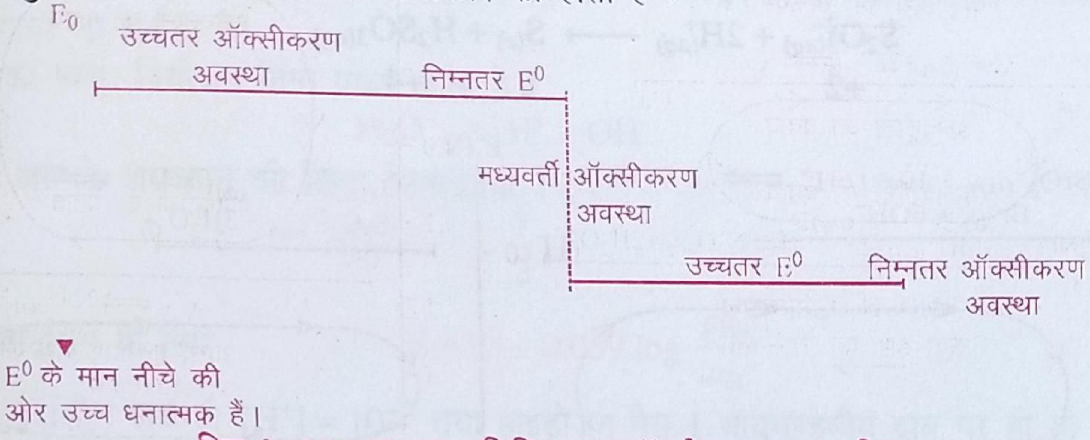
इस प्रकार की अभिक्रियाओं को **असमानुपातन** (disproportionation) अभिक्रिया कहते हैं और निम्न प्रकार से प्रदर्शित करते हैं :

मध्यवर्ती ऑक्सीकरण अवस्था ⟶ उच्चतर ऑक्सीकरण अवस्था + निम्नतर ऑक्सीकरण अवस्था

असमानुपातन का रेडॉक्स चार्ट निम्न प्रकार का होता है :



चित्र 3. असमानुपातन अभिक्रिया का ऑक्सीकरण अवस्था चित्र

समानुपातन (Comproportionation)—असमानुपातन की विपरीत क्रिया को समानुपातन कहते हैं अर्थात् यदि उच्च ऑक्सीकरण अवस्था एवं निम्न ऑक्सीकरण अवस्था मिलकर मध्यवर्ती ऑक्सीकरण अवस्था बनाते हों तो वह क्रिया समानुपातन कहलाएगी। उदाहरणार्थ, यदि Cu^{2+} आयन कॉपर धातु से क्रिया करके Cu^{+} आयन बनाएं तो वह अभिक्रिया समानुपातन की अभिक्रिया कहलाएगी।

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Cu_s \longrightarrow Cu^{+}$$

कोई अभिक्रिया समानुपातन की दिशा में सम्पन्न होगी या असमानुपातन की दिशा में सम्पन्न होगी, इसका निर्धारण दोनों अभिक्रियाओं के रेडॉक्स विभव (E^0) के मान पर निर्भर करता है। कोई भी अभिक्रिया उसी दिशा में सम्पन्न होगी जिधर उसके E^0 का मान धनात्मक हो। इसे रेडॉक्स चक्र में वामावर्त नियम की सहायता से ज्ञात किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, हम उपर्युक्त क्यूप्रस आयनों की असमानुपातन अभिक्रिया का अध्ययन करेंगे।

रेडॉक्स विभव मानों से $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0.15$ V तथा $E^0_{Cu^{+}/Cu} = +0.52$ V से स्पष्ट है कि उच्च धनात्मक रेडॉक्स विभव वाले इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकारक होगा और यह इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करेगा, अतः

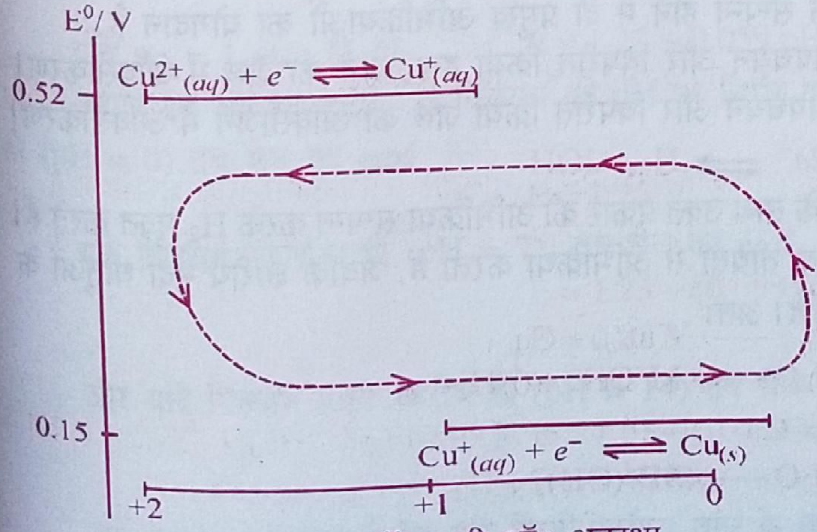
$$Cu^{+}_{(aq)} + e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$$

जबकि इसके दूसरे अर्द्धसेल में अपचायक होगा जो इलेक्ट्रॉनों का त्याग करेगा, अतः

$$Cu^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + e^-$$

और इसकी कुल अभिक्रिया होगी :

$$2Cu^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$



चित्र 4. रेडॉक्स चक्र में वामावर्त नियम द्वारा Cu^{+} आयनों के Cu^{2+} व Cu में असमानुपातन की पुष्टि

चित्र 4 में प्रदर्शित इस अभिक्रिया के रेडॉक्स चक्र से स्पष्ट है कि यहां वामावर्त नियम का पालन हो रहा है अतः असमानुपातन की यह अभिक्रिया सम्भव है जबकि समानुपातन अभिक्रिया सम्पन्न नहीं हो सकती।

असमानुपातन का एक दूसरा महत्वपूर्ण उदाहरण है—प्रबल क्षारीय माध्यम में ब्रोमीन का ब्रोमाइड (Br^-) व ब्रोमेट (BrO_3^-) में असमानुपातन जिसमें ब्रोमीन की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य से –1 तथा +5 में परिवर्तित होती है :

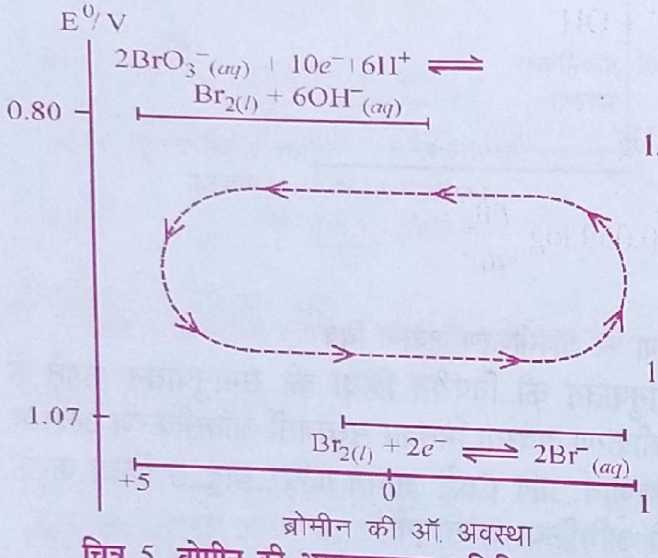
$$3Br_{2(l)} + 6OH^-_{(aq)} \longrightarrow \underset{(+5)}{BrO^-_{3(aq)}} + \underset{(-1)}{5Br^-_{(aq)}} + 3H_2O_{(l)}$$
$$\quad\quad (0)$$

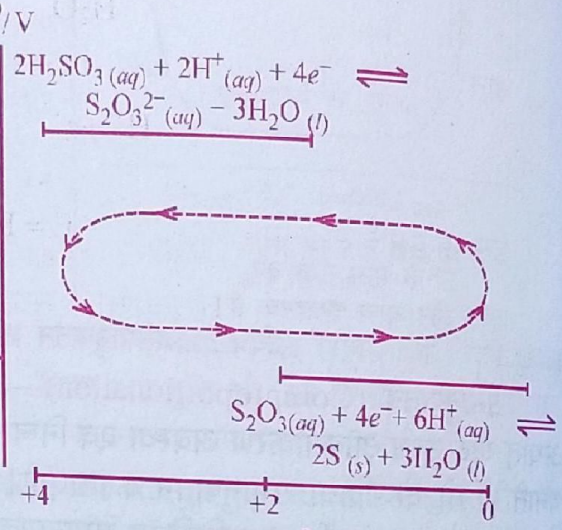
इसके भी रेडॉक्स चक्र (चित्र 5) में वामावर्त नियम का पालन हो रहा है जो इस अभिक्रिया के सम्पन्न होने की पुष्टि करता है।

और ऐसा ही तीसरा उदाहरण थायोसल्फेट आयनों के असमानुपातन का है जिसमें थायोसल्फेट आयन अम्ल से क्रिया करके सल्फर तथा सल्फ्यूरस अम्ल ($SO_2 + H_2O$) में असमानुपातन हो जाते हैं। अत:

$$\underset{+2}{S_2O_{3(aq)}^{2-}} + 2H_{(aq)}^{+} \longrightarrow \underset{0}{S_{(s)}} + \underset{+4}{H_2SO_{3(aq)}}$$

चित्र 5. **ब्रोमीन की असमानुपातन अभिक्रिया का रेडॉक्स चक्र**





चित्र 6. **थायोसल्फेट आयनों की असमानुपातन अभिक्रिया का रेडॉक्स चक्र**

इसमें रेडॉक्स चक्र (चित्र 6) में भी वामावर्त नियम का पालन हो रहा है अत: यह अभिक्रिया आसानी से सम्पन्न होगी।

जल में रेडॉक्स स्थायित्व (Redox Stability in Water)

(1) उन अणुओं या आयनों को जल में स्थायी कहा जाएगा, जो न जल को ऑक्सीकृत कर सकें और न ही अपचयन कर सकें और न ही उसका असमानुपातन सम्भव हो। जो पदार्थ जल से क्रिया करके हाइड्रोजन मुक्त करेंगे, इसका अर्थ है कि वे जल को H_2 में अपचयित करके स्वयं ऑक्सीकृत हो जाएंगे। इसी प्रकार, जो पदार्थ जल से क्रिया करके ऑक्सीजन मुक्त करेंगे, इसका मतलब वह जल को O_2 में ऑक्सीकृत करके स्वयं अपचयित हो जाएंगे और कुछ पदार्थ ऐसे होते हैं, जो जल की उपस्थिति में स्वत: ऑक्सीकृत-अपचयित हो जाते हैं अर्थात् असमानुपातित हो जाते हैं।

(2) जल में रेडॉक्स अभिक्रियाओं के सम्पन्न होने में दो प्रमुख अभिक्रियाओं का योगदान है :

(i) जल का हाइड्रोजन में अपचयन और विपरीत क्रिया हाइड्रोजन का जल में ऑक्सीकरण।

(ii) ऑक्सीजन का जल में अपचयन और विपरीत क्रिया जल का ऑक्सीजन में ऑक्सीकरण।

(3)
$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$$

क्षार धातु एवं क्षारीय मृदा धातुएं जल के साथ उक्त प्रकार की अभिक्रिया सम्पन्न करके H_2 मुक्त करते हैं।

(4) इनमें भी क्षार धातुएं तो अत्यधिक तीव्रता से अभिक्रिया करती हैं, जबकि क्षारीय मृदा धातुओं के साथ अभिक्रिया की तीव्रता थोड़ी कम होती है। अत:

$$\underset{(\text{क्षार धातु})}{M} + H_2O \longrightarrow M^+OH^- + \frac{1}{2}H_2$$

$$\underset{(\text{क्षारीय मृदा धतु})}{M} + 2H_2O \longrightarrow M^{+2}(OH)_2 + H_2$$

किसी धातु के लिए मानक अपचयन विभव का मान जितना उच्च ऋणात्मक होगा वह धातु उतनी ही तीव्रता से जल को हाइड्रोजन में अपचयित कर देगी।

(5) ऑक्सीजन का जल में अपचयन और विपरीत क्रिया जल का ऑक्सीजन में ऑक्सीकरण।

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

Co^{3+} व Ce^{4+} जैसे आयन जल को अम्लीय माध्यम में ऑक्सीकृत करके O_2 मुक्त करते हैं। अतः

$$4Co^{3+} + 2H_2O \longrightarrow 4Co^{2+} + O_2 + 4H^+$$
$$4Ce^{4+} + 2H_2O \longrightarrow 4Ce^{3+} + O_2 + 4H^+$$

इन दोनों अभिक्रियाओं के रेडॉक्स विभव से जलीय माध्यम में किसी रेडॉक्स तन्त्र के स्थायित्व का अनुमान लगाया जा सकता है।

जल का स्वतः वियोजन निम्न प्रकार होता है :

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

अतः जल के अपचयन की क्रिया निम्न होगी :

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$$

इस अर्द्धसेल के लिए $$E = E^0 - 0.059 \log \frac{p_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}}$$

यदि उदासीन जल हो $[H^+] = 10^{-7}$ तथा हाइड्रोजन गैस 1 वायुमण्डलीय दाब पर हो तो अभिक्रिया के लिए $E = -0.41$ वोल्ट होता है।

यदि विलयन क्षारीय हो अर्थात् एक मोलर क्षारीय हो तो $[H^+] = 10^{-14}$ होगा और तब इस अर्द्धसेल के लिए $E = -0.83$ वोल्ट होगा।

अतः कोई रेडॉक्स तन्त्र जिसके E^0 का मान -0.41 V से अधिक ऋणात्मक हो वह हाइड्रोजन के एक वायुमण्डलीय दाब पर जल को अपचयित कर देगा और कोई रेडॉक्स युग्म जिसके E^0 का मान $-0{\cdot}83$ से उच्च ऋणात्मक है तो वह उन्हीं परिस्थितियों में, अर्थात् हाइड्रोजन के वायुमण्डलीय दाब पर 1 मोलर क्षार विलयन को अपचयित कर देगा। लेकिन यह अपचयन अधिक महत्व का नहीं है, इसके निम्न कारण हैं :

(i) अधिकांश M^{n+}/M तन्त्रों में धात्विक हाइड्रॉक्साइड अथवा जलयोजित धात्विक ऑक्साइडों की एक परत चढ़ जाने के कारण ये तन्त्र जल को अपचयित नहीं कर पाते।

(ii) कुछ M^{n+}/M तन्त्र जो वैसे जल को अपचयित करने में दुर्बल हैं, उदाहरण Zn^{2+}/Zn, वे $[Zn(OH)_4]^{2-}$ प्रकार के स्थायी संकुल बनाने के कारण 1M क्षारीय जल को अपेक्षा से अधिक तीव्रता से अपचयित कर देते हैं।

ऑक्सीजन के अपचयन द्वारा जल के निर्माण की क्रिया निम्न है :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ (1M) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O; \quad E^0 = +1.23 \text{ V}$$

इस अर्द्धसेल के लिए $$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(p_{O_2})^{1/2} (a_{H^+})^2}$$

यदि $p_{O_2} = 1$ atm हो तो $$E = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$$

अर्थात् इस सेल का emf सेल विलयन की pH पर निर्भर करता है। अतः यदि विलयन प्रबल अम्लीय हो (pH = 0) तब सेल का emf

$$E = 1.23 \text{ V}$$

यदि विलयन उदासीन हो (pH = 7), तब सेल का emf

$$E = 1.23 - (0.059 \times 7)$$
$$\therefore \quad E = 0.82 \text{ V}$$

और यदि विलयन प्रबल क्षारीय हो (pH = 14) तब सेल का emf

$$E = 1.23 - (0.059 \times 14)$$
$$\therefore \quad E = 0.40 \text{ V}$$

अतः कहा जा सकता है कि यदि किसी रेडॉक्स तन्त्र के E^0 का मान + 1.23 V से अधिक धनात्मक हो तो वह शून्य pH पर जल का ऑक्सीकरण कर देगा। इसी प्रकार यदि रेडॉक्स तन्त्र के E^0 का मान + 0.83 V से अधिक धनात्मक है तो वह उदासीन विलयन में 7 pH पर जल को ऑक्सीकृत कर देगा और यदि रेडॉक्स तन्त्र के E^0 का मान + 0.40 V से अधिक धनात्मक है तो वह प्रबल क्षारीय माध्यम में 14 pH पर जल को ऑक्सीकृत कर देगा।