आयनिक साम्य (प्राथमिक)

आयनिक साम्य-I

प्रस्तावना

यहाँ हम स्पीशीज के साम्यों, जो आयनिक प्रकृति के हैं, का अध्ययन करते हैं। सामान्यतः H^+ तथा OH^- आयनों की सान्द्रता महत्वपूर्ण होती है। अवक्षेप बनाने वाले आयनों की सान्द्रता का भी अवलोकन किया जाता है क्योंकि समान–समान को घोलता है, इन आयनों के उत्पादन के लिए विलायक ध्रुवीय होना चाहिये। यह सामान्यतः जल होता है।

Table-1

समस्त पदार्थ, जो आयनित करने वाले विलायक में विलेय होते हैं

वैद्युत अनअपघट्य पदार्थ	वैद्युत अपघट्य पदार्थ
❍ जल जैसे विलायको में मिलाने पर आयनों में वियोजित नहीं होते है	❍ जल जैसे आयनिक विलायको में आयन उत्पन्न करने की प्रवृति रखते है
❍ विलयन जिसमें विद्युत धारा प्रवाहित नही होती है। उदा. यूरिया तथा ग्लूकोज	❍ इनके विलयन वैद्युत का चालन करते है। उदा. अम्ल, क्षार, लवण

प्रबल वैद्युत अपघट्य (100% आयनन)	दुर्बल वैद्युत अपघट्य (आयनन < 100%)
उदा. प्रबल अम्ल [जैसे $HClO_4$, HI, HBr, HCl, H_2SO_4, HNO_3] प्रबल क्षार [जैसे NaOH, KOH, RbOH, CsOH तथा $Ba(OH)_2$] सभी विलेयशील लवण [SA & SB, SA & WB, WA & SB, या WA & WB के उदासीनीकरण से प्राप्त]	उदा. दुर्बल अम्ल [जैसे CH_3COOH, HCOOH, C_6H_5COOH, HCN, HOCl, H_2CO_3, H_2S, $H_2C_2O_4$, H_3PO_4] दुर्बल क्षार [जैसे NH_3 या $NH_3.H_2O$, CH_3NH_2, $C_6H_5NH_2$, C_6H_5N, N_2H_4, $Ca(OH)_2$] समस्त कम विलेयशील लवण [जैसे AgCl, $BaSO_4$]

(A) अम्ल–क्षार सिद्धांत

आरेनियस सिद्धांत :

D1 : आरेनियस अम्ल : वे पदार्थ जो कि जल में विलय करने पर H^+ आयन देते हैं। (H^+ - दाता)
उदा. HCl, H_2SO_4, CH_3COOH इत्यादि।

Table-2

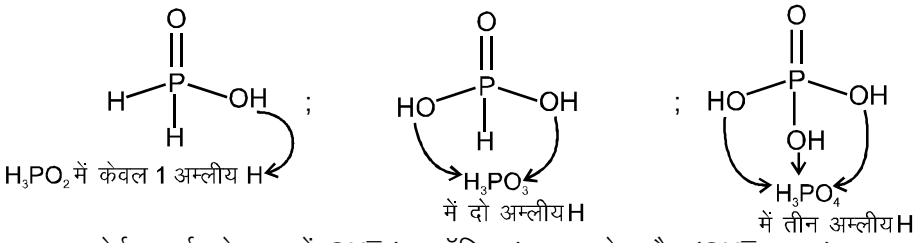
अम्लों के प्रकार

एकल क्षारकीय अम्ल या एकलप्रोटिक अम्ल	द्विक्षारीय अम्ल या द्विप्रोटिक अम्ल	त्रिक्षारीय अम्ल या त्रिप्रोटिक अम्ल
❍ प्रति अणु एक H^+ देता है।	❍ प्रति अणु दो H^+ देता है।	❍ प्रति अणु तीन H^+ देता है।
उदा. HCl, CH_3COOH, H_3PO_2 इत्यादि	उदा. H_2S, H_2SO_4, $H_2C_2O_4$, H_3PO_3 इत्यादि	उदा. H_3PO_4, H_3AsO_4 इत्यादि

- ❍ H_3BO_3 आरेनियस अम्ल नही है।
- ❍ H^+ आयन जल में अत्यधिक जलयोजित होते हैं (H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ के रूप में) तथा उच्च आवेश घनत्व रखते हैं।
- ❍ ठोस $HClO_4$ की संरचना का अध्ययन X-किरणों से करने पर पाया गया कि यह H_3O^+ और ClO_4^- से मिलकर बना होता है।

$$HClO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_4^-$$

Figure-1



D2 : आरेनियस क्षार **:** कोई पदार्थ जो जल में OH^- (हाइड्रॉक्सिल) आयन देता है। (OH^- - दाता)

Table-3

क्षारों के प्रकार

एकल अम्लीय क्षार	द्विअम्लीय क्षार	त्रिअम्लीय क्षार
❍ प्रति अणु एक OH^- देता है	❍ प्रति अणु दो OH^- देता है	❍ प्रति अणु तीन OH^- देता है
उदा. NaOH, KOH, $NH_3.H_2O$	उदा. $Ba(OH)_2$,$Sr(OH)_2$	उदा. $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$

❍ OH^- आयन भी इनके जलीय रूप $H_3O_2^-$, $H_7O_4^-$, $H_5O_3^-$ में रहता है।

❍ आधुनिक आवर्त सारणी के प्रथम वर्ग के तत्व (Li के अतिरिक्त) प्रबल क्षार बनाते हैं।

❍ अविलेय हाइड्रोक्साइड - जैसे $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Cr(OH)_3$.

ब्रोन्स्टेड–लौरी संकल्पना (संयुग्मी अम्ल–क्षार संकल्पना/प्रोटोनी संकल्पना)

D3 : अम्ल : वह पदार्थ, जो कि प्रोटोन (H^+) दान करते हैं, ब्रोन्स्टेड अम्ल होते हैं। (H^+ दाता)

D4 : क्षार : वह पदार्थ, जो कि प्रोटोन (H^+) ग्रहण करते हैं, ब्रोन्स्टेड क्षार होते हैं। (H^+ ग्राही)

संयुग्मी अम्ल–क्षार युग्म : एक प्रारूपिक अम्ल क्षार अभिक्रिया में

$$HX + B \rightleftharpoons X^- + HB^+$$

$$\underset{\text{अम्ल}}{HX} + \underset{\text{क्षार}}{B} \rightleftharpoons \underset{\text{संयुग्मी अम्ल}}{HB^{\oplus}} + \underset{\text{संयुग्मी क्षार}}{X^-}$$

अम्ल–क्षार का संयुग्मी युग्म

अम्ल–क्षार का संयुग्मी युग्म

अग्र अभिक्रिया – यहाँ HX प्रोटोन देने वाला है, अतः अम्ल है। HB प्रोटोन लेने वाला है, अतः क्षार है।

पश्च अभिक्रिया – यहाँ HB^+ प्रोटोन देने वाला है। अतः अम्ल है। X^- प्रोटोन लेने वाला है। अतः क्षार है।

अम्ल		क्षार		संयुग्मी अम्ल		संयुग्मी क्षार
HCl	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	Cl^-
HSO_4^-	+	NH_3	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	SO_4^{-2}
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$

❍ संयुग्मी अम्ल - क्षार युग्म में केवल एक प्रोटोन का अन्तर होता है ।

❍ प्रबल अम्ल का संयुग्मी क्षार दुर्बल होगा, इसको प्रबल विद्युत अपघट्य के रूप में इस प्रकार समझा सकते है कि साम्य उस और गति करेगा। जहाँ यह वियोजन रूप में है।

❍ दुर्बल अम्ल/क्षार, दुर्बल संयुग्मी क्षार/अम्ल भी रखेगे क्योंकि दुर्बल वैघुत अपघट्य अवियोजित रूप में रहने की प्रवृति रखता है।

❍ अभिक्रिया सदैव प्रबल अम्ल से दुर्बल अम्ल या प्रबल क्षार से दुर्बल क्षार की ओर गति करेगी।

Table-4 कुछ अम्ल–क्षार संयुग्मी युग्म

अम्ल	संयुग्मी क्षार = अम्ल – H^+	क्षार	संयुग्मी अम्ल = क्षार + H^+
$HClO_4$	ClO_4^-	H_2O	H_3O^+
HI	I^-	C_2H_5OH	$C_2H_5OH_2$
HBr	Br^-	NH_3 या $NH_3.H_2O$	NH_4^+
H_2SO_4	HSO_4^-	$R–NH_2$	$R–NH_3^+$
HCl	Cl^-	CN^-	HCN
HNO_3	NO_3^-	$C_6H_5O^-$	C_6H_5OH
H_3O^+	H_2O	NH_2^-	NH_3
HSO_4^-	SO_4^{2-}	CH_3^-	CH_4
HNO_2	NO_2^-		
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$		
CH_3COOH	CH_3COO^-		
H_2CO_3	HCO_3^-		
H_2S	HS^-		
NH_4^+	NH_3		
HCN	CN^-		
C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$		
H_2O	OH^-		
C_2H_5OH	$C_2H_5O^-$		
NH_3	NH_2^-		
CH_4	CH_3^-		

बढ़ती हुयी अम्लीय सामर्थ्य ↑ ; बढ़ती हुयी क्षारीय सामर्थ्य ↓

टिप्पणी : बहुप्रोटिक अम्लों में बाद वाले H^+ को निष्कासित करने की प्रवृति घटती है।
उदा : अम्लीय सामर्थ्य का क्रम : $H_3PO_4 > H_2PO_4^- > HPO_4^{2-}$.

D5 : उभयधर्मी/उभयप्रोटिक स्पीशीज : ऐसी स्पीशीज जो अम्ल तथा क्षार दोनों की तरह व्यवहार कर सकती है। उदा. H_2O, NH_3.

$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$ (क्षार के समान व्यवहार करने वाला H_2O)

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ (अम्ल के समान व्यवहार करने वाला H_2O ; क्षार के समान व्यवहार करने वाला NH_3)

$NH_3 + CH_3^- \rightleftharpoons NH_2^- + CH_4$ (अम्ल के समान व्यवहार करने वाला NH_3)

लुईस संकल्पना (इलेक्ट्रॉनिक संकल्पना) :

D6 : ❍ लुईस अम्ल : एक अम्ल वह अणु/आयन है, जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर उपसहसंयोजी बन्ध बना सकता है।
अम्ल ← इलेक्ट्रॉन युग्म दाता। ⇒ अम्ल ← इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही।
उदा. इलेक्ट्रॉन न्यूनता रखने वाले अणु (इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक) : BF_3, $AlCl_3$, H_3BO_3, $BeCl_2$
धनायन : H^+, Fe^{3+}, Na^+
रिक्त कक्षक वाले अणु : $SiCl_4$, SO_2

D7 : ❍ लुईस क्षार : एक क्षार वह अणु/आयन है जो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म दान कर सकता है।
क्षार ← इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही। ⇒ क्षार ← इलेक्ट्रॉन युग्म दाता।
उदा. एकाकी युग्म रखने वाले अणु (लिगेण्ड) : $\ddot{N}H_3$, $H_2\ddot{O}$, $CH_3\ddot{O}H$
आयन : X^-, CN^-, OH^-.

टिप्पणी : $(OH)_3B + \ddot{O}(H)H \longrightarrow B(OH)_4^- + H^+$

यहाँ बोरिक अम्ल [अर्थात् $B(OH)_3$] एकाकी युग्म ग्रहण करता है। अतः यह लुईस अम्ल है।

Solved Examples

उदा.**-1.** कौनसी दिशा में निम्न साम्य में I तथा II अग्रसर होगें?

I : $H_2SO_4\,(aq) + NH_3\,(aq) \rightleftharpoons NH_4^+\,(aq) + HSO_4^-\,(aq)$

II : $HCO_3^-\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq) \rightleftharpoons HSO_4^-\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq)$

(A) I अग्र तथा II पश्च (B) I पश्च तथा II अग्र (C) दोनों अग्र (D) दोनों पश्च

हल. साम्य प्रबल (अम्ल/क्षार) से दुर्बल (अम्ल/क्षार) की ओर अग्रसर होगा।

I : S.A + S.B ⟶ W.A + W.B

यहाँ, अभिक्रिया में अम्लीय सामर्थ्य 2 अम्लों में तुलना करके प्राप्त की जाती है तथा क्षारीय सामर्थ्य केवल उसी अभिक्रिया में 2 क्षारों में तुलना करके प्राप्त की जाती है।

II : W.A + W.B ⟶ S.A + S.B **Ans. (A)**

उदा.**-2.** दी गयी अभिक्रिया के लिए सत्य (T) तथा असत्य (F) कथन पहचानिये।

$C_2H_5NH_2 + HI \rightleftharpoons (C_2H_5NH_3)^{\oplus}\,I^{\ominus}$

S_1 : HI ब्रोन्सटेड क्षार है। S_2 : HI ब्रोन्सटेड अम्ल है।

S_3 : HI आरेनियस अम्ल है। S_4 : HI लुईस अम्ल है।

S_5 : HI आरेनियस क्षार है। S_6 : HI लुईस क्षार है।

(A) T F F F T T (B) F T T T F F (C) F T T F F F (D) T F F F T F

हल. HI उपरोक्त अभिक्रिया में H^+ दान करता है। अतः यह आरेनियस अम्ल तथा ब्रोन्सटेड अम्ल के समान व्यवहार करता है।

Ans. (C)

उदा.**-3.** उपरोक्त प्रश्न में सत्य (T) तथा असत्य (F) कथनों को पहचानिये, यदि प्रत्येक कथन में HI, $C_2H_5NH_2$ के साथ प्रतिस्थापित होता है।

(A) T F F F T T (B) T F F F F T (C) F F T T F F (D) F T T T F F

हल. लुईस क्षार इलेक्ट्रॉन न्यून स्पीशीज को एक एकाकी युग्म दान करता है। आरेनियस क्षार अणु से OH^- निष्कासित करता है, ब्रोन्सटेड क्षार H^+ ग्रहण करता है। **Ans. (B)**

उदा.**-4.** अमोनियम आयन है :

(A) लुईस अम्ल (B) लुईस क्षार (C) ब्रोन्सटेड अम्ल (D) ब्रोन्सटेड क्षार

हल. $NH_4^+ \longrightarrow NH_3 + H^+ \Rightarrow$ ब्रोन्सटेड अम्ल **Ans. (C)**

उदा.**-5.** निम्न में से कौनसी अभिक्रिया में NH_3 एक अम्ल के समान व्यवहार करता है?

(A) $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$ (B) $NH_3 + H^- \longrightarrow NH_2^- + H_2$

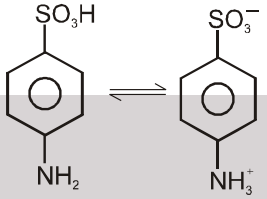
(C) $NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$ (D) कोई नहीं, क्योंकि NH_3 एक क्षार है।

हल. अभिक्रिया में NH_3, NH_2^- में बदलता है। अतः NH_3 एक प्रोटोन (H^+) दान करता है तथा इसलिए एक अम्ल के समान व्यवहार करता है। **Ans. (B)**

उदा.**-6.** सल्फेनिलिक अम्ल है :

(A) आरेनियस अम्ल (B) लुईस क्षार (C) (A) व (B) दोंनों ही नहीं (D) (A) और (B) दोंनों ही

हल. सल्फेनिलिक अम्ल   है, SO_3H समूह, H^+ देने की क्षमता रखता है, अतः यह आरेनियस अम्ल के समान व्यवहार करता है, जबकि NH_2 समूह में नाइट्रोजन एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म रखता है जबकि $–NH_2$ समूह का नाइट्रोजन एंकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म रखता है। जिसे निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते है :   **Ans. (D)**



(B) जल के गुणधर्म, pH मापक्रम, स्वतःप्रोटॉनिक अपघटन

जल के गुणधर्म :

उभयप्रोटिक अम्ल व क्षार प्रकृति : आरेनियस तथा ब्रोन्स्टेड–लौरी सिद्धान्त के अनुसार जल, अम्ल के साथ–साथ क्षार भी है लेकिन लुईस की धारणा के अनुसार इसे केवल क्षार के रूप में लिया जा सकता है।

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

शुद्ध जल में **$[H^+] = [OH^–]$** इसलिए यह उदासीन है।

- मोलर सान्द्रता/जल की मोलरता :

मोलरता = मोलों की संख्या/लीटर $= \dfrac{1000 \text{ ग्राम/लीटर}}{18 \text{ ग्राम/लीटर}}$ = 55.55 मोल/लीटर = 55.55 M (घनत्व = 1 gm/cc लीजिए)

जल का आयनिक गुणनफल :

आरेनियस संकल्पना के अनुसार $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

जल के आयनिक गुणनफल को निम्न प्रकार परिभाषित करते है।

F1 : **25° पर $K_w = [H^+][OH^–] = 10^{–14}$ (प्रयोगात्मक आँकड़ा)**

$\therefore$ 25°C पर शुद्ध जल में होते है $[H^+] = [OH^–] = 10^{–7}$ M

- जल का वियोजन ऊष्माशोषी होता है, अतः ताप बढ़ाने पर K_{eq} बढ़ता है। अतः, K_w ताप में वृद्धि के साथ बढ़ता है तथा ताप में कमी के साथ घटता है।

उदाहरण के लिए, 25°C पर, $K_w = 1 \times 10^{–14}$; 40°C पर, $K_w = 2.916 \times 10^{–14}$; 90°C पर, $K_w = 10^{–13}$

- जल का आयनिक गुणनफल सदैव नियत रहता हैं। जबकि यह जल में वियोजित हो सकता है। चूंकि यह एक साम्य नियतांक इसलिए यह केवल ताप पर निर्भर करेगा।

Der1 : जल के वियोजन की मात्रा :

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\Rightarrow$ $\alpha = \dfrac{\text{वियोजित मोलों की संख्या}}{\text{प्रारम्भिक मोलों की संख्या}} = \dfrac{10^{-7}}{55.55}$

α = $1.8 \times 10^{–9}$ या $1.8 \times 10^{–7}$ % **(25ºC** पर)

Der2 : जल का वियोजन नियतांक :

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $K_a = K_b = \dfrac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = \dfrac{10^{-7} \times 10^{-7}}{55.55} = 1.8 \times 10^{-16}$

इसलिए (25ºC पर) जल का pK_a = जल का **pK_b = – log (1.8×10^{-16}) = 16 – log 1.8 = 15.74**

pH पैमाना :

- अम्लीय सामर्थ्य अर्थात् जल में अम्ल की H^+ अथवा H_3O^+ देने की प्रवृति।
  अतः H^+ आयन देने की जितनी ज्यादा प्रवृति होगी, पदार्थ की अम्लीय सामर्थ्यता उतनी ही अधिक होगी।
- क्षारीय सामर्थ्यता अर्थात् जल में क्षार की $OH^–$ आयन देने की प्रवृति।
  अतः $OH^–$ आयन देने की प्रवृति जितनी ज्यादा होगी, क्षारीय पदार्थ की सामर्थ्यता उतनी ही अधिक होगी।

D8 : H^+ आयन की सान्द्रता को सोरेनसन् द्वारा प्रस्तावित एक साधारण पैमाने से व्यक्त किया जा सकता है, जिसे pH पैमाना कहते हैं। pH को H^+ आयन की सक्रियता के ऋणात्मक लघुगुणक के रूप में परिभाषित किया जाता है।

$\therefore$ $pH = -\log a_{H^+}$ (जहाँ a_{H^+}, H^+ आयन की सक्रियता हैं)

- H^+ आयन की सक्रियता तनु विलयन में मुक्त H^+ आयन अथवा H_3O^+ आयन की सान्द्रता है।
- जल को विलायक लेते हुए 25ºC पर केन्द्रीय बिन्दु 7 मानते हुए pH पैमाना 0 से 14 तक अंकित किया जाता है।

F2 : $pH = -\log [H^+]$ या $pH = \log \frac{1}{[H^+]}$ या $pH = -\log [H_3O^+]$

F3 : $pOH = -\log [OH^-]$ या $pH = \log \frac{1}{[OH^-]}$

Der3 : $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ (25°C पर) से

दोनों तरफ ऋणात्मक लघुगुणक लेने पर,

$-\log [H^+] - \log[OH^-] = -\log (10^{-14}) = -\log k_w = 14$

$\Rightarrow$ **$pH + pOH = pK_w = 14$ (25°C** पर एक जलीय विलयन के लिए**)**

- यदि तापमान तथा विलायक परिवर्तित हो जाते हैं, तो पैमाने का pH परास बदल जाती है। उदाहरण के लिए

0 – 14	25°C पर	उदासीन बिन्दु, pH = 7
0 –13	80°C ($K_w = 10^{-13}$) पर	उदासीन बिन्दु, pH = 6.5

- pH ऋणात्मक अथवा > 14 हो सकती हैं।

अब, $pH = -\log [H^+] = 7$ तथा $pOH = -\log [OH^-] = 7$, 25°C पर जल के लिए (प्रयोगात्मक)

$pH = 7 = pOH$	$\Rightarrow$	उदासीन	केवल 25° C पर
$pH < 7$ या $pOH > 7$	$\Rightarrow$	अम्लीय	
$pH > 7$ या $pOH < 7$	$\Rightarrow$	क्षारीय	

स्वतःप्रोटॉनिक अपघटन

D9 : $HCOOH$, NH_3 इत्यादि कुछ पदार्थ शुद्ध द्रव अवस्था में निम्न प्रकार से स्वतः आयनित होते हुए पाए जाते हैं :

$2HCOOH\ (\ell) \rightleftharpoons HCOO^- + HCOOH_2^+$

यह घटनाक्रम स्वतः आयनन या स्वतः प्रोटॉनिक अपघटन कहलाता है तथा इससे सम्बन्धित साम्यावस्था नियतांक स्वप्रोटॉनिक अपघटन नियतांक कहलाता है, जो निम्न प्रकार से परिभाषित होता है –

$K_{eq} = [HCOO^-][HCOOH_2^+]$

(C) संयुग्मी अम्ल–क्षार युग्म के K_a तथा K_b में सम्बन्ध

Der4 : इसलिए जलीय विलयन में किसी भी संयुग्मी अम्ल–क्षार युग्म (HA तथा A^-) के लिए :

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^-$: $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$

$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$: $K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$

अब, $K_a \times K_b = K_w \Rightarrow$ **$pK_a + pK_b = pK_w = 14$ (25°C** पर**)**

उदा. $pK_a\ (CH_3COOH) + pK_b\ (CH_3COO^-) = pK_w = 14$; $pK_a(NH_4^+) + pK_b(NH_3) = pK_w = 14$

वियोजन की कोटि (α)

- जब एक विलायक (जल) में एक वैद्युत अपघट्य को घोला जाता है, तो यह स्वतः ही आयनों में वियोजित हो जाता है।
- यह या तो आंशिक रूप से ($\alpha < 1$) या कभी–कभी पूर्णतया ($\alpha \approx 1$) वियोजित होता है।

उदा. $NaCl + aq \rightleftharpoons Na^+(aq) + Cl^-(aq)$ ($\alpha \approx 1$)

$CH_3COOH + aq \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$ ($\alpha < 1$)

D10 : एक वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा (α) वैद्युत अपघट्य के 1 मोल का वह प्रभाज है जो कि दी गई परिस्थितियों पर वियोजित हो जाता है।

F4 :
$$\alpha = \frac{\text{वियोजित मोलो की संख्या}}{\text{प्रारम्भ में लिए गये मोलों की संख्या}}$$

α का मान निम्न पर निर्भर करता है –

(a) वैद्युत अपघट्य की प्रकृतिः प्रबल वैद्युत अपघटय पूर्णतः ($\alpha = 1$) वियोजित हो जाते हैं जबकि दुर्बल वैद्युत अपघट्य आंशिक रूप से वियोजित होते हैं। ($\alpha < 1$)

(b) विलायक की प्रकृतिः वह विलायक, जिसके लिए उच्च परावैद्युतांक तथा उच्च विलायकन ऊर्जा (जल में जलयोजन) है, वियोजन के अनुकूल होगा। (सामान्यतः ध्रुविय विलायक)

(c) तनुता : कुछ वैद्युत अपघट्यों के लिए तनुता द्वारा वियोजन की मात्रा में वृद्धि होती है (ऑस्टवाल्ड का तनुता नियम)।

(d) ताप : तापमान बढ़ाने पर सामान्यतः वियोजन की मात्रा बढ़ती है। (ऊष्माशोषी वियोजन के लिए)

(e) अन्य विलेय पदार्थो की उपस्थितिः किसी अन्य पदार्थ की उपस्थिति दूसरे विलेय पदार्थ की वियोजन की मात्रा प्रभावित कर सकती है। साधारणतः सम आयन की उपस्थिति में दुर्बल वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा घटती है। (समआयन प्रभाव)

(D) pH गणना : प्रबल अम्ल विलयन, प्रबल क्षार विलयन, दो या अधिक प्रबल अम्लों का मिश्रण रखने वाले विलयन, दो या अधिक प्रबल क्षारों का मिश्रण रखने वाले विलयन, प्रबल अम्ल व प्रबल क्षार का मिश्रण रखने वाले विलयन

(a) प्रबल अम्ल विलयन :

(i) यदि सान्द्रता 10^{-6} M से अधिक है तो
इस परिस्थिति में जल से निकले हुए H^+ आयन को नगण्य माना जा सकता है,

F5 : इसलिए $[H^+]$ = प्रबल अम्ल विलयन की नार्मलता।

(ii) यदि सान्द्रता 10^{-6} M से कम हो तो,
इस परिस्थिति में जल से निकले H^+ आयन सान्द्रता को नगण्य नहीं माना जा सकता है।

F6 : इसलिए $[H^+]$ = प्रबल अम्ल की नार्मलता + इस प्रबल अम्ल की उपस्थिति में जल से निकले H^+ आयनों की सान्द्रता।

Solved Examples

उदा.**-7.** निम्न का pH ज्ञात कीजिए :
(a) 10^{-3} M HNO_3 विलयन (b) 10^{-4} M H_2SO_4 विलयन ($\log 2 = 0.3$ लीजिए)

हल (a) $pH = -\log[H^+]_{HNO_3} = -\log(10^{-3}) = 3$

(b) $pH = -\log[H^+]_{H_2SO_4} = -\log(2 \times 10^{-4}) = 4 - \log 2 = 3.7$

दोनों विलयनो में, $[H^+]_{\text{प्रबल अम्ल से}} > 10^{-6}$ M. अतः जल से आने वाले H^+ को सम्मिलित नहीं किया जाता है।

उदा.**-8.** 25ºC पर 10^{-8} M HCl विलयन का pH परिकलित कीजिए। ($\log 1.05 = 0.02$ लीजिए)

हल यहाँ, $[H^+]_{HCl} = 10^{-8}$ M($< 10^{-6}$ M) अतः जल से आने वाले H^+ आयन को भी इसमें सम्मिलित किया जाता है। लेकिन $[H^+]_{H_2O \text{ से}} \neq 10^{-7}$ M समआयन प्रभाव के कारण इस पर HCl के H^+ आयन द्वारा इस पर दाब आरोपित होता है। अतः,

H_2O का वियोजन मानते है :

$$H_2O \rightleftharpoons \underset{10^{-8}+x}{H^+} + \underset{x}{OH^-}$$

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

$10^{-14} = x(x + 10^{-8}) \quad \Rightarrow \quad x^2 + x \times 10^{-8} - 10^{-14} = 0$

$$x = \frac{-10^{-8} \pm \sqrt{10^{-16} + 4 \times 10^{-14}}}{2} = \frac{-10^{-8} + 10^{-7}\sqrt{4 + \frac{1}{100}}}{2} = \frac{(\sqrt{401} - 1)10^{-8}}{2} = 0.95 \times 10^{-7}$$

$[H^+] = 10.5 \times 10^{-8} = 1.05 \times 10^{-7}$M

$pH = 7 - \log 1.05 \approx 6.98$

टिप्पणी : 10^{-9} M HCl के लिए $pH \approx 7$, 10^{-12} M HCl के लिए $pH \approx 7$

(b) प्रबल क्षार विलयन :

(i) यदि $[OH^-]_{\text{प्रबल क्षार से}}$ 10^{-6} M से अधिक होता है।

इस स्थिति में, जल से आने वाले OH^- आयनों को नगण्य मान सकते है,

F7 : $[OH^-]$ = प्रबल क्षार विलयन की मोलरता × OH^- आयनों की संख्या प्रति क्षार अणु

(ii) यदि $[OH^-]_{\text{प्रबल क्षार से}}$ 10^{-6} M से कम होता है।

इस स्थिति में, जल से आने वाले OH^- आयनों को नगण्य नहीं मान सकते है,

F8 : अतः, $[OH^-] = [OH^-]_{\text{प्रबल क्षार से}}$ + इस प्रबल क्षार की उपस्थिति में जल से आने वाले $[OH^-]$

Solved Examples

उदा.**9.** 25ºC पर 5×10^{-6} M $Ba(OH)_2$ विलयन का pH क्या होगा ?

हल. $[OH^-]_{\text{प्रबल क्षार से}} = 2(5 \times 10^{-6}) = 10^{-5}$ M

$\therefore$ $pH = 14 - p(OH) = 14 - (-\log [OH^-]) = 14 - (-\log 10^{-5}) = 14 - 5 = 9$

उदा.**10.** 25ºC पर 10^{-7} M के NaOH विलयन के pH की गणना कीजिए।

हल. NaOH से प्राप्त $[OH^-] = 10^{-7}$ M

जल से प्राप्त $[OH^-] = x < 10^{-7}$ M (समआयन प्रभाव के कारण)

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$
$$- \quad (x + 10^{-7}) \quad x$$

$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} = x(x + 10^{-7})$

$x^2 + 10^{-7}x - 10^{-14} = 0$

$\Rightarrow$ $x = \frac{\sqrt{5}-1}{2} \times 10^{-7} = 0.618 \times 10^{-7}$ M $= [H^+]$ $\left(\sqrt{5} = 2.236\right)$

$pH = 7.21$

अम्ल/क्षार मिश्रणों का **pH:**

(A) दो प्रबल अम्लों के मिश्रण का **pH :**

यदि H^+, सान्द्रता $[H^+]_1$ युक्त एक प्रबल अम्ल विलयन के V_1 आयतन को H^+, सान्द्रता $[H^+]_2$ युक्त अन्य प्रबल अम्ल विलयन के V_2 आयतन के साथ मिलाते हैं तब

I- विलयन से आने वाले H^+ आयनों के मोल = M_1V_1

II- विलयन से आने वाले H^+ आयनों के मोल = M_2V_2

यदि H^+ आयन सान्द्रता $[H^+]_f$ है तथा अन्तिम आयतन V_f $(= V_1 + V_2)$ है, तब :

$[H^+]_f V_f = [H^+]_1 V_1 + [H^+]_2 V_2$

[इनमें से किसी भी अम्ल का वियोजन साम्य परिवर्तित नहीं होगा क्योंकि दोनों प्रबल अम्ल है]

F9 : $\therefore$ $[H^+]_f = \frac{[H^+]_1 V_1 + [H^+]_2 V_2}{V_1 + V_2}$

(B) दो प्रबल क्षारों के मिश्रण का **pH :**

उपरोक्त गणना के समान,

F10 : $[OH^-]_f = \frac{[OH^-]_1 V_1 + [OH^-]_2 V_2}{V_1 + V_2}$ तथा $[H^+]_f = \frac{10^{-14}}{[OH^-]_f}$

Solved Examples

उदा.***11.*** (400 ml, $\frac{1}{200}$ M H_2SO_4) + (400 ml, $\frac{1}{100}$ M HCl) + (200 ml जल) के मिश्रण का pH परिकलित कीजिए।

लीजिए log 2 = 0.3

हल. $[H^+]_1V_1 = \frac{1}{100} \times \frac{400}{1000} = \frac{4}{1000}$, $[H^+]_2 V_2 = \frac{4}{1000}$, जल से प्राप्त H^+ आयनों को नगण्य मान सकते हैं

$[H^+]_1V_1 + [H^+]_2V_2 = 8 \times 10^{-3}$ तथा $V_f = 0.4 + 0.4 + 0.2 = 1L$

$\Rightarrow \quad [H^+]_f = \dfrac{8 \times 10^{-3}}{1} = 8 \times 10^{-3}$ M $\quad \therefore \quad$ pH = 3 – log 8 = 2.1

उदा.***12.*** 10^{-5} M NaOH के 500 ml को 2.5×10^{-5} M $Ba(OH)_2$ को 500 ml के साथ मिश्रित किया जाता है। परिणामी विलयन में 99 L जल मिलाया जाता है अन्तिम विलयन का pH परिकलित कीजिए। लीजिए log 0.303 = –0.52.

हल. $[OH^-]_f = \dfrac{(500 \times 10^{-5}) + (500 \times 2 \times 2.5 \times 10^{-5})}{1000} = 3 \times 10^{-5}$ M

V_i = 1 L तथा $\quad V_f$ = 100 L

परिणामी विलयन में $[OH^-]$ के मोलों की संख्या = अन्तिम विलयन में $[OH^-]$ विलयन के मोलों की संख्या

$3 \times 10^{-5} = [OH^-]_f \times 100$

$\because \quad [OH^-]_f = 3 \times 10^{-7}$ M ($< 10^{-6}$ M)

अतः, H_2O से आने वाले OH^- आयन को भी मानना चाहिए।

$$H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{(x + 3 \times 10^{-7})}{OH^-}$$

$K_w = x (x + 3 \times 10^{-7}) = 10^{-14}$

$\because \quad x = \left(\dfrac{\sqrt{13} - 3}{2}\right) \times 10^{-7}$ M = $[H^+]$

अतः, pH = 7 – log 0.303 = 7.52

(C) प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षार के मिश्रण का **pH :**

- अम्ल–क्षार उदासीनीकरण अभिक्रिया होगी।
- विलयन अम्लीय या क्षारीय होगा यह आधिक्य में लिये गये घटक पर निर्भर करता है। .

Der5 : यदि H^+, सान्द्रता $[H^+]$ युक्त एक प्रबल अम्ल विलयन के V_1 आयतन को OH^-, सान्द्रता $[OH^-]$ युक्त एक प्रबल क्षार विलयन के V_2 आयतन के साथ मिश्रित किया जाता है तब

I- विलयन से आने वाले H^+ आयनों के मोलों की संख्या = $[H^+]_1V_1$

II- विलयन से आने वाले OH^- आयनों के मोलों की संख्या = $[OH^-]_2 V_2$

F11 :

यदि $[H^+]V_1 > [OH^-]V_2$

$[H^+] = \dfrac{[H^+]V_1 - [OH^-]V_2}{V_1 + V_2}$

अन्तिम विलयन अम्लीय प्रकृति का होगा

यदि $[OH^-]V_2 > [H^+]V_1$

$[OH^-] = \dfrac{[H^+]V_2 - [OH^-]V_1}{V_1 + V_2}$

अन्तिम विलयन क्षारीय प्रकृति का होगा

आगे , $[H^+]_f = \dfrac{10^{-14}}{[OH^-]_f}$ (25ºC पर)

Solved Examples

उदा.**13.** (400ml, $\frac{1}{200}$ M $Ba(OH)_2$) + (400ml, $\frac{1}{50}$ M HCl) + (200ml जल) के मिश्रण में pH की गणना कीजिए।

हल. $[H^+] = \dfrac{\left(400 \times \frac{1}{50}\right) - \left(400 \times \frac{1}{200} \times 2\right)}{1000} = 4 \times 10^{-3}$ M, $\quad$ इसलिए pH = 3 – 2 log 2 = 2.4

(E) ऑस्टवॉल्ड तनुता सिद्धान्त, **pH** गणना : दुर्बल एकल प्रोटिक अम्ल के विलयन, दुर्बल एकल अम्लीय क्षार के विलयन

ऑस्टवॉल्ड का तनुता नियम

Der6 : जब एक दुर्बल वैद्युत–अपघट्य $A^+ B^-$ को जल में घोला जाता हैं तथा α वियोजन की मात्रा हो तो –

$$AB\,(aq) \rightleftharpoons A^+\,(aq) + B^-\,(aq)$$

	AB (aq)	A^+ (aq)	B^- (aq)
प्रारंभिक सान्द्रता	C	0	0
साम्य पर सान्द्रता	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

F12 : तो $K_{eq} = \dfrac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \dfrac{C\alpha \;.\; C\alpha}{C(1-\alpha)} = \dfrac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$ = दुर्बल वैद्युत अपघट्य का वियोजन नियतांक

(दुर्बल अम्ल के लिए $K_{eq} = K_a$; दुर्बल क्षार के लिए K_b)

F13 : यदि 1 की तुलना में α नगण्य है तो, $1-\alpha \approx 1$. इसलिए $K_{eq} = \alpha^2 C \;\Rightarrow\; \alpha = \sqrt{\dfrac{K_{eq}}{c}}$

$$\alpha \propto \frac{1}{\sqrt{\text{सान्द्रता}}}$$

- जैसे–जैसे सान्द्रता में वृद्धि होती है $\Rightarrow$ **α** में कमी आती है।

F14 : $[A^+] = [B^-] = C\alpha = \sqrt{CK_{eq}}$. तनुता पर, C $\downarrow$ तथा K_{eq} समान रहता है, अतः [आयन] $\downarrow$ तथा आयनों के मोल $\uparrow$

- अनन्त तनुता पर **α** इसका अधिकतम मान, इकाई **(1)** प्राप्त करता है। यहाँ दुर्बल वैद्युत अपघट्य भी प्रबल वैद्युत अपघट्य के समान व्यवहार करना प्रारम्भ करता है।

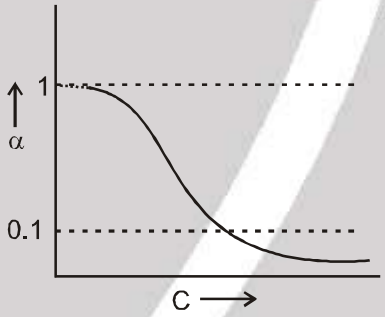


Figure-2

(c) दुर्बल अम्ल (मोनोप्रोटिक) के विलयन का **pH :**

- दुर्बल अम्ल 100% वियोजित नहीं होता अतः हमें अम्ल के वियोजन स्थिरांक K_a का उपयोग कर वियोजन के प्रतिशत की गणना करनी चाहिए।

Der7 : इसके लिए ऑस्टवाल्ड के तनुता नियम को काम में लेते है (जिसे हम पहले ही व्युत्पन्न कर चुके हैं।)

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

	HA	H^+	OH^-
t = 0	C	0	0
$t = t_{\text{साम्य}}$	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

$K_a = \dfrac{[H^+]\;[OH^-]}{[HA]} = \dfrac{C\;\alpha^2}{1-\alpha}$

यदि $\alpha << 1 \Rightarrow (1-\alpha) \approx 1 \quad \Rightarrow K_a \approx C\alpha^2 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \sqrt{\dfrac{K_a}{C}}$ (मान्य यदि α < 0.1 अथवा 10%)

F15 : $[H^+] = C\alpha = C\sqrt{\dfrac{K_a}{C}} = \sqrt{K_a \times C}$ अतः $pH = \dfrac{1}{2}(pK_a - \log C)$ (मान्य यदि α < 0.1 अथवा 10%)

तनुता बढ़ाने पर $\Rightarrow C\downarrow \;\Rightarrow \alpha \uparrow$ तथा $[H^+]\downarrow \Rightarrow pH\uparrow$

टिप्पणी : यदि $\sqrt{\dfrac{K_a}{C}}$ से प्राप्त α 0.1 से अधिक है तो द्विघात समीकरण (1) को हल करते हैं तथा यथार्थ α प्राप्त होता है तब $[H^+] = C\alpha$ तथा अब pH परिकलित हो सकती है।

Solved Examples

उदा.**14.** pH की गणना कीजिए **(a)** 10^{-1} M CH_3COOH **(b)** 10^{-3} M CH_3COOH **(c)** 10^{-6} M CH_3COOH
दिया गया है : $K_a = 2 \times 10^{-5}$; 25ºC पर

हल : **(a)** $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{2\times10^{-5}}{10^{-1}}} = \sqrt{2\times10^{-4}}$ (α << 0.1)

इसलिए, $[H^+] = 10^{-1} \times \sqrt{2} \times 10^{-2} \Rightarrow pH = 3 - \frac{1}{2}\log 2 = 2.85$ **Ans.**

(b) $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{2\times10^{-5}}{10^{-3}}} = \sqrt{2\times10^{-2}}$ (α > 0.1)

इसलिये हम सही गणना का उपयोग करते है।

$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow 2\times10^{-5} = \frac{10^{-3}\times\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha = 13.14\%$

$[H^+] = 10^{-3} \times 0.1314 = 1.314 \times 10^{-4} \Rightarrow pH = 4 - \log(1.314)$ 3.8 **Ans.**

(c) यदि नगण्यता का उपयोग करे तब, $\alpha = \sqrt{\frac{2\times10^{-5}}{10^{-6}}} = \sqrt{20}$ (> 1; सम्भव नहीं)

इसलिये सही गणना का उपयोग करते हैं, $2\times10^{-5} = 10^{-6}\ \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha \approx 0.95$ or 95%

$[H^+] = 0.95 \times 10^{-6} = 9.5 \times 10^{-7} \Rightarrow pH = 7 - \log(9.5) = 6.022$ **Ans.**

- बहुत कम सान्द्रता पर (अनन्त तनुता पर) दुर्बल वैद्युत अपघट्य **100%** वियोजित हो जाते हैं इसलिये प्रबल वैद्युत अपघट्य की तरह व्यवहार करते हैं।
  10^{-6} M HCl का pH ≈ 10^{-6} M CH_3COOH का pH ≈ 6

दुर्बल क्षार (एकल अम्लीय) विलयन **:**
इसकी प्रक्रिया दुर्बल एकल प्रोटिक अम्ल के समान होती है।

F16 : $\therefore$ **pOH =** $\frac{1}{2}$ **(pK_b – log C)** **(यदि α < 0.1 या 10%)**
तथा तब pH = 14 – pOH

आइसोहाइड्रिक विलयन :

D11 : यदि दो विद्युत अपघट्यों के विलयन में सम आयनों की सान्द्रता दो क्षार विलयनों B_1OH तथा B_2OH की सान्द्रता के समान है, उदाहरण के लिए दो अम्ल विलयनों में H^+ आयन सान्द्रता HA_1 तथा HA_2 या OH^- आयन की सान्द्रता है। इनको मिश्रित करने पर विद्युत अपघट्यों (समआयन प्रभाव अन्य पर एक द्वारा आरोपित नहीं होता है।) के वियोजन की मात्रा में परिवर्तन नहीं होता है। इस प्रकार के विलयन आइसोहाइड्रिक विलयन कहलाते हैं।
माना अम्ल HA_1 तथा HA_2 के दो आइसोहाइड्रिक विलयन है, C_1 तथा C_2 इनकी सान्द्रता तथा α_1 एवं α_2 इनके वियोजन की मात्रा है, तब

F17 : $C_1\alpha_1 = C_2\alpha_2$ (दोनों अम्लों की H^+ सान्द्रता को समीकरण में व्यवस्थित करने पर)

अम्ल तथा क्षारों की आपेक्षित सामर्थ्य :

प्रायोगिक रूप से K_a केवल उन अम्लों की सामर्थ्य को परिभाषित करने के लिए प्रयुक्त होता है जो H_3O^+ से दुर्बल होते हैं तथा K_b केवल उन क्षारों की सामर्थ्य को परिभाषित करने के लिए प्रयुक्त होता है जो OH^- से दुर्बल होते हैं। दो दुर्बल अम्लों HA_1 तथा HA_2 के लिए इसी सान्द्रता C पर इनके वियोजन नियतांक क्रमशः K_{a_1} तथा K_{a_2} हैं हम रखते हैं :

F18 : $\frac{HA_1 \text{ की अम्ल सामर्थ्य}}{HA_2 \text{ की अम्ल सामर्थ्य}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}}$

इसी प्रकार, समान सान्द्रता पर किसी भी दुर्बल क्षारों की आपेक्षिक सामर्थ्य इनके वियोजन नियतांकों के वर्गमूल के अनुपात द्वारा दी जाती है अर्थात्

F19 : $\frac{BOH_1 \text{ की क्षार सामर्थ्य}}{BOH_2 \text{ की क्षार सामर्थ्य}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{K_{b_1}}{K_{b_2}}}$

(F) लवण जलअपघटन, pH गणना : एकल प्रोटिक अम्ल व एकल अम्लीय क्षार के लवण के विलयन

लवण जल–अपघटन

D12 : जल–अपघटन : जल, जिसमें जल अणु के वियोजन द्वारा H_3O^+ या OH^- उत्पन्न होते है, के साथ आयन की अभिक्रिया जल अपघटन कहलाती है।

लवण + जल $\rightleftharpoons$ अम्ल + क्षार

जब समान मात्रा (तुल्यांक) में अम्ल तथा क्षार मिलाये जाते हैं तो हम जल में केवल लवण का विलयन बनता है तथा हमें लवण के विलयन का pH परिकलित करना होता है।

जब लवण को जल के साथ मिलाया जाता है, तो ठोस लवण पहले विलेय होता है तथा पूर्णतया आयनों में टूट जाता है (जब तक कि स्पष्टीकृत न किया गया हो)। लवण के आयन, जल के साथ क्रिया कर सकते हैं अथवा नहीं भी कर सकते हैं।

जल के साथ धनायन हमेशा H_3O^+ आयन तथा यदि जल के साथ ऋणायन की अभिक्रिया हो तो OH^- आयन देता है। विलयन, अम्लीय, क्षारीय अथवा उदासीन हो सकता जो कि जल अपघट्न की मात्रा तथा H_3O^+ तथा OH^- की मात्रा पर निर्भर करता है। यदि लवण BA है तब

$$BA(s) \longrightarrow BA(aq) \longrightarrow B^+(aq) + A^-(aq)$$

$$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq) \quad \text{(ऋणायनिक जल–अपघट्न)}$$

$$B^+(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons BOH(aq) + H_3O^+(aq) \quad \text{(धनायनिक जल–अपघट्न)}$$

ऋणायनिक जल–अपघट्न :

ऋणायन जल के साथ अभिक्रिया करके क्षार के रूप में कार्य करते है तथा जल–अपघटन को निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है:

$$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq)$$

दिये गये ऋणायन की जल–अपघट्न की मात्रा इसके क्षारीय सामर्थ्य पर निर्भर करती है।

(a) पूर्ण जल–अपघटन :

ऋणायन जो कि OH^- से अधिक प्रबल क्षार है तथा ऋणायन के संयुग्मी अम्ल, H_2O से दुर्बल अम्ल हैं वे जलीय माध्यम में पूर्णतया जल–अपघटन दर्शाते हैं।

उदाहरण के लिए : $H^- + H_2O \longrightarrow H_2 + OH^-$; $NH_2^- + H_2O \longrightarrow NH_3 + \frac{1}{2}H_2$

(b) सीमित मात्रा तक जल–अपघटन :

ऋणायन जो OH^- आयन से दुर्बल क्षार है तथा उनके संयुग्मी अम्ल जो कि H_2O से प्रबल अम्ल हैं लेकिन H_3O^+ से दुर्बल अम्ल हैं, को जलीय माध्यम में सीमित मात्रा तक जल–अपघटित किया जाता हैं।

उदाहरण के लिए : $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$

अन्य उदाहरण CH_3COO^-, NO_2^- , S^{2-} इत्यादि हैं।

(c) कोई जल–अपघट्न नहीं :

वह ऋणायन, जो कि OH^- से दुर्बल क्षार होते हैं तथा जिनके संयुग्मी अम्ल H_2O तथा H_3O^+ दोनों से प्रबल होते हैं, कभी भी जल–अपघट्ित नहीं होते हैं।

उदाहरण के लिए : $Cl^- + H_2O \not\longrightarrow HCl + OH^-$

अन्य उदाहरण में HSO_4^- , NO_3^-, ClO_4^- इत्यादि।

धनायनिक जल–अपघट्न :

धनायन जल के साथ अभिक्रिया करने पर अम्ल के रूप में कार्य करते है, तथा निम्न प्रकार से जल–अपघटित होते हैं:

$$B^+(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons BOH(aq)\ H_3O^+(aq)$$

दिये गये धनायन पर जल–अपघटन की मात्रा इसके अम्लीय समार्थ्य पर निर्भर करती है।

(a) पूर्ण जल–अपघट्न : वह धनायन, जो H_3O^+ आयन से प्रबल होते हैं तथा जिनके संयुग्मी क्षार H_2O से दुर्बल होता हैं पूर्ण जल–अपघट्न दर्शाते हैं।

उदाहरण के लिए : $PH_4^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + PH_3$

(b) एक सीमित मात्रा तक जल–अपघट्न : वह धनायन, जो H_3O^+ से दुर्बल अम्ल हैं तथा उनके संयुग्मी क्षार H_2O से प्रबल हैं लेकिन OH^- से दुर्बल हैं एक सीमित मात्रा तक जल–अपघट्न दिखाता हैं।

उदाहरण के लिए $NH^+_4 + 2H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H_3O^+$

अन्य उदाहरण में $C_6H_5NH_3^+$, $CH_3NH_3^+$ इत्यादि।

(c) कोई जल–अपघटन नहीं : धनायन जो H_3O^+ से दुर्बल अम्ल हैं तथा उनके संयुग्मी क्षार, H_2O तथा OH^- दोनों से प्रबल हैं कभी भी जल–अपघट्न नहीं दिखाते हैं। उदाहरण के लिए क्षारीय तथा क्षारीय मृदा धातुओं के आयन

उदाहरण के लिए : $Na^+ + 2H_2O \not\longrightarrow NaOH + H_3O^+$

pH गणना : एकल प्रोटिक अम्ल व एकल अम्लीय क्षार के लवण के विलयन

यहाँ चार प्रकार के लवण हैं–

(A) प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षार के लवण (B) प्रबल अम्ल तथा दुर्बल क्षार के लवण

(C) दुर्बल अम्ल तथा प्रबल क्षार के लवण (D) दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षार के लवण

प्रथम प्रकार के लवण का जल–अपघट्न नहीं होता हैं तथा शेष तीन प्रकार का जल–अपघट्न होता है।

वर्तमान में केवल एकल प्रोटिक अम्ल तथा एकल अम्लीय क्षारों को माना जाता है।

(A) प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षार के लवण :

कोई भी आयन जल–अपघट्न नहीं करता है इसलिए विलयन में केवल जल के आयनन का साम्य स्थापित रहता है।

$2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

अतः, विलयन का **pH 7** होगा (**25ºC** पर उदासीन विलयन)

(B) प्रबल अम्ल तथा दुर्बल क्षार का लवण :

उदाहरण, NH_4Cl $(NH_4)_2SO_4$, $AlCl_3$ हो सकते हैं।

केवल धनायन, जल–अपघटन के अन्तर्गत आते हैं तथा विलयन प्रकृति में अम्लीय होते हैं।

Der8 : उदाहरण के लिए C सान्द्रता के NH_4Cl विलयन के लिए

	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons$	NH_4OH	$+ H^+$	
t = 0	c –	0	0	
साम्य पर	c(1– h)	ch	ch	(h - जल–अपघट्न की मात्रा)

$K_h = \dfrac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]}$ = लवण का जल–अपघटन नियतांक

$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$, $K_b = \dfrac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, $K_w = [H^+][OH^-]$

उपरोक्त समीकरण से हम प्राप्त कर सकते हैं

$K_h \times K_b = K_w$

$$K_h = \frac{ch \;.ch}{c(1-h)} = \frac{ch^2}{(1-h)} \qquad ...(2)$$

F20 : सामान्यतः $h << 1$ $\therefore 1 - h \approx 1$. इसलिए हम प्राप्त कर सकते हैं $\Rightarrow$ $h = \sqrt{\dfrac{K_h}{c}}$

$$\Rightarrow \quad [H^+] = ch = \sqrt{K_h \times c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times c}$$

$\Rightarrow$ $pH = -\log [H^+] = -\frac{1}{2}[\log K_w - \log K_b + \log c]$

F21 : $\Rightarrow$ $\mathbf{pH = \frac{1}{2}[pK_w - pK_b - \log c]}$ (मान्य यदि $h < 0.1$ या 10%)

टिप्पणी : (1) C जलअपघटन देने वाले आयनों की सान्द्रता है, न कि लवण की सान्द्रता।

(2) यदि $\sqrt{\frac{K_h}{C}}$ से प्राप्त h 0.1 से अधिक है तो द्विघात समीकरण (2) को हल करते है तथा यथार्थ h प्राप्त होता है तब, $[H^+] = Ch$ तथा अब pH की गणना हो सकती है।

Solved Examples

उदा.**15** जल में 1 M यूरिया हाइड्रोक्लोराइड विलयन के जल अपघटन की मात्रा, K_h तथा pH परिकलित कीजिए।
दिया है : 25ºC पर यूरिया के लिए $K_b = 1.5 \times 10^{-14}$ (माना यूरिया एकअम्लीय क्षार है।) लीजिए $\log 0.55 = -0.26$

हल. NH_2CONH_3Cl (SA + WB) का लवण है

अतः $h = \sqrt{\frac{Kw}{K_b.C}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.5 \times 10^{-14} \times 1}}$

या $h = 0.816$ अतः हमें सही सूत्र उपयोग करना है

$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1.5 \times 10^{-14}} = 6.667 \times 10^{-1}$

$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{Ch^2}{1-h} = \frac{1}{1.5}$

$1.5\ h^2 + h - 1 = 0$ $\Rightarrow$ **h = 0.55**

$[H^+] = ch = 0.55$ M

pH = 0.26

उदा.**16** 0.1 M H_2SO_4 तथा 0.2 M NH_4OH (या अमोनिया) के समान आयतन को मिलाने पर प्राप्त अन्तिम विलयन के pH की गणना कीजिए। 25º C पर NH_3 का $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

हल. $C = [NH_4^+] = 0.1$ ($\because$ आयतन दुगुना प्राप्त होता है, अतः सान्द्रता आधी होनी चाहिए)

$h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1}}$ (< 0.1)

$\therefore$ $pH = 1/2\ \{14 - 4.74 + 1\} = \frac{10.26}{2} = 5.13$

(C) दुर्बल अम्ल तथा प्रबल क्षार के लवण
उदाहरण में, CH_3COONa, KCN शामिल है।

Der9 : इसकी प्रक्रिया उपरोक्त विश्लेषण के समान होती है, दुर्बल क्षार तथा प्रबल अम्ल के लवण से हमें प्राप्त होगा :

$K_h \times K_a = K_w$ तथा $K_h = \frac{ch \ .ch}{c(1-h)} = \frac{ch^2}{(1-h)}$

F22 : अतः, $h = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$

$[OH^-] = ch = \sqrt{K_h \times c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times c}$

$\therefore$ $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{C}}$

$pH = -\log [H^+] = -\frac{1}{2}[\log K_w + \log K_a - \log c]$

F23 : ∴ $\mathbf{pH = \frac{1}{2}[pK_w + pK_a + \log c]}$ (मान्य यदि h < 0.1)

❍ विलयन ऋणायन के जल अपघटन के कारण क्षारीय प्रकृति का होगा।

Solved Examples

उदा.**17.** HCN की NaOH के साथ अभिक्रिया के लिये साम्य नियतांक 10^{10} है तब 10^{-3} M NaCN विलयन के pH की गणना कीजिए।

हल. $HCN + NaOH \rightleftharpoons H_2O + NaCN \qquad K = 10^{10}$

$\Rightarrow \quad CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \qquad K_h = 10^{-10}$

10^{-3} M O O

$10^{-3}(1-h) \quad 10^{-3}h \quad 10^{-3}h$

$K_h = 10^{-10} = \frac{10^{-3}h \times 10^{-3}h}{10^{-3}(1-h)} \Rightarrow h = \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{10^{-7}}$

$\Rightarrow \quad pH = 7 - \frac{1}{2}\log 10^{-10} + \frac{1}{2}\log 10^{-3} = 7 + 5 - \frac{3}{2} = 10.5$

उदा.**18.** 0.1 मोल CH_3COONa को जल में घोलकर 100 लीटर विलयन प्राप्त होता है। इस विलयन का pH और जलयोजन की कोटि (h) की गणना कीजिए। (एसीटिक अम्ल का $K_a = 2 \times 10^{-5}$ दिया है)

हल. $c = \frac{0.1}{100} = 1 \times 10^{-3}$ M

$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-5}} = 5 \times 10^{-10} \Rightarrow h = \sqrt{\frac{k_h}{c}} = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-10}}{2 \times 10^{-5}}} = 5 \times 10^{-3} = 0.5\%$

$pH = \frac{1}{2}[pK_w + pK_a + \log c] = \frac{1}{2}[14 + 5 - \log 2 + \log 10^{-3}] = \frac{1}{2}[15.7] = 7.85$

(D) दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षार के लवण

उदाहरण में CH_3COONH_4, NH_4CN. शामिल हैं

Der10 : $CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$

t = 0 c c 0 0

साम्य पर c – ch c – ch ch ch

$K_h = \frac{[CH_3COOH]\ [NH_4OH]}{[CH_3COO^-]\ [NH_4^+]}$ .....(i)

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+, \quad K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$ .....(ii)

$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-, \quad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$ .....(iii)

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-, \quad K_w = [H^+]\ [OH^-]$ .....(iv)

इसलिए, $K_h \times K_a \times K_b = K_w$,

$\Rightarrow \quad K_h = \frac{ch\ .\ ch}{c(1-h)\ .\ c(1-h)} = \left(\frac{h}{1-h}\right)^2$

F24 : $\Rightarrow \quad \mathbf{\left(\frac{h}{1-h}\right) = \sqrt{K_h}}$

समीकरण (ii) से

$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = K_a \frac{ch}{c(1-h)} = K_a \times \frac{h}{1-h} = K_a \times \sqrt{K_h} = K_a \times \sqrt{\frac{K_w}{K_a \times K_b}} = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{K_b}}$

F25 : $\mathbf{pH = -\log [H^+] = \frac{1}{2}\ [pK_w + pK_a - pK_b\ ]}$

- यह सूत्र किसी भी ताप पर, किसी भी h के लिए सदैव किसी भी K_a तथा K_b के लिए मान्य होता है।
- pH लवण विलयन की सान्द्रता से स्वतंत्र होती है।
- यदि दुर्बल अम्ल का $K_a \neq K_b$ दुर्बल क्षार का, धनायन तथा ऋणायन के जलअपघटन की मात्रा परस्पर अधिक निकट होती है। जब यह एक–दूसरे की उपस्थिति में जलअपघटित होते है। अतः संख्यात्मक विश्लेषण के लिए इन्हें समान लिया जाता है।

Solved Examples

उदा.**19.** 10^{-2} M, NH_4CN विलयन का pH तथा जलअपघट्न की मात्रा की गणना कीजिए।
दिया गया है : 25ºC पर HCN का $K_a = 5\times10^{-10}$ तथा NH_3 का $K_b = 2\times10^{-5}$.

हल. $pH = \frac{1}{2}\ [14+ pK_a - pK_b] = \frac{1}{2}\ [14 + 10 - \log 5 - 5 + \log 2\ ] = \frac{1}{2}\ [18.6] = 9.3$

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{K_h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \times K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{5\times10^{-10}\times2\times10^{-5}}} = 1$$

$\Rightarrow \quad 2h = 1$

$\Rightarrow \quad h = \frac{1}{2} = 0.5$

Table-5

लवण का प्रकार	K_h के लिए व्यंजक	**h** के लिए व्यंजक	**pH** के लिए व्यंजक
(i) दुर्बल अम्ल तथा प्रबल क्षार का लवण	$K_h = \frac{K_w}{K_a}$	$h = \sqrt{\left(\frac{K_h}{C}\right)}$ (h < 0.1)	$pH = \frac{1}{2}\ [pK_w + pK_a + \log C]$
(ii) प्रबल अम्ल तथा दुर्बल क्षार का लवण	$K_h = \frac{K_w}{K_b}$	$h = \sqrt{\left(\frac{K_h}{C}\right)}$ (h < 0.1)	$pH = \frac{1}{2}\ [pK_w - pK_b - \log C]$
(iii) दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षार का लवण	$K_h = \frac{K_w}{K_aK_b}$	$\frac{h}{1-h} = \sqrt{(K_h)}$	$pH = \frac{1}{2}\ [pK_w + pK_a - pK_b]$

आयनिक साम्य-II

(A) बफर विलयन : परिभाषा तथा निर्धारण

D13 : बफर विलयन वे विलयन है जोकि अल्पमात्रा में अम्ल या क्षार मिलाने पर **pH** में परिवर्तन का विरोध करते हैं। इसका मतलब यह नहीं है कि pH में परिवर्तन नहीं होता है, लेकिन pH में परिवर्तन, विलयन जो कि बफर नहीं है की तुलना में बहुत कम होगा।

यहाँ विभिन्न प्रकार के बफर विलयन होते है :

(i) दुर्बल अम्ल तथा प्रबल क्षार युक्त इसके लवण का बफर : इसे निम्न प्रकार बनाया जा सकता है

(a) दुर्बल अम्ल विलयन तथा प्रबल क्षार युक्त इसके लवण के विलयन को मिश्रित करके।

(b) दुर्बल अम्ल विलयन तथा उदासीनीकरण के लिए आवश्यक मात्रा की अपेक्षा प्रबल क्षार विलयन की कम मात्रा को मिश्रित करके।

(c) दुर्बल अम्ल के लवण विलयन तथा पूर्ण अभिक्रिया के लिए आवश्यक मात्रा की अपेक्षा प्रबल अम्ल विलयन की कम मात्रा युक्त प्रबल क्षार को मिश्रित करके।

उदा. CH_3COOH तथा CH_3COONa का विलयन।

(ii) दुर्बल क्षार तथा प्रबल अम्ल युक्त इसके लवण का बफर : इसे निम्न प्रकार बनाया जा सकता है

(a) प्रबल क्षार विलयन तथा प्रबल अम्ल युक्त इसके लवण के विलयन को मिश्रित करके।

(b) दुर्बल क्षार विलयन तथा उदासीनीकरण के लिए आवश्यक मात्रा की अपेक्षा प्रबल अम्ल विलयन की कम मात्रा को मिश्रित करके।

(c) दुर्बल क्षार के लवण विलयन तथा पूर्ण अभिक्रिया के लिए आवश्यक मात्रा की अपेक्षा प्रबल क्षार विलयन की कम मात्रा युक्त प्रबल अम्ल को मिश्रित करके।

उदा. NH_4OH तथा NH_4Cl का विलयन।

(iii) दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षार के लवण का विलयन।

उदा. CH_3COONH_4 का विलयन।

(B) pH गणना : एकल क्षारीय अम्ल / एकल अम्लीय क्षार से प्राप्त बफर विलयन

Der11 : दुर्बल अम्ल (CH_3COOH ; C_1 सान्द्रता) तथा प्रबल क्षार (CH_3COONa ; C_2 ऋणायन की सान्द्रता) युक्त इसके लवण के बफर विलयन के pH की गणना के लिए, हम रखते हैं :

	$CH_3COOH \rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H^+
t = 0	C_1	C_2		0
t = eq	$C_1(1-\alpha)$	$C_2 + C_1\alpha$		$C_1\alpha$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\ [H^+]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{(C_2 + C_1\alpha)\ C_1\alpha}{C_1(1-\alpha)} \qquad ...(1)$$

आपेक्षिक रूप से $\alpha << 1$ (CH_3COOH के वियोजन पर CH_3COO^- द्वारा आरोपित समआयन प्रभाव के कारण),

$$\alpha = \frac{K_a}{C_2} \qquad ...(2)$$

$$\therefore \quad [H^+] = C_1\alpha = K_a \times \frac{C_1}{C_2}$$

दोनों तरफ लघुगुणक लेने पर, $\log [H^+] = \log K_a + \log \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण का ऋणायन}]}$

F26 : $\therefore$ $\mathbf{pH = pK_a + \log \frac{[\text{लवण का ऋणायन}]}{[\text{अम्ल}]}}$

यह बफर की हेन्डरसन समीकरण कहलाती है।

टिप्पणी : यदि (2) से आने वाला α 0.1 से अधिक है तब द्विघात समीकरण (1) को हल करके α का यथार्थ मान परिकलित होता है तथा अब $[H^+] = C_1\alpha$.

दुर्बल क्षार तथा प्रबल अम्ल युक्त इसके लवण से बने बफर के लिए हेन्डरसन समीकरण निम्न के समान दिखायी देती है :

F27 : $\mathbf{pOH = pK_b + \log \frac{[\text{लवण का धनायन}]}{[\text{क्षार}]}}$

Solved Examples

उदा.**20** ग्राम में $(NH_4)_2SO_4$ की मात्रा परिकलित कीजिए, जो pH = 9.3 का विलयन देने के लिए 0.2 M NH_3 के 500 mL में मिलाने के लिए आवश्यक होती है। दिया है : NH_3 के लिए $pK_b = 4.7$

हल. यह दुर्बल क्षार तथा प्रबल अम्ल युक्त इसके लवण से बना बफर विलयन है। α की गणना करने पर (व्युत्पत्ति देखें), इसका मान 0.1 से कम आता है। (इसे नगण्य मान सकते है)।

$$\therefore \quad pOH = pK_b + \log \frac{[\text{संयुग्मी अम्ल}]}{[\text{क्षार}]}$$ (यहाँ लवण का धनायन एक संयुग्मी अम्ल के समान है)

$$4.7 = 4.7 + \log \frac{x}{0.2} \qquad \Rightarrow x = [NH_4^+] = 0.2,$$ इसलिए आवश्यक $(NH_4)_2SO_4$ की सान्द्रता = 0.1 M

$\therefore$ आवश्यक $(NH_4)_2SO_4$ के मोल = $0.1 \times 0.5 = 0.05$

$\therefore$ आवश्यक $(NH_4)_2SO_4$ का भार = $132 \times 0.05 = 6.6$ g

उदा.**21** डाईक्लोरोएसिटिक अम्ल ($K_a = 5 \times 10^{-2}$) के 0.20 M विलयन में $[H^+]$ परिकलित कीजिए, जिसमें 0.1 M सोडियमडाईक्लोरोएसीटेट भी उपस्थित है। सोडियम लवण का जलअपघटन नगण्य मानियें।

हल.

$$CHCl_2COOH \rightleftharpoons CHCl_2COO^- + H^+$$

वियोजन के पूर्व 0.2 – –

वियोजन के पश्चात् (0.2 – x) x x

$$CHCl_2COONa \longrightarrow CHCl_2COO^- + Na^+$$

0.1 0.1

अम्ल के वियोजन लिए

$$K_a = 5 \times 10^{-2} = \frac{[CHCl_2COO^-]\,[H^+]}{[CHCH_2COOH]} \quad \text{अथवा} \quad 0.05 = \frac{[0.1+x]\;\;[x]}{[0.2\;\;-\;\;x]}$$

$x = 0.05$ अथवा $[H^+] = 0.05$ M.

आयनिक साम्य-III

(A) विलेयता, विलेयता गुणनफल तथा विलेयता की सरल गणनाएँ

विलेयता गुणनफल **(K_{sp})** एक प्रकार का साम्यावस्था नियतांक है, इसलिये यह किसी लवण के लिये केवल ताप पर निर्भर करता है।

निम्न उदाहरण विभिन्न प्रकार की विलेयताओं एवं लवण की विलेयता पर विभिन्न कारकों एवं परिस्थितियों के प्रभाव को समझाऐगें।

साधारण विलेयता

माना कि लवण A_xB_y का पानी में विलयन है, एवं पानी में विलेयता 's' M, है तब :

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

– xs ys

F28 : $\therefore$ $\mathbf{K_{sp} = (xs)^x\,(ys)^y = x^x.y^y.(s)^{x+y}}$

Solved Examples

उदा.**22.** एक विशेष ताप पर $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ का K_{sp} परिकलित कीजिए, जहाँ जल में विलेयता = s mol/L

हल. $K_{sp} = 4^4.3^3.(s)^{3+4} = 6912\ s^7$

(B) अवक्षेपण के लिए आवश्यक स्थिति, विलेयता पर समआयन प्रभाव

अवक्षेपण की शर्त

- आयनिक गुणनफल (K_{IP}) को रसायनिक साम्य में अभिक्रिया गुणांक Q के समान मानिये।
- अवक्षेपण के लिए आयनिक गुणनफल (K_{IP}) विलेयता गुणांक K_{sp} से अधिक होना चाहिए, यह अवियोजित लवण तथा वियोजित लवण के साम्य को अवक्षेपण के लिए पश्च् दिशा में विस्थापित करेगा।
- अवक्षेपण के पश्चात् विलयन, संतृप्त होगा तथा $K_{IP} = K_{sp}$.
- ध्यान रखें कि अवक्षेपित होने वाले आयनों की सान्द्रता को सुधारना चाहिए क्योंकि दोनों विलयनों को मिलाने पर आयतन में परिवर्तन होता है।

Solved Examples

उदा.**23** आपको 10^{-5} M NaCl विलयन एवं 10^{-8} M $AgNO_3$ विलयन दिये गये हैं, इनको 1:1 के आयतन अनुपात में मिलाया जाता है। अनुमान लगाइये कि AgCl अवक्षेपित होगा या नहीं, यदि AgCl विलेयता गुणनफल = 10^{-10} मोल/लीटर।

हल. समान आयतनों को मिलाने पर विलयन का आयतन दुगुना प्राप्त होगा। इसलिए प्रत्येक आयन की सान्द्रता वास्तविक मान से आधी प्राप्त होगी।

आयनिक गुणनफल $K_{IP} = ([Ag^+]\,[Cl^-])_{\text{मिश्रित करने पर}} = \frac{10^{-5}}{2} \times \frac{10^{-8}}{2} = 25 \times 10^{-15}\ (< K_{sp})$

इसलिए, अवक्षेपण नहीं होगा।

विलेयता पर समआयनों का प्रभाव :

- विलयन में समआयनों की उपस्थिति के कारण कम विलयशील लवण की विलेयता सामान्यतः घटती है।
- पूर्ण विलयशील लवण से आने वाले समआयनों के संगत कम विलयशील लवण से आने वाले समआयनों की सान्द्रता को नगण्य मानते है।

Solved Examples

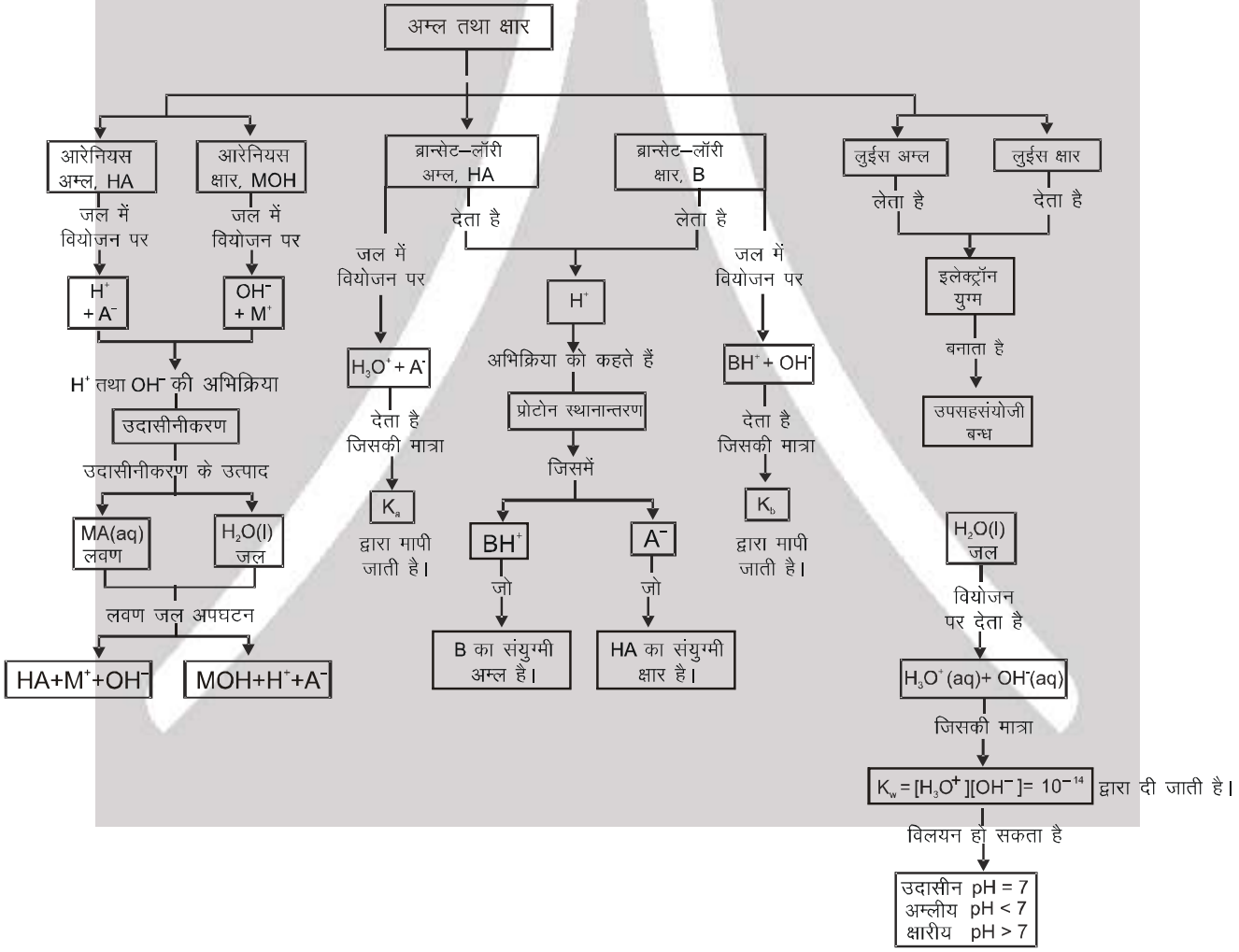
उदा–**24.** 10^{-2} M पोटेशियम ऑक्जेलेट विलयन में सिल्वर ऑक्जेलेट की विलेयता की गणना कीजिए। दिया गया है– सिल्वर ऑक्जेलेट का $K_{sp} = 10^{-10}$

हल. माना विलेयता x mol/L है।

$$Ag_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + C_2O_4^{2-}$$

$t = t_{eq}$ – $2x$ $x+10^{-2} (\approx 10^{-2})$

$K_{sp} = 10^{-10} = 10^{-2} \times (2x)^2 \Rightarrow \frac{10^{-8}}{2 \times 2} = x^2 \Rightarrow x = 5 \times 10^{-5}$ M



Check List

Definitions (D)

D1 आरेनियस अम्ल
D2 आरेनियस क्षार
D3 ब्रोन्स्टेड–लौरी अम्ल
D4 ब्रोन्स्टेड–लौरी क्षार
D5 उभयधर्मी/उभयप्रोटिक स्पीशीज
D6 लुईस अम्ल
D7 लुईस क्षार
D8 pH & pH पैमाना
D9 स्वतःप्रोटॉनिक अपघटन
D10 वियोजन की कोटि (α)
D11 आइसोहाइड्रिक विलयन
D12 जल अपघटन
D13 बफर विलयन

Formulae (F)

F1 जल का आयनिक गुणनफल (K_w)
F2 pH
F3 pOH
F4 α
F5 प्रबल अम्ल विलयन में $[H^+]$ (H_2O से H^+ नगण्य)
F6 प्रबल अम्ल विलयन में $[H^+]$ (H_2O से H^+ सार्थक)
F7 प्रबल क्षार विलयन में $[OH^-]$ (H_2O से OH^- नगण्य)
F8 प्रबल क्षार विलयन में $[OH^-]$ (H_2O से OH^- सार्थक)
F9 दो प्रबल अम्लों के मिश्रण को रखने वाले विलयन में $[H^+]$
F10 दो प्रबल क्षारों के मिश्रण को रखने वाले विलयन में $[OH^-]$
F11 SA व SB के मिश्रण को रखने वाले विलयन में $[H^+]/[OH^-]$
F12 दुर्बल वैद्युत अपघट्य के लिए K_{eq} (C व α के रूप में)
F13 दुर्बल वैद्युत अपघट्य के लिए α (यदि < 0.1)
F14 दुर्बल वैद्युत अपघट्य से उत्पन्न आयनों की सान्द्रता ($\alpha < 0.1$ के साथ)
F15 एक दुर्बल एकल प्रोटिक अम्ल के विलयन में $[H^+]$ व pH
F16 एक दुर्बल एकल अम्लीय क्षार के विलयन में pOH
F17 दो विलयनों के आइसोहाइड्रिक होने की शर्त
F18 दो दुर्बल अम्लों का आपेक्षित सामर्थ्य
F19 दो दुर्बल क्षारों का आपेक्षित सामर्थ्य
F20 WB व SA के लवण के लिए जल अपघटन की कोटि (h) (< 0.1)
F21 WB व SA के लवण के विलयन का pH ($h < 0.1$)
F22 WA व SB के लवण के लिए जल अपघटन की कोटि (h) (< 0.1)
F23 WA व SB के लवण के विलयन का pH ($h < 0.1$)
F24 WA व WB के लवण के लिए जल अपघटन की कोटि (h)
F25 WA व WB के लवण के विलयन का pH
F26 WA तथा इसके संयुग्मी क्षार वाले बफर विलयन का pH
F27 WB तथा इसके संयुग्मी अम्ल वाले बफर विलयन का pOH
F28 कम विलेयशील लवणों की विलेयता (s) तथा विलेयता गुणनफल (K_{sp}) में सम्बन्ध

Derivation (Der)

Der1
Der2 जल का वियोजन नियतांक (K_a or K_b)
Der3 एक जलीय वियलन के लिए pH व pOH में सम्बन्ध
Der4 संयुग्मी अम्ल–क्षार युग्म के $\mathbf{pK_a}$ तथा $\mathbf{pK_b}$ में सम्बन्ध
Der5 SA व SB के मिश्रण को रखने वाले विलयन में $[H^+]/[OH^-]$
Der6 ऑस्टवॉल्ड तनुता सिद्धान्त
Der7 एक दुर्बल एकल प्रोटिक अम्ल का साम्य
Der8 WB तथा SA के लवण के विलयन में ऋणायन का जल अपघटन
Der9 WA तथा SB के लवण के विलयन में धनायन का जल अपघटन
Der10 WA तथा WB के लवण के विलयन में धनायन व ऋणायन का जल अपघटन
Der11 WA तथा इसके संयुग्मी क्षार वाले बफर विलयन का pH

MISCELLANEOUS SOLVED PROBLEMS (MSPs)

1. निम्न में से कौनसा प्रबल क्षार है।

(A) $C_2H_5^-$ (B) $C_2H_5COO^-$ (C) $C_2H_5O^-$ (D) OH^-

Ans. (A)

Sol. अम्लीय सामर्थ्य, $C_2H_6 < C_2H_5OH < H_2O < C_2H_5COOH$.

दुर्बलतम अम्ल प्रबल संयुग्मी क्षार रखेगा।

2. HCl का एक विलयन pH = 5 रखता है। यदि इसके एक mL को 1 लीटर के साथ तनु किया जाता है तो परिणामी विलयन की pH क्या होगा ?

Sol. $[HCl]_i = 10^{-5}$ M चूंकि pH = 5

चूंकि वास्तविक विलयन का आयतन 1000 गुना बना हुआ है इसलिए विलयन की सान्द्रता 1000 गुना घटेगी।

$\therefore$ $[HCl]_f = 10^{-8}$ M. अतः जल से आने वाले H^+ को भी मानना चाहिए (जैसा हल सहित उदाहरण -8 में दिया गया है) तब परिणामी विलयन का pH = **6.96**

3. 25% वियोजन रखने वाले 0.001 M HOCl की pH परिकलित कीजिए। अम्ल का वियोजन नियतांक भी परिकलित कीजिए। लीजिए log 2 = 0.3

Sol.

	$HOCl \rightleftharpoons$	H^+	+	OCl^-
t=0	a	0		0
t=साम्य	$a - a\alpha$	$a\alpha$		$a\alpha$

अतः, $[H^+] = a\alpha = 10^{-3} \times \frac{25}{100} = 2.5 \times 10^{-4}$

अतः, pH = **3.6**

अब, $K_a = \frac{(a\alpha)\ (a\alpha)}{a\ (1-\alpha)} = \frac{a\alpha^2}{1-\alpha} = \mathbf{\frac{1}{12} \times 10^{-3}}$

4. जल में SrF_2 का विलेयता गुणांक 8×10^{-10} है। 0.1 M NaF जलीय विलयन में इसकी विलेयता परिकलित कीजिए।

Sol. $K_{sp} = [Sr^{2+}]\ [F^-]^2$

$8 \times 10^{-10} = s[2s + 0.1]^2 = s[0.1]^2$ (कम विलयशील लवण SrF_2 से आने वाले F^- को नगण्य मानते हुए)

$\therefore$ $s = \frac{8 \times 10^{-10}}{(0.1)^2} = 8 \times 10^{-8}$ M