य है? उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए।
39. समआयन प्रभाव को स्पष्ट कीजिए।
40. विलेयता गुणनफल का गुणात्मक विश्लेषण में अनुप्रयोग समझाइए।
41. निर्जल HCl विद्युत कुचालक है, किन्तु जलीय विलयन अच्छा चालक है। समझाइए।
42. "किसी दुर्बल वैद्युत अपघट्य विलयन की वियोजन की मात्रा, विलयन के तनुता बढ़ाने के साथ क्यों बढ़ती है?
43. तृतीय समूह के अवक्षेपण में NH_4OH से पहले NH_4Cl क्यों मिलाया जाता है?
44. तृतीय समूह के अवक्षेपण से पूर्व विलयन को सान्द्र HNO_3 डालकर क्यों उबाला जाता है?
45. बफर विलयन क्या है? बफर क्रिया को एक उदाहरण द्वारा स्पष्टीकरण कीजिए।
46. जल में हाइड्रोजन आयनों की सान्द्रता 10^{-7} mol/L है, फिर भी वह उदासीन क्यों होता है? समझाइये।
47. गुणात्मक विश्लेषण में द्वितीय समूह में तनु HCl की उपस्थिति में H_2S गैस क्यों प्रवाहित की जाती है?

निबन्धात्मक प्रश्न :–

48. निम्नलिखित अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा के आधार पर ऑक्सीकरण तथा अपचयन को समझाइए तथा ऑक्सीकारक व अपचायक पदार्थ भी लिखिए।
(i) $2\,FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2\,FeCl_2 + SnCl_4$
(ii) $CuSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Cu$
(iii) $4\,KI + 2\,CuSO_4 \rightarrow Cu_2I_2 + 2\,K_2SO_4 + I_2$
(ii) $2\,Na + H_2 \rightarrow 2\,NaH$
49. (अ) ऑक्सीकरण अंक किसे कहते है? ऑक्सीकरण अंक अवधारणा के आधार पर निम्नलिखित को स्पष्ट कीजिए :
(i) ऑक्सीकरण (ii) अपचयन
(iii) ऑक्सीकारक (iv) अपचायक
(ब) ऑक्सीकरण अंक के उपयोग लिखिए।
50. **आरेनियस** का वैद्युत अपघटन सिद्धान्त लिखिये। वियोजन की मात्रा किसे कहते हैं ? वियोजन की मात्रा पर सान्द्रता व ताप के प्रभाव को समझाइए।
51. (अ) किसी दुर्बल अम्ल के वियोजन को समझाइए तथा इसके वियोजन स्थिरांक (Ka) का व्यंजक व्युत्पन्न कीजिए।
(ब) बहुक्षारकीय अम्लों के वियोजन को बताइए।
(स) क्षारकों की अम्लता से क्या तात्पर्य है? स्पष्ट कीजिए।
52. (अ) HCl व NaOH के मध्य अनुमापन के लिए उपयुक्त सूचक अनुमापन वक्र खींचकर समझाइए।
(ब) विलेयता गुणनफल किसे कहते हैं? $BaSO_4$ प्रकार के

AGRIGYAN.IN

यौगिकों के लिए विलेयता तथा विलेयता गुणनफल में सम्बन्ध स्थापित कीजिए।

(स) विलेयता गुणनफल के दो उपयोग लिखिए।

आंकिक प्रश्न :–

53. एक अम्लीय विलयन की $[H^+] = 0.001$ M है। इस विलयन की $[OH^-]$ ज्ञात कीजिए। (उत्तर : 1×10^{-11} M)

54. निम्नलिखित का सम्पूर्ण आयनन मानते हुए pH मानों की गणना कीजिए :

(i) $\frac{M}{1000} H_2SO_4$ (ii) $\frac{M}{10000}$ NaOH

(उत्तर : (i) 2.699 (ii) 10)

55. 0.2 M HCN अम्ल के आयनन की मात्रा (α) ज्ञात कीजिए। (HCN का $Ka = 4.9 \times 10^{-10}$) (उत्तर : 4.95×10^{-5})

56. एक दुर्बल अम्ल HA के 0.1 M विलयन का pH मान 4 है– तो (i) $[H^+]$ का मान व (ii) Ka का मान ज्ञात कीजिए। (उत्तर : (i) 1×10^{-4} mol/L (ii) 1×10^{-7})

57. ऐसीटिक अम्ल के डेसी नार्मल विलयन (N/10) का pH का मान ज्ञात कीजिए जो 1.3 प्रतिशत वियोजित होता है। (उत्तर : pH = 2.89)

58. 500 mL विलयन में कितने g NaOH घोला जाये कि विलयन का pH = 12 हो जावे। (उत्तर : 0.2 g)

59. 298 K पर AgBr की विलेयता 6.32×10^{-7} mol/L है। इसके लिए विलेयता गुणनफल का मान ज्ञात कीजिए। (उत्तर : 4×10^{-13})

60. 298 K पर मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड का विलेयता गुणनफल 1.4×10^{-11} है। मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड की विलेयता gL^{-1} में ज्ञात कीजिए। (उत्तर : 0.0087 gL^{-1})

61. AgCl का विलेयता गुणनफल 1.56×10^{-10} है। AgCl के विलयन में यदि $[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L है तो इस विलयन में $[Cl^-]$ क्या होगी ? (उत्तर : 1.56×10^{-5} mol/L)

62. 50 mL 0.04 M $PbCl_2$ तथा 150 mL 0.008 M अमोनियम सल्फेट विलयन मिलाने पर $PbSO_4$ का अवक्षेप प्राप्त होगा अथवा नहीं। ($PbSO_4$ का $K_{sp} = 1.3 \times 10^{-8}$)

(उत्तर : गणना द्वारा $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] > K_{sp}$ अतः अवक्षेपण होगा)

उत्तरमाला

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

AGRIGYAN.IN