इकाई 6

रासायनिक साम्य-II

इकाई की रूपरेखा

6.1 प्रस्तावना

उद्देश्य

6.2 साम्य–अध्ययन का अनुप्रयोग

साम्य स्थिरांको का निर्धारण

साम्य स्थिरांक के मान का महत्व

साम्य स्थिरांको का प्रयोग करना

6.3 ला–शातैलिए का नियम

सान्द्रता में परिवर्तन का प्रभाव

दाब के परिवर्तन का प्रभाव

तापमान के परिवर्तन का प्रभाव

अक्रिय गैस मिलाने का प्रभाव

उत्प्रेरक मिलाने का प्रभाव

6.4 सारांश

6.5 अंत में कुछ प्रश्न

6.6 उत्तर

6.1 प्रस्तावना

अक्सर, रसायन वैज्ञानिक इस स्थिति में होते हैं कि वह ये पूर्वानुमान कर लें कि परिस्थितियों में परिवर्तन होने पर किसी रासायनिक तंत्र के साम्य पर क्या प्रभाव होगा। यह देखा गया है कि साम्य मिश्रण इस परिवर्तन पर प्रतिक्रिया स्वरूप एक नई साम्य स्थिति पर खिसक जाता है परन्तु साम्य स्थिरांक का मान नही बदलता। हमने पहले ही पिछली इकाई में उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाओं और किसी रासायनिक अभिक्रिया में गिब्ज़ ऊर्जा परिवर्तन के विषय में बताया है। हमने साम्य स्थिरांक K_p, K_c और K_x तथा उनके बीच संबंध के विषय में भी विस्तार से चर्चा की थी। इस इकाई में हम समांगी (homogenous) और विषमांगी (heterogenous) दोनों प्रकार के तंत्रों में साम्य अध्ययनों के अनुप्रयोगों के विषय में बताऐंगे। हम ला–शातैलिए के नियम पर भी चर्चा करेंगे। हम सान्द्रता, दाब,अथवा तापमान में परिवर्तन के प्रभाव के साथ ही अक्रिय गैस अथवा उत्प्रेरक को मिलाने पर साम्य में होने वाले परिवर्तन पर भी चर्चा करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप :

- ❖ साम्य अध्ययनों के अनुप्रयोगों का वर्णन कर सकेंगे;
- ❖ ला–शातैलिए के नियम को व्यक्त कर सकेंगे;

- ❖ रासायनिक साम्य पर सान्द्रता, दाब और तापमान के परिवर्तन के प्रभाव को समझा सकेंगे;
- ❖ ला–शातैलिए के नियम के प्रयोग द्वारा स्थितियों में परिवर्तन के लिए साम्य तंत्र की प्रतिक्रिया का पूर्वानुमान लगा सकेंगे;
- ❖ रासायनिक साम्य पर अक्रिय गैस को मिलाए जाने के प्रभावों की व्याख्या कर सकेंगे; और
- ❖ रासायनिक साम्य पर उत्प्रेरक के प्रभाव का वर्णन कर सकेंगे।

6.2 साम्य- अध्ययन का अनुप्रयोग

आइए हम इस इकाई का आरंभ ये समझने के साथ करते हैं कि साम्य–अध्ययन का उपयोग कैसे वास्तविक जीवन की स्थितियों में किया जा सकता है।

6.2.1 साम्य स्थिरांको का निर्धारण

अब तक आप यह जान गए होंगे कि जब कभी भी आपको किसी साम्य स्थिरांक के मान का निर्धारण करना हो, तो आपको साम्य स्थिरांक व्यंजक में दिखाई देने वाली सभी स्पीशीज़ की साम्य सान्द्रताओं का मान ज्ञात होना चाहिए। इन मानों की सहायता से K_c को प्राप्त किया जा सकता है।

अतः जब कभी भी आपको साम्य स्थिरांकों का परिकलन करना हो तो सबसे पहले आपको एक सारणी बनानी चाहिए जिसमें (i) आरंभिक स्थितियां (ii) वे परिवर्तन जो अभिक्रिया के होने पर होते हैं (iii) अंतिम (साम्य) स्थितियो को दर्शाती हो। आइए हम इसे निम्नलिखित उदाहरणों की सहायता से समझते हैं।

उदाहरण 6.1 : साम्य स्थिरांक के मान का निर्धारण करना

एक रंगहीन गैस डाईनाइट्रोजन टैट्राऑक्साइड $N_2O_4(g)$ पर विचार कीजिए। गर्म करने पर ये निम्न समीकरण के अनुसार लाल भूरी $NO_2(g)$ में वियोजित हो जाती है :

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

a) b)

चित्र 6.1 : **(a)** उबलते पानी में भूरी **NO_2** का बनना बढ़ जाता है; **(b)** बर्फ से शीतित पात्र, जिसमें रंगहीन **N_2O_4** के अधिक अणु होते हैं, अतः वह अपेक्षाकृत हल्के रंग की होता है।

उदाहरण के लिए, मान लीजिए हमने 2.00 मोल N_2O_4 (*g*) को एक खाली 5.00 L के फ्लास्क में रख दिया और उसे 407 K तक गर्म किया। लगभग तत्काल ही एक गहरा लाल–भूरा रंग प्रकट होता है जो ये इंगित करता है कि रंगहीन गैस N_2O_4 लाल भूरी NO_2 में रूपांतरित हो गई है (चित्र 6.1a)। रंग की प्रबलता को मापकर, ये निर्धारित किया जा सकता है कि NO_2 की साम्य पर सान्द्रता 0.525 mol/L है। साम्य स्थिरांक का परिकलन करने के लिए इस जानकारी का उपयोग निम्नलिखित चरणों को अपनाकर कीजिए :

1. सबसे पहले आपको उस अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण लिख लेना चाहिए जिसकी अभिक्रिया मे साम्य स्थिरांक का आप परिकलन करने वाले हैं। इससे साम्य स्थिरांक के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति कीजिए। इस मामले में संतुलित समीकरण और साम्य स्थिरांक इस प्रकार हैं :

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \quad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \qquad \ldots(6.1)$$

2. अब आप साम्य स्थिरांक व्यंजक में सम्मिलित प्रत्येक पदार्थ के लिए आरंभिक सान्द्रता, सान्द्रता में परिवर्तन और साम्य सान्द्रता के मानों को एक उपयुक्त सारणी में लिख लें। अब अगर आप आंकड़ों की जांच करते हैं तोः हमारे पास $N_2O_4(g)$ के मोल की संख्या और फ्लास्क का आयतन होगा। अब हम $N_2O_4(g)$ की आरंभिक सान्द्रता का परिकलन निम्न तरीके से कर लेते हैं, $[N_2O_4]$ = 2.00 मोल / 5.00 L = 0.400 mol/L। आरंभिक स्थिति में, जब कोई NO_2 नहीं थी, तो NO_2 की सान्द्रता शून्य थी। जब अभिक्रिया हुई और साम्य पर पहुंच गई, तो NO_2 की साम्य सान्द्रता 0.525 mol/L मापी गई थी। अभिक्रिया सारणी ऐसी दिखाई देगी :

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
आरंभिक सान्द्रता (mol/L)	0.400		0
अभिक्रिया के होने पर परिवर्तन (mol/L)	–		–
साम्य सान्द्रता (mol/L)	–		0.525

3. अब, मान लीजिए कि एक पदार्थ की सान्द्रता में परिवर्तन x है। संतुलित साम्य समीकरण में समीकरणमित्ति गुणांकों का प्रयोग x के संदर्भ में अन्य परिवर्तनों का परिकलन करने के लिए कीजिए। जब अभिक्रिया बाएं से दाएं आगे बढ़ती है, तो अभिकारकों की सान्द्रताएं कम होती हैं। अतः किसी अभिकारक की सान्द्रता में परिवर्तन ऋणात्मक और उत्पाद की सान्द्रता में परिवर्तन धनात्मक होना चाहिए। इस उदाहरण में, आपको NO_2 की आरंभिक और साम्य सान्द्रताएं दोनों दी गई हैं। अतः हम x को NO_2 की सान्द्रता में परिवर्तन मान लेते हैं जो ज्ञात नहीं हैं।

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
आरंभिक सान्द्रता (mol/L)	0.400		0
अभिक्रिया के होने पर परिवर्तन (mol/L)	–		x
साम्य सान्द्रता (mol/L)	–		0.525

अब हम संतुलित समीकरण से मोल अनुपात का उपयोग N_2O_4 की सान्द्रता में x के संदर्भ में परिवर्तन का पता लगाने के लिए करेंगें :

$$\Delta(N_2O_4 \text{ की सान्द्रता}) = \frac{x \text{ मोल } NO_2}{L} \times \frac{1 \text{ मोल } N_2O_4 \text{ अभिक्रिया किया}}{2 \text{ मोल } NO_2 \text{ निर्मित}}$$

$$= \frac{1}{2} x \text{ मोल } N_2O_4 \text{ अभिक्रिया किया} / L$$

N_2O_4 की सान्द्रता में परिवर्तन का संकेत ऋणात्मक है, क्योंकि N_2O_4 की सान्द्रता कम हो जाती हैं। सारणी बन जाती हैं

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
आरंभिक सान्द्रता (mol/L)	0.400		0
अभिक्रिया के होने पर परिवर्तन (mol/L)	$-½\, x$		x
साम्य सान्द्रता (mol/L)	–		0.525

4. अब आप आरंभिक सान्द्रताओं और सान्द्रताओं में परिवर्तन के मानों को लेकर x के रूप में साम्य सान्द्रताओं का परिकलन कर लीजिए और उन्हें सारणी में लिख लीजिए। साम्य पर N_2O_4 की सान्द्रता $[N_2O_4]$ आरंभिक 0.04 mol/L N_2O_4 और अभिक्रिया के कारण परिवर्तन $-½\, x$ mol/L हैं ; अर्थात् $[N_2O_4]_{eqm} = (0.40 - ½x)$ mol/L। इसी प्रकार, NO_2 की साम्य सान्द्रता (जो पहले से ही 0.525 mol/L ज्ञात है) $0 + x$ हैं और सारणी हो जाएगी

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
आरंभिक सान्द्रता (mol/L)	0.400		0
अभिक्रिया के होने पर परिवर्तन (mol/L)	$-½\, x$		x
साम्य सान्द्रता (mol/L)	$0.400 - ½\, x$		$0.525 = 0 + x$

5. x को हल करने के लिए सरलतम संभावित समीकरण का प्रयोग कीजिए। फिर x का उपयोग उस अज्ञात का परिकलन करने के लिए कीजिए, जो आपसे करने के लिए कहा गया हैं । (सामान्यतः अज्ञात K_c अथवा सान्द्रता होता हैं)। इस मामले में x का हल करने के लिए सरलतम समीकरण जो सारणी में अंतिम प्रविष्टि हैं, $0.525 = 0 + x$ और ये देख सकते हैं कि $x = 0.525$ हैं । परिकलन कीजिए $[N_2O_4] = (0.400- ½x)$ mol/L = $(0.400 - ½ \times 0.525)$ mol/L = 0.138 mol/L। प्रश्न में बताया गया हैं कि $[NO_2] = 0.525$ mol/L हैं, अतः K_c को निम्न द्वारा दिया जाता हैं

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0.525 \text{ mol/L})^2}{(0.138 \text{ mol/L})} = 2.00 \text{ (at 407 K)}$$

6. इस मामले में उत्पाद की साम्य सान्द्रता अभिकारक की सान्द्रता से अधिक है। अतः आपको 1 से अधिक मान मिलेगा ।

उदाहरण 6.2 : साम्य स्थिरांक के मान का निर्धारण करना

निम्नलिखित गैस प्रावस्था अभिक्रिया पर विचार कीजिए

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

उपर्युक्त अभिकारकों में से प्रत्येक की आरंभिक सान्द्रताओं 0.0175 mol/L को 425 °C पर गर्म करते है। कुछ समय पश्चात् क्या होगा? H_2 और I_2 की सान्द्रताएं कम हो जाएगी, जबकि HI की सान्द्रता बढ़ जाएगी। साम्य पर [HI]= 0.0276 mol/L होगा। इस प्रायोगिक जानकारी की सूचना साम्य स्थिरांक का परिकलन करने के लिए कीजिए।

उत्तर : $K_c = 56$

हल : उपर्युक्त जानकारी का उपयोग करके निम्नलिखित छह चरणों को अपनाते हैं।

1. संतुलित समीकरण और साम्य स्थिरांक व्यंजक को लिखिए

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \qquad K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \qquad \ldots(6.2)$$

2. अब ज्ञात सूचना को एक उचित सारणी में लिखिए।

3. सान्द्रता में परिवर्तनों को x के संदर्भ में निरूपित कीजिए।

   आपको x को तीसरे कॉलम में दर्ज करना चाहिए क्योंकि HI की आरंभिक और साम्य सान्द्रताएं दोनों ज्ञात हैं। अतः आप आसानी से x का परिकलन कर सकते हैं। फिर, सान्द्रता में शेष परिवर्तनों को x के संदर्भ में व्युत्पन्न कीजिए। यदि HI की सान्द्रता दी गई मात्रा में बढ़ती है तो मोल अनुपात के अनुसार H_2 और I_2 की सान्द्रताएं सिर्फ आधी कम हो जाएंगी।

$$\frac{x\,\text{mol HI निर्मित}}{\text{L}} \times \frac{1\,\text{mol } H_2\text{अभिक्रिया किया}}{2\,\text{mol HI निर्मित}} = \frac{1}{2}x\ \text{mol/L}\,H_2\ \text{खर्च हुई}$$

   क्योंकि H_2 और I_2 के गुणांक समान हैं, इनमें से प्रत्येक की सान्द्रता ½ x mol/L कम होगी। सारणी में H_2 और I_2 की सान्द्रता में परिवर्तन की संख्याएं ऋणात्मक होंगी, क्योंकि उनकी सान्द्रताएं कम हो जाती हैं।

4. साम्य सान्द्रताओं का परिकलन करके उन्हें सारणी में दर्ज कीजिए।

	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ ⇌	$2\,HI(g)$
आरंभिक सान्द्रता (mol/L)	0.0175	0.0175	0
अभिक्रिया के होने पर परिवर्तन (mol/L)	–½ x	–½ x	x
साम्य सान्द्रता (mol/L)	0.0175 –½ x	0.0175 –½x	0.0276 = 0 + x

5. अब हम x का मान प्राप्त करने के लिए समीकरणों को हल करते हैं। सारणी में अंतिम पंक्ति और कॉलम में 0.0276 = 0 + x दिया है जिससे x = 0.0276 मिलता हैं। इस मान को अंतिम पंक्ति में अन्य दोनों समीकरणों में प्रतिस्थापित कीजिए जिससे साम्य सान्द्रताएं प्राप्त होगीं और उन्हे साम्य स्थिरांक व्यंजक में रखिए।

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.0276)^2}{(0.0175 - [\frac{1}{2} \times 0.0276])(0.0175 - [\frac{1}{2} \times 0.0276])}$$

$$= \frac{(0.0276)^2}{(0.0037)(0.0037)} (\text{at } 424^\circ C)$$

$$= 55.6$$

क्या उत्तर सही हैं ? आप देख सकते हैं यहाँ साम्य स्थिरांक 1 से अधिक हैं, अतः साम्य अवस्था में पहुंच जाने पर अभिकारकों की अपेक्षा उत्पाद अधिक होंगे। उत्पाद की साम्य सान्द्रता (0.0276 mol/L) अभिकारकों (0.0037 mol/L, प्रत्येक की) सान्द्रता से अधिक हैं।

कुछ अभिक्रियाओं के लिए परीक्षाणात्मक रूप से निर्धारित साम्य स्थिरांक सारणी 6.1 में दिए गए हैं। ये अभिक्रियाएं अत्याधिक भिन्न मात्राओं में होती है, जैसा कि K_c मानों के व्यापक विस्तार द्वारा दिखाया गया है।

सारणी 6.1 : 25°C पर चयनित साम्य स्थिरांक

अभिक्रिया	K_c	K_p
$\frac{1}{8} S_8(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g)$	4.2×10^{52}	4.2×10^{52}
$2 H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)$	3.2×10^{81}	1.3×10^{80}
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$	3.5×10^{8}	5.8×10^{5}
$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$	4.5×10^{-31}	4.5×10^{-31}
	1.7×10^{-3} (at 2300 K)	
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$	2.5×10^{1}	2.5×10^{1}
$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$	1.7×10^{2}	7.0
$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$	2.0×10^{-28}	1.25×10^{-25}
Cis-2-butene(g) $\rightleftharpoons$ *trans*-2-butene (g)	3.2	3.2
दुर्बल अम्ल और क्षार		
फार्मिक अम्ल $HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) +$ $HCOO^-(aq)$	1.8×10^{-4}	------

एसीटिक अम्ल $CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$	1.8×10^{-5}	-------
कार्बोनिक अम्ल $H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$	4.2×10^{-7}	-------
अमोनिया (दुर्बल क्षार) $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$	1.8×10^{-5}	-------
बहुत कम विलेय ठोस		-------
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	3.8×10^{-9}	-------
$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$	1.8×10^{-10}	-------
$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$	1.5×10^{-16}	-------

6.2.2 साम्य स्थिरांक के मान का महत्व

साम्य स्थिरांक का मान हमें यह जानकारी देता हैं कि साम्य अवस्था के प्राप्त होने पर अभिक्रिया कहाँ तक आगे बढ़ी थी। साथ ही, इसका उपयोग यह परिकलित करने के लिए भी किया जाता है कि साम्य होने पर कितना उत्पाद उपस्थित होगा। तीन महत्वपूर्ण केस विचार के लिए दिए गए हैं :

चिन्ह >> का अर्थ है से कहीं अधिक

केस 1 : **K_c >> 1: इस केस में; अभिक्रिया अत्याधिक उत्पाद–अनुकूल है; आपको ये समझ लेना चाहिए कि उत्पादों की सान्द्रताएं साम्य स्थितियों में अभिकारकों की सान्द्रताओं से कहीं अधिक हैं।**

जब कभी भी K_c का मान अधिक होगा अधिकतर अभिकारक साम्य स्थिति के आ जाने पर उत्पादों में परिवर्तित हो जाते हैं । अर्थात्, अभिकारकों की अपेक्षा उत्पादों को अधिक पसंद किया जाता हैं। इसका उदाहरण $NO(g)$ की $O_3(g)$ के साथ अभिक्रिया हैं जो एक तरीका हैं जिससे समतापमंडल (stratosphere) में ओजोन नष्ट होती हैं।

अभिक्रिया तभी पूर्णता की ओर बढ़ती है जब साम्य पर पहुंच जाती है। जब अभिक्रिया धीमी हो तो ये अत्याधिक समय लेती है।

$$NO(g) + O_3(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + O_2(g)$$

$$K_c = \frac{[NO_2]\,[O_2]}{[NO]\,[O_3]} = 6 \times 10^{34} \quad (25°C \text{ पर}) \qquad \ldots(6.3)$$

K_c का अत्यधिक मान बताता है कि यदि NO और O_3 में से प्रत्येक के 1 मोल को एक फ्लास्क में 25°C पर मिश्रित किया जाए और साम्य स्थिति में आने दिया जाए तो $[NO_2][O_2]$ >> $[NO][O_3]$ होगी। अतः फ्लास्क में सिर्फ NO_2 और O_2 पाई जाती हैं । व्यवहारिक उपयोगों के लिए, यह अभिक्रिया पूर्णता की ओर जाती है, और प्राप्त होने वाले उत्पादों की मात्राओं का परिकलन करने के लिए साम्य स्थिरांक का उपयोग करना आवश्यक नहीं है।

चिन्ह **<<** का अर्थ है से कहीं कम

केस 2 : $K_c << 1$: अभिक्रिया अत्याधिक अभिकारक–अनुकूल है; साम्य स्थितियों में अभिकारकों की सान्द्रताएं उत्पादों की सान्द्रताओं से अधिक होती हैं।

दूसरी तरफ, एक अत्यधिक छोटे K_c का अर्थ है कि जब साम्य प्राप्त हो जाता है, तो बहुत कम अभिकारक उत्पादों में रूपांतरित होते हैं। साम्य स्थिति में उत्पादों की अपेक्षा अभिकारक अधिक होते हैं। इसका उदाहरण हैं :

$$3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$$

$$K_c = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} = 6.25 \times 10^{-58} \quad \text{(25°C पर)}$$

अतः आप ये कह सकते हैं कि $[O_3]^2 << [O_2]^3$ है और यदि O_2 को 25°C पर फ्लास्क में रखा जाए, तो साम्य प्राप्त होने पर बहुत कम O_3 पाया जाता है। यदि O_2 की सान्द्रता में कोई परिवर्तन नहीं होता है तो हम 'NR' (no reaction) लिख देते हैं और कहते हैं कि कोई अभिक्रिया नहीं हुई हैं।

केस 3 : $K_c \cong 1$: साम्य मिश्रण में अभिकारकों और उत्पादों की पर्याप्त मात्राएं हैं; साम्य सान्द्रताएं निर्धारित करने के लिए परिकलनों की आवश्यकता है।

जब कभी भी K_c न तो अत्याधिक बड़ा और न ही अत्याधिक छोटा होता हैं, तो साम्य स्थिरांक का उपयोग ये परिकलन करने के लिए करना चाहिए कि अभिक्रिया उत्पादों की दिशा में कितना आगे बढ़ी हैं। केस 1 और केस 2 की अभिक्रियाओं के विपरीत, डाईनाइट्रोजन टेट्रा ऑक्साइड के विघटन का न तो बहुत बड़ा और न ही बहुत छोटा साम्य स्थिरांक होता हैं। 391K पर इसका मान 1.00 होता हैं, जिसका अर्थ हैं कि N_2O_4 और NO_2 दोनों की पर्याप्त मात्राएं साम्य में उपस्थित हैं।

$$K_c = 1.00 = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}, \quad \text{(391 K पर)} \qquad ...(6.4)$$

$$\text{तब } [NO_2]^2 = [N_2O_4]$$

यदि N_2O_4 और NO_2 दोनों की साम्य पर सान्द्रताएं 1.0 mol/L हैं, तो $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ का अनुपात 391 K पर K_c मान के 1.00 के बराबर होगा। क्या आप बता सकते हैं क्या होता यदि सान्द्रताएं बहुत कम होती? क्या ये तब भी बराबर होते? आप समीकरण 6.4 के प्रयोग द्वारा इसकी पुष्टि कर सकते हैं। मान लीजिए कि NO_2 की साम्य सान्द्रता का मान 0.01 हैं, तब N_2O_4 की सान्द्रता अवश्य ही $(0.01)^2$ होगी जो 0.0001 के बराबर होगी। अतः यद्यपि $K_c = 1.00$ हो, तो भी एक पदार्थ की सान्द्रता दूसरे पदार्थ की से कहीं अधिक हो सकती हैं। ऐसा इसलिए होता हैं क्योंकि इस साम्य स्थिरांक के व्यंजक में अंश (numerator) में वर्ग की संख्या होती हैं और हर (denominator) में भिन्न पावर (प्रथम पावर) की संख्या होती हैं, तो आप ये देख सकते हैं, जब कभी भी अंश में घातांको का कुल योग हरों के कुल योग के बराबर नहीं होता हैं, तो आपके लिए इसकी पुष्टि करना संभव नहीं होता हैं कि कौन सी सान्द्रता अधिक होगी, अभिकारकों की अथवा उत्पादों की, जब तक कि आप परिकलन नहीं कर लेते हैं।

दूसरी तरफ, यदि घातांको का कुल योग समान होता है, तो यदि $K_c > 1$ है, तो उत्पाद अभिकारकों से अधिक होंगे, और यदि $K_c < 1$ तो अभिकारक उत्पादों से अधिक होंगे। उदाहरण,

$$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

$$K_c = \frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]^2} = 0.040 \quad \text{(25° C पर)}$$

इस स्थिति में, आपके मन में प्रश्न आ सकता है कि क्या अभिकारक-अनुकूल तंत्र जिनमें अल्प मात्राओं में उत्पाद बनते हैं महत्वपूर्ण हैं? अनेक उदाहरणों में ये महत्वपूर्ण होते हैं। उदाहरणों में सारणी 6.1 में सूचीबद्ध किए गए अम्ल और क्षार सम्मिलित हैं।

ऐसीटिक अम्ल के लिए, अम्लीय अंश जो सिरका हैं, अभिक्रिया हैं

$$CH_3COOH(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + CH_3COO^-\,(aq)$$

$$K_c = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{(25° C पर)}$$

ऐसीटिक अम्ल के लिए K_c का मान कम हैं और साम्य की स्थितियों में उत्पादों (ऐसीटेट आयन और हाइड्रोनियम आयन) की सान्द्रताएं अभिकारक (ऐसीटिक अम्ल अणु) की सान्द्रता से काफी कम हैं। अतः आप देख सकते हैं कि ऐसीटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है।

अब आप देख सकते हैं कि साम्य अभिक्रियाएं समान हैं और साम्य स्थिरांक व्यंजक फोर्मिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल और कार्बोनिक अम्ल सभी के लिए समान प्रकार की हैं :

$$K_c = \frac{[H_3O^+]\,[\text{ऋणायन}]}{[\text{अम्ल}]}$$

जहाँ ऋणायन $HCOO^-$, CH_3COO^- अथवा HCO_3^- हैं और अम्ल HCOOH, CH_3COOH अथवा H_2CO_3 हैं। सारणी 6.1 के आंकड़ों से हम कह सकते हैं कि फोर्मिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल से अधिक प्रबल है (इसका K_c मान अधिक हैं) और तीनों अम्लों में से कार्बोनिक अम्ल सबसे अधिक दुर्बल हैं। अतः आप देखते हैं क्योंकि साम्य स्थिरांक का पैटर्न इन अभिक्रियाओं के लिए समान हैं, अतः आप मात्रात्मक (Quantitative) रूप से इसकी तुलना कर सकते हैं कि अभिक्रिया किस हद तक उत्पाद–अनुकूल हैं।

यदि अग्र अभिक्रिया होने की प्रवृत्ति अधिक हैं, तो विपरीत अभिक्रिया के होने की प्रवृत्ति कम होगी। इसका अर्थ हैं कि अत्याधिक उत्पाद–अनुकूल अभिक्रिया की विपरीत अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक अत्याधिक कम होगा। सारणी 6.1 दर्शाती हैं कि जलवाष्प बनाने के लिए हाइड्रोजन के दहन का साम्य स्थिरांक अत्याधिक होता हैं (3.2×10^{81})। यह अभिक्रिया अत्याधिक उत्पाद–अनुकूल हैं। हम कह सकते हैं कि यह पूर्णता की ओर जाएगी।

विपरीत अभिक्रिया अर्थात् जल का अपने तत्वों में विघटन अत्याधिक अभिकारक–अनुकूल होती है, जैसा कि इसके बहुत कम K_c मान से पता चलता है।

$$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

$$K_c = \frac{[H_2]^2[O_2]}{[H_2O]^2} = 3.1\times10^{-82} \text{ (25° C पर)}$$

बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित में से कौन सी अभिक्रियाएं 25°C पर उत्पाद–अनुकूल होंगी, इसका पूर्वानुमान लगाने के लिए साम्य स्थिरांकों (सारणी 6.1) का उपयोग कीजिए। सभी अभिक्रियाओं को सबसे अधिक अभिकारक–अनुकूल से लेकर सबसे कम अभिकारक–अनुकूल के क्रम में रखिए।

(a) $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

(b) $HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-(aq)$

(c) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

6.2.3 साम्य स्थिरांको का प्रयोग करना

क्योंकि साम्य स्थिरांको का सांख्यिकीय मान होता हैं, अतः आप किसी अभिक्रिया की दिशा का मात्रात्मक पूर्वानुमान कर सकते हैं।

अभिक्रिया की दिशा का पूर्वानुमान करना

आइए हम 10L आयतन वाले पात्र में 25°C पर 50.00 mmol $NO_2(g)$ और 100.00 mmol N_2O_4 (g) के मिश्रण से आरंभ करते हैं। क्या आप ये कह सकते हैं कि यह साम्य में हैं? अन्यथा, साम्य प्राप्त करने के लिए अभिक्रिया किस दिशा में होगी? ऐसे मामलों में आप को **अभिक्रिया लब्धि/भागफल Q_c** का प्रयोग करना चाहिए, जिसका वही गणितीय रूप हैं जो साम्य स्थिरांक व्यंजक का हैं लेकिन ये मिश्रण में साम्य सान्द्रताओं की बजाय वास्तविक सान्द्रताओं का अनुपात होता हैं।

आप जानते हैं कि

- यदि Q_c K_c के बराबर है, तो अभिक्रिया साम्य पर हैं। सान्द्रताएं परिवर्तित नहीं होगी।
- यदि Q_c K_c से कम हैं, तो उत्पादों की सान्द्रताएं इतनी अधिक नहीं होगी जितनी वो साम्य पर थीं। ऐसे में अग्र अभिक्रिया होगी और तब तक उत्पाद बनते रहेंगे जब तक साम्य स्थिति नहीं पहुंच जाएगी।
- यदि Q_c K_c से अधिक हैं, तो उत्पाद की सान्द्रताएं उससे अधिक होंगी जितनी वे साम्य स्थिति में होती। विपरीत अभिक्रिया दाएं से बाएं होगी जब तक साम्य स्थिति नहीं पहुंच जाएगी।

निम्न अभिक्रिया के लिए

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \quad K_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = 1.7\times10^2 \quad \text{(25°C पर)}$$

$$Q_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{(100.00 \times 10^{-3}\, mol/10L)}{(50.00 \times 10^{-3}\, mol/10L)^2}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-2}}{(5.0 \times 10^{-3})^2} = 4.0 \times 10^2$$

उपर्युक्त उदाहरण में, Q_c K_c से अधिक हैं, अतः साम्य प्राप्त करने के लिए, कुछ N_2O_4 अभिक्रिया करके NO_2 बनाएगा। क्योंकि विपरीत अभिक्रिया होती हैं, Q_c कम हो जाता हैं और अंततः K_c के बराबर हो जाता हैं।

उदाहरण 6.3 : अभिक्रिया की दिशा का पूर्वानुमान करना

औद्योगिक रूप से, हाइड्रोजन गैस उत्पन्न करने के लिए उपयोग की जाने वाली अभिक्रिया पर विचार कीजिए

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g) \qquad K_c = 0.94, \; 25\,°C \text{ पर}$$

यदि 1.0 मोल CH_4, 1.0 मोल H_2O, 2.0 मोल H_2 और 0.50 मोल CO को एक 10.0 L के पात्र में 25 °C पर मिश्रित किया जाए, तो H_2O की सान्द्रता साम्य स्थिति के पहुँचने पर 0.01 mol/L से कम होगी अथवा अधिक होगी?

उत्तर : 0.01 mol/L से कम होगी

हल : प्रत्येक गैस की आरंभिक सान्द्रता का परिकलन कीजिए और Q_c का मूल्यांकन कीजिए। फिर Q_c को K_c से तुलना कीजिए।

$$[CH_4] = \frac{1.0\, mol}{10.0 L} = 0.10\, mol/L \qquad [H_2] = \frac{2.0\, mol}{10.0 L} = 0.20\, mol/L$$

$$[H_2O] = \frac{1.0\, mol}{10.0 L} = 0.10\, mol/L \qquad [CO] = \frac{0.50\, mol}{10.0 L} = 0.050\, mol/L$$

क्योंकि मात्रकों को साम्य स्थिरांक व्यंजक द्वारा बताया गया है अतः उन्हें अलग कर दीजिए।

$$Q_c = \frac{[CO][H_2]^3}{[CH_4][H_2O]} = \frac{(0.050)\,(0.20)^3}{(0.10)\,(0.10)} = 0.040$$

यह K_c के मान 0.94 से काफी कम है। क्योंकि $Q_c < K_c$, अतः अग्र अभिक्रिया अर्थात् CH_4 की H_2O के साथ CO और H_2 बनाने के लिए अभिक्रिया तब तक होगी जब तक साम्य सान्द्रताएं नहीं प्राप्त हो जाती हैं। H_2O की आरंभिक सान्द्रता 0.10 mol/L थी; जब H_2O CH_4 के साथ अभिक्रिया करता हैं, तो H_2O की सान्द्रता कम हो जाती है।

अब हम इस पर चर्चा करते हैं कि यह उत्तर सही हैं या नहीं। क्योंकि सभी सान्द्रताएं भिन्न हैं; सान्द्रताओं को गुणा करने में अधिक छोटे भिन्न प्राप्त होंगे। सभी सान्द्रताएं 10^{-1} (order) हैं, लेकिन अंश की सान्द्रता चौथे पावर की हैं और हर की दूसरे पावर की हैं। इसका अर्थ है Q_c एक से कहीं कम होना चाहिए और ये अभिक्रिया अग्र अभिक्रिया की ओर होगी जब तक साम्य में पहुंचेंगे। अतः H_2O का सान्द्रता कम हो जाएगी और 0.10 mol/L से कम होगी।

बोध प्रश्न 2

निम्नलिखित साम्य के लिए

$$2SO_2\,(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad K_c = 245 \text{ (1000K पर)}$$

साम्य सांद्रताएं $[SO_2]= 0.102$, $[O_2] = 0.0132$, और $[SO_3] = 0.184$ हैं। मान लीजिए SO_2 की सान्द्रता अचानक दोगुना हो जाती हैं। Q_c का परिकलन कीजिए और इसका उपयोग ये दिखाने के लिए कीजिए कि नये साम्य तक पहुँचने के लिए अग्र अभिक्रिया होगी।

6.3 ला-शातैलिए का नियम

जब कभी भी तंत्र में (साम्य स्थिति में) तापमान में परिवर्तन अथवा अभिकारकों अथवा उत्पादों की सान्द्रता के कारण थोड़ी सी भी विक्षोभ होती है तो तंत्र उस परिवर्तन के लिए प्रतिक्रिया करता है। इस अनुभाग में, हम ये चर्चा करेंगे कि इन कारकों में परिवर्तनों से किस प्रकार साम्य मिश्रण का संयोजन और साम्य स्थिरांक का मान प्रभावित होता हैं।

जब कभी भी किसी अभिकारक अथवा उत्पाद की सान्द्रता अथवा आंशिक दाब में कोई परिवर्तन होता है; तो साम्य पर तंत्र का संयोजन परिवर्तित हो जाता हैं। हेनरी लुइस ला–शातैलिए (1850-1936) गुणात्मक रूप से यह वर्णित करने वाले पहले व्यक्ति थे कि कैसे ये परिवर्तन साम्य पर रासायनिक अभिक्रिया को प्रभावित करते हैं।

ला–शातैलिए का नियम को निम्न प्रकार से भी लिखा जा सकता हैं; साम्य स्थिति में किसी रासायनिक अभिक्रिया में कोई परिवर्तन होने पर अभिक्रिया उस दिशा में आगे बढ़ती हैं जो परिवर्तन के प्रभाव को कम करती हैं।

जब कभी भी सान्द्रता, दाब अथवा तापमान में परिवर्तन होता हैं, तो संबन्धित अभिक्रिया उस दिशा में आगे बढ़ती हैं, जो परिवर्तन के प्रभाव को कम करती हैं। हम अमोनिया के निर्माण के इस उदाहरण को लेते हैं :

$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

अब आप ये पूर्वानुमान कर सकते हैं, कि यदि आपने नाइट्रोजन, हाइड्रोजन और अमोनिया के साम्य मिश्रण में हाइड्रोजन मिलाया होता तो क्या होता? ला–शातैलिए का नियम बताता हैं कि अभिक्रिया इस परिवर्तन को कम करने के लिए होगी। इस मामले में सान्द्रता परिवर्तित हुई हैं क्योंकि हाइड्रोजन की मात्रा बढ़ी हैं। अतः तंत्र उस दिशा में आगे बढ़ेगा जिससे अधिक अमोनिया बनाकर हाइड्रोजन (और नाइट्रोजन) की सान्द्रता को कम कर सके। जबकि, यदि हाइड्रोजन को निकाल दिया जाए, तो तंत्र उस दिशा में आगे बढ़ेगा जहाँ वह अधिक हाइड्रोजन (और नाइट्रोजन) बना सके।

ला–शातैलिए का नियम का उपयोग रसायन विज्ञानियों द्वारा अभिक्रिया का उत्पादन बेहतर बनाने के लिए किया जाता हैं। मान लीजिए, यदि कोई ऐसा तरीका हो जिससे अमोनिया के बनने के साथ ही उसको निकालना संभव हो तो अभिक्रिया तब तक जारी रहेगी जब तक या तो नाइट्रोजन अथवा हाइड्रोजन पूरी तरह से खत्म नहीं हो जाएगी।

अब आप अमोनिया को कैसे अलग करेंगे? यह देखा गया हैं कि अमोनिया को आसानी से औसत दाब पर ही तरलीकृत किया जा सकता हैं; जबकि नाइट्रोजन और हाइड्रोजन को नहीं किया जा सकता हैं। एक ऐसे रिएक्टर की रचना की जा सकती है जो औसत दाब पर प्रचालन कर सके और तरल को गैसों से पृथक कर दे। जब भी द्रव अमोनिया निकलती हैं, तंत्र और अधिक बना देता हैं। अमोनिया बनाने की यह प्रक्रिया तब तक चलती रहती हैं जब तक नाइट्रोजन अथवा हाइड्रोजन खत्म नहीं हो जाती हैं।

अब हम सान्द्रता, दाब;, अथवा तापमान के परिवर्तन का प्रभाव, तथा अक्रिय गैस अथवा उत्प्रेरक मिलाने का साम्य पर प्रभाव पर की चर्चा करेंगे ।

6.3.1 सान्द्रता में परिवर्तन का प्रभाव

इस संकल्पना को बेहतर तरीके से समझने के लिए, आइए हम निम्नलिखित उदाहरण लेते हैं।

उदाहरण 6.4: आप सभी यह जानते होंगे कि भोपाल संयंत्र ने संयंत्र में ही फोस्जीन, $COCl_2$, बनाई थी। फोस्जीन बनाने के लिए कार्बन मोनोऑक्साइड और क्लोरीन की अभिक्रिया, किसी भी अन्य साम्य तंत्र की भांति ही सान्द्रता मे परिवर्तनो का प्रभाव दर्शाती हैं।

$$Cl_2(g) + CO(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

क्या आप बता सकते हैं कि यदि साम्य पर कार्बन मोनोऑक्साइड को मिलाया जाए तो अभिक्रिया की दिशा क्या होगी?

इसे हल करने का पहला तरीका ला–शातैलिए का नियम का उपयोग करके ये कहना हैं कि अभिक्रिया मिलाई गई कार्बन मोनोऑक्साइड की कुछ मात्रा का उपयोग करने के लिए आगे बढ़ेगी। क्योंकि कार्बन मोनोऑक्साइड एक अभिकारक हैं, तो अभिक्रिया इस परिवर्तन की प्रतिक्रिया मे कुछ अतिरिक्त उत्पाद बनाएगी।

$$Cl_2(g) + CO(g) \Longrightarrow COCl_2(g)$$

चिन्ह $\Longrightarrow$ का उपयोग सामान्यतः ये इंगित करने के लिए किया जाता हैं कि अभिक्रिया दांयी ओर बढ़ेगी जिससे मिलायी गई कार्बन मोनोऑक्साइड का उपयोग कर सके, लेकिन साम्य स्थिरांक परिवर्तित न हो।

हम प्रश्न का हल इससे भी प्राप्त कर सकते हैं कि किस प्रकार [CO] की सान्द्रता में वृद्धि Q_c को परिवर्तित करती है। आइए हम रासायनिक समीकरण के लिए साम्य स्थिरांक व्यंजक से आरंभ करते हैं,

$$K_{eq} = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]}$$

K_{eq} का परिकलन सभी स्पीशीज़ की साम्य पर सान्द्रताओं से किया जाता है। यदि साम्य मिश्रण में कार्बन मोनोऑक्साइड मिलाया जाए, तो Q_c का मान K_{eq} से कम होगा और अभिक्रिया अधिक फोस्जीन बनाने के लिए दांयी ओर आगे बढ़ेगी, और कुछ मिलायी गई CO का उपभोग कर लेगी।

---

ignou THE PEOPLE'S UNIVERSITY

अब आप उदाहरण 5 के सहायता से समझेंगे कि तंत्र कैसे प्रतिक्रिया करता है जब साम्य सांद्रता में परिवर्तित होते हैं।

उदाहरण 6.5 : जब तंत्र में परिवर्तन हो तो आप अभिक्रिया की दिशा का पूर्वानुमान कैसे करेंगे?

जब सल्फर डाईऑक्साइड, ऑक्सीजन और सल्फर ट्राईऑक्साइड के साम्य मिश्रण में सल्फर डाईऑक्साइड मिलायी जाती है, तो अभिक्रिया किस दिशा में आगे बढ़ती है?

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$$

नोट : इसे आपको ला–शातैलिए के सिद्धान्त की सहायता से हल करना चाहिए।

हल : यदि SO_2 की सान्द्रता बढ़ती हैं, तो अभिक्रिया उस दिशा में आगे बढ़ेगी जो मिलाए गए पदार्थ की सान्द्रता को कम कर दे। SO_2 का उपयोग कर लिए जाने पर SO_3 बनेगी।

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \Longrightarrow SO_3(g)$$

ला–शातैलिए का नियम का उपयोग करने के एक विकल्प Q_c और K_{eq} की तुलना करना है। साम्य स्थिरांक व्यंजक हैं

$$K_{eq} = \frac{[SO_3]}{[SO_2][O_2]^{1/2}}$$

यदि SO_2 को तंत्र में मिलाया जाएगा तो Q_c का मान K_c से कम हो जाएगा और अभिक्रिया दांयी ओर बढ़ेगी।

उत्तर : दांयी ओर, जिससे अधिक SO_3 निर्मित कर सके।

6.3.2 दाब में परिवर्तन का प्रभाव

गैसों के आंशिक दाबों में परिवर्तन का वही प्रभाव होता हैं जो सान्द्रता में परिवर्तन का होता हैं, क्योकि दाब सान्द्रता का ही एक अन्य मापन हैं। अतः आप अभिक्रिया कर रही स्पीशीज़ के आंशिक दाब को अभिकारकों अथवा उत्पादों को मिलाकर (अथवा निकालकर) परिवर्तित कर सकते हैं। साथ ही, यह अभिक्रिया के पात्र के आयतन को परिवर्तित करके भी ऐसा किया जा सकता है। निम्नलिखित उदाहरण में, आप पात्र के आयतन में परिवर्तन करने के प्रभाव को देखेंगे।

उदाहरण 6.6 : साम्य तंत्र किस प्रकार अभिक्रिया पात्र के आयतन में परिवर्तन के लिए प्रतिक्रिया करता है?

एक 10.0 L के अभिक्रिया बेलन में थोड़ा PCl_5 रखते हैं। तापमान को 500 K तक बढ़ा देने पर निम्नलिखित अभिक्रिया साम्य पर पहुंचती हैं

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

अब हम उस स्थिति का पता लगाते हैं जब बाह्य दाब में वृद्धि आयतन को 1.0 L पर घटा देती हैं। आपको तापमान स्थिरांक को 500 K पर बनाए रखना चाहिए।

नोट : ला–शातैलिए का नियम का प्रयोग करना चाहिए। तंत्र उस दिशा में गति करेगा जहाँ परिवर्तन का प्रभाव कम होगा।

हल : क्योंकि आयतन में कमी आती हैं स्पीशीज़ की सान्द्रताएं (आंशिक दाब) बढ़ जाती हैं। ऐसा क्यों होता हैं? ऐसा इसलिए हैं क्योंकि कम आयतन में मोल की संख्या समान है। तंत्र इस परिवर्तन के प्रभाव को कम करने के लिए गैसों के मोल की संख्या को कम करके प्रतिक्रिया करता हैं। हम रासायनिक अभिक्रिया में देख सकते हैं कि समीकरण के अभिकारक वाले भाग में 1 मोल गैस (PCl_5) हैं, जबकि उत्पाद वाले भाग में 2 मोल गैसें PCl_3 और Cl_2 हैं।

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

अभिकारक भाग में 1 मोल गैस $\rightleftharpoons$ उत्पाद भाग में 2 मोल गैस

इस मामले में, यदि आप बाह्य दाब को बढ़ा देते हैं; तो तंत्र के आयतन में कमी हो जाएगी, अतः अभिक्रिया उस दिशा में आगे बढ़ेगी जो गैस के मोल की संख्या को कम करेगी। अतः इस मामले में यदि आप आयतन को घटाते हैं तो अधिक अभिकारक बनेंगे।

बोध प्रश्न 3

अमोनिया का निर्माण नाइट्रोजन और हाइड्रोजन की अभिक्रिया द्वारा होता हैं, ये सभी गैस प्रावस्था में होती हैं ($N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$)। जब तंत्र साम्य स्थिति में पहुंच जाता हैं, तो पात्र का आयतन कम हो जाता हैं, अभिक्रिया किस दिशा में आगे बढ़ेगी?

सारणी 6.1 : किसी अभिक्रिया में गैसों के मोल की संख्या में परिवर्तन और आयतन और दाब में परिवर्तनों के लिए तंत्र की प्रतिक्रिया के बीच संबंध

उदाहरण	Δn_g	आयतन में कमी (अथवा बाह्य दाब में वृद्धि) निम्न के निर्माण को बढ़ावा देती हैं	आयतन में वृद्धि (अथवा बाह्य दाब में कमी) निम्न के निर्माण को बढ़ावा देती है
$CaCO_3(s) + 3C(s) \rightleftharpoons CaC_2(s) + CO(g)$ $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$	+1 +0.5	अभिकारकों की	उत्पादों की
$CO_2(g) + NaOH(s) \rightleftharpoons NaHCO_3(s)$ $2H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(l)$ $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$	-1 -1 -1	उत्पादों की	अभिकारको की
$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$ $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$	0 0	कोई प्रभाव नहीं	कोई प्रभाव नहीं

6.3.3 तापमान में परिवर्तन का प्रभाव

ला–शातैलिए का नियम भी ये बताता हैं कि किस प्रकार तापमान में परिवर्तन एक साम्य तंत्र को प्रभावित करता हैं। एक ऊष्माक्षेपी (exothermic) अभिक्रिया में ताप एक 'उत्पाद' होता हैं अतः यदि आप ताप को बढ़ाते हैं, अभिक्रिया बांयी ओर बढ़ती हैं जिससे **मिलाये गए ताप** का उपभोग कर ले। इसके फलस्वरूप अधिक अभिकारक बनते हैं, और उत्पाद का उपभोग होता हैं। एक ऊष्माशोषी (endothermic) अभिक्रिया के तापन से तंत्र में अतिरिक्त उत्पाद बनते हैं। अतः यदि आप अभिक्रिया के तापमान को परिवर्तित कर देते हैं तो K_{eq} का मान परिवर्तित हो जाता हैं।

तापमान के प्रभाव को सल्फर ट्राईऑक्साइड के निर्माण के अध्ययन द्वारा देखा जा सकता हैं

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad \Delta H = -198 \text{ kJ}$$

सल्फर ट्राईऑक्साइड का निर्माण एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है, गर्म करने पर तंत्र अतिरिक्त अभिकारक बनाता हैं क्योंकि अभिक्रिया अतिरिक्त ताप का उपभोग करने के लिए होती हैं।

> किसी ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया का तापमान बढ़ाने पर K_{eq} कम हो जाता हैं, अतः अधिक अभिकारक बनते हैं।

जब अभिक्रिया का प्रयोगशाला के तापमानों पर अध्ययन किया जाता हैं, तो यह ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया SO_3 के निर्माण की ओर बढ़ती हैं। उच्च तापमानों पर जैसे कि भट्टी में पाए जाते हैं, साम्य स्थिरांक 1 से कहीं कम हो जाता हैं और सल्फर ट्राईऑक्साइड, सल्फर डाई ऑक्साइड और ऑक्सीजन में विघटित हो जाती हैं।

अतः आप देख सकते हैं कि ये परिणाम ला–शातैलिए के नियम से मेल खाते हैं। K_{eq} का सांख्यिकीय मान तापमान के साथ परिवर्तित हो जाता हैं। अतः तंत्र को साम्य में वर्णित करते समय तापमान को बताना महत्वपूर्ण हैं।

उदाहरण 6.7 : साम्य स्थिति पर तापमान परिवर्तनों का प्रभाव

तापमान में वृद्धि निम्नलिखित साम्यों मे से प्रत्येक को किस प्रकार प्रभावित करता हैं?

(a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad \Delta H = +52\,kJ$

(b) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H = -92\,kJ$

हल :

(a) अभिक्रिया ऊष्माशोषी हैं; अतः यदि आप तापमान को बढ़ा देते हैं, तो साम्य उत्पादों की ओर स्थानांतरित हो जाएगा। तापमान के बढ़ने पर साम्य स्थिरांक बढ़ जाता हैं अतः अधिक उत्पाद बनते हैं।

(b) अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी हैं; अतः यदि आप तापमान को बढ़ाते हैं तो साम्य अभिकारकों की ओर स्थानांतरित हो जाता हैं। साम्य स्थिरांक बढ़ते तापमानों के साथ घटता हैं अतः अधिक अभिकारक बनते हैं।

बोध प्रश्न 4

फोस्जीन के निर्माण के लिए ΔH –108 kJ हैं।

$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$

यदि तापमान को बढ़ाया जाए तो तंत्र किस दिशा में प्रतिक्रिया करेगा?

6.3.4 अक्रिय गैस को मिलाने का प्रभाव

आपको ऐसी स्थितियां भी मिल सकती हैं जब किसी अभिक्रिया पात्र में कोई अक्रिय अथवा अक्रियाशील गैस मिलाया जाता हैं। अधिकांश मामलों में ये अभिकारकों अथवा उत्पादको के आंशिक दाबों को प्रभावित नहीं करते हैं। अतः अभिकारकों अथवा उत्पादों के अतिरिक्त अन्य पदार्थों को मिलाए जाने के कारण उनके दाब का साम्य पर कोई प्रभाव नहीं होता हैं। उदाहरण के लिए, SO_3-SO_2 साम्य का अध्ययन जब अन्य गैसों की उपस्थिति अथवा अनुपस्थिति में किया गया, तो परिणाम समान ही प्राप्त हुए जब तक कि अन्य गैसों ने अभिक्रिया में भागीदारी नहीं की।

अब हम साम्य स्थिरांक पर अक्रिय गैस को मिलाने के प्रभाव का अध्ययन करते हैं। दो ऐसे केस हैं जिन पर साम्य निर्भर करता हैं, ये हैं–

(1) **स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस को मिलाना** : जब किसी अक्रिय गैस को तंत्र में साम्य पर नियत आयतन पर मिलाया जाता हैं, तो कुल दाब बढ़ जाता हैं। लेकिन जब गैसीय अभिकारकों और उत्पादों की आंशिक दाब परिवर्तित नहीं होगा, तब साम्य में परिवर्तन नहीं होगा। अतः जब एक अक्रिय गैस को तंत्र में साम्य पर स्थिर आयतन पर मिलाया जाता हैं; तो साम्य पर कोई प्रभाव नहीं होगा।

(2) **स्थिर दाब पर अक्रिय गैस को मिलाना** : जब किसी अक्रिय गैस को साम्य तंत्र में स्थिर दाब पर मिलाया जाता हैं; तो कुल आयतन बढ़ जाएगा। अतः गैसीय उत्पादों के आंशिक दाब घट जाएगी। इसलिए, साम्य उस दिशा में स्थानांतरित हो जाएगा जहाँ गैस के मोलों की संख्या अधिक होगी। उदाहरण के लिए, साम्य में निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार कीजिए :

$2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$

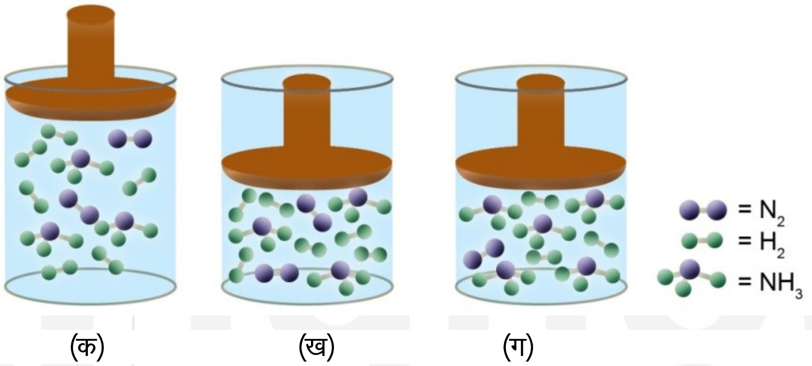
उपर्युक्त अभिक्रिया में स्थिर दाब पर एक अक्रिय गैस को मिलाने पर साम्य अग्र दिशा में स्थानांतरित हो जाता हैं क्योंकि गैसीय उत्पादों के मोल की संख्या गैसीय अभिकारकों के मोल की संख्या से अधिक होती हैं।

6.3.5 उत्प्रेरक को मिलाने का प्रभाव

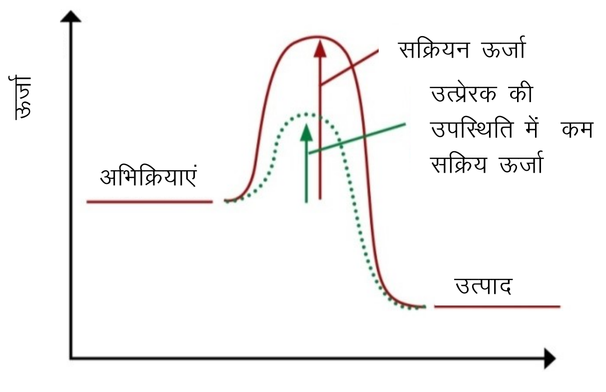
यह आपको पता होना चाहिए कि उत्प्रेरक सिर्फ अभिक्रिया की दर को बढ़ाते हैं। लेकिन उत्प्रेरक को मिलाने पर साम्य की स्थिति में कोई अन्तर नहीं आता हैं। क्या आप बता सकते हैं कि ऐसा क्यों हैं? ऐसा इसलिए हैं क्योंकि उत्प्रेरक अग्र और विपरीत अभिक्रिया दोनों को समान मात्रा में बढ़ाता हैं। क्योंकि उत्प्रेरक को मिलाने से दोनों अभिक्रिया की सापेक्ष दरें प्रभावित होती हैं, यह साम्य की स्थिति को प्रभावित नहीं कर सकता हैं। फिर

रसायनविज्ञानी उत्प्रेरक का उपयोग क्यों करते हैं? इसका कारण यह हैं कि, गतिक साम्य के स्थापित होने के लिए, अग्र अभिक्रिया और विपरीत अभिक्रिया की दरें समान हो गई हैं। ये तत्काल नहीं हुआ हैं। बहुत मंद अभिक्रियाओं के लिए, वर्षों लग जाते हैं। उत्प्रेरक उस दर को बढ़ा देता हैं जिस पर अभिक्रिया गतिक साम्य पर पहुंचती हैं।

ये भी याद रखिए कि उत्प्रेरक वे यौगिक होते हैं जो बिना उपभोग किए गए अभिक्रिया की प्रगति को बढ़ा देते हैं। उत्प्रेरकों के सामान्य उदाहरणों में अम्ल उत्प्रेरक और एन्जाइम सम्मिलित हैं। उत्प्रेरकों की सहायता से अभिक्रियाएं निम्न–ऊर्जा परिवर्तन अवस्था के द्वारा अधिक तेजी से आगे बढ़ती हैं। परिवर्तन अवस्था की ऊर्जा, जो दर–सीमाकारी चरण हैं, उत्प्रेरकों द्वारा कम हो जाती हैं। अतः अभिक्रिया को आगे बढ़ाना संभव करने के लिए सक्रियन की आवश्यक ऊर्जा में कमी आ जाती हैं और उत्क्रमणीय अभिक्रिया के मामले में, यह अधिक तेजी से साम्य पर पहुंचती हैं।



चित्र 6.2 : साम्य पर दाब और आयतन का गुणात्मक प्रभाव $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ । (क) गैसीय N_2, H_2 और NH_3 का साम्य पर मिश्रण। (ख) जब आयतन को घटाकर दाब को बढ़ाया जाता हैं, तो मिश्रण साम्य पर नहीं रह जाता हैं ($Q_c < K_c$)। (ग) अभिक्रिया बाएं से दाएं होती है, जिससे गैसीय अणुओं की कुल संख्या घट जाती हैं जब तक कि साम्य पुनः स्थापित नहीं हो जाता हैं ($Q_c = K_c$).



चित्र 6.3 : उत्प्रेरक की उपस्थिति से परिवर्तन अवस्था की ऊर्जा का कम होना

उदाहरण 6.8 : साम्य पर दी गई अभिक्रिया के लिए :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

यदि साम्य को निम्नलिखित परिवर्तन द्वारा परिवर्तित किया जाए तो अभिक्रिया किस दिशा में, अभिकारकों की ओर अथवा उत्पादों की ओर स्थानांतरित होगी?

1. H_2 को मिलाने पर

2. NH_3 को मिलाने पर

3. NH_3 को निकालने पर

हल :

1. यदि H_2 को मिलाया जाए, तो अभिकारक की मात्रा अधिक हो जायेगी अतः अभिक्रिया उत्पादों की ओर स्थानांतरित हो जाएगी जिसमें मिलाए गए H_2 को कम किया जा सके।

2. यदि NH_3 को मिलाया जाए, तो उत्पाद की मात्रा अधिक होगी, अतः अभिक्रिया अभिकारकों की ओर स्थानांतरित होगी जिससे मिलायी गई NH_3 को कम किया जा सके।

3. यदि NH_3 को निकाल दिया जाए, तो अब उत्पाद की मात्रा कम हो जाएगी, जिससे अभिक्रिया उत्पादों की ओर स्थानांतरित हो जाएगी जिससे निकाले गए उत्पाद को विस्थापित किया जा सके।

बोध प्रश्न 5

साम्य पर दी गई निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए:

$CO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons COBr_2(g)$

क्या आप बता सकते हैं कि यदि साम्य में निम्नलिखित परिवर्तन हो तो अभिक्रिया किस दिशा में स्थानांतरित होगी?

(i) Br_2 को निकाल दिया जाए

(ii) $COBr_2$ को मिलाया जाए

बोध प्रश्न 6

निम्नलिखित साम्य पर तापमान को बढ़ाने के प्रभाव का पूर्वानुमान कीजिए :

$PCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5 + 60\text{ kJ}$

6.4 सारांश

इस इकाई में हमने साम्य अध्ययनों के उपयोगों और ला–शतैलिए के नियम की चर्चा की हैं। सान्द्रता, दाब, तापमान में परिवर्तन के प्रभाव पर भी विस्तार से चर्चा की गई हैं। साथ ही इस इकाई में, इसके भी संकेत दिए गए हैं कि किस प्रकार ला–शतैलिए का नियम के उपयोग द्वारा साम्य तंत्र में स्थितियों में परिवर्तनों की प्रतिक्रिया का पूर्वानुमान किया जा सकता हैं। इकाई में रासायनिक साम्य पर अक्रिय गैस का मिलाने पर होने वाले प्रभाव को समझने और रासायनिक साम्य पर उत्प्रेरक के प्रभाव का मूल्यांकन करने पर भी चर्चा की गई हैं।

6.5 अंत में कुछ प्रश्न

1. ला–शतैलिए का नियम को परिभाषित कीजिए।

2. दिए गए साम्य के लिए, प्रत्येक दबाव के लिए स्थानांतरण की दशा का पूर्वानुमान कीजिए :

   $H_2(g) + I_2(s) + 53\ kJ \rightleftharpoons 2HI(g)$

   (a) कम तापमान पर

   (b) बढ़े हुए दाब पर

   (c) HI को निकालने पर

3. दिए गए साम्य के लिए, प्रत्येक दबाव के लिए स्थानांतरण की दिशा का पूर्वानुमान कीजिए

   $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) + 196\ kJ$

   (a) SO_3 को निकालने पर

   (b) O_2 को मिलाने पर

   (c) तापमान को कम करने पर

4. दिए गए साम्य के लिए नीचे बताए गए प्रत्येक दबाव के लिए स्थानांतरण की दिशा का पूर्वानुमान कीजिए :

   $CO_2(g) + C(s) + 171\ kJ \rightleftharpoons 2CO(g)$

   (a) CO को मिलाने पर

   (b) अधिक दाब पर

   (c) उत्प्रेरक को मिलाने पर

5. NH_3 के संश्लेषण में इस रासायनिक अभिक्रिया का प्रयोग होता हैं।

   $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + 92\ kJ$

   इन दबावों की पहचान कीजिए, जिन्हें NH_3 की मात्रा को बढ़ाने के लिए साम्य पर आरोपित किया जा सकता हैं।

6. $CaCO_3$ के संश्लेषण में इस रासायनिक अभिक्रिया का उपयोग किया जाता हैं।

   $CaO(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + 180\ kJ$

   $CaCO_3$ की मात्रा को बढ़ाने के लिए तीन ऐसे दबाबों की पहचान कीजिए जिन्हें साम्य पर आरोपित किया जा सकता हैं।

6.6 उत्तर

बोध प्रश्न

1. सबसे अधिक अभिकारक–अनुकूल से सबसे कम अभिकारक–अनुकूल का क्रम (a), (b), (c) है। पहले सभी अभिक्रियाओं के लिए साम्य स्थिरांक अभिव्यक्तियों के प्रकार का पता लगाइए यदि ये समान हैं तो साम्य स्थिरांक जितना कम होगा, अभिक्रिया उतनी ही कम उत्पाद–अनुकूल (अधिक अभिकारक–अनुकूल) होगी। साम्य स्थिरांक अभिव्यक्तियां सभी समान प्रकार की हैं क्योंकि $H_2O(l)$ (a) और (b) के लिए अभिव्यक्तियों में प्रकट नहीं होता हैं। अभिक्रिया (a) और (b) के लिए साम्य स्थिरांक क्रमशः 1.8×10^{-5} और 1.8×10^{-4} हैं। अभिक्रिया (c) के लिए साम्य स्थिरांक को सारणी 6.1 में नहीं दिया गया है। लेकिन पष्च अभिक्रिया के लिए Kc 1.7×10^{2} दिया गया है क्योंकि अभिक्रिया व्युत्क्रमित हैं, इसलिए व्युत्क्रम लेना आवष्यक हैं जो अभिक्रिया (c) के लिए 5.8×10^{-3} का साम्य स्थिरांक देता हैं। इसलिए सबसे अधिक अभिकारक–अनुकूल अभिक्रिया (सबसे कम K_c की) (a) हैं; अगली छोटी K_c अभिक्रिया (b) हैं, और सबसे अधिक K_c की अभिक्रिया (c) हैं, जो सबसे कम अभिकारक–अनुकूल हैं। अतः उत्तर यह हैं कि सभी अभिक्रियाएं अभिकारक–अनुकूल हैं।

2. $$Q_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{(0.184\times2)^2}{(0.102)^2(0.0132)} = 986.10$$

   जो K_c के मान 245 से कहीं बड़ा हैं। अतः उत्पाद की सान्द्रता उससे अधिक हैं जितनी साम्य पर थी। अतः साम्य प्राप्त करने के लिए, कुछ SO_3 SO_2 को बनाएगी। जब पष्च अभिक्रिया होती हैं, Q_c छोटी हो जाता हैं, जब तक कि वह K_c के बराबर नहीं हो जाता हैं।

3. तंत्र अतिरिक्त NH_3 बनाता हैं। रासायनिक साम्य के अभिकारक और उत्पाद भागों में गैस के मोल की संख्या की जांच की जानी चाहिए। यदि वहाँ कोई द्रव अथवा ठोस हैं तो उनके आयतन को गैसों द्वारा अधिगृहीत की तुलना में नगण्य मानना चाहिए। यदि अभिक्रिया में दोनों तरफ समान संख्या में गैस के मोल हैं, तो आयतन अथवा दाब में परिवर्तन से कोई शुद्ध अभिक्रिया नहीं होती हैं। हम Δn_g को गैसों के मोल की संख्या में परिवर्तन के रूप में परिभाषित करते हैं (उत्पाद गैसों के मोल की संख्या–अभिकारक गैसों के मोल की संख्या) और कुछ गुणात्मक निष्कर्ष पर पहुंच सकते हैं, जैसे कि सारणी 6.1 में दिखाया गया हैं।

4. अभिक्रिया बांयी ओर स्थानांतरित हो जाती हैं, तथा अधिक CO और Cl_2 बनाती हैं। यदि तापमान बढ़ जाता हैं तो बाईं (अभिकारक) ओर के लिए अनुकूल हैं, क्योंकि विपरीत अभिक्रिया ऊष्माशोषी हैं।

5. (i) अभिकारकों की ओर

   (ii) अभिकारकों की ओर

6. क्योंकि ऊर्जा को एक उत्पाद के रूप में लिया गया हैं, और यह निर्मित हो रही हैं, अतः अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी हैं। यदि तापमान बढ़ रहा हैं, तो उत्पाद साम्य में जुड़ जाता हैं, अतः साम्य स्थानांतरित हो जाता हैं जिससे अतिरिक्त उत्पाद के प्रभाव को घटा सकेः यह अभिकारकों की ओर स्थानांतरित हो जाता हैं।

अंत में कुछ प्रश्न

1. जब साम्य दबाव में होता हैं, तो वह इस दबाव को कम करने के लिए स्थानांतरित हो जाता हैं।

2. (a) अभिकारकों की ओर

   (b) कोइ प्रभाव नही

   (c) उत्पादों की ओर

3. (a) उत्पादों की ओर

   (b) उत्पादों की ओर

   (c) उत्पादों की ओर

4. (a) अभिकारकों की ओर

   (b) उत्पादों की ओर

   (c) कोइ प्रभाव नही

5. अधिक दाब, कम तापमान, NH_3 का निष्कासन

6. अधिक दाब, कम तापमान, अधिक CO_2 ।