

रासायनिक सम्य

प्रस्तावना :

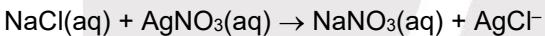
साम्यवस्था एक स्थिति है जिसमें समय बीतने पर भी कोई देखने योग्य परिवर्तन नहीं होता है। जब कोई रासायनिक अभिक्रिया साम्यवस्था स्थिति पर पहुँचती है तब अभिकारक तथा उत्पादों की सान्द्रताएँ स्थिर हो जाती है तथा समय के साथ कोई देखने योग्य परिवर्तन निकाय में नहीं होता है। हालांकि यहाँ आण्विक स्तर पर सक्रियता अधिक होती है। क्योंकि क्रियाकारक अणु निरन्तर उत्पाद के अणु बनाते हैं जबकि उत्पाद अणु क्रिया करके अभिकारक अणु बनाते हैं, यह गतिक प्रावस्था रासायनिक साम्यवस्था अध्याय का विषय है, यहाँ हम विभिन्न प्रकार की साम्य रासायनिक क्रियाओं, साम्यवस्था स्थिरांक के अर्थ तथा इसका वेग स्थिरांक से सम्बन्ध तथा साम्य तंत्र को प्रभावित करने वाले कारणों के बारे में अध्ययन करेंगे।

खण्ड (A) : साम्य की विशेषताएँ, सक्रिय द्रव्यमान

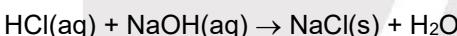
रासायनिक अभिक्रिया के प्रकार

अनुक्रमणीय अभिक्रिया वह अभिक्रिया जो कि केवल एक दिशा में चलती है।

(a) अवक्षेपण अभिक्रिया: उदाहरण के लिए



(b) उदासीनीकरण अभिक्रिया: उदाहरण के लिए



(c) एक गैसीय उत्पाद के साथ खुले पात्र में होने वाली अभिक्रिया

उत्क्रमणीय अभिक्रिया अभिक्रिया जो दोनों दिशा में चलती है।

प्राय बन्द पात्र में सम्भव हैं जैसे



रासायनिक अभिक्रिया के प्रकार

	अनुक्रमणीय अभिक्रिया		उत्क्रमणीय अभिक्रिया
1	वह अभिक्रिया जो केवल एक ही दिशा में होती है (अग्र दिशा में)	1	वह अभिक्रिया जो समान प्रायोगिक परिस्थितियों के अन्तर्गत दोनों दिशाओं में होती है।
2	अभिकारक पूर्णरूप से उत्पादों में बदल जाते हैं। उत्पाद क्रिया करके पुनः अभिकारक नहीं बनाते हैं।	2	अभिकारक उत्पाद बनाते हैं तथा उत्पाद भी पुनः क्रिया कर पश्च दिशा में अभिकारक बनाते हैं। यह बन्द पात्र में सम्भव है।
3	साम्य प्राप्त नहीं होता है।	3	साम्य प्राप्त होता है तथा कभी भी अभिक्रिया पूर्ण नहीं होती है।
4	इस प्रकार की अभिक्रिया को एक तीर {→} से बनाते हैं।	4	इसे (↔) तीरों से अथवा (⇒) से प्रदर्शित किया जाता है।
5	उदाहरण –	5	उदाहरण –
(a)	अवक्षेपण अभिक्रिया उदाहरण	(a)	समांगी अभिक्रियाएँ – केवल एक अवस्था उपस्थित होती हैं
(b)	$\text{NaCl(जलीय)} + \text{AgNO}_3\text{(जलीय)} \rightarrow \text{NaNO}_3\text{(जलीय)} + \text{AgCl} \downarrow$ उदासीनीकरण अभिक्रिया उदाहरण		(i) गैसीय–अवस्था
(c)	$\text{HCl(जलीय)} + \text{NaOH(जलीय)} \rightarrow \text{NaCl(जलीय)} + \text{H}_2\text{O}$		$\text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI(g)}$
(d)	$2\text{KClO}_3\text{(s)} \xrightarrow{\Delta} 2\text{KCl(s)} + 3\text{O}_2\text{(g)}$ खुले निकाय में अभिक्रिया – एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया अनुक्रमणीय हो जायेगी यदि इसे खुले निकाय में लिया जाए।		$\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO(g)}$ [बर्क लेंड आइड विधि (HNO_3)]
	उदाहरण		$\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{(g)}$ (हेबर विधि)
	$\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ $\text{NH}_4\text{HS(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{S(g)}$	खुला निकाय	(ii) द्रव–अवस्था
			$\text{CH}_3\text{COOH(l)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{(l)} + \text{H}_2\text{O(l)}$ विषमांगी अभिक्रियाएँ –
			एक से अधिक अवस्थाएँ उपस्थित होती हैं।
			$\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ $\text{NH}_4\text{HS(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{S(g)}$
			बन्द निकाय

रासायनिक साम्य की अवस्था :

साम्य अवस्था का अर्थ है क्रियाकारी बलों का सन्तुलन इसका अर्थ है कि अभिक्रिया के अग्र तथा पश्च दिशा में लगने वाले कारक एक दूसरे को संतुलित कर रहे हैं। साम्यावस्था दो विपरित प्रावस्थाओं का सामंजस्य प्रदर्शित करती है।

- ऊर्जा को कम से कम करने की प्रावस्था। ● अणुओं द्वारा एन्डोपी को अधिकतम करने की प्रावस्था।
- एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया में

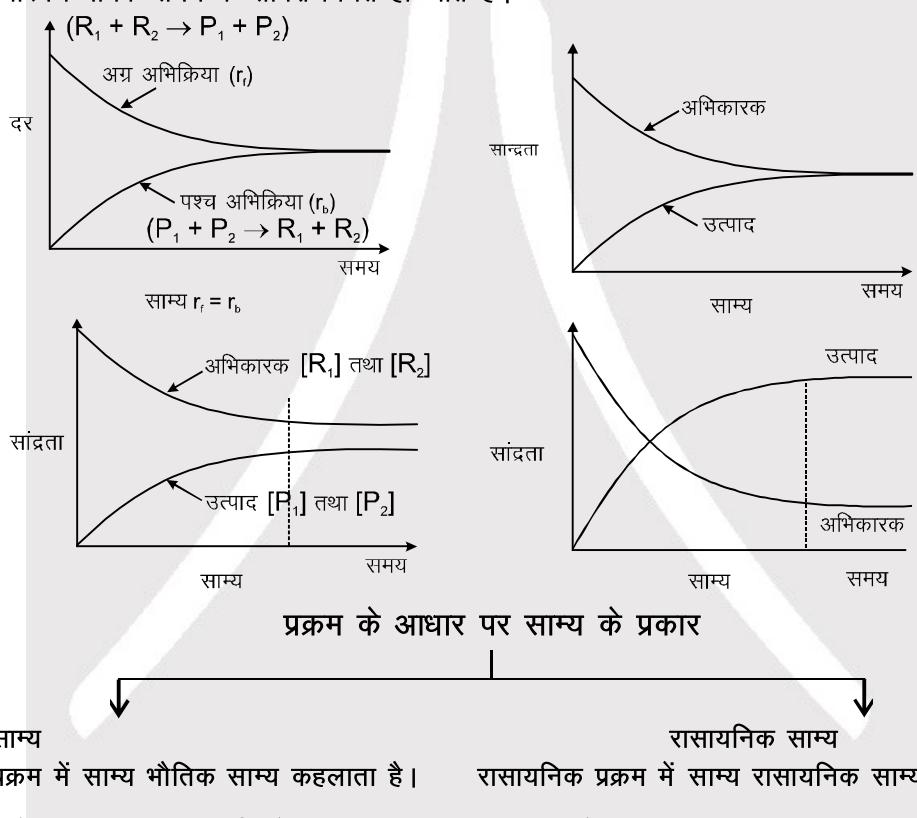


प्रारम्भ में केवल अभिकारक उपस्थित होते हैं। R_1 तथा R_2 संयोजित होकर P_1 और P_2 बनाता है। जैसे ही P_1 व P_2 बनते हैं, वे पश्च अभिक्रिया प्रारम्भ करते हैं। जैसे ही R_1 व R_2 की सान्द्रता कम होती हैं, अग्र अभिक्रिया की दर कम हो जाती है तथा पश्च अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है। आखिर में एक ऐसी अवस्था आती है जब दोनों दर बराबर हो जाती है। इस प्रकार की अवस्था “रासायनिक साम्य” अथवा साम्य की अवस्था कहलाती है।

रासायनिक साम्य की प्रकृति अथवा अभिलक्षण :

(i) अग्र अभिक्रिया (r_f) की दर = प्रतीप अभिक्रिया (r_b) की दर (गतिक प्रवृत्ति)

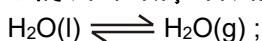
(ii) सभी परिमेय मानक समय के सापेक्ष नियत हो जाते हैं।



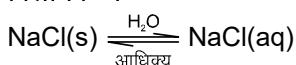
भौतिक साम्य

भौतिक प्रक्रम में साम्य भौतिक साम्य कहलाता है।

उदाहरण के लिए अवस्था परिवर्तन में



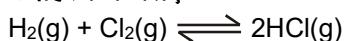
विलायक में



रासायनिक साम्य

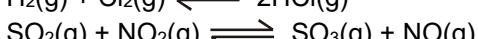
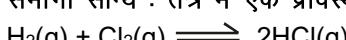
रासायनिक प्रक्रम में साम्य रासायनिक साम्य कहलाता है।

उदाहरण के लिए

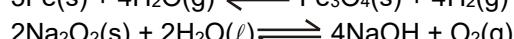
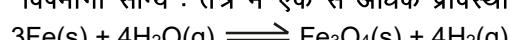


भौतिक अवस्थाओं में साम्य के प्रकार

समांगी साम्य : तंत्र में एक प्रावस्था



विषमांगी साम्य : तंत्र में एक से अधिक प्रावस्था



खण्ड (B & C) : संमानीय साम्य अवस्था : गैसीय तंत्र में K_c तथा गैसीय तंत्र में K_p

साम्य नियतांक (K_c)

एक सामान्य अभिक्रिया, $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ के लिए,

$$\text{अग्र अभिक्रिया की दर, } r_f = k_f [A]^a [B]^b$$

$$\text{प्रतीप अभिक्रिया की दर, } r_b = k_b [C]^c [D]^d$$

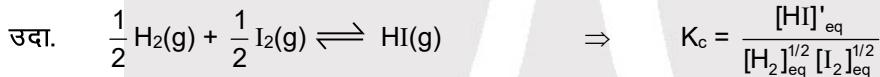
$$\text{साम्यावस्था पर, } r_f = r_b$$

$$k_f [A]^a [B]^b_{eq} = k_b [C]^c [D]^d_{eq}$$

साम्य पर उत्पाद तथा अभिकारक की सान्द्रता निम्न द्वारा सम्बन्धित होती है

$$\frac{k_f}{k_b} = K_c = \frac{[C]_c^{eq} [D]_d^{eq}}{[A]_a^{eq} [B]_b^{eq}}$$

- K_c एक नियतांक है तथा इसे सान्द्रता पदों के रूप में साम्य नियतांक कहा जाता है। जहाँ सभी सान्द्रताएँ साम्य पर हैं तथा इन्हे मोल/लीटर में व्यक्त करते हैं।



- $K_p \rightarrow$ आंशिक दाब के पदों में साम्य नियतांक : यह उस साम्य अभिक्रिया के लिए परिभाषित किया जाता है जो कम से कम एक गैसीय घटक रखता है।



$$K_p = \frac{[P_C]^c_{eq} [P_D]^d_{eq}}{[P_A]^a_{eq} [P_B]^b_{eq}}$$

जहाँ विभिन्न दाब, विभिन्न गैसीय पदार्थों का आंशिक दाब होते हैं।

खण्ड (D) : K_p तथा K_c के मध्य सम्बन्ध

- K_p तथा K_c के बीच सम्बन्ध

$$PV = nRT \quad \text{अथवा, } P = \frac{n}{V} RT$$

$$P = CRT \quad \text{जहाँ } C = \frac{n}{V} = (\text{मोल/लीटर})$$

$$P_C = [C] RT ; \quad P_D = [D] RT ; \quad P_A = [A] RT ; \quad P_B = [B] RT$$

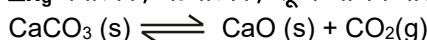
$$\Rightarrow K_p = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

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

जहाँ $\Delta n_g = (c + d) - (a + b)$, Δn की गणना केवल गैसीय घटकों के लिये करते हैं।

$$\Rightarrow \Delta n_g = (\text{गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या का योग}) - (\text{गैसीय अवस्था में क्रियाकारकों के मोलों की संख्या का योग})$$

Δn_g धनात्मक, ऋणात्मक, शून्य या भिन्नात्मक भी हो सकता है।



$\Delta n_g = 1$, क्योंकि यहाँ केवल एक गैसीय क्रियाकारक है और अभिकारकों में कोई गैसीय यौगिक नहीं है।

$$\Rightarrow K_p = K_c (RT)$$

साम्य नियतांक की इकाई :

- K_p की इकाई $(atm)^{\Delta n_g}$ है।
- K_c की इकाई $(mole/Lit)^{\Delta n_g} = (\text{सांद्रता})^{\Delta n_g}$ है।

- नोट : ○ वास्तव में साम्य नियतांक कोई इकाई नहीं रखता है क्योंकि यह अभिकारकों तथा उत्पादों की क्रियाशीलता पर आधारित है तथा क्रियाशीलताएँ इकाई रहित होती है। सामान्य परिस्थितियों पर जहाँ पर क्रियाशीलता ज्ञात नहीं होती है, उपरोक्त प्रकार के साम्य नियतांक तथा उनकी इकाई प्रयुक्त की जाती है।
- शुद्ध ठोस तथा शुद्ध द्रव के लिए यद्यपि उनके स्वंय के सक्रिय द्रव्यमान होते हैं। लेकिन एक रासायनिक परिवर्तन (अभिक्रिया) के दौरान वे नियत रहते हैं। इसलिए सुविधा के लिए इन्हे इकाई में लिया जाता है।



$$K_C = [\text{CO}_2], \quad K_P = P_{\text{CO}_2}$$

खण्ड (E) : अभिक्रिया गुणांक तथा इसके अनुप्रयोग

- अभिक्रिया कि दिशा निर्धारण में

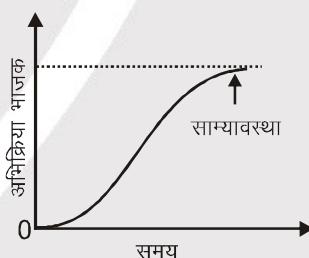
अभिक्रिया गुणांक (Q) :

अभिक्रिया के प्रत्येक बिन्दु पर, हम सान्द्रता पद अनुपात लिख सकते हैं जो कि साम्य नियतांक व्यंजक के समान रूप में होता है। इस अनुपात को अभिक्रिया गुणांक कहा जाता है तथा इसे Q से इंगित किया जाता है। यह अभिक्रिया की दिशा को बताता है।

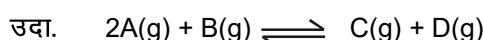
$$\text{व्यंजक } Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

उपरोक्त व्यंजक को अभिक्रिया के दौरान किसी भी समय पर गुणांक कहा जाता है।

सान्द्रताएँ [A], [B], [C], [D] साम्य सान्द्रताएँ होना आवश्यक नहीं है।



- अभिक्रिया गुणांक समय के साथ परिवर्तित राशि है।
- यह अभिक्रिया कि दिशा निर्धारण करने में सहायता करता है।
 - यदि $Q > K_c$ हो तो अभिक्रिया साम्य स्थापित होने तक पश्च दिशा में जायेगी।
 - यदि $Q < K_c$ हो तो अभिक्रिया साम्य स्थापित होने तक अग्र दिशा में जायेगी।
 - यदि $Q = K_c$ हो तो अभिक्रिया साम्य पर होगी।



Q_c = सान्द्रता के पदों में अभिक्रिया गुणांक

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

$$K_c = \frac{[\text{C}]_{\text{eq}} [\text{D}]_{\text{eq}}}{[\text{A}]_{\text{eq}}^2 [\text{B}]_{\text{eq}}} \quad [\text{यहाँ सभी सान्द्रताएँ साम्य पर हैं}]$$

Solved Examples

उदा-2. अभिक्रिया $\text{NOBr}(g) \rightleftharpoons \text{NO}(g) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(g)$ के लिए, 90°C पर $K_p = 0.15 \text{ atm}$ है। समान ताप पर यदि NOBr , NO तथा Br_2 को मिश्रित किया जाता है तथा इनका आंशिक दाब क्रमशः 0.5 atm , 0.4 atm तथा 0.2 atm है तो Br_2 अभिक्रिया में प्रयुक्त होगा या निर्भित होगा?

$$\text{हल. } Q_p = \frac{[\text{P}_{\text{Br}_2}]^{1/2} [\text{P}_{\text{NO}}]}{[\text{P}_{\text{NOBr}}]} = \frac{[0.2]^{1/2} [0.4]}{[0.50]} = 0.36$$

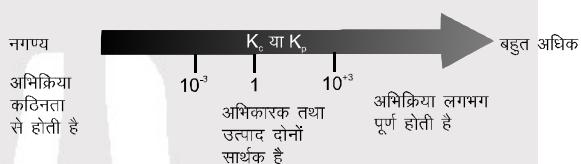
$$K_p = 0.15$$

$$\therefore Q_p > K_p$$

अतः अभिक्रिया पश्च दिशा की ओर जाती है $\therefore \text{Br}_2$ काम में लिया जायेगा।

- अभिक्रिया की सीमा का निर्धारण :

$$K = \frac{[\text{उत्पाद}]_{\text{eq}}}{[\text{क्रियाकारक}]_{\text{eq}}}$$



Case-I : यदि K बड़ा ($K > 10^3$) हो तो उत्पाद सान्द्रता अभिकारक ([उत्पाद] >> [अभिकारक]) की अपेक्षा बहुत-बहुत बड़ा होता है। अतः अभिकारक की सान्द्रता, उत्पाद की सान्द्रता के सन्दर्भ में नगण्य मानी जा सकती हैं। इस स्थिति में अभिक्रिया उत्पाद अनुकूल होती है तथा साम्य पश्च दिशा की अपेक्षा अग्र-दिशा में अधिक होगी।

Case-II : यदि K बहुत छोटा हो ($K < 10^{-3}$)

$$[\text{उत्पाद}] << [\text{अभिकारक}]$$

अतः उत्पाद की सान्द्रता को अभिकारक की तुलना में नगण्य माना जा सकता है।

इस स्थिति में, अभिक्रिया, अभिकारक अनुकूल होती है।

Solved Examples

उदा-3. तीन अभिक्रियाओं के लिये K_p का मान क्रमशः 10^{-5} , 20 तथा 300 है तो उत्पादों के प्रतिशत संगठन का सही क्रम क्या होगा।

हल. क्योंकि K_p का क्रम $10^{-5} < 20 < 300$ है। अतः $K_p = 300$ के लिये उत्पाद का प्रतिशत संगठन अधिक होगा।

खण्ड (F) : साम्य स्थिरांक की विशेषताएँ

- साम्य नियतांक विभिन्न अभिकारकों की सान्द्रता, उत्प्रेरक की उपस्थिति, तथा साम्य की दिशा पर निर्भर नहीं करता है।
- साम्य नियतांक द्वारा साम्य स्थापित होने में लगने वाले समय का अनुमान नहीं लगाया जा सकता।
- K अभिक्रिया के रससमीकरणमिति पर निर्भर करता है।
 - यदि दो रासायनिक अभिक्रियाओं, जिनके साम्य पर साम्य स्थिरांक K_1 तथा K_2 है, को जोड़ा जाये तब परिणामी अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक $K = K_1 \cdot K_2$ होगा।

समीकरण नियतांक

$$\begin{array}{ll} A \rightleftharpoons B & K_1 \\ B \rightleftharpoons C & K_2 \\ \hline \end{array}$$

$$A \rightleftharpoons C \quad K = K_1 \cdot K_2$$

- यदि अभिक्रिया जिसका साम्य नियतांक K_1 है, को उल्टा (विपरीत) किया जाता है तो परिणामी समीकरण का साम्य नियतांक $\frac{1}{K_1}$ हो जाता है।



$$C + D \quad A + B \rightleftharpoons K = \frac{1}{K_1}$$

- यदि एक रासायनिक अभिक्रिया जिसका साम्य नियतांक K_1 हैं को एक कारक n से गुणा किया जाता हैं तो परिणामी समीकरण के लिए साम्य-नियतांक $K = (K_1)^n$ हैं, n भिन्न हो सकता है।

उदा. $D_2 \rightleftharpoons 2A \quad K_1$

$$\left(\frac{1}{2}\right) \text{द्वारा गुणा करने पर} \quad \frac{1}{2} D_2 \rightleftharpoons A \quad K = (K_1)^{1/2} = \sqrt{K_1}$$

- साम्यवस्था स्थिरांक ताप पर निर्भर करता है

इसका अर्थ है कि नियत ताप पर K_p व K_c नियत रहता हैं, चाहे दाब, सान्द्रता, आयतन अथवा उत्प्रेरक में कुछ भी परिवर्तन हों।

- फिर भी यदि तापमान में परिवर्तन होता है।

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2.303 R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]; \Delta H = \text{अभिक्रिया की ऊर्ध्वैल्पी}$$

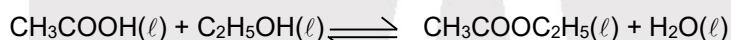
यदि $T_2 > T_1$ तब $K_2 > K_1$; $\Delta H = +ve$ (ऊष्माशोषी अभिक्रिया) प्रदान करता है

$K_2 < K_1$ यदि $\Delta H = -ve$ (ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया) प्रदान करता है।

उपरोक्त समीकरण में, R तथा $\Delta H/T$ की इकाई समान होनी चाहिए।

खण्ड (G) : संमांगीय साम्य अवस्था (द्रव तंत्र के लिए)

एल्कोहॉल तथा अम्ल के बीच अभिक्रिया से एस्टर का बनना द्रव निकाय में समांगी साम्य का एक उदाहरण है।



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

Solved Examples

- उदा-4. एक प्रयोग जो $T^\circ\text{C}$ पर 1 मोल एथिल एल्कोहॉल, 1 मोल एसीटिक अम्ल तथा 1 मोल जल को लेकर प्रारम्भ किया जाता है, के विश्लेषण करने पर साम्य मिश्रण दर्शाता है कि अम्ल का 54.3% एस्टरीकृत हो चुका है। इस अभिक्रिया का साम्य नियतांक परिकलित कीजिए।

हल.



प्रारम्भ में

$$1 \quad 1 \quad 0 \quad 1$$

साम्य पर

$$1-x \quad 1-x \quad x \quad 1+x$$

$$1-0.543 \quad 1-0.543 \quad 0.543 \quad 1+0.543$$

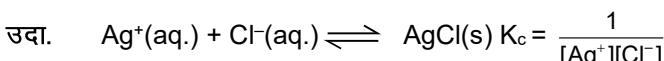
$$(1 \text{ मोल का } 54.3\%) = \frac{1 \times 54.3}{100} = 0.543 \text{ मोल}$$

दिया गया है $x = 0.543$ मोल

$$K_c = \frac{[\text{एस्टर}][\text{जल}]}{[\text{अम्ल}][\text{एल्कोहॉल}]} = \frac{0.543 \times 1.543}{0.457 \times 0.457} = 4.0$$

- आयनों से सम्बन्धित समीकरण :

आयनों से सम्बन्धित साम्य हमेशा जलीय माध्यम में लिए जाते हैं K_c के व्यंजक के लिये आयनों की सान्द्रता लेते हैं।



खण्ड (H) : विषमांगीय साम्य अवस्था

शुद्ध ठोस तथा शुद्ध द्रव के लिए, सक्रिय द्रव्यमान को इकाई के रूप में लिया जाता हैं अर्थात् के रूप में लिया जाता हैं जो अभिक्रिया के दोरान नियत रहता है।

- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

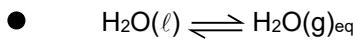
$$K_p = (P_{\text{CO}_2})_{\text{eq}}, K_c = [\text{CO}_2(\text{g})]_{\text{eq}}$$

$$[\text{CaCO}_3(\text{s})] = \frac{\text{मोल}}{\text{आयतन}} = \frac{W_{\text{CaCO}_3}}{\frac{M_{\text{CaCO}_3}}{V}} = \frac{\text{घनत्व CaCO}_3}{M_{\text{CaCO}_3}} = \text{नियत}$$

$$K = \frac{[\text{CaO}(\text{s})]_{\text{eq}} [\text{CO}_2(\text{g})]_{\text{eq}}}{[\text{CaCO}_3(\text{s})]_{\text{eq}}}$$

$$\frac{K \cdot [\text{CaCO}_3(\text{s})]_{\text{eq}}}{[\text{CaO}(\text{s})]_{\text{eq}}} = [\text{CO}_2(\text{g})]_{\text{eq}}$$

$$K_C = [\text{CO}_2(\text{g})]_{\text{eq}}$$



$$K_P = (P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})})_{\text{eq}}, K_C = [H_2\text{O}(\text{g})]_{\text{eq}}$$

[शुद्ध ठोस व शुद्ध द्रव्य के लिए सक्रिय द्रव्यमान को इकाई लेते हैं, अर्थात् = 1]

खण्ड (I) : वियोजन की मात्रा (α) तथा गाष्ठ घनत्व

यह उत्पादों में वियोजित एक मोल का प्रभाज होता है।

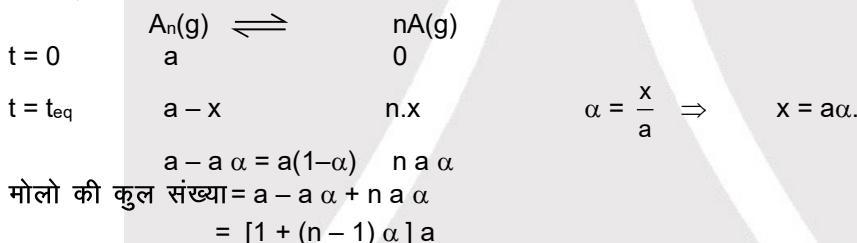
(एक मोल के लिए परिभाषित)

इसलिए, $\alpha = \text{वियोजित मोलों की संख्या} / \text{लिये गये मोलों की प्रारंभिक संख्या}$
 $= 1 \text{ मोल से वियोजित होने वाले मोल का प्रभाज}.$

नोट : % वियोजन = $\alpha \times 100$

PCl_5 के 5 मोल लेते हैं और यदि PCl_5 के 2 मोल का वियोजन होता हो तो $\alpha = \frac{2}{5} = 0.4$

माना एक गैस का निम्न रूप से वियोजन होता है।

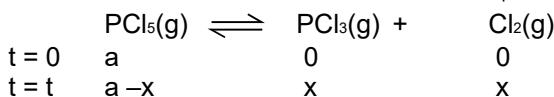


n की सार्थकता

- $$n = \frac{\text{उत्पादों के रससमीकरणमिती का योग}}{\text{अभिकारकों के रससमीकरणमिती का योग}}$$
- (i) $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ के लिए $(n=2)$
 - (ii) $2\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g)$ के लिए $(n = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2)$
 - (iii) $2\text{HI}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{I}_2(g)$ के लिए $(n=1)$

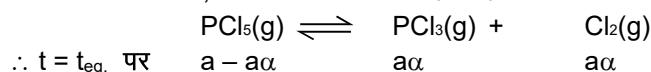
Solved Examples

उदा-5. निम्न अभिक्रिया के लिये वियोजन की दर तथा K_p की गणना करो।



यदि a मोल में से $x \frac{x}{a}$ मोल वियोजित होते हैं।

हल. $\therefore 1 \text{ मोल के लिये, मोल} = \alpha \text{ वियोजित होते हैं} \quad \therefore x = a\alpha$



साम्य पर कुल मोलों की संख्या = $a + a\alpha = a(1+\alpha)$

$$P_{\text{PCl}_5} = \frac{a(1-\alpha)P}{a(1+\alpha)}, P_{\text{PCl}_3} = \frac{a\alpha \cdot P}{a(1+\alpha)}, P_{\text{Cl}_2} = \frac{a\alpha}{a(1+\alpha)} \cdot P$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{\alpha P}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)P} \quad K_p = \frac{\alpha^2 \cdot P}{1-\alpha^2} \quad (\text{याद रखिये})$$

मिश्रण के लिए प्रेक्षित आण्विक भार तथा प्रेक्षित वाष्प घनत्व :

$$A_n(\text{गैस}) \text{ का प्रेक्षित आण्विक भार} = \frac{A_n(\text{गैस}) \text{ का आण्विक भार}}{\text{साम्य पर मोलों की कुल संख्या}} = \frac{aM_{th}}{a(1+(n-1)\alpha)}$$

$$\therefore M_{\text{प्रेक्षित}} = \frac{M_{th}}{[1+(n-1)\alpha]}$$

जहाँ M_{th} = सैद्धान्तिक आण्विक भार, (n = परमाणुकता)

$$M_{\text{मिश्रण}} = \frac{M_{A_n}}{[1+(n-1)\alpha]}, M_{A_n} = \text{गैस } A_n \text{ का मोलर द्रव्यमान}$$

वाष्प घनत्व : समान ताप तथा दाब पर किसी गैस तथा हाइड्रोजन के घनत्व का अनुपात को वाष्प घनत्व कहते हैं।

$$O \quad D = \text{बिना वियोजन के वाष्प घनत्व} = \frac{M_{A_n}}{2}$$

$$d = \text{मिश्रण का वाष्प घनत्व} = \text{प्रेक्षित वाष्प घनत्व} \frac{M_{\text{mix}}}{2}$$

$$\frac{D}{d} = 1 + (n-1)\alpha$$

$$\therefore \alpha = \frac{D-d}{(n-1) \times d} = \frac{M_T - M_0}{(n-1)M_0}$$

जहाँ M_T = सैद्धान्तिक आण्विक भार, M_0 = प्रेक्षित आण्विक भार या साम्य पर मिश्रण का आण्विक भार

नोट : यह $n=1$ के लिए प्रयुक्त नहीं किया जाता है। उदा. HI तथा NO का वियोजन (चूंकि वियोजन की वजह से कुल मोल की संख्या में कोई परिवर्तन नहीं होता है)।

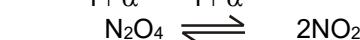
Solved Examples

उदा-6. 33°C पर एक मिश्रण जो कि NO_2 तथा N_2O_4 युक्त है का वाष्प घनत्व 38.3 है। NO_2 के मोलों की संख्या प्रयुक्त कीजिए यदि प्रारम्भ में 100 ग्राम N_2O_4 को लिया गया है।

हल. $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$

$$M_{\text{mix}} = 2 \times 38.3 = 76.6$$

$$M_{\text{mix}} = \frac{M_{th}}{1+\alpha} = \frac{92}{1+\alpha} \Rightarrow \alpha = 0.2$$



$$t=0 \quad a \quad 0$$

$$t=t \quad a-a\alpha \quad 2a\alpha$$

$$\text{NO}_2 \text{ के मोलों की संख्या} = 2a\alpha = \frac{2 \times 100 \times 0.2}{92} = 0.435$$

खण्ड (J) : साम्य अवस्था पर ऊष्मागतिकी

एक सामान्य अभिक्रिया $m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons p\text{C} + q\text{D}$, ΔG दिया गया है।

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303 RT \log_{10} Q$$

जहाँ $\Delta G =$ गिब्स मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन

$\Delta G^\circ =$ मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन

$Q =$ अभिक्रिया गुणांक

क्योंकि, साम्य पर, $K = K$

यहाँ K ऊष्मागतिकी साम्यवस्था स्थिरांक K_c या K_p को हटाकर है।

$$K = \frac{(a_C)^p (a_D)^q}{(a_A)^m (a_B)^n}$$

यहाँ a_x , x की सक्रियता को दर्शाता है। वास्तव में a_x साम्य पर पदार्थ की सक्रियता मानक परिस्थिति में इसकी सक्रियता का अनुपात है। इसलिए यह इकाई रहित है तथा K भी इकाईहीन है।

नोट : (i) ऊष्मागतिकी साम्य स्थिरांक इकाई रहित है क्योंकि सक्रियता इकाई रहित है।

(ii) शुद्ध ठोस तथा द्रव के लिये सक्रियता इकाई होती है

(iii) गैसों के लिये (आदर्श व्यवहार), क्रियाशीलता उसके आंशिक दाब के बराबर होता है

(iv) विलयन में घटकों के लिये सक्रियता मोलर सान्द्रता ही होती है।

साम्य पर, $\Delta G = 0$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = -2.303 RT \log_{10} K$$

$$\text{और अब, } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

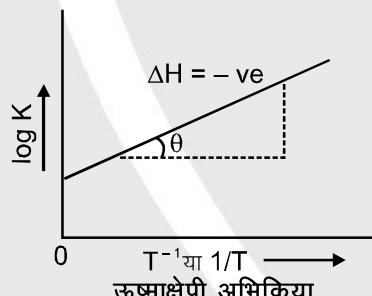
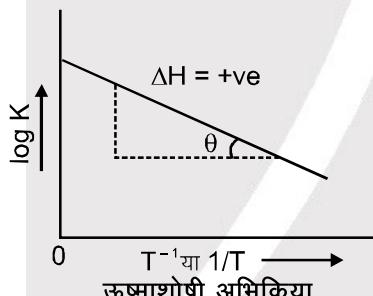
$$\text{जहाँ } [\Delta H^\circ - \text{अभिक्रिया की ऊष्मा में परिवर्तन } \Delta S^\circ - \text{एन्ट्रोपी में परिवर्तन}]$$

$$\Rightarrow -2.303 RT \log_{10} K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Rightarrow \log_{10} K = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303} \cdot \frac{1}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R}$$

यदि $\ln k$ व $\frac{1}{T}$ के मध्य वक्र खींचा जाए तो यह सीधी रेखा आती है जिसका ढाल = $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ तथा ढाल का प्रतिच्छेद

$$= \frac{\Delta S^\circ}{R} \text{ द्वारा प्रदर्शित होता है।}$$



$$\text{ढाल} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303R} = \tan\theta, \quad \text{य अन्तःखण्ड} = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R}$$

यदि तापमान T_1 पर, साम्यवस्था स्थिरांक K_1 तथा T_2 पर K_2 हो तब ;

$$\log_{10} K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_1} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \quad \dots \dots \dots (i)$$

$$\log_{10} K_2 = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_2} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \quad \dots \dots \dots (ii)$$

$[\Delta H^\circ$ तथा ΔS° को इस ताप पर स्थिर मानते हुये]

समीकरण (ii) को (i) में से घटाने पर

हम वान्ट हॉफ समीकरण प्राप्त करते हैं।

$$\log\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

नोट : ○ ΔH° चिन्ह के साथ रखना चाहिए।

○ $\Delta H^\circ/T$ का मात्रक तथा गैस स्थिरांक R का मात्रक समान होना चाहिए।

○ अभिक्रिया ($\Delta H^\circ > 0$) ऊष्माशोषी के ताप में वृद्धि करने पर साम्य स्थिरांक का मान बढ़ता है।

○ अभिक्रिया ($\Delta H^\circ < 0$) ऊष्माक्षेपी के लिए, साम्य स्थिरांक का मान, ताप में वृद्धि के साथ घटता है।

स्वतः अभिक्रिया के लिये शर्त : $\Delta G < 0$ स्वतः अभिक्रिया के लिये

$$\text{चूंकि, } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0 \Rightarrow T > \Delta H/\Delta S$$

* $\Delta G > 0$ अस्वतः अभिक्रिया के लिये

* $\Delta G = 0$ साम्य के लिये

Solved Examples

उदा-7. वान्ट-हॉफ समीकरण के द्वारा ताप के साथ साम्य स्थिरांक K का परिवर्तन दिया

गया है। एक वक्र $\log K$ व T^{-1} के मध्य सरल $\log K = \log A - \frac{\Delta H^\circ}{2.303 RT}$ सरल

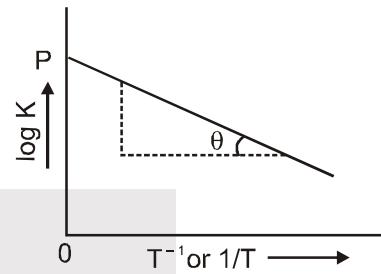
रेखा को चित्र में प्रदर्शित करता है व $\theta = \tan^{-1}(0.5)$ व $OP = 10$ की गणना करो।

(a) ΔH° (अभिक्रिया की मानक ऊष्मा) जब $T = 300 \text{ K}$,

(b) A (पूर्व-चरघातांकी गुणांक),

(c) 300 K पर साम्य स्थिरांक K

(d) 900 K पर साम्य स्थिरांक यदि ΔH° ताप पर निर्भर नहीं है।



$$\text{हल. (a)} \quad \log_{10} K = \log_{10} A - \frac{\Delta H^\circ}{2.303 RT}$$

यह $y = c + mx$ के प्रकार की सरल रेखा की समीकरण है।

$$\text{ठाल 'm' } = \tan\theta = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 R};$$

$$0.5 = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 \times 8.314} \Rightarrow \Delta H^\circ = 9.574 \text{ J mol}^{-1}$$

$$(b) \text{ प्रतिच्छेद 'c' } = \log_{10} A = 10 \quad \therefore A = 10^{10}$$

$$(c) \log K = 10 - \frac{9.574}{2.303 \times 8.314 \times 298} \Rightarrow K = 9.96 \times 10^9$$

$$(d) \log\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H}{2.303R} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\}$$

$$\log \frac{K_2}{9.96 \times 10^9} = \frac{9.574}{2.303 \times 8.314} \left\{ \frac{1}{298} - \frac{1}{798} \right\}$$

$$\text{हल करने पर } K_2 = 9.98 \times 10^9$$

Ans. (a) 9.574 J mol^{-1} ; (b) $A = 10^{10}$; (c) 9.96×10^9 ; (d) 9.98×10^9

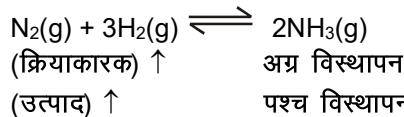
खण्ड (K) : ली-शातेलिए सिद्धान्त

ली-शातेलिए का सिद्धान्त :

यदि साम्य में किसी बाह्य कारक द्वारा परिवर्तन कर साम्यावस्था में परिवर्तन करने का प्रयास किया जाए तो साम्य ऐसी दिशा में अभिकृत होगा जिसमें किये गये परिवर्तन के प्रभाव को न्यूनतम किया जा सके।

● सान्द्रता का प्रभाव :

यदि किसी एक घटक की सान्द्रता में वृद्धि करते हैं तो अभिक्रिया उस दिशा में स्थापित होती है जहाँ इसकी सान्द्रता में कमी होती है। उदाहरण के लिए



○ यदि साम्य पर क्रियाकारक की सान्द्रता में वृद्धि करते हैं; तो अभिक्रिया अग्र दिशा में विस्थापित हो जाती है।

○ यदि उत्पाद की सान्द्रता में वृद्धि करते हैं तब साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित होता है।

नोट : किसी ठोस घटक को मिलाने पर साम्य पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।

● आयतन का प्रभाव :

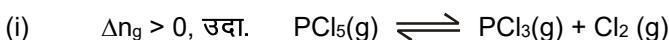
- यदि आयतन बढ़ाते हैं, तो दाब घटता है, यहाँ अभिक्रिया उस दिशा में विस्थापित होगी जिस दिशा में दाब में वृद्धि होती है, अर्थात् वह दिशा जिसमें गैस के कुल मोलों की संख्या बढ़ती है।
- यदि आयतन बढ़ता है, तब

$$\Delta n_g > 0$$
 अभिक्रिया अग्र दिशा में विस्थापित होगी।

$$\Delta n_g < 0$$
 अभिक्रिया पश्च दिशा में विस्थापित होगी।

$$\Delta n_g = 0$$
 अभिक्रिया विस्थापित नहीं होगी।

व्याख्या :



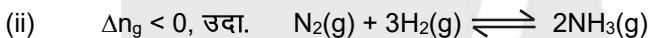
$$Q_C = \frac{\frac{(n_{\text{Cl}_2})}{V} \times \frac{(n_{\text{PCl}_3})}{V}}{\frac{(n_{\text{PCl}_5})}{V}} \Rightarrow \Delta n_g > 0 \text{ के लिए } Q_C \propto \frac{1}{V} \quad [(n) = \text{मोल}]$$

V के बढ़ने पर, Q_C , घटता है।

अब, $Q_C < K_C$ अभिक्रिया अग्र दिशा में विस्थापित होती है।

अतः, यदि, आयतन \uparrow $Q_C \downarrow$ अग्र दिशा

आयतन \downarrow $Q_C \uparrow$ पश्च दिशा



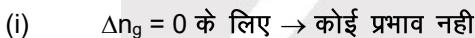
$$Q_C = \frac{\left(\frac{(n_{\text{NH}_3})}{V} \right)^2}{\left(\frac{(n_{\text{N}_2})}{V} \right) \left(\frac{(n_{\text{H}_2})}{V} \right)^3} \Rightarrow Q_C \propto V^2 \text{ के लिए } \Delta n_g < 0$$

$V \uparrow Q_C \uparrow$ – पश्च दिशा ; $V \downarrow Q_C \downarrow$ – अग्र दिशा

● दाब का प्रभाव :

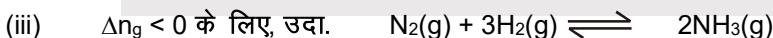
यदि साम्य पर दाब बढ़ाते हैं तब अभिक्रिया दाब को कम करने की कोशिश करेगी, अर्थात् वह उस दिशा में विस्थापित होगा जहाँ गैस के मोलों की संख्या कम बनती है।

$\therefore P \propto$ मोलों की संख्या



$$Q_P = \frac{(X_{\text{PCl}_3} P) \cdot (X_{\text{Cl}_2} P)}{(X_{\text{PCl}_5} \cdot P)} \Rightarrow Q_P \propto P \quad [(X) = \text{मोल भिन्न (mole fraction)}]$$

$P \downarrow; Q_P \downarrow$; अग्र दिशा ; $P \uparrow; Q_P \uparrow$; पश्च दिशा $P = \text{साम्यवस्था पर कुल दाब}$



$$Q_P = \frac{[(X_{\text{NH}_3} P)]^2}{[(X_{\text{N}_2} \cdot P)][(X_{\text{H}_2} \cdot P)]^3} \Rightarrow Q_P \propto \frac{1}{P^2}$$

$P \uparrow; Q_P \downarrow$; अग्र दिशा; $P \downarrow; Q_P \uparrow$; पश्च दिशा

● उत्प्रेरक का प्रभाव :

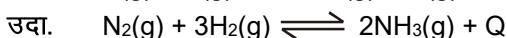
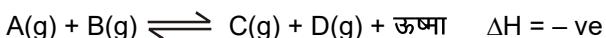
उत्प्रेरक के कारण साम्य की अवस्था पर कोई प्रभाव नहीं होता है मतलब कोई परिवर्तन नहीं होगा क्योंकि उत्प्रेरक अग्र तथा पश्च अभिक्रिया दोनों की सक्रियण ऊर्जा को समान रूप से कम करता है अतः अग्र तथा पश्च दर दोनों समान रूप से बढ़ती हैं, अतः साम्य शीघ्रता से प्राप्त होता है व साम्य पर पहुंचने में लगा समय कम हो जाता है।

- अक्रिय गैस मिलाने पर प्रभाव :

- (a) नियत आयतन : स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस मिलाने पर कोई प्रभाव नहीं होता है।
- (b) नियत दाब पर अक्रिय गैस को मिलाने पर यदि दाब नियत रखें तो आयतन बढ़ता है अर्थात् साम्य उस दिशा में विस्थापित होगा जहाँ गैसों के मोलों की संख्या अधिक होती है।
- $\Delta n_g > 0$, अभिक्रिया अग्र दिशा में विस्थापित होगी।
 - $\Delta n_g < 0$, अभिक्रिया पश्च दिशा में विस्थापित होगी।
 - $\Delta n_g = 0$, अभिक्रिया विस्थापित नहीं होगी।

- ताप का प्रभाव :

- (i) उष्णाक्षेपी अभिक्रिया : अभिक्रिया जिसमें ऊष्मा उत्सर्जित होती है



$T \uparrow \Rightarrow K'$ घटेगा

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{वान्ट हॉफ समीकरण से})$$

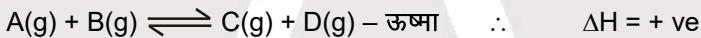
$$\log \frac{K_1}{K_2} < 0 \Rightarrow \log K_1 - \log K_2 > 0 \Rightarrow \log K_1 > \log K_2 \Rightarrow K_1 > K_2$$

Reaction will shift in backward direction.

$T \downarrow \Rightarrow K$ बढ़ेगा।

Reaction will shift in forward direction.

- (ii) ऊष्माशोषी अभिक्रिया : ऊर्जा खर्च होगी

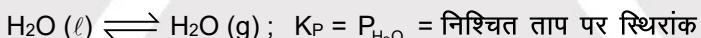


$T \uparrow \Rightarrow K \uparrow \Rightarrow$ अग्रदिश ; $T \downarrow \Rightarrow K \downarrow \Rightarrow$ पश्चदिश

ली-शातेलिए सिद्धान्त के अनुप्रयोग (प्रायोगिक साम्य परिस्थितियाँ) :

खण्ड (L) : वाष्प दाब तथा आपेक्षिक आर्द्धता

- द्रव के तल पर एकत्रित वाष्प के द्वारा लगाया जाने वाला दाब, जब द्रव और वाष्प एक दूसरे के साथ साम्यवस्था में होते हैं, को वाष्प दाब कहते हैं। इसे जलीय तनाव(aqueous tension) भी कहते हैं।

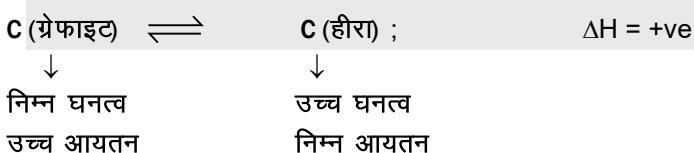


अर्थात् द्रव की वाष्प दाब, आयतन, दाब तथा सांदर्भता परिवर्तन पर निर्भर नहीं करती है।

उदा. 25°C पर, जल का वाष्प घनत्व $\approx Hg$ का 24 mm

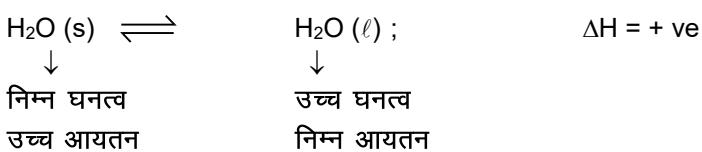
$$\text{आपेक्षिक सान्दर्भता} = \frac{H_2O \text{ वाष्प का आंशिक दाब}}{H_2O \text{ का वाष्प दाब उसी ताप पर}}$$

- हीरे का बनना :



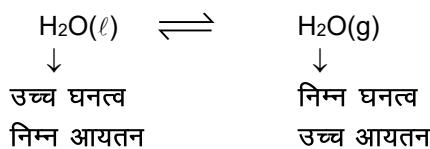
हीरे के बनने के लिए उच्च दाब तथा उच्च ताप आवश्यक है।

- बर्फ का पिघलना :



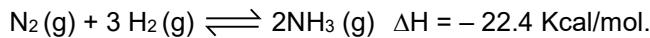
बर्फ के पिघलने के लिए उच्च ताप व उच्च दाब आवश्यक है।

- पानी का उबलना :



दाब बढ़ाने पर साम्य अवस्था उस दिशा की ओर अग्रसर होगी जिस दिशा में आयतन घटेगा अर्थात् पश्च दिशा अतः दाब बढ़ाने पर क्वथनांक बिन्दु भी बढ़ता है।

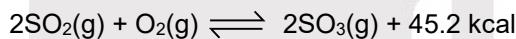
- हेबर विधि द्वारा अमोनिया को बनाना :



(i) अभिक्रिया कम ताप पर आगे की दिशा में विस्थापित होगी। परन्तु बहुत कम ताप पर अभिक्रिया की दर बहुत अल्प होती है इस प्रकार यह अभिक्रिया सामान्य ताप पर होती है।

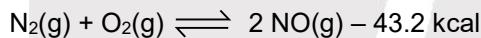
(ii) उच्च दाब पर अभिक्रिया अधिक उत्पाद बनाने के लिए अग्र दिशा में विस्थापित होती है।

- सम्पर्क विधि द्वारा SO_3 का निर्माण करना :



उच्च दाब पर (1.5 to 1.7 atm), निम्न ताप पर (500°C), SO_2 व O_2 की उच्च मात्रा SO_3 के निर्माण के लिए उपयुक्त परिस्थिति है।

- बर्कलैण्ड-आइड विधि द्वारा NO का निर्माण :



दाब परिवर्तन पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता

उच्च ताप (1200°C to 2000°C), N_2 व O_2 की उच्च सान्द्रता NO के निर्माण के लिए उपयुक्त परिस्थिति है।

Solved Examples

उदा-8. निम्न अभिक्रिया का 25°C पर $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$

साम्यवस्था स्थिरांक $1.084 \times 10^{-4} \text{ atm}^2$ है। बताइये कि सापेक्षिक आद्रता की किस परिस्थिति पर $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ क्रिस्टलीकृत जल को छोड़ना शुरू कर देगा। (जल का 25°C पर वाष्प दाब Hg का 24 mm है)

हल. $K_p = (P_{\text{H}_2\text{O}})^2$ इसलिए $P_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{1.084 \times 10^{-4}} = 1.041 \times 10^{-2} \text{ atm} \approx 8 \text{ mm of Hg}$

- यदि $P_{\text{H}_2\text{O}}$ एक कमरे में जल का दाब Hg के 8 mm से ज्यादा है तो $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ जल को हवा से अवशोषित करना शुरू करेगा व $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ का निर्माण होगा तब तक H_2O का अवशोषण होगा जब तक दाब पारे का 8 mm नहीं हो जाता।
- यदि $< 8 \text{ mm (Hg)}$ तब $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ क्रिस्टलीकरण का जल छोड़ देगा तथा अभिक्रिया अग्र दिशा में बढ़ेगी।

i.e. यदि सापेक्षिक आद्रता $< \frac{8}{24} < 33.33\%$

तब $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ क्रिस्टलीकरण का जल छोड़ देगा।

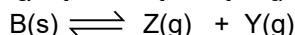
खण्ड (M) : समक्षणिक या युगपत साम्य

यदि किसी पात्र में एक या एक से अधिक एक समान स्पीशीज के सन्दर्भ में दो या दो से अधिक साम्य एक साथ होते हो, तो दोनों या सभी साम्य में समान स्पीशीज की सान्द्रता सभी साम्यवस्थाओं में ली गई उस स्पीशीज की कुल सान्द्रता होती है।

उदा. $A(s) \rightleftharpoons X(g) + Y(g)$

$$t = 0 \quad a \quad 0 \quad 0$$

$$t = t_{\text{eq}} \quad a - t \quad t \quad t + u$$



$$b \quad 0 \quad 0$$

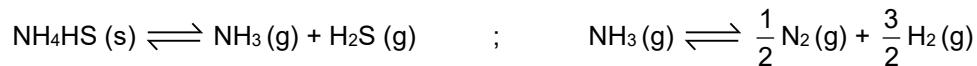
$$b - u \quad u \quad u + t$$

$$K_{C_1} = t(u + t)$$

$$K_{C_2} = (u + t)u$$

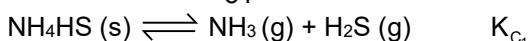
Solved Examples

उदा-9. 57°C पर निर्वातित फलास्क में 2 लीटर ठोस NH₄HS के 102 ग्राम को लिया जाता है तो निम्नलिखित दो सम्य स्थापित होते हैं।

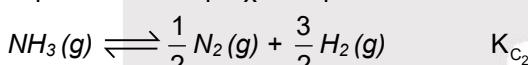


दोनो सम्यों को बनाये रखने के लिए ठोस का एक मोल वियोजित होता है तथा साम्य पास₂ के 0.75 मोल पाये गये। तो साम्य पर सभी की सान्द्रता व दोनों अभिक्रियाओं के लिए K_C का मान ज्ञात करें।

हल. NH₄HS के मोल = $\frac{102}{51} = 2$



2	0	0
1	1 - x	1



1 - x	$\frac{x}{2}$	$\frac{3x}{2}$
-------	---------------	----------------

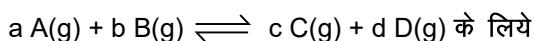
$$\text{दी गई H}_2 \text{ की सांद्रता} = \frac{3x}{2} = 0.75 \Rightarrow x = \frac{1}{2}$$

$$K_{C_1} = \frac{1(1-x)}{2^2} = \frac{1}{8} \quad [\text{चूंकि } V = 2 \text{ L}]$$

$$K_{C_2} = \frac{\left(\frac{3x}{4}\right)^{3/2} \left(\frac{x}{4}\right)^{1/2}}{\left(\frac{1-x}{2}\right)^1} = \frac{\left(\frac{3}{8}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{8}\right)^{1/2}}{\frac{1}{4}} = (3)^{3/2} \frac{1}{64} \times \frac{4}{1} = \frac{(3)^{3/2}}{16}$$

सारांश

रासायनिक साम्य एक गतिक अवस्था है जिसमें क्रियाकारकों तथा उत्पादों की सान्द्रता स्थिर रहती है क्योंकि अग्र तथा पश्च अभिक्रिया की दर समान होती है एक सामान्य अभिक्रिया



साम्यवस्था मिश्रण के लिये सान्द्रताएं निम्न साम्य समीकरण से देते हैं :

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

दाहिनी और का अनुपात अभिक्रिया साम्यवस्था स्थिरांक व्यंजक कहलाता है। साम्यवस्था स्थिरांक K_c को साम्यवस्था सान्द्रताओं का (mol/L में) प्रतिस्थापन करके प्राप्त करते हैं। K_c का मान ताप पर निर्भर करता है तथा संतुलित अभिक्रिया के रूप पर निर्भर करता है।

साम्यवस्था स्थिरांक K_p गैसीय अभिक्रियाओं के लिये प्रयोग किया जा सकता है। इसे K_c के रूप में लिखते हैं तथा सान्द्रताओं को आंशिक दाब के रूप में लिखते हैं। स्थिरांक K_p तथा K_c समीकरण, $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$ से सम्बन्धित किये जाते हैं, जहाँ $\Delta n_g = (c + d) - (a + b)$ है।

समांगी साम्य के लिये सभी क्रियाकारक व उत्पाद समान अवस्था में होते हैं। विषमांगी साम्य वह होते हैं जिनमें क्रियाकारक व उत्पादों की साम्यवस्था सान्द्रताएँ ठोस तथा शुद्ध द्रव के लिये शामिल नहीं करते हैं।

साम्यवस्था स्थिरांक का मान अभिक्रिया के बढ़ने को बताने में सहायता करता है, अभिक्रिया दिशा का मान ज्ञात करके, साम्यवस्था सान्द्रताएँ, प्रारम्भिक सान्द्रताओं के मान का उपयोग करके बतायी जा सकती है। अभिक्रिया जितना ज्यादा पूर्णता की ओर अग्रसर होती है, K_c का मान ज्यादा आता है। अभिक्रिया की दिशा जब साम्य पर नहीं होता है K_c तथा अभिक्रिया गुणांक Q_c पर निर्भर करता है जो K_c की तरह ही परिभाषित होता है लेकिन यह आवश्यक नहीं है कि जो सान्द्रताएँ Q_c के लिये काम ली जाए वह साम्य सान्द्रताएँ ही हो। यदि $Q_c < K_c$ तो कुल अभिक्रिया बायें से दायें की ओर साम्य स्थापित करने के लिये जाती है। यदि $Q_c = K_c$ तो निकाय साम्य पर होता है।

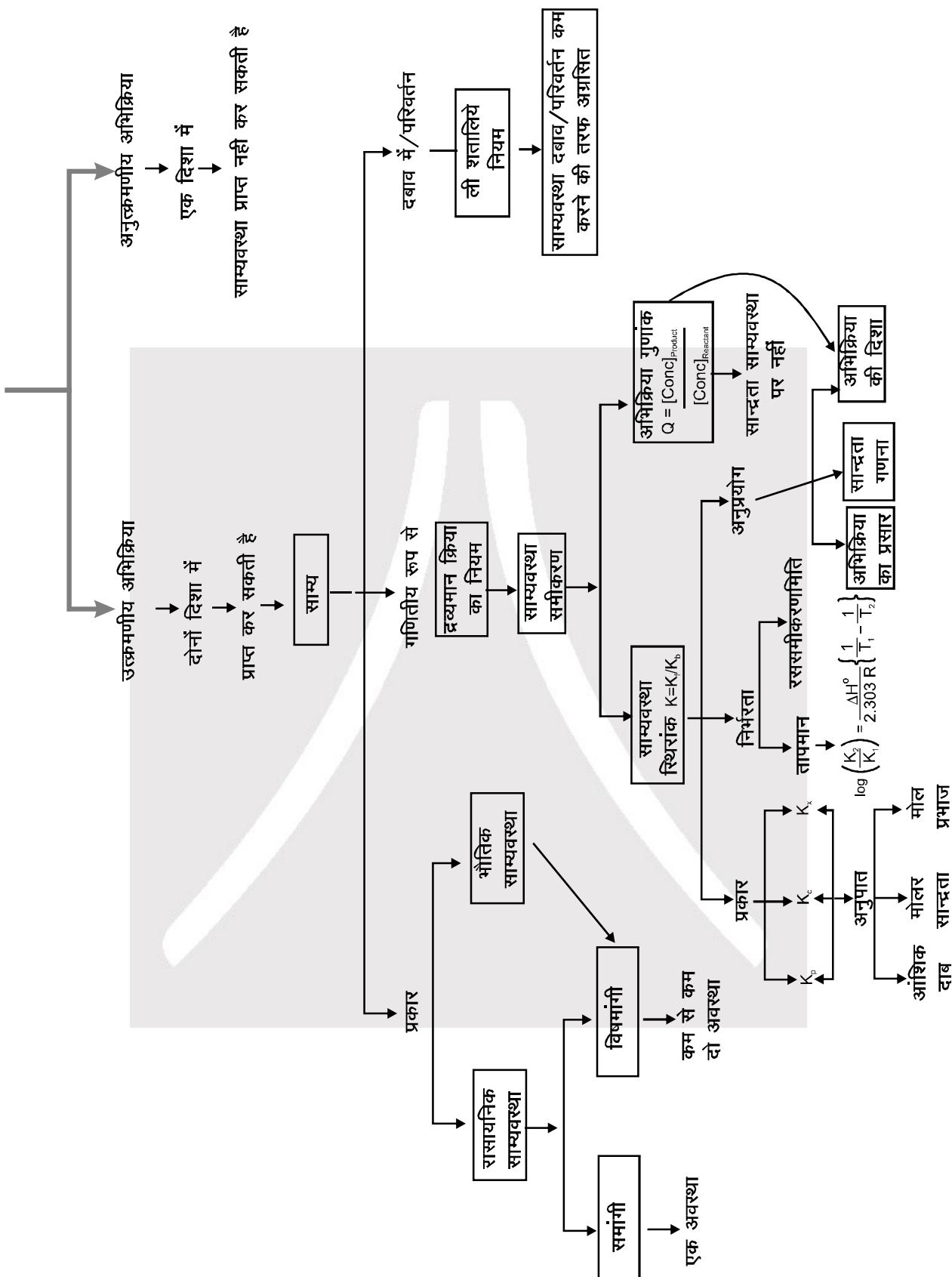
साम्य मिश्रण के संघटन को सान्द्रता में, ताप या दाब (आयतन) में परिवर्तन करके परिवर्तित किया जा सकता है। इनका मात्रात्मक प्रभाव ली शतालिये के नियम से पता लगाते हैं जो यह कहता है कि साम्य पर किसी अभिक्रिया मिश्रण पर दबाव बढ़ाने पर कुल अभिक्रिया उस दिशा में जाती है जिधर दबाव (stress), खत्म होता है।

ताप में परिवर्तन साम्य सान्द्रताओं पर प्रभाव डालता है क्योंकि K_c ताप पर निर्भर करता है। जैसे ही ताप बढ़ाते हैं, ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिये K_c घटता है तथा ऊष्माशोषी अभिक्रिया के लिये K_c का मान बढ़ता है।

उत्प्रेरक साम्य पहुंचने की दर को बढ़ाता है, किन्तु यह साम्यवस्था सान्द्रता तथा साम्यवस्था स्थिरांक को प्रभावित नहीं करता है। यह अग्र अभिक्रिया स्थिरांक तथा पश्च अभिक्रिया स्थिरांक का अनुपात होता है :

$$K_c = k_f / k_b.$$

रासायनिक अभिक्रिया के प्रकार



MISCELLANEOUS SOLVED PROBLEMS (MSPs)

1. उत्क्रमणीय अभिक्रिया का एक उदाहरण है :

- (A) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{NaI}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbI}_2(\text{s}) + 2\text{NaNO}_3(\text{aq})$
 (B) $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{aq})$
 (C) $2\text{Na}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons 2\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
 (D) $\text{KNO}_3(\text{aq}) + \text{NaCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{KCl}(\text{aq}) + \text{NaNO}_3(\text{aq})$

Ans. (D)

Sol. अवक्षेपी अभिक्रियायें, अम्ल-क्षार अभिक्रियायें तथा खुले पात्र में होने वाली ऐसी अभिक्रियायें जिनमें गैसें निकलती हैं। अनुत्क्रमणीय होती हैं।

2. $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3\text{C}$ अभिक्रिया के लिए यदि प्रारम्भ में 'A' और 'B' प्रत्येक के 'a' मोल/लीटर लिए गये तब साम्य अवस्था पर गलत

सम्बन्ध होगा।

- (A) $[\text{A}] - [\text{B}] = 0$ (B) $3[\text{B}] + [\text{C}] = 3a$ (C) $3[\text{A}] + [\text{C}] = 3a$ (D*) $[\text{A}] + [\text{B}] = 3[\text{C}]$

Ans. (D)

Sol. साम्य पर :

$$\begin{aligned} [\text{A}] &= [\text{B}] \\ [\text{A}] + \frac{1}{3}[\text{C}] &= a \end{aligned}$$

3. जल के विघटन $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ के लिए साम्यावस्था नियतांक दिया जा सकता है: ($\alpha = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ की वियोजन की कोटि; $p =$ कुल साम्य दाब)

$$(A) K = \frac{\alpha^2 p^{1/2}}{(1+\alpha)(2-\alpha)^{1/2}}$$

$$(B) K = \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}$$

$$(C) K = \frac{\alpha^3 p^{1/2}}{\sqrt{2}}$$

$$(D) K = \frac{\alpha^3 p^{3/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}$$

Ans. (B)

Sol : $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

1	0	0
$1-\alpha$	α	$\alpha/2$

साम्य पर कुल मोल = $1-\alpha + \alpha + \alpha/2 = 1 + \alpha/2$

साम्य पर कुल दाब = p

$$\text{इसलिए, } p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha/2} \times p \Rightarrow p_{\text{H}_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha/2} \times p \Rightarrow p_{\text{O}_2} = \frac{\alpha/2}{1+\alpha/2} \times p$$

$$\text{इसलिए } K_p = \frac{(p_{\text{O}_2})^{1/2} (p_{\text{H}_2})}{(p_{\text{H}_2\text{O}})}$$

4. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ अभिक्रिया के लिये अभिक्रिया गुणांक $Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$ द्वारा दिया जा सकता है।

अभिक्रिया पश्च दिशा में होगी जब :

- (A) $Q = K_c$ (B) $Q < K_c$ (C*) $Q > K_c$ (D) $Q = 0$

Ans. (C)

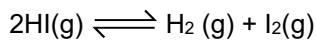
Sol. जब $Q > K$, अभिक्रिया अग्र दिशा की ओर होगी और जब $Q < K$ अभिक्रिया पश्च दिशा की ओर होगी।

5. साम्यावस्था $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ प्राप्त करने के लिए HI के 0.96 ग्राम को गर्म करते हैं। अभिक्रिया मिश्रण के लिए N/10 हाइड्रोक्सी विलयन का 15.7 ml आवश्यक है। HI वियोजन की कोटि की गणना करो।

Ans. 20.9%

Sol. I_2 का मिली तुल्यांक = $\frac{w_{I_2}}{127} \times 1000 = 1.57$

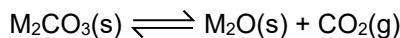
$$w_{I_2} = \frac{127 \times 1.57}{1000} \quad n_{I_2} = \frac{1.57}{2000}$$



$$a - a\alpha \quad \frac{a\alpha}{2} \quad \frac{a\alpha}{2} \quad \frac{0.96}{256} \times \alpha = \frac{1.57}{2000}$$

$$\alpha = 0.209 \quad \text{Ans.}$$

6. $MgCO_3$ को $120^\circ C$ पर गर्म करते हैं, तो भार में कोई भी क्षति से बचाये रखने के लिये क्या वायु में कितनी % CO_2 पर्याप्त होती है।



$120^\circ C$ पर $K_p = 0.0095$ atm है। $120^\circ C$ पर कितने समय के लिये CO_2 का आशिंक दाब अभिक्रिया को प्रोत्साहित करेगा।

Ans. कोई अभिक्रिया नहीं है।

Sol. $MgCO_3(g) \rightleftharpoons MgO(s) + CO_2(g)$ के लिए

\therefore वायु में CO_2 की उपस्थिति 1% है;

$$\therefore P'_{CO_2} = \frac{1}{100} \times P_{air} = \frac{1}{100} \times 1 \text{ atm.} = 0.01 \text{ atm.}$$

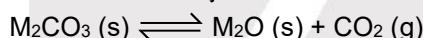
अतः साम्य पर $K_p = P'_{CO_2} = 0.0095$ atm.

$$\therefore \text{दिया हुआ है, } P'_{CO_2} = 0.01 \text{ atm.}$$

चूँकि विघटन 0.01 atm P'_{CO_2} तथा $K_p = 0.0095$ atm की उपस्थिति में किया जाता है, इसलिए प्रायोगिक तौर पर $MgCO_3$ का विघटन नहीं होता है। अतः 1% CO_2 ही भार में होने वाली किसी प्रकार की हानि को रोकने के लिए पर्याप्त है।

अभिक्रिया के दौरान P'_{CO_2} का मान 0.0095 atm से कम होगा क्योंकि साम्य पर P'_{CO_2} का मान 0.0095 atm से अधिक होता है।

परिवर्तनशील विलयन के लिए



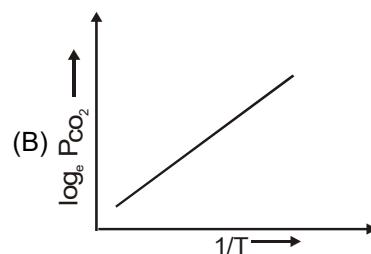
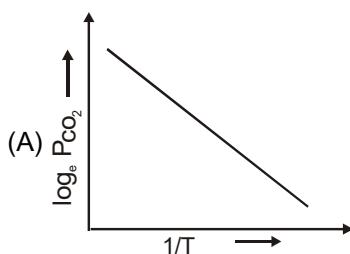
$$\left(\frac{1}{100} + P \right)$$

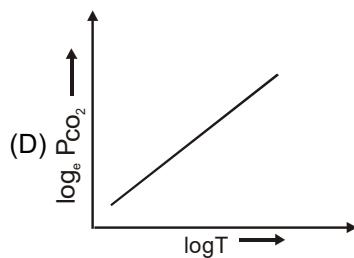
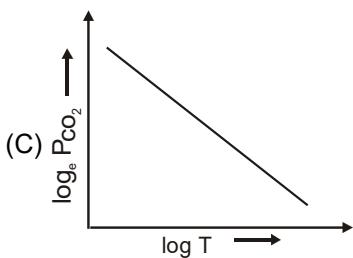
$\therefore K_p = P'_{CO_2}$ या CO_2 का दाब पहले से ही $1/100$ atm में उपस्थित है। अब मानाकि $MgCO_3$ के विलयन से P दाब युक्त CO_2 बनती है।

$$\therefore K_p = \frac{1}{100} + P \quad \text{या} \quad 0.0095 = P + 0.01 \quad \text{या} \quad P = -0.0005.$$

इस दाब का मान ऋणात्मक प्राप्त होता है और इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि $MgCO_3$ 0.01 atm. दाब की CO_2 में वियोजित नहीं होगा।

7. $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, रासायनिक साम्य के लिये ΔH_f° की गणना इनमें से किस आरेख से की जा सकती है?





Ans. (A)

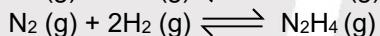
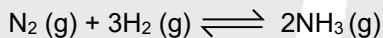
Sol. $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 $K_p = P_{\text{CO}_2}$

$$\log K_p = \log A - \frac{\Delta H_r^\circ}{2.303 RT}$$

$$\log P_{\text{CO}_2} = \log A - \frac{\Delta H_r^\circ}{2.303 RT} \quad \dots \dots \dots \text{(i)}$$

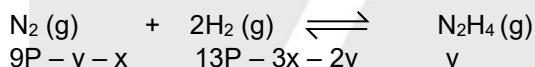
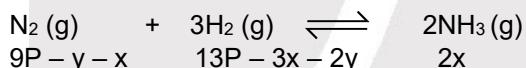
आरेख (a) समी. (i) को प्रदर्शित करता है व ढाल का उपयोग अभिक्रिया की उष्मा ज्ञात करने में होता है।

8. किसी एक निश्चित ताप पर स्थिर आयतन के एक पात्र में N_2 तथा H_2 को 9:13 के मोलर अनुपात में मिलाया जाता है। पात्र में निम्न दो साम्य साथ स्थापित हो जाते हैं।



साम्य पर कुल दाब का मान 3.5 atm तथा $\text{NH}_3(\text{g})$ एवम् $\text{H}_2(\text{g})$ के साम्य पर आंशिक दाब क्रमशः 0.5 atm and 1 atm पाये गये। उपरोक्त दोनो अभिक्रियाओं के लिए साम्य नियतांकों की गणना करो।

Sol. माना N_2 तथा H_2 का प्रारम्भिक आंशिक दाब क्रमशः 9P तथा 13P है।



$$\begin{aligned} \text{कुल दाब} &= P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{NH}_3} + P_{\text{N}_2\text{H}_4} = 3.5 \text{ atm} \\ &= (9P - x - y) + (13P - 3x - 2y) + 2x + y = 3.5 \text{ atm} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots \text{(1)}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 2x = 0.5 \text{ atm} \quad \dots \dots \dots \text{(2)}$$

$$P_{\text{H}_2} = (13P - 3x - 2y) = 1 \text{ atm} \quad \dots \dots \dots \text{(3)}$$

$$(1) \text{ से } \Rightarrow (9P - x - y) + 1 \text{ atm} + 0.5 + y = 3.5 \Rightarrow (9P - x) = 2 \text{ atm}$$

$$\text{इसलिए } 9P = 2.25$$

$$P = 0.25 \text{ atm}$$

$$\text{समीकरण (3) से } 2y = 1.5$$

$$y = 0.75 \text{ atm}$$

$$\text{इसलिए } P_{\text{N}_2} = 9P - x - y = 1.25 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 0.5 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0.75 \text{ atm} \quad \text{इसलिए, } K_{P_1} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}} = \frac{0.5 \times 0.5}{1 \times 1 \times 1 \times 1.25} = 0.2 \text{ atm}^{-2}$$

$$K_{P_2} = \frac{P_{\text{N}_2\text{H}_4}}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^2} = \frac{0.75}{1 \times 1 \times 1.25} = 0.6 \text{ atm}^{-2}$$