



राष्ट्रीय मुक्त विद्यालयी शिक्षा संस्थान शैक्षिक विभाग

उच्चतर माध्यमिक रसायन विज्ञान पाठ्यक्रम

औचित्य

उच्चतर माध्यमिक स्तर पर विद्यालयी शिक्षा की वर्तमान कार्यपद्धति के अनुसार रसायन विज्ञान पृथक विषय के रूप में उभरता है। यह वह स्तर है जब विषय के तथ्यपरक आधार पर सर्वाधिक जोर होना चाहिए। आपको देश के दूसरे बोर्डों के समतुल्य पाठ्यक्रम देने के लिए केन्द्रीय माध्यमिक शिक्षा बोर्ड तथा देश के अन्य राज्य के बोर्डों के पाठ्यक्रम को भी देखा गया। राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान एवं प्रशिक्षण परिषद (NCERT) परिषद तथा भारतीय विद्यालय शिक्षा बोर्ड मण्डल (COBSE) द्वारा बनाए गए राष्ट्रीय शैक्षिक पाठ्यक्रम ढाँचा को हमने आधार माना।

प्रस्तुत रसायन पाठ्यसामग्री कुछ मूलभूत प्रश्नों के आधार पर विकसित की गई है, जैसे—रसायनिक अभिक्रियाएँ क्यों होती हैं? रासायनिक अभिक्रिया के, घटक अभिकर्मकों के बीच संख्यात्मक (मात्रात्मक) संबंध क्या है? दी गई परिस्थितियों में एक रासायनिक अभिक्रिया की दर और सीमा क्या होगी? क्या हम एक रासायनिक अभिक्रिया के होने या ना होने की प्रायुक्ति कर सकते हैं? किसी रासायनिक पदार्थ की संरचना और उसके गुणधर्मों/कार्यों में क्या संबंध है? दैनिक प्रयोग के लिए और रासायनिक उद्योगों के लिए नए पदार्थ और उत्पाद पाने में एक रासायनिक अभिक्रिया कहाँ तक सार्थक होगी?

पाठ्यसामग्री को अधिक अर्थपूर्ण और उपयोगी बनाने के लिए कुछ अंतर्विषयी पक्ष भी प्रस्तुत किए गए हैं।

पाठ्यक्रम का उद्देश्य

आशा की जाती है कि विद्यार्थी:

- विभिन्न रासायनिक प्रक्रमों/अभिक्रियाओं के लिए उत्तरदायी रासायनिक मूलधारणाओं, नियमों और सिद्धांतों को समझ सकेंगे।

- उद्योगों और दैनिक जीवन में प्रयोग होनेवाले यौगिकों और तत्वों (धात्विक और अधात्विक) के उत्पादन में रसायन विज्ञान की भूमिका जान सकेंगे।
- अपने आसपास के कार्बनिक व अकार्बनिक पदार्थों की रासायनिक प्रकृति की विवेचना कर सकेंगे।
- रसायन विज्ञान के अपने ज्ञान के आधार पर भविष्य में विभिन्न व्यवसायिक, अनुप्रयोगिक पाठ्यक्रमों का चयन कर सकेंगे।

इसके अतिरिक्त, वर्तमान पाठ्यक्रम का उद्देश्य विद्यार्थी में निम्नलिखित क्षमताओं का विकास करना है:

- विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं, तथ्यों और परिघटनाओं की व्याख्या कर सकेंगे,
- रासायनिक अभिक्रियाओं और रासायनिक यौगिकों से संबंधित परिकलन कर सकेंगे,
- रासायनिक पदार्थों के उपयोग और दुरुपयोग के विषय में जानकारी प्राप्त कर सकेंगे,
- रासायनिक पदार्थों और उपकरणों को सावधानीपूर्वक प्रयोग करना व उपकरण संयोजन/सेटिंग में कुशलता प्राप्त कर सकेंगे,
- साधारण यौगिकों का संश्लेषण और विश्लेषण कर सकेंगे।

पाठ्यक्रम की विशेषता

प्रस्तुत रसायन विज्ञान पाठ्यक्रम की तुलना किसी भी राज्य शिक्षा बोर्ड या केन्द्रीय माध्यमिक शिक्षा बोर्ड, नई दिल्ली, के रसायन पाठ्यक्रम से की जा सकती है। मुक्त शिक्षा तंत्र की प्रकृति को ध्यान में रखते हुए पाठ्यक्रम को कक्षा XI और कक्षा XII के लिए विभाजित करने की आवश्यकता महसूस नहीं की गई। पाठ्यक्रम की प्रासंगिकता यह है कि रसायन विज्ञान का समग्र रूप से समझने में प्रत्येक यूनिट की अपनी भूमिका है।

उच्चतर माध्यमिक परीक्षाओं हेतु प्रत्येक विद्यार्थी को आठ मॉड्यूल और प्रयोगात्मक रसायन (प्रैक्टिकल) पढ़ने होंगे।

पाठ्यक्रम संरचना

संशोधित रसायन विज्ञान पाठ्यक्रम तीन भाग हैं, भाग 1 और 2 सैद्धान्तिक भाग हैं और भाग 3 प्रयोगशाला मैनुअल है। सैद्धान्तिक भाग 1 और 2 के आठ मॉड्यूल हैं। भाग 1 में पांच मॉड्यूल हैं जो कि रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ, परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन, द्रव्य की अवस्थाएँ, रासायनिक ऊर्जा विज्ञान और रासायनिक गतिकी है। भाग 2 में तीन मॉड्यूल जो कि तत्वों का रसायन, कार्बनिक यौगिकों का रसायन, दैनिक जीवन में रसायन विज्ञान हैं। प्रत्येक मॉड्यूल को पुनः विभिन्न पाठों में विभाजित किया गया है।

सभी आठ मॉड्यूल और प्रयोगात्मक रसायन की सूची नीचे दी गई है:

क्र. सं.	मॉड्यूल	निर्धारित अंक	अध्ययन घंटे
1.	रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ	4	13
2.	परमाण्विक संरचना और रसायनिक आबंधन	10	30
3.	द्रव्य की अवस्थाएँ	8	28
4.	रसायनिक ऊर्जा विज्ञान	6	23
5.	रसायनिक गतिकी	12	36
6.	तत्वों का रसायन	18	60
7.	कार्बनिक यौगिकों का रसायन	18	60
8.	दैनिक जीवन में रसायन विज्ञान	04	20
	कुल	80	270

पाठ्यक्रम विवरण

मॉड्यूल 1 : रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ

समय : 13 घंटे अंक : 04

यूनिट 1 : परमाणु, अणु और समीकरणमिती (आबंटित समय 13 घंटे)

- रसायन विज्ञान की संभावनाएँ एवं उपयोगिता
- पदार्थ के कणीय प्रकृति का ऐतिहासिक पहलू
- रसायनिक संयोजन के नियम
- डाल्टन के परमाणु सिद्धान्त: परमाणु, अणु एवं तत्व का ज्ञान
- मोल की संकल्पना
- मूल एस. आई. मात्रकों को जानना
- अणुओं और परमाणुओं को गिनना व तोलना
- आवोगाद्रो संख्या
- मोलर मात्राएं
- समीकरणमिती
- रसायनिक सूत्र और प्रतिशत संघटन
- मूलानुपाती और आण्विक सूत्र
- रसायनिक अभिक्रियाओं में मोल, द्रव्यमान और आयतन के बीच संबंध
- सीमांतकर्मक संकल्पना और प्रतिशत उत्पाद

मॉड्यूल 2 : परमाण्विक संरचना और रसायनिक आबंधन

समय : 30 घंटे अंक : 10

यूनिट 2 : परमाण्विक संरचना (आबंटित समय 12 घंटे)

- परमाणु के मौलिक कण (इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन, न्यूट्रॉन)
- रदरफोर्ड का न्यूक्लीय मॉडल
- विद्युतचुम्बकीय स्पैक्ट्रम
- हाइड्रोजन परमाणु का लाइन स्पैक्ट्रम: बोर मॉडल (व्युत्पत्ति नहीं)
- तरंग-कण द्वैतता : हैसनवर्ग के अनिश्चितता नियम
- तरंग मैकेनिकल मॉडल आर्बिटल (प्रायिकता पिक्चर पर जोर देते हुए)
- क्वांटम संख्याएँ
- पॉली के अपवर्जन नियम
- आफबाऊ नियम-परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन विन्यास
- आर्बिटल के प्रकार (s,p,d,f): s,p,d आर्बिटलों की आकृति
- हुण्ड का नियम
- पूर्ण भरित एवं अर्द्धभरित आर्बिटल का स्थायित्व

यूनिट 3: आवर्त सारणी और परमाण्विक गुणधर्म (आबंटित समय 6 घंटे)

- तत्व के वर्गीकरण के प्रारंभिक प्रयास
- आवर्त सारणी का दीर्घ रूप और 110 से अधिक Z वाले तत्वों की आई. यू. पी. ए. सी. नामपद्धति (लघु चर्चा)
- परमाण्विक गुणधर्मों में विविधता (आमाप, आयनन ऊर्जा, इलेक्ट्रॉन बंधुता, संयोजकता और विद्युत ऋणात्मकता)

यूनिट 4: रसायनिक आबंधन (आबंटित समय 12 घंटे)

- परमाणु क्यों संयुक्त होते हैं? (स्थितिज ऊर्जा आरेख)
- आबंधों के प्रकार और उनके अभिलक्षण (आयनिक, सहसंयोजी एवं हाइड्रोजन आबंधन)
- बार्न हेबर चक्र
- आबंध प्राचल-आबंध कोटी, आबंध लम्बाई, आबंध कोण एवं आबंध एनथैल्पी
- आबंध ध्रुवीयता, द्विध्रुव आघुर्ण, आयनिक आबंध का सहसंयोजक गुण
- अणुओं की आकृति, पी. एस. ई. पी. आर. सिद्धान्त की भूमिका (केवल 6 इलेक्ट्रॉन युग्मों तक के लिए)
- संयोजकता आबंध सिद्धान्त
- परमाण्विक आर्बिटलों का संकरण
- बहु-सहसंयोजी आबंध (σ, π) उदाहरणार्थ, C_2H_4, C_2H_2
- M.O. सिद्धान्त, समनाभिकीय अणु (H_2, O_2, F_2, C_2), आबंध के प्राचल

मॉड्यूल 3 : द्रव्य की अवस्थाएँ

समय : 28 घंटे अंक : 8

यूनिट 5 : गैसीय एवं द्रव अवस्था (आबंटित समय 10 घंटे)

- पदार्थ के तीन अवस्थाएँ
- अंतरा आण्विक अन्योन्यक्रियाएँ एवं उसके प्रकार
- गैसों का सामान्य व्यवहार: गैस नियम
- डाल्टन का आंशिक दाब का नियम
- आदर्श गैस समीकरण

- गैसों का अणुगति सिद्धान्त (व्युत्पत्ति नहीं)
- गतिज ऊर्जा और U_{rms}
- ग्राहम का विसरण नियम
- संयोजित आयतनों का गेलूजॉक का नियम
- वास्तविक गैसों-आदर्श गैस व्यवहार से विचलन,
- वैन-डर-वाल समीकरण,
- गैसों का द्रवीकरण,
- क्रान्तिक स्थिरांक।
- द्रवों के गुणधर्म
- वाष्प दाब
- पष्ठ तनाव
- विस्कासिता

यूनिट 6 : ठोस अवस्था (आबंटित समय 8 घंटे)

- ठोसों के गुणधर्म
- ठोसों का वर्गीकरण: क्रिस्टलीय एवं अक्रिस्टलीय ठोस
- क्रिस्टलीय ठोसों का वर्गीकरण
- क्रिस्टलों में संकुलन
- एकक सेल और उनके प्रकार
- सामान्य घनीय, कार्यकेन्द्रित घनीय और CCP/HCP जालको के लिए संकुलन क्षमता की गणना
- एकक सैल के घनत्व की गणना
- साधारण आयनिक यौगिकों की संरचना
- ठोस के वैद्युत और चुम्बकीय गुणधर्म
- ठोसों में अपूर्णता (फ्रैकेल, शॉटकी दोष)
- धातुओं का पट्ट सिद्धान्त, चालक, अर्द्धचालक (n- और p-प्रकार के अर्द्धचालक)

यूनिट 7 : विलयन (आबंटित समय 5 घंटे)

- विलयन, विलेय और विलायक
- विलयनों के सांद्रण-मोलरता, मोललता, मोल प्रभाव, प्रतिशत और प्रबलता
- विलयनों के प्रकार

- राउल्ट नियम
- आदर्श और अनादर्श विलयन
- विलयनों के अणुसंख्य गुणधर्म
- वांट हॉफ कारक

यूनिट 8 : कोलॉइड (आबंटित समय 5 घंटे)

- कोलॉइडी विलयन
- वास्तविक विलयन, कोलॉइडी विलयन और निलंबन
- कोलॉइडों का वर्गीकरण
- कोलॉइडी विलयनों का विरचन और गुणधर्म
- अवक्षेपण : हार्डी शुल्ज नियम
- कोलॉइडों विलयनों के अनुप्रयोग
- पायस और जैल
- नैनो पदार्थों का आधारभूत ज्ञान

मॉड्यूल 4 : रसायनिक ऊर्जा विज्ञान

समय : 23 घंटे अंक : 06

यूनिट 9 : रसायनिक ऊष्मागतिकी (आबंटित समय 13 घंटे)

- **निकाय** : वियुक्त, संवष्टत और विवष्टत निकाय
- **प्रक्रम** : चक्रीय, समतापी, रूध्दोष्म, उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय
- पदार्थ की मानक अवस्था
- ऊष्माक्षेपी और ऊष्माशोषी अभिक्रियाएँ
- ऊष्मा रसायनिक समीकरण
- आंतरिक ऊर्जा और एन्थैल्पी में परिवर्तन की संकल्पना ΔH और ΔU के बीच संबंध
- ऊष्मागतिकी का पहला नियम
- अभिक्रियाओं की मानक एन्थैल्पी
- अभिक्रिया के दौरान एन्थैल्पी परिवर्तन : संभवन एन्थैल्पी, दहन एन्थैल्पी, उदासीनीकरण एन्थैल्पी
- हेस नियम और उसके अनुप्रयोग
- आबंध एन्थैल्पी

यूनिट 10 : रसायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति

(आबंटित समय 10 घंटे)

- एन्ट्रॉपी की संकल्पना, एन्ट्रॉपी में परिवर्तन और स्वतः प्रवृत्ति
- ऊष्मागतिकी का दूसरा नियम
- मुक्त ऊर्जा की संकल्पना, G, H और S के बीच संबंध
- मुक्त ऊर्जा परिवर्तन और रसायनिक अभिक्रिया की स्वतः प्रवृत्ति
- संभवन की मानक मुक्त ऊर्जा
- मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन और रसायनिक साम्य
- ऊष्मागतिकी का तीसरा नियम और उसकी विशेषता

मॉड्यूल 5 : रसायनिक गतिकी

समय : 36 घंटे अंक : 12

यूनिट 11 : रसायनिक साम्य (आबंटित समय 8 घंटे)

- साम्य की गतिक प्रकृति; साम्य को प्रभावित करने वाले कारक
- उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएँ
- साम्य तंत्र के प्रकार; समांगी और विषमांगी तंत्र
- रासायनिक साम्य के नियम
- K_c और K_p के बीच संबंध
- ला-शातैलिए का नियम और उसके अनुप्रयोग

यूनिट 12 : आयनिक साम्य (आबंटित समय 10 घंटे)

- अम्ल-क्षार का सामान्य ज्ञान
- दुर्बल अम्लों और क्षारों के आयनन स्थिरांक
- प्रबल एवं दुर्बल विद्युत अपघट्य, दुर्बल विद्युत अपघट्य का आयनन
- pH मान
- लवण जलापघटन
- बफर विलयन, हैन्डरसन समीकरण
- विलेयता साम्य, विलेयता उत्पाद और उसके अनुप्रयोग
- सम आयन प्रभाव

यूनिट 13 : विद्युत रसायन (आबंटित समय 7 घंटे)

- अपचयन और उपचयन (इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण संकल्पना)
- आक्सीकरण संख्या, उपापचय अभिक्रियाओं को आक्सीकरण संख्या विधि द्वारा संतुलित करना
- सेलों के प्रकार : विद्युत अपघटनी और विद्युत रसायनिक
- विद्युत अपघटनी चालकता (चालकता, आपेक्षिक चालकता, मोलर चालकता, तनुकरण का प्रभाव, कोल्लेशच का नियम)
- विद्युत अपघटन के फेराडे के नियम, विद्युत अपघटन से प्राप्त उत्पाद
- मानक इलेक्ट्रोड विभव
- शुष्क सेल (मूल सेल) तथा लेड संचित बैटरीयाँ (अनुपूरक सेल)
- विद्युत रसायनिक श्रेणी और उसके अनुप्रयोग
- इलेक्ट्रोड विभव पर सांद्रण का प्रभाव (नेन्स्ट समीकरण)
- इ.एम.एफ. और मुक्त ऊर्जा में संबंध
- बैटरी एवं फ्यूल सेल
- संक्षारण

यूनिट 14 : रसायनिक समीकरण की दरें (आबंटित समय 6 घंटे)

- अभिक्रिया की दर : औसत और तत्कालिक
- अभिक्रिया दरों के व्यंजक
- अभिक्रिया दर को प्रभावित करने वाले कारक
- अभिक्रिया दर नियम
- अभिक्रिया की कोटि और अणुसंख्यता
- शून्य कोटि अभिक्रियाएं एवं इसकी अवकलन समीकरण
- प्रथम कोटि की अभिक्रिया
- अर्ध आयु
- अभिक्रिया दर पर ताप का प्रभाव
- अभिक्रिया दर संघटन (टकराव) का सिद्धांत

यूनिट 15 : अधिशोषण और उत्प्रेरण (आबंटित समय 5 घंटे)

- अधिशोषण, भौतिक और रसायनिक
- अधिशोषण समतापी वक्र (फ्रायंडलिक और लंगम्यूर)
- उत्प्रेरण-समांगी और विषमांगी
- सक्रियण ऊर्जा

मॉड्यूल 6 : तत्वों का रसायन

समय : 60 घंटे अंक : 18

यूनिट 16 : धातुओं की उपस्थिति और निष्कर्षण (आबंटित समय 6 घंटे)

- धातुओं की उपस्थिति
- कुछ साम्य तत्वों जैसे : Na, Al, Sn, Pb, Ti, Fe, Cu, Ag और Zn के प्रमुख अयस्क
- भारत की खनिज सम्पदा
- अयस्कों से धातुओं को पृथक करने के लिए प्रयुक्त विधियाँ (अयस्क का सांद्रण, अपचयन और परिष्करण) Al, Fe, Cu, Ag और Zn का उसके अयस्क से निष्कर्षण

यूनिट 17 : हाइड्रोजन और s-ब्लॉक के तत्व (आबंटित समय 10 घंटे)

- हाइड्रोजन की प्राप्ति एवं उसका इतिहास
- आवर्त सारणी में हाइड्रोजन का विशिष्ट स्थान
- हाइड्रोजन के समस्थानिक
- हाइड्राइड
- गुणधर्म, अभिक्रियाएँ और उपयोग
- जल की संरचना और जल अणुओं का पुंजन, भारी पानी
- हाइड्रोजन परॉक्साइड
- s-ब्लॉक के तत्व
- क्षार और क्षारीय मृदा धातुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
- क्षार और क्षार मृदा धातुएं: प्राप्ति, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, परमाण्विक और भौतिक गुणधर्मों में क्रमिक परिवर्तन सक्रियता और इलेक्ट्रोड विभव
- क्षार धातुओं की प्राप्ति एवं उपयोग
- Li और Mg में विकर्ण संबंध

- आक्सीजन, हाइड्रोजन, हैलोजन और जल से अभिक्रिया
- आक्सी-लवणों की विलयेता और तापीय स्थायित्व
- NaOH, Na₂CO₃, CaO, और CaCC₃ के निर्माण के प्रक्रम
- Mg²⁺ और Ca²⁺ के जैविक महत्त्व
- कार्बोनेटों और सल्फेटों की विलयेता और ऊष्मीय स्थिरता

यूनिट 18 : p-ब्लॉक तत्वों के सामान्य अभिलक्षण (आबंटित समय 6 घंटे)

- p-ब्लॉक के तत्वों का सामान्य परिचय
- प्रकृति में प्राप्ति और इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (भौतिक और रसायनिक गुणधर्म)
- निष्क्रिय युग्म प्रभाव
- पहले तत्व का विशेष स्वभाव

यूनिट 19 : p-ब्लॉक के तत्व और उनके यौगिक-I (आबंटित समय 10 घंटे)

- p-ब्लॉक के तत्वों का सामान्य परिचय
- बोरॉन परिवार : बोरेक्स, बोरिक अम्ल, बोरॉन हाइड्राइड, और हैलाइड
- कार्बन परिवार : अपरूप (ग्रेफाइट, हीरा, फ्लुओरीन का प्रारंभिक परिचय)
- आक्साइड, कार्बाइड, हैलाइड
- नाइट्रोजन परिवार : अमोनिया, नाइट्रिक अम्ल, उर्वरक (N,P) और नाइट्रोजन का औद्योगिक व जैविक स्थाईकरण
- नाइट्रोजनी एवं फास्फेटीय उर्वरक

यूनिट 20 : p-ब्लॉक तत्व और उनके यौगिक-II (आबंटित समय 8 घंटे)

- आक्सीजन परिवार : आक्साइड, अम्लीय, क्षारीय और उभयधर्मी, ओजोन (आक्सीकारक गुणधर्म)
- हैलाजन-हाइड्राइड, आक्साइड और क्लोरीन के आक्सी अम्ल

- ब्लीचिंग पाउडर : विरचन और गुणधर्म, अंतराहैलोजन यौगिक
- अंतराहैलोजन यौगिक
- उत्कृष्ट गैसों : षीनों के यौगिक : षीनों फ्लोराइड, आक्साइड (विरचन और गुणधर्म)

यूनिट 21 : d-ब्लॉक और f-ब्लॉक तत्व (आबंटित समय 12 घंटे)

- इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
- प्रथम आवर्तक संक्रमण तत्वों के रसायन में क्रमिक परिवर्तन
- गुणधर्म : धात्विक अभिलक्षण, आक्सीकरण अवस्था, आयनिक आमाप, उत्प्रेरक गुणधर्म, आयनों के रंग, संकुल निर्माण, चुम्बकीय गुणधर्म, अंतराकाशी यौगिक, मिश्रातु विरचन
- कुछ महत्वपूर्ण यौगिकों KMnO₄, K₂Cr₂O₇ का विरचन, गुणधर्म और अनुप्रयोग
- f-ब्लॉक तत्व : विन्यास, गुणधर्म और लैन्थानाइड संकुचन
- लैथेनोइडों और ऐक्टिनोइडों की आक्सीकरण अवस्था
- लैथेनोइड और ऐक्टिनोइडों के बीच में तुलना

यूनिट 22 : उपसहसंयोजी यौगिक (आबंटित समय 8 घंटे)

- वर्नर सिद्धान्त
- नामपद्धति
- आबंधन-वी.बी. सिद्धान्त
- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों में रंग और चुम्बकीय व्यवहार का वर्णन
- उपसहसंयोजक यौगिकों में समायवता
- अनुप्रयोग (गुणात्मक विश्लेषण, धातुओं का निष्कर्षण और जैविक तंत्र)

मॉड्यूल 7 : कार्बनिक यौगिकों का रसायन

समय : 60 घंटे अंक : 18

यूनिट 23 : सामान्य सिद्धान्त और नामपद्धति (आबंटित समय 10 घंटे)

- आई. यू. पी. ए. सी. नामपद्धति के नियम
- आबंध विखंडन के प्रकार
- अभिक्रियाओं के प्रकार : प्रतिस्थापन, संकलन, (इलेक्ट्रॉन स्नेही और नाभिक स्नेही), विलोपन, अपचयन/उपचयन
- संहसंयोजी आबंध में इलेक्ट्रॉन पुनर्विन्यास: प्रेरणिक प्रभाव, इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव
- अनुनाद और अतिसंयुग्म, त्रिविम प्रभाव
- समावयवता : संरचनात्मक व त्रिविम समावयवता
- किसी केन्द्र का निरपेक्ष विन्यास R-S तथा D-L का निर्धारण
- कार्बनिक यौगिकों में C, H, N, X, S, O एवं P का गुणात्मक एवं मात्रात्मक विश्लेषण

यूनिट 24 : हाइड्रोकार्बन (आबंटित समय 10 घंटे)

- हाइड्रोकार्बनों की परिभाषा और प्रकार (एल्केन, एल्कीन, एल्काइन, ऐरीन)
- आई. यू. पी. ए. सी. नामपद्धति
- हाइड्रोकार्बनों का विरचन और गुणधर्म
- हाइड्रोकार्बनों के भौतिक गुणधर्म
- हाइड्रोकार्बनों के रासायनिक गुणधर्म (संकलन, प्रतिस्थापन, विलोपन, ऑक्सीकरण)
- ऐथन के कॉन्फॉर्मेशनों को आरेखित एवं और उनके आपेक्षिक स्थायित्व की तुलना
- हकल नियम और उसका उपयोग बता सकेंगे;
- कैसरजनता और अविषालुता
- हाइड्रोकार्बनों के विभिन्न उपयोग

यूनिट 25 : हैलोजनयुक्त कार्बनों के यौगिक (हैलोएल्केन, हैलोऐरीन) (आबंटित समय 8 घंटे)

- हैलोजन यौगिकों की आई. यू. पी. ए. सी. नामपद्धति
- हैलाएल्केनों और हैलोऐरीनों का विरचन

• भौतिक और रासायनिक गुणधर्म और उपयोग

यूनिट 26 : ऐल्कोहॉल, फीनोल और ईथर (आबंटित समय 8 घंटे)

- वर्गीकरण
- आई. यू. पी. ए. सी. नामपद्धति
- विरचन की विधियां
- भौतिक और रासायनिक गुणधर्म

यूनिट 27 : ऐल्डिहाइड, कीटोन और कार्बोक्सिलिक अम्ल (आबंटित समय 9 घंटे)

- कार्बोक्सिलिक अम्ल और अम्ल व्युत्पन्न
- आई. यू. पी. ए. सी. नामपद्धति
- विरचन और गुणधर्म
- अम्लीय व्युत्पन्नो का अन्तररूपान्तरण

यूनिट 28. नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिक (आबंटित समय 8 घंटे)

- नाइट्रो यौगिक, ऐमीन
- ऐमीनों का वर्गीकरण
- आई. यू. पी. ए. सी. नामपद्धति
- विरचन और गुणधर्म

यूनिट 29. जैवाणु (आबंटित समय 8 घंटे)

- DNA और RNA के बीच अन्तर
- जैविक तंत्रों में जैवाणु
- प्रोटीनों, वसा और कार्बोहाइड्रेटों की संरचना
- विटामिन एवं एंजाइम
- हार्मोस (वर्गीकरण और कार्य)

मॉड्यूल 8 : दैनिक जीवन में रासायन विज्ञान

समय : 20 घंटे अंक : 4

यूनिट 30 : औषधि और भेषज (आबंटित समय 4 घंटे)

- औषधि और भेषज में अन्तर
- वर्गीकरण
- पीड़ाहारी, ज्वरनाशी, पूतिरोधी, रोगाणुनाशक, प्रतिअम्ल,

प्रतिमलेरिया, निश्चेतक, प्रतिजीवाणुक (सल्फा भेषज और प्रतिजैविक), प्रतिनिषेचक भेषज

- प्रति ऑक्सीकारक, खाद्य में रसायन-खाद्य परिरक्षक एवं कृत्रिम मधुरक
- स्व-औषधिकरण से नुकसान
- दैनिक जीवन में, खाद्य परिरक्षक, कृत्रिम मधुरक एवं प्रति ऑक्सिकारक के महत्व को बता सकेंगे।

यूनिट 31 : साबुन, अपमार्जक और बहुलक (आबंटित समय 10 घंटे)

- साबुन और अपमार्जक
- साबुन और अपमार्जकों की सफाई प्रक्रिया
- बहुलक का वर्गीकरण
- एकलक, बहुलक, समबहुलक, सहबहुलक और बहुलकन या बहुलीकरण
- बहुलकों का उनके स्रोत, आण्विक बल और बनाने की विधियों के आधार पर वर्गीकरण
- पॉलीथीन, पॉलीस्टाइरीन, ब्यूना-S, पी.एम.एम.ए., पी.वी.सी., टेफ्लॉन, पॉलीएस्टर, नायलॉन-66 और नायलॉन-6
- जैवनिम्नीकृत बहुलक
- कुछ जैव-बहुलकों के उदाहरण

यूनिट 32 : पर्यावरण रसायन (आबंटित समय

6 घंटे)

- पर्यावरण के बारे में सामान्य विचार
- प्रदूषक
- वायु प्रदूषण,
- वायु प्रदूषक
- ग्रीन हाउस प्रभाव
- ग्लोबल वार्मिंग
- ओजोन परत का अवक्षय
- वायु प्रदूषण का नियंत्रण
- अम्ल वर्षा
- जल प्रदूषण
- जल संसाधन
- जैविक आक्सीजन मांग (बीओडी)
- जल प्रदूषक
- जल प्रदूषण का नियंत्रण
- मृदा प्रदूषण
- हरित रसायन
- हरित रसायन के उपलब्धियां
- पर्यावरण प्रदूषण को नियन्त्रित करने वाले योजनाएं

प्रयोगिक रसायन पाठ्यक्रम

वर्तमान प्रयोगिक पाठ्यक्रम का उद्देश्य इस प्रकार है:

1. प्रयोगशाला संबंधी कौशल और तकनीकों को विकसित कर उन्हें अपनाना।
2. मूल रासायनिक संकल्पनाओं को समझना
3. रासायनिक यौगिकों और मिश्रणों को विश्लेषित और संश्लेषित करने की योग्यता प्राप्त करना।

इन उद्देश्यों की प्राप्ति के लिए प्रस्तुत प्रयोगिक पाठ्यक्रम में तीन भिन्न प्रकार के प्रयोग दिए जाते हैं।

1. प्रयोगशाला संबंधी कौशल और तकनीकों को विकसित करने वाले प्रयोग।
2. संकल्पना पर आधारित प्रयोग।
3. परम्परागत प्रयोग (रासायनिक पदार्थों के विश्लेषण और संश्लेषण के लिए)।

- A. परिचय
- B. सुरक्षा के सामान्य उपाय
- C. प्रयोगों की सूची

1. मूल प्रयोगशाला तकनीक

- (i) रसायन-प्रयोगशाला और उसमें प्रयुक्त मूल तकनीकों से परिचय (काँच की नलिकाओं को काटना, मोड़ना और छिद्र करना, निस्पंदन, आसवन, क्रिस्टन, विस्वन, अंशाकन, कांच उपकरणों की सफाई और बर्नर का उपयोग, आदि)।
- (ii) आयतन, लंबाई, द्रव्यमान और घनत्व की माप और उनमें होनेवाली सामान्य त्रुटियाँ।

2. रासायनिक पदार्थों का अभिलक्षण

100°C (373 K) से कम गलनांक वाले किसी ठोस पदार्थ का काँच कोशिका विधि द्वारा गलनांक निर्धारित करना (पैराफिन तेल का बाथ के रूप में उपयोग किया जा सकता है)।

3. तनु विलयन का विरचन

- (i) सल्फ्यूरिक अम्ल, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल और नाइट्रिक अम्ल के तनु विलयन बनाना (तनुकरण पूर्णतया शिक्षक की देखरेख में किया जाना चाहिए)

4. pH परिवर्तन से संबंधित प्रयोग

क) सार्वत्रिक सूचक विलयन अथवा pH पत्रों की सहायता से निम्नलिखित पदार्थों का pH निर्धारित करना।

- (i) लवण विलयन
- (ii) विभिन्न तुनकरण के अम्ल और क्षार
- (iii) वनस्पति और फलों का रस

ख) उपर्युक्त विधि से दुर्बल अम्लों और दुर्बल क्षारकों के लिए समआयन प्रभाव द्वारा pH परिवर्तन का अध्ययन करना (विशेषतः CH_3COONa और NH_4OH और NH_4Cl लिया जाए)।

5. पृष्ठ रसायन

कोई एक द्रव स्नेही और एक द्रवरागी का बनाना

- (i) द्रवस्नेही सॉल-स्टार्च
- (ii) द्रवरागी सॉल-एल्यूमिनियम हाइड्रोक्साइड और फैरिक हाइड्रोक्साइड

6. वैद्युत रसायन

कक्षीय ताप पर वैद्युत अपघटित्य (CuSO_4 या ZnSO_4) की सांद्रता में परिवर्तन करने पर सेल $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ में सेल विभव में परिवर्तन का अध्ययन करना।

7. उष्मा रसायन

निम्नलिखित प्रयोगों में से कोई एक

- (i) पोटेशियम नाइट्रेट या कॉपर सल्फेट की विलेय एथैल्पी का पता करना।
- (ii) प्रवल अम्ल (HCl) और प्रवल क्षार (NaOH) की उदासीन सथैल्पी का पता करना

8. रसायनिक साम्यावस्था

फेरिक आयनों और थायोसायनेट आयनों की सान्द्रता बढ़ाकर/घटाकर उनके बीच साम्य-विस्थापन का अध्ययन करना।

9. रासायनिक बल गतिकी

सोडियम थायो सल्फेट और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के बीच होनेवाली अभिक्रिया की दर पर:

- (क) सान्द्रता के प्रभाव
- (ख) ताप के प्रभाव का अध्ययन करना।

10. अकार्बनिक यौगिकों का विरचन

- (i) पोटेश एलम और फ़ैरस अमोनियम सल्फेट के द्विलवणों का विरचन
- (ii) पोटेशियम फ़ैरस आक्जलेट का विरचन

11. कार्बनिक यौगिकों का विरचन

निम्नलिखित यौगिकों में से किसी एक का विरचन करना

- (i) ऐसीटानिलाइड
- (ii) आइडोफॉर्म

12. वर्णलेखन (क्रोमेटोग्राफी)

कागज वर्ण लेखिकी द्वारा रंगीन पदार्थों को पृथक करना और उनके R_f मानों की तुलना करना:

- (क) लाल और नीली अथवा काली स्याही
- (ख) फूल अथवा घास का रस

13. तत्वों का पता लगाना

कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन, गंधक और हैलोजनों (हैलोजनों को संयुक्त रूप से दें) की पहचान करना (किसी कार्बनिक यौगिक में उपर्युक्त दो से अधिक तत्व विद्यमान न हों)।

14. कार्बोहाइड्रेटों, वसाओं और प्रोटीनों के गुणात्मक परीक्षण एवं पहचानना

शुद्ध रूप में कार्बोहाइड्रेटों, वसाओं और प्रोटीनों की साधारण अभिक्रियाओं का अध्ययन करना तथा खाद्य पदार्थों में उनकी पहचान करना।

15. अनुमापन

(क) तोलकर ज्ञात मोलरता के ऑक्सेलिक अम्ल और फेरस अमोनियम सल्फेट के विलयनों को तैयार करना।

रासायनिक तुलना के उपयोग को निर्देशित करना।

- (ख) अम्ल-क्षारक अनुमापन (केवल एकल अनुमापन)
 - (i) दिये गए मानक $M/10$ आक्जेलिक अम्ल की सहायता से सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन का मालरता ज्ञात करना (दोनों विलयन उपलब्ध कराए जाएंगे)
- (ग) रेडॉक्स अनुमापन (केवल एकल अनुमापन) का अध्ययन करना
 - (i) दिये गये पोटेशियम परमैंगनेट विलयन का $M/50$ मोहर लवण की सहायता से मोलरता एवं शक्ति ज्ञात करना।
 - (ii) दिये गये पोटेशियम परमैंगनेट विलयन का $M/10$ ऑक्जेलिक अम्ल विलयन की सहायता से मोलरता एवं शक्ति ज्ञात करना।

16. गुणात्मक विश्लेषण

किसी लवण का तात्विक गुणात्मक विश्लेषण करना जिसमें निम्नलिखित समूहों में से एक धनायन और एक ऋणायन की पहचान की जाती है (हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में अविलेय लवण वर्जित हैं):

धनायन :

Pb^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+

ऋणायन :

CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, CH_3COO^-

17. कार्बनिक यौगिकों में अभिलक्षक समूहों की पहचान करना।

दिये गये अज्ञात कार्बनिक यौगिकों में अभिलक्षक समूहों की पहचान करना।

- (i) असंतृप्तता परीक्षण
- (ii) कार्बोक्सिली, फीनोली, एल्डिहाइड और कीटीनों समूहों का परीक्षण।

प्रायोगिक परीक्षा

प्रायोगिक परीक्षा 20 अंकों और 3 घंटे की अवधि की होगी।

अंकों का बंटन इस प्रकार होगा:

क्र. सं.	विवरण	अंक
1.	लवण विश्लेषण एक धनायन + एक ऋणायन	4
2.	आयतनात्मक विश्लेषण: (i) आलेख जिसमें विद्यार्थी को संक्षिप्त विधि, सूचक, समीकरण, अंत्य बिंदु लिखने को कहा जा सकता है।	6
	(ii) प्रयोग के लिए उपकरण स्थापन	2
	(iii) परिणाम	2
3.	(i) कार्बनिक यौगिकों में तत्वों की पहचान करना	2
	(ii) अभिलक्षक समूह की पहचान करना	2
	अथवा	
	क्रमांक 2 से 10, 12 और 13 में दिए गए प्रयोगों में से एक प्रयोग के लिए स्थापना करना	4
4.	मौखिक	3
5.	रिकार्ड पुस्तिका	3
	कुल	20

अध्ययन योजना

रसायन विज्ञान में संशोधित पाठ्यक्रम शिक्षा के अवसरों के पैकेज के साथ आपको प्रदान करता है:

- मुद्रित स्वयं अधिगम सामग्री (SLM), तीन भागों में, भाग-1, भाग -2 और एक प्रयोगशाला पुस्तिका।
- पूरक सामग्री ऑडियो और वीडियो कार्यक्रम के रूप में।
- एनआईओएस की वेबसाइट (www.nios.ac.in) के साथ ही यूट्यूब पर उपलब्ध रसायन विज्ञान में वीडियो ट्यूटोरियल।
- 30 व्यक्तिगत संपर्क कार्यक्रम (पीसीपी) और 06 व्यक्तिगत संपर्क कार्यक्रम प्रैक्टिकल के लिए। प्रैक्टिकल के लिए (पीसीपी) अपने अध्ययन केंद्र से संपर्क करें या www.nios.ac.in पर हमारे एनआईओएस की वेबसाइट पर जाएँ।

- व्यक्तिगत संपर्क कार्यक्रम (पीसीपी) अपने अध्ययन केंद्र में, व्यक्तिगत संपर्क ऑडियो स्ट्रीमिंग के माध्यम से कार्यक्रम जो मुक्ता विद्या वाणी पर वेबकास्ट हैं एनआईओएस की वेबसाइट (www.nios.ac.in) के माध्यम से।

मूल्यांकन योजना

शिक्षार्थी का सतत और व्यापक मूल्यांकन (सीसीई) के माध्यम से मूल्यांकन किया जाएगा जो अध्यापक चिन्हित असाइनमेंट (टीएमए) और सार्वजनिक परीक्षा के रूप में है। नीचे दिए गए तालिका से विवरण पता चलता है:

मूल्यांकन का तरीका	पाठ्यक्रम/सामग्री	अवधि	वेटेज
अध्यापक चिन्हित असाइनमेंट (टीएमए)	टीएमए के लिए सभी सामग्री	स्वयं	20%
सार्वजनिक परीक्षा	सभी सामग्री सार्वजनिक परीक्षा के लिए	3 घंटे	80%
	प्रायोगिक परीक्षा	3 घंटे	



1

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

रसायन शास्त्र पदार्थ और उनमें होने वाले परिवर्तनों का अध्ययन है। रसायनशास्त्र प्रायः केंद्रिय विज्ञान कहलाती है क्योंकि रसायन शास्त्र का मूल ज्ञान जीवविज्ञान, भौतिक शास्त्र, भूगर्भ विज्ञान, पारस्थितिकी विज्ञान और बहुत अन्य विषयों के अध्ययन के लिए आवश्यक होता है।

यद्यपि रसायनशास्त्र पुरातन विज्ञान है इसकी आधुनिक आधारशिला उन्नीसवीं सदी में डाली गई थी। जैव वैज्ञानिक और तकनीकी वैज्ञानिकों ने पदार्थों के छोटे घटकों में विखंडन का विचार दिया और उनके बहुत से भौतिक और रसायनिक गुणधर्मों का वर्णन किया।

रसायनशास्त्र का विज्ञान और तकनीक के बहुत से क्षेत्रों में बहुत महत्व है। उदाहरण के लिए स्वास्थ्य, औषधि, ऊर्जा और पर्यावरण, खाद्य, कृषि इत्यादि।

जैसा कि आप जानते हैं कि अणु और परमाणु बहुत छोटे होते हैं, हम उन्हें आँखों से नहीं देख सकते, न ही सूक्ष्मदर्शी की सहायता से। अतः यह आवश्यक है कि द्रव्य के जिस नमूने को हम देख सकें और उपयोग में ला सकें उसमें परमाणुओं/अणुओं की बहुत बड़ी संख्या मौजूद हो। रासायनिक अभिक्रियाओं में परमाणु/अणु एक दूसरे से एक निश्चित संख्या अनुपात में संयुक्त होते हैं। अतः यह उचित होगा कि दिए गए द्रव्य के नमूने में अणुओं/परमाणुओं की कुल संख्या ज्ञात हो। हम दैनिक जीवन में अनेक गणना मात्रक प्रयोग करते हैं। उदाहरण के लिए हम केलों या अंडों की संख्या 'दर्जन' में बतलाते हैं। रसायन विज्ञान में हम जिस गणना मात्रक का प्रयोग करते हैं उसे 'मोल' कहते हैं, यह बहुत बड़ा होता है।

यह **मोल संकल्पना** की सहायता से संभव है जिसमें तोलकर अपेक्षित अणुओं/परमाणुओं की संख्या ली जा सकती है। प्रयोगशाला में रासायनिक यौगिकों का अध्ययन करने के लिए उन पदार्थों की मात्राओं की जानकारी आवश्यक है जिनमें परस्पर क्रिया होनी है। समीकरणमिति (स्टाइकियोमेट्री stoichiometry) जिसे ग्रीक शब्द stoichion = तत्व और metron = नापना से लिया गया) वह शब्द है जिसका प्रयोग रासायनिक अभिक्रियाओं और यौगिकों के मात्रात्मक अध्ययन के लिए किया जाता है। इस पाठ में आप पढ़ेंगे कि रासायनिक सूत्रों का निर्धारण कैसे किया जाता है और रासायनिक समीकरण की सहायता से अभिकारकों की उन मात्राओं की प्रागुक्ति कैसे की जाती है जिन्हें पूर्ण अभिक्रिया के लिए परस्पर मिलाया जाना चाहिए। दूसरे शब्दों में किसी अभिक्रिया

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

के लिए अभिकारकों की उतनी मात्रा ले सकते हैं कि कोई भी अभिकारक आवश्यकता से अधिक मात्रा में नहीं हो। रसायन में इस पहलू का बड़ा महत्व है और उद्योगों में तो इसका विस्तृत उपयोग होता है।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप :

- रसायन शास्त्र के महत्व एवं कार्यक्षेत्र को बता सकेंगे;
- पदार्थ के कणिय प्रकृति का वर्णन कर सकेंगे;
- रासायनिक संयोजन के नियम को बता सकेंगे;
- द्रव्य के परमाणु सिद्धांत को बता सकेंगे;
- तत्व, परमाणु और अणु को परिभाषित कर सकेंगे;
- SI मात्रकों की आवश्यकता को बता सकेंगे;
- मौलिक SI मात्रक को बता सकेंगे;
- द्रव्यमान और कणों की संख्या के बीच संबंध की व्याख्या कर सकेंगे;
- आवोगाद्रो स्थिरांक की परिभाषा और उसकी महत्ता बता सकेंगे;
- विभिन्न तत्वों और यौगिकों के मोलर द्रव्यमान का परिकलन कर सकेंगे;
- STP पर गैसों के मोलर आयतन की व्याख्या कर सकेंगे;
- मूलानुपाती और आण्विक सूत्रों की परिभाषा दे सकेंगे;
- मूलानुपाती और आण्विक सूत्रों में अंतर बता सकेंगे;
- किसी यौगिक में तत्व के द्रव्यमान प्रतिशत का परिकलन कर सकेंगे, और प्रतिशत संघटन से उसका मूलानुपाती सूत्र ज्ञात कर सकेंगे;
- मोल, द्रव्यमान और आयतन के बीच संबंधों की व्याख्या कर सकेंगे;
- संतुलित समीकरण और मोल संकल्पना की मदद से किसी रासायनिक अभिक्रिया में उपयुक्त और निर्मित पदार्थों की मात्रा का परिकलन कर सकेंगे; और
- सीमांतकर्मक का निर्मित उत्पाद की मात्रा को सीमित कर देने कि मूलिका का वर्णन कर सकेंगे।

1.1 रसायन शास्त्र के महत्व और कार्यक्षेत्र

रसायन विज्ञान हमारे जीवन के सभी आयामों में महत्वपूर्ण योगदान देता है। आइए कुछ ऐसे ही क्षेत्र में रसायन विज्ञान के योगदान को समझें।

1.1.1 स्वास्थ्य और औषधि

इस सदी के तीन मुख्य विकासों ने हमें बिमारी को रोकने और उपचार के लिए प्रेरित किया है। जन स्वास्थ्य साधन लोगो को संक्रामक बिमारियों से बचाने के लिए, सफाई तंत्रों का निर्माण



करना। एनसथैशिया के साथ सल्यशास्त्र तथा चिकित्सकों को समीवित घातक अवस्था में उपचार के लिए प्रेरित करने में बढ़ा जीन चिकित्सा औषधि में चौथी क्रांति है। (जीन वंशानुगत की एक मूल इकाई है) बहुत सारी स्थितियाँ जैसे कि सिस्टेटिक फाइब्रोसिस और हीमोफिलीया नवजातों में एकल जीन को हानि पहुँचाते हैं। बहुत अन्य बिमारियों जैसे कि कैंसर, हृदय बीमारी, एड्स और संधिशोध के परिणाम स्वरूप एक या अधिक जीनों, जो कि शरीर की रक्षा में शामिल होती हैं को दुर्बल कर देते हैं। जीन चिकित्सा में इस प्रकार की अव्यवस्था के इलाज व आराम के लिए बीमार कोशिकाओं में चयनित स्वस्थ जीन को पहुँचाया जाता है। इस प्रकार की प्रणाली के लिये चिकित्सक को सम्मिलित सभी आणविक घटकों के रसायनिक गुणधर्मों एवं रासायनिक अभिक्रिया के क्रियाविधि का गहन ज्ञान होना चाहिए।

फार्माक्यूटिकल (औषध) उद्योगों में रसायन शास्त्री शक्तिशाली भेषजों की खोज कर रहे हैं जिनका कैंसर, एड्स और अन्य बिमारियाँ के उपचार में अन्य प्रभाव कम या कोई न हो और औषधियाँ सफलतापूर्वक अंगों के प्रतिरोपण की संख्या में वृद्धि कर सकें।

1.1.2 ऊर्जा और पर्यावरण

ऊर्जा बहुत से रासायनिक प्रक्रमों का सह-उत्पाद होती है और जैसे जैसे ऊर्जा के खर्च करने की मांग बढ़ रही है तकनीकी रूप से अमेरिका जैसे विकसित देशों और विकासशील देश जैसे कि भारत, में रसायनशास्त्री ऊर्जा के नये स्रोतों का पता लगाने में क्रियाशील है। वर्तमान में ऊर्जा के मुख्य स्रोत जीवाश्म ईंधन (कोल, पेट्रोलियम और प्राकृतिक गैस) हैं। आज के खर्च के कारण इन ईंधनों को भण्डारण हमारे लिए 50-100 सालों तक रहेगा इसलिए वैकल्पिक संसाधनों का पता लगाना हमारे लिए आवश्यक है।

सौर ऊर्जा भविष्य के लिए ऊर्जा का एक अहम् स्रोत है। प्रत्येक वर्ष पृथ्वी पृष्ठ, सूर्य प्रकाश से लगभग 10 गुणा ऊर्जा प्राप्त होती है। लेकिन बहुत सी यह ऊर्जा नष्ट हो जाती है क्योंकि यह आकाश में वापिस परावर्तित हो जाती है। विगत तीस सालों की हुई खोज से ज्ञात हुआ है कि सौर ऊर्जा को प्रभावित रूप से नियंत्रण करने की दो विधियाँ हैं। एक प्रकाशीकीय बोल्टिक सेल का उपयोग करके सूर्य प्रकाश को सीधे विद्युत में परिवर्तित करना। और दूसरा सूर्य प्रकाश का उपभोग करके पानी से हाइड्रोजन प्राप्त करना। हाइड्रोजन को ईंधन सेल में प्रयोग करके विद्युत उत्पन्न की जाती है। 2050 तक यह कल्पना की जाती है कि हमारी आवश्यकताओं के 50 प्रतिशत से अधिक सौर ऊर्जा की आपूर्ति होगी। ऊर्जा का एक अन्य अहम स्रोत नाभिकीय विखंडन है, लेकिन विखंडन प्रक्रमों से उत्पन्न रेडियोधर्मी अपशिष्टों से पर्यावरण के प्रदूषण के कारण अमेरिका में नाभिकीय उद्योग का भविष्य अनिश्चित है। रसायनशास्त्री नाभिकीय अपशिष्ट को निपटाने के लिए उचित विधियों की खोज में सहायता कर सकते हैं। संलयन सूर्य और अन्य तारों में होने वाला प्रक्रम है जिसमें हानिकारक बिना अपशिष्ट पदार्थों के उत्पन्न हुये अत्यधिक ऊर्जा प्राप्त होती है। अगले 50 वर्षों में ऊर्जा के महत्वपूर्ण स्रोतों में नाभिकीय संलयन भी होगा।

ऊर्जा उत्पादन तथा ऊर्जा उपभोगिता हमारी पर्यावरणीय गुणवत्ता से पूर्णतः जुड़ी हुई है। जीवाश्मीय ईंधन के जलाने से मुख्य हानि यह है कि ये कार्बन-डाइऑक्साइड छोड़ते हैं जो कि

मॉड्यूल - 1

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

एक ग्रीन हाउस गैस है। (जो कि पृथ्वी के वायुमंडल को गर्म करने को प्रोत्साहित करती है), इसके साथ-साथ सल्फर डाइऑक्साइड तथा नाइट्रोजन ऑक्साइड भी छोड़ते हैं जिसके फलस्वरूप अम्लीय वर्षा तथा धुंध बनती है। ऊर्जा-दक्षीय स्वचालित वाहनों तथा अधिक प्रभावी उत्प्रेरी परिवर्तकों के उपयोग द्वारा, हम हानिकारक स्वउत्सर्जनों के अत्यधिक मात्रा को कम कर सकते हैं तथा अधिक यातायात वाले क्षेत्रों में वायु की गुणवत्ता को सुधार सकते हैं। इनके साथ, विद्युतीय कार, जो कि अधिक देर तक चलने वाली बैटरियों से संचालित हों, अगली सदी में अधिक प्रचलित होनी चाहिए जिनके उपयोग से प्रदूषण को कम से कम किया जा सकेगा।

1.1.3 द्रव्यात्मक और प्रौद्योगिकी

रासायनिक खोज और इक्कीसवीं सदी के विकास ने नये पदार्थ दिये हैं जिससे हमारे जीवन में अत्यधिक सुधार हुआ है। और अगिनत तरीकों से हमारी विकसित प्रौद्योगिकी में सहायता की है। बहुलक (नाइलॉन और रबड़ शामिल है) सिरेमिक्स (जैसे की खाना पकाने के बर्तन) द्रव क्रिस्टल (जैसे जो कि इलेक्ट्रॉनिक यंत्रों में) चिपकाने वाले और परत चढ़ाने (उदाहरण के लिए लेटेक्स पेंट) कुछ उदाहरण हैं

आने वाले भविष्य के लिए क्या भंडारण हैं? एक सम्भावना कक्षीय तापमान पर अधिसुचालक है। कापर तारों में विद्युत का वाहन होता है, दूसरे जो कि पूर्ण रूप में चालक नहीं है। इसके परिणामस्वरूप लगभग 20 प्रतिशत विद्युत ऊर्जा की ऊष्मा के रूप में हमारे घरों और पावर स्टेशनों के बीच में हानि हो जाती है। यह अत्यधिक फजूलखर्ची है। अधिसुचालक वे पदार्थ होते हैं जिनमें विद्युत प्रतिरोधिता नहीं होती है और जो कि ऊर्जा की हानि हुए बगैर विद्युत प्रवाहित करते हैं।

1.1.4 खाद्य और कृषि

संसार में निरंतर शीघ्रता से बढ़ती हुई जनसंख्या को किस प्रकार खिलाया जा सकता है? गरीब देशों में कृषि सक्रियता हमारी कार्य बलों का लगभग 80 प्रतिशत है और औसतन परिवार को औसतन बजट की आधी पूंजी खाद्य सामग्री पर व्यय हो जाती है। इससे राष्ट्र के संसाधन व्यर्थ चले जाते हैं। कृषि उत्पादन को प्रभावित करने वाले कारक है मिट्टी की गुणवत्ता, कीड़े और बीमारियाँ जो कि फसल को नष्ट कर देते हैं और खरपतवार पोषकों को खत्म कर देते हैं। सिचाई के अतिरिक्त कृषक फसल की पैदावार में वृद्धि करने के लिए उरवरकों और कीटनाशकों पर निर्भर रहते हैं।

1.2 द्रव्य की कणिकीय प्रकृति

सभी द्रव्य प्रकृति में कण होते हैं। इसका आधारीक अर्थ यह है कि द्रव्य के दो सिरों के बीच में रिक्त होता है जिसमें कोई द्रव्य नहीं होता। इस विज्ञान में इसे द्रव्य की परमाणुक प्रकृति कहते हैं। सामान्यतः यह माना जाता है कि इस तथ्य सबसे पहले लगभग 440 B.C. में ग्रीक दार्शनिक ल्यूसिपस तथा उसके शिष्य डेमोक्रीटस ने दिया था। यद्यपि महर्ष कनाड ने इससे पहले (500 BC) में द्रव्य के परमाणुकीय संकल्पना को प्रस्तावित किया था और द्रव्य के सूक्ष्मतम कण को "परमाणु" नाम दिया था।



1.3 रासायनिक संयोजन के नियम

अठारवीं सदी के बाद रासायनिक विज्ञान में अत्याधिक उन्नति की है। इससे ऊष्मा की प्रकृति और किस प्रकार वस्तुएं जलती हैं को जानने में आनंद आया। मुख्य उन्नति रासायनिक तुला का सावधानी से प्रयोग करके होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं में द्रव्यमान में होने वाले परिवर्तन का पता लगा सकते हैं। महान फ्रेंच रसायनविद एंटिमिनी लेवाइजर ने रासायनिक अभिक्रियाओं का अध्ययन करने के लिए तुला का प्रयोग किया। उसने मरकरी को बन्द फ्लास्क में जिसमें हवा थी गर्म किया। बहुत दिनों के बाद मरकरी ऑक्साइड का लाल पदार्थ प्राप्त हुआ। फ्लास्क में बची गैस के द्रव्यमान में कमी आ गई। शेष गैस न तो दहन न ही जीवन में सहायक है। फ्लास्क में बची हुई गैस की नाइट्रोजन के रूप में पहचान हुई। मरकरी के साथ संयुक्त होने वाली गैस ऑक्सीजन थी। आगे उसने इस प्रयोग को सावधानी से मरकरी (II) आक्साइड की तुली हुई मात्रा के साथ किया। उसने पाया कि लाल रंग के मरकरी (II) आक्साइड को प्रबलता से गर्म करने पर मरकरी और आक्सलीन में विघटित हो जाता है उसने मरकरी और आक्सजीन में विघटित हो जाता है उसने मरकरी और आक्सीजन दोनों को तोला और पाया कि दोनों का संयुक्त द्रव्यमान लिए गए मरकरी (II) आक्साइड के द्रव्यमान के बराबर था। लेवाइजर ने अंतिम निष्कर्ष निकाला कि “प्रत्येक रासायनिक अभिक्रिया में सभी अभिकर्मकों का सम्पूर्ण द्रव्यमान सभी उत्पादों के सम्पूर्ण द्रव्यमान के बराबर होता है। यह द्रव्यमान-संरक्षण का नियम माना जाता है।”

रसायनविदों द्वारा अभिकर्मकों और उत्पादों का सही द्रव्यमानों का पता लगाने के बाद विज्ञान में शीघ्रता से उन्नति हुई। फ्रेन्च रसायविदो क्लाउडे बर्थोलेट और जोसेफ प्राडस्ट ने दो तत्वों जो कि संयुक्त होकर यौगिक बनाते हैं के अनुपातों (द्रव्यमान) पर कार्य किया। सावधानी से कार्य करने के बाद प्राडस्ट ने 1808 में निश्चित या स्थिर अनुपात का नियम दिया। “दिये गये रासायनिक यौगिक में तत्वों के द्रव्यमानों का अनुपात जो कि संयुक्त होते हैं निश्चित होता है और यौगिक के स्रोत और विरचन पर निर्भर नहीं करता है।”

उदाहरण के लिए शुद्ध जल में हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के द्रव्यमानों का अनुपात 1:8 होता है। दूसरे शब्दों में द्रव्यमान के रूप में शुद्ध जल में हाइड्रोजन 11.11% और ऑक्सीजन 88.89% होती है चाहे जल को कुआं, नदी या तलाब से लिया गया है। इस प्रकार यदि 9.0 ग्राम जल का विघटन किया जाए तो हमेशा 1.0 ग्राम हाइड्रोजन और 8.0 ग्राम ऑक्सीजन प्राप्त होती है। यदि 3.0 ग्राम हाइड्रोजन को 8.0 ग्राम ऑक्सीजन के साथ मिश्रित करते हैं और मिश्रण को जलाया जाता है तो 9.0 ग्राम जल बनता है और 2.0 ग्राम हाइड्रोजन अन अनिभिकृत बच जाती है। इसी प्रकार सोडियम क्लोराइड में 60.66% क्लोरीन और 39.34% सोडियम द्रव्यमान के रूप में होते हैं चाहे हम इसे लवण खदानों, समुद्र के जल या सोडियम और क्लोरीन से बनाये। वास्तव में इस वाक्य में “शुद्ध” मुख्य शब्द है। पुनः प्रयोगात्मक परिणाम वैज्ञानिक विचारों की विशिष्टता होती है। वास्तव में आधुनिक विज्ञान प्रयोगात्मक अनुसंधान पर निर्भर करती है पुनः परिणाम अप्रत्यक्ष रूप सत्य की तरफ संकेत करते हैं जो कि छिपे होते हैं। वैज्ञानिक हमेशा इस सत्य पर अनुसंधान करते हैं और इस प्रकार बहुत से सिद्धांत और नियमों की खोज की। इस सत्य की खोज विज्ञान के विकास में अहम कार्य करती है।

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

डाल्टन परमाणु सिद्धांत केवल द्रव्यमान संरक्षण और स्थिर अनुपात के नियमों का उल्लेख करता है लेकिन नए की भी कल्पना करता है। उसने अपने सिद्धांत के आधार पर गुणित अनुपात नियम दिया। इस नियम के अनुसार “यदि दो तत्व संयोजित होकर एक से अधिक यौगिक बनाते हैं, तो एक तत्व के साथ दूसरे तत्व के संयुक्त होने वाले द्रव्यमान छोटे पूर्णांकों के अनुपात में होते हैं।” उदाहरण के लिए कार्बन और आक्सीजन दो यौगिक कार्बन मोनोक्साइड और कार्बनडाई आक्साइड बनाते हैं। कार्बन मोनोक्साइड में प्रत्येक 1.0000 ग्राम कार्बन के लिए 1.3321 ग्राम ऑक्सीजन होती है जबकि कार्बनडाई ऑक्साइड में प्रत्येक 1.0000 ग्राम कार्बन के लिए 2.6642 ग्राम ऑक्सीजन होती है। दूसरे शब्दों में कार्बनडाईआक्साइड में कार्बनमोनोआक्साइड ($2 \times 1.3321 = 2.6642$) की तुलना में दिये गये कार्बन के द्रव्यमान में दो गुणा आक्सीजन होती है। परमाणु सिद्धांत यह उल्लेख करता है कि दिये गये कार्बन परमाणुओं में कार्बनमोनोक्साइड की तुलना में कार्बनडाईआक्साइड में आक्सीजन परमाणुओं की संख्या दो गुणी होती है। परमाणु सिद्धांत से उत्पन्न गुणित अनुपात रसायनविदों के लिए इस सिद्धांत की वैधता को स्वीकार करने में महत्वपूर्ण था।

1.4 द्रव्य का परमाणु सिद्धांत

जैसा कि हम पहले पढ़ चुके हैं कि लेवाइजर ने आधुनिक रसायन की प्रयोगात्मक नींव रखी। लेकिन ब्रिटिश रसायनविद् डाल्टन (1766–1844) ने मूल सिद्धांत दिया। सभी तत्व, यौगिक या मिश्रण सभी द्रव्य होते हैं छोटे कणों जिन्हें परमाणु कहते हैं से बने होते हैं। इस खंड में डाल्टन की अवधारणाएं या मूल कथनों का उल्लेख किया गया है।

1.4.1 डाल्टन परमाणु सिद्धांत की अवधारणाएं

बहुत छोटे कणों के विभिन्न संयोजनों के चरणों में द्रव्य की संरचना का उल्लेख करना डाल्टन सिद्धांत का मुख्य बिंदु है यह निम्नलिखित अवधारणाओं द्वारा दिया गया है।

1. सभी द्रव्य अविभाजित परमाणुओं के बने होते हैं। एक परमाणु द्रव्य का अत्यधिक छोटा कण है जो रासायनिक अभिक्रिया के समय अपनी पहचान बनाये रखता है।
2. एक तथ्य केवल एक ही प्रकार के परमाणुओं से बना द्रव्य होता है दिये गये एक प्रकार में प्रत्येक परमाणु के गुणधर्म एक समान होते हैं। द्रव्यमान एक ऐसा गुणधर्म है। इस प्रकार दिये गये परमाणुओं का अभिलाक्षणिक द्रव्यमान होता है।
3. यौगिक एक प्रकार का द्रव्य है जो कि दो या अधिक तत्वों के निश्चित अनुपात में रासायनिक संयोजन से बनता है। यौगिक में दो प्रकार के परमाणुओं सापेक्ष संख्या एक साधारण अनुपात में होती है उदाहरण के लिए पानी हाइड्रोजन और आक्सीजन तत्वों से बना होता है जिसमें हाइड्रोजन और आक्सीजन का अनुपात 2 :1 होता है।
4. **रासायनिक अभिक्रिया:** अभिकृत पदार्थों में उपस्थित परमाणुओं को पुनः व्यवस्थित करके, नये रासायनिक संयोजनों देते हैं जो पदार्थ कि अभिक्रिया के द्वारा बनते हैं। परमाणु किसी भी रासायनिक अभिक्रिया द्वारा न तो पैदा, न ही नष्ट या छोटे कणों में तोड़े जा सकते हैं।



आज हम जानते हैं कि परमाणु सत्य रूप में अविभाजित नहीं होते हैं। ये स्वयं कणों से बने होते हैं। डॉल्टन की अवधारणाएँ आवश्यक रूप में सत्य हैं।

1.4.2 परमाणु क्या है?

जैसा कि हमने पिछले खंड में देखा कि परमाणु एक तत्व का छोटे से छोटा कण है जो कि इसके तत्व रासायनिक गुणधर्मों को धारण करता है। एक तत्व का परमाणु दूसरे तत्व के परमाणु से आकार और द्रव्यमान में भिन्न होता है। शुरू में भारतीय और ग्रीक दार्शनिकों ने “परमाणु” नाम दिया। आज हम जानते हैं यह मूल दार्शनिकता को दर्शाता है कि परमाणु अविभाजित नहीं होते हैं। उन्हें छोटे कणों में तोड़ा जा सकता है यद्यपि इस प्रक्रम में रासायनिक पहचान खो देते हैं। लेकिन इन विकासों के बावजूद परमाणु द्रव्य का नींव का पत्थर हैं।

1.4.3 अणु

रासायनिक बलों के द्वारा जुड़े हुए कम से कम दो परमाणुओं के निश्चित व्यवस्थित समूहों को अणु कहते हैं। स्थिर अनुपात के नियम के अनुसार एक अणु में एक समान तत्व और दो या अधिक तत्वों के परमाणु एक निश्चित अनुपात में होते हैं। इस प्रकार यह आवश्यक नहीं है कि अणु एक यौगिक हो जो कि परिभाषा के अनुसार दो या अधिक तत्वों से बना होता है। उदाहरण के लिए हाइड्रोजन गैस एक शुद्ध तत्व है लेकिन इसमें अणु होते हैं जो कि दो H परमाणुओं के बने होते हैं। दूसरी ओर पानी एक आणविक यौगिक है जिसमें हाइड्रोजन और ऑक्सीजन का अनुपात दो और एक (2 : 1) परमाणु होता है। परमाणुओं के समान अणु विद्युतीय उदासीन होते हैं।

हाइड्रोजन अणु जिसे H_2 से संकेतिक किया जाता है द्विपरमाणुविक अणु कहलाता है क्योंकि इसमें केवल दो परमाणु हाते हैं। अन्य द्विपरमाणुविक है नाइट्रोजन (N_2), ऑक्सीजन (O_2) और वर्ग 17 के तत्व फ्लोरीन (F_2), क्लोरीन (Cl_2), ब्रोमीन (Br_2), और आयोडीन (I_2) वास्तव में द्विपरमाणुक अणु विभिन्न तत्वों के परमाणुओं से भी बनते हैं। उदाहरण के लिए हाइड्रोजन क्लोरिक अम्ल (HCl) और कार्बन मोनोक्साइड (CO)।

अधिकतर अणुओं में दो से अधिक परमाणु होते हैं। ये एक ही तत्व के परमाणु हो सकते परमाणुओं से बना है या दो या दो से अधिक तत्वों के संयोजन से बन सकते हैं। दो से अधिक परमाणुओं से बनने वाले अणुओं को बहु-परमाणुविक अणु कहते हैं जैसे कि ओजोन, पानी (H_2O) और अमोनिया (NH_3) बहुपरमाणुविक अणु है।

1.4.4 तत्व (Elements)

पदार्थ तत्व या यौगिकों के बने हो सकते हैं। एक तत्व एक पदार्थ है जिसे रासायनिक विधियों द्वारा सरल पदार्थों में अलग नहीं किया जा सकता है। अब तक 118 तत्वों को निश्चित रूप से पहचाना जा चुका है। जिनमें से 83 तत्व पृथ्वी में प्राकृतिक रूप में पाये जाते हैं। और शेष को वैज्ञानिकों ने कृत्रिम रूप से नाभकीय क्रिया पद्धतियों (प्रक्रमों) द्वारा संश्लेषित किया है। सुविधा के लिये रसायन शास्त्रीयों ने तत्वों को एक, दो या तीन अक्षरों से बने संकेतों द्वारा प्रदर्शित किया है। संकेत का पहला अक्षर सदैव बड़ा अक्षर होता है।

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

जब शेष अक्षर बड़े नहीं होते हैं। उदाहरण के लिये Co कोबाल्ट तत्व का संकेत है जबकि CO कार्बन मोनोक्साइड अणु का सूत्र है। तालिका-1 में अधिक प्रचलित तत्वों में से कुछ के नाम व संकेत दिये हैं। तत्वों की पूर्ण सूची पुस्तक के मुख्य पृष्ठ के पीछे दी गई है। कुछ तत्वों के संकेत उनके लेटिन नामों से लिये गये हैं। उदाहरणतया Au को औरम (सोना) से, Fe को फेरम (लोहा) से और Na को नट्रियम (सोडियम) से है जबकि अधिकतर नाम इंग्लिश नामों से आये हैं।

तालिका-1 कुछ सामान्य तत्व व उनके संकेत

नाम	संकेत	नाम	संकेत	नाम	संकेत
एल्युमिनियम	Al	फ्लोरीन	F	ऑक्सीजन	O
आर्सेनिक	As	सोना	Au	फास्फोरस	P
बेरियम	Ba	हाइड्रोजन	H	प्लेटिनम	Pt
बिस्मथ	Bi	आयोडीन	I	पोटाशियम	K
ब्रोमीन	Br	आयरन	Fe	सिलिकान	Si
कैल्सियम	Ca	लैड	Pb	सिल्वर	Ag
कार्बन	C	मैग्निशियम	Mg	सोडियम	Na
क्लोरीन	Cl	मैंगनिज	Mn	सल्फर	S
क्रोमियम	Cr	मरकरी	Hg	टिन	Sn
कोबाल्ट	Co	निकल	Ni	टंगस्टेन	W
कॉपर	Cu	नाइट्रोजन	N	जिंक	Zn

रसायन शास्त्री अणुओं के संघटन के प्रदर्शित करने के लिये किये रासायनिक सूत्रों तथा आयनिक यौगिकों को प्रदर्शित करने के लिए रासायनिक संकेतों का प्रयोग करते हैं। संघटन का अर्थ न केवल तत्वों के उपस्थिति से है बल्कि परमाणु किस अनुपात में संयोग करते हैं से भी है। यहाँ हमारा सम्बन्ध दो प्रकार के सूत्रों से है। आणविक सूत्र और मूलानुपाति सूत्र।



पाठगत प्रश्न 1.1

1. रसायन विज्ञान, विज्ञान एवं प्रायोगिकी के विभिन्न क्षेत्रों में अपना योगदान देता है। वे सभी क्षेत्र क्या हैं?
2. पदार्थ के कणिय प्रकृति को किसने प्रतिस्थापित किया था?
3. द्रव्यमान संरक्षण का नियम क्या है?
4. परमाणु क्या है?
5. अणु क्या है?
6. सोडियम का संकेत Na क्यों है?
7. कैसे यौगिक किसी तत्व से अलग है?



1.5 SI मात्रक (पुनरावृत्ति)

जीवन के हर क्षेत्र में मापन की आवश्यकता है। जैसा कि आप जानते हैं हर मापन के लिए एक 'मात्रक' या एक 'निश्चित मानक' की आवश्यकता होती है। विभिन्न देशों ने मात्रकों की भिन्न-भिन्न प्रणालियाँ विकसित कीं। इससे एक देश को दूसरे देश के साथ व्यापार आदि में समस्याओं का सामना करना पड़ता था। वैज्ञानिकों को अक्सर एक दूसरे के आंकड़े इस्तेमाल करने पड़ते थे इससे उन्हें अत्यधिक परेशानी होती थी। प्रयोग में लाने के लिए, पहले आंकड़ों को स्थानीय प्रणाली में बदलना पड़ता था।

सन् 1960 में, 'General Conference of Weights and Measures' मात्रकों की अंतर्राष्ट्रीय समिति ने मीट्रिक प्रणाली पर आधारित एक नई प्रणाली को प्रस्तावित किया। इसे 'International System of Units' कहा गया, इसको संक्षेप में SI लिखते हैं जोकि इसके फैंच नाम 'System Internationale unites' से लिया गया है। आप अपनी पिछली कक्षाओं में SI मात्रकों के बारे में पढ़ चुके हैं और जानते हैं कि ये सात मौलिक मात्रकों पर आधारित हैं जो सात मौलिक भौतिक राशियों के संगत हैं। अन्य भौतिक राशियों के मात्रकों की व्युत्पत्ति मूल मात्रकों से की जाती है। सात मौलिक SI मात्रकों को सारणी 1.2 में दिया गया है।

सारणी 1.2: SI भौतिक मात्रक

भौतिक राशि	मात्रक का नाम	SI मात्रक के लिए संकेत
लंबाई	मीटर	m
द्रव्यमान	किलोग्राम	kg
समय	सेकंड	s
विद्युत धारा	ऐम्पियर	A
ताप	केल्विन	K
तत्व की मात्रा	मोल	mol
प्रदीप्त गहनता	कैंडेला	cd

बहुत बड़ी या बहुत छोटी राशियों को मापने के लिए इन मात्रकों के गुणजों और अपवर्तकों का प्रयोग किया जाता है। प्रत्येक के लिए प्रतीक हैं जिन्हें मात्रकों में उपसर्ग की तरह लगाया जाता है। उदाहरण के लिए लंबी दूरी को नापने के लिए किलोमीटर मात्रक का प्रयोग किया जाता है, यह लंबाई के मौलिक मात्रक मीटर का गुणांक है। यहाँ 10^3 गुणज के लिए किलो उपसर्ग है। इसे k से निरूपित करते हैं जिसे मीटर के प्रतीक m के आगे लगाया जाता है। अतः किलोमीटर का प्रतीक हुआ km और

$$1 \text{ km} = 1.0 \times 10^3 \text{ m} = 1000 \text{ m}$$

इसी प्रकार, छोटी दूरी नापने के लिए सेंटीमीटर (cm) और मिलीमीटर (mm) का प्रयोग करते हैं। यहाँ

$$1 \text{ cm} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ m} = 0.01 \text{ m}$$

$$1 \text{ mm} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m} = 0.001 \text{ m}$$

SI मात्रकों के साथ लगाए जाने वाले कुछ उपसर्ग सारणी 1.3 में दिखाए गए हैं।

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

सारणी 1.3: SI मात्रक के साथ प्रयुक्त होने वाले उपसर्ग

उपसर्ग	संकेत	अर्थ	उदाहरण
टेरा	T	10^{12}	1 टेरामीटर (Tm) = 1.0×10^{12} m
गीगा	G	10^9	1 गीगा मीटर (Gm) = 1.0×10^9 m
मेगा	M	10^6	1 मेगामीटर (Mm) = 1.0×10^6 m
किलो	k	10^3	1 किलोमीटर (km) = 1.0×10^3 m
हेक्टा	h	10^2	1 हेक्टामीटर (hm) = 1.0×10^2 m
डेका	da	10^1	1 डेकामीटर (dam) = 1.0×10^1 m
डेसी	d	10^{-1}	1 डेसीमीटर (dm) = 1.0×10^{-1} m
सेंटी	c	10^{-2}	1 सेंटीमीटर (cm) = 1.0×10^{-2} m
मिली	m	10^{-3}	1 मिलीमीटर (mm) = 1.0×10^{-3} m
माइक्रो	μ	10^{-6}	1 माइक्रोमीटर (μ m) = 1.0×10^{-6} m
नैनो	n	10^{-9}	1 नैनोमीटर (nm) = 1×10^{-9} m
पीको	p	10^{-12}	1 पीकोमीटर (pm) = 1×10^{-12} m

आगे बढ़ने से पहले निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर देने का प्रयत्न करें।



पाठगत प्रश्न 1.2

- द्रव्यमान का SI मात्रक बताइए?
- 1.0×10^{-6} g के लिए किस प्रतीक का उपयोग होना चाहिए?
- (i) 10^2 और (ii) 10^{-9} के लिए प्रयोग होने वाले उपसर्गों के नाम लिखिए।
(i)
(ii)
- निम्नलिखित प्रतीक क्या व्यक्त करते हैं?
(i) Ms (ii) ms
(i)
(ii)

1.5.1 द्रव्यमान और कणों की संख्या में संबंध

मान लीजिए आप 500 पेंच (स्कू) खरीदना चाहते हैं। आप क्या सोचते हैं, दुकानदार आपको यह संख्या कैसे देगा? प्रत्येक पेंच गिनकर? नहीं, वह उन्हें तोल कर देगा क्योंकि गिनने में उसे बहुत समय लगेगा। यदि प्रत्येक पेंच का भार 0.8 g है तो वह 400 g पेंच तोलेगा क्योंकि $(0.8 \times 500 = 400 \text{ g})$ यह 500 पेंचों का भार है। आपको आश्चर्य होगा कि रिजर्व बैंक ऑफ इण्डिया सिक्कों की इच्छित संख्या तोलकर देता है गिनकर नहीं। जैसे-जैसे वस्तुओं की संख्या बड़ी होती



जाती है यह तोल से गिनती का प्रक्रम बहुत मेहनत बचाने वाला होता जाता है। हम इस प्रक्रम का उल्टा भी कर सकते हैं। उदाहरण के लिए, अगर हम 5000 बहुत छोटी कमानी (स्प्रिंग, जो घड़ियों में प्रयोग होते हैं) लें, और उनका भार लें। यदि इनका भार 1.5g हो तो हम प्रत्येक स्प्रिंग का भार ज्ञात कर सकते हैं - $1.5\text{g} \div 5000 = 3 \times 10^{-4} \text{g}$

अतः हम देख सकते हैं कि समान वस्तुओं या कणों के लिए द्रव्यमान और संख्या अंतरसंबंधित होते हैं। परमाणु व अणु बहुत ही सूक्ष्म कण होते हैं इसलिए प्रत्येक को गिनना या तोलना असंभव है। इस कारण हमें अणुओं और परमाणुओं (कण) के द्रव्यमान और संख्या के बीच संबंध की आवश्यकता है। यह संबंध 'मोल' की संकल्पना से प्राप्त होता है।

1.5.2 मोल - एक संख्या मात्रक

अणु या परमाणु का द्रव्यमान एक महत्वपूर्ण गुण धर्म है। परंतु रासायनिक अभिक्रिया के मात्रात्मक आयाम की चर्चा करते हुए, क्रिया करने वाले अणुओं या परमाणुओं की संख्या उनके द्रव्यमान से अधिक महत्वपूर्ण होती है। आइए, इसे हम निम्नलिखित क्रियाकलाप से समझें -



क्रियाकलाप 1.1

उद्देश्य: किसी अभिक्रिया में अभिकारक एक दूसरे से द्रव्यमान के सरल अनुपात में अभिक्रिया करते हैं, इस तथ्य का अध्ययन करना।

क्या चाहिए?

चाइना डिश, सल्फर पाउडर, लौह पाउडर, एक चुंबक और एक आवर्धक लेंस (मैग्निफाइंग ग्लास)

क्या करना है?

1g सल्फर पाउडर और 1g लौह पाउडर, चाइना डिश में मिलाकर तब तक गर्म करें जब तक कि अभिक्रिया पूरी होकर उत्पाद के रूप में एक ठोस संहति न दे। इस ठोस टुकड़े को छोटे टुकड़ों में तोड़ लें। यही प्रक्रम अब 2g लौह पाउडर और 1g सल्फर पाउडर के साथ दोहराएँ।

क्या देखें?

- पहले प्रक्रम के टुकड़ों, जहाँ अभिक्रिया मिश्रण में लौह और सल्फर 1:1 द्रव्यमान अनुपात प्रत्येक का 1g) में हैं, को आवर्धक लेंस से देखने पर सल्फर के पीले कण दिखाई देंगे। चुंबक पास लाने पर वे आकर्षित नहीं होते, यह दिखाता है कि कुछ भी अनाभिकृत लोहा नहीं है।
- दूसरे प्रक्रम के टुकड़ों जिनमें लौह और सल्फर 2:1 द्रव्यमान अनुपात में थे (2g लोहा और 1g सल्फर), में पीले कण नहीं दिखते और वे चुंबक से आकर्षित होते हैं। इनमें कुछ भी अनाभिकृत सल्फर नहीं है पर कुछ अनाभिकृत लोहा है।

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल
अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

निष्कर्ष

आप निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि लोहा और सल्फर एक दूसरे से सरल द्रव्यमान अनुपात में क्रिया नहीं करते। Fe और S 1:1 द्रव्यमान अनुपात में लेने पर कुछ सल्फर अनभिकृत रह जाती है और 2:1 द्रव्यमान अनुपात लेने पर कुछ लोहा अनभिकृत रह जाता है।

अब हम अभिक्रिया की रासायनिक समीकरण लिखते हैं



इस समीकरण के अनुसार लोहे का 1 परमाणु सल्फर के 1 परमाणु के साथ मिलकर आयरन (II) सल्फाइड (FeS) का 1 अणु बनता है। इसका मतलब अगर हम लोहे और सल्फर के परमाणुओं की समान संख्या लेते तो दोनों पूरी तरह क्रिया करते। अतः हम निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि पदार्थ अणु अथवा परमाणुओं की संख्या के सरल अनुपात में अभिक्रिया करते हैं।

अतः अब हम कह सकते हैं कि अणुओं या परमाणुओं की संख्या उनके द्रव्यमान से अधिक तर्कसंगत है। इनकी संख्या को निरूपित करने के लिए एक संख्या मात्रक होना चाहिए। हम अक्सर संख्या मात्रक 'दर्जन' का प्रयोग करते हैं जिसका तात्पर्य है 12 का समूह। अन्य संख्या मात्रक है 'स्कोर' (20) और 'ग्रुस' (144 या 12 दर्जन)। ये मात्रक छोटी संख्याओं के लिए प्रयुक्त होते हैं। अणु और परमाणु इतने छोटे होते हैं कि किसी पदार्थ के छोटे से नमूने में भी इनकी संख्या बहुत बड़ी होती है। उदाहरण के लिए धूल के छोटे से कण में भी लगभग 10^{16} अणु होते हैं। रसायन विज्ञान में इतनी बड़ी संख्या को मात्रक 'मोल' (mole) से जाना जाता है। इसका प्रतीक 'मोल' (mole) है और इसकी परिभाषा है-

मोल किसी पदार्थ की वह मात्रा है जिसमें उस पदार्थ के मूल कणों (जैसे परमाणु, अणु आदि) की उतनी संख्या होती है जितनी कार्बन 12 समस्थानिक के 0.012 kg में परमाणुओं की संख्या होती है।

मोल शब्द को लगभग सौ साल पहले विलहेम ओस्टवाल्ड ने प्रयुक्त किया था। इस शब्द की व्युत्पत्ति लैटिन शब्द 'मोल्स' से की थी जिसका अर्थ है 'ढेर'।

यह ध्यान रखने योग्य बात है कि सभी पदार्थों के एक मोल में कणों की संख्या एकसमान होती है। अतः 'मोल' मौलिक कणों जैसे परमाणु, अणु, सूत्र, इकाई, इलेक्ट्रॉन आदि का गणना मात्रक है, जैसे दर्जन, केलों और संतरों का गणना मात्रक होता है। अगले भाग में हम इसके विषय में और पढ़ेंगे।

1.5.3 आवगाद्रो स्थिरांक

उपर्युक्त 'मोल' की परिभाषा हमें एक विधि देती है जिससे यदि हमें मौलिक कणों की संख्या ज्ञात हो तो हम उस पदार्थ की मात्रा (मोलों में) निकाल सकते हैं और इसका उलट यानि 'मोलों' की संख्या ज्ञात होने पर मौलिक कणों की संख्या निकाल सकते हैं। अब प्रश्न यह उठता है कि 0.012kg या 12g कार्बन-12 में कितने परमाणु होते हैं? प्रयोगों द्वारा यह प्रमाणित हो चुका है कि यह संख्या 6.022045×10^{23} है। अतः $1 \text{ mol} = 6.022045 \times 10^{23}$ कण या सत्ताएँ।



व्यावहारिक रूप से यह संख्या 6.022×10^{23} लिखी जाती है।

इस संख्या की कल्पना सबसे पहले इटली के वैज्ञानिक एमीडो आवागाद्रो ने की थी। किन्तु वे इसका मान नहीं ज्ञात कर पाए थे। इसका मान बाद में निर्धारित किया गया और उनके सम्मान में इसे आवागाद्रो स्थिरांक कहा गया।

इस संख्या को पहले आवागाद्रो संख्या कहा गया। मात्रक के साथ यह संख्या यानि, $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ आवागाद्रो स्थिरांक कहलाई। इसका प्रतीक N_A है। आपको यह ध्यान रखना होगा कि गणित के अनुसार किसी संख्या का मात्रक नहीं होता, इसलिए आवागाद्रो संख्या 6.022×10^{23} का कोई मात्रक नहीं है परंतु आवागाद्रो स्थिरांक का मात्रक mol^{-1} होगा। अतः आवागाद्रो स्थिरांक $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

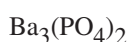
आवागाद्रो स्थिरांक की सार्थकता

आप जानते हैं कि 0.012kg या 12g कार्बन-12 में एक मोल कार्बन परमाणु होते हैं। मोल को परिभाषित किया जा सकता है- किसी पदार्थ की वह मात्रा जिसमें 6.022×10^{23} मौलिक कण जैसे अणु परमाणु आदि होते हैं। जब हम एक मोल कार्बन-12 कहते हैं तो हमारा तात्पर्य 6.022×10^{23} कार्बन-12 के परमाणु जिनका द्रव्यमान 12g से होता है, यह द्रव्यमान कार्बन-12 का मोलर द्रव्यमान कहलाता है। एक मोल पदार्थ का द्रव्यमान (ग्राम में) मोलर द्रव्यमान कहलाता है। किसी पदार्थ के एक मोल में 6.022×10^{23} कण या मौलिक सत्ताएँ होंगी। मौलिक सत्ताओं की प्रकृति पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करती है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है-

क्र. सं.	पदार्थ का प्रकार	मौलिक सत्ता
1.	Na, K, Cu जैसे तत्व जो परमाणु के रूप में होते हैं।	परमाणु
2.	O, N, H, जैसे तत्व जो अणु के रूप में होते हैं ($\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2$)	अणु
3.	आण्विक यौगिक जैसे $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4$	अणु
4.	$\text{Na}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Cl}^-, \text{O}^{2-}$ जो आयन के रूप में होते हैं	आयन
5.	आयनी यौगिक जैसे $\text{NaCl}, \text{NaNO}_3, \text{K}_2\text{SO}_4$	सूत्र इकाई

सूत्र इकाई किसी यौगिक के लिए विभिन्न परमाणुओं या आयनों की वह संख्या देता है जो उसके रासायनिक सूत्र में उपस्थित हैं। यह संकल्पना सभी प्रकार के यौगिकों पर लागू होती है। निम्नलिखित उदाहरण इस संकल्पना को और अधिक समझा पाएंगे।

सूत्र



एक सूत्र इकाई में उपस्थित परमाणु/आयन

H के दो परमाणु और O का एक परमाणु

N का एक परमाणु और H के तीन परमाणु

एक Na^+ आयन और एक Cl^- आयन

एक Na^+ आयन और एक NO_3^- आयन

दो K^+ आयन और एक SO_4^{2-} आयन

तीन Ba^{2+} आयन और दो PO_4^{3-} आयन

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

अब हम उदाहरण के लिए विभिन्न प्रकार के पदार्थों की मात्रा का उनके मौलिक सत्ताओं की संख्या से संबंध, देखेंगे-

1 मोल C	= 6.022×10^{23}	C परमाणु
1 मोल O ₂	= 6.022×10^{23}	O ₂ अणु
1 मोल H ₂ O	= 6.022×10^{23}	H ₂ O अणु
1 मोल NaCl	= 6.022×10^{23}	सूत्र इकाई NaCl की
1 मोल Ba ²⁺ आयन	= 6.022×10^{23}	Ba ²⁺ आयन

अब हम इस संबंध की सहायता से एक मोल के अलावा अन्य मात्राओं के लिए कणों की संख्या का संबंध देखेंगे-

मौलिक सत्ताओं की संख्या = मोलों की संख्या × आवगाद्रो स्थिरांक।

1 मोल O ₂	= $1 \times (6.022 \times 10^{23})$	= 6.022×10^{23}	O ₂ अणु
0.5 मोल O ₂	= $0.5 \times (6.022 \times 10^{23})$	= 3.011×10^{23}	O ₂ अणु
0.1 मोल O ₂	= $0.1 \times (6.022 \times 10^{23})$	= 6.022×10^{22}	O ₂ अणु



पाठगत प्रश्न 1.3

- नाइट्रोजन गैस के एक नमूने में नाइट्रोजन के 4.22×10^{23} अणु हैं। नाइट्रोजन गैस के मोलों की संख्या ज्ञात कीजिए।
- मैग्नीशियम धातु के एक टुकड़े में 8.46×10^{24} परमाणु हैं। मैग्नीशियम के मोलों की संख्या का परिकलन कीजिए।
- Cl₂ गैस के 0.25 मोलों में Cl₂ अणु और Cl परमाणुओं की संख्या का परिकलन कीजिए।

1.5.4 मोल, द्रव्यमान और क्रमांकों का संबंध

आप जानते हैं कि 1 मोल = 6.022×10^{23} मौलिक सत्ताएँ

और मोलर द्रव्यमान = पदार्थ के एक मोल का द्रव्यमान

$$= 6.022 \times 10^{23} \text{ मौलिक सत्ताओं का द्रव्यमान}$$

जैसा कि पहले कहा जा चुका है मौलिक सत्ताएँ अणु, परमाणु, आयन या सूत्र इकाई हो सकती हैं। जहाँ तक मोल - क्रमांक संबंध का प्रश्न है तो यह ज्ञात है कि किसी पदार्थ के एक मोल



में 6.022×10^{23} कण होते हैं। मोलर द्रव्यमान जानने के लिए अर्थात् मोल-द्रव्यमान संबंध के लिए हमें परमाण्विक द्रव्यमान पैमाने का प्रयोग करना पड़ेगा।

1.5.5 परमाण्विक द्रव्यमान मात्रक (Atomic mass unit)

अंतर्राष्ट्रीय समझौते के अनुसार, परमाण्विक और आण्विक द्रव्यमानों के लिए द्रव्यमान का एक मात्रक निर्धारित किया गया। इसे 'परमाण्विक द्रव्यमान मात्रक' कहते हैं जिसका प्रतीक 'amu' है। एक C-12 परमाणु का द्रव्यमान 12 amu लिया जाता है। अतः C-12 परमाणु मानक की तरह कार्य करता है। परिभाषा के अनुसार 'परमाण्विक द्रव्यमान मात्रक' वह द्रव्यमान है जो कार्बन-12 के एक परमाणु के द्रव्यमान के $\frac{1}{12}$ वाँ भाग के बराबर है।

$$1 \text{ amu} = \frac{\text{C-12 के एक परमाणु का द्रव्यमान}}{12}$$

परमाण्विक द्रव्यमान इकाई को 'एकीकृत परमाण्विक द्रव्यमान मात्रक' (unified atomic mass unit) भी कहा जाता है जिसका प्रतीक 'u' है। परमाण्विक द्रव्यमान इकाई का दूसरा नाम डाल्टन (प्रतीक Da) है। इसका प्रयोग मुख्यतः जीवविज्ञान में होता है।

1.5.6 सापेक्षिक परमाणु और अणु द्रव्यमान

आप जानते हैं कि परमाणु द्रव्यमान पैमाना C-12 परमाणु (^{12}C की तरह भी लिख सकते हैं), के सापेक्षिक है जिसे मानक चुना गया है। इसका द्रव्यमान ठीक 12 लिया जाता है। कोई भी अणु या परमाणु C-12 के परमाणु द्रव्यमान के $\frac{1}{12}$ वाँ भाग से कितना गुना अधिक भारी है, यह संख्या अणु या परमाणु का सापेक्षिक द्रव्यमान कहलाती है। अक्सर हम विभिन्न समस्थानिक वाले तत्वों या यौगिकों का प्रयोग करते हैं इसलिए हम परमाणुओं और अणुओं के औसत द्रव्यमान लेते हैं। अतः

$$\text{सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान} = \frac{\text{तत्व के एक परमाणु का औसत द्रव्यमान}}{\text{C-12 के एक परमाणु के द्रव्यमान का } \frac{1}{12} \text{ वाँ भाग}}$$

$$\text{और सापेक्ष अणु द्रव्यमान} = \frac{\text{पदार्थ के 1 अणु का औसत द्रव्यमान}}{\text{C-12 के एक परमाणु के द्रव्यमान का } \frac{1}{12} \text{ वाँ भाग}}$$

प्रयोगों से पता चलता है कि O-16 परमाणु, C-12 परमाणु से 1.333 गुना भारी है। अतः

$$\text{O-16 का सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान} = 1.333 \times 12 = 15.996 \approx 16.0$$

सभी तत्वों का सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान इसी प्रकार निर्धारित किया गया है। इसी प्रकार प्रयोगों द्वारा सापेक्ष अणु द्रव्यमान भी निर्धारित किए जा सकते हैं यदि हमें किसी अणु का अणु सूत्र ज्ञात हो,

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

तो हम उसके संघटक परमाणुओं के सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान का योग लेकर सापेक्ष अणु द्रव्यमान परिकलित कर सकते हैं। आइए पानी H_2O का सापेक्ष अणु द्रव्यमान परिकलित करें।

$$\text{पानी का सापेक्ष अणु द्रव्यमान} = (2 \times \text{H का सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान}) + (\text{O का सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान})$$

$$= (2 \times 1) + (16) = 2 + 16 = 18$$

सापेक्ष परमाणु और अणु द्रव्यमान मात्र संख्याएँ हैं, और ये विमाहीन, मात्रकहीन मात्राएँ हैं।

1.5.7 परमाण्विक, आण्विक और सूत्र द्रव्यमान

परमाणु द्रव्यमान मात्रक की परिभाषा के आधार पर हम परमाणु द्रव्यमानों का परिकलन कर सकते हैं। आइए O-16 जिसका सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान 16 है का उदाहरण लें। परिभाषा अनुसार

$$\text{O-16 का सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान} = 16 = \frac{\text{O-16 के एक परमाणु का द्रव्यमान}}{\text{C-12 परमाणु के द्रव्यमान का } \frac{1}{12} \text{ वाँ भाग}}$$

$$\text{क्योंकि } 1 \text{ amu} = \text{C-12 परमाणु के द्रव्यमान का } \frac{1}{12} \text{ वाँ भाग}$$

$$\therefore 16 = \frac{\text{O-16 के एक परमाणु का द्रव्यमान}}{1 \text{ amu}}$$

$$\text{O-16 के 1 परमाणु का द्रव्यमान} = 16 \text{ amu}$$

$$\text{या O-16 का परमाणु द्रव्यमान} = 16 \text{ amu.}$$

इस उदाहरण से हम देख सकते हैं कि सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान और परमाणु द्रव्यमान का सांख्यिक मान समान है। केवल पहली संख्या का कोई मात्रक नहीं है जबकि दूसरी संख्या का मात्रक amu है।

अणुओं के संघटक परमाणुओं और सूत्र इकाई के संघटक आयनों के परमाणु या आयनी द्रव्यमानों का योग लेने से आण्विक और सूत्र द्रव्यमान निकाले जा सकते हैं। आइए, निम्नलिखित उदाहरणों की सहायता से इस परिकलन को समझें।

उदाहरण 1.1 : अमोनिया NH_3 का अणु द्रव्यमान परिकलित कीजिए।

हल : NH_3 के एक अणु में N का एक परमाणु और H के तीन परमाणु होते हैं।

$$\begin{aligned} NH_3 \text{ का अणु द्रव्यमान} &= (\text{N का परमाणु द्रव्यमान}) + 3 (\text{H का परमाणु द्रव्यमान}) \\ &= [14 + (3 \times 1)] \text{ amu} = 17 \text{ amu} \end{aligned}$$



उदाहरण 1.2: सोडियम क्लोराइड (NaCl) का सूत्र द्रव्यमान परिकलित कीजिए।

हल : सोडियम क्लोराइड के एक सूत्र इकाई में एक Na^+ आयन और एक Cl^- आयन होता है।

$$\begin{aligned}\text{NaCl का सूत्र द्रव्यमान} &= (\text{Na}^+ \text{ का आयन द्रव्यमान}) + (\text{Cl}^- \text{ का आयन द्रव्यमान}) \\ &= 23 \text{ amu} + 35.5 \text{ amu} \\ &= 58.5 \text{ amu.}\end{aligned}$$

आपने ध्यान दिया होगा कि उपर्युक्त उदाहरण में Na^+ का आयनी द्रव्यमान 23 amu लिया गया है जोकि Na परमाणु के परमाणु द्रव्यमान के समान है। कुछ इलेक्ट्रॉन के लाभ या हानि से द्रव्यमान पर अधिक प्रभाव नहीं पड़ता इसलिए परमाणु द्रव्यमान ही आयन द्रव्यमान की तरह प्रयुक्त होते हैं। इसी प्रकार Cl^- आयन का द्रव्यमान भी 35.5 amu लिया गया है जोकि Cl के परमाणु द्रव्यमान के बराबर है।

1.5.9 मोलर द्रव्यमान

हम जानते हैं कि 1 मोल पदार्थ का द्रव्यमान मोलर द्रव्यमान कहलाता है। यह भी कि किसी पदार्थ के 1 मोल में 6.022×10^{23} मौलिक सत्ताएँ होती हैं।

$$\text{अतः मोलर द्रव्यमान} = 6.022 \times 10^{23} \text{ मौलिक सत्ताओं का द्रव्यमान}$$

(i) किसी तत्व का मोलर द्रव्यमान

आप जानते हैं कि C-12 का सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान 12 है। इसके एक 12g के नमूने में 6.022×10^{23} परमाणु होंगे। अतः C-12 का मोलर द्रव्यमान 12 g mol^{-1} होगा। अन्य तत्वों का मोलर द्रव्यमान ज्ञात करने के लिए हम उनके सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान का प्रयोग कर सकते हैं।

O-16 का सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान 16 है, एक 16 g के नमूने में ऑक्सीजन के 6.022×10^{23} परमाणु होंगे और वे इसका 1 मोल बनाएंगे। अतः ऑक्सीजन O-16 का मोलर द्रव्यमान होगा 16 g mol^{-1} । कुछ अन्य तत्वों के सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान सारणी 1.4 में दिए गए हैं।

सारणी 1.4 : कुछ तत्वों के सापेक्ष परमाण्विक द्रव्यमान

तत्व	सापेक्ष परमाण्विक द्रव्यमान	तत्व	सापेक्ष परमाण्विक द्रव्यमान
हाइड्रोजन, H	1.0	फॉस्फोरस, P	31.0
कार्बन, C	12.0	सल्फर, S	32.1
नाइट्रोजन, N	14.0	क्लोरीन, Cl	35.5
ऑक्सीजन, O	16.0	पोटेशियम, K	39.1
सोडियम, Na	23.0	आयरन, Fe	55.9

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

(ii) आण्विक पदार्थ का मोलर द्रव्यमान

आण्विक पदार्थों के लिए मौलिक सत्ता अणु होते हैं। अतः ऐसे पदार्थ का मोलर द्रव्यमान उसके 6.022×10^{23} अणुओं का द्रव्यमान होगा, जोकि उसके सापेक्ष अणु द्रव्यमान से निकाला जा सकता है या पदार्थ के 1 मोल में उपस्थित तत्वों के मोलर द्रव्यमानों को प्रत्येक के मोलों की संख्या से गुण कर के और फिर उनका योग करने पर प्राप्त किया जा सकता है।

आइए, इसे जल, H_2O के उदाहरण से समझें। इसका सापेक्ष अणु द्रव्यमान 18 है। अतः 18 g में 6.022×10^{23} पानी के अणु होंगे। इसलिए इसका मोलर द्रव्यमान 18 g mol^{-1} हुआ। अन्यथा, इसका परिकलन ऐसे भी हो सकता है :

$$\begin{aligned} H_2O \text{ का मोलर द्रव्यमान} &= (2 \times H \text{ का मोलर द्रव्यमान}) + (O \text{ का मोलर द्रव्यमान}) \\ &= (2 \times 1 \text{ g mol}^{-1}) + (16 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 18 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

सारणी 1.5 में कुछ पदार्थों के अणु द्रव्यमान और मोलर द्रव्यमान दिए गए हैं।

सारणी 1.5 : कुछ पदार्थों के अणु द्रव्यमान तथा मोलर द्रव्यमान

तत्व या यौगिक	अणु द्रव्यमान	मोलर द्रव्यमान (g mol^{-1})
O_2	32.0	32.0
P_4	124.0	124.0
S_8	256.8	256.8
H_2O	18.0	18.0
NH_3	17.0	17.0
HCl	36.5	36.5
CH_2Cl_2	85.0	85.0

(iii) आयनी यौगिकों के मोलर द्रव्यमान

आयनी यौगिक का मोलर द्रव्यमान उसके 6.022×10^{23} सूत्र इकाइयों का द्रव्यमान होता है। इसे पदार्थ के इकाई सूत्र में उपस्थित आयनों के मोलर द्रव्यमानों का योग करके भी निकाला जा सकता है। NaCl के लिए इसका परिकलन इस प्रकार होगा :

$$\begin{aligned} NaCl \text{ का मोलर द्रव्यमान} &= Na^+ \text{ का मोलर द्रव्यमान} + Cl^- \text{ का मोलर द्रव्यमान} \\ &= (23 \text{ g mol}^{-1}) + (35.5 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 58.5 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

आयनी यौगिकों के कुछ और उदाहरण लेकर उनके मोलर द्रव्यमान का परिकलन करते हैं।



उदाहरण 1.3 : (i) K_2SO_4 (ii) $Ba_3(PO_4)_2$ का मोलर द्रव्यमान परिकलित कीजिए।

हल :

$$\begin{aligned} \text{(i) } K_2SO_4 \text{ का मोलर द्रव्यमान} &= (2 \times K^+ \text{ का मोलर द्रव्यमान}) + (SO_4^{2-} \text{ का मोलर द्रव्यमान}) \\ &= (2 \times K^+ \text{ का मोलर द्रव्यमान}) + \\ &\quad (S \text{ का मोलर द्रव्यमान} + 4 \times O \text{ का मोलर द्रव्यमान}) \\ &= [(2 \times 39.1) + (32.1 + 4 \times 16)] \text{ g mol}^{-1} \\ &= (78.2 + 32.1 + 64) \text{ g mol}^{-1} = 174.3 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

(ii) $Ba_3(PO_4)_2$ का मोलर द्रव्यमान

$$\begin{aligned} &= (3 \times Ba^{2+} \text{ का मोलर द्रव्यमान}) + 2 (PO_4^{3-} \text{ का मोलर द्रव्यमान}) \\ &= (3 \times Ba^{2+} \text{ का मोलर द्रव्यमान}) + \\ &\quad 2 (P \text{ का मोलर द्रव्यमान} + 4 \times O \text{ का मोलर द्रव्यमान}) \\ &= [(3 \times 137.3) + 2 (31.0 + 4 \times 16.0)] \text{ g mol}^{-1} \\ &= (411.9 + 190.0) \text{ g mol}^{-1} = 601.9 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

अब आप सभी प्रकार के पदार्थों के लिए मोल, द्रव्यमान और संख्या के संबंधों के बारे में पढ़ चुके हैं। निम्नलिखित उदाहरणों से इन संबंधों की उपयोगिता की व्याख्या होगी।

उदाहरण 1.4 : कार्बन -12 के किस द्रव्यमान में उसके 1.0×10^{19} परमाणु होंगे?

हल : कार्बन -12 के 6.022×10^{23} परमाणुओं का द्रव्यमान = 12 g mol^{-1}

$$\begin{aligned} \text{कार्बन -12 के } 1.0 \times 10^{19} \text{ परमाणुओं का द्रव्यमान} &= \frac{12 \text{ g mol}^{-1} \times 1 \times 10^{19}}{6.022 \times 10^{23} \text{ g mol}^{-1}} \text{ g} \\ &= 1.99 \times 10^{-4} \text{ g} \end{aligned}$$

उदाहरण 1.5 : NH_3 के 100 g में उसके अणुओं की संख्या ज्ञात कीजिए?

हल : NH_3 का मोलर द्रव्यमान = $(14 + 3) \text{ g mol}^{-1} = 17 \text{ g mol}^{-1}$

$\therefore 17 \text{ g } NH_3$ में 6.022×10^{23} अणु होते हैं।

इसलिए, 100 g के नमूने में $\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ अणु mol}^{-1}}{17 \text{ g mol}^{-1}} \times 100 \text{ g } NH_3$ के अणु होंगे।

$$= 35.42 \times 10^{23} \text{ अणु}$$

$$= 3.542 \times 10^{24} \text{ अणु}$$

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

उदाहरण 1.6 : O का मोलर द्रव्यमान 16 g mol^{-1} है। ऑक्सीजन के एक अणु और एक परमाणु का द्रव्यमान बताइए।

हल : ऑक्सीजन के 1 मोल या 6.022×10^{23} परमाणुओं का द्रव्यमान $= 16 \text{ g mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \therefore \text{O के 1 परमाणु का द्रव्यमान} &= \frac{16 \text{ g mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 2.66 \times 10^{-23} \text{ g} \end{aligned}$$

क्योंकि ऑक्सीजन के एक अणु में दो परमाणु होते हैं (O_2) उसका अणु द्रव्यमान $= 2 \times 2.66 \times 10^{-23} \text{ g} = 5.32 \times 10^{-23} \text{ g}$



पाठगत प्रश्न 1.4

- हाइड्रोजन क्लोराइड HCl का मोलर द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।
- आर्गन परमाणुओं के मोलर द्रव्यमान का परिकलन कीजिए, दिया हुआ है कि उसके एक परमाणु का द्रव्यमान $6.634 \times 10^{-26} \text{ kg}$ है।
- पोटेशियम नाइट्रेट KNO_3 के 1.0 मोल का द्रव्यमान परिकलित कीजिए। (परमाणु द्रव्यमान : K = 39 amu; N = 14 amu, O = 16 amu)
- सोडियम फास्फेट का सूत्र Na_3PO_4 है, इसके 0.146 मोल का द्रव्यमान बताइए। (परमाणु द्रव्यमान Na = 23.0 amu, P = 31.0 amu; O = 16.0 amu)

1.6. द्रव्यमान, मोलर द्रव्यमान और मोलों की संख्या

किसी पदार्थ के लिए द्रव्यमान, मोलर द्रव्यमान और मोलों की संख्या अंतर्संबंधित मात्राएँ हैं। हम जानते हैं कि :

मोलर द्रव्यमान (M) = पदार्थ के एक मोल का द्रव्यमान

पानी का मोलर द्रव्यमान 18 g mol^{-1} है। यदि हमारे पास 18 g पानी है तो हम कह सकते हैं कि हमारे पास 1 मोल पानी है। यदि पानी 36 g है तो (18×2) , हमारे पास 2 मोल पानी है। अतः $(n \times 18) \text{ g}$, पानी में हम पानी के n मोल कहेंगे। अतः हमें यह संबंध प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} \text{किसी पदार्थ के मोलों की संख्या} &= \frac{\text{पदार्थ का द्रव्यमान}}{\text{पदार्थ का मोलर द्रव्यमान}} \\ n &= \frac{m}{M} \end{aligned}$$

अथवा

$$m = n \times M$$

ये संबंध पदार्थों के मोल संबंधित परिकलन में उपयोगी सिद्ध होते हैं।

उदाहरण 1.7 : किसी अभिक्रिया में 0.5 मोल एलुमिनियम की आवश्यकता पड़ती है। ग्राम में एलुमिनियम की आवश्यक मात्रा का परिकलन कीजिए। (परमाणु द्रव्यमान Al = 27 amu)

हल :

$$\text{Al का मोलर द्रव्यमान} = 27 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{आवश्यक द्रव्यमान} &= \text{मोलों की संख्या} \times \text{मोलर द्रव्यमान} \\ &= (0.5 \text{ mol}) \times (27 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 13.5 \text{ g} \end{aligned}$$

1.6.1 मोलर आयतन, V_m

किसी पदार्थ के 1 मोल का आयतन मोलर आयतन होता है। यह ताप और दाब पर निर्भर करता है। यह घनत्व से इस प्रकार संबंधित होता है :

$$\text{मोलर आयतन} = \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{\text{घनत्व}}$$

गैसों का आयतन, मानक ताप और दाब (STP) पर लिया जाता है। इसके लिए 0°C या 273 K ताप, मानक ताप और 1 बार दाब मानक दाब के रूप में लिया जाता है। STP पर आदर्श गैस का मोलर आयतन 22.7 litre^* होता है। आप पढ़ेंगे कि गैसों का आदर्श व्यवहार नहीं दिखाती हैं इसलिए उनका मोलर आयतन ठीक 22.7 L नहीं होता है। फिर भी यह 22.7 L के बहुत करीब होता है और व्यावहारिक रूप में हम सभी गैसों का STP पर मोलर आयतन 22.7 L mol^{-1} ही लेते हैं।



पाठगत प्रश्न 1.5

- 3.05 g ताम्र में ताम्र परमाणु के कितने मोल होते हैं (ताम्र का परमाणु द्रव्यमान = 63.5)।
- सोने के एक टुकड़े का द्रव्यमान 12.6 g है। उसमें सोने के कितने मोल विद्यमान हैं? (Au का सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान = 197 amu)
- एक कार्बनिक यौगिक की दहन अभिक्रिया में 2.5 मोल CO_2 बनती है। STP (273K, 1bar) पर इसका आयतन क्या होगा?

* पहले 1 एटमस्फियर दाब, मानक दाब माना जाता था। STP (273K, 1atm) पर आदर्श गैस का मोलर आयतन 22.4 L mol^{-1} लिया जाता था। इस मान में अंतर, मानक दाब में बदलाव के कारण है (1 bar) जोकि 1 atm से थोड़ा कम होता है।

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

1.7 अणु सूत्र और मूलानुपाती सूत्र

पिछली कक्षाओं में आपने पढ़ा कि किसी पदार्थ का रासायनिक सूत्र कैसे लिखा जाता है। उदाहरण के लिए जल को H_2O द्वारा, कार्बन डाइऑक्साइड को CO_2 द्वारा, मिथेन को CH_4 द्वारा और नाइट्रोजन पेन्टाआक्साइड को N_2O_5 द्वारा निरूपित किया जाता है। आप जानते हैं कि किसी अणु के सूत्र में परमाणुओं का प्रतीक लिखा जाता है और उस अणु में विद्यमान भिन्न-भिन्न परमाणुओं की संख्या को बताने के लिए पादांक का उपयोग किया जाता है (पादांक 1 नहीं लिखा जाता है) ऐसे सूत्र को **अणु सूत्र** कहते हैं क्योंकि यह पदार्थ के एक अणु को निरूपित करता है। जल के एक अणु में हाइड्रोजन के दो परमाणु तथा ऑक्सीजन का एक परमाणु होता है अतः उसका अणु सूत्र H_2O लिखा जाता है। इस प्रकार अणु सूत्र यह दर्शाता है कि यौगिक के एक अणु में विभिन्न तत्वों के कितने परमाणु विद्यमान हैं।

एक अन्य प्रकार का सूत्र होता है जिसे **मूलानुपाती सूत्र** कहते हैं। मूलानुपाती सूत्र किसी यौगिक में विद्यमान विभिन्न तत्वों के परमाणुओं की केवल आपेक्षिक संख्या बतलाता है ये संख्याएँ सरलतम अनुपात में व्यक्त की जाती हैं। उदाहरण के लिए ग्लूकोज का मूलानुपाती सूत्र CH_2O है। इसमें कार्बन, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के परमाणु 1:2:1 के अनुपात में होते हैं। (मूलानुपाती सूत्र को सरलतम सूत्र भी कहते हैं)। किसी पदार्थ का अणुसूत्र सदैव मूलानुपाती सूत्र का पूर्णांक गुणज होता है (अर्थात् अणु सूत्र = X_n जहाँ X मूलानुपाती सूत्र तथा n एक पूर्णांक है। उदाहरण के लिए ग्लूकोज का अणु सूत्र $C_6H_{12}O_6$ है जो उसके मूलानुपाती सूत्र CH_2O का 6 गुना है। अर्थात् मूलानुपाती सूत्र $\times 6 =$ अणु सूत्र। इस प्रकार जहाँ मूलानुपाती सूत्र परमाणुओं का अनुपात बतलाता है, वहीं अणु सूत्र किसी अणु में विद्यमान प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की वास्तविक संख्या बतलाता है। कुछ उदाहरणों में अणु सूत्र में विद्यमान परमाणुओं के अनुपात को छोटे पूर्णाकों में व्यक्त नहीं किया जा सकता है। ऐसे उदाहरणों में अणु सूत्र और मूलानुपाती सूत्र में कोई अंतर नहीं होता, उदाहरण के लिए सुक्रोज $C_{12}H_{22}O_{11}$ जो सामान्य रूप से शक्कर है। कुछ तत्वों के अणुओं में कई परमाणु होते हैं, जैसे P_4 , S_8 , आदि, उनमें तत्व का प्रतीक ही मूलानुपाती सूत्र होता है।

जैसा कि आप जानते हैं नमक, जिसका रासायनिक नाम सोडियम क्लोराइड है $NaCl$ से निरूपित किया जाता है। यह लवण आयनी होता है और अणु के रूप में नहीं पाया जाता है। इसलिए $NaCl$ इसका मूलानुपाती सूत्र है जिससे यह स्पष्ट होता है कि उसमें सोडियम और क्लोरिन के परमाणु 1:1 के अनुपात में हैं। अन्य आयनी पदार्थों की स्थिति भी ऐसी ही होती है। KCl , $NaNO_3$, MgO मूलानुपाती सूत्र के उदाहरण हैं क्योंकि उनके अणु नहीं पाए जाते हैं। सारणी 1.5 में कुछ अन्य उदाहरण दिए गए हैं।



सारणी 1.5 आण्विक और मूलानुपाती सूत्र

पदार्थ	आण्विक सूत्र	मूलानुपाती सूत्र
अमोनिया	NH ₃	NH ₃
कार्बन डाइऑक्साइड	CO ₂	CO ₂
एथेन	C ₂ H ₆	CH ₃
फ्रक्टोस	C ₆ H ₁₂ O ₆	CH ₂ O
सल्फर	S ₈	S
बेंजीन	C ₆ H ₆	CH
सोडियम क्लोराइड	—	NaCl
कैल्शियम ऑक्साइड	—	CaO

1.7.1 रासायनिक संघटन और सूत्र

मिथेन का अणु सूत्र CH₄ है, उसके एक किलोग्राम में कार्बन की मात्रा कितनी होगी? एक किलोग्राम अमोनिया, NH₃ में कितनी नाइट्रोजन होती है? यदि हम एक पदार्थ बनाएँ जिसमें कार्बन 58.8%, ऑक्सीजन 28.4%, नाइट्रोजन 8.28% और हाइड्रोजन 6.56% हो तो उसका मूलानुपाती सूत्र क्या होगा? आपने परमाणु द्रव्यमान, सूत्र और मोल संकल्पना का अध्ययन किया है, क्या आप इनकी सहायता से उपर्युक्त प्रश्नों को हल कर सकते हैं? उत्तर है हाँ, परमाणु द्रव्यमान, सूत्र और मोल संकल्पना वे आधारभूत अस्त्र हैं जिनसे आप इन प्रश्नों को सरलता से हल कर सकते हैं। आइए, अब इस पहलू का कुछ विस्तार से अध्ययन कर उसे समझने का प्रयत्न करें।

1.7.2 प्रतिशत संघटन

यदि हमें किसी यौगिक का सूत्र ज्ञात हो तो हम उस यौगिक की किसी विशेष मात्रा में मौजूद प्रत्येक तत्व की मात्रा मालूम कर सकते हैं। ऐलुमिनियम, ऐलुमिनियम ऑक्साइड Al₂O₃ से प्राप्त किया जा सकता है (Al₂O₃, बॉक्साइट अयस्क के रूप में पाया जाता है)। सिद्धांत रूप में इस सूत्र से हम मालूम कर सकते हैं कि ऐलुमिनियम ऑक्साइड की दी गई मात्रा से कितना ऐलुमिनियम प्राप्त किया जा सकता है। इसका परिकलन प्रतिशत संघटन के आधार पर किया जाता है।

यौगिक में विद्यमान किसी तत्व का प्रतिशत द्रव्यमान

$$= \frac{\text{एक अणु सूत्र अथवा एक मूलानुपाती सूत्र में तत्व का द्रव्यमान}}{\text{यौगिक का अणु द्रव्यमान या मूलानुपाती द्रव्यमान}} \times 100$$

आइए Al₂O₃ का प्रतिशत संघटन परिकलित करें

$$\text{ऐलुमिनियम का प्रतिशत} = \frac{1 \text{ मोल Al}_2\text{O}_3 \text{ में Al का द्रव्यमान}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान}} \times 100$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान} = (2 \times 27.0) \text{ g} + (3 \times 16.0) \text{ g} = 102.0 \text{ g}$$

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

चूँकि Al_2O_3 के 1 मोल में Al परमाणुओं के 2 मोल होते हैं, अतः Al का द्रव्यमान है

$$2 \times 27.0 \text{ g} = 54.0 \text{ g Al}$$

$$\text{ऐलुमिनियम का प्रतिशत} = \frac{54.0 \text{ g}}{102.0 \text{ g}} \times 100 = 52.9 \%$$

इसी प्रकार हम ऑक्सीजन का प्रतिशत परिकलित कर सकते हैं; Al_2O_3 के 1 मोल में O परमाणुओं के 3 मोल होते हैं, इसलिए

$$\text{ऑक्सीजन का प्रतिशत} = \frac{3 \times 16.0 \text{ g}}{102.0 \text{ g}} \times 100 = 47.1 \%$$

उदाहरण 1.8: ब्यूटानोइक अम्ल का सूत्र $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ है। ब्यूटानोइक अम्ल का तत्व विश्लेषण कीजिए।

हल: ब्यूटानोइक अम्ल का अणु सूत्र $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ है।

ब्यूटानोइक अम्ल के 1 मोल में कार्बन परमाणुओं के 4 मोल, हाइड्रोजन परमाणुओं के 8 मोल और ऑक्सीजन परमाणुओं के 2 मोल हैं। इस प्रकार ब्यूटानोइक अम्ल का एक मोलर द्रव्यमान, कार्बन परमाणुओं के 4 मोलर द्रव्यमान, हाइड्रोजन परमाणु के 8 मोलर द्रव्यमान और ऑक्सीजन परमाणुओं के 2 मोलर द्रव्यमान के योग के बराबर होगा अथवा

ब्यूटानोइक अम्ल का 1 मोलर द्रव्यमान $= 4 \times 12.0 \text{ g} + 8 \times 1.0 \text{ g} + 2 \times 16.0 \text{ g} = 88.0 \text{ g}$
द्रव्यमान की दृष्टि से

$$\text{C का प्रतिशत} = \frac{48.0 \text{ g}}{88.0 \text{ g}} \times 100 = 54.5 \%$$

$$\text{H का प्रतिशत} = \frac{8.0 \text{ g}}{88.0 \text{ g}} \times 100 = 9.1 \%$$

$$\text{O का प्रतिशत} = \frac{32.0 \text{ g}}{88.0 \text{ g}} \times 100 = 36.4 \%$$

ब्यूटानोइक अम्ल में O का प्रतिशत निम्नलिखित ढंग से भी परिकलित किया जा सकता है।
द्रव्यमान की दृष्टि से O का प्रतिशत $= 100 - (\text{द्रव्यमान से C का प्रतिशत} + \text{द्रव्यमान से$

H का प्रतिशत)

$$= 100 - (54.5 + 9.1) = 36.4 \%$$

1.8 मूलानुपाती सूत्र का निर्धारण – सूत्र रससमीकरणमिति

अभी-अभी हमने पढ़ा कि यदि किसी यौगिक का सूत्र ज्ञात हो तो हम प्रतिशत संघटन परिकलित कर सकते हैं। अब प्रश्न उठता है कि यदि किसी यौगिक का प्रतिशत संघटन ज्ञात हो तो क्या



हम उसका सूत्र निर्धारित कर सकते हैं? इसका उत्तर होगा हाँ, परन्तु यह अणु सूत्र ना होकर मूलानुपाती सूत्र होगा क्योंकि इससे हमें यौगिक में विद्यमान परमाणुओं की आपेक्षिक संख्या ज्ञात होती है। साधारणतया हम अज्ञात यौगिक में विद्यमान विभिन्न तत्वों का प्रतिशत संघटन निर्धारित करते हैं और फिर उससे उसका सूत्र ज्ञात करते हैं। आइए जल का सरल उदाहरण लें। जल में द्रव्यमान से 11.11% हाइड्रोजन और 88.89% ऑक्सीजन होती है। आँकड़ों से हम जल का मूलानुपाती सूत्र ज्ञात कर सकते हैं। मान लीजिए हमारे पास जल के 100.00 g हैं, तो उसके प्रतिशत संघटन से ज्ञात होता है कि 100.0 g जल में 11.11 g हाइड्रोजन और 88.89 g ऑक्सीजन होती है।

परमाणु द्रव्यमान तालिका से ज्ञात होता है कि हाइड्रोजन परमाणुओं के एक मोल का द्रव्यमान 1.0g होता है और ऑक्सीजन परमाणुओं के एक मोल का द्रव्यमान 16.0 g होता है। अब हम इकाई रूपांतरण गुणक लिख सकते हैं, जिससे हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के द्रव्यमानों को क्रमशः उनके परमाणुओं के मोलों में बदला जा सके चूँकि हाइड्रोजन परमाणु के 1 मोल का द्रव्यमान 1.0 g है। इसका रूपांतरण गुणक

$$\frac{1 \text{ मोल H परमाणु}}{1.0 \text{ g H}}$$

इसलिए

$$11.11 \text{ g H} = (11.11 \text{ g H}) \frac{1 \text{ मोल H परमाणु}}{1.0 \text{ g H}} = 11.11 \text{ मोल H परमाणु}$$

इसी प्रकार ऑक्सीजन के लिए रूपांतर गुणक

$$\frac{1 \text{ मोल O परमाणु}}{16.0 \text{ g O}}$$

$$\text{अतः, } 88.89 \text{ g O} = (88.89 \text{ g O}) \frac{1 \text{ मोल O परमाणु}}{16.0 \text{ g O}} = 5.55 \text{ मोल O परमाणु}$$

इस तरह जल में हाइड्रोजन और ऑक्सीजन परमाणुओं के मोलों का अनुपात 11.11 : 5.55 है। चूँकि किसी तत्व के एक मोल में उस तत्व के परमाणुओं की जो संख्या होती है, वही संख्या दूसरे तत्व के एक मोल में होती है। अतः किसी यौगिक के परमाणुओं के मोलों का अनुपात परमाणुओं की संख्या का अनुपात भी होता है।

इसलिए जल में हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के परमाणुओं का अनुपात 11.11 : 5.55 होता है। प्रत्येक को उनमें से छोटी संख्या से भाग देने पर हम दोनों संख्याओं को पूर्णाकों में बदल सकते हैं।

$$\frac{11.11}{5.55} = 2 \text{ और } \frac{5.55}{5.55} = 1$$

इस प्रकार हाइड्रोजन और ऑक्सीजन परमाणुओं का अनुपात 2 : 1 है और इसलिए जल का मूलानुपाती सूत्र H_2O है।

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

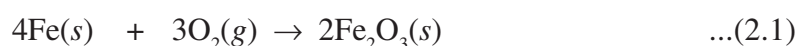


पाठगत प्रश्न 1.6

1. यौगिक Fe_3O_4 में Fe और O का प्रतिशत ज्ञात कीजिए।
2. निम्नलिखित में प्रत्येक का प्रतिशत संघटन ज्ञात कीजिए :
(a) SrCO_3 में C का (b) H_2SO_4 में SO_3 का
3. नीचे दिए गए अणु सूत्र वाले पदार्थों के मूलानुपाती सूत्र बताइए :
 H_2O_2 , C_6H_{12} , Li_2CO_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, S_8 , H_2O , B_2H_6 , O_3 , S_3O_9 , N_2O_3
4. एक यौगिक, कार्बन और ऑक्सीजन केवल दो तत्वों का बना है। यदि इस यौगिक में 53.1% कार्बन है तो उसका मूलानुपाती सूत्र बताइए।

1.9 रासायनिक समीकरण और अभिक्रिया रससमीकरणमिति

आपने पढ़ा कि रासायनिक अभिक्रिया को रासायनिक समीकरण के रूप में लिखा जा सकता है। एक संतुलित रासायनिक समीकरण मात्रात्मक एवं गुणात्मक, दोनों तथ्य दर्शाता है। निम्नलिखित समीकरण के अवलोकन से देखें क्या पता चलता है :



(1) गुणात्मक अर्थ

गुणात्मक दृष्टि से समीकरण (2.1) दर्शाती है कि लोहा ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया करके आयरन आक्साइड बनाता है।

(2) मात्रात्मक अर्थ

मात्रात्मक दृष्टि से एक संतुलित रासायनिक अभिक्रिया अभिकारकों और उत्पादों की मात्राओं में संख्यात्मक संबंध दर्शाती है। इन संबंधों को प्रकट करती है :

- (i) सूक्ष्म राशियाँ जैसे परमाणु, अणु, सूत्र इकाई
- (ii) स्थूल राशियाँ जैसे अभिकारकों और उत्पादों के मोल, द्रव्यमान और आयतन (गैसीय पदार्थों के लिए) आदि।

अब फिर से अभिक्रिया (2.1) के मात्रात्मक अर्थों को देखते हैं।

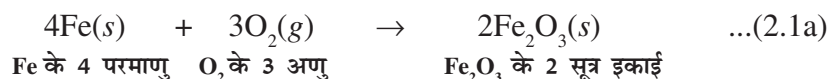
1.10 सूक्ष्म मात्रात्मक अर्थ

अभिक्रिया (2.1)





के अनुसार - लोहे के 4 परमाणु, ऑक्सीजन के 3 अणुओं से संयोग करके आयरन ऑक्साइड की 2 सूत्र इकाइयाँ बनाते हैं। अक्सर इन मात्राओं को अभिकारक और उत्पाद के नीचे लिख दिया जाता है, जैसे कि नीचे दिखाया गया है-

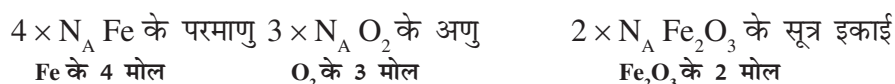


1.11 स्थूल मात्रात्मक अर्थ

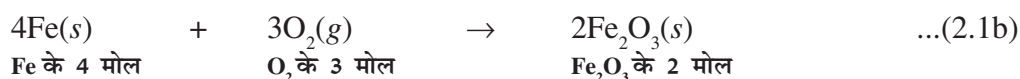
ऊपर दिए गए सूक्ष्म मात्रात्मक अर्थ को स्थूल मात्रात्मक अर्थ में मोल संकल्पना (जो कि आप पाठ 1 में पढ़ चुके हैं) की सहायता से बदला जा सकता है।

(a) मोल संबंध

हम जानते हैं कि किसी पदार्थ की मौलिक सत्ताएँ जैसे परमाणु, अणु, आयन अथवा सूत्र इकाई का एक मोल आवोगाद्रो संख्या से बनता है। चलिए, अब हम (समीकरण 2.1a) के अणुओं, परमाणुओं और सूत्र द्रव्यमान की संख्या को आवोगाद्रो स्थिरांक N_A से गुणा कर देते हैं



इस समीकरण को लिख सकते हैं :



समीकरण (2.1b) अभिकारकों और उत्पादों के मोल संबंध दर्शाती है। इसके अनुसार लोहे के 4 मोल O₂ के 3 मोल के साथ क्रिया करके Fe₂O₃ के 2 मोल देते हैं।

(b) द्रव्यमान संबंध

पिछले भाग में आपने मोल संबंध के बारे में पढ़ा, इसे द्रव्यमान संबंध में बदलने के लिए हम इस तथ्य का प्रयोग करेंगे कि किसी पदार्थ के एक मोल का द्रव्यमान उसके मोलर द्रव्यमान के बराबर होता है। मोलर द्रव्यमान का परिकलन सूत्र में उपस्थित विभिन्न तत्वों के आपेक्षित परमाणुक द्रव्यमानों की सहायता से किया जाता है।

जिस समीकरण की हम चर्चा कर रहे हैं उसमें लोहे और ऑक्सीजन के आपेक्षिक परमाणुक द्रव्यमान क्रमशः 55.8 और 16.0 हैं। इसलिए

(i) Fe का मोलर द्रव्यमान = 55.8 g mol⁻¹

(ii) O₂ का मोलर द्रव्यमान = 2 × 16.0 = 32 g mol⁻¹

(iii) Fe₂O₃ का मोलर द्रव्यमान = (2 × 55.8 + 3 × 16.0) g mol⁻¹
= 159.6 g mol⁻¹

मॉड्यूल - 1

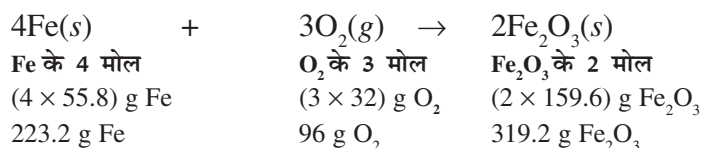
रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



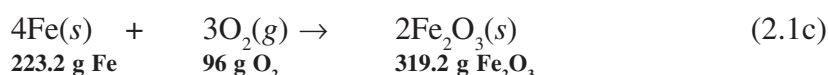
टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

इन मोलर द्रव्यमानों का प्रयोग करते हुए हम समीकरण (2.1b) में दिए गए मोल संबंध को द्रव्यमान संबंध में नीचे दिए गए ढंग से बदल सकते हैं :

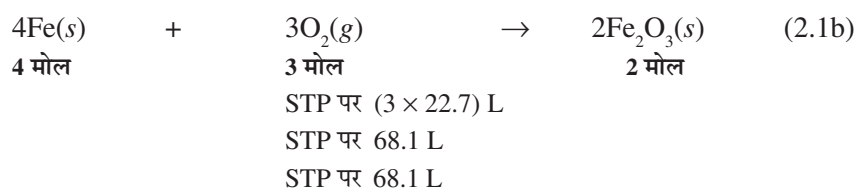


अतः 223.2 g लोहा 96 g ऑक्सीजन से क्रिया करके 319.2 g आयरन ऑक्साइड बनाता है। हम उपर्युक्त समीकरण को इस प्रकार भी लिख सकते हैं :



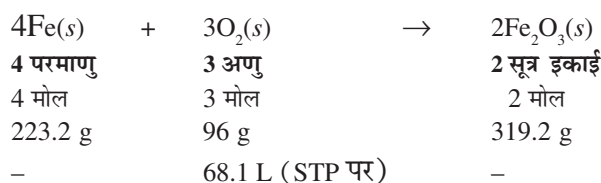
(c) आयतन संबंध

हम जानते हैं कि किसी भी गैस का STP (मानक ताप और दाब, 0°C और 1 बार दाब) पर आयतन 22.7 L* होता है। इस तथ्य से हम गैसीय पदार्थों के बीच आयतन संबंध निकाल सकते हैं। जिस समीकरण की हम चर्चा कर रहे हैं उसमें केवल एक गैसीय पदार्थ O₂ है। हम समीकरण (2.1b) को लिख सकते हैं:



अतः 4 मोल लोहा, STP पर 68.1 L ऑक्सीजन के साथ क्रिया करके 2 मोल आयरन ऑक्साइड बनाता है। (आयतन संबंध, उन समीकरणों के लिए अधिक लाभदायक होता है जिनमें दो या दो से अधिक गैसीय पदार्थ हों।)

हम उपर्युक्त समीकरण के सूक्ष्म तथा स्थूल मात्रात्मक संबंध इस प्रकार लिख सकते हैं :



हम मिश्रित संबंध भी प्रयोग कर सकते हैं। उदाहरणार्थ, हम कह सकते हैं कि 4 मोल लोहा 68.1 L (STP पर) ऑक्सीजन से क्रिया करके 319.2 g आयरन ऑक्साइड बनाता है।

आइए, दो अन्य उदाहरणों के साथ इन संबंधों को समझें।

* पूर्व में, मानक दाब 1 एटमॉस्फियर लिया गया और STP पर गैस के एक अणु का आयतन 22.4 L लिया गया।



(क) हाबर प्रक्रम से अमोनिया के निर्माण के लिए मोल, द्रव्यमान और आयतन संबंधों को देखें।

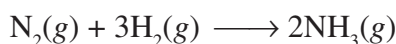
सूक्ष्म संबंध	$N_2(g)$	$+3H_2(g)$	\longrightarrow	$2NH_3(g)$...(2.2)
स्थूल संबंध	1 अणु	3 अणु		2 अणु	
(i) मोल	1 मोल	3 मोल		2 मोल	
(ii) द्रव्यमान	28 g	$(3 \times 2.0) = 6.0$ g		$(2 \times 17.0) = 34$ g	
(iii) आयतन	1×22.7 L	(3×22.7) L		(2×22.7) L	
	= 22.7 L	= 68.1 L		= 45.4 L	
अथवा	1 आयतन	3 आयतन		2 आयतन	

(ख) आइए, अब ब्यूटेन की दहन प्रक्रिया के लिए विभिन्न संबंध देखें। समीकरण हैं :

$2C_4H_{10}(g)$	+	$13O_2(g)$	\longrightarrow	$8CO_2(g)$	+	$10H_2O(g)$
2 अणु		13 अणु		8 अणु		10 अणु
2 मोल		13 मोल		8 मोल		10 मोल
$2 \times (4 \times 12 + 10 \times 1)$ g		(13×32) g		$8 \times (12 + 2 \times 16)$ g		$10 \times (2 \times 1 + 16)$ g
116 g		416 g		352 g		180 g
$2 \times 22.7 = 45.4$ L		$13 \times 22.7 = 295.1$ L		$8 \times 22.7 = 181.6$ L		$10 \times 22.7 = 227$ L
2 आयतन		13 आयतन		8 आयतन		10 आयतन

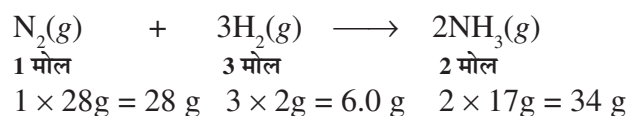
आइए, अब मोल, द्रव्यमान और आयतन संबंधों से कुछ परिकलन करें।

उदाहरण 1.9 : हाबर प्रक्रम द्वारा अमोनिया के निर्माण में नाइट्रोजन, हाइड्रोजन के साथ उच्च ताप और दाब पर उत्प्रेरक की उपस्थिति में क्रिया करके अमोनिया बनाती है



एक मीट्रिक टन अमोनिया बनाने के लिए कितनी हाइड्रोजन की आवश्यकता होगी?

हल : सबसे पहले समीकरण के लिए द्रव्यमान संबंध निकालते हैं :



हम जानते हैं

$$1 \text{ मीट्रिक टन} = 1000 \text{ kg} = 10^3 \text{ kg} = 10^6 \text{ g}$$

द्रव्यमान संबंध से 34 g NH_3 अमोनिया के निर्माण के लिए 6.0 g H_2 की आवश्यकता है

$$\therefore 10^6 \text{ g } NH_3 \text{ के लिए } \frac{6.0 \times 10^6}{34} \text{ g} = 1.76 \times 10^5 \text{ g of } H_2 \text{ की आवश्यकता होगी}$$

अतः 1 मीट्रिक टन अमोनिया, 1.176×10^5 g H_2 से मिलेगी।

मॉड्यूल - 1

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

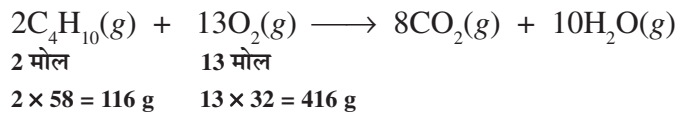
रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

उदाहरण 1.10 : ब्यूटेन C_4H_{10} , को ईंधन के रूप में प्रयोग करने वाली रॉकेट मोटर को, प्रत्येक kg ब्यूटेन के पूर्ण दहन के लिए कितने kg ऑक्सीजन की आवश्यकता होगी?

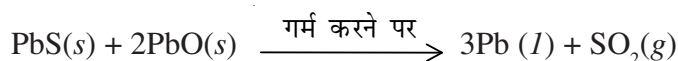
हल : ब्यूटेन की दहन अभिक्रिया इस प्रकार है :



अतः पूर्ण दहन के लिए 116 g ब्यूटेन को 416g ऑक्सीजन की आवश्यकता होगी

$$\begin{aligned} 1000 \text{ g ब्यूटेन को} &= \frac{416 \times 1000}{116} \text{ g} = 3586 \text{ g } O_2 \text{ की आवश्यकता होगी} \\ &= 3.586 \text{ kg } O_2 \approx 3.59 \text{ kg } O_2 \end{aligned}$$

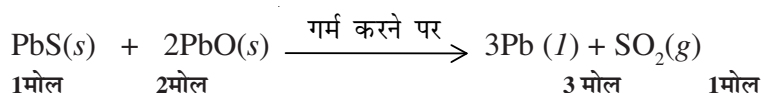
उदाहरण 1.11 : लेड सल्फाइड PbS और लेड ऑक्साइड PbO , को एक साथ गर्म करने पर लेड धातु और SO_2 सल्फर डाइऑक्साइड बनते हैं



यदि 14.0 g लेड ऑक्साइड ऊपर दी गई समीकरण के अनुसार क्रिया करें तो कितने (a) मोल लेड (b) ग्राम लेड (c) लेड के परमाणु और (d) ग्राम सल्फर डाइऑक्साइड बनेंगे?

(परमाणुक द्रव्यमान : $Pb = 207.0$, $S = 32.1$; $O = 16.0$)

हल : संतुलित समीकरण इस प्रकार है



PbO का सूत्र द्रव्यमान = $(207.0 + 16.0) = 223.0 \text{ amu}$

1 मोल PbO सूत्र इकाई का द्रव्यमान है 223.0 g

$$\text{तो } 14.0 \text{ g } PbO = \frac{14.0 \text{ g } PbO}{223.0 \text{ g mol}^{-1} PbO} = 6.28 \times 10^{-2} \text{ मोल } PbO \text{ सूत्र इकाइयाँ}$$

(a) संतुलित समीकरण से पता चलता है कि PbO सूत्र इकाइयों के 2 मोल, लेड परमाणुओं के 3 मोल बनाते हैं। इसलिए PbO सूत्र इकाइयों के 6.28×10^{-2} से प्राप्त लेड परमाणु इस प्रकार होंगे:

$$\begin{aligned} 6.28 \times 10^{-2} PbO \text{ मोल सूत्र इकाइयाँ} &\times \frac{Pb \text{ परमाणु के 3 मोल}}{PbO \text{ सूत्र इकाइयों के 2 मोल}} \\ &= 9.42 \times 10^{-2} \text{ mol Pb} \end{aligned}$$



(b) लेड का परमाणु द्रव्यमान 207.0 है। इससे ज्ञात होता है कि लेड परमाणु के 1 मोल का द्रव्यमान 207.0 g है। अतः 9.42×10^{-2} मोल लेड के परमाणुओं का द्रव्यमान इस प्रकार होगा :

$$9.42 \times 10^{-2} \text{ मोल Pb परमाणु} \times \frac{207.0 \text{ g Pb}}{1 \text{ मोल Pb परमाणु}} = 19.5 \text{ g Pb}$$

(c) लेड परमाणुओं के 9.42×10^{-2} मोल

$$9.42 \times 10^{-2} \text{ मोल Pb परमाणु} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ atoms mol}^{-1} = 5.67 \times 10^{22} \text{ Pb परमाणु}$$

(d) संतुलित समीकरण के अनुसार PbO सूत्र इकाइयों के 2 मोल, SO₂ अणुओं का 1 मोल बनाते हैं।

इसलिए, PbO सूत्र इकाइयों के 6.28×10^{-2} मोल से -

$$6.28 \times 10^{-2} \text{ मोल PbO सूत्र इकाइयाँ} \times \frac{\text{SO}_2 \text{ सूत्र का 1 मोल}}{\text{PbO सूत्र इकाइयों के 2 मोल}}$$

$$= 3.14 \times 10^{-2} \text{ mol SO}_2$$

अब SO₂ का आण्विक द्रव्यमान = $32.1 + 2(16.0) = 64.1$

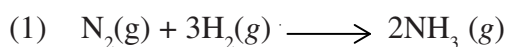
SO₂ अणुओं के 1 मोल का द्रव्यमान = 64.1 g mol^{-1} है

इसलिए SO₂ अणुओं के 3.14×10^{-2} मोलों का द्रव्यमान

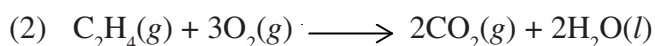
$$= 3.14 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \times 64.1 \text{ g mol}^{-1} = 2.01 \text{ g}$$



पाठगत प्रश्न 1.7



इस अभिक्रिया के अनुसार (a) 0.207 मोल N₂ (b) 22.6 g H₂ से NH₃ के कितने ग्राम बनेंगे?



इस अभिक्रिया में (a) O₂ के अणुओं के कितने मोल उपयुक्त होंगे, (b) H₂O के अणुओं के कितने मोल बनेंगे यदि C₂H₄ अणुओं के 4.16×10^{-2} मोल अभिक्रिया करें?

1.12 सीमांत अभिकारक

अक्सर देखा जाता है कि जो पदार्थ एक दूसरे से अभिक्रिया करते हैं वे संतुलित समीकरण के अनुसार ठीक उसी अनुपात में विद्यमान नहीं होते हैं जिसमें होना चाहिए। उदाहरण के लिए यदि हाइड्रोजन के 2 मोल और ऑक्सीजन के 2 मोल को आपस में मिलाकर मिश्रण में स्फुलिंग

मॉड्यूल - 1

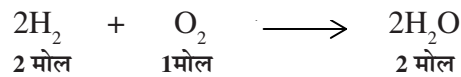
परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

(चिन्तारी) प्रवाहित की जाए तो जल बनता है। समीकरण के अनुसार

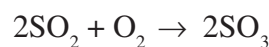


यहाँ हाइड्रोजन के 2 मोल ऑक्सीजन के केवल 1 मोल से अभिक्रिया करते हैं और इस प्रकार ऑक्सीजन का 1 मोल अनाधिकृत रह जाता है। इस उदाहरण में हाइड्रोजन को सीमांत अभिकारक कहा जाता है क्योंकि हाइड्रोजन की मात्रा शून्य हो जाती है और दूसरे अभिकारक यानि ऑक्सीजन के पूर्णतया प्रयुक्त होने से पहले ही अभिक्रिया रुक जाती है। इस तरह हाइड्रोजन की प्रारंभ में विद्यमान मात्रा उत्पाद की मात्रा को सीमित कर देती है।

उदाहरण 1.12 : SO_2 के 3 मोल, ऑक्सीजन O_2 के 2 मोलों से अभिक्रिया करके SO_3 बनाते हैं। इस अभिक्रिया में

- सीमांत अभिकर्मक क्या है?
- SO_3 की अधिकतम मात्रा कितनी बनेगी?

हल : (i) सबसे पहले हम संतुलित समीकरण लिखते हैं



SO_2 के 2 मोल ऑक्सीजन के 1 मोल से संयोग करके SO_3 के 2 मोल बनाते हैं और O_2 का 1 मोल SO_3 के 2 मोल बनाते हैं। लेकिन हमारे पास SO_2 के 3 मोल और ऑक्सीजन (O_2) के 2 मोल हैं, अतः SO_3 की संगत मात्राएँ इस प्रकार होंगी :

$$(3 \text{ मोल } \text{SO}_2) \times \frac{2 \text{ मोल } \text{SO}_3}{2 \text{ मोल } \text{SO}_2} = 3 \text{ मोल } \text{SO}_3$$

$$(2 \text{ मोल } \text{O}_2) \times \frac{2 \text{ मोल } \text{SO}_3}{1 \text{ मोल } \text{O}_2} = 4 \text{ मोल } \text{SO}_3$$

जो अभिकारक उत्पाद की न्यूनतम मात्रा बनाता है वह सीमांत अभिकारक कहलाता है। इस अभिक्रिया में SO_2 सीमांत अभिकारक है

- किसी अभिक्रिया में सीमांत अभिकारक द्वारा निर्मित मात्रा उत्पाद की अधिकतम मात्रा होती है। इस प्रकार SO_3 की अधिकतम प्राप्त मात्रा 3 मोल है।

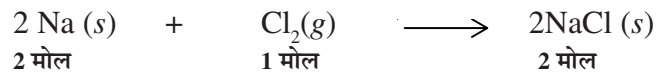
उदाहरण 1.13 : STP (273 K, 1 bar) पर 2L क्लोरीन गैस के फ्लास्क में 2.3 g सोडियम धातु रखी जाती है। अभिक्रिया के बाद, बताइए

- इस अभिक्रिया में सीमांत अभिकारक कौन-सा है?
- सोडियम क्लोराइड के कितने मोल बनते हैं?
- अभिक्रिया के बाद कौन सा अभिकारक अनाधिकृत रह जाता है? उसका द्रव्यमान ग्राम में निकालें।



(iv) अधिकता में उपस्थित पदार्थ का कितना प्रतिशत सोडियम क्लोराइड में परिवर्तित हुआ है? (दिया है : Na = 23, Cl = 35.5)

हल :



अथवा

1 मोल
STP पर 22.7 L

2 मोल

(i) रखे गए Na के मोल = $\frac{2.3 \text{ g}}{23 \text{ g mol}^{-1}} = 0.1 \text{ मोल}$

उपर्युक्त समीकरण के अनुसार, 2 मोल Na से 2 मोल NaCl बनता है।

इसलिए 0.1 मोल Na से = $\frac{2 \times 0.1}{2} = 0.1 \text{ मोल NaCl}$ बनेगा।

STP पर मोलर आयतन = 22.7 L

इसलिए STP पर 2 L क्लोरीन के मोल = $\frac{2 \text{ L}}{22.7 \text{ L mol}^{-1}} = 0.088 \text{ mol}$

समीकरण से : 1 मोल Cl_2 , 2 मोल NaCl देती है।

यहाँ 0.088 मोल Cl_2 बनाएगी $2 \times 0.088 = 0.176 \text{ मोल NaCl}$

क्योंकि Na, NaCl की कम मात्रा बनाता है, इसलिए Na सीमांत अभिकारक है।

(ii) भाग (i) के अनुसार Na सीमांत अभिकारक है, NaCl के मोल बनते हैं = 0.1 मोल

(iii) उपर्युक्त समीकरण से, 1 मोल Cl_2 से 2 मोल NaCl बनते हैं

यहाँ 0.1 मोल NaCl बनेगा $\frac{1 \times 0.1}{2} = 0.05 \text{ मोल Cl}_2$ से।

Cl_2 के आरंभिक मोल = 0.088 mol

अनाभिकृत Cl_2 मोलों की संख्या = $(0.088 - 0.05) \text{ मोल} = 0.038 \text{ मोल}$

यहाँ अनाभिकृत Cl_2 का द्रव्यमान = $0.038 \text{ mol} \times 71.0 \text{ g mol}^{-1} = 2.698 \text{ g}$

(Cl_2 का मोलर द्रव्यमान है = $2 \times 35.5 = 71.0 \text{ g mol}^{-1}$)

(iv) अभिकृत हुए Cl_2 के मोल = 0.05 मोल 0.088 मोल में से

$\therefore \text{Cl}_2$ का अभिकृत प्रतिशत जो NaCl बनाता है = $\frac{0.05}{0.088} \times 100 = 56.8 \%$

मॉड्यूल - 1

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

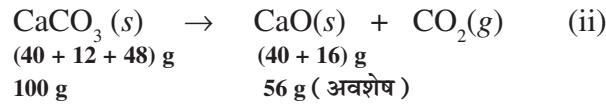
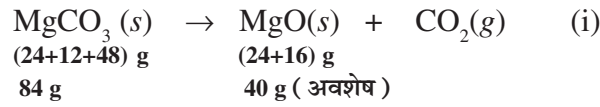
उदाहरण 1.14 : MgCO_3 और CaCO_3 के 2.0g मिश्रण को, भार में कमी होने तक गर्म किया गया। अवशेष का भार है 1.04g। मिश्रण का प्रतिशत संघटन निकालिए। ($\text{Mg} = 24$, $\text{Ca} = 40$, $\text{C} = 12$, $\text{O} = 16$)

हल : दिए गए MgCO_3 और CaCO_3 के मिश्रण का भार = 2.0 g

यदि MgCO_3 का द्रव्यमान = x g

तो CaCO_3 का द्रव्यमान होगा = $(2.0 - x)$ g

दोनों की अपघटन प्रक्रिया इस प्रकार है :



समीकरण (i) से

84 g MgCO_3 से अवशेष बचता है = 40 g

$$x \text{ g } \text{MgCO}_3 \text{ से अवशेष बचेगा} = \frac{40x}{84} \text{ g}$$

समीकरण (ii) से

100 g CaCO_3 से अवशेष बचता है = 56 g

$$(2.0 - x) \text{ g } \text{CaCO}_3 \text{ से अवशेष बचेगा} = \frac{56 \times (2.0 - x)}{100} \text{ g}$$

$$\text{कुल अवशेष का द्रव्यमान} = \frac{40x}{84} + \frac{56 \times (2.0 - x)}{100} = 1.04 \text{ g (दिया है)}$$

$$40 \times 100x + 84 \times 56 \times 2 - 84 \times 56x = 84 \times 100 \times 1.04$$

$$4000x + 9408 - 4704x = 8736$$

$$9408 - 8736 = (4704 - 4000)x$$

$$672 = 704x$$

$$\text{इसलिए, मिश्रण में } \text{MgCO}_3 \text{ का द्रव्यमान} = x = \frac{672}{704} = 0.96 \text{ g}$$

$$\text{इसलिए, } \text{MgCO}_3 \text{ का प्रतिशत} = \frac{0.96}{2.0} \times 100 = 48 \%$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ का प्रतिशत} = 100 - 48 = 52 \%$$



आपने क्या सीखा

- मोल पदार्थ की वह मात्रा है जिसमें उस पदार्थ की उतनी सत्ताएँ होती हैं जितने C-12 के 0.012 kg अथवा 12 g में परमाणु होते हैं। इस प्रकार मोल एक संख्या का द्योतक है।
- पदार्थ के एक मोल में उसकी सत्ताओं की संख्या 6.022×10^{23} होती है।
- किसी पदार्थ के एक मोल के द्रव्यमान को उसका मोलर द्रव्यमान कहते हैं। यह संख्या में सापेक्ष परमाणु द्रव्यमान अथवा सापेक्ष अणु द्रव्यमान के बराबर होता है जिसे ग्राम प्रति मोल अथवा (g mol^{-1}) या किलोग्राम प्रति मोल (kg mol^{-1}) में व्यक्त किया जाता है।
- किसी पदार्थ के एक मोल के आयतन को उसका मोलर आयतन कहते हैं। मानक दाब और ताप पर, STP (273 K, 1 bar) किसी आदर्श गैस के एक मोल का आयतन = 22.7 L होता है।
- आयनी पदार्थों का मोलर द्रव्यमान सांख्यिक रूप में यौगिक के सूत्र द्रव्यमान के बराबर होता है जिसे ग्राम में व्यक्त करते हैं।
- अगर किसी पदार्थ का मोलर द्रव्यमान ज्ञात हो तो निश्चित द्रव्यमान वाले नमूने में विद्यमान पदार्थ की मात्रा/मोलों का परिकलन किया जा सकता है। यदि मोलर द्रव्यमान M हो तो m द्रव्यमान वाले नमूने में विद्यमान पदार्थ के मोलों की संख्या n को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है $n = \frac{m}{M}$
- रासायनिक सूत्र न केवल यौगिक का नाम निरूपित करता है बल्कि वह (i) परमाणुओं की अपेक्षिक संख्या (ii) परमाणुओं के मोलों की आपेक्षिक संख्या, के रूप में उसके संघटन को भी व्यक्त करता है।
- किसी पदार्थ का अणु सूत्र (i) एक अणु में विभिन्न तत्वों के परमाणुओं की संख्या (ii) अणुओं के एक मोल में विभिन्न परमाणुओं के मोलों की संख्या दर्शाता है।
- मूलानुपाती सूत्र (i) परमाणुओं का अनुपात और (ii) यौगिक में परमाणुओं के मोलों का अनुपात दर्शाता है।
- अणु सूत्र, मूलानुपाती सूत्र का पूर्णांक गुणज होता है।
- किसी यौगिक के मूलानुपाती सूत्र को उसके रासायनिक विश्लेषण द्वारा ज्ञात किया जा सकता है।
- किसी यौगिक का अणु सूत्र ज्ञात करने के लिए उसका अणु द्रव्यमान मालुम होना चाहिए।
- रससमीकरणमिति के अंतर्गत रासायनिक यौगिकों के संघटन का मात्रात्मक अध्ययन (यौगिक अथवा सूत्र रससमीकरणमिति) तथा रासायनिक अभिक्रियाओं में उपयुक्त अथवा निर्मित पदार्थों का मात्रात्मक (अभिक्रिया अथवा समीकरण रससमीकरणमिति) अध्ययन किया जाता है।

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

- रासायनिक समीकरण द्वारा न केवल अभिक्रिया में बनने या उपयुक्त होने वाले पदार्थों की पहचान की जा सकती है बल्कि सत्ताओं के रूप में पदार्थों की आपेक्षिक मात्राओं को (अ) परमाणु, अणु और सूत्र इकाई के रूप में (ब) मोलों के रूप में भी व्यक्त किया जाता है।
- एक संतुलित समीकरण प्रदर्शित करती है कि अभिकारकों में विद्यमान सभी परमाणु अणुओं उत्पादों में विद्यमान हैं क्योंकि किसी अभिक्रिया में न तो परमाणु बनते हैं और न ही नष्ट होते हैं।
- किसी संतुलित समीकरण में अभिकारकों के मोलों का रससमीकरणमिति अनुपात यह ज्ञात करने में उपयोगी होता है कि कौन-सा पदार्थ पूर्णतया उपयुक्त हो गया है और कौन-सा पदार्थ शेष बच गया है।



पाठांत प्रश्न

- लोहे के एक टुकड़े का द्रव्यमान 65.0 g है। उसमें विद्यमान परमाणुओं की संख्या बताइए? (परमाणु द्रव्यमान; Fe = 55.9 amu)।
- फॉस्फोरस के एक टुकड़े का द्रव्यमान 99.2 g है। उसमें विद्यमान फॉस्फोरस P₄ के मोलों की संख्या बताइए? (परमाणु द्रव्यमान, P = 31.0 amu)
- फ्लोरीन के 8.46×10^{24} परमाणुओं का द्रव्यमान 266.95 g है। फ्लोरीन का परमाण्विक द्रव्यमान परिकलित कीजिए।
- मैग्नीशियम के एक नमूने में 1.92×10^{22} परमाणु हैं इस नमूने का द्रव्यमान ग्रामों में ज्ञात कीजिए। (परमाणु द्रव्यमान = 24.3 amu)
- नीचे दिए गए रासायनिक पदार्थों के मोलर द्रव्यमान (g mol⁻¹ में) ज्ञात कीजिए :
 - सोडियम हाइड्रॉक्साइड, NaOH
 - कॉपर सल्फेट, CuSO₄ .5H₂O.
 - सोडियम कार्बोनेट, Na₂CO₃ .10H₂O
- फॉस्फोरस ट्राइक्लोराइड (PCl₃) के 150 g के नमूने के लिए निम्नलिखित परिकलन कीजिए:
 - एक PCl₃ अणु का द्रव्यमान
 - नमूने में PCl₃ और Cl के मोलों की संख्या
 - नमूने में Cl परमाणुओं के ग्राम की संख्या
 - नमूने में PCl₃ अणुओं की संख्या
- कार्बन-12 का वह द्रव्यमान ज्ञात करिए जिसमें 1×10^{19} परमाणु हों?



8. कार्बन-12 परमाणुओं के 100g के नमूने में उसके परमाणुओं की संख्या बताइए?
9. CaCO_3 के कितने मोलों का द्रव्यमान 5 g होगा?
10. यदि $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ अभिक्रिया के लिए 1.0×10^{23} नाइट्रोजन अणुओं की आवश्यकता होती है, तो
 - (i) आवश्यक N_2 का ग्राम में द्रव्यमान निकालिए?
 - (ii) N_2 के 1.0×10^{23} अणुओं से उपर्युक्त अभिक्रिया में NH_3 के कितने मोल बनेंगे?
 - (iii) भाग (ii) में बनने वाली NH_3 का STP पर क्या आयतन होगा?
11. निम्न यौगिकों के मूलानुपाती सूत्र लिखिए
 CO , Na_2SO_3 , C_4H_{10} , H_2O_2 , KCl
12. ग्लूकोस का मूलानुपाती सूत्र CH_2O है जिसका सूत्र द्रव्यमान 30 amu है। यदि ग्लूकोस का आण्विक द्रव्यमान 180 amu हो तो उसका अणु सूत्र ज्ञात कीजिए।
13. NO और N_2O_3 यौगिकों में, ऑक्सीजन के उन द्रव्यमानों का अनुपात बतलाइए जो नाइट्रोजन के 1.0 gram के साथ संयुक्त है।
14. एक यौगिक में गंधक और ऑक्सीजन है, विश्लेषण करने पर यह ज्ञात होता है कि उसमें द्रव्यमान की दृष्टि से 50.1% गंधक और 49.9% ऑक्सीजन है। यौगिक का सरलतम सूत्र बताइए।
15. हाइड्रोकार्बन, हाइड्रोजन और कार्बन से बने कार्बनिक यौगिक होते हैं। एक शुद्ध हाइड्रोकार्बन के 0.1647 g नमूने को दहन नली में जलाने पर 0.5694 g CO_2 और 0.0845 g H_2O उत्पन्न होता है। हाइड्रोकार्बन में इन तत्वों का प्रतिशत ज्ञात करिए।
16. एक कार्बन, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन से बने यौगिक का 2.4 g दहन करने पर 3.52 g CO_2 और 1.44 g H_2O प्राप्त हुआ। यौगिक का आण्विक द्रव्यमान 60amu पाया गया।
 - (क) यौगिक के 2.4 g में कार्बन, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के द्रव्यमान परिकलित कीजिए।
 - (ख) यौगिक के मूलानुपाती सूत्र और अणु सूत्र बताइए।
17. (i) निम्नलिखित अभिक्रिया में CH_4 के 24 g से पूर्ण अभिक्रिया करने के लिए ऑक्सीजन के कितने ग्रामों की आवश्यकता होगी?

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
 (ii) ऊपर दी गई अभिक्रिया के अनुसार, O_2 के 96g के साथ अभिक्रिया करने के लिए CH_4 के कितने ग्रामों की आवश्यकता होगी?
18. निम्नलिखित अभिक्रिया में हाइड्रोजन के 0.245g से पूर्ण रूप से अभिक्रिया करने के लिए Cl_2 के कितने ग्रामों की आवश्यकता होगी? कितना HCl बनेगा?

$$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$$

मॉड्यूल - 1

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

19. 3.65 g H₂ और 26.7 g O₂ को परस्पर मिलाकर अभिक्रिया करने से H₂O के कितने ग्राम बनेंगे?
20. कास्टिक सोडा NaOH का व्यावसायिक निर्माण Na₂CO₃ की अभिक्रिया गरम दूधिया चूने Ca(OH)₂ के साथ करा कर होता है। 2 किग्रा. Na₂CO₃ के साथ Ca(OH)₂ की अभिक्रिया कराने पर कितने ग्राम NaOH प्राप्त होगा?
21. एक स्थानांतरित हो सकने वाले हाइड्रोजन जेनेरेटर में निम्नलिखित अभिक्रिया होती है
- $$\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2$$
- CaH₂ के 100g वाले कैप्सूल से कितने ग्राम H₂ बनेगी?
22. 2Al + 3MnO → Al₂O₃ + 3Mn उपर्युक्त अभिक्रिया सीमांत पदार्थ के उपयुक्त होने तक होती है। 220 g Al और 400 g MnO के मिश्रण को गर्म करके अभिक्रिया शुरू की गई। कौन-सा प्रारंभिक पदार्थ अनभिकृत बचा और कितना? (Al = 27, Mn = 55).
23. KClO₄ का निर्माण अभिक्रियाओं के निम्नलिखित क्रम द्वारा किया जा सकता है :
- $$\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$$
- $$3\text{KClO} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{KClO}_3$$
- $$4\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$$
- उपर्युक्त क्रम के अनुसार 400g KClO₄ बनाने के लिए कितनी Cl₂ की आवश्यकता होगी? (K = 39, Cl = 35.5, O = 16, H = 1)
24. Na₂CO₃ और NaHCO₃ के 2.0g मिश्रण को गर्म करने पर उसका भार 1.876 g रह गया। मिश्रण का प्रतिशत संघटन ज्ञात कीजिए।
25. 150g चाक (कैल्सियम कार्बोनेट) के अपघटन के लिए, 60 % सल्फ्यूरिक अम्ल की आवश्यक मात्रा का परिकलन कीजिए। (दिया है Ca = 40, C = 12, O = 16, S = 32)



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

1.1

1. स्वास्थ्य, औषधि, ऊर्जा, खाद्य, खेती इत्यादि।
2. लूसियस एवं उसका विद्यार्थी डेमोक्राइटस।
3. सभी अभिक्रियाओं में सभी अभिकारक का कुल द्रव्यमान, उत्पाद के कुल द्रव्यमान के बराबर होता है।
4. परमाणु एक अत्यधिक सूक्ष्म कण है जो अपनी पहचान सभी रासायनिक अभिक्रियाओं में बनाए रखता है।



- अणु कम से कम दो परमाणुओं का संयुक्त रूप है जिसमें सभी परमाणु एक निश्चित व्यवस्था द्वारा बंधे होते हैं।
- यह लैटिन शब्द नेट्रियम से बना है। अतः संकेत Na है।
- तत्व में केवल एक प्रकार के ही परमाणु रहते हैं जबकि किसी यौगिक में एक से अधिक प्रकार के परमाणु आपस में एक सामान्य अनुपात में बंधे होते हैं।

1.2

- किलोग्राम
- μg
- (i) h (ii) n
- (i) मैगासेकेण्ड, 10^6 s (ii) मिलिसेकेण्ड, 10^{-3} s

1.3

- N_2 गैस के मोल = $\frac{4.22 \times 10^{23} \text{ अणु}}{6.022 \times 10^{23} \text{ अणु मोल}^{-1}} = 0.70 \text{ mol}$
- मैग्नीशियम की मात्रा (मोलों में) = $\frac{8.46 \times 10^{24} \text{ परमाणु}}{6.022 \times 10^{23} \text{ परमाणु मोल}^{-1}} = 14.05 \text{ मोल}$
- Cl_2 के 0.25 मोल में Cl_2 अणुओं की संख्या = $0.25 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ अणु}$
= $1.5055 \times 10^{23} \text{ अणु}$

क्योंकि प्रत्येक Cl_2 अणु में 2Cl परमाणु होते हैं, Cl परमाणुओं की संख्या = $2 \times 1.5055 \times 10^{23} = 3.011 \times 10^{23}$ परमाणु

1.4

- हाइड्रोजन क्लोराइड का मोलर द्रव्यमान = HCl का मोलर द्रव्यमान
= H का 1 मोल + Cl का 1 मोल
= $1.0 \text{ g mol}^{-1} + 35.5 \text{ g mol}^{-1}$
= 36.5 g mol^{-1}
- आर्गन परमाणुओं का मोलर द्रव्यमान = 1 मोल आर्गन का द्रव्यमान
= आर्गन के 6.022×10^{23} परमाणुओं का द्रव्यमान
= $6.634 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
= $39.95 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
= 39.95 g mol^{-1}

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

3. KNO_3 का मोलर द्रव्यमान = 1 मोल K का द्रव्यमान + 1 मोल N का द्रव्यमान + 3 मोल O का द्रव्यमान

क्योंकि किसी तत्व का मोलर द्रव्यमान संख्या में उसके परमाणु द्रव्यमान के बराबर होता है, पर उसका मात्रक amu की जगह g mol^{-1} होता है,

$$= 39.1 \text{ g} + 14.0 \text{ g} + 3 \times 16.0 \text{ g}$$

$$\therefore \text{KNO}_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान} = 39.1 \text{ g} + 14.0 \text{ g} + 48.0 \text{ g} = 101.1 \text{ g mol}^{-1}$$

4. Na_3PO_4 के 1 मोल का द्रव्यमान = $3 \times (1 \text{ मोल Na का द्रव्यमान}) + (1 \text{ मोल P का द्रव्यमान}) + 4 \times (1 \text{ मोल O का द्रव्यमान})$
- $$= 3 (23.0 \text{ g}) + 31.0 \text{ g} + 4(16.0) \text{ g}$$
- $$= 69.0 \text{ g} + 31.0 \text{ g} + 64.0 \text{ g} = 164.0 \text{ g}$$

$$\therefore \text{Na}_3\text{PO}_4 \text{ के } 0.146 \text{ मोल का द्रव्यमान} = 0.146 \times 164.0 \text{ g} = 23.94 \text{ g}$$

1.5

1. 3.05 g ताम्र में ताम्र परमाणुओं के मोल = $\frac{3.05 \text{ g}}{63.5 \text{ g mol}^{-1}} = 0.048 \text{ मोल}$
2. सोने, Au के मोल = $\frac{12.6 \text{ g}}{197 \text{ g mol}^{-1}} = 0.064 \text{ मोल}$
3. STP (273 K, 1 bar) पर किसी गैस का मोलर द्रव्यमान = 22.7 L
- $$\therefore \text{STP पर } 2.5 \text{ मोल CO}_2 \text{ का आयतन} = 2.5 \times 22.7 \text{ L} = 56.75 \text{ L}$$

1.6

- (1) Fe_3O_4 का मोलर द्रव्यमान = $3 \times 56.0 + 4 \times 16.0$

$$= (168.0 + 64.0) = 232.0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Fe का प्रतिशत} = \frac{168.0}{232.0} \times 100 = 72.41\%$$

$$\text{O का प्रतिशत} = \frac{64.0}{232.0} \times 100 = 27.59\%$$

- (2) (a) SrCO_3 का मोलर द्रव्यमान = $87.6 + 12.0 + 48.0 = 147.6 \text{ g mol}^{-1}$

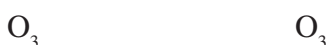
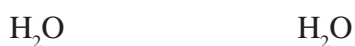
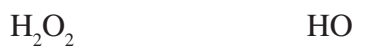
$$\text{SrCO}_3 \text{ में कार्बन C का प्रतिशत} = \frac{12.0}{147.6} \times 100 = 8.13\%$$

- (b) H_2SO_4 का मोलर द्रव्यमान = $2.0 + 32.1 + 64.0 = 98.1 \text{ g mol}^{-1}$

$$\text{SO}_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान} = 32.1 + 48.0 = 80.1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ में } \text{SO}_3 \text{ का प्रतिशत} = \frac{80.1 \times 100}{98.1} = 81.65\%$$

3. **पदार्थ** **मूलानुपाती सूत्र**



4. कार्बन का प्रतिशत = 53.1%

ऑक्सीजन का प्रतिशत = 46.9%

यदि 100 g पदार्थ लेते हैं तो कार्बन का प्रतिशत = $\frac{53.1}{12.0} \text{ g} = 4.43 \text{ मोल}$

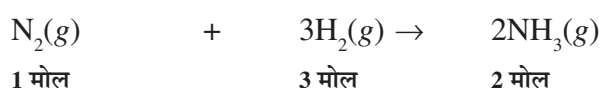
$$\text{ऑक्सीजन के मोल} = \frac{46.0}{16.0} = 2.93 \text{ मोल}$$

$$\begin{aligned} \text{कार्बन, ऑक्सीजन का मोलर अनुपात} &= \frac{4.43}{2.93} : \frac{2.93}{2.93} \\ &= 1.50 : 1 \text{ या } 3 : 2 \end{aligned}$$

यौगिक का मूलानुपाती सूत्र हुआ C_3O_2

1.7

1. समीकरण में



0.207 मोल N_2 0.414 मोल NH_3 देती है

$$0.414 \text{ मोल } \text{NH}_3 = 0.414 \text{ मोल} \times 17.0 \text{ g mol}^{-1} = 7.038 \text{ g } \text{NH}_3$$

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 1

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ



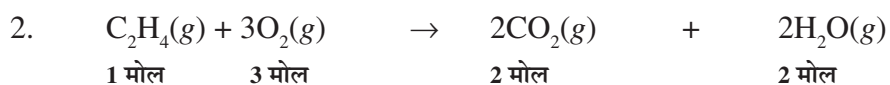
टिप्पणियाँ

परमाणु, अणु और रासायनिक अंकगणित

$$22.6 \text{ g हाइड्रोजन} = \frac{22.6}{2.0} = 11.3 \text{ मोल } \text{H}_2$$

$$11.3 \text{ मोल हाइड्रोजन देगी } \frac{2}{3} \times 11.3 \text{ मोल } \text{NH}_3 = 7.53 \text{ मोल}$$

$$\text{NH}_3 \text{ का द्रव्यमान} = 7.53 \text{ mol} \times 17.0 \text{ g mol}^{-1} = 128.01 \text{ g}$$



$$(a) \quad 4.16 \times 10^{-2} \text{ मोल } \text{C}_2\text{H}_4 \text{ उपयुक्त करेगा } 3 \times 4.16 \times 10^{-2} \text{ मोल } \text{O}_2 \text{ के}$$
$$= 12.48 \times 10^{-2} = 1.248 \times 10^{-1} \text{ मोल } \text{O}_2$$

$$(b) \quad \text{H}_2\text{O के मोल बने} = 2 \times 4.16 \times 10^{-2} \text{ मोल}$$
$$= 8.32 \times 10^{-2} \text{ पानी के मोल}$$

मॉड्यूल - II

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंध

2. परमाण्विक संरचना
3. आवर्त सारणी और परमाणु गुणधर्म
4. रासायनिक आबंधन



2

परमाण्विक संरचना

पदार्थ की संरचना, संघटन और गुणधर्मों के अध्ययन को रसायन विज्ञान कहते हैं। जैसा कि आप जानते हैं पदार्थ परमाणुओं से बना है, अतः परमाणु की संरचना जानना बहुत महत्वपूर्ण है। आप पिछली कक्षाओं में पढ़ चुके हैं कि परमाणु की सबसे पहली संकल्पना (पदार्थ का सबसे सूक्ष्म अभाज्य भाग) प्राचीन भारतीय और ग्रीक दार्शनिकों (600 – 400BC) ने की थी। उस समय कोई प्रयोगात्मक प्रमाण नहीं होते थे। उनकी परमाणु की यह संकल्पना इस विचार पर आधारित थी कि 'यदि हम पदार्थ को विघटित करते जाएँ तो क्या होगा?' उन्नीसवीं सदी के प्रारम्भ में जॉन डाल्टन ने अपने परमाण्विक सिद्धांत से इस संकल्पना पर पुनर्विचार किया। यह सिद्धांत रासायनिक संयोजन के नियमों की सफलतापूर्वक व्याख्या कर सकता था। बाद के प्रयोगों ने यह दिखाया कि परमाणु अभाज्य नहीं है परन्तु उसकी एक आन्तरिक संरचना है।

इस पाठ में आप परमाणु की आन्तरिक संरचना के बारे में पढ़ेंगे जिससे आपको उसकी संरचना और गुणधर्मों में संबंध जानने में आसानी होगी। आप इसे आगे के पाठों में भी पढ़ेंगे।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- परमाणु के मौलिक कणों को जान पाएंगे;
- परमाणु क्रमांक, द्रव्यमान संख्या, समस्थानिक एवं समभारिक को परिभाषित कर सकेंगे;
- रदरफोर्ड के प्रयोग और उसके निष्कर्ष की व्याख्या कर सकेंगे;
- विद्युत चुंबकीय तरंगों की परिभाषा दे सकेंगे;
- विद्युत चुंबकीय तरंगों के मुख्य गुणों को परिभाषित कर सकेंगे;
- हाइड्रोजन के लाइन स्पैक्ट्रम का वर्णन कर सकेंगे;

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

परमाण्विक संरचना

- बोर की अभिधारणाओं और उसके मॉडल की व्याख्या कर सकेंगे;
- हाइड्रोजन परमाणु के ऊर्जा स्तर चित्रांकन में उसके स्पैक्ट्रम में दिखने वाली विभिन्न लाइनों को चित्रित कर सकेंगे;
- पदार्थ और तरंगों के कण तरंग द्वैत व्यवहार की पहचान कर सकेंगे;
- हाइजेनबर्ग के अनिश्चितता नियम का कथन बता सकेंगे;
- क्वाण्टम मेकैनिक्सल मॉडल की आवश्यकता का वर्णन कर सकेंगे;
- परमाणु में इलेक्ट्रॉन की प्रायिकता पिकचर बना सकेंगे;
- क्वाण्टम संख्याओं और उनकी सार्थकता बता पाएंगे;
- s , p और d कक्षकों की आकृति जान पाएंगे;
- नोडीय तल को पहचान सकेंगे;
- पॉली के अपवर्जन नियम का कथन बता पाएंगे;
- आफबाऊ नियम की व्याख्या कर सकेंगे;
- हुंड के अधिकतम बहुकता के नियम को समझा सकेंगे; और
- अर्धपूरित एवं पूरित उपकोषों की स्थायित्व समझा सकेंगे।

2.1 परमाणु के मौलिक कण

सन् 1897 में जे. जे. थाम्सन ने इलेक्ट्रॉन का परमाणु के घटक के रूप में आविष्कार किया। उसने निर्धारित किया कि इलेक्ट्रॉन पर एक ऋण आवेश होता है और उसका द्रव्यमान परमाणु की तुलना में बहुत कम होता है। चूँकि परमाणु विद्युतीय रूप से उदासीन होता है, जिससे यह निष्कर्ष निकाला गया कि परमाणु में धन आवेश का स्रोत होना चाहिए। इससे जल्द ही प्रोटॉन का प्रयोगात्मक आविष्कार हुआ, यह धनावेशित कण अब परमाण्विक कण है। प्रोटॉन, इलेक्ट्रॉन से लगभग 1840 गुना भारी पाया गया। अगले प्रयोगों से ज्ञात हुआ कि परमाण्विक द्रव्यमान, केवल प्रोटॉन और इलेक्ट्रॉन के कुल द्रव्यमान से अधिक होता है। उदाहरणार्थ, हीलियम परमाणु का द्रव्यमान हाइड्रोजन परमाणु के द्रव्यमान का दुगुना अनुमानित किया गया, परन्तु वास्तव में वह हाइड्रोजन परमाणु द्रव्यमान का चार गुना पाया गया। इससे उदासीन कणों की उपस्थिति का सुझाव आया, जिनका द्रव्यमान प्रोटॉन के द्रव्यमान के तुल्य है। सर जेम्स चॉडविक ने सन 1932 में इस उदासीन कण का आविष्कार किया और इसे न्यूट्रॉन नाम दिया। अतः हम कह सकते हैं कि परमाणु अभाज्य नहीं हैं बल्कि ये तीन मौलिक कणों से बने हैं जिनके गुण सारणी 2.1 में दिए गए हैं।

सारणी 2.1 : परमाणु के मौलिक कण और उनकी विशेषताएँ

कण	प्रतीक	संहति/ kg	वास्तविक आवेश / C	सापेक्षिक आवेश
इलेक्ट्रॉन	e	$9.109\ 389 \times 10^{-31}$	$-1.602\ 177 \times 10^{-19}$	-1
प्रोटॉन	p	$1.672\ 623 \times 10^{-27}$	$1.602\ 177 \times 10^{-19}$	+1
न्यूट्रॉन	n	$1.674\ 928 \times 10^{-27}$	0	0

इन छोटे कणों का बना होने के कारण परमाणु की एक आंतरिक संरचना होनी चाहिए। अगले भाग में हम परमाणु की आंतरिक संरचना के लिए दिए गए प्रारम्भिक विचारों को देखेंगे।



पाठगत प्रश्न 2.1

1. प्रोटॉन और इलेक्ट्रॉन के द्रव्यमानों की तुलना करें।
2. मौलिक कण क्या होता है?
3. परमाणु के उदासीन कणों को क्या नाम दिया गया है?

2.2 परमाणु क्रमांक, परमाणु द्रव्यमान, समस्थानिक व समभारी

सभी परमाणुओं के प्रोटॉनों और न्यूट्रॉनों की संख्या द्वारा पहचाना जा सकता है। “प्रत्येक परमाणु के केन्द्रक में उपस्थित प्रोटॉनों की संख्या को परमाणु क्रमांक कहते हैं।” उदासीन परमाणु में प्रोटॉनों की संख्या इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होती है। इसलिये परमाणु क्रमांक परमाणु में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या को इंगित करता है। परमाणु की रासायनिक समानताओं को एकमात्र परमाणु संख्याओं द्वारा निर्धारित किया जा सकता है। उदाहरण के लिये नाइट्रोजन का परमाणु क्रमांक 7 होता है। इसका अर्थ प्रत्येक उदासीन नाइट्रोजन परमाणु में 7 प्रोटॉन व 7 इलेक्ट्रॉन होते हैं। या इसके देखने का दूसरा रास्ता यह कि ब्रह्माण में प्रत्येक परमाणु जो 7 प्रोटॉन रखता है उसका उचित नाम नाइट्रोजन है। एक तत्व के परमाणु के केन्द्रक में उपस्थित प्रोटॉनों व न्यूट्रॉनों की कुल संख्या परमाणु द्रव्यमान संख्या कहलाती है। हाइड्रोजन के बहुत प्रचलित रूप को छोड़ कर जिसमें एक प्रोटॉन तथा कोई न्यूट्रॉन नहीं होता है। शेष सभी परमाणुओं के केन्द्रक प्रोटॉन व न्यूट्रॉन रखते हैं। सामान्यतया द्रव्यमान संख्या को इस प्रकार प्रदर्शित करते हैं-

द्रव्यमान संख्या = प्रोटॉन की संख्या + न्यूट्रॉन की संख्या = परमाणु क्रमांक + न्यूट्रॉन की संख्या

एक परमाणु में द्रव्यमान संख्या व परमाणु क्रमांक के अन्तर न्यूट्रॉन की संख्या के समान होता है। या $(A - Z = \text{न्यूट्रॉन की संख्या})$ उदाहरण के लिए फ्लोरीन की द्रव्यमान संख्या 19 तथा परमाणु क्रमांक 9 है (केन्द्रक में 9 प्रोटॉन दर्शाता है) इसलिये फ्लोरीन के परमाणु में न्यूट्रॉन की संख्या $19 - 9 = 10$ है। ध्यान रखें कि परमाणु क्रमांक न्यूट्रॉन की संख्या और द्रव्यमान संख्या धनात्मक पूर्ण संख्या (integers) होती है।

एक दिये हुये तत्व के सभी परमाणु समान द्रव्यमान रखते हैं। अधिकतर तत्व दो या अधिक समस्थानिक रखते हैं। तत्वों के वैसे परमाणु जिनका परमाणु क्रमांक समान व परमाणु द्रव्यमान भिन्न होते हैं समस्थानिक कहलाते हैं। उदाहरण के लिये हाइड्रोजन के तीन समस्थानिक होते हैं। एक को साधारण रूप में हाइड्रोजन कहते हैं जिसमें एक प्रोटॉन व कोई न्यूट्रॉन नहीं होता है।



मॉड्यूल - 2

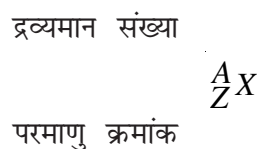
परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



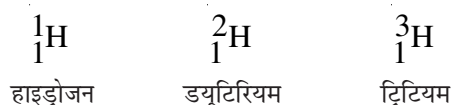
टिप्पणियाँ

परमाण्विक संरचना

ड्यूटेरियम समास्थानिक में एक प्रोटॉन व एक न्यूट्रॉन होता है ट्रिटियम में एक प्रोटॉन व दो न्यूट्रॉन होते हैं। किसी तत्व X के परमाणु क्रमांक व द्रव्यमान संख्या को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जाता है।



इसलिये हाइड्रोजन के समस्थानिकों को हम इस प्रकार लिख सकते हैं-



अन्य उदाहरण यूरेनियम के दो समस्थानिक विचारणीय हैं जिनके परमाणु द्रव्यमान 235 व 238 होते हैं।



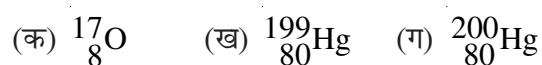
प्रथम समस्थानिक को नाभकिय (Nuclear) व परमाणु बम बनाने में प्रयोग किया जाता है, हाइड्रोजन एक अपवाद है जिसमें इसके सभी समस्थानिकों के अलग अलग नाम होते हैं। किसी तत्व के समस्थानिकों को उनके परमाणु द्रव्यमान संख्याओं द्वारा ही पहचाना जाता है। इसलिये यूरेनियम-235 (यूरेनियम दो सौ पैतीस ही बोला जाता है) और यूरेनियम n-238 (यूरेनियम दो सौ अड़तीस बोला जाता है)

रासायनिक गुण समान होते हैं समान प्रकार के यौगिक व प्रचार की अभिक्रियाओं प्रदर्शित करते हैं।

तत्वों के वैसे परमाणु जिनका परमाणु संख्या भिन्न परन्तु द्रव्यमान संख्या समान होते हैं, समभारिक कहलाते हैं। उदाहरण के लिए ${}^{14}_6\text{C}$, ${}^{14}_7\text{N}$

निम्न उदाहरण किसी तत्व के परमाणु क्रमांक व द्रव्यमान संख्याओं द्वारा प्रोटॉन, न्यूट्रॉन व इलेक्ट्रॉन की गणना किस प्रकार करते हैं, को दर्शाता है।

उदाहरण 2.1: निम्न वर्गों में प्रोटॉनों, न्यूट्रॉनों व इलेक्ट्रॉनों की संख्यायें दिजिए।



उत्तर - (क) इसका परमाणु क्रमांक आठ है इसलिये प्रोटॉनों की संख्या 8 है। परमाणु द्रव्यमान 17 है इसलिये न्यूट्रॉनों की संख्या $17 - 8 = 9$ होती है। इलेक्ट्रॉनों की संख्या प्रोटॉन की संख्या के समान 8 होती है।

(ख) परमाणु क्रमांक 80 है। 80 प्रोटॉन होते हैं। इसकी परमाणु द्रव्यमान संख्या 199 है। इसलिये न्यूट्रॉनों की संख्या $199 - 80 = 119$ होती है। इलेक्ट्रॉनों की संख्या 80 है।

(ग) इसमें प्रोटानों की संख्या (b) के समान अर्थात् 80 होती है। न्यूट्रानों की संख्या $200 - 80 = 120$ होती है। इलेक्ट्रानों की संख्या (b) के समान या 80 होती है। (b) व (c) समान रासायनिक गुणों वाले समस्थानिक हैं। are chemically similar isotopes of mercury.

अभ्यास प्रश्नावली

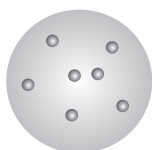
${}_{29}^{63}\text{Cu}$ में कितने प्रोटान, न्यूट्रान व इलेक्ट्रान होते हैं।

2.3 आरम्भिक मॉडल

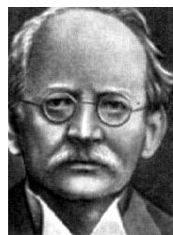
परमाणु अभाज्य नहीं है- यह प्रमाणित हो जाने के बाद वैज्ञानिकों ने परमाणु की संरचना को समझने के प्रयास शुरू किए। इसके लिए कई मॉडल प्रतिपादित किए गए। सबसे पहला मॉडल जे.जे. थाम्सन का था।

2.3.1 थाम्सन का मॉडल

विसर्जन नली के प्रयोगों के आधार पर थाम्सन ने बताया कि परमाणु एक धनावेशित गोला है जिसमें छोटे-छोटे ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन बिखरे रहते हैं। इस मॉडल (चित्र 2.1) को प्लम पुडिंग मॉडल कहा गया। धनावेशित पुडिंग (केक) पर इलेक्ट्रान प्लम (चेरी) की तरह होते हैं। इसे कभी-कभी तरबूज मॉडल भी कहा जाता है। तरबूज का लाल रसदार भाग धनात्मक हिस्सा है और बीज इलेक्ट्रॉन को निरूपित करते हैं।



चित्र 2.1: थाम्सन के प्लम-पुडिंग मॉडल का चित्रित प्रदर्शन



जे.जे. थाम्सन
(1856-1940)

1906 में भौतिकी में नोबल पुरस्कार



अर्नेस्ट रदरफोर्ड
(1871-1937)

1908 में रसायन विज्ञान में नोबल पुरस्कार जीता

2.3.2 रदरफोर्ड के प्रयोग

अर्नेस्ट रदरफोर्ड ने 'सोने की पत्ती का प्रयोग' या ' α - किरण प्रकीर्णन प्रयोग' द्वारा थाम्सन के परमाणु संरचना मॉडल का परीक्षण किया। इस प्रयोग में उन्होंने तेज गति वाले अल्फा कणों



मॉड्यूल - 2

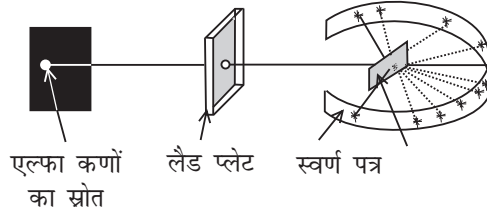
परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



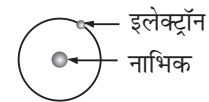
टिप्पणियाँ

परमाण्विक संरचना

(धनावेशित हीलियम आयन) को सोने की पतली पत्ती पर डाला। उनका अनुमान था कि अल्फा कण सोने की पत्ती के पार निकल कर फोटोग्राफिक प्लेट पर टकराएंगे पर असलियत में प्रयोग के परिणाम (चित्र 2.2) चौंकाने वाले थे। देखा गया कि बहुत से α -कण पत्ती के पार न निकल कर अपने पथ से विचलित हो गए। कुछ कण कम विचलित हुए, कुछ का विचलन अत्यधिक था और लगभग 10,000 में से एक α -कण पीछे की ओर लौटा यानि उसका विचलन 180° कोण से हुआ।



चित्र 2.2: रदरफोर्ड के α -किरण प्रकीर्णन प्रयोग का व्यवस्थित

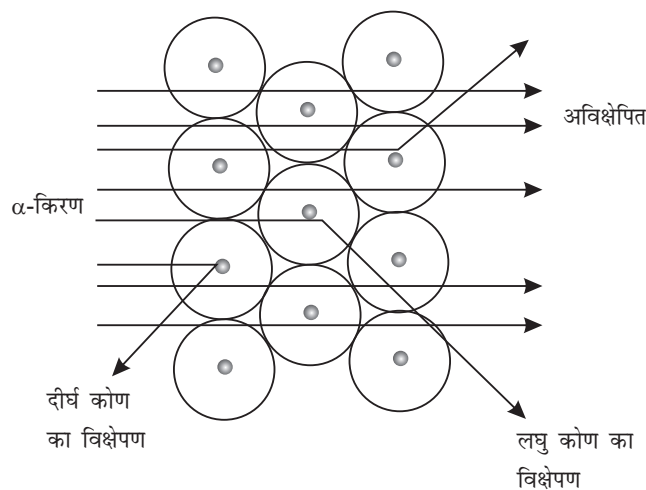


चित्र 2.3: रदरफोर्ड मॉडल का व्यवस्थित प्रदर्शन

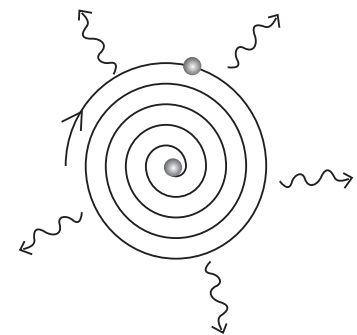
इन परिणामों से रदरफोर्ड ने निष्कर्ष निकाला कि:

- परमाणु के केन्द्र में घना धनावेशित भाग होता है जिसे उन्होंने **नाभिक** नाम दिया।
- परमाणु का सारा धनावेश और अधिकतम द्रव्यमान नाभिक में होता है।
- परमाणु का शेष भाग लगभग खाली होता है उसमें बहुत छोटे ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन होते हैं (चित्र 2.3)।

रदरफोर्ड द्वारा प्रतिपादित मॉडल उनके α -किरण प्रकीर्णन प्रयोग के प्रेक्षणों को निम्नलिखित चित्र 2.4 की भाँति समझा सका।



चित्र 2.4: α -किरण प्रकीर्णन प्रयोग के परिणाम की व्याख्या



चित्र 2.5: रदरफोर्ड मॉडल की असफलता

किन्तु रदरफोर्ड मॉडल के साथ एक समस्या थी। मैक्सवेल के विद्युत चुंबकीय सिद्धांत के अनुसार त्वरित आवेशित कणों को विद्युत चुंबकीय विकिरण का उत्सर्जन करना चाहिए जिससे उसकी ऊर्जा कम होती जाएगी। चूँकि परमाणु में इलेक्ट्रॉन भी आवेशित त्वरित कण है इसलिए उसकी भी ऊर्जा कम होती जानी चाहिए। परिणामतः नाभिक के चारों ओर घूमता इलेक्ट्रॉन सर्पिल करते हुए नाभिक में पहुँच जाना चाहिए (चित्र 2.5) और परमाणु का अस्तित्व खत्म हो जाना चाहिए। किन्तु ऐसा नहीं होता है, अतः रदरफोर्ड का मॉडल परमाणु के स्थायित्व को नहीं समझा पाता।

अगला प्रयास रदरफोर्ड के एक छात्र नील्स बोर का था। इस मॉडल में परमाणु के 'इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा का क्वाण्टमीकरण' की संकल्पना का प्रयोग किया गया। क्योंकि यह तथ्य झड़्डोजन परमाणु के लाइन स्पेक्ट्रम से प्रतिपादित हुआ, इसलिए स्पेक्ट्रम का अर्थ जानना आवश्यक है। इसके लिए हम पहले विद्युत चुंबकीय विकिरणों की प्रकृति के बारे में जानकारी लेंगे।

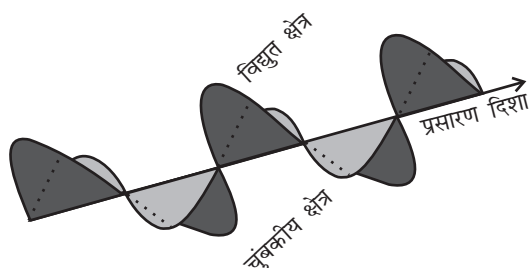


पाठगत प्रश्न 2.2

1. परमाणु के तीन घटक कणों के नाम बताएँ?
2. रदरफोर्ड के 'α- किरण प्रकीर्णन प्रयोग' का प्रायोजन क्या था?
3. रदरफोर्ड के मॉडल का संक्षेप में वर्णन कीजिए।
4. रदरफोर्ड का मॉडल किस आधार पर अस्वीकार हुआ?

2.4 विद्युत चुंबकीय विकिरण

विद्युत चुंबकीय विकिरण एक प्रकार की ऊर्जा है। आकाश में तरंगों के रूप में ऊर्जा का उत्सर्जन और संचरण होता है। ये तरंगें विद्युतीय और चुंबकीय स्वभाव की होती हैं। इनके संचरण के लिए माध्यम की आवश्यकता नहीं होती। दृश्य प्रकाश, ऊष्मा विकिरण, X- किरणें, गामा किरणें, रेडियो तरंग, विद्युतचुंबकीय विकिरणों के उदाहरण हैं। मैक्सवेल के सिद्धांत के अनुसार विद्युत चुंबकीय विकिरण में विद्युत और चुंबकीय क्षेत्र एक दूसरे के लम्बवत् दोलन करते हैं। ये दोनों विकिरण की संचरण रेखा के लम्बवत् होते हैं। (चित्र 2.6a)। ये प्रकाश की गति ($3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) से चलते हैं।



मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

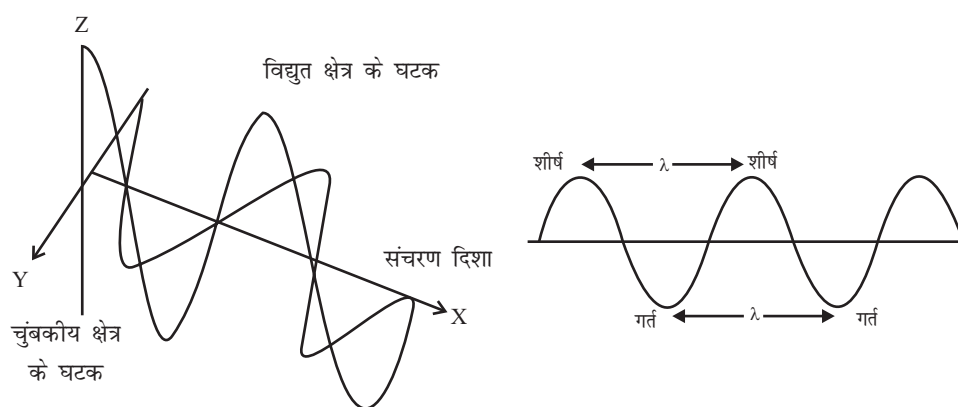
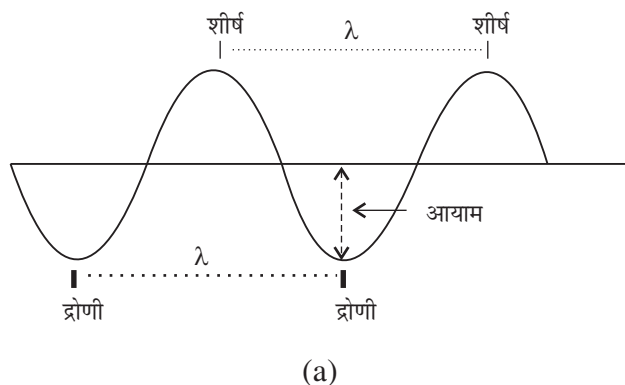
मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

परमाण्विक संरचना



चित्र 2.6: (a) एक विद्युत चुंबकीय तरंगों के विद्युत-चुंबकीय क्षेत्र के एक तल में प्रदर्शित किया गया है जो एक दूसरे के लम्बवत हैं और साथ ही संचरण दिशा के भी लम्बवत हैं
(b) विद्युत चुंबकीय तरंगों के गुणधर्म

2.4.1 विद्युत चुंबकीय विकिरणों के अभिलाक्षणिक प्राचल

विद्युत चुंबकीय विकिरणों कई प्राचलों द्वारा अभिलक्षित की जाती हैं, ये हैं:

आयाम : तरंग का आयाम इसके शीर्ष की ऊँचाई या द्रोणी गहराई है या **तरंग के दोलन की अधिकतम ऊँचाई है।**

तरंगदैर्घ्य : दो तरंग शीर्षों या तरंगदैर्घ्यों के बीच की रेखीय दूरी तरंगदैर्घ्य कहलाती है (चित्र 3.6b)। इसे ग्रीक अक्षर लैम्डा (λ) से प्रदर्शित किया जाता है और यह m, cm, nm या (एंगस्ट्रॉम $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$) से प्रकट किया जाता है।

आवृत्ति : तरंग शीर्षों या तरंगदैर्घ्यों की वह संख्या जो एक बिन्दु से एक सेकण्ड में गुजरती है। इसे ग्रीक अक्षर न्यू (ν) से दर्शाया जाता है तथा s^{-1} (second inverse या per second) या हर्ट्ज (Hz) से प्रकट किया जाता है।

तरंग संख्या : प्रति इकाई लम्बाई में तरंगों की संख्या को तरंग संख्या कहा जाता है। इसे $\bar{\nu}$ (न्यू बार) से प्रदर्शित करते हैं, यह तरंगदैर्घ्य के व्युत्क्रम ($\frac{1}{\lambda}$) के बराबर होता है। $\bar{\nu}$ का SI



मात्रक m^{-1} (meter inverse) है। कभी-कभी इसे cm^{-1} (centimeter inverse) में भी प्रकट करते हैं।

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \dots(2.1)$$

वेग : एक सेकण्ड में तरंग द्वारा तय की गई रेखीय दूरी वेग कहलाती है। मीटर प्रति सेकण्ड में वेग, हर्ट्ज में आवृत्ति और मीटर में तरंगदैर्घ्य का गुणनफल लेने से प्राप्त किया जा सकता है:

$$c = \nu \lambda \quad \text{अथवा} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \dots(2.2)$$

विकिरणों के वेग माध्यम पर निर्भर करते हैं। रिक्त में इनका वेग $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ है। विद्युत चुंबकीय विकिरण कणों के भी गुण दर्शाते हैं। इन्हें *क्वांटा* कहते हैं। ये क्वांटा वास्तव में ऊर्जा का बंडल या पैकेट होते हैं। दृश्य प्रकाश का एक क्वांटम, *फोटोन* कहलाता है। क्वांटम (या फोटोन) की ऊर्जा विकिरण की आवृत्ति के समानुपाती होती है। इनका संबंध इस प्रकार है:

$$E = h\nu \quad \dots(2.3)$$

क्वांटम की ऊर्जा का तरंगदैर्घ्य या तरंग संख्या से संबंध इस प्रकार है:

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{या} \quad E = hc\bar{\nu} \quad \dots(2.4)$$

अगर आवृत्ति, तरंगदैर्घ्य या तरंग संख्या का मान ज्ञात हो तो इन समीकरणों से फोटोन की ऊर्जा का परिकलन किया जा सकता है।

उदाहरण 2.1 : एक सूक्ष्म तरंग विकिरण की आवृत्ति 12 गीगाहर्ट्ज है। इस विकिरण से संगत, फोटोन की ऊर्जा का परिकलन कीजिए। ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ और $1 \text{ गीगाहर्ट्ज} = 10^9 \text{ Hz}$.)

हल : ऊर्जा की समीकरण है $E = h\nu$
मानों को रखने पर $E = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 1.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} = 7.95 \times 10^{-24} \text{ J}$

उदाहरण 2.2 : हरे प्रकाश का तरंगदैर्घ्य 535nm है। हरे प्रकाश के एक फोटोन की ऊर्जा परिकलित कीजिए।

हल : हम जानते हैं कि

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times (3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})}{535 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.71 \times 10^{-19} \text{ J}$$

2.4.2 विद्युत चुंबकीय स्पेक्ट्रम

अभिलक्षणों (तरंगदैर्घ्य, आवृत्ति और तरंग संख्या) के आधार पर विद्युत चुंबकीय विकिरणों कई प्रकार की होती हैं, ये सब मिलकर विद्युत चुंबकीय स्पेक्ट्रम (चित्र 2.7) बनाती हैं। स्पेक्ट्रम के जिस भाग को हम देख सकते हैं उसे दृश्य स्पेक्ट्रम कहते हैं और यह पूर्ण स्पेक्ट्रम का बहुत छोटा भाग है।

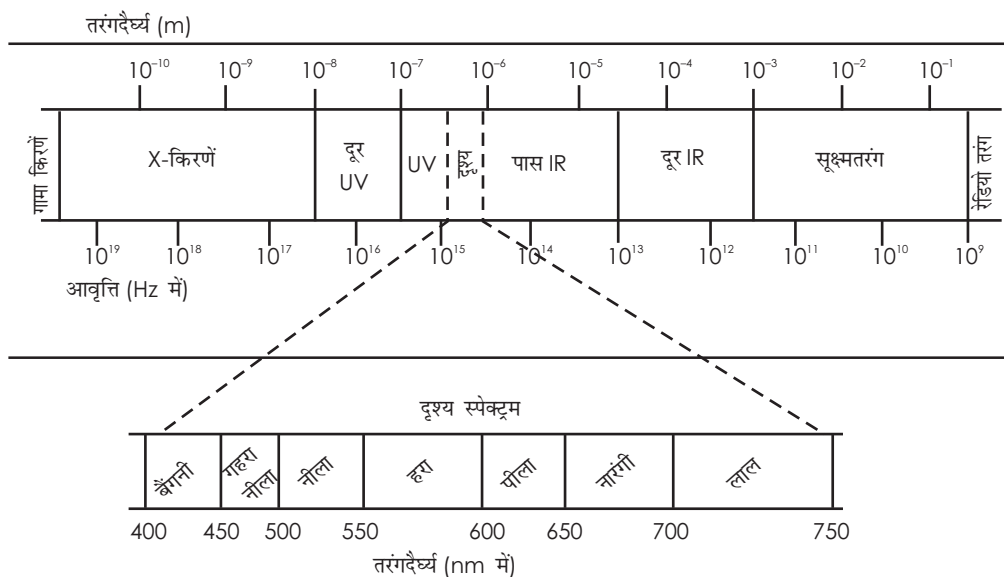
मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

परमाण्विक संरचना



चित्र 2.7: विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम

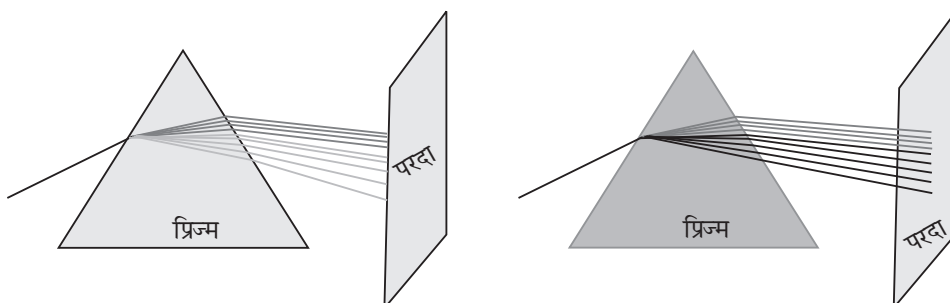


पाठगत प्रश्न 2.3

1. विद्युत चुम्बकीय विकिरण क्या होती है?
2. विद्युत चुम्बकीय विकिरण के तीन अभिलक्षण बताइए?
3. तरंग संख्या क्या होती है? यह तरंगदैर्घ्य से किस प्रकार संबंधित है?
4. क्वांटम और फोटॉन में अन्तर बताइए।

2.5 लाइन स्पेक्ट्रम

आपको पता है कि सूर्य की किरण को प्रिज्म के माध्यम से देखने पर बैंगनी से लाल तक, रंगों का एक परास (VIBGYOR) स्पेक्ट्रम (इन्द्रधनुष) की शक्ति में दिखाई देता है। इसे **सतत स्पेक्ट्रम** कहते हैं क्योंकि प्रकाश की तरंगदैर्घ्य अविचलित बदलती है। आइए दूसरा उदाहरण लें। गुणात्मक विश्लेषण में धनायनों की पहचान के लिए उनका लौ (फ्लेम) परीक्षण किया जाता है। सोडियम के यौगिक लौ को दीप्त पीला रंग, कॉपर के हरे रंग और स्ट्रॉन्शियम के गुलाबी लाल रंग की लौ देते हैं। अगर इस प्रकाश को प्रिज्म के माध्यम से देखें तो वह लाइनों में विभाजित हो जाता है। इसे लाइन स्पेक्ट्रम या रेखा स्पेक्ट्रम कहते हैं। चित्र 2.8 में सतत स्पेक्ट्रम और लाइन स्पेक्ट्रम के अंतर दिखाए गए हैं।

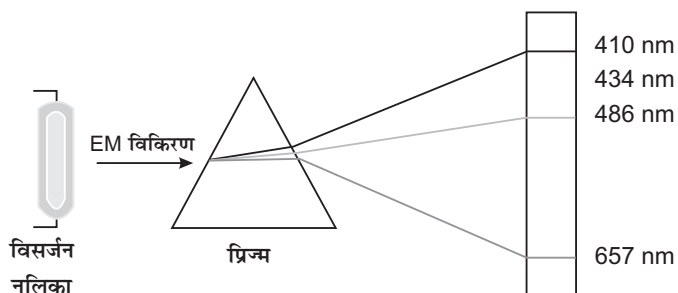


चित्र 2.8: a) सतत स्पेक्ट्रम

b) लाइन स्पेक्ट्रम

2.5.1 हाइड्रोजन परमाणु का लाइन स्पेक्ट्रम

विसर्जन नली में कम दाब पर हाइड्रोजन गैस में जब विद्युत विसर्जन प्रवाहित किया जाता है तो कुछ प्रकाश निकलता है। इस प्रकाश को प्रिज्म में से गुजारने पर वह पाँच लाइनों में बँट जाता है। इसे हाइड्रोजन का लाइन स्पेक्ट्रम कहते हैं (चित्र 2.9)।



चित्र 2.9: दृश्य परास में हाइड्रोजन के लाइन
स्पेक्ट्रम का व्यवस्थित चित्र

जोहान बामर
(1825.1898)

हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम को ध्यान से देखने पर अलग-अलग भागों में लाइनों की श्रेणियाँ दिखती हैं जैसे पराबैंगनी, दृश्य और अवरक्त श्रेणियाँ (इन्फ्रारेड) भाग। लाइनों की इन श्रेणियों का अलग-अलग वैज्ञानिकों ने आविष्कार किया। इन सभी उत्सर्जन स्पेक्ट्रम लाइनों को निम्नलिखित सूत्र द्वारा दर्शाया जा सकता है:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ cm}^{-1} \cdot R_H = 109677 \text{ cm}^{-1} \quad \dots(2.5)$$

यहाँ n_1 और n_2 धन पूर्णांक हैं ($n_1 < n_2$) और R_H को रिडबर्ग स्थिरांक कहते हैं। परमाणु हाइड्रोजन की स्पेक्ट्रमी रेखाएँ, उनकी श्रेणियाँ, आविष्कारक और n_1 और n_2 के मान सारणी 2.2 में दिए गए हैं।

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

परमाण्विक संरचना

सारणी 2.2 : हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में उत्सर्जित लाइनों के प्रेक्षणों का संक्षिप्त विवरण

श्रेणियाँ	n_1	n_2	स्पेक्ट्रम का भाग
लीमान	1	2,3,4.....	पराबैंगनी
बामर	2	3,4,5.....	दृश्य
पॉस्चेन	3	4,5,6.....	अवरक्त
ब्रेकेट	4	5,6,7.....	अवरक्त
फुंड	5	6,7,8.....	अवरक्त

परमाणु हाइड्रोजन का लाइन स्पेक्ट्रम बोर मॉडल के आधार पर समझाया गया है जोकि भाग 2.5 में वर्णित है।

उदाहरण 2.3 : $n_2=3$ से संगत बामर लाइन का तरंगदैर्घ्य परिकलित कीजिए।

हल : बामर श्रेणी के अनुसार $\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

$$R_H = 109,677 \text{ cm}^{-1}$$

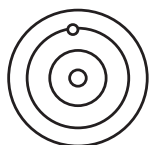
$$n_2 = 3 \text{ के लिए: } \bar{\nu} = 109,677 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 109,677 \left(\frac{5}{36} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{क्योंकि } \lambda &= \frac{1}{\bar{\nu}}; \lambda = \frac{36}{109,677 \times 5} \text{ cm} \\ &= 6.56 \times 10^{-5} \text{ cm} \\ &= 656 \text{ nm} \end{aligned}$$

2.6 बोर मॉडल

सन 1913 में नील्स बोर (1885-1962) ने परमाणु का एक और मॉडल प्रतिपादित किया जिसमें इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर वृत्ताकार पथ में घूमते हैं। यह मॉडल कुछ अभिधारणाओं पर आधारित है, ये निम्नलिखित हैं:

1. इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर निश्चित वृत्ताकार पथों में घूमते हैं (चित्र 2.10)। इन वृत्ताकार पथों को कक्षा (**orbits**) कहा गया और यह भी कि जबतक इलेक्ट्रॉन एक निश्चित कक्षा में घूमता है उसकी ऊर्जा नहीं बदलती (या ऊर्जा निश्चित रहती है)। इसलिए इन कक्षाओं को ऊर्जा-स्तर स्थाई कक्षाएँ या स्थाई अवस्थाएँ या अविकिरणकारी कक्षाएँ कहा गया।



चित्र 2.10: बोर मॉडल



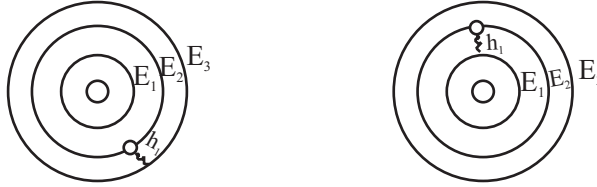
बोर ने अपने कार्य के लिए 1922 में भौतिकी में नोबल पुरस्कार प्राप्त किया



2. ऊर्जा के अवशोषण या उत्सर्जन से इलेक्ट्रॉन अपनी कक्षा बदल सकता है। यदि इलेक्ट्रॉन को कम ऊर्जा स्तर (E_i) से अधिक ऊर्जा स्तर (E_f) में जाना हो तो उसे एक फोटॉन ऊर्जा का अवशोषण (चित्र 2.11) करना होगा, जिसे इस प्रकार दर्शाया जा सकता है:

$$E = h\nu = E_f - E_i \quad \dots(2.6)$$

इसी प्रकार जब इलेक्ट्रॉन ऊँचे ऊर्जा स्तर (E_i) से निचले ऊर्जा स्तर (E_f) में जाता है तो एक फोटॉन ऊर्जा $h\nu$ उत्सर्जन होता है।



चित्र 2.11: इलेक्ट्रॉन के ऊर्जा स्तर में परिवर्तन के कारण फोटॉन का अवशोषण और उत्सर्जन

3. m_e द्रव्यमान वाले इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग उसके द्रव्यमान, वेग v और गति की कक्षा की त्रिज्या r के गुणनफल द्वारा प्राप्त होता है। इस प्रकार बोर परमाणु में एक इलेक्ट्रॉन के लिए:

$$m_e vr = \frac{nh}{2\pi} \quad \dots (2.7)$$

यहाँ $n = 1, 2, 3 \dots$ इसे मुख्य क्वांटम संख्या कहा जाता है।

बोर ने अपनी अभिधारणाओं का प्रयोग करते हुए हाइड्रोजन परमाणु की स्थाई अवस्था में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा की गणना के लिए निम्नलिखित व्यंजक दिया:

$$\text{कक्षा की ऊर्जा } E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad \dots(2.8)$$

$$\text{बोर ने } R_H \text{ का अन्य गुणधर्मों के साथ संबंध इस प्रकार दिया: } R_H = \frac{mz^2e^4}{8h^2\varepsilon_0^2}; \quad \dots(2.9)$$

यहाँ, m = इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान
 z = नाभिक आवेश
 e = इलेक्ट्रॉनिक आवेश

h = प्लैंक स्थिरांक
 ε_0 = माध्यम का परावैद्युतांक

ऊर्जा व्यंजक में ऋणात्मक चिन्ह दर्शाता है कि नाभिक और इलेक्ट्रॉन के बीच आकर्षण है। इसके अनुसार इलेक्ट्रॉन को परमाणु में से नाभिक के आकर्षण क्षेत्र से निकालने के लिए कुछ ऊर्जा देनी पड़ेगी (इसे आयनन एन्थैलपी कहते हैं)। आप देखेंगे कि बोर कक्षाओं की ऊर्जा क्वांटम संख्या n के वर्ग के व्युत्क्रमानुपाती है। जैसे-जैसे n बढ़ता है ऊर्जा भी बढ़ती है (अधिक धनात्मक या कम ऋणात्मक हो जाती है)। इसका अर्थ यह हुआ कि जैसे-जैसे इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर जाते हैं कक्षा की ऊर्जा बढ़ती जाती है।

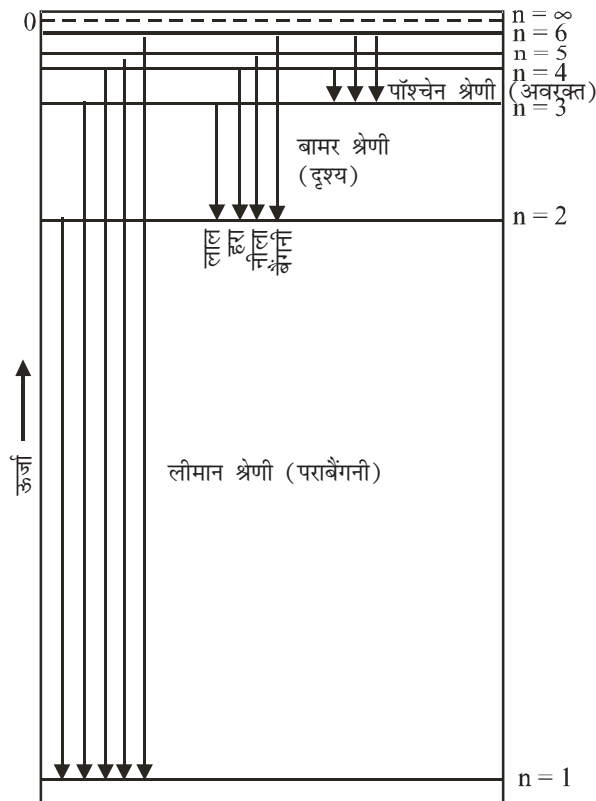
परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

2.6.1 हाइड्रोजन परमाणु के लाइन स्पेक्ट्रम की व्याख्या

ऊपर दी गई दूसरी अभिधारणा के अनुसार, एक इलेक्ट्रॉन के आरम्भिक स्थिर अवस्था ऊर्जा E_i से अंतिम स्थिर अवस्था ऊर्जा E_f में जाने पर उत्सर्जित ऊर्जा इस प्रकार दी जा सकती है $h\nu = E_f - E_i$ समीकरण 2.8 से ऊर्जा का व्यंजक यहाँ रखने पर समीकरण 2.5 का सूत्र दिया जा सकता है। अतः बोर का मॉडल सारणी 2.2 में दिए हाइड्रोजन लाइन स्पेक्ट्रम के प्रेक्षणों की व्याख्या कर सकता है। चित्र 2.12 में आप हाइड्रोजन परमाणु के ऊर्जा स्तरों और विभिन्न संक्रमणों के कारण प्रेक्षित लाइन स्पेक्ट्रम देख सकते हैं।



चित्र 2.12: H-परमाणु के ऊर्जा स्तर का चित्र जिसमें विभिन्न संक्रमणों के कारण प्रेक्षित लाइन स्पेक्ट्रम को दर्शाया गया है।



पाठगत प्रश्न 2.4

1. लाइन स्पेक्ट्रम और सतत स्पेक्ट्रम में अन्तर बताइए।
2. बोर मॉडल की मुख्य अभिधारणाएँ बताइए।
3. बोर कक्ष की ऊर्जा मुख्य क्वांटम संख्या ' n ' के साथ किस प्रकार बदलती है?



2.7 तरंग-कण द्वैतता

भाग 2.3 में आप प्रकाश की तरंग प्रकृति के विषय में पढ़ चुके हैं। प्रकाश के कुछ गुण धर्मों जैसे परावर्तन और अपवर्तन की व्याख्या प्रकाश की तरंग प्रकृति के आधार पर की जा सकती है जबकि कुछ अन्य गुणधर्म जैसे प्रकाश विद्युतीय प्रभाव और प्रकाश का प्रकीर्णन, प्रकाश कण प्रकृति के आधार पर ही समझाए जा सकते हैं। अतः प्रकाश का द्वैत स्वभाव होता है, उसमें तरंग और कण दोनों के गुणधर्म होते हैं। यानि कुछ परिस्थितियों में वह तरंग के गुणधर्म दिखाती है और कुछ में कण के। सन 1923 में एक युवा फ्रेंच भौतिकविज्ञ, लुई दी-ब्रॉगली, ने कहा कि प्रकाश की तरह पदार्थ के कणों को भी दोहरा व्यवहार प्रदर्शित करना चाहिए। उसने प्रतिपादित किया कि द्रव्य कणों का तरंग व्यवहार गणितीय रूप में भी दिया जा सकता है। m द्रव्यमान वाला कण यदि v वेग से गति करता है तो उससे जुड़ी तरंगदैर्घ्य, λ , (कभी-कभी दी-ब्रॉगली तरंगदैर्घ्य भी कहलाती है) का सूत्र इस प्रकार होगा:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{अथवा} \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad \dots(2.10)$$

यहाँ $p (= mv)$ । यह कण का संवेग है। किसी कण के लिए दी-ब्रॉगली तरंगदैर्घ्य उसके संवेग के व्युत्क्रमानुपाती होगी। चूँकि h का मान बहुत छोटा होता है इसलिए हमारी रोजमर्रा की आसपास की वस्तुओं का तरंगदैर्घ्य प्रेक्षण के लिए बहुत ही कम होता है। आइए इसके लिए परिकलन करके देखें।

उदाहरण 2.4 : 380 g की क्रिकेट की गेंद को अगर 140 किमी. प्रति घंटे के वेग से फेंका जाता है तो उसकी दी-ब्रॉगली तरंगदैर्घ्य क्या होगी?

हल: गेंद का द्रव्यमान = 380 g = 380×10^{-3} kg = 0.38 kg

$$\begin{aligned} \text{वेग} &= 140 \text{ km/h} = (140 \times 1000) \text{ m} / 3600 \text{ s} \\ &= 38.89 \text{ m s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{गेंद की तरंगदैर्घ्य } \lambda &= \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{(0.380 \text{ kg})(38.89 \text{ m s}^{-1})} \\ &= 4.48 \times 10^{-35} \text{ m} \quad (\text{J} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}) \end{aligned}$$

अगर इलेक्ट्रॉन का तरंग स्वभाव होता है, तो इलेक्ट्रॉन की एक किरण को तरंगों की भाँति विवर्तन दिखाना चाहिए। सन् 1927 में जी.पी. थॉम्सन और सी.जे. डैविसन ने दिखाया कि गतिमान इलेक्ट्रॉन निकिल (Ni) क्रिस्टल द्वारा विवर्तित होता है (चित्र 2.13)। इस प्रकार इलेक्ट्रॉन का व्यवहार कण तथा तरंग दोनों यानि द्वैत होता है।



दी-ब्रॉगली

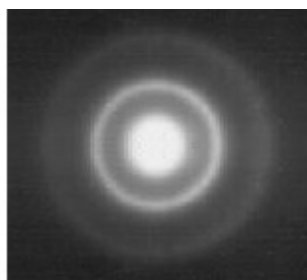
(1892-1987)

दी-ब्रॉगली (1892-1987)

दी-ब्रॉगली ने 1924 में अपनी पीएच.डी के दौरान तरंग कण की द्वैतता के सिद्धांत को प्रस्तावित किया। सन् 1929 में उन्होंने भौतिकी में नोबल पुरस्कार प्राप्त किया।



टिप्पणियाँ



चित्र 2.13: निकिल क्रिस्टल
द्वारा इलेक्ट्रॉन विवर्तन का पैटर्न



बर्नर हाइजेनबर्ग
(1901-1976)

हाइजेनबर्ग ने 1932 में भौतिकी
में नोबल पुरस्कार प्राप्त किया।

2.8. हाइजेनबर्ग का अनिश्चितता का नियम

पदार्थ और विकिरण के द्वैत स्वभाव के मुख्य परिणाम का आविष्कार बर्नर हाइजेनबर्ग ने 1927 में किया। उन्होंने उसका नाम **अनिश्चितता का नियम** (uncertainty principle) रखा। इसके अनुसार:

एक ही समय में किसी इलेक्ट्रॉन की स्थिति और उसका आघूर्ण (वेग) परिशुद्ध रूप से ज्ञात करना सम्भव नहीं है।

सरल शब्दों में- अगर आप कण की परिशुद्ध स्थिति ज्ञात करते हैं तो उसका आघूर्ण कम परिशुद्ध ज्ञात होगा और विलोमतः

गणितीय रूप में हाइजेनबर्ग नियम को इस प्रकार प्रकट किया जा सकता है:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad \dots(2.11)$$

यहाँ Δx और Δp क्रमशः कण की स्थिति और संवेग के मापन की अनिश्चितता है। अगर कण की सही स्थिति ज्ञात है ($\Delta x = 0$) तो वेग की अनिश्चितता अनन्त होगी अर्थात् वेग के विषय में कुछ नहीं कहा जा सकता। इसी प्रकार अगर सही वेग ज्ञात हो तो कण कहीं भी हो सकता है। यानि उसकी स्थिति के विषय में कुछ नहीं कहा जा सकता। व्यवहार में दोनों में से कोई भी गुण सही ज्ञात नहीं हो सकता। प्लैंक स्थिरांक ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$) का बहुत छोटा मान होने के कारण यह नियम बड़ी वस्तुओं जैसे कार, बस आदि पर सार्थक नहीं होता। यह केवल इलेक्ट्रॉन जैसे छोटे पिंडों के लिए उपयुक्त है।

हाइजेनबर्ग नियम, बोर मॉडल पर प्रश्न चिन्ह लगाता है क्योंकि बोर के अनुसार कक्षा की त्रिज्या का परिकलन किया जा सकता है और इलेक्ट्रॉन का वेग भी ज्ञात कर सकते हैं। इन तथ्यों ने कई वैज्ञानिकों को इलेक्ट्रॉन के द्वैत स्वभाव के आधार पर नए परमाणु मॉडलों के विकास के लिए प्रेरित किया। परिणामतः परमाणु का क्वांटम यांत्रिकी मॉडल या तरंग यांत्रिकी मॉडल विकसित हुआ, जिसे हम अगले भाग में पढ़ेंगे।



पाठगत प्रश्न 2.5

1. कण-तरंग द्वैतता से आप क्या समझते हैं?
2. उस प्रयोग का वर्णन कीजिए जिससे इलेक्ट्रॉन का तरंग व्यवहार सिद्ध होता है।
3. 100 km/s के वेग से गतिमान एक इलेक्ट्रॉन के लिए दी ब्रॉग्ली तरंगदैर्घ्य का परिकलन कीजिए। ($m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$)
4. हाइजेनबर्ग का अनिश्चितता का नियम बताइए।

2.9 परमाणु का तरंग यांत्रिकी मॉडल

सन् 1926 में ऑस्ट्रियन भौतिकविज्ञ इर्विन श्रोडिंगर ने परमाणु का तरंग यांत्रिकी मॉडल प्रतिपादित किया। यह मॉडल एक गणितीय मूल समीकरण है जो कुछ अभिधारणाओं पर आधारित है। इन अभिधारणाओं का चिरप्रतिष्ठित भौतिकी में कोई आधार नहीं है, इनकी सफलता इनसे प्राप्त परिणामों की सफलता के कारण ही है। इस मॉडल के अनुसार, परमाणु में इलेक्ट्रॉन की गति को एक गणितीय फलन के रूप में वर्णित किया जा सकता है। इसे **तरंग फलन**, ψ (ग्रीक अक्षर साइ) कहते हैं। तरंग फलन से इलेक्ट्रॉन के विषय में सभी जानकारियाँ प्राप्त होती हैं और इन्हें श्रोडिंगर तरंग समीकरण (SWE) को हल करके पाया जा सकता है। तरंग फलन का वर्ग (ψ^2), परमाणु में नाभिक के चारों ओर त्रिविमीय क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन के मिलने की प्रायिकता मापता है। हाइड्रोजन परमाणु के लिए SWE हल करने पर हमें अनेक तरंग फलन मिलते हैं, इन्हें तीन क्वांटम संख्याओं द्वारा अभिलक्षित किया जाता है।

- मुख्य क्वांटम संख्या (n)
- दिगंशी या एजीम्यूथल क्वांटम संख्या (l)
- चुंबकीय क्वांटम संख्या (m_l)

ये क्वांटम संख्याएँ तरंग समीकरण को हल करने पर मिलती हैं। परमाणु में हर इलेक्ट्रॉन के लिए एकल (भिन्न) क्वांटम संख्याओं का समुच्चय (सेट) होता है जो त्रिविम में इलेक्ट्रॉन के अधिकतम प्रायिकता क्षेत्र को ज्ञात कराता है। इस क्षेत्र को **आण्विक ओर्बिटल** या मात्र **ओर्बिटल** कहते हैं।

2.9.1 क्वांटम संख्याओं की सार्थकता

उपर्युक्त तीन क्वांटम संख्याएँ कक्षक के आकार, आकृति और अभिविन्यास का वर्णन करती हैं। एक चौथी क्वांटम संख्या—स्पिन या प्रचक्रण क्वांटम संख्या बाद में प्रवेशित की गई, यह श्रोडिंगर समीकरण से नहीं मिलती है। यह इलेक्ट्रॉन के स्पिन की दिशा को बतलाती है। चौथी क्वांटम संख्या परमाणु में इलेक्ट्रॉन के विन्यास के विषय में बताती है। आइए प्रत्येक क्वांटम संख्या की सार्थकता को जानें।

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक
आबंधन



टिप्पणियाँ

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

मुख्य क्वांटम संख्या (n)

मुख्य क्वांटम संख्या से परमाणु में इलेक्ट्रॉन का ऊर्जा स्तर (या मुख्य कोश) पता चलता है। n का मान धनात्मक पूर्णांक ही हो सकता है (यानि $n = 1, 2, 3, 4, \dots$) इसके अनुसार परमाणु में इलेक्ट्रॉन के कुछ ऊर्जा स्तर ही हो सकते हैं। यानि यह इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा का क्वांटीकरण करता है। यह इलेक्ट्रॉन की नाभिक से माध्यम दूरी भी इंगित करता है (यानि आकार)। जैसे-जैसे n का मान बढ़ता है नाभिक से इलेक्ट्रॉन की दूरी बढ़ती है।

प्रत्येक मुख्य कोश में अधिकतम $2n^2$ इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं, यानि

$n = 1$	इलेक्ट्रॉन संख्या : 2
$n = 2$	इलेक्ट्रॉन की संख्या : 8
$n = 3$	इलेक्ट्रॉन की संख्या : 18 ...

दिगंशी या एजीम्यूथल क्वांटम संख्या (l)

एजीम्यूथल क्वांटम संख्या (l) कक्षक की ज्यामितीय आकृति से संबंधित होती है। l का मान शून्य या धनात्मक पूर्णांक, $n-1$ के बराबर या उससे कम (n मुख्य क्वांटम संख्या) होता है। यानि $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ । l के अलग-अलग मान विभिन्न प्रकार के उपकोशों के संगत होते हैं, और प्रत्येक उपकोश में निर्धारित आकृति के कक्षक होते हैं।

$l = 0$, संगत है s -उपकोश के, जिसमें गोलीय या **गोलाकार कक्षक** होते हैं जिन्हें s -**कक्षक** कहते हैं।

$l = 1$, संगत है p -उपकोश के जिसमें **डमरू के आकार के कक्षक** होते हैं जो p -**कक्षक** कहलाते हैं। प्रत्येक p उपकोश में तीन p कक्षक होते हैं।

$l = 2$, संगत है d -उपकोश के, जिसमें **क्लोवर, पत्ती के आकार के कक्षक** होते हैं जिन्हें d -कक्षक कहते हैं।

$l = 3$, संगत है f उपकोश के जिसमें f **कक्षक** होते हैं। प्रत्येक f उपकोश में सात f कक्षक होते हैं। आप

s, p, d और f कक्षकों की आकृति अगले भाग में पढ़ेंगे।

चुंबकीय क्वांटम संख्या (m_l)

m_l क्वांटम संख्या कक्षक के अभिविन्यास के विषय में जानकारी देती है। क्वांटम संख्या m_l का मान $-l$ से $+l$ के बीच कोई भी पूर्णांक हो सकता है। उदाहरणार्थ: $l = 1$ के लिए; $m_l = -1, 0$ और 1

(चुंबकीय स्पिन क्वांटम संख्या) (m_s)

क्वांटम संख्या (m_s) इलेक्ट्रॉन का स्पिन बताता है यानि वह क्लाकवाइस है या एण्टीक्लाकवाइस। m_s की उत्पत्ति SWE के हल से नहीं होती है। विपरीत दिशाओं के अभिविन्यास को $+1/2$ और $-1/2$ से दर्शाया जाता है। आइए एक उदाहरण से इसे समझें।



यदि एक इलेक्ट्रॉन तीसरे कोश का है ($n = 3$) तो यह s उपकोश ($l = 0$) या p उपकोश ($l = 1$) या d उपकोश ($l = 2$) में हो सकता है। यदि यह p उपकोश में है, तो यह तीन p कक्षकों में से किसी में भी हो सकता है। (संगत हैं $m_l = -1, 0 + 1$) जोकि x, y या z अक्षों की ओर निर्दिष्ट हैं। कक्षकों में उसके स्पिन m_s का मान $+1/2$ या $-1/2$ हो सकता है। तीसरे कोश के एक इलेक्ट्रॉन के लिए विभिन्न क्वांटम संख्याओं के संभावित मान सारणी 2.3 में दिए गए हैं।

सारणी 2.3 : तीसरे कोश के एक इलेक्ट्रॉन के लिए क्वांटम संख्याएँ

मुख्य क्वांटम संख्या, n	एजीम्यूथल क्वांटम संख्या, l	चुंबकीय क्वांटम संख्या, m_l	चुंबकीय स्पिन क्वांटम संख्या, m_s	
3	0	0	+1/2	
		0	-1/2	
		1	+1/2	
	1	1	-1	-1/2
			0	+1/2
			0	-1/2
			+1	+1/2
			+1	-1/2
			2	+1/2
		2	-2	-1/2
			-1	+1/2
			-1	-1/2
			0	+1/2
			0	-1/2
			+1	+1/2
	2	-1	-1/2	
		0	+1/2	
		0	-1/2	
+1		+1/2		
+1		-1/2		
+2		+1/2		
			-1/2	

आप ध्यान दें कि तीसरे कोश में अधिकतम 18 इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं परन्तु प्रत्येक की चार क्वांटम संख्याओं का समुच्चय भिन्न है।



पाठगत प्रश्न 2.6

- तरंग फलन से आप क्या समझते हैं?
- कक्षा (ओर्बिट) और कक्षक (ओर्बिटल) में क्या अंतर है?
- क्वांटम संख्याएँ क्या हैं? श्रोडिंगर तरंग समीकरण से प्राप्त विभिन्न क्वांटम संख्याओं का वर्णन करें।
- मुख्य, एजीम्यूथल और चुंबकीय क्वांटम संख्याओं की सार्थकता बताइए।

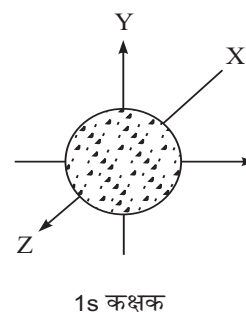
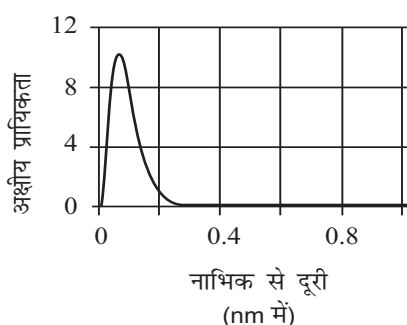
परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



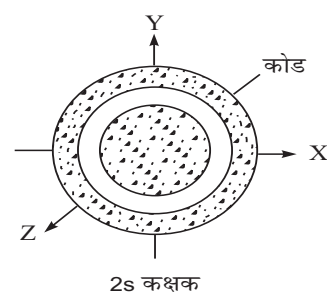
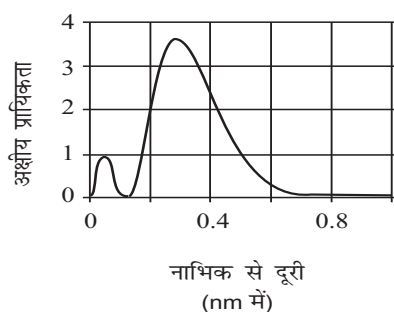
टिप्पणियाँ

2.9.2 कक्षकों की आकृतियाँ

ओर्बिटल या कक्षक को हमने इस प्रकार परिभाषित किया है: **नाभिक के बाहर वह क्षेत्र जिसमें इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता सर्वाधिक है।** आइए $2s$ ($n=1; l=0$) कक्षक का उदाहरण लेकर इस परिभाषा को समझें। यह अक्षीय प्रायिकता नाभिक से दूरी के सम्मुख आलेखित करने पर प्राप्त होती है। $1s$ कक्षक के लिए अक्षीय प्रायिकता वक्र चित्र 2.14(a) में दिखाया गया है, इसमें अक्षीय प्रायिकता प्रारंभ में नाभिक से दूरी बढ़ने पर बढ़ती है, नाभिक से पर्याप्त निकट दूरी पर अधिकतम हो जाती है (हाइड्रोजन परमाणु के लिए यह दूरी 0.0529 nm या 52.9 pm है) तथा उसके बाद घटती है और कुछ दूरी पर लगभग शून्य हो जाती है। यह वक्र एक दी गई दिशा में अक्षीय प्रायिकता दिखाता है। सभी दिशाओं में यह प्रायिकता समान होगी। अगर हम ऐसे सभी वक्रों को साथ रखें तो प्रायिकता का गोलाकार (गोलतः) वितरण मिलेगा। चूंकि अक्षीय प्रायिकता किसी भी दूरी पर शून्य नहीं होती इसलिए हम गोले का आमाप नहीं दे सकते। अतः कक्षक को हम सीमा सतह आरेखों से निरूपित करते हैं जिसे ऐसा क्षेत्र माना जा सकता है जिसमें इलेक्ट्रॉन प्रायिकता 95% हो [चित्र 2.14(b)]। अतः $1s$ कक्षक एक गोले की तरह निरूपित किया जाता है।



चित्र 2.14: (a) $1s$ कक्षक के लिए अक्षीय प्रायिकता वक्र
(b) $1s$ कक्षक के लिए सीमा सतह आरेख

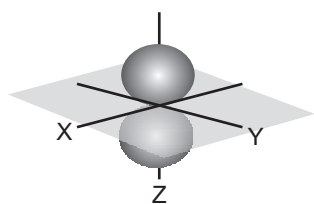


चित्र 2.15: (a) $2s$ कक्षक के लिए अक्षीय प्रायिकता वक्र
(b) $2s$ कक्षक के लिए सीमा सतह आरेख

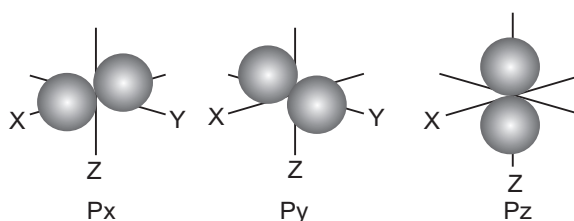


इसी प्रकार चित्र 2.15 (a) $2s$ कक्षक के लिए अक्षीय प्रायिकता वक्र देता है और चित्र 2.15 (b) उसका सीमा सतह आरेख दर्शाता है। इसमें दो बातों पर ध्यान दीजिए। पहली, आप देखेंगे कि $2s$ कक्षक का अक्षीय प्रायिकता वक्र दो उच्चतम बिन्दु दर्शाता है। प्रायिकता पहले बढ़ती है, अधिकतम होती है फिर घटने लगती है और लगभग शून्य हो जाती है। वह फिर दोबारा बढ़ती है, अधिकतम होती है और फिर घटने लगती है। वह क्षेत्र जहाँ प्रायिकता लगभग शून्य हो जाती है (दोबारा बढ़ने से पहले) उसे निस्पंद बिन्दु या गोलाकार नोड या स्फेरिकल नोड कहते हैं। एक कक्षक के $n-l-1$ निस्पंद बिन्दु होते हैं। **नोड वह क्षेत्र है जहाँ इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता शून्य होती है।**

p कक्षक: अब यदि हम p कक्षक ($n=1; l=1$) की आकृति बनाएँ तो हमें चित्र 2.16 जैसी आकृति प्राप्त होगी। चित्र में दी गई आकृति तीन p कक्षकों में से एक p_z (z अक्ष निर्दिष्ट) की है। देखिए कि p_z कक्षक की प्रायिकता चित्र में दो पालियाँ (lobes) हैं: एक धनात्मक z अक्ष के लिए xy तल पर इलेक्ट्रॉन प्रायिकता गायब है। ऐसा तल **नोडीय तल** या निर्नति तल कहलाता है। तीनों p अक्षकों की आकृति चित्र 2.17 में दी गई है।

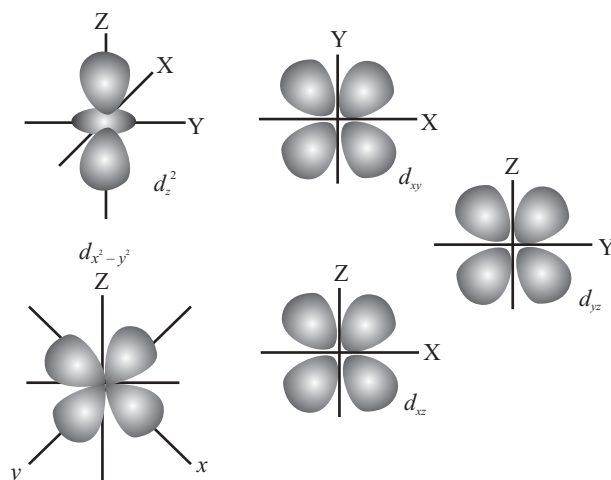


चित्र 2.16: p कक्षीय सतह
आरेख (आकृति)



चित्र 2.17: p -कक्षक के नोडीय तल को दर्शाते हुए सीमा

चित्र 2.18 पाँच संभावित d कक्षकों की आकृतियाँ दर्शाता है। इनमें भी नोडीय तल होते हैं। पाँच d कक्षकों की आकृति भिन्न होती है पर उनकी ऊर्जा समान होती है यानि ये अपह्रासित (degenerate) होते हैं।



चित्र 2.18: पाँच d -कक्षकों का सीमा सतह आरेख (आकृति)



टिप्पणियाँ



पाठगत प्रश्न 2.7

1. s , p और d कक्षकों की आकृतियाँ कैसी हैं, वर्णन कीजिए।
2. $2s$ कक्षक की आकृति का वर्णन करिए। यह $1s$ कक्षक से किस प्रकार भिन्न है?
3. आप इनसे क्या समझते हैं:
 - i) स्फेरिकल नोड (निस्पंद बिन्दु)
 - ii) नाभिक तल (नोडल तल)
4. $3s$ कक्षक में कितने निस्पंद बिंदु होंगे?

2.10 तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

अब तक आप पढ़ चुके हैं कि परमाणु में एक धनावेशित नाभिक होता है जो इलेक्ट्रॉनों से घिरा होता है, और इलेक्ट्रॉन अलग-अलग आकार और आकृति के कक्षकों में होते हैं। ये कक्षक विभिन्न कोशों और उपकोशों के भाग होते हैं जिन्हें तीन क्वांटम संख्याओं n , l और m_l से अभिलाक्षणित किया जाता है। आइए अब इन कोशों और उपकोशों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण देखें। इलेक्ट्रॉनों का यह वितरण **इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** कहलाता है और यह तीन नियमों द्वारा निर्धारित होता है।

2.10.1 ऑफबाऊ (क्रमिक रचना) सिद्धांत

यह नियम परमाणु की ऊर्जा और इलेक्ट्रॉनों द्वारा भरे गये स्तर से संबंधित होता है। इलेक्ट्रॉन कक्षकों को इस प्रकार भरते हैं कि परमाणु की कुल ऊर्जा निम्नतम हो। दूसरे शब्दों में परमाणु में इलेक्ट्रॉनों को बढ़ती ऊर्जा के क्रम में भरा जाता है। कक्षकों का बढ़ती ऊर्जा का क्रम किस प्रकार ज्ञात होगा? आप पढ़ चुके हैं कि मुख्य क्वांटम संख्या कक्षकों की ऊर्जा निर्धारित करती है। n के अधिक मान के लिए ऊर्जा भी अधिक होगी। यह केवल हाइड्रोजन के लिए सही है। अन्य परमाणुओं के लिए हमें दोनों n और l लेने होंगे। इसका अर्थ यह हुआ कि एक ही कोश के उपकोशों की ऊर्जा भिन्न-भिन्न होगी। कक्षक ऊर्जा निम्नलिखित $(n + l)$ नियम द्वारा ज्ञात की जा सकती है।

नियम 1: $(n + l)$ के कम मान वाले कक्षक की ऊर्जा कम होगी।

उदाहरणार्थ: $4s$ कक्षक $(n + l = 4 + 0 = 4)$, $3d$ कक्षक $(n + l = 3 + 2 = 5)$ से पहले भरा जाएगा।

नियम 2: यदि दो कक्षकों के लिए $(n + l)$ का मान समान हो तो, n के कम मान वाला कक्षक पहले भरा जाएगा। उदाहरणार्थ, $3d$ कक्षक $(n + l = 3 + 2 = 5)$; $4p$ कक्षक $(n + l = 4 + 1 = 5)$ से पहले भरा जाएगा।

इन नियमों का पालन करने पर बढ़ते क्रम में कक्षक ऊर्जा इस प्रकार है-

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$$



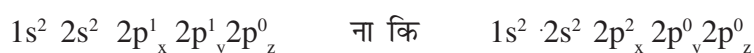
2.10.2 पाउली अपवर्जन सिद्धांत

यह सिद्धांत किसी कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के स्पिन से संबंधित है। इस सिद्धांत के अनुसार **किसी परमाणु में उपस्थित दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वांटम संख्याएँ एकसमान नहीं हो सकती हैं।**

उदाहरणार्थ: यदि एक परमाणु में किसी इलेक्ट्रॉन का चार क्वांटम संख्याओं का समुच्चय इस प्रकार है: $n=2, l=1, m_l=1$ और $m_s=+\frac{1}{2}$ तो उस परमाणु में किसी और इलेक्ट्रॉन का समान समुच्चय नहीं हो सकता। जैसा कि आप जानते हैं, किसी कक्षक को तीन क्वांटम संख्याओं से अभिलाक्षणित किया जाता है, तो उस कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के लिए तीनों क्वांटम संख्याएँ समान होंगी। परन्तु इन इलेक्ट्रॉनों की स्पिन क्वांटम संख्या भिन्न होगी। चूँकि स्पिन क्वांटम संख्या के केवल दो मान होते हैं इसलिए केवल दो इलेक्ट्रॉन ही एक कक्षक में भरे जा सकते हैं। यह चौथी क्वांटम संख्या, वास्तव में पॉली सिद्धांत ने ही प्रवेशित की थी।

2.10.3 हुंड का नियम

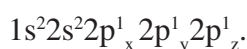
यह नियम इलेक्ट्रॉनों के समान ऊर्जा वाले कक्षकों (यानि उपकोश के घटक) में वितरण से संबंधित है। इस नियम के अनुसार- यदि एक ही उपकोश के कई कक्षक उपलब्ध हैं तो इलेक्ट्रॉन इस प्रकार वितरित होते हैं कि सभी कक्षकों में समान स्पिन वाला एक इलेक्ट्रॉन पहुँच जाए। उदाहरणार्थ, कार्बन के छः इलेक्ट्रॉन इस प्रकार वितरित होंगे:



चूँकि इलेक्ट्रॉन एक दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं, अतः वे अलग-अलग कक्षकों में जाकर एक दूसरे से दूर रहते हैं।

ऊपर दिए गए नियमों की सहायता से विभिन्न तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखा जाता है। इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखने के दो साधारण ढंग हैं-

a) कक्षक नोटेशन विधि: इस विधि में भरे हुए कक्षकों को ऊर्जा के बढ़ते क्रम में लिखा जाता है। उनमें भरे इलेक्ट्रॉनों की संख्या को superscript से इंगित करते हैं जैसा कि निम्नलिखित उदाहरण में दिखाया गया है। उदाहरण के लिए, नाइट्रोजन परमाणु (परमाणु संख्या 7) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा:



b) कक्षक आरेख विधि: इस विधि में भरे कक्षकों को वृत्तों या वर्गों से दिखाया जाता है और ये बढ़ती ऊर्जा के क्रम में लिखे जाते हैं। इलेक्ट्रॉनों को तीरों से इंगित करते हैं जिनके शीर्ष उनका स्पिन दर्शाते हैं। उदाहरणार्थ, नाइट्रोजन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास कक्षक आरेख विधि से इस प्रकार दिखाया जाता है:



मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

परमाण्विक संरचना

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को शार्ट हैन्ड ढंग से भी लिखा जा सकता है। इस विधि में आखिरी पूर्ण कक्षक कोश उत्कृष्ट गैस से निरूपित किया जाता है। उदाहरणार्थ, लीथियम और सोडियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास इस प्रकार लिखा जाता है:



उत्कृष्ट गैस विन्यास के इलेक्ट्रॉनों को कोर इलेक्ट्रॉन कहा जाता है जबकि बाहर के कोश वालों को संयोजक इलेक्ट्रॉन।

2.11 पूर्णपूरित अर्ध पूरित कक्षकों का स्थायित्व (STABILITY)

आवर्त सारणी में ऑफ बाऊ सिद्धान्त इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निर्धारित करने में मदद करता है लेकिन कुछ घटनाओं जिनमें पास पास के उपकोशों की ऊजायें बहुत समीप होती है, का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निर्धारित करने में असमर्थ हो जाता है। उदाहरण के लिये $4s, 3d; 5s, 4d; 4f, 5d$ आदि इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन परस्पर क्रिया के कारण ऊर्जा का स्थानान्तरण होता है। उदाहरण के लिये क्रोमियम (Cr) में ऑफ बाऊ के $3d^4 4s^2$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास की घोषणा की परन्तु वास्तविकता में इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^5 4s^1$ होता है। समान रूप से कॉपर में ऑफ बाऊ द्वारा घोषित विन्यास $3d^9 4s^2$ होता है जबकि वास्तविक विन्यास $3d^{10} 4s^1$ होता है। ऐसा पूर्णपूरित व अर्धपूरित कक्षकों के अतिरिक्त स्थायित्व के कारण होता है।

(1) कक्षकों (Orbitals) की समरूपता

हम जानते हैं कि समरूपता स्थायित्व का मार्ग दिखाती है। कभी कभी हम कक्षक में इलेक्ट्रॉनों को समरूपता के लिये मिलाते हैं या निकालते हैं। इस प्रकार इलेक्ट्रॉनिक विन्यास अधिक स्थाई हो जाता है। उदाहरणतया ऑफवाँऊ क्रोमियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$ घोषित करते हैं परन्तु इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ होता है।

घोषित (क)	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow$
वास्तविक (ख)	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	\uparrow
समानतया कॉपर में घोषित (क)	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$
वास्तविक (ख)	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	\uparrow

अर्धपूरित या पूर्णपूरित 3d कक्षक अधिक समरूपता और अधिक स्थाई होते हैं।



टिप्पणियाँ

(2) विनिमय ऊर्जा (Exchange Energy)

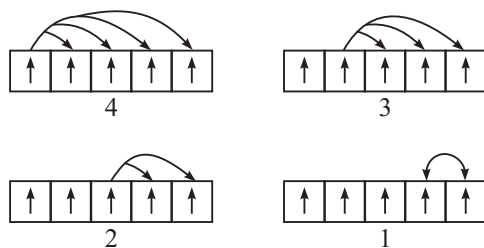
कक्षकों के स्थायित्व को विनिमय ऊर्जा द्वारा व्याख्या की जाती है। i.e., (समान उपकोश में एक कक्षक से दूसरे कक्षक में इलेक्ट्रॉन का स्थानांतरण)। समान प्रचक्रण के इलेक्ट्रॉनों की अधिक संख्या से अधिक विनिमय ऊर्जा होती है। अधिक विनिमय ऊर्जा से इलेक्ट्रॉनिक विन्यास अधिक स्थाई होता है। क्रोमियम के बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास पर विचार करते हैं तो ऑफबाउ के अनुसार, $3d^4 4s^1$ होगा। जबकि वास्तविकता में $3d^5 4s^1$ होता है। $3d^4$ तथा $4s^2$ में 4 इलेक्ट्रॉन समान प्रचक्रण के हैं जबकि $3d^5 4s^1$ में 6 इलेक्ट्रॉन समान प्रचक्रण के होते हैं। इसलिये अन्त में विनिमय ऊर्जा अधिक होगी तथा $3d^5 4s^1$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को क्रोमियम के लिये वरियता दी जाती है।

क्रोमियम $3d^4 4s^2$ विन्यास पर विचार करते हैं। $3d$ उपकोश में इलेक्ट्रॉनों का संभावित विनिमय दर्शाया गया है।



$3d^4$ की व्यवस्था में इलेक्ट्रॉनों का विनिमय $3 + 2 + 1 = 6$ विधियों द्वारा सम्भव है। इसमें इलेक्ट्रॉनों के विनिमय की 6 संभावित विधि है।

$3d^5$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में इलेक्ट्रॉनों का विनिमय $4 + 3 + 2 + 1 = 10$ विधियों द्वारा सम्भव है। या 10 सम्भावित इलेक्ट्रॉन विनिमय होते हैं।



ऐसे $3d^4 4s^2$ से $3d^5 4s^1$ में विनिमय ऊर्जा बढ़ जाती है। विनिमय ऊर्जा की अधिकता से इस विन्यास का स्थायित्व बढ़ जाता है।



पाठगत प्रश्न 2.8

- परमाणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से आप क्या समझते हैं?
- पॉली का अपवर्जन नियम क्या है?
- ऑफबाउ नियम क्या है? ($n + l$) नियम क्या है, लिखिए?
- निम्नलिखित में से कौन सा कक्षक सबसे पहले भरा जाएगा?
i) $2p$ या $3s$ ii) $3d$ या $4s$
- क्रोमियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[Ar]3d^5 4s^1$ होता है न कि $3d^4 4s^2$ क्यों?

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक
आबंधन



टिप्पणियाँ

परमाण्विक संरचना



अपने क्या सीखा

- परमाणु तीन मौलिक कणों से बनते हैं, इनके नाम हैं- इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन और न्यूट्रॉन।
- परमाणु की संरचना का वर्णन करने का प्रथम प्रयास जे.जे. थाम्सन का था, जो कि प्लम पुडिंग मॉडल के नाम से जाना जाता है। इसके अनुसार परमाणु एक धनावेशित पिंड (पुडिंग) है जिसमें छोटे ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन (प्लम) बिखरे हुए हैं।
- रदरफोर्ड मॉडल के अनुसार परमाणु का धनावेश और अधिकतम द्रव्यमान नाभिक में होता है बाकी सारा परमाणु खाली स्थान है जिसमें बहुत छोटे ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन हैं।
- विद्युत चुंबकीय विकिरणों एक प्रकार की ऊर्जा है जो विद्युत और चुंबकीय क्षेत्र के रूप में संचरण करती है। यह प्रकाश के वेग से संचरण करती हैं और इन्हें किसी माध्यम की आवश्यकता नहीं होती।
- विद्युत चुंबकीय तरंगें अनेक प्राचलों से अभिलाक्षणित होती हैं जैसे: आयाम, तरंगदैर्घ्य, आवृत्ति, तरंग संख्या, वेग आदि।
- हाइड्रोजन गैस लाइन स्पेक्ट्रम देती है जिसमें स्पष्ट लाइनें हाइड्रोजन परमाणु में ऊर्जा के क्वांटीकरण का सुझाव प्रस्तुत करती हैं।
- सन 1913 में नील्स बोर ने परमाणु का 'सौरमंडलीय मॉडल' प्रतिपादित किया। इस मॉडल के अनुसार केन्द्रीय स्थिर नाभिक के चारों ओर विशिष्ट ऊर्जा वाले, निश्चित वृत्ताकार पथों में, इलेक्ट्रॉन गति करते हैं। इलेक्ट्रॉन अपनी कक्षा, कक्षाओं की ऊर्जा में अन्तर के बराबर के फोटॉन का अवशोषण या उत्सर्जन करके बदल सकते हैं।
- बोर मॉडल परमाणु के स्थायित्व और हाइड्रोजन के लाइन स्पेक्ट्रम की व्याख्या कर सका परन्तु यह हाइड्रोजन के अलावा अन्य परमाणुओं के स्पेक्ट्रम की व्याख्या नहीं कर सका।
- लुई दी ब्रॉग्ली ने इलेक्ट्रॉन का द्वैत स्वभाव प्रतिपादित किया और कहा कि पदार्थ कणों का तरंग स्वभाव होना चाहिए। संबंधित तरंगदैर्घ्य इस व्यंजक द्वारा दी जाती है:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{या} \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

- थाम्सन और डैविसन द्वारा इसका प्रयोगात्मक विश्लेषण, निकिल क्रिस्टल जालक द्वारा इलेक्ट्रॉन तरंग के विवर्तन से किया गया।
- पदार्थ के कण-तरंग द्वैतता के कारण बर्नर हाइजेनबर्ग ने अनिश्चितता नियम प्रतिपादित किया। इसके अनुसार कण की परिशुद्ध स्थिति और आघूर्ण एक साथ मापना असम्भव है।
- इलेक्ट्रॉन के द्वैत स्वभाव और हाइड्रोजन के अनिश्चितता नियम ने तरंग यात्रिकी मॉडल का उद्भव प्रेरित किया।



- तरंग यांत्रिकी मॉडल के अनुसार परमाणु में इलेक्ट्रॉन की गति को एक गणितीय फलन द्वारा वर्णित किया जा सकता है, इसे तरंग फलन ψ कहते हैं। इस तरंग फलन में निकाय के बारे में सारी जानकारी होती है और इसे श्रोडिंगर तरंग समीकरण को हल करके ज्ञात किया जा सकता है।
- तरंग फलन का वर्ग, ψ^2 , नाभिक के चारों ओर त्रिविम क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन की प्रायिकता का मापन है। इस क्षेत्र को परमाण्विक कक्षक या केवल कक्षक कहते हैं।
- ये तरंग फलन तीन क्वांटम संख्याओं द्वारा अभिलाक्षणित होते हैं। ये क्वांटम संख्याएँ कक्षक का आकार, आकृति और अभिविन्यास दर्शाती हैं। परमाणु में प्रत्येक इलेक्ट्रॉन का एकल क्वांटम संख्याओं का समुच्चय होता है।
- मुख्य क्वांटम संख्या n , इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा के क्वांटीकरण से संबंधित होती है, एजीम्यूथल क्वांटम संख्या l , कक्षक के आकार से संबंधित होती है। चुंबकीय क्वांटम संख्या m_l कक्षक का अभिविन्यास वर्णित करती है।
- एक अन्य क्वांटम संख्या m_s इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण (स्पिन) के विषय में बताती है। यह क्वांटम संख्या तरंग यांत्रिकी मॉडल से निष्कर्षित नहीं है और यह इलेक्ट्रॉन के स्पिन का वर्णन करती है।
- विभिन्न कक्षकों के भिन्न आकार होते हैं। s कक्षक ग्लोबल पत्ती के आकार के और f कक्षक का आठ खंडीय आकार होता है।
- कोशों और उपकोशों में इलेक्ट्रॉन वितरण को इलेक्ट्रॉनिक विन्यास कहते हैं। यह तीन नियमों द्वारा शासित होता है: ऑफबाऊ नियम, पॉली अपवर्जन नियम और हुंड का **अधिकतम बहुकता** का नियम।
- ऑफबाऊ नियम के अनुसार परमाणु में इलेक्ट्रॉन उनकी बढ़ती ऊर्जा के क्रम में भरे जाते हैं, यह $(n + l)$ नियम से निर्धारित होता है।
- पॉली अपवर्जन नियम के अनुसार, किन्हीं भी दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वांटम संख्याएँ समान नहीं हो सकतीं।
- हुंड के नियम के अनुसार एक ही उपकोश के कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरने पर पहले हर कक्षक में समान स्पिन वाले एक-एक इलेक्ट्रॉन जाते हैं फिर उनका युग्मन होता है।
- अर्धपूरित और पूरित उपकोश अधिक स्थायित्व होते हैं।



पाठांत प्रश्न

1. a) परमाणु के तीन मौलिक घटक कणों के नाम लिखिये।
b) इलेक्ट्रॉन और प्रोटॉन के आवेश और द्रव्यमानों की तुलना कीजिए।
2. आपके विचार से परमाणु संरचना में रदरफोर्ड का सबसे महत्वपूर्ण योग क्या था?

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

परमाण्विक संरचना

- कौन सा प्रयोगिक प्रमाण प्रकाश का द्वैत स्वभाव दिखलाता है?
 - एक FM रेडियो सिग्नल जोकि 100 MHz आवृत्ति पर संचारित किया जा रहा है, की ऊर्जा परिकलित कीजिए।
 - $\lambda = 670$ की लाल प्रकाश तरंग की ऊर्जा क्या होगी?
- बोर मॉडल, रदरफोर्ड मॉडल से किस प्रकार बेहतर था?
- बोर मॉडल में क्या दोष थे?
- परमाणु के तरंग यांत्रिकी मॉडल के उद्भव के क्या कारण थे?
- कक्षक से आप क्या समझते हैं? s और p कक्षकों की आकृति का रेखांकन कीजिए।
- उदाहरण सहित हुंड के नियम की व्याख्या कीजिए।



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

2.1

- प्रोटॉन इलेक्ट्रॉन से भारी होता है। उनके द्रव्यमानों का अनुपात इस प्रकार है:

$$m_p/m_e = \frac{1.672\ 623 \times 10^{-27} \text{ kg}}{9.109\ 389 \times 10^{-31} \text{ kg}} = 1836$$

- परमाणु के मौलिक कण हैं: इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन और न्यूट्रॉन
- न्यूट्रॉन

2.2

- इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन और न्यूट्रॉन
- रदरफोर्ड के प्रयोग का उद्देश्य थाम्सन के प्लम-पुडिंग मॉडल का सर्वेक्षण करना था।
- रदरफोर्ड के परमाणु मॉडल के अनुसार, नाभिक, परमाणु का धनावेशित अधिकतम द्रव्यमान वाला भाग होता है। परमाणु का शेष स्थान खाली होता है उसमें बहुत ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन बिखरे होते हैं।
- रदरफोर्ड मॉडल परमाणु की स्थिरता नहीं समझा सकता था।

2.3

- विद्युत चुंबकीय विकिरणें एक प्रकार की ऊर्जा है जो विद्युत और चुंबकीय क्षेत्र के रूप में संचारित होती हैं। ये प्रकाश के वेग से चलती हैं और संचारण के लिए इन्हें माध्यम की आवश्यकता नहीं होती।



- विद्युत चुंबकीय विकिरणों के अभिलक्षण
 - आयाम
 - तरंगदैर्घ्य
 - आवृत्ति
 - तरंग संख्य
 - वेग
- तरंग संख्या, प्रति सेमी. में तरंगों की संख्या होती है। यह तरंगदैर्घ्य के व्युत्क्रमानुपाती होती है।
- दृश्य प्रकाश का एक क्वांटम फोटॉन कहलाता है। क्वांटम (फोटॉन) की ऊर्जा, विकिरण की आवृत्ति के समानुपाती होती है।

2.4

- लाइन स्पेक्ट्रम में तरंगदैर्घ्यों को अभिलाक्षणित करती लाइनों की श्रेणियाँ होती हैं जबकि सतत स्पेक्ट्रम में तरंगदैर्घ्यों के परास को अभिलाक्षणित करती विकिरणों की चौड़ी पट्टियाँ होती हैं।
- बोर मॉडल की मुख्य अभिधारणाएँ हैं:
 - इलेक्ट्रॉन केन्द्रित स्थिर नाभिक के चारों ओर निश्चित वृत्ताकार पथों में घूमते हैं जिन्हें स्थाई कक्षाएँ या स्थाई अवस्थाएँ कहते हैं।
 - इलेक्ट्रॉन एक फोटॉन ऊर्जा (कक्षों की ऊर्जा के अन्तर के बराबर) अवशोषित या उत्सर्जित करके अपनी कक्षा बदल सकते हैं।
 - इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग क्वांटिकृत होता है।
- मुख्य क्वांटम संख्या n , का मान बढ़ने पर बोर कक्ष की ऊर्जा बढ़ती है। उसकी ऋणात्मकता कम होती जाती है।

2.5

- तरंग-कणद्वैत का अर्थ है कि प्रकाश और पदार्थ कण जैसे इलेक्ट्रॉन कभी तरंग और कभी कण का स्वभाव दर्शाते हैं।
- इलेक्ट्रॉन का तरंग स्वभाव, निकिल क्रिस्टल जालक द्वारा इलेक्ट्रॉन तरंग के विवर्तन से सिद्ध किया गया।
- इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान = 9.1×10^{-31} kg
वेग = $100 \text{ km s}^{-1} = 10^5 \text{ m s}^{-1}$

समीकरण का प्रयोग करने पर, इलेक्ट्रॉन से संयोजित तरंगदैर्घ्य:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{(9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})(10^5 \text{ m s}^{-1})} = 7.28 \times 10^{-9} \text{ m}$$

- हाइजेनबर्ग अनिश्चितता नियम के अनुसार किसी कण की परिशुद्ध स्थिति और आघूर्ण मापन, एक साथ असम्भव है। यदि कण की सही स्थिति ज्ञात होगी तो आघूर्ण ज्ञात नहीं हो सकता और विलोमतः

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक
आबंधन



टिप्पणियाँ

परमाण्विक संरचना

2.6

1. परमाणु में इलेक्ट्रॉन की गति का वर्णन करने वाला गणितीय फलन है। इससे निकाय की सारी जानकारी मिल सकती है, यह श्रोडिंगर तरंग समीकरण को हल करके प्राप्त होता है।
2. केंद्रीय स्थिर नाभिक के चारों ओर विशिष्ट ऊर्जा वाला निश्चित वृताकार पथ कक्षा होता है जबकि नाभिक के चारों ओर वह त्रिविम क्षेत्र जहाँ इलेक्ट्रॉन प्रायिकता अधिकतम है, कक्षक कहलाता है।
3. क्वांटम संख्याएँ तरंग फलनों को अभिलाक्षणित करने वाले पूर्णांक हैं। ये श्रोडिंगर तरंग समीकरण को हल करने पर मिलते हैं और प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के लिए भिन्न क्वांटम संख्या समुच्चय होता है। SWE से मिलने वाली तीन क्वांटम संख्याएँ हैं:
 - i. मुख्य क्वांटम संख्या (n)
 - ii. एजीम्यूथल क्वांटम संख्या (l)
 - iii. चुंबकीय क्वांटम संख्या (m_l)
4. मुख्य क्वांटम संख्या (n) कोश में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा देता है। क्वांटम संख्या l , कक्षक की ज्यामितीय आकृति और क्वांटम संख्या m_l कक्षक का अभिविन्यास देता है।

2.7

1. s कक्षक : गोलतः
 p कक्षक : डमरू की आकृति का
 d कक्षक : क्लोवर पत्ती की आकृति का
2. $2s$ कक्षक $1s$ की तरह गोलतः होगा परन्तु उसका आमाप $1s$ कक्षक से बड़ा होगा और उसमें गोलतः नाभिक नोड होगा।
3. i) यह s कक्षक में शून्य प्रायिकता वाला गोलतः क्षेत्र है ($1s$ के अलावा)
ii) यह कक्षक (s कक्षक के अलावा) का वह तल क्षेत्र है जहाँ इलेक्ट्रॉन प्रायिकता शून्य है।
4. $3s$ कक्षक में दो गोलतः नोड होंगे।

2.8

1. कोश और उपकोश में इलेक्ट्रॉन वितरण इलेक्ट्रॉनिक विन्यास कहलाता है।
2. पॉली नियम के अनुसार किसी परमाणु में किन्हीं दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वांटम संख्याओं का समुच्चय समान नहीं हो सकता।
3. ऑफबाऊ नियम के अनुसार परमाणु में इलेक्ट्रॉन बढ़ती ऊर्जा के क्रम में भरे जाते हैं, यह

$(n + l)$ नियम दो प्रकार के हैं: कम $(n + l)$ मान वाला कक्षक पहले भरा जाता है।

यदि $(n + l)$ का मान बराबर है तो n के कम मान वाला कक्षक पहले भरा जाएगा।

4. i) $2p : (n + l) = 2 + 1 = 3 ; 3s$ के लिए $(n + l) = 3 + 0 = 3 ;$ नियम 2
ii) $4s : (n + l)$ के लिए $4s = 4 + 0 = 4 ; 3d$ के लिए $(n + l) = 3 + 2 = 5 ;$ नियम 1
5. क्योंकि अर्धपूरित उपकोशों का स्थायित्व अधिक होता है।

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक
आबंधन



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक
आबंधन



टिप्पणियाँ

3

आवर्त सारणी और परमाणु गुणधर्म

आपने सब्जी की दुकान में आलू, प्याज की अलग-अलग ढेरियाँ देखी होंगी। कल्पना करिए, यदि दोनों को मिलाकर रखा गया हो और आपको 1 किलो प्याज लेनी हो, तो कितनी परेशानी होगी। यदि आपके पास अनेक वस्तुएँ हों तो आपको उन्हें अलग-अलग रखना होगा ताकि उनका आसानी से और शीघ्र उपयोग किया जा सके। आप कपड़े, खाद्य सामग्री, प्रसाधन सामग्री, अथवा पुस्तकें एक साथ मिलाकर नहीं रख सकते। वर्गीकरण से सुनिश्चित होता है कि खाद्य सामग्री रसोईघर में, किताबें पढ़ने की मेज पर अथवा रैक में और प्रसाधन सामग्री शृंगार मेज में रखी है। दुकानदार, व्यापारी, भंडारण कर्ता, प्रशासक, प्रबंधक, सूचना प्रौद्योगिकी विशेषज्ञ और वैज्ञानिक आदि को अपनी वस्तुएँ अलग-अलग वर्गीकृत करके रखनी होती हैं।

तत्वों की बहुत बड़ी संख्या का अध्ययन करते समय रसायनज्ञों को भी इसी प्रकार की कठिनाई हुई। तत्वों के भौतिक और रासायनिक गुणधर्मों का अध्ययन और उनका सुव्यवस्थित रिकार्ड रखना रसायनज्ञों के लिए एक बड़ी चुनौती थी। इस पाठ में हम आवर्त नियम की खोज और उसके अनुप्रयोग से समान गुणधर्मों वाले तत्वों के वर्गीकरण का अध्ययन करेंगे।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- तत्वों के वर्गीकरण की आवश्यकता को स्वीकार करेंगे;
- तत्वों के वर्गीकरण के लिए किए गए आरंभिक प्रयासों की जानकारी प्राप्त कर सकेंगे;
- आधुनिक आवर्त नियम की परिभाषा दे सकेंगे;
- 100 से अधिक परमाणु संख्या वाले तत्वों का आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति के अनुसार नाम दे सकेंगे;
- आवर्त सारणी में तत्वों के व्यवस्था-क्रम का उनके इलेक्ट्रॉन विन्यास के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे;

आवर्त सारणी और परमाणु गुणधर्म

- आवर्त सारणी में (1-18) वर्गों को अंकित कर सकेंगे;
- आवर्त सारणी में तत्वों को *s*-, *p*-, *d*- और *f*- ब्लॉकों में व्यवस्थित कर सकेंगे;
- कसी वर्ग या आवर्तक में परमाणु आमाप, आयनी आमाप, आयनन एन्थैल्पी एवं इलेक्ट्रॉन ग्रहणता की एन्थैल्पी की आवर्तिता स्पष्ट कर सकेंगे; और
- संयोजकता को परिभाषित कर सकेंगे।

3.1 आरंभिक प्रयास

धातुओं के आविष्कार के समय से ही अथवा उससे भी पहले से तत्वों के वर्गीकरण के प्रयास किए गए थे। सन् 1817 में जे.डब्ल्यू डॉबेराइनर ने खोज निकाला कि जब घनिष्ठ रूप से संबंधित तत्वों को तीन-तीन के समूह में रखा जाता है तो बीच के तत्व का परमाणु भार अन्य दो तत्वों के परमाणु भारों का लगभग समांतर माध्य होता है। उदाहरणार्थ

तत्व	लीथियम	सोडियम	पोटेशियम
परमाणु भार	6.94	22.99	39.10
मध्य परमाणु भार	-----	23.02	-----

उन्होंने तीन तत्वों के ऐसे समूह को त्रिक नाम दिया। तत्वों के सही परमाणु भार ज्ञात न होने से वे कुछ तत्वों को ही इस प्रकार के समूह में व्यवस्थित कर पाए।

सन् 1863 में, जे.ए.आर. न्यूलैंड ने तत्वों के वर्गीकरण की एक पद्धति विकसित की और उसे 'अष्टक नियम' नाम दिया। उन्होंने तत्वों को इस प्रकार व्यवस्थित किया कि प्रत्येक आठवें तत्व के गुणधर्म समान थे, जैसा कि संगीत के स्वरों में होता है। यह नियम अनेक ज्ञात तत्वों के लिए प्रयुक्त नहीं हो सका। किन्तु इस नियम से यह संकेत मिला कि व्यवस्थित तत्वों के गुणधर्मों में समानता होती है। इस प्रकार आवर्तिता की सार्थक कल्पना पहली बार की गई।

आवर्तिता : नियत अंतराल के बाद गुणधर्मों की पुनर्प्राप्ति

बाद में जब लोथर मेयर के कार्य से यह ज्ञात हुआ कि आवर्तिता, तत्वों के भौतिक गुणधर्मों पर आधारित होती है तो अधिक सार्थक परिणाम प्राप्त हुए। उन्होंने स्पष्ट रूप से प्रदर्शित किया कि कुछ गुणधर्म आवर्ती फलन प्रतिपादित करते हैं।

3.2 मेन्डेलीफ की आवर्त सारणी

सन् 1869 में रूसी रसायनज्ञ मेन्डेलीफ ने 'तत्वों के परमाणु भार और उनके भौतिक व रासायनिक गुणधर्मों के बीच संबंध का गहन अध्ययन किया। तब उन्होंने एक सारणी बनाई जिसमें तत्वों को उनके बढ़ते परमाणु भार के क्रम में व्यवस्थित किया गया था। यहाँ भी यह पाया गया कि प्रत्येक आठवें तत्व और पहले तत्व के गुणधर्म समान होते हैं। अतः गुणधर्मों की क्रमबद्ध आवर्तिता होती है।

मेन्डेलीफ की आवर्त (सारणी 3.1) की एक विशेष उपयोगिता थी, कुछ तत्व जिनका कि आविष्कार होना था उनके लिए रिक्त स्थान छोड़े गए थे। उन्होंने इन तत्वों के गुणधर्म भी प्रागुक्त

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक
आबंधन



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

आवर्त सारणी और परमाणु गुणधर्म

कर दिए थे। किन्तु मेन्डेलीफ की आवर्त सारणी में समस्थानिक और उत्कृष्ट गैसों के लिए कोई स्थान नहीं छोड़ा गया था, इनका आविष्कार बाद में हुआ।

सारणी 3.1 सन् 1871 की मेन्डेलीफ सारणी

समूह	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
ऑक्साइड	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄		
हाइड्राइड	RH	RH ₂	RH ₃	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH			
आवर्त	A	B	A	B	A	B	A	B	संक्रमण श्रेणी	
↓										
1	H 1.008									
2	Li 6.939	Be 9.012	B 10.81	C 12.011	N 14.007	O 15.999	F 18.998			
3	Na 22.99	Mg 24.31	Al 29.98	Si 28.09	P 30.974	S 32.06	Cl 35.453			
4 प्रथम श्रेणी:	K 39.102	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.90	V 50.94	Cr 50.20	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.71
द्वितीय श्रेणी:		Cu 63.54	Zn 65.37	Ga 69.72	Ge 72.59	As 74.92	Se 78.96	Br 79.909		
5 प्रथम श्रेणी:	Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc 99	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.4
द्वितीय श्रेणी:		Ag 107.87	Cd 112.40	In 114.82	Sn 118.69	Sb 121.75	Te 127.60	I 126.90		
6 प्रथम श्रेणी:	Cs 132.90	Ba 137.34	La 138.91	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.85	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.09	
द्वितीय श्रेणी:		Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.37	Pb 207.19	Bi 208.98				

तत्वों के रासायनिक गुणधर्मों की जानकारी और निश्चित रूप में व्यवस्थित तत्वों द्वारा प्रदर्शित आवर्तता के बारे में मेन्डेलीफ की अंतर्दृष्टि की रसायन के इतिहास में कोई समानता नहीं है। इस कार्य के फलस्वरूप आवर्त नियम के मौलिक सिद्धांतों की मजबूत नींव पड़ी। उन्होंने सर्वाधिक महत्वपूर्ण निष्कर्ष यह निकाला कि यदि तत्वों को उनके परमाणु भार के क्रम में व्यवस्थित किया जाए तो गुणधर्मों में क्रमबद्ध आवर्तता होती है (गुणधर्मों की आवर्तता)। यहाँ तक कि कुछ तत्वों के गुणधर्मों को उनके आविष्कार से पहले ही बता दिया गया। मेन्डेलीफ की आवर्त सारणी (3.1) परमाणु क्रमांक की खोज होने तक अत्यंत उपयोगी रही। अपितु कुछ अंतर्निहित दोषों ने इस पद्धति का विरोध किया।

3.3 आधुनिक प्रस्ताव

सन् 1913 में मोजले और उनके साथियों ने परमाणु क्रमांक का आविष्कार किया। परमाणु क्रमांक पर आधारित आवर्त सारणी आधुनिक आवर्त सारणी कहलाती है। मोजले ने सभी तत्वों

को उनके परमाणु क्रमांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित किया और दिखलाया कि तत्वों के गुणधर्म उनके परमाणु क्रमांकों के आवर्ती फलन होते हैं।

आधुनिक आवर्त नियम : तत्वों के गुणधर्म उनके परमाणु क्रमांकों के आवर्ती फलन होते हैं।

3.4 आवर्त सारणी का दीर्घ रूप

तत्वों को आवर्त सारणी के दीर्घ रूप में व्यवस्थित करने से एक ओर उनके इलेक्ट्रॉन विन्यास में तथा दूसरी ओर उनके भौतिक और रासायनिक गुणधर्मों में पूरा मेल रहता है। तत्वों के वर्गीकरण के लिए प्रयुक्त आधुनिक परमाणु संरचना की कुछ महत्वपूर्ण धारणाएँ नीचे दी गई हैं :

- रासायनिक अभिक्रिया के दौरान परमाणु की बाह्यतम कक्षा में ही इलेक्ट्रॉनों की हानि अथवा प्राप्ति होती है।
- किसी परमाणु का दूसरे परमाणुओं के साथ इलेक्ट्रॉनों का सहभाजन अधिकतर बाह्यतम कक्षा के द्वारा होता है। इस प्रकार परमाणु की बाह्यतम कक्षा में मौजूद इलेक्ट्रॉन प्रायः तत्वों के रासायनिक गुणधर्मों को निर्धारित करते हैं।

अतः हम निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि जिन तत्वों में बाहरी इलेक्ट्रॉन विन्यास समान होता है उनके भौतिक और रासायनिक गुणधर्म समान होने चाहिए। इसलिए आसान और व्यवस्थित अध्ययन के लिए उन्हें एक साथ रखना चाहिए।

उपर्युक्त तर्क को ध्यान में रखते हुए सभी ज्ञात तत्वों को उनके बढ़ते परमाणु क्रमांक के अनुसार व्यवस्थित किया गया। तत्वों के गुणधर्म आवर्ती फलन (नियत अंतराल के बाद पुनर्प्राप्ति) प्रदर्शित करते हैं। आवर्तिता सारणी 3.2 में दर्शायी गई है।

3.5 आवर्त सारणी के दीर्घरूप के संरचनात्मक लक्षण

- इस सारणी में 18 ऊर्ध्वाधर स्तंभ हैं जिन्हें वर्ग कहते हैं, इन्हें 1 से 18 तक की संख्या दी जाती है। प्रत्येक वर्ग का विशिष्ट विन्यास होता है।
- इसमें कोष्ठों की सात पंक्तियाँ होती हैं, इन पंक्तियों को आवर्तक कहते हैं। आवर्त सारणी में सात आवर्तक होते हैं, जिन्हें 1 से 7 तक की संख्या दी जाती है।
- कुल 114 तत्व ज्ञात हैं। इनमें से 90 प्रकृति में पाए जाते हैं। अन्य नाभिकीय रूपांतरण द्वारा बनाए जाते हैं अथवा कृत्रिम रूप से संश्लेषित होते हैं। दोनों ही मानव-निर्मित विधियाँ हैं, किन्तु आप पाएंगे कि '**मानव-निर्मित तत्व**' नाम का प्रयोग परायूरैनियम तत्वों (यूरैनियम के बाद के तत्व) के लिए ही किया जाता है।
- पहले आवर्तक में केवल दो तत्व हैं, यह बहुत लघु आवर्तक है। दूसरे और तीसरे आवर्तकों में, प्रत्येक में केवल आठ तत्व हैं, ये लघु आवर्तक हैं। चौथे और पांचवें आवर्तकों में, प्रत्येक में अठारह तत्व हैं, ये दीर्घ आवर्तक हैं। छठे आवर्तक में 32 तत्व हैं, यह भी दीर्घ आवर्तक है। सातवाँ आवर्तक अभी अपूर्ण है और जैसे-जैसे वैज्ञानिक अनुसंधान होता जाएगा इस आवर्तक में और तत्व शामिल होते जाएंगे।

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक
आबंधन



टिप्पणियाँ

GROUPS

REPRESENTATIVE ELEMENTS



1 Hydrogen H 1.0079	2 Helium He 4.0026
3 Lithium Li 6.941	4 Beryllium Be 9.01218
11 Sodium Na 22.98977	12 Magnesium Mg 24.304
19 Potassium K 39.0983	20 Calcium Ca 40.078

21 Scandium Sc 44.95591	22 Titanium Ti 47.88	23 Vanadium V 50.9415	24 Chromium Cr 51.9961	25 Manganese Mn 54.938	26 Iron Fe 55.845	27 Cobalt Co 58.9332	28 Nickel Ni 58.69	29 Copper Cu 63.546	30 Zinc Zn 65.39
37 Rubidium Rb 85.4678	38 Strontium Sr 87.62	39 Yttrium Y 88.9059	40 Zirconium Zr 91.224	41 Niobium Nb 92.9064	42 Molybdenum Mo 95.94	43 Technetium Tc 98.91	44 Ruthenium Ru 101.07	45 Rhodium Rh 102.906	46 Palladium Pd 106.42
55 Cesium Cs 132.905	56 Barium Ba 137.33	57 Lanthanum La 138.906	72 Hafnium Hf 178.49	73 Tantalum Ta 180.948	74 Wolfram (Tungsten) W 183.85	75 Rhenium Re 186.207	76 Osmium Os 192	77 Iridium Ir 192.22	78 Platinum Pt 195.08
87 Francium Fr (223)	88 Radium Ra 226	89 Actinium Ac 227	104 Unnilquadium Unq (261)	105 Unnilpentium Unp (282)	106 Unnilhexium Unh (283)	107 Unnilseptium Uns (284)	108 Unniloctium Uno (285)	109 Unnilennium Une (286)	110 Unnilunium Unu (287)

31 Gallium Ga 69.723	32 Germanium Ge 72.64	33 Arsenic As 74.9216	34 Selenium Se 78.96	35 Bromine Br 79.904	36 Krypton Kr 83.80
49 Indium In 114.82	50 Tin Sn 118.71	51 Antimony Sb 121.75	52 Tellurium Te 127.6	53 Iodine I 126.905	54 Xenon Xe 131.29
81 Thallium Tl 204.383	82 Lead Pb 207.2	83 Bismuth Bi 208.980	84 Polonium Po (209)	85 Astatine At (210)	86 Radon Rn (222)

63 Europium Eu 151.96	64 Gadolinium Gd 157.25	65 Terbium Tb 158.925	66 Dysprosium Dy 162.50	67 Holmium Ho 164.930	68 Erbium Er 167.26	69 Thulium Tm 168.934	70 Ytterbium Yb 173.04	71 Lutetium Lu 174.967
91 Protactinium Pa 231.03	92 Uranium U 238.029	93 Neptunium Np 237.048	94 Plutonium Pu 244	95 Americium Am (243)	96 Curium Cm (247)	97 Berkelium Bk (247)	98 Californium Cf (251)	99 Einsteinium Es (252)
101 Mendelevium Md (258)	102 Nobelium No (259)	103 Lawrencium Lr (260)	104 Unnilquadium Unq (261)	105 Unnilpentium Unp (282)	106 Unnilhexium Unh (283)	107 Unnilseptium Uns (284)	108 Unniloctium Uno (285)	109 Unnilennium Une (286)

Table 15.2: Long form of Periodic Table.

(v) गुणधर्मों में समानता के आधार पर वर्गों अथवा वर्ग समूहों को उपनाम दिए गए हैं, उदाहरणार्थ

वर्ग 1 हाइड्रोजन को छोड़कर, वर्ग 1 के तत्वों को **क्षार धातु** कहा जाता है।

वर्ग 2 के तत्वों को **क्षारीय मृदा धातु** कहा जाता है।

वर्ग 3 से 12 के तत्वों को **संक्रमण धातु** कहा जाता है।

वर्ग 16 के तत्वों को **चैल्कोजेन** कहा जाता है।

वर्ग 17 के तत्वों को **हैलोजेन** कहा जाता है।

वर्ग 18 के तत्वों को **उत्कृष्ट गैसों** कहा जाता है।

इसके अतिरिक्त 58 से 71 तक परमाणु क्रमांक वाले तत्वों को **लैन्थेनाइड** अथवा **आंतरिक संक्रमण** तत्व (प्रथम श्रेणी) कहा जाता है, परमाणु क्रमांक 90 से 103 तक के तत्वों को **ऐक्टिनाइड** अथवा **आंतरिक संक्रमण तत्व** (द्वितीय श्रेणी) कहा जाता है। संक्रमण अथवा आंतरिक संक्रमण तत्वों को छोड़कर अन्य सभी तत्वों को सामूहिक रूप में 'मुख्य वर्ग तत्व' कहा जाता है।

3.6 धातुओं, अधातुओं और उपधातुओं की स्थिति

आवर्त सारणी में धातुओं, अधातुओं और उपधातुओं की स्थिति ज्ञात करने के लिए आप बोरॉन (परमाणु क्रमांक 5) को टेलुरियम (परमाणु क्रमांक 52) से मिलाने वाली विकर्ण रेखा खींचिए जो सिलिकन और आर्सेनिक से गुजरती हो। अब हम निम्नलिखित निष्कर्ष निकाल सकते हैं :

- जो तत्व विकर्ण रेखा के ऊपर और दाईं ओर होते हैं, वे अधातु होते हैं (सिलीनियम इसका अपवाद है, इसके कुछ धात्विक लक्षण भी होते हैं)। तत्व, विकर्ण रेखा से जितना दूर और ऊपर की ओर होता है, अधात्विक लक्षण उतना ही सुस्पष्ट होता है।
- जो तत्व विकर्ण रेखा के नीचे और बाईं ओर होते हैं, वे धातु होते हैं (हाइड्रोजन इसका अपवाद है, यह अधातु है)। तत्व विकर्ण रेखा से जितना दूर और नीचे की ओर होता है, धात्विक लक्षण उतना ही सुस्पष्ट होता है। सब लैन्थेनाइड और ऐक्टिनाइड, धातु होते हैं।
- विकर्ण रेखा पर आने वाले तत्व उपधातु होते हैं, इनमें धातु और अधातु दोनों के लक्षण होते हैं। इनके अतिरिक्त जर्मेनियम, ऐन्टिमनी और सिलीनियम भी उपधातुओं के लक्षण प्रदर्शित करते हैं।



पाठगत प्रश्न 3.1

- 14, 15 और 16 वर्ग के तत्वों को धातुओं, अधातुओं और उपधातुओं में वर्गीकृत कीजिए।
- एलुमिनियम और पोटेशियम के धात्विक लक्षणों की तुलना कीजिए।

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



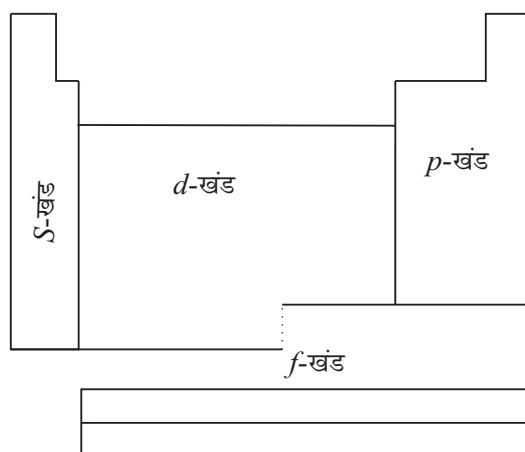
टिप्पणियाँ

आवर्त सारणी और परमाणु गुणधर्म

- निम्न तत्वों की वर्ग संख्या लिखिए :
 - क्षारीय मृदा धातुएँ
 - क्षार धातुएँ
 - संक्रमण धातुएँ
 - हैलोजेन
 - उत्कृष्ट गैसों
- पाँच मानव-निर्मित तत्वों के नाम बताइए।

3.7 तत्वों का 's', 'p', 'd', और 'f' ब्लॉकों में संवर्गीकरण

आवर्त सारणी में तत्वों का सामूहीकरण अन्य तरीके से भी किया जा सकता है। इस सामूहीकरण में विभेदक इलेक्ट्रॉन (अंतिम इलेक्ट्रॉन) की स्थिति सबसे अधिक महत्वपूर्ण होती है। उदाहरण के लिए, यदि इलेक्ट्रॉन 's-उपकोश' में जाएगा तो तत्व 's-ब्लॉक' का होगा और यदि इलेक्ट्रॉन 'p-उपकोश' में जाएगा तो तत्व 'p-ब्लॉक' का होगा। इसी प्रकार यदि विभेदक इलेक्ट्रॉन परमाणु के 'd-उपकोश' में जाता है तो तत्व 'd-ब्लॉक' का होगा।



चित्र 3.1: तत्वों का ब्लॉक के अनुसार संवर्गीकरण

Mn और Zn के विन्यासों में कुछ अपवाद हैं। इन अपवादों के विषय में आप पाठ 21 में पढ़ेंगे। ऊपर बताए गए तत्वों के सामूहीकरण का संबंध पूर्व वर्णित तत्वों के वर्ग समूहों से इस प्रकार होता है:



- (i) s -ब्लॉक तत्व : सब क्षार धातुएँ और क्षारीय मृदा धातुएँ
(ii) p -ब्लॉक तत्व : वर्ग संख्या 13 से वर्ग संख्या 18 तक, सब तत्व
(iii) d -ब्लॉक तत्व : लैन्थेनाइड और ऐक्टिनाइड को छोड़कर, वर्ग संख्या 3 से वर्ग संख्या 12 तक, सब तत्व
(iv) f -ब्लॉक तत्व : लैन्थेनाइड (परमाणु क्रमांक 58 से 71) और ऐक्टिनाइड (परमाणु संख्या 90 से 103)

इसे चित्र 3.1 में दिखाया गया है।

100 से अधिक परमाणु क्रमांक वाले तत्वों की नामपद्धति

शुरू में नए तत्वों के नामकरण का कार्य पूर्णतः उसके आविष्कारक पर छोड़ दिया गया। सुझाए गए नामों को बाद में आई.यू.पी.ए.सी. ने सुनिश्चित किया। परंतु 104 से अधिक परमाणु क्रमांक वाले कुछ तत्वों के मूल आविष्कारकों पर विवाद के कारण आई.यू.पी.ए.सी. ने 1994 में 'कमीशन ऑन नॉमनक्लेचर ऑफ़ इनार्गेनिक केमिस्ट्री' (सी.एन.आई.सी.) की स्थापना की। विश्वभर के रसायनज्ञों और कमीशन से विचार विमर्श के बाद आई.यू.पी.ए.सी. ने 1997 में 103 से अधिक परमाणु क्रमांक वाले तत्वों के लिए एक नामपद्धति की संस्तुति की।

- इसके अनुसार नामों की व्युत्पत्ति तत्व के परमाणु क्रमांक में 0 और संख्या 1-9 के निम्नलिखित संख्यासूचक मूल प्रयुक्त करके की जाती है।

0 = nil	3 = tri	6 = hex	9 = enn
1 = un	4 = quad	7 = sept	
2 = bi	5 = pent	8 = oct	

- परमाणु क्रमांक के अंकों के क्रम में इन मूलों को रखकर अंत में 'इयम्' जोड़ा जाता है।
- इस पद्धति से व्युत्पन्न और आई.यू.पी.ए.सी. द्वारा स्वीकृत, 103 से अधिक परमाणु क्रमांक वाले कुछ तत्वों के नाम सारणी 3.3 में दिए गए हैं।

सारणी 3.3 : 103 से अधिक परमाणु क्रमांक वाले तत्वों की नामपद्धति

परमाणु क्रमांक	नाम	संकेत	आई.यू.पी.ए.सी. द्वारा स्वीकृत नाम	आई.यू.पी.ए.सी. प्रतीक
104	अननिलक्वाडियम	Unq	रदरफोर्डियम	Rf
105	अननिललपेंटियम	Unp	डबनियम	Db
106	अननिलहेक्सियम	Unh	सीबोर्जियम	Sg
107	अननिलसेप्टियम	Uns	बोहरियम	Bh
108	अननिलओक्टियम	Uno	हेस्सियम	Hs
109	अननिललियम	Une	मीटनेरियम	Mt

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

आवर्त सारणी और परमाणु गुणधर्म

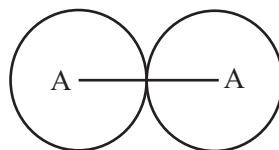
110	अन अनइलियम	Uun	–	–
111	अनअनअननियम	Uuun	–	–
112	अनअनबियम	Uub	–	–
113	अनअनट्रियम	Uut	–	–
114	अनअनक्वाडियम	Uuq	–	–
115	अनअनपेंटियम	Uup	–	–

3.8 परमाणु गुणधर्मों में आवर्तिता

आवर्त सारणी में निश्चित अंतराल के बाद कुछ अभिलाक्षणिक गुणधर्म बार-बार पुनः प्राप्त होते हैं, यद्यपि उनकी मात्राओं में भिन्नता होती है। इसी तथ्य को व्यक्त करने के लिए आवर्तिता शब्द का प्रयोग किया जाता है। इस प्रकार आवर्त सारणी में एक निश्चित स्थान से आरंभ करने के बाद और निश्चित दिशा में बढ़ने पर किसी गुणधर्म में लगातार वृद्धि अथवा कमी होती जाती है।

3.9 परमाणु आमाप

समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं में एक नाभिक के केन्द्र बिन्दु से दूसरे नाभिक के केन्द्र बिन्दु तक की दूरी से आबंध लंबाई प्राप्त होती है। इस आबंध लंबाई का आधा परमाणु त्रिज्या होता है (चित्र 3.2)। प्रत्येक आवर्तक के प्रथम सदस्य का आमाप सबसे अधिक होता है। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि वर्ग 1 के परमाणु अपनी क्रमिक क्षैतिज पंक्तियों में सबसे बड़े होते हैं उसी प्रकार वर्ग 2 के परमाणुओं का आमाप भी बड़ा होता है किन्तु वे वर्ग 1 के संगत परमाणुओं से निश्चय ही छोटे होते हैं। इसका कारण यह है कि नाभिक का अतिरिक्त आवेश इलेक्ट्रॉनों को अंदर की ओर आकर्षित करता है जिससे उनका आमाप कम हो जाता है। जैसे-जैसे बाईं ओर से दाईं ओर जाते हैं परमाणुओं के आमाप में कमी की यह प्रवृत्ति जारी रहती है। इसका उदाहरण चित्र 3.3 में दिया गया है। इसके कुछ अपवाद भी हो सकते हैं, जिनके कुछ अन्य कारण भी हो सकते हैं।



चित्र 3.2: परमाणु त्रिज्या = $\frac{1}{2}d_{A-A} = r$



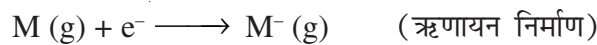
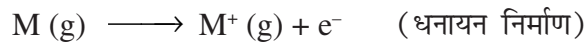
चित्र 3.3: आवर्त सारणी में बाईं से दाईं ओर, परमाणुओं का आमाप घटता जाता है।

तत्वों के वर्ग में जैसे-जैसे नीचे की ओर जाते हैं प्रत्येक चरण में परमाणु का आमाप बढ़ता जाता है।

इस वृद्धि का कारण यह है कि जब हम किसी वर्ग में एक तत्व से दूसरे तत्व पर जाते हैं तो नए इलेक्ट्रॉन कोश बढ़ते जाते हैं।

3.10 आयनी आमाप

किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉनों की वृद्धि अथवा हानि होने पर, आयन प्राप्त होता है।



जब परमाणु की बाह्यतम कक्षा से शिथिलताबद्ध इलेक्ट्रॉन निकल जाता है तो धनायन प्राप्त होता है। परमाणु, धन आवेश प्राप्त कर लेता है और आयन बन जाता है। इलेक्ट्रॉन निकल जाने से धनायन अपने परमाणु से छोटा हो जाता है। नाभिक का धनावेश, उदासीन परमाणु की अपेक्षा इलेक्ट्रॉनों की कम संख्या के साथ क्रिया करता है, इस प्रकार नाभिक द्वारा अधिक कर्षण होता है जिससे कम आमाप का धनायन प्राप्त होता है।

ऋणायन अपने परमाणु से बड़ा होता है क्योंकि बाह्यतम कक्षा में इलेक्ट्रॉन प्राप्त होने पर ऋण आवेशों की संख्या बढ़ जाती है और इस प्रकार धन आवेशों की अपेक्षा ऋण आवेशों की संख्या बढ़ जाती है। इससे कोशों पर नाभिक की पकड़ कम हो जाती है, जिससे ऋणायन का आमाप बढ़ जाता है।

धनायन सदैव अपने परमाणु से छोटा होता है और ऋणायन अपने परमाणु से बड़ा होता है। उदाहरण के लिए Na से Na⁺ छोटा होता है जबकि Cl से Cl⁻ बड़ा होता है।

- मुख्य वर्गों में, किसी वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर आयनी आमाप बढ़ता है, उदाहरणार्थ, Li⁺ = 0.76 Å, Na⁺ = 1.02 Å, K⁺ = 1.38 Å आदि। ऐसा हर चरण में एक अतिरिक्त कोश जुड़ने के कारण होता है।
- आवर्त सारणी के किसी आवर्तक में बाएँ से दाएँ जाने पर धनायन के आमाप में कमी आती है। उदाहरणार्थ, Na⁺ = 1.02 Å, Mg²⁺ = 0.72 Å, Al³⁺ = 0.535 Å आदि। ऐसा नाभिक में आवेश के बढ़ने के कारण और आयन पर आवेश के बढ़ने के कारण होता है।
- आवर्तक में बाएँ से दाएँ जाने पर ऋणायन के आयनी आमाप में भी कमी आती है। उदाहरणार्थ, O²⁻ = 1.40 Å, F⁻ = 1.33 Å आदि। ऐसा अंशतः नाभिकों में आवेश के बढ़ने और आयन पर आवेश के घटने के कारण होता है।



पाठगत प्रश्न 3.2

1. आइ.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति के अनुसार परमाणु क्रमांक 105, 109, 112 और 115 वाले तत्वों के नाम लिखिए।





आवर्त सारणी में तत्वों की आयनन ऐन्थैल्पी की मात्रा में भिन्नता निम्न कारकों पर निर्भर करती है :

- परमाणु का आमाप,
- परमाणु में नाभिकीय आवेश की मात्रा,
- आवरण का परिमाप,
- शामिल इलेक्ट्रॉनों के प्रकार (s, p, d, अथवा f)

- छोटे परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन अधिक मजबूती से बद्ध होते हैं, जबकि बड़े परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन कम मजबूती से बद्ध होते हैं। इसलिए जैसे-जैसे परमाणु आमाप बढ़ता है आयनन ऐन्थैल्पी घटती है।
- जब किसी परमाणु से इलेक्ट्रॉन निकलता है तो प्रभावी नाभिकीय आवेश, यानि नाभिक में आवेश की संख्या, और इलेक्ट्रॉनों की संख्या का अनुपात, बढ़ता जाता है। परिणामतः बचे हुए इलेक्ट्रॉन नाभिक के और पास आ जाते हैं और उन पर पकड़ और बढ़ जाती है। इसलिए दूसरे इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए और अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। उदाहरणार्थ, Mg^+ आयन Mg परमाणु से छोटा है। Mg^+ में बचे हुए इलेक्ट्रॉनों पर पकड़ बढ़ जाती है। इसलिए द्वितीय आयनन ऐन्थैल्पी, प्रथम आयनन ऐन्थैल्पी से अधिक होगी।
- s, p, d और f भिन्न आकारों के होते हैं, इसलिए आयनन ऐन्थैल्पी निकाले जाने वाले इलेक्ट्रॉन के प्रकार पर भी निर्भर करेगी। उदाहरणार्थ, p-उपकोशीय इलेक्ट्रॉन की तुलना में s-उपकोशीय इलेक्ट्रॉन अधिक मजबूती से बद्ध होते हैं क्योंकि वे p-उपकोशीय इलेक्ट्रॉन की तुलना में नाभिक के अधिक पास होते हैं। इसी प्रकार d-इलेक्ट्रॉन की तुलना में p-इलेक्ट्रॉन और f-इलेक्ट्रॉन की तुलना में d-इलेक्ट्रॉन अधिक मजबूती से बद्ध होते हैं। यदि अन्य सब कारक समान हों तो आयनन ऐन्थैल्पी का क्रम इस प्रकार होता है $s > p > d > f$

ये कारक एक साथ मिलकर नाभिक तथा उसके चारों ओर स्थित इलेक्ट्रॉनों के बीच आकर्षण बल की मात्रा को निर्धारित करते हैं। अतः इन कारकों के कुल परिणाम किसी तत्व की आयनन ऐन्थैल्पी की मात्रा को निर्धारित करते हैं। तत्वों की आयनन ऐन्थैल्पी की मात्रा में विभिन्नता और साथ ही उनके परमाणु क्रमांक चित्र 3.4 में दिखाए गए हैं।

चित्र 34 से स्पष्ट है कि :

- वर्ग 1 की धातुओं (Li, Na, K, Rb, आदि) की आयनन ऐन्थैल्पी उनकी क्रमिक आवर्तकों में सबसे कम है।
- उत्कृष्ट गैसों (He, Ne, Ar, Kr, Xe और Rn) की आयनन ऐन्थैल्पी उनकी क्रमिक आवर्तकों में सबसे अधिक है, क्योंकि स्थिर पूर्णतः भरी हुए कक्षा में से इलेक्ट्रॉन निकालने के लिए बहुत अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

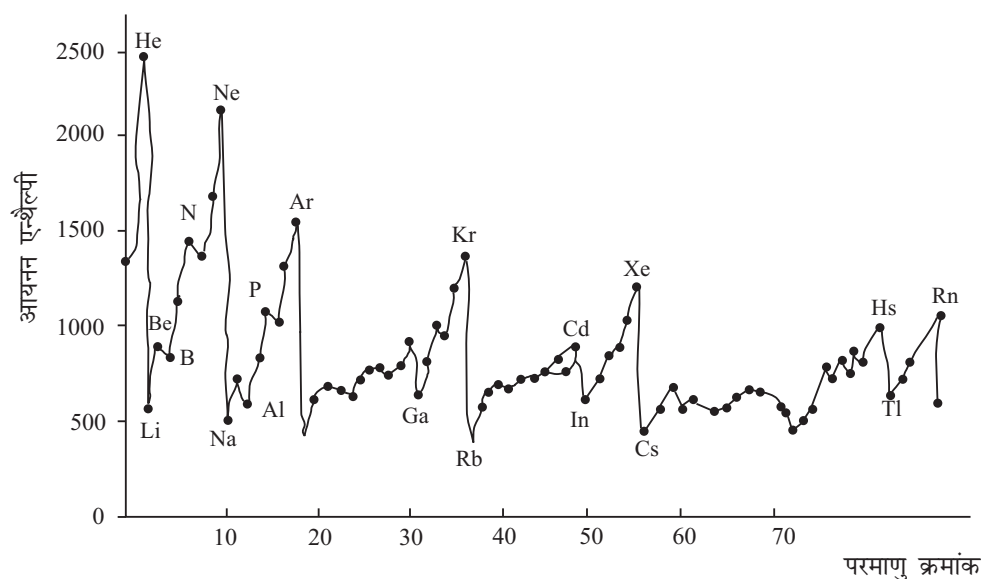
मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक
आबंधन



टिप्पणियाँ

आवर्त सारणी और परमाणु गुणधर्म



चित्र 3.4: तत्वों की आयनन एन्थैल्पी में विभिन्नता

(iii) आयनन एन्थैल्पी का मान एकसार नहीं बढ़ता। उदाहरणार्थ, B (बोरॉन) की प्रथम आयनन एन्थैल्पी Be (बैरिलियम) से कम है; Al (एलुमिनियम) की आयनन एन्थैल्पी Mg (मैग्नीशियम) से कम है; O (ऑक्सीजन) की प्रथम आयनन एन्थैल्पी N (नाइट्रोजन) से कम है। इसे निम्नलिखित ढंग से समझा जा सकता है :

- Be और Mg की प्रथम आयनन एन्थैल्पी अपने बाद आने वाले तत्वों से अधिक है क्योंकि इनमें इलेक्ट्रॉन पूर्णतः भरे हुए s -उपकोश में से निकाला जा रहा है।
- N की प्रथम आयनन एन्थैल्पी O से अधिक है क्योंकि N में, इलेक्ट्रॉन आधे भरे हुए p -उपकोश में से निकाला जा रहा है।

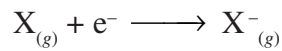
एक मोल पदार्थ के लिए गैसीय अवस्था में किसी वियुक्त परमाणु से सर्वाधिक शिथिलताबद्ध इलेक्ट्रॉन के निष्कासन के लिए आवश्यक ऊर्जा को **आयनन एन्थैल्पी** कहते हैं। यह एक पूर्ण मान है और इसे प्रयोग द्वारा ज्ञात किया जा सकता है।

3.12 इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी

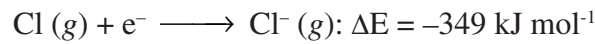
प्रत्येक परमाणु की प्रवृत्ति होती है कि वह इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण कर अथवा देकर उत्कृष्ट गैस विन्यास ग्रहण करें। जिन परमाणुओं के बाह्यतम कक्ष में पाँच, छः अथवा सात इलेक्ट्रॉन होते हैं उनकी इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण कर निकटतम उत्कृष्ट गैस का विन्यास प्राप्त करने की प्रवृत्ति होती है। उदाहरण के लिए हैलोजनों के बाह्यतम कक्ष में सात इलेक्ट्रॉन होते हैं। उनकी, एक इलेक्ट्रॉन प्राप्त कर निकटतम उत्कृष्ट गैस विन्यास ग्रहण करने की प्रवृत्ति होती है। इस प्रक्रम में होने वाला ऊर्जा-परिवर्तन (ΔE) उस परमाणु की **इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी** कहलाती है।



गैसीय अवस्था में उदासीन परमाणुओं के एक मोल के लिए प्रत्येक परमाणु द्वारा एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने पर मुक्त अथवा अवशोषित ऊर्जा को इलेक्ट्रॉन ग्रहण ऐन्थैल्पी कहते हैं।



जहाँ X परमाणु को निरूपित करता है।



ऋणात्मक मान का अर्थ है कि ऊर्जा मुक्त हुई है जो अधिक स्थायीकरण की प्रवृत्ति को प्रदर्शित करता है। जैसे-जैसे हम आवर्तक में बाईं से दाईं ओर जाते हैं इलेक्ट्रॉन ग्रहण ऐन्थैल्पी अधिक ऋणात्मक होती जाती है। इसका कारण यह है कि अपेक्षाकृत छोटे परमाणु में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करना आसान होता है क्योंकि ग्रहण किया गया इलेक्ट्रॉन, धनावेशित नाभिक के अधिक निकट होता है। इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने पर हैलोजन अधिकतम ऊर्जा मुक्त करते हैं। दूसरी ओर धातुएँ, इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण नहीं करती हैं और उनका ΔE मान धनात्मक होता है।

जैसे-जैसे हम वर्ग में नीचे की ओर जाते हैं इलेक्ट्रॉन ग्रहण ऐन्थैल्पी के ऋणात्मक मानों में कमी होती जाती है, जो व्यक्त करता है कि परमाणुओं का वैद्युत धनात्मक लक्षण उसी के अनुसार बढ़ता जाता है। इसका कारण यह है कि जैसे-जैसे वर्ग में नीचे की ओर जाते हैं परमाणु का आमाप बढ़ता जाता है और सम्मिलित इलेक्ट्रॉन उच्चतर कोश में जाता है। कुछ तत्वों की इलेक्ट्रॉन ग्रहण ऐन्थैल्पी और आवर्त सारणी में उनकी स्थिति चित्र 3.5 में दर्शाई गई है। फ्लोरीन की तुलना में क्लोरीन की इलेक्ट्रॉन ग्रहण ऐन्थैल्पी अधिक ऋणात्मक है, ऐसा F परमाणु के छोटे आमाप के कारण है। जैसे-जैसे इलेक्ट्रॉन छोटे F परमाणु की तरफ आता है, अन्य इलेक्ट्रॉन उसे प्रतिकर्षित करते हैं।

सारणी 3.5: इलेक्ट्रॉन ग्रहण ऐन्थैल्पी / kJ mol^{-1}

समूह								
आवर्त	1	2	13	14	15	16	17	18
1	H							He
	- 73							+98
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	- 59.6	(0)	- 26.7	- 154	- 7	- 111	- 328	+ 116
3	Na						Cl	Ar
	- 53						- 349	+ 96
4	K						Br	Kr
	- 48						- 325	+ 96
5	Rb						I	Xe
	- 47						- 295	+ 77
6								Rn
								+ 68



टिप्पणियाँ

3.13 वैद्युत ऋणात्मकता

यह आकर्षण की उस मात्रा को व्यक्त करता है जिसके द्वारा किसी द्विपरमाणुक अणु में इलेक्ट्रॉन के आबंध युग्म किसी एक परमाणु द्वारा आकर्षित होते हैं। एक परमाणु, जैसे हाइड्रोजन का वैद्युत ऋणात्मकता मान स्वेच्छा से निर्धारित किया जाता है। उसके बाद हाइड्रोजन के सापेक्ष अन्य सब परमाणुओं का वैद्युत ऋणात्मकता मान निर्धारित किया जाता है। वैद्युत ऋणात्मकता संबंधी पॉलिंग मापक्रम एक ऐसा ही मापक्रम है जिसे सारणी 3.6 में दिखाया गया है।

किसी सहसंयोजी आबंध में परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन युग्म को अपनी ओर आकर्षित करने की क्षमता को वैद्युत ऋणात्मकता कहते हैं।

हाइड्रोजन (H_2) अथवा फ्लोरीन (F_2) जैसे समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणु में सहसंयोजी आबंध का इलेक्ट्रॉन युग्म, प्रत्येक परमाणु द्वारा समान रूप से आकर्षित होता है। इस प्रकार दो परमाणुओं में से कोई भी इलेक्ट्रॉनों के आबंध युग्म को अपनी ओर स्थानांतरित नहीं कर सकता है। किन्तु विषमनाभिकीय द्विपरमाणुक अणु में आबंध को इलेक्ट्रॉन युग्म उस परमाणु की ओर स्थानांतरित हो जाते हैं जो अधिक वैद्युत ऋणात्मक होता है। उदाहरण के लिए HF अथवा HCl में आबंध का इलेक्ट्रॉन युग्म समान रूप से सहभाजित नहीं होता है और अधिक वैद्युत ऋणात्मक परमाणु F अथवा Cl आबंध युग्म को अपनी ओर स्थानांतरित कर लेता है, जिससे अणु का ध्रुवीकरण हो जाता है।

दो परमाणुओं में वैद्युत ऋणात्मकता का बहुत बड़ा अंतर निर्दिष्ट करता है कि उन दोनों के बीच का आबंध अत्यंत आयनी है, जैसे Cs^+F^- । दूसरी ओर यदि दो परमाणुओं के बीच वैद्युत ऋणात्मकताओं का अंतर शून्य हो तो वह निर्दिष्ट करता है कि आयनीलक्षण शून्य प्रतिशत है अतः अणु पूर्णतया सहसंयोजी है, उदाहरणार्थ H_2 , Cl_2 , N_2 आदि।

सारणी 3.6 : पॉलिंग मापक्रम पर तत्वों की वैद्युत ऋणात्मकता

Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Se	Ge	As	Sc	Br
0.8	1.0	1.3	1.7	1.8	2.1	2.5
Cs	Ba					
0.7	0.9					

सर्वाधिक वैद्युत ऋणात्मक तत्व दूर दाईं ओर ऊपरी किनारे में स्थित हैं (उत्कृष्ट गैसों शामिल नहीं की जाती हैं)। जैसे-जैसे किसी वर्ग में नीचे की ओर जाते हैं अथवा आवर्तक में बाईं ओर जाते हैं वैद्युत ऋणात्मकता का मान कम होता जाता है। अतः फ्लोरीन सबसे अधिक वैद्युत ऋणात्मक और सीजियम सबसे कम वैद्युत ऋणात्मक तत्व है। (रेडियोएक्टिव होने के कारण फ्रेंशियम को नहीं दर्शाया गया है)।

3.14 संयोजन व संयोजकता की परिकल्पना

तुम जानते हैं कि विभिन्न तत्वों के परमाणुओं के बाह्यतम या संयोजकता कक्षा में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या भिन्न होती है। बाह्यतम कक्षा में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों को संयोजक इलेक्ट्रॉन के रूप में जाना जाता है। किसी तत्व के एक परमाणु में उपस्थित संयोजक इलेक्ट्रॉनों की संख्या से उसकी संयोजन करने की क्षमता निर्धारित होती है। कोई परमाणु किसी एकल संयोजक (univalent) परमाणुओं के साथ जितने रासायनिक आवन्ध बनाता है वह संयोजकता कहलाती है। क्योंकि हाइड्रोजन एकल संयोजक परमाणु है। एक तत्व का परमाणु जितने हाइड्रोजन परमाणुओं से संयोजन करता है, वह तत्व की संयोजकता होती है। उदाहरण पानी (H_2O), अमोनिया (NH_3), तथा मीथेन (CH_4) में ऑक्सीजन, नाइट्रोजन व कार्बन की संयोजकताओं क्रमशः 2, 3 व 4 हैं।

जिन तत्वों के परमाणुओं में बाह्यतम कक्षा पूर्णपूरित होती है, कोई रासायनिक अभिक्रियाशीलता नहीं दर्शाते हैं। दूसरे शब्दों में संयोजन करने की क्षमता या संयोजकता शून्य होती है। वे तत्व जिनकी बाह्यतम कक्षा पूर्ण पूरित होती है वे स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास रखते हैं। किसी मुख्य समूह के तत्व अपनी बाह्यतम कक्षा में इलेक्ट्रॉनों को अधिकतम संख्या आठ हो सकती है। इसे **अष्टक का नियम** कहते हैं। आप अध्याय 7 में इसके बारे में और अधिक पढ़ेंगे। आप संयोजन करने की क्षमता के बारे में पढ़ेंगे या एक परमाणु का दूसरे परमाणुओं के साथ अभिक्रिया करके अणुओं का बनाना, उसकी बाह्यतम संयोजन कक्षा में अष्टक प्राप्त करने की सहजता पर निर्भर करता है। तत्वों की संयोजकता अष्टक नियम प्रयोग से इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से गणना की जा सकती है।

- यदि संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या 4 या उससे कम है तो संयोजकता संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होती है।
- यदि संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या चार से अधिक होती है तो सामान्तया संयोजकता आठ में से संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या कम के समान होती है।

अतः

संयोजकता = संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या (4 या कम संयोजी इलेक्ट्रॉन की संख्या)

संयोजकता = 8 - संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या (4 से अधिक संयोजी इलेक्ट्रॉन संख्या)

जिन तत्वों का परमाणु क्रमांक 1 से 18 तक होता है उनकी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास संयोजकता सहित तालिका 3.7 में दिये गये हैं।

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक
आबंधन



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

आवर्त सारणी और परमाणु गुणधर्म

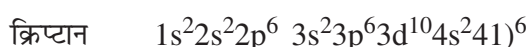
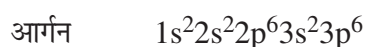
सारणी 3.7: परमाणु संख्या 1 से 18 तक वाले तत्वों के परमाणुओं की संरचना, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और आम संयोजकता

तत्व का नाम	प्रतीक	परमाणु क्रमांक	प्रोटोनों की संख्या	न्यूट्रॉनों की संख्या	इलेक्ट्रॉनों की संख्या	इलेक्ट्रॉन का वितरण				संयोजकता
						K	L	M	N	
हाइड्रोजन	H	1	1	—	1	—	—	—	1	
हीलियम	He	2	2	2	2	—	—	—	0	
लीथियम	Li	3	3	4	3	2	1	—	1	
बेरिलियम	Be	4	4	5	4	2	2	—	2	
बोरोन	B	5	5	6	5	2	3	—	3	
कार्बन	C	6	6	6	6	2	4	—	4	
नाइट्रोजन	N	7	7	7	7	2	5	—	3	
आक्सीजन	O	8	8	8	8	2	6	—	2	
फ्लोरीन	F	9	9	10	9	2	7	—	1	
निऑन	Ne	10	10	10	10	2	8	—	0	
सोडियम	Na	11	11	12	11	2	8	1	1	
मैगनीशियम	Mg	12	12	12	12	2	8	2	2	
एल्यूमीनियम	Al	13	13	14	13	2	8	3	3	
सिलिकॉन	Si	14	14	14	14	2	8	4	4	
फास्फोरस	P	15	15	16	15	2	8	5	3*	
सल्फर	S	16	16	16	16	2	8	6	2	
क्लोरीन	Cl	17	17	18	17	2	8	7	1	
आर्गन	Ar	18	18	22	18	2	8	8	0	

*तथापि तीसरे व उससे अधिक आवर्तों के तत्व अष्टक नियम से घोषित संयोजकता से उच्च संयोजकता दर्शाते हैं। क्योंकि d कक्षकों की उपस्थिति के कारण वाह्यतम कक्षा में आठ से अधिक इलेक्ट्रॉन व्यवस्थित कर सकते हैं।

3.14.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और आवर्त सारणी

अब आप किसी परमाणु की आधार अवस्था (स्तर) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से जनित एक व्यवस्था को देख सकते हैं। यह व्यवस्था आवर्त सारणी को व्याख्या करता है। आवर्त सारणी के VIIIA समूह हीलियम, निऑन आर्गन और क्रिप्टान तत्वों पर विचार करें। निऑन आर्गन और क्रिप्टान के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में p उपकोश पूर्णतया भरी होती है। (हीलियम में $1s$ उपकोश भरी होती है; कोई p उपकोश सम्भव नहीं होता है)



इस समूह के सदस्य तत्वों की अक्रियाशीलता के कारण इन्हें उत्कृष्ट गैसों कहा जाता है।

आवर्त सारणी और परमाणु गुणधर्म

समूह 2 के क्षारीय मृदा तत्वों के सदस्य बेरिलियम, मैग्नीशियम और कैल्सियम के विन्यास को अब समझते हैं ये समान्य, मध्यम क्रियाशील तत्व हैं।

बेरिलियम	$1s^2 2s^2$	या	$[\text{He}]2s^2$
मैग्नीशियम	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	या	$[\text{Ne}]3s^2$
कैल्सियम	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	या	$[\text{Ar}]4s^2$

प्रत्येक विन्यास उत्कृष्ट गैस अन्तर्माग (कोर) जैसा होता है अर्थात् अन्तः कक्ष विन्यास उत्कृष्ट गैसों के समान होता है तथा ns^2 विन्यास में दो वाह्यतम इलेक्ट्रान होते हैं।

समूह 13 के बोरॉन, एल्यूमिनियम व गैलियम तत्व समानता रखते हैं इनके विन्यास हैं-

बोरॉन	$1s^2 2s^2 2p^1$	या	$[\text{He}]2s^2 2p^1$
एल्यूमिनियम	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	या	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$
गैलियम	$2s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	या	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^1$

बोरॉन व एल्यूमिनियम उत्कृष्ट गैस कोर तथा तीन अधिक इलेक्ट्रानों का $ns^2 np^1$ विन्यास होता है। गैलियम एक अतिरिक्त पूर्ण 3d उपकोश रखता है $(n-1)d^{10}$ इलेक्ट्रान के साथ उत्कृष्ट गैस कोर को प्रायः मिथ्या उत्कृष्ट गैस अन्तर्माग (कोर) जाना जाता है। क्योंकि ये रासायनिक अभिक्रिया में सम्मिलित नहीं होते हैं। मिथ्या उत्कृष्ट गैस अन्तर्माग (कोर) या उत्कृष्ट गैस के बाह्य अन्तर्माग (कोर) में एक इलेक्ट्रॉन संयोजी इलेक्ट्रान कहलाता है। ऐसे इलेक्ट्रॉन रासायनिक क्रियाओं में सम्मिलित होते हैं। संयोजी इलेक्ट्रॉनों के विन्यास की समानता इस समूह के तत्वों की रासायनिक गुणों की समानता के लिए उत्तरदायी होते हैं।



पाठगत प्रश्न 3.3

- परमाण्विक आमाप और आयनन ऐन्थैल्पी के बीच क्या संबंध है?
- प्रत्येक युग्म में किस परमाणु की अधिक आयनन ऐन्थैल्पी होगी?
 - ${}_3\text{Li}, {}_{11}\text{Na}$
 - ${}_7\text{N}, {}_{15}\text{P}$
 - ${}_{20}\text{Ca}, {}_{12}\text{Mg}$
 - ${}_{13}\text{Al}, {}_{14}\text{Si}$
 - ${}_{17}\text{Cl}, {}_{18}\text{Ar}$
 - ${}_{18}\text{Ar}$ and ${}_{19}\text{K}$
 - ${}_{13}\text{Al}, {}_{14}\text{C}$
- B से Be और Al से Mg की प्रथम आयनन ऐन्थैल्पी अधिक होती है - इस तथ्य की व्याख्या कीजिए।
- अपने क्रमिक आवर्तकों में उत्कृष्ट गैसों की आयनन ऐन्थैल्पी सबसे अधिक क्यों होती है?
- सबसे अधिक वैद्युत ऋणात्मक तत्व का नाम बताइए।

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक
आबंधन



टिप्पणियाँ

आवर्त सारणी और परमाणु गुणधर्म



आपने क्या सीखा

- तत्वों के वर्गीकरण से उनका अध्ययन सुव्यवस्थित हो जाता है।
- आवर्त सारणी के दीर्घ रूप में तत्वों की व्यवस्था उनके इलेक्ट्रॉन विन्यास पर निर्भर करती है।
- तत्वों के गुणधर्म उनके परमाणु क्रमांकों के आवर्ती फलन होते हैं।
- आवर्त सारणी के दीर्घ रूप में सभी ज्ञात तत्वों को 18 वर्गों में व्यवस्थित किया गया है।
- आवर्त सारणी के दीर्घ रूप में सात क्षैतिज पंक्तियाँ (आवर्तक) होती हैं।
- वर्ग 1 और वर्ग 2 के तत्वों को क्रमशः क्षार धातुएँ और क्षारीय मृदा धातुएँ कहते हैं।
- वर्ग 17 और वर्ग 18 के तत्वों को क्रमशः हैलोजन और उत्कृष्ट गैस कहते हैं।
- s , p , d और f उपकोश में स्थित बाह्यतम इलेक्ट्रॉन के आधार पर आवर्त सारणी में s , p , d और f चार ब्लॉक होते हैं।
- तत्वों को उनके गुणधर्मों और आवर्त सारणी में उनकी स्थिति के आधार पर धातुओं, अधातुओं और उपधातुओं में विभाजित किया जा सकता है।
- परमाणु आमाप, आयनी आमाप, आयनन एन्थैल्पी, इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी और वैद्युत ऋणात्मकता की किसी वर्ग और आवर्तक में आवर्ती फलन प्रतिपादित करते हैं।
- संयोजकता की व्याख्या करना सीख सकेंगे।



पाठांत प्रश्न

1. आधुनिक आवर्त नियम को परिभाषित कीजिए।
2. सारणी 3.2 में दी गई आवर्त सारणी की सहायता से निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दीजिए :
 - (i) वर्ग 18 के तत्वों को कहते हैं।
 - (ii) क्षारीय और क्षारीय मृदा धातुओं को सामूहिक रूप से ब्लॉक की धातु कहते हैं।
 - (iii) साधारणतया हैलोजनों का सामान्य विन्यास होता है।
 - (iv) p -ब्लॉक के उस तत्व का नाम बताइए जो उत्कृष्ट गैस अथवा हैलोजन के अतिरिक्त, अन्य गैस हो।
 - (v) 's' ब्लॉक बनाने वाले तत्वों के वर्गों के नाम बताइए।
 - (vi) परमाणु क्रमांक 118 का तत्व अभी तक ज्ञात नहीं हुआ है। उसका संबंध किस ब्लॉक से होगा?
 - (vii) यदि $7s$, $7p$, $6d$ और $5f$ ब्लॉक पूर्ण हों तो कुल कितने तत्व होंगे?

3. आवर्त सारणी में इलेक्ट्रॉन ग्रहण ऐन्थैल्पी और आयनन ऐन्थैल्पी में होने वाले परिवर्तन पर प्रकाश डालिए।
4. निम्नलिखित की व्याख्या कीजिए :
 - (a) इलेक्ट्रॉन ग्रहण ऐन्थैल्पी
 - (b) आयनन ऐन्थैल्पी
 - (c) आयनी आमाप
 - (d) वैद्युत ऋणात्मकता
5. विद्युत ऋणात्मकता क्या है? यह किस प्रकार, बनने वाले आबंध से संबंधित होती है?
6. क्लोरीन (Cl) की इलेक्ट्रॉन ग्रहण ऐन्थैल्पी फ्लोरीन (F) की तुलना में अधिक ऋणात्मक क्यों होती है?



अपने उत्तरों की जाँच कीजिए

3.1

- | | | | |
|----|--------|---------|----------|
| 1. | धातुएँ | अधातुएँ | उपधातुएँ |
| | Sn, Pb | C | Si, Ge |
| | Sb, Bi | N, P | As |
| | Te, Po | O, S | Se |
2. पोटेशियम, ऐलुमिनियम से अधिक धात्विक होता है।
 3. (i) 2 (ii) 1 (iii) 3 - 12 (iv) 17 (v) 18
 4. Np, Lw, No, Rf, Hs.

3.2

1. (i) अननिललपैन्टियम
(ii) अननिलइनियम
(iii) अनअनबियम
(iv) अनअनपेटियम
2. Al^{3+} , Na^+ , F^- , O^{2-}
3. किसी आवर्तक में बाएँ से दाएँ परमाणु आमाप घटता है और वर्ग में ऊपर से नीचे बढ़ता है।

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक
आबंधन



टिप्पणियाँ

आवर्त सारणी और परमाणु गुणधर्म

3.3

- बढ़ते परमाणु आमाप के साथ आयनन एन्थैल्पी घटती है।
- (i) ${}_3\text{Li}$ (ii) ${}_7\text{N}$ (iii) ${}_{12}\text{Mg}$
(iv) ${}_{14}\text{Si}$ (v) ${}_{18}\text{Ar}$ (vi) ${}_{18}\text{Ar}$ (vii) ${}_6\text{C}$
- Be का इलेक्ट्रॉन विन्यास $1s^2 2s^2$ होता है जबकि B का $1s^2 2s^2 2p^1$ होता है। Be में से इलेक्ट्रॉन पूर्णतः भरे s उपकोश में से निकाला जाता है जबकि B में p उपकोश के एकल इलेक्ट्रॉन को निकालते हैं। पूर्णतः भरा उपकोश अधिक स्थाई होता है। इसलिए Be की आयनन एन्थैल्पी B से और Mg की आयनन एन्थैल्पी Al से अधिक होती है।
- उत्कृष्ट गैसों का कक्ष पूर्णतः भरा तथा स्थाई होता है, इसलिए अपने क्रमिक आवर्तक में इनकी आयनन एन्थैल्पी सबसे अधिक होती है।
- फ्लोरीन (F)



4

रासायनिक आबंधन

पाठ 2 में आपने परमाणु संरचना के विषय में पढ़ा और पाठ 3 में तत्वों का वर्गीकरण और परमाण्विक गुणधर्मों की आवर्तित के विषय में पढ़ा। आप जानते हैं कि अणु समान या विभिन्न तत्वों के दो या दो से अधिक परमाणुओं के संयोजन से बनते हैं। इस पाठ में आप पढ़ेंगे:

- परमाणु क्यों संयुक्त होते हैं?
- परमाणु किस-किस विधि द्वारा संयुक्त होते हैं?
- विभिन्न अणुओं की आकृति कैसी होती है?

रसायन विज्ञान के अगले भागों को पढ़ने पर आप जान पाएंगे कि इन प्रश्नों के उत्तर इस विषय के लिए कितने महत्वपूर्ण हैं।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- स्थितिज ऊर्जा आरेख और अष्टक नियम की सहायता से आबंध के बनने को समझा सकेंगे,
- विभिन्न प्रकार के आबंधों की सूची बना पाएंगे,
- आयनिक आबंध की परिभाषा और उसके कुछ उदाहरण दे सकेंगे,
- कुछ सरल अणुओं की लुइस संरचना लिख सकेंगे,
- आयनिक यौगिकों के अभिलक्षणों की सूची बना पाएंगे,
- वॉर्नर हैबर चक्र का वर्णन कर सकेंगे।
- सहसंयोजी आबंध की परिभाषा और उसके कुछ उदाहरण दे सकेंगे,

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

- सहसंयोजी यौगिकों के अभिलक्षणों की सूची बना सकेंगे,
- आबंध ध्रुवीयता और द्विध्रुव-आधुर्व की बारे में बता सकेंगे,
- आबंध प्राचलों को बता सकेंगे,
- संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (वी.एस.ई.पी.आर.) बता सकेंगे,
- वी.एस.ई.पी.आर. सिद्धांत की सहायता से अणुओं की ज्यामिति की प्रागुक्ति कर सकेंगे,
- परमाण्विक कक्षकों s , p और d के संकरण की व्याख्या कर सकेंगे और उदाहरणों से समझा सकेंगे,
- sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d और sp^3d^2 संकरण वाले कुछ अणुओं की ज्यामिति का वर्णन कर सकेंगे,
- CH_4 , C_2H_4 और C_2H_2 में σ और π आबंधों के बनने की व्याख्या कर सकेंगे,
- आण्विक कक्षक सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे,
- अनुनाद के बारे में वर्णन कर सकेंगे,
- H_2 , N_2 , O_2 और F_2 अणुओं का आण्विक कक्षक विन्यास लिख सकेंगे,
- आबंध लम्बाई और आबंध कोटि की परिभाषा और उनके आपस में संबंध बता सकेंगे, और
- उदाहरणों की सहायता से हाइड्रोजन आबंधन की व्याख्या कर सकेंगे।

4.1 संयोजक इलेक्ट्रॉन

वाह्यतम कोष के इलेक्ट्रॉन आबंधन में भाग लेते हैं और संयोजन क्षमता को बताते हैं। परमाणु की संयोजकता इसलिए किसी भी परमाणु का वाह्यतम कोष इसका संयोजक कोष, कहलाता है और संयोजक कोष में उपस्थित इलेक्ट्रॉन, संयोजक इलेक्ट्रॉन कहलाते हैं।

4.2 रासायनिक आबंध क्या है?

जब एक ही तत्व या अलग-अलग तत्वों के दो परमाणु पास आते हैं तो उनकी ऊर्जा अलग-अलग परमाणुओं की ऊर्जा के योग से कम हो जाती है। हम कहते हैं कि दो परमाणु संयुक्त हो गए हैं या दोनों के बीच आबंध बन गया है। यह आबंध, रासायनिक आबंध कहलाता है। अतः रासायनिक आबंध वह प्रभाव है जो ऊर्जा को घटाता है। परमाणु संयुक्त होकर अणु बनाते हैं जिनके गुणधर्म घटक परमाणुओं से बिल्कुल भिन्न होते हैं।

अब प्रश्न यह उठता है कि आबंध बनने से परमाणुओं की ऊर्जा कम कैसे हो जाती है? इसका उत्तर उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से मिलता है। आप जानते हैं कि उत्कृष्ट गैसों अन्य तत्वों से मिलकर यौगिक नहीं बनातीं। यह उनके बाह्य कोश में आठ इलेक्ट्रॉनों के कारण होता है; जो कि एक स्थाई इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है (हीलियम में दो इलेक्ट्रॉन बाह्यतम कोश में होते हैं)। दो



परमाणुओं के बीच आबंध बनने से उन्हें स्थाई इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त हो जाता है। दो परमाणु (उत्कृष्ट गैसों के अलावा) संयुक्त होने पर निकटतम उत्कृष्ट गैस का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं।

उत्कृष्ट गैसों का स्थाई इलेक्ट्रॉनिक विन्यास कई प्रकार से उपलब्ध किया जा सकता है: इलेक्ट्रॉन देकर, लेकर या सहभाजन द्वारा। तदानुसार विभिन्न प्रकार के आबंध बनते हैं, जैसे :

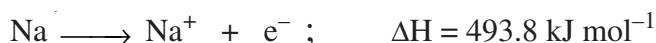
- आयनिक या वैद्युत संयोजक आबंध।
- सहसंयोजक आबंध।
- उपसहसंयोजी आबंध।

इनके अलावा एक विशेष प्रकार का आबंध होता है जो हाइड्रोजन आबंध कहलाता है। आइए, विभिन्न प्रकार के आबंधों, उनका बनना और उनके यौगिकों के गुणधर्मों के विषय में पढ़ें।

4.3 आयनिक या वैद्युत संयोजक आबंध

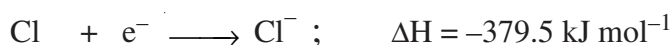
कोस्सल सिद्धांत के अनुसार आयनिक आबंध बनने के प्रक्रम में परमाणु उत्कृष्ट गैस का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास इलेक्ट्रॉन देकर या लेकर प्राप्त करता है। आइए कोस्सल सिद्धांत के आधार पर NaCl के बनने का प्रक्रम देखें।

सोडियम परमाणु (परमाणु संख्या 11) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है 2, 8, 1. चूँकि यह अत्यधिक वैद्युत धनात्मक है। यह एक इलेक्ट्रॉन खोकर आसानी से निकटतम उत्कृष्ट गैस (नीयोन) परमाणु का स्थाई विन्यास प्राप्त करता है। इस प्रक्रम में वह धनावेशित Na धनायन (Na⁺) बन जाता है।



2,8,1 2,8 (ΔH एन्थैल्पी परिवर्तन है)

दूसरी तरफ क्लोरीन परमाणु (इलेक्ट्रॉनिक विन्यास 2, 8, 7) को आर्गन परमाणु के स्थाई विन्यास को प्राप्त करने के लिए केवल एक इलेक्ट्रॉन की आवश्यकता है। इस प्रक्रम में वह ऋणावेशित क्लोराइड ऋणायन (Cl⁻) बनाता है।



2,8,7 2,8,8

कोस्सल सिद्धांत के अनुसार, सोडियम परमाणु का एक इलेक्ट्रॉन क्लोरीन परमाणु पर स्थानांतरित हो जाता है और दोनों उत्कृष्ट गैस का विन्यास ग्रहण कर लेते हैं।



धनावेशित सोडियम आयन और ऋणावेशित क्लोराइड आयन स्थिर वैद्युत आकर्षण द्वारा स्थायित्व ग्रहण करते हैं। इस प्रकार बना आबंध आयनिक आबंध या वैद्युत संयोजक आबंध

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

कहलाता है। अतः आयनिक आबंध को धनायन और ऋणायन के बीच स्थिर वैद्युत आकर्षण बल के रूप में देखा जा सकता है। इस प्रकार बने यौगिक - आयनिक यौगिक या वैद्युत संयोजक यौगिक कहलाते हैं।

4.3.1 आयनी यौगिकों के निर्माण का ऊर्जा विज्ञान

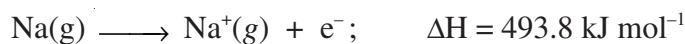
ऊपर हमने इलेक्ट्रॉन के स्थानांतरण से कोसल द्वारा प्रतिपादित आयनिक यौगिक (NaCl) के निर्माण का वर्णन पढ़ा। आप पूछ सकते हैं कि जब क्लोरीन परमाणु क्लोराइड आयन बनने में कम ऊर्जा उत्सर्जित (इलेक्ट्रॉन बंधुता एन्थैल्पी) होती है और सोडियम परमाणु से सोडियम आयन बनने में अधिक ऊर्जा अवशोषित (आयनन एन्थैल्पी) होती है, तो आप कैसे कह सकते हैं कि NaCl निर्माण से ऊर्जा में कमी होती है? आपका प्रश्न सही है, पर आपको बताना चाहेंगे कि इसमें कोई अपवाद नहीं है। आइए आपके संशय को मिटाने के लिए पूरे प्रक्रम को ध्यान से देखें।

सोडियम और क्लोरीन से NaCl के निर्माण को कई चरणों में देखा जा सकता है। जैसे:

- a) **पूर्ण ऊष्मा ऊर्ध्वपातन** - ठोस सोडियम से गैसीय सोडियम परमाणु



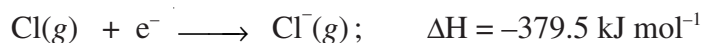
- b) **आयनन एन्थैल्पी** - गैसीय सोडियम परमाणु से सोडियम आयन



- c) **वियोजन ऊर्जा** - गैसीय क्लोरीन अणु से क्लोरीन परमाणु



- d) गैसीय क्लोरीन परमाणु का क्लोराइड आयन में परिवर्तन (इलेक्ट्रॉन का संकलन)

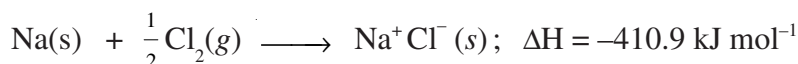


- e) सोडियम और क्लोराइड आयन से NaCl निर्माण (क्रिस्टल या जालक का बनना)



इस चरण में उत्सर्जित ऊर्जा जालक ऊर्जा कहलाती है।

नैट क्रिया होगी

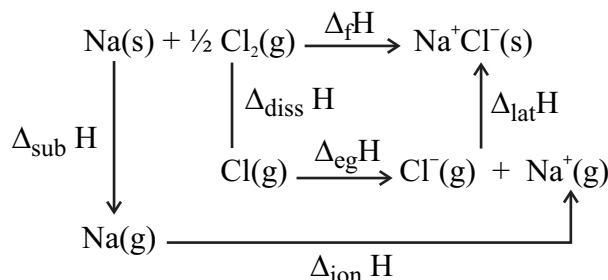


संभवन की पूर्ण ऊष्मा में परिवर्तन का परिकलन अन्य ऊर्जाओं का योग में परिवर्तन को लेकर किया जा सकता है।

$$\Delta H = (180.7 + 493.8 + 120.9 - 379.5 - 754.8) = - 410.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अतः हम देख सकते हैं कि सोडियम और क्लोरिन से NaCl बनने का प्रक्रम ऊर्जा को काफी कम कर देता है। यह युक्ति ऊर्जा के संरक्षण नियम का पालन करती है और यह बार्न हॉबर चक्र कहलाती है।

वोर्न हैबर चक्र



इसमें सम्मिलित पाँच विभिन्न प्रकार की ऊर्जाओं में से दो (पूर्ण ऊष्मा ऊर्ध्वपातन और वियोजन ऊर्जा) का मान बाकियों से कम होता है। इसलिए बाकी तीन ऊर्जा - आयनन एन्थैल्पी, इलेक्ट्रान बन्धुता और जालक ऊर्जा एक आयनिक यौगिक के बनने में महत्वपूर्ण भूमिका निभाती हैं। उपर्युक्त चर्चा के बाद हम कह सकते हैं कि आयनिक यौगिकों का बनना सुगमता से सम्भव होता है। यदि-

- धातु की कम आयनन एन्थैल्पी हो;
- दूसरे तत्व की इलेक्ट्रान बंधुता अधिक हो (अधातु की इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी); और
- जालक ऊर्जा अधिक हो।

4.3.2 आयनिक यौगिकों के अभिलाक्षणिक गुणधर्म

- ये क्रिस्टलीय ठोस होते हैं, इनके आयन नियमित त्रिविमीय संरचना बनाते हैं। ये आयनिक यौगिक कठोर और भंगुर होते हैं।
- आयनों के बीच प्रबल स्थिरवैद्युत अन्योन्य क्रियाओं के कारण इनके गलनांक और क्वथनांक उच्च होते हैं।
- ये जल में विलेय और अध्रुवी विलायकों जैसे ईथर, एल्कोहल में कम विलेय होते हैं।
- इनका जलीय विलयन और गलित अवस्था में ये विद्युत चालकता दिखाते हैं।

कोस्सल सिद्धांत आबंधन की अच्छी व्याख्या करता है परन्तु सीमित ठोस पदार्थों के लिए ही, जैसे वर्ग 1 और 2 के वैद्युत धनात्मक तत्वों के अत्यधिक वैद्युत ऋणात्मक तत्वों के साथ बने यौगिकों के लिए ही। दूसरी तरफ यह सिद्धांत SO₂ और O₂ जैसे यौगिकों के निर्माण की व्याख्या नहीं कर पाता। उदाहरणार्थ, O₂ में एक आक्सीजन परमाणु द्वारा दो इलेक्ट्रॉन देने और दूसरे ऑक्सीजन परमाणु द्वारा दो इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने का कोई कारण नहीं दिखता। ऐसी समस्या लुईस की सहसंयोजन आबंधन सिद्धांत द्वारा हल की जा सकती है।



परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

4.4 सहसंयोजन आबंध

कोस्सल की भांति लुईस ने भी माना कि परमाणु, आबंध निर्माण द्वारा उत्कृष्ट गैस का विन्यास ग्रहण करते हैं। हालांकि इस विन्यास को पाने का रास्ता अलग है। लुईस ने प्रतिपादित किया कि दोनों परमाणु 'इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन' द्वारा यह विन्यास ग्रहण करते हैं। दोनों परमाणु इस युग्म को एक-एक इलेक्ट्रॉन देते हैं। उदाहरणार्थ, हाइड्रोजन के दो परमाणु इलेक्ट्रॉनों को बिन्दुओं से निर्दिष्ट किया जाए तो हाइड्रोजन अणु का बनना इस प्रकार दिखाया जा सकता है:

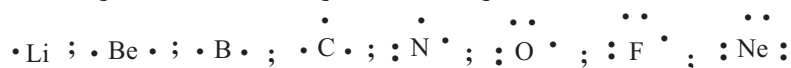


यह सहभाजित युग्म दोनों परमाणुओं को स्थायित्व देता है और दोनों परमाणुओं के बीच आबंध बनाता है। ऐसा आबंध सहसंयोजन आबंध और इस प्रकार प्राप्त यौगिक सहसंयोजित यौगिक कहलाते हैं।

4.4.1 लुईस संरचना

सरल अणुओं में रासायनिक आबंधन निरूपित करने का लुईस ने आसान तरीका सुझाया। यह लुईस संरचना या लुईस इलेक्ट्रॉन-बिन्दु संरचना के नाम से जाना जाता है।

लुईस संरचना में प्रत्येक तत्व लुईस प्रतीक से निरूपित किया जाता है। यह प्रतीक संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या को बिन्दुओं के रूप में तत्व के सामान्य रासायनिक प्रतीक के चारों ओर लिख कर बनाया जाता है। चूँकि इलेक्ट्रॉन को बिन्दु से निरूपित किया जाता है इसलिए इसे इलेक्ट्रॉन-बिन्दु संरचना कहते हैं। कुछ तत्वों के लुईस प्रतीक इस प्रकार हैं:

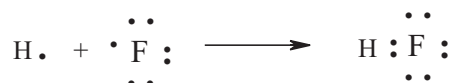


लुईस प्रतीक लिखते हुए आपने ध्यान दिया होगा कि पहले रासायनिक प्रतीक के चारों ओर अकेले बिन्दु लिखे जाते हैं फिर उन्हें युग्मित किया जाता है। अणुओं की लुईस संरचना भी इन्हीं प्रतीकों से लिखी जाती है।

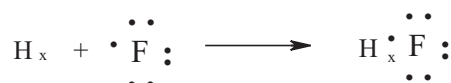
NaCl के आयनिक आबंध



और HF का सहसंयोजन आबंध निर्माण इस प्रकार दिखाया जा सकता है



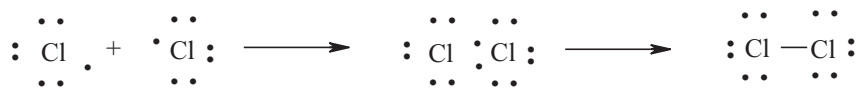
कभी-कभी विभिन्न परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन भिन्न प्रतीकों से दर्शाये जाते हैं। उदाहरणार्थ, HF के निर्माण को इस प्रकार भी दिखाया जा सकता है:





यहाँ हाइड्रोजन का इलेक्ट्रॉन काटे के चिह्न से और फ्लोरीन के इलेक्ट्रॉन बिन्दु से दर्शाये गए हैं। इलेक्ट्रॉनों के बीच कोई अन्तर नहीं है, यह मात्र आसानी के लिए किया गया प्रयास है।

लुईस संरचना के अनुसार क्लोरीन परमाणुओं से क्लोरीन अणु का बनना इस प्रकार दिखाया जा सकता है:



यहाँ सात संयोजकता इलेक्ट्रॉन के साथ प्रत्येक क्लोरीन परमाणु सहभाजित युग्म को एक इलेक्ट्रॉन देता है। आबंध बनने के प्रक्रम में दोनों क्लोरीन परमाणुओं का विन्यास आर्गन वाला हो जाता है। इसी प्रकार ऑक्सीजन अणु के बनने में दो ऑक्सीजन परमाणु दो इलेक्ट्रॉन युग्मों का सहभाजन करते हैं। यहाँ दोनों परमाणु दो इलेक्ट्रॉन देते हैं और इस प्रकार आठ इलेक्ट्रॉन या संयोजकता कोश में अष्टक प्राप्त कर लेते हैं।



आपने देखा होगा कि दूसरे आवर्तक के तत्व आबंध बनने के बाद संयोजकता कोश में अष्टक प्राप्त कर लेते हैं। यह **अष्टक नियम** कहलाता है। आपने यह भी देखा होगा कि H_2 और Cl_2 में परमाणुओं के बीच एक रेखा है जबकि O_2 में परमाणुओं के बीच दो रेखाएँ हैं। ये रेखाएँ आबंध को निरूपित करती हैं। जब दो परमाणु एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन से आबंधित होते हैं तो उसे **एकल आबंध** कहते हैं। जब दो परमाणु दो इलेक्ट्रॉन युग्मों का सहभाजन करते हैं (O_2 में) तो वे **द्वि-आबंध** से आबंधित होते हैं। नाइट्रोजन (N_2) में परमाणु **त्रि-आबंध** से जुड़े होते हैं क्योंकि वे तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों का सहभाजन करते हैं। लुईस निरूपण में आबंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉन **आबंधन इलेक्ट्रॉन** कहलाते हैं। आबंधन में भाग न लेने वाले इलेक्ट्रॉन का युग्म **एकाकी युग्म** कहलाता है। इलेक्ट्रॉन युग्म की प्रकृति अणु की आकृति निर्धारण में बहुत महत्वपूर्ण होती है। इसके बारे में हम भाग 4.4 में पढ़ेंगे।

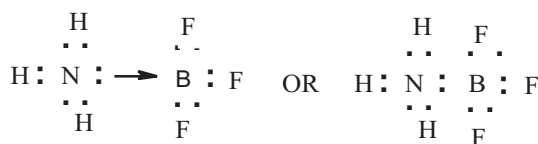
4.4.2 उपसहसंयोजी आबंध

आपने पढ़ा कि परमाणुओं के बीच सहसंयोजी आबंध, प्रत्येक परमाणु द्वारा सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म को एक-एक इलेक्ट्रॉन देने से होता है। परन्तु कभी-कभी सहभाजित युग्म के दोनों इलेक्ट्रॉन एक ही परमाणु द्वारा दिए जाते हैं। एक आम उदाहरण, बोरॉन ट्राइफ्लोराइड (BF_3) और अमोनिया (NH_3) के बीच आबंध बनने का है। BF_3 एक इलेक्ट्रॉन न्यून अणु है और एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सकता है। दूसरी ओर अमोनिया इलेक्ट्रॉन समृद्ध अणु है। इसके नाइट्रोजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन का एक युग्म होता है जिसे वह दे सकता है। इलेक्ट्रॉन समृद्ध अमोनिया इलेक्ट्रॉन न्यून BF_3 को एक इलेक्ट्रॉन युग्म दे देता है। ऐसे इलेक्ट्रॉन दाता-ग्राही आबंध उपसहसंयोजी आबंध कहलाते हैं।

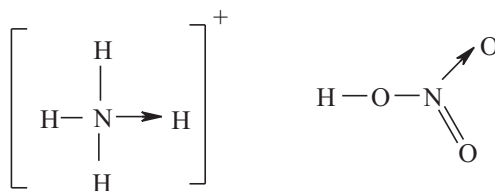
परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ



उपसहसंयोजी आबंध तीर द्वारा निरूपित किया जाता है जो कि दाता-परमाणु से ग्राही परमाणु की ओर निर्दिष्ट करता है। उपसहसंयोजी आबंध, सहसंयोजी आबंध जितने ही प्रबल और ध्रुवीय होते हैं। इनमें अन्तर केवल इनके निर्माण में है। एक बार बनने के बाद इनमें अन्तर नहीं किया जा सकता। HNO_3 और NH_4^+ आयन भी उपसहसंयोजक आबंध के ही उदाहरण हैं:



पाठगत प्रश्न 4.1

1. वैद्युतसंयोजक आबंध की परिभाषा दीजिए।
2. लुईस सिद्धांत के अनुसार नाइट्रोजन के दो परमाणुओं से नाइट्रोजन अणु का बनना दिखाइए।
3. ध्रुवीय सहसंयोजी आबंध क्या होता है? दो उदाहरण दीजिए।
4. उपसहसंयोजी आबंध क्या होता है? यह सहसंयोजी आबंध से किस प्रकार भिन्न होता है?

4.4.3 सहसंयोजी यौगिकों के अभिलाक्षणिक गुणधर्म

- सहसंयोजी यौगिकों में अणुओं के बीच अन्योन्य बल बहुत प्रबल नहीं होते। अतः इनका गलनांक और क्वथनांक कम होता है।
- इनमें आयनों की उपस्थिति नहीं होने के कारण, ये विद्युत चालकता बहुत कम दर्शाते हैं।
- साधारणतया ये जल में अविलेय होते हैं और अध्रुवीय विलायक जैसे- बेन्जीन, कार्बन टेट्राक्लोराइड आदि में घुलनशील होते हैं।

4.4.4 ध्रुवीय सहसंयोजी आबंध

रासायनिक आबंध में सहभाजित अलेक्ट्रॉन युग्म दोनों परमाणुओं के नाभिक द्वारा आकर्षित होता है। किसी अणु का इलेक्ट्रॉन बिन्दु सूत्र लिखते समय सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म दोनों परमाणुओं के बीच में दिखाया जाता है जिसका अर्थ है कि वह युग्म दोनों परमाणुओं द्वारा बराबर आकर्षित हो रहा है। लेकिन विभिन्न प्रकार के परमाणु सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म को अलग-अलग मात्रा

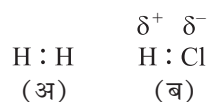


में आकर्षित करते हैं। किसी अणु में अधिक वैद्युतऋणात्मक परमाणु सहभाजित बराब नहीं होता और सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म अधिक वैद्युतऋणात्मक क्लोरीन परमाणु की ओर अधिक आकर्षित होता है। इलेक्ट्रॉन युग्म के इस असमान सहभाजन के कारण आबंध ध्रुवीय हो जाता है या आंशिक आयनों प्रकृति का हो जाता है।

जब वैद्युतऋणात्मकता का अंतर बहुत अधिक होता है तो इलेक्ट्रॉन युग्म व्यावहारिक रूप में एक ही परमाणु से प्रभावित होता है। दूसरे शब्दों में आबंध का पूर्ण ध्रुवीकरण हो जाता है यानि वह आयनिक आबंध बन जाता है। अतः लुई सिद्धांत हालांकि सहसंयोजी आबंध की व्याख्या के लिए है परन्तु वह आयनिक यौनिकों के निर्माण को भी समझा सकता है।

4.4.5 आबंध ध्रुवीयता और द्विध्रुवीय आघूर्ण

दो परमाणुओं के बीच में साझे युग्म होने से सहसंयोजक आबंध बनता है, जिसमें प्रत्येक परमाणु एक इलेक्ट्रॉन देता है। यदि दो परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता एक समान होती है तो दो आवंधित परमाणुओं में एक बराबर साझेदारी होती है (चित्र 1 देखें) यह स्थिति जब दोनों परमाणु एक ही तत्व जैसे H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 इत्यादि में मिलती है। इस प्रकार का आबंध शुद्ध सहसंयोजक आबंध होता है। यह प्रकृति में अध्रुवीय होता है। लेकिन यदि दो आवंधित परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता भिन्न होती है, जैसे कि HCl ; तब साझा इलेक्ट्रॉन युग्म अधिक विद्युत ऋणात्मक परमाणु की तरफ विस्थापित हो जाता है, अर्थात् क्लोरीन की तरफ। इसके परिणामस्वरूप क्लोरीन परमाणु के ऊपर छोटा ऋणात्मक आवेश (δ^-) उत्पन्न हो जाता है और हाइड्रोजन परमाणु के ऊपर बराबर धनात्मक आवेश (δ^+)। HCl में सहसंयोजक आबंध ध्रुवीय सहसंयोजक आबंध होता है। यह शुद्ध सहसंयोजक आबंध नहीं होती है, इसमें कुछ आयनिक लक्षण होता है-



चित्र 4.1: (अ) अध्रुवीय या शुद्ध सहसंयोजक आबंध (ब) ध्रुवीय सहसंयोजक आबंध

आयनिक लक्षण का दो परिमाण आवंधित परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मक के अन्तर पर निर्भर करता है। यदि यह अन्तर 1.7 है तो अवधि 50% आयनिक लक्षण होते हैं। यदि 1.7 से कम है तो 50% से कम आयनिक लक्षण होते हैं और यदि अन्तर 1.7 से अधिक होते हैं तो 50% से अधिक आयनिक लक्षण होते हैं।

द्विध्रुव आघूर्ण

सहसंयोजक आबंध में आवेश अलगाव के परिणामस्वरूप विद्युतीय द्विध्रुव बनते हैं (दो बराबर, लेकिन विपरीत आवेश)। प्रत्येक विद्युतीय द्विध्रुव को इसके द्विध्रुव आघूर्ण से अभिलक्षित किया जाता है। इसे इस प्रकार परिभाषित किया जाता है-

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

द्विध्रुव आघूर्ण (μ) = आवेश (Q) का परिमाण \times आवेश पृथक्करण की दूरी (r)

इसकी इकाई मात्रक डीबाए, (D) है। इसकी एस आई इकाई कुलम्ब-मीटर (Cm) है। दो इकाईयां इस प्रकार सम्बन्धित होती है

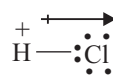
$$1D = 3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$$

द्विध्रुव आघूर्ण दो आवंधित परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मक के अंतर पर निर्भर करता है। इसे नीचे दिए गए सारणी से देखा जा सकता है-

सारणी 4.1

आबंध	हैलोजन परमाणु की विद्युत ऋणात्मक	द्विध्रुव आघूर्ण/D
H-F	4.0	1.90
H-Cl	3.0	1.04
H-Br	2.8	0.79
H-I	2.5	0.38

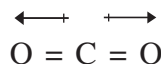
द्विध्रुव आघूर्ण एक सादिश राशि है, क्योंकि इसमें दोनों दिशा तथा परिमाण होते हैं। इसे द्विध्रुव का संकेत (\rightarrow) से दर्शाया जाता है, जिसके धनात्मक केंद्र पर पूछ और सिरा ऋणात्मक केंद्र की तरफ उन्मुख रहता है। उदाहरण के लिए HCl के द्विध्रुव आघूर्ण को इस प्रकार दर्शाई जाती है-



बलों के जैसे ही द्विध्रुव आघूर्ण सादिश जोड़े और घटाए जा सकते हैं। ऐसा करके अणु के संपूर्ण द्विध्रुव आघूर्ण की गणना की जा सकती है। आइए, इसे समझने के लिए हम कुछ उदाहरण लेते हैं-

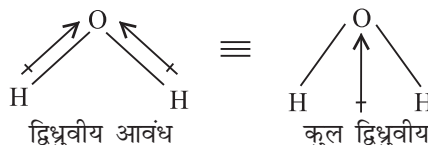
(i) कार्बनडाईऑक्साइड , CO_2

CO_2 , रेखीय त्रिपरमाणुक अणु है। प्रत्येक $\text{C}=\text{O}$ आबंध ध्रुवीय होता है, ऑक्सीजन परमाणु पर आबंध ध्रुव का ऋणात्मक छोर होता है-



दोनों $\text{C}=\text{O}$ आबंधों के द्विध्रुवों का परिमाण एक समान, लेकिन विपरीत दिशा में होता है, इसलिए एक-दूसरे के प्रभाव को समाप्त कर देते हैं। अतः CO_2 का कुल द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है।

(ii) जल, H_2O



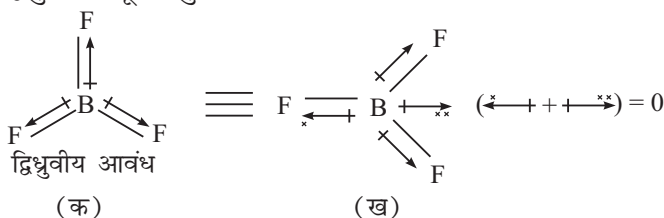


H_2O अरेखीय या वक्रित त्रिपरमाणु अणु होते हैं। प्रत्येक H-O आबंध ध्रुवीय सहसंयोजक आबंध होता है और इसमें द्विध्रुव आघूर्ण होता है। यद्यपि दोनों का परिमाण में द्विध्रुव एक समान होता है, लेकिन अरेखीय आकृति होने के कारण एक-दूसरे को नष्ट नहीं कर पाते हैं। H_2O का कुल द्विध्रुव आघूर्ण 1.85D या $6.17 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ होता है। इसे इस प्रकार गणना कर सकते हैं।

$$\text{जल का कुल द्विध्रुव आघूर्ण } \mu = q \times r = 1.85 \text{ D} = 1.85 \times 3.33564 \times 10^{-30} \text{ Cm} \\ = 6.17 \times 10^{-30} \text{ Cm}$$

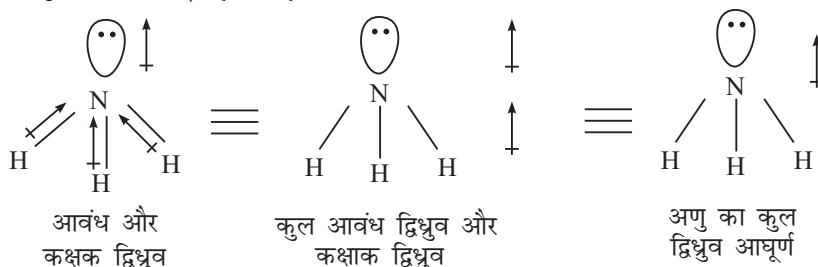
(iii) बोरान ट्राइफ्लोराइड, BF_3

यद्यपि B-F आबंध ध्रुवीय होते हैं। इस अणु में B-F आबंध 120° के कोण पर होते हैं। आबंध आघूर्ण समान एवं विपरीत दिशा में होने के कारण इनके कुल सदिश योग शून्य के बराबर होते हैं। जैसा की चित्र (ख) में दिखाया गया है। इसी कारण BF_3 का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है।



(iv) अमोनिया, NH_3

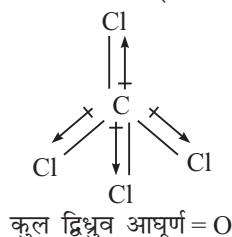
NH_3 की संरचना पिरेमिडल होती है, जो कि तीन N-H आबंधों की असमयित व्यवस्था करता है। प्रत्येक N-H आबंध में नाइट्रोजन ऋणात्मक केंद्र और हाइड्रोजन धनात्मक केंद्र होते हैं। तीन N-H आबंधों के अतिरिक्त नाइट्रोजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन का एकाकी युग्म होता है, इसका भी कक्षक द्विध्रुव आघूर्ण होता है, जिसमें इलेक्ट्रॉन युग्म ऋणात्मक केंद्र होता है।



अमोनिया का कुल द्विध्रुव आघूर्ण 1.47D ($4.90 \times 10^{-30} \text{ Cm}$) होता है।

(v) कार्बन टेट्राक्लोराइड, CCl_4

समयित चतुष्फलकीय आकृति के कारण इसका द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है।



परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

4.4.6 आयोनिक आबंध में सहसंयोजक लक्षण

पहले के अध्ययन में हमने देखा कि अधिकांश सहसंयोजक आबंध में कुछ आयनिक लक्षण होते हैं। इसी प्रकार आयनिक आबंधों में भी कुछ सहसंयोजक लक्षण होते हैं। आयनिक आबंध में सहसंयोजक लक्षण की उत्पत्ति वैद्युत आवेश के प्रभाव में इलेक्ट्रॉन कम की विकृति के कारण होती है। इलेक्ट्रॉन अग्र का यह गुण इसकी ध्रुवणीयता कहलाती है और इलेक्ट्रॉन अग्र की विकृति ध्रुवण कहलाती है। वैद्युत आवेश की शक्ति जो कि इलेक्ट्रॉन अग्र को विकृत करती है, ध्रुवण शक्ति कहलाती है। एक आयनिक यौगिक में इलेक्ट्रॉन की हानि या ग्रहण करने से क्रमशः धनायन और ऋणायन बनते हैं। प्रत्येक आपन दूसरे के इलेक्ट्रॉन अग्र को विकृत करने की कोशिश करता है।

सामान्यतः छोटा आकार और उच्च आवेश घनत्व के कारण धनयायनों की ध्रुवण क्षमता अधिक होती है। ऋणायन आसानी से ध्रुवित हो जाते हैं। बड़े आकार के कारण ऋणायनों में धनायनों की अपेक्षा नाभिक से इलेक्ट्रॉन शिलता से बंधे होते हैं। धनायन ऋणायन के इलेक्ट्रॉन अग्र को आकर्षित करते हैं और इसके परिणामस्वरूप ध्रुवण होता है और इलेक्ट्रॉन अग्र दो आयनों की बीच धनायन की ओर फैल जाता है। इस प्रकार धनायन द्वारा इलेक्ट्रॉन का खोना ऋणायन से पूर्ण रूप में संबंधित नहीं होता है, लेकिन आंशिक रूप में धनायन की ओर वापस आ जाता है और इसे साझा हो जाता है। इसके परिणामस्वरूप आयनिक आबंध में कुछ सहसंयोजक आबंध के लक्षण आ जाते हैं। जितना अधिक ध्रुवण उतना ही अधिक सहसंयोजक लक्षण।

फैजान ने कुछ मुलानुपारी नियम दिए जो कि ध्रुवण प्रक्रम का वर्णन करता है। ये नियम फाजान्स (Fajans) के नियमों से जाना जाता है, जो कि नीचे दिए गए हैं। निम्नलिखित कारक आयनिक आबंध में सहसंयोजक लक्षण की वृद्धि करते हैं।

- (i) छोटा धनायन
- (ii) बड़ा ऋणायन
- (iii) धनायन के ऊपर उच्च धनात्मक आवेश
- (iv) $(n-1)d^xns^0$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (प्रमुख रूप से संक्रमण धातु धनायन) एक समान आकार और आवेश के धनायन की अपेक्षा लेकिन ns^2np^6 (उत्कृष्ट गैस) विन्यास

4.4.7 सहसंयोजक आबंध प्राचल

प्रत्येक सहसंयोजक आबंध निम्नलिखित प्राचलों से अभिलक्षित किया जाता है जो कि सहसंयोजक प्राचल कहलाते हैं। आइए इसे इस प्रकार समझते हैं।

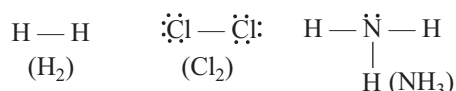
(1) आबंध कोटि

एक अणु और आयन में दो परमाणुओं के बीच में उपस्थित आबंधों की संख्या आबंध कोटि कहलाती है। सामान्यतः आबंध कोटि का समाकल मान होता है, उदाहरण के लिए



आबंध कोटि = 1

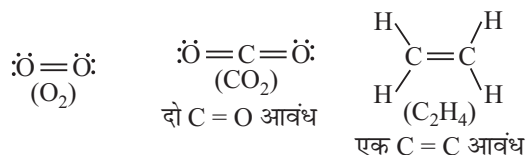
जब दो आवंधित परमाणुओं के बीच में केवल एकल आवंध (सीग्मा आवंध) होता है तो आवंध कोटि 1 (एक) होती है। ये एकल आवंध कहलाते हैं। उदाहरण के लिए



NH_3 के अणु में तीन एकल N-H आवंध होते हैं। अतः एक N-H आवंध का आवंध कोटि 1 है।

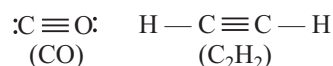
आबंध कोटि = 2

जब दो आवंधित परमाणुओं के बीच में दो सहसंयोजक आवंध, एक सिग्मा और एक पाई आवंध होते हैं तो आवंध कोटि-2 (दो) होती है। ये द्विआबंध कहलाते हैं। उदाहरण के लिए-



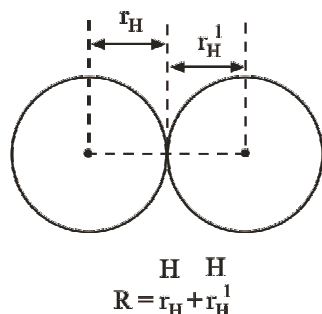
आबंध कोटि = 3

जब दो आवंधित परमाणुओं के बीच में तीन सहसंयोजक आवंध बनते हैं तो आवंध कोटि 3 (तीन) होती है। इनमें से एक सीग्मा तथा दो पाई आवंध होते हैं। ये त्रिआबंध कहलाते हैं। उदाहरण के लिए-



(2) आवंध की लंबाई

दो आवंधित परमाणुओं के नाभिक के बीच में दूरी को आवंध की लंबाई कहते हैं। इसे पीकोमीटर (pm) में मापा जाता है। आवंध की लंबाई आवधिक परमाणुओं के आकार पर निर्भर करती है और आवंध की आवध कोटि इन्हें जोड़ती है। अधिक आवंध कोटि अधिक होती है तो आवंध की लंबाई कम होती है



परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



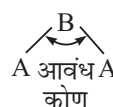
टिप्पणियाँ

जहाँ R आबंध की लम्बाई है तथा r_H एवं r_H^1 दो H परमाणुओं की ससंयोजी त्रिज्याएँ हैं।

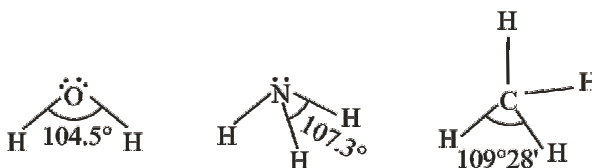
आबंध	आबंध की लंबाई/pm	आबंध	आबंध लंबाई/pm
H-H	74	O=O	121
H-F	92	N≡N	109
H-Cl	127	C-C	154
H-Br	141	C=C	134
H-I	160	C≡C	120
		C=O	122

(3) आबंध कोण

यह अणु में दो आबंधों के बीच का कोण होता है, क्योंकि सहसंयोजक आबंध दो कक्षकों के अतिव्यापन से बनते हैं, इन्हें दो कक्षकों की बीच के कोण के रूप में परिभाषित किया जा सकता है, जिनमें आवंधित इलेक्ट्रॉन होते हैं और दूसरे परमाणुओं के साथ अतिव्यथित होते हैं। दो आवंधों या आवंधित कक्षकों के बीच में नीचे दर्शाया गया है-



H_2O अणु में दो O-H आबंधों के बीच में 104.5° का कोण NH_3 अणु में N-H आबंधों की बीच में 107.3° डिग्री और C-H में CH_4 आबंधों की बीच में $109^\circ 28'$ का कोण होता है, जैसा कि निचे चित्र में दिखाया गया है।

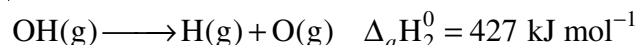
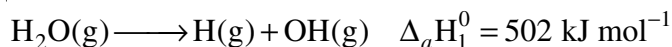


(4) आबंध एंथैल्पी $\Delta_a H$

एक विशेष प्रकार के गैसियस अणु के एक मोल के आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा की मात्रा आबंध एंथैल्पी कहलाती है। यह आबंध वियोजन एंथैल्पी भी कहलाती है और यह एक विशेष प्रकार के केवल एक आबंध वाले सामान्य अणुओं में ही लागू होती हैं। उदाहरण के लिए Cl_2 ये Cl-Cl पर आबंध की 243 kJ mol^{-1} O_2 में O=O की 498 kJ mol^{-1} और N_2 में छच्छ की 946 kJ mol^{-1} आबंध एंथैल्पी होती है।



इस परिभाषा को उन अणुओं के लिए जिनमें एक ही प्रकार के एक से अधिक आबंध होते हैं, के लिए प्रयोग करने में मुश्किल होती है। H_2O में दो O–H आबंध होते हैं, दो तोड़ने के लिए विभिन्न मात्रा की ऊर्जा की आवश्यकता होती है-



इसी प्रकार NH_3 में तीन N–H आबंध और CH_4 में चार C–H आबंध होते हैं। इनमें से प्रत्येक आबंध को तोड़ने के लिए विभिन्न मात्रा की ऊर्जा की आवश्यकता होती है। ऐसी स्थिति में औसतन आबंध एथैल्पी ली जाती है। इसे परिभाषित किया जाता है जैसे कि गैसियस परमाणुओं में एक मोल आबंध के प्रत्येक आबंध वियोजित करने के लिए औसतन ऊर्जा।

$$\text{औसतन आबंध एथैल्पी} = \frac{\text{एक मोल के गैसियल अणुओं विशेष प्रकार के आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा}}{\text{कुल टूटने वाले आबंधों की मोल संख्या}}$$

उदाहरण के लिए पानी के अणु के लिए

$$\text{O–H आबंध की औसतन एथैल्पी} = \frac{502 + 427}{2} = 464.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

कुल आबंध एथैल्पी के मान नीचे सारणी दिए गए हैं।

सारणी 4.3

आबंध	आबंध एथैल्पी/ kJ mol^{-1}	आबंध	आबंध एथैल्पी/ kJ mol^{-1}
H–H	436	$N \equiv N$	946
H–C	414	O=O	498
H–N	391	C–C	347
H–O	464	C=C	611
N–N	159	$C \equiv C$	837
O–O	138	$C \equiv N$	891
F–F	157	C–Cl	330

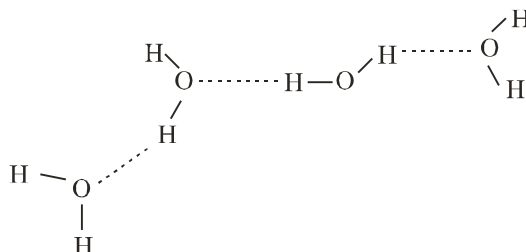
4.5 हाइड्रोजन आबंधन

यह किसी प्रबल वैद्युतऋणात्मक परमाणु (जैसे नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, फ्लोरीन आदि) से आबंधित हाइड्रोजन परमाणु और दूसरे वैद्युतऋणात्मक पर उपस्थित असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म के बीच एक विशेष प्रकार का आकर्षण बल है। हाइड्रोजन आबंध बहुत प्रबल आबंध नहीं है, इसका हाइड्रोजन आबंधन कई जैवअणुओं जैसे प्रोटीन और न्युक्लिक एसिड की संरचना और कार्य प्रणाली में महत्वपूर्ण भूमिका अदा करता है।

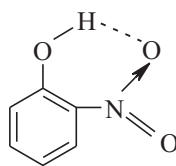


टिप्पणियाँ

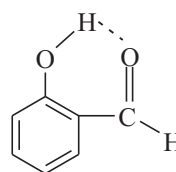
आबंध ऊर्जा मात्र $4-25\text{kJmol}^{-1}$ होती है। यह सहसंयोजी आबंध की तुलना में बहुत कम है क्योंकि सहसंयोजी आबंध को तोड़ने के लिए सैकड़ों kJmol^{-1} ऊर्जा की आवश्यकता होती है। परन्तु यह इतना प्रबल है कि यह H_2O और HF आदि का क्वथनांक बढ़ा देता है। हाइड्रोजन आबंधन के कारण ही पानी द्रव अवस्था में पाया जाता है। बर्फ के कम घनत्व को भी हाइड्रोजन आबंधन के आधार पर समझाया जा सकता है।



हाइड्रोजन और दूसरे वैद्युतऋणात्मक परमाणु के बीच वैद्युतऋणात्मकता के अन्तर के कारण दोनों के बीच का आबंध ध्रुवीय हो जाता है। हाइड्रोजन परमाणु पर धनात्मक आवेश और वैद्युतऋणात्मक परमाणु पर ऋणात्मक आवेश आ जाता है। हाइड्रोजन आबंधन इन दोनों आवेशित परमाणुओं के बीच स्थिरवैद्युत अन्योन्य क्रिया के कारण बनता है। दूसरा वैद्युतऋणात्मक परमाणु उसी अणु में उपस्थित हो सकता है या वह दूसरे अणु में हो सकता है। इसके अनुसार हाइड्रोजन आबंध दो प्रकार के होते हैं। यदि हाइड्रोजन आबंध दो अलग अणुओं के बीच बनता है तो वह अन्तराणुक हाइड्रोजन आबंध कहलाता है। यदि हाइड्रोजन आबंध उसी एक अणु में बन रहा है तो वह अन्तराणुक हाइड्रोजन आबंध होता है। सेलिसिलएल्डीहाइड और *o*-नाइट्रोफीनोल वे अणु हैं जो अन्तराणुक हाइड्रोजन आबंधन दर्शाते हैं जबकि पानी में अन्तराणुक हाइड्रोजन आबंधन होता है।



o-नाइट्रोफीनोल



सेलिसिलएल्डीहाइड

4.6 संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (वी.एस.ई.पी.आर. सिद्धांत)

किसी अणु में घटक परमाणुओं की एक दूसरे के सापेक्ष निश्चित स्थिति होती है, यानि अणु की एक निश्चित आकृति होती है। अब तक हमने जो आबंधन के सिद्धांत पढ़े उनमें अणुओं की आकृति की कोई बात नहीं की गई है। सन् 1940 में सिडविक और पॉवल ने अणुओं की आकृति का वर्णन करने के लिए एक सरल सिद्धांत वी.एस.ई.पी.आर. सिद्धांत दिया। सन् 1957 में नैहोम और गिलस्पी ने इसको और आगे बढ़ाया और बेहतर बनाया। यह सिद्धांत अणु के



टिप्पणियाँ

केन्द्रीय परमाणु के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्मों पर केन्द्रित है और इसे दो अभिधारणाओं द्वारा दिया जा सकता है:

अभिधारणा 1

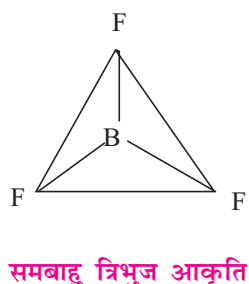
किसी अणु के केंद्रीय परमाणु में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म (आबंधन युग्म और अनाबंधन युग्म दोनों) अपने आप को इस प्रकार व्यवस्थित करते हैं कि उनके बीच न्यूनतम प्रतिकर्षण हो। दूसरे शब्दों में, किसी अणु के रासायनिक आबंधों की ऊर्जा तभी सबसे स्थाई होगी जब आबंध एक दूसरे से अधिकतम दूरी पर हों। आइए कुछ उदाहरण देखें-

BeCl₂ : यह एक सरल त्रिपरमाणुक अणु है। इस अणु के केंद्रीय परमाणु बेरिलियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2$ है। इसके संयोजकता कोश में दो इलेक्ट्रॉन हैं। सहसंयोजी आबंध बनने के प्रक्रम में दो इलेक्ट्रॉन दो क्लोरीन परमाणुओं द्वारा इसके संयोजकता कोश में दिए जाते हैं। (प्रत्येक क्लोरीन परमाणु एक इलेक्ट्रॉन देता है)। अतः अब कुल 4 संयोजक इलेक्ट्रॉन या संयोजक इलेक्ट्रॉन के दो युग्म हैं। उपर्युक्त धारणा के अनुसार ये इलेक्ट्रॉन युग्म अधिकतम दूरी पर रहना चाहेंगे। इसके लिए वे 180° कोण पर व्यवस्थित होते हैं जिसके कारण अणु रेखीय आकृति का होता है।



इस प्रकार के अन्य अणुओं की आकृति भी समान होगी।

BF₃ : बोरॉन ट्राइफ्लोराइड के केंद्रीय परमाणु, बोरॉन इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^1$ है। अतः इसके संयोजकता कोश में तीन इलेक्ट्रॉन हैं। तीन फ्लोरीन परमाणुओं के साथ सहसंयोजी आबंध बनाने के प्रक्रम में इसके संयोजकता कोश में तीन इलेक्ट्रॉन और आ जाते हैं (प्रत्येक फ्लोरीन का एक इलेक्ट्रॉन)। अतः इसके संयोजकता कोश में 6 इलेक्ट्रॉन या 3 इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं। VSEPR धारणा के अनुसार ये अधिकतम दूरी पर होंगे, अतः इनके बीच 120° का कोण बन जाता है और इनके अणु की आकृति समबाहु त्रिभुज की होती है।



परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

अतः संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनों की संख्या के आधार पर विभिन्न अणुओं की भिन्न आवृतियाँ होंगी। केंद्रीय परमाणु में चारों ओर उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्मों की विभिन्न संख्याओं के लिए विभिन्न ज्यामितीय आकृतियाँ होंगी जोकि सारणी 4.4 में दी गई हैं।

सारणी 4.4: केंद्रीय परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों की ज्यामितीय व्यवस्था

अणु का प्रकार	इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या	ज्यामितीय संरचना	उदाहरण
AX ₂	2	रेखीय	HgCl ₂ , BeH ₂
AX ₃	3	समबाहु त्रिभुज	BF ₃ , BCl ₃
AX ₄ SiCl ₄	4	चतुष्फलकीय	CCl ₄ , CH ₄
AX ₅	5	त्रिकोणीय द्विपिरेमिडी	PCl ₅ , PF ₅
AX ₆	6	अष्टफलकीय	SF ₆ , PF ₆ ⁻

अभिधारणा 2

दो आबंध युग्मों के बीच प्रतिकर्षण सबसे कम होगा, इससे अधिक एक आबंध युग्म और एक एकक युग्म के बीच होगा और सबसे अधिक दो एकक युग्मों के बीच होगा। विभिन्न सम्भावनाओं के लिए प्रतिकर्षण बल का क्रम इस प्रकार होगा:

$$\text{एकक युग्म-एकक युग्म} > \text{एकक युग्म-आबंध युग्म} > \text{आबंध युग्म-आबंध युग्म}$$

सारणी 4.1. में दिए गए अणुओं की आकृतियाँ उन अणुओं के संगत हैं जिनमें केवल आबंध युग्म हैं। जिन अणुओं में एकक युग्म और आबंध युग्म दोनों हैं उनकी आकृतियाँ ऊपर दी गई आकृतियों से विकृत हो जाती हैं।

आइए उदाहरण के लिए तीन अणु लें - मीथेन, अमोनिया और पानी। तीनों के लिए केंद्रीय परमाणु के चारों ओर 4 इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं। परन्तु इन चार युग्मों की प्रकृति इन तीनों अणुओं में भिन्न है। मीथेन अणु के केंद्रीय परमाणु कार्बन में 4 संयोजकता इलेक्ट्रॉन हैं और यह चार इलेक्ट्रॉन चार हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ सहभाजन करता है। अतः इसमें चार आबंध युग्म हैं और सारणी 4.1 के अनुसार इसकी आकृति चतुष्फलकीय होनी चाहिए। अमोनिया में भी चार इलेक्ट्रॉन युग्म हैं पर उनकी प्रकृति भिन्न है। इनमें से तीन आबंध युग्म हैं और एक एकक युग्म। इसी प्रकार



पानी में भी चार इलेक्ट्रॉन युग्म हैं— दो आबंध युग्म और दो एकक युग्म। आबंध-युग्म-आबंध युग्म और एकक युग्म-आबंध युग्म के बीच आपसी प्रतिकर्षण की मात्रा भिन्न होने के कारण अणुओं की आकृति आपेक्षित चतुष्फलकीय से कुछ विकृत होगी। इन तीन अणुओं के इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या उनकी प्रकृति और आकृति सारणी 4.5 में दी गई है।

सारणी 4.5: चार इलेक्ट्रॉन युग्मों वाले अणुओं की आण्विक ज्यामितियाँ जिनमें एकाकी युग्मों और आबंध युग्मों के विभिन्न संयोजन हैं

अणु	आबंध युग्मों की संख्या	एकक युग्मों की संख्या	आण्विक ज्यामिति	आण्विक आकृति	आबंध कोण (डिग्री में)
CH ₄	4	0	चतुष्फलकीय		109.5
NH ₃	3	1	त्रिकोणीय द्विपिरेमिडी		107
H ₂ O	2	2	बेन्ट		104.5

अब तक हम दो परमाणुओं के बीच इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण (आयनिक आबंध) या सहभाजन (सहसंयोजक आबंध) द्वारा रासायनिक आबंध बनने के विषय में पढ़ चुके हैं। आबंध बनने का प्रक्रम और सरल अणुओं में आबंधन, बिन्दु संरचनाओं द्वारा आसानी से निरूपित किया जा सकता है। आगे VSEPR सिद्धांत अणुओं की आकृति को दिखाने का अच्छा प्रयास है। परन्तु क्या आपने ध्यान दिया? हम इलेक्ट्रॉन को बिन्दु से निरूपित कर रहे हैं यानि स्थानिक कण। यह पाठ 3 में पढ़े गए प्राथिक (कक्षक) इलेक्ट्रॉन निरूपण के विरुद्ध जाता है। आइए, परमाणु के तरंग-यांत्रिकी निरूपण के नए सिद्धांतों के आधार पर आबंध निर्माण के प्रक्रम की व्याख्या करें।



पाठगत प्रश्न 4.2

1. VSEPR सिद्धांत की मौलिक अभिधारणाएँ क्या हैं?
2. VSEPR सिद्धांत के अनुसार मीथेन (CH₄) की आकृति की प्रागुक्ति कीजिए।
3. यदि, दो परमाणुओं के बीच में विद्युतणात्मक का अंतर एक अणु में 1.7 है तो उसमें कितना प्रतिषत आयोनिक और सहसंयोजक आबंध होगा?
4. NF₃ का द्विध्रुवीय आघूर्ण NH₃ की तुलना में कम होता है, क्यों?
5. निम्नलिखित को उनके बढ़ते हुए आबंध कोरी के क्रम में सरकाएँ। N₂, F₂, O₂.

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

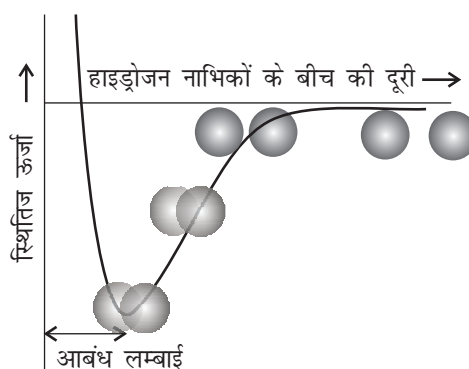
4.7 रासायनिक आबंधन के आधुनिक सिद्धांत

कोस्सल और लुईस द्वारा प्रतिपादित (1916) रासायनिक आबंधन का सिद्धांत, आबंधन का शास्त्रीय सिद्धांत जाना जाता है। ये तरंग यांत्रिकी या क्वांटम यांत्रिकी नियमों को आधार नहीं बनाते हैं। परमाण्विक संरचना के क्वांटम यांत्रिकी मॉडल के विकास के बाद परमाणुओं के बीच आबंधन को समझने के लिए दो और सिद्धांत प्रतिपादित किए गए। ये रासायनिक आबंधन के आधुनिक सिद्धांत कहलाते हैं। ये हैं संयोजकता आबंध सिद्धांत और आण्विक कक्षक सिद्धांत। आइए इन सिद्धांतों को संक्षेप में पढ़ें।

4.7.1 संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT)

सन् 1927, में हीटलर और लन्दन ने हाइड्रोजन परमाणुओं से हाइड्रोजन अणु के निर्माण की व्याख्या के लिए संयोजकता आबंध सिद्धांत का प्रतिपादन किया। लाइनस पॉलिंग ने इसका आगे विस्तार किया। रासायनिक आबंध बनने के प्रक्रम में जब दोनों परमाणु निकट आते हैं तो उनके परमाणु कक्षकों का अतिव्यापन होता है, ऐसा इस सिद्धांत से प्रतिपादित है। आबंध की प्रबलता कक्षकों के अतिव्यापन की मात्रा और प्रभावकारी होने पर निर्भर करती है, जितना अधिक अतिव्यापन होगा, आबंध उतना ही प्रबल होगा। आइए हाइड्रोजन अणु के आबंधन से इस सिद्धांत को समझें।

मान लीजिए दोनों हाइड्रोजन परमाणु एक दूसरे से अनन्त दूरी पर हैं। दोनों के इलेक्ट्रॉन अपने-अपने $1s$ कक्षक में हैं और अपने नाभिक के प्रभाव में हैं। जैसे-जैसे दोनों परमाणु निकट आते हैं उनके कक्षकों में अतिव्यापन होने लगता है और उनकी ऊर्जा कम होने लगती है (चित्र 4.1)। आबंध लम्बाई के बराबर दूरी पर अतिव्यापन अधिकतम और ऊर्जा न्यूनतम हो जाती है। अतिव्यापन को परमाणुओं के बीच इलेक्ट्रॉन के सहभाजन के समान मान सकते हैं। कक्षकों के उभयनिष्ठ क्षेत्र में उपस्थित इलेक्ट्रॉन, दोनों नाभिकों से प्रभावित होते हैं।



चित्र. 4.2: दो हाइड्रोजन परमाणुओं के अतिव्यापन से हाइड्रोजन अणु का बनना

सरल द्विपरमाणुक अणुओं जैसे HF , F_2 आदि में आबंधन को इस सरल विवेचना द्वारा समझाया जा सकता है। परन्तु दो परमाणुओं से अधिक वाले अणुओं की व्याख्या के लिए अन्य संकल्पनाएँ जैसे संकरण, उत्तेजित अवस्था आदि का प्रयोग करना होगा।

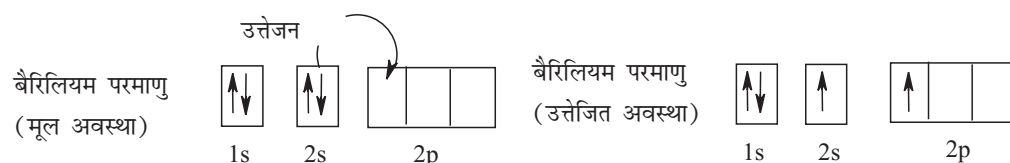


4.7.1.1 संकरण

कक्षकों के संकरण की संकल्पना और आवश्यकता को समझाने के लिए आइए एक त्रिपरमाणुक अणु-बैरिलियम क्लोराइड (BeCl_2) लें। बैरिलियम की परमाणु संख्या 4 और एक विशेष परमाणु में परमाणु कक्षकों के मिश्रण से बनने वाले नए कक्षकों के प्रक्रम को संकरण कहते हैं। जो नए कक्षक बनते हैं, वे सभी कक्षक तुल्य और एक समान ऊर्जा के होते हैं। संकरण के दो मुख्य लक्षण होते हैं—

- जितने परमाणु कक्षक संकरण में भाग लेते हैं, उतनी ही संख्या में संकरित कक्षक बनते हैं।
- सभी बनने वाले संकरित कक्षक आकृति और ऊर्जा में एक समान होते हैं।

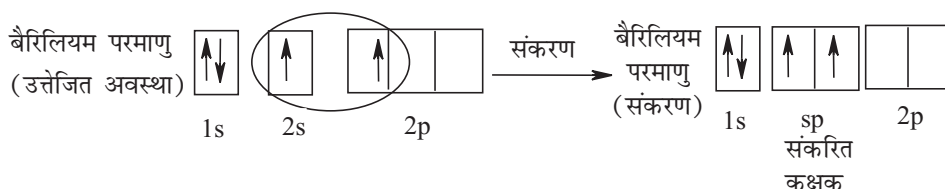
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2$ हैं। दो हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ आबंध बनाने के लिए बैरिलियम के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों ($2s^2$) को दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं के $1s$ कक्षकों के साथ अतिव्यापन नहीं कर सकता। (आप जानते हैं कि एक कक्षक में विपरीत चक्रण वाले दो इलेक्ट्रॉन ही रह सकते हैं)। पॉलिंग ने सुझाया कि आबंध बनने के प्रक्रम में बैरिलियम के $2s$ कक्षक का एक इलेक्ट्रॉन क्षणभर के लिए उत्तेजित होकर रिक्त $2p$ कक्षक में चला जाता है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



अब दोनों संयोजकता इलेक्ट्रॉन दो कक्षकों में हैं जिनमें केवल एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित है। अब ये दोनों कक्षक हाइड्रोजन परमाणुओं के दो $1s$ कक्षकों के साथ अतिव्यापन करके दो आबंध बनाएंगे। परन्तु अब समस्या यह है कि दोनों आबंध अलग-अलग प्रकृति के होंगे क्योंकि एक आबंध बैरिलियम के $2s$ कक्षक के हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक के साथ अतिव्यापन से बनता है और दूसरा आबंध बैरिलियम के $2p$ कक्षक के हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक के साथ अतिव्यापन से बनता है। परन्तु व्यावहारिक रूप में दोनों आबंध समान पाए जाते हैं।

इस समस्या का हल **कक्षकों के संकरण** नाम की संकल्पना से मिलता है। इसके अनुसार दो या दो से अधिक असमान कक्षक (जिनकी आकृति और ऊर्जा भिन्न हो) पर तुल्यात्मक ऊर्जा वाले, मिलकर या संकरित हो कर उतनी ही संख्या के समान (समान ऊर्जा और आकृति वाले) संकरित कक्षक बनाते हैं।

BeCl_2 में, एक-एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन वाले कक्षक ($2s$ और $2p$) संकरित होकर दो sp संकरित कक्षक देते हैं। यह **sp -संकरण** कहलाता है। ये संकरित कक्षक z -अक्ष पर होते हैं और विपरीत दिशाओं की ओर निर्दिष्ट करते हैं।



परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

ये संकरित कक्षक परमाणुओं के कक्षक के साथ अतिव्यापन करके चित्र 4.2 BeCl_2 का रेखीय अणु बनाएंगे।

उपर्युक्त संकरण संकल्पना के आधार पर, विभिन्न उपर्युक्त कक्षकों के संकरण द्वारा अन्य अणुओं के आबंधन और आकृति की व्याख्या की जा सकती है। आइए s और p कक्षकों के संकरण के कुछ और उदाहरण देखें।

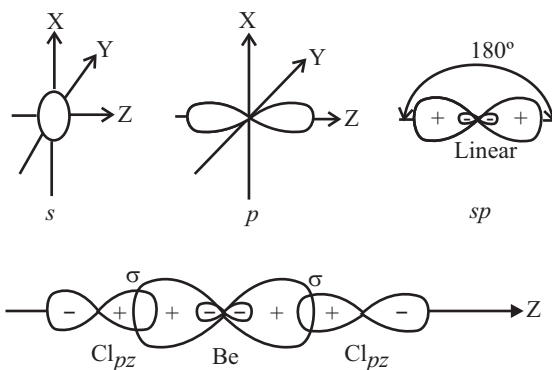
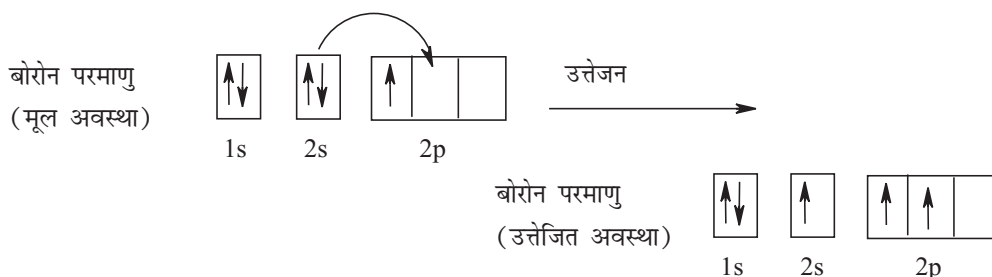


Fig. 4.2 : BeCl_2 का बनना : sp संकरण

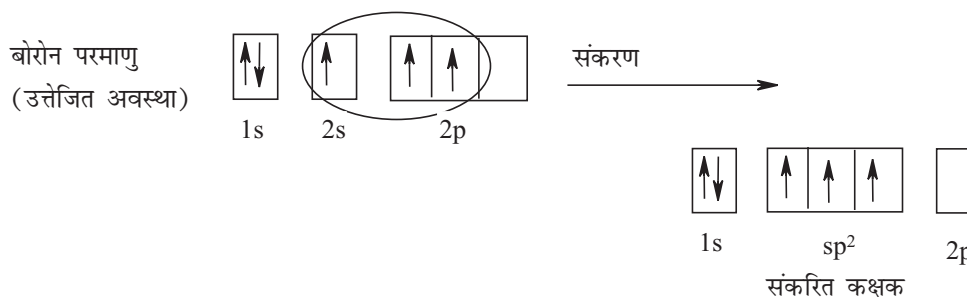
बोरॉन ट्राइक्लोराइड (sp^2 संकरण)

संकरण): बोरॉन में पाँच इलेक्ट्रॉन

होते हैं और इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^1$ होता है। बोरॉन परमाणु के संयोजकता कोश में तीन इलेक्ट्रॉन होते हैं। तीन क्लोरीन परमाणुओं के साथ आबंध बनाने के लिए बोरॉन परमाणु के $2s$ कक्षक का एक इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर $2p$ कक्षक में चला जाता है।



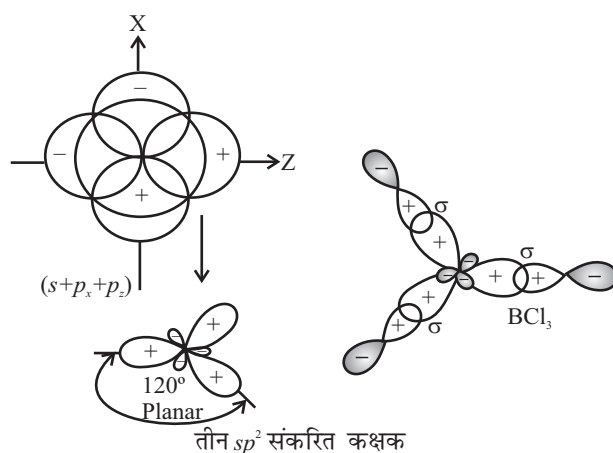
एक $2s$ कक्षक और दो $2p$ कक्षक संकरित होकर तीन sp^2 संकरित कक्षक बनाते हैं। यह sp^2 -संकरण कहलाता है।



तीनों संकरित कक्षक समतलीय और समबाहु त्रिभुज के कोनों की ओर निर्दिष्ट होते हैं। ये संकरित कक्षक फिर क्लोरीन परमाणुओं के p कक्षकों के साथ चित्र 5.3 के अनुसार आबंध बनाते हैं।



टिप्पणियाँ

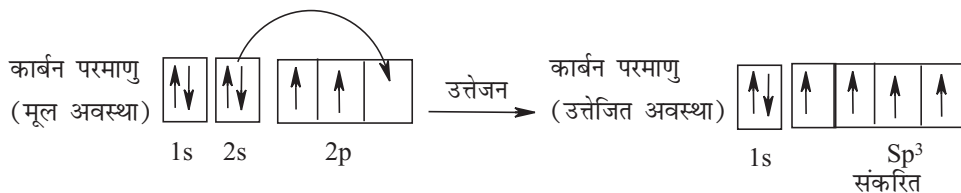


चित्र. 4.3: BCl_3 का बनना : sp^2 संकरण

मीथेन में आबंधन (sp^3 संकरण) – मीथेन के केंद्रीय परमाणु कार्बन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2, 2s^2, 2p^2$ होता है। चार हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ आबंध बनाने के लिए कार्बन परमाणु के $2s$ कक्षक के एक इलेक्ट्रॉन को $2p$ कक्षक में उत्तेजित हो जाना चाहिए।



अब कार्बन परमाणु के तीन $2p$ कक्षक और एक $2s$ कक्षक संकरण द्वारा चार sp^3 संकरित कक्षक देते हैं। यह **sp^3 -संकरण** कहलाता है।

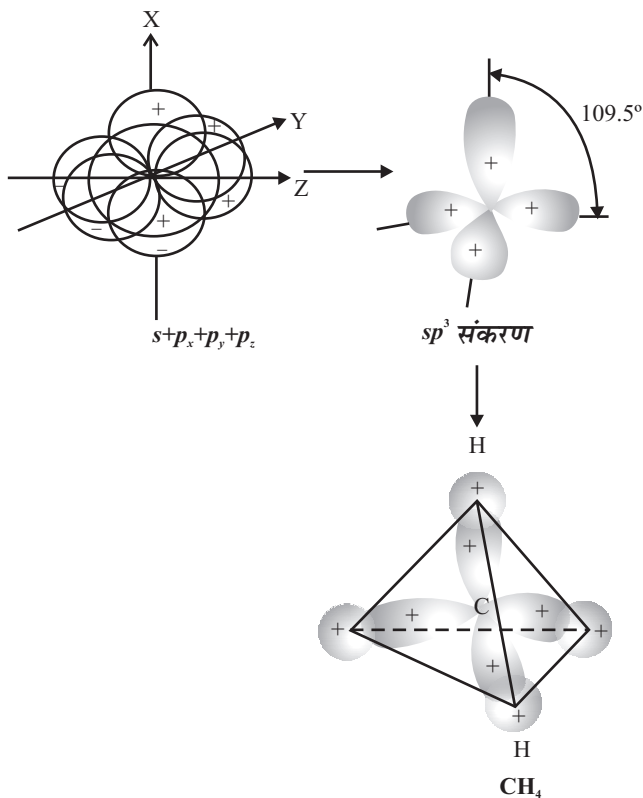


ये चार sp^3 संकरित कक्षक चतुष्फलक के चार कोनों को निर्दिष्ट करते हैं। ये संकरित कक्षक चार हाइड्रोजन परमाणुओं के $1s$ कक्षक के साथ चित्र 4.4 के अनुसार आबंध बनाते हैं और मीथेन अणु देते हैं।

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन

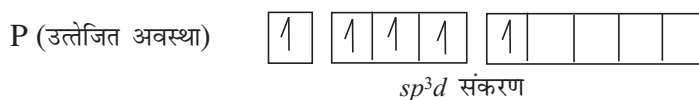


टिप्पणियाँ



चित्रण 4.4: CH_4 का बनना य sp^3 संकरण

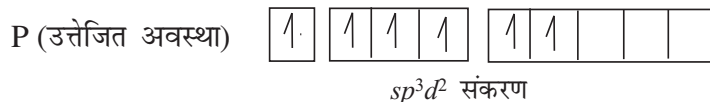
फास्फोरस पेंटाक्लोराइड (sp^3d संकरण):



पाँच sp^3 संकरित कक्षक त्रिकोणीय द्विपिरेमिडी (चित्र 5.5a) के कोनों की ओर निर्दिष्ट होते हैं। ये पाँच क्लोरीन परमाणुओं के एक इलेक्ट्रॉन वाले p कक्षकों के साथ अतिव्यापन द्वारा पाँच आबंध बनाते हैं। अतः PCl_5 अणु की त्रिकोणीय द्विपिरेमिडी ज्यामिति होती है। तीन P-Cl आबंध (निरक्षीय) 120° के कोण पर एक ही तल में होते हैं। बाकी दोनों P-Cl आबंध (अक्षीय) निरक्षीय तल के साथ 90° का कोण बनाते हैं और एक तल के ऊपर और दूसरा तल के नीचे होता है।

SF_6 (sp^3d^2 संकरण):

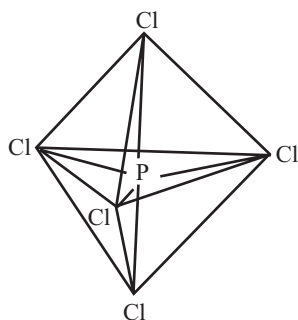




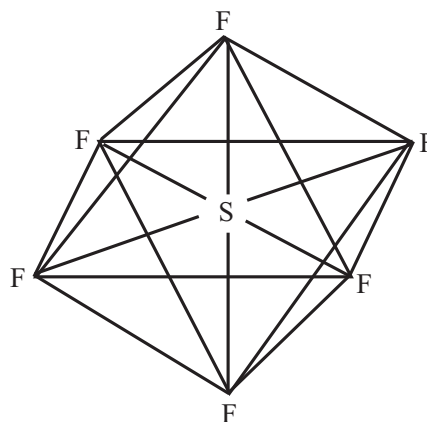
छ: sp^3d^2 संकरित कक्षक बनते हैं जो नियमित अष्टफलकीय के कोनों की ओर निर्दिष्ट होते हैं। ये कक्षक छ: F परमाणुओं के एक इलेक्ट्रॉन वाले p कक्षक के साथ अतिव्यापन द्वारा छ: आबंध बनाते हैं और चित्र 4.5b के अनुसार नियमित अष्टफलकीय ज्यामिति देते हैं।



टिप्पणियाँ



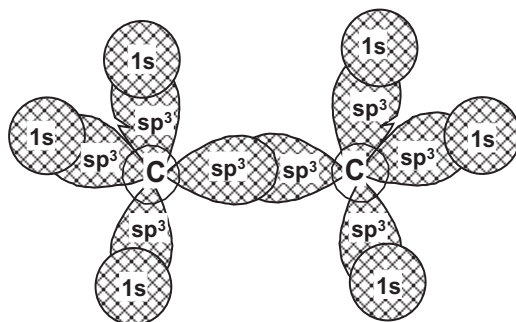
चित्र. 4.5 (a) : PCl_5 अणु की त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी ज्यामिति



चित्र. 4.5 (b) : SF_6 अणु की अष्टफलकीय ज्यामिति

4.7.1.2 संकरण और बहु-आबंध

अब तक हम ऐसे अणुओं की चर्चा कर रहे हैं जिसमें केवल एक केंद्रीय परमाणु के कक्षक संकरित हैं। आइए देखें ऐसे परमाणुओं के युग्म के बीच आबंधन, संकरण संकल्पना से किस प्रकार समझाया जा सकता है। ईथेन (C_2H_6) में दो कार्बन परमाणु एक दूसरे से आबंधित होते हैं और प्रत्येक कार्बन परमाणु तीन हाइड्रोजन परमाणुओं से आबंधित होता है। आपको याद होगा मीथेन में कार्बन परमाणु के संयोजकता कक्षक sp^3 संकरित होते हैं। ईथेन में भी प्रत्येक कार्बन परमाणु में sp^3 संकरण द्वारा चार sp^3 संकरित कक्षक होते हैं। दोनों कार्बन छ: sp^3 संकरित कक्षक हाइड्रोजन परमाणुओं के $1s$ कक्षक से अतिव्यापन कर चित्र 4.6 के अनुसार ईथेन C_2H_6 परमाणु बनते हैं। C-C आबंध अन्तरानाभिकीय अक्ष पर होता है। ऐसा आबंध **सिग्मा (σ) आबंध** कहलाता है।



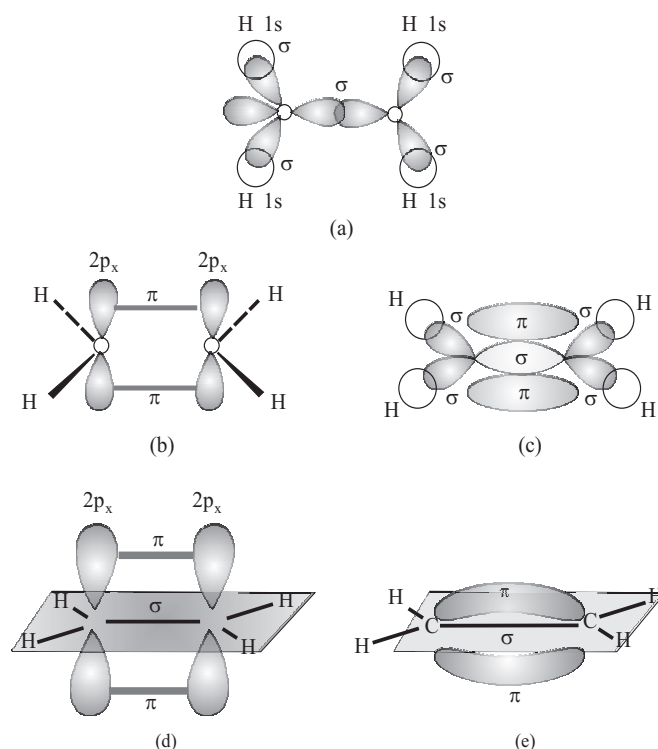
चित्र. 4.6: ईथेन अणु का बनना

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

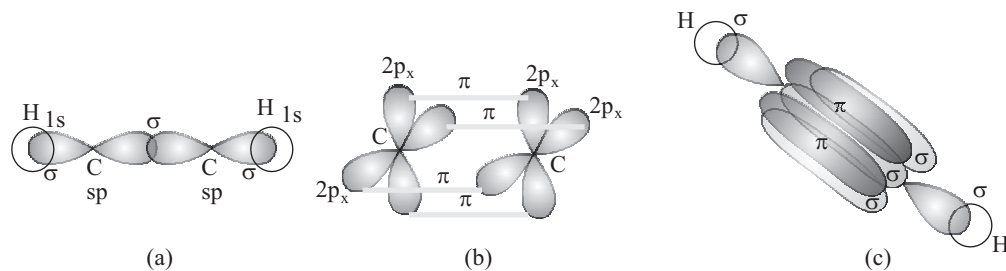
ईथीन में आबंधन : ईथीन में कार्बन परमाणुओं के संयोजकता कक्षक sp^2 संकरित होते हैं। यहाँ प्रत्येक कार्बन परमाणु के तीन में से दो p कक्षक उसके $2s$ कक्षक के साथ संकरण कर sp^2 संकरित कक्षक देते हैं। बचा हुआ तीसरा p कक्षक (प्रत्येक कार्बन पर एक) संकरण में भाग नहीं लेता। दोनों कार्बन आबंध बनाता है (चित्र 4.7a)। शेष चार sp^2 संकरित कक्षक चार हाइड्रोजन परमाणुओं के $1s$ कक्षकों से अतिव्यापन करके अणु का मौलिक ढाँचा बनाते हैं। अब दोनों कार्बन परमाणुओं पर एक असंकरित p कक्षक बच जाता है (चित्र 4.7b)। यह आण्विक तल के लम्बवत होता है। ये असंकरित p कक्षक पार्श्व अतिव्यापन से आण्विक तल के ऊपर और इलेक्ट्रॉन घन देते हैं (चित्र 4-7b, c)। यह **पाई (π) आबंध** कहलाता है। ईथीन में दोनों कार्बन परमाणुओं के बीच दो आबंध बनते हैं (एक सिग्मा और एक पाई आबंध)



ईथीन अणु का बनना

चित्रण 4.7 : ईथीन अणु का बनना : a) अणु के मौलिक ढाँचे का निर्माण असंकरित b) असंकरित p -कक्षकों का पार्श्व अतिव्यापन c) π - आबंध (d) और (e) ईथीन अणु का पूर्ण आरेख

इथाइन में आबंधन (एसिटाइलीन) : एसिटाइलीन में आबंधन की कार्बन परमाणुओं में sp संकरण द्वारा व्याख्या की जा सकती है। प्रत्येक कार्बन परमाणु का एक $2s$ और एक $2p$ कक्षक, संकरण के बाद sp संकरित कक्षक देते हैं। अब दोनों कार्बन-परमाणुओं पर दो असंकरित आपस में लम्बवत, p कक्षक शेष बचते हैं। दो sp संकरित कक्षक अतिव्यापन के बाद कार्बन-कार्बन आबंध बनाते हैं। शेष दो sp संकरित कक्षक दो हाइड्रोजन परमाणुओं के $1s$ कक्षकों के साथ अतिव्यापन करते हैं और C-H आबंध बनाते हैं (चित्र 4.8)। दोनों कार्बन परमाणुओं के दो असंकरित p कक्षक पार्श्व अतिव्यापन द्वारा दो π -आबंध बनाते हैं।



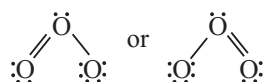
चित्र. 4.8: अणु : a) ऐसिटाइलीन अणु का बनना b) दो युग्मों के असंकरित p-कक्षकों का पार्श्व अतिव्यापन c) आपस में लम्बवत् दो π - आबंध



टिप्पणियाँ

4.7.1.3 अनुनाद

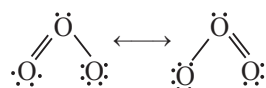
कभी-कभी एक यौगिक के एक से अधिक लूइस संरचना लिखना संभव होता है, जो कि इलेक्ट्रॉनिक आवश्यकता के अनुरूप होता है। उदाहरण के लिए ओजोन अणु O_3 के दो लूइस संरचना लिख सकते हैं-



ये दोनों संरचनाएं अष्टक नियम का पालन करती हैं और केंद्रीय ऑक्सीजन के एक तरफ द्विआबंध तथा दूसरी ओर एकल आबंध होते हैं। इस संरचना के अनुसार एक ऑक्सीजन-ऑक्सीजन आबंध ($O=O$) दूसरे ($O-O$) की अपेक्षा छोटा होगा, लेकिन ऐसा नहीं होता है। प्रयोगात्मक रूप में दोनों ऑक्सीजन-ऑक्सीजन आबंधों की लंबाई (128 pm) एक समान होती है, जोकि आबंध ($O=O$) द्विआबंध (121 pm) और ($O-O$) एकल आबंध (148 pm) के बीच की होती है।

प्रयोगात्मक परिक्षणों के अनुनाद के सिद्धांत द्वारा समझाया जा सकता है। एकांतर लूइस संरचनाओं कैनानिकल (विहित) संरचनाएं कहलाती हैं। इन्हें द्वि सिरो (\leftrightarrow) वाले तीरों से अलग किया जाता है।

सभी कैनानिकल संरचनाओं में नाभिक की स्थिति आवंधित एवं अवांछित इलेक्ट्रॉनों की संख्या और ऊर्जा एक समान होती है। वास्तविक संरचना सभी भाग लेने वाली कैनानिकल या अनुनादित संरचनाओं का अनुनाद संकरित होता है। O_3 अणु की संरचना को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है-

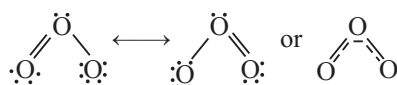


अनुनाद का यह मतलब नहीं होता है कि कैनानिकल संरचना एक रूप से दूसरे सतत परिवर्तित होती रहे। संरचना स्थायी होती है और आबंध लंबाई और ऊर्जाएं एकल और द्विआबंधों के बीच के मध्य होती हैं। अनुनाद का सिद्धांत आवश्यक है, क्योंकि हम जिस तरीके से संरचनाएं लिखते हैं, वे सीमित होते हैं। कभी-कभी अनुनाद संकरित के आवंधों को टूटी हुई रेखा या डेश के द्वारा दर्शाया जाता है। O_3 के अनुनाद संकरित संरचना द्वारा नीचे दर्शाया गया है-

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

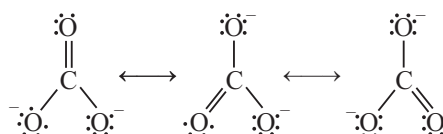


द्वि व त्रि आवधों वाले अणुओं और आपनो पाई (π) आवंध होते हैं। आवंध बनाने में शामिल इलेक्ट्रॉन दो परमाणुओं के बीच में स्थानीकृत नहीं होता है, लेकिन समस्त संरचना (या संरचना के भाग पर) फैला होता है, जिसमें केवल सीग्मा (σ) आवंध होते हैं। π -इलेक्ट्रॉन के फैलाव को इलेक्ट्रॉन का अस्थानीकरण कहते हैं। टूटी हुई रेखाएं या डेश π -इलेक्ट्रॉन के अस्थानीकरण को दर्शाती हैं। अस्थानीकरण संरचना स्थायी हो जाती है। इसलिए अनुनाद संरचनाएं योगदाती कैनानिकल संरचनाओं की अपेक्षा अधिक स्थायी होती है

अनुनाद संरचनाओं के कुछ उदाहरण-

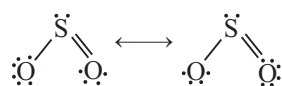
(1) कार्बोनेट आयन (CO_3^{2-})

कार्बोनेट के तीन संभव कैनानिकल संरचनाएं हैं-



(2) सल्फर डाई ऑक्साइड (SO_2)

सल्फर डाई ऑक्साइड के दो कैनानिकल संरचनाएं हैं-



(3) डाई नाइट्रोजन ऑक्साइड (N_2O)

डाई नाइट्रोजन ऑक्साइड के तीन कैनानिकल संरचनाएं हैं-



पाठगत प्रश्न 4.3

1. 'संकरण' पद से आप क्या समझते हैं?
2. संकरण के आधार पर आप अमोनिया अणु की आकृति किस प्रकार समझाएंगे?
3. CO_3^{2-} और SO_2 की कैनानिकल संरचनाएं खींचिए।

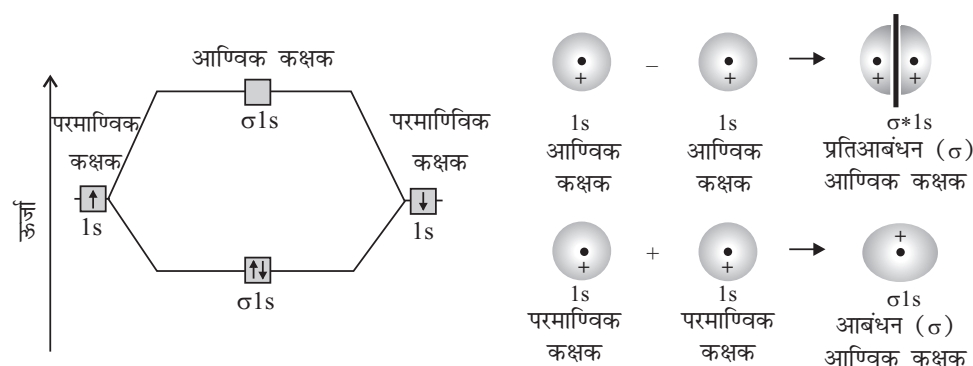


4.7.2 आण्विक कक्षक सिद्धांत (MOT)

अभी आपने संयोजकता आबंध सिद्धांत के विषय में पढ़ा। यह घटक परमाणुओं के परमाण्विक कक्षकों के अतिव्यापन से आबंध के लिए जिम्मेदार अतिव्यापन क्षेत्र दोनों परमाणुओं के मध्य स्थित होता है यानि वह स्थानगत होता है। सन् 1932 में एफ.हुंड और आर.एस.मुलिकेन द्वारा विकसित आण्विक कक्षक सिद्धांत, परमाणु के तरंग यांत्रिकी मॉडल पर आधारित है। VBT के स्थानगत आबंधन की अपेक्षा आण्विक कक्षक सिद्धांत के अनुसार आबंधन अस्थानगत प्रकृति का होता है। यानि पूरे अणु पर फैला होता है। MOT के अनुसार आबंध निर्माण प्रक्रम में:

- **घटक परमाणुओं के परमाण्विक कक्षक संयुक्त होकर नए प्रकार के कक्षक बनाते हैं जिन्हें आण्विक कक्षक** कहते हैं। यह पूरे अणु पर विद्यमान होते हैं यानि वे अस्थानगत होते हैं। दूसरे शब्दों में ये नए कक्षक किसी एक परमाणु के नहीं होते बल्कि ये आबंधित परमाणुओं के पूरे क्षेत्र पर प्रसारित होते हैं।
- ये आण्विक कक्षक परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोग (LCAO) से बनते हैं। इस विधि के अनुसार **तुल्य ऊर्जाओं और उपयुक्त सममिति वाले परमाणु कक्षक संयोग कर संख्या में उतने ही आण्विक कक्षक देते हैं।**
- आण्विक कक्षकों की पूर्ति भी परमाणु कक्षकों की भांति ऑफबाऊ नियम के अनुसार होती है अर्थात इलेक्ट्रॉन बढ़ती ऊर्जा के क्रम में कक्षकों में जाते हैं।

आण्विक कक्षक विधि से रासायनिक आबंधन को समझाने के लिए आइए हाइड्रोजन अणु का उदाहरण लें। दो हाइड्रोजन परमाणुओं में एक-एक इलेक्ट्रॉन उनके $1s$ कक्षक में होता है। आबंध विरचन (formation) के प्रक्रम में दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं के परमाण्विक कक्षक दो प्रकार से संयुक्त हो सकते हैं। पहले में, MO तरंगफलन दोनों परमाण्विक तरंग फलनों के योग से प्राप्त किया जा सकता है जबकि दूसरे में MO परमाण्विक कक्षकों के अन्तर से ज्ञात किया जा सकता है। दो हाइड्रोजन परमाणुओं के $1s$ कक्षकों का संयोग चित्र 4.9 में दिखाया गया है।



चित्रण 4.9: आबंधन (σ) और प्रतिआबंधन (σ^*) कक्षकों का बनना

परमाण्विक कक्षकों के योग से मिले आण्विक कक्षक की ऊर्जा परमाण्विक कक्षकों से कम होती है और उसे **आबंधन कक्षक** कहते हैं। दूसरी तरफ परमाण्विक कक्षकों के अन्तर से मिले आण्विक कक्षक की ऊर्जा अधिक होती है और उसे **प्रतिआबंधन कक्षक** कहते हैं। ध्यान दें कि नए बने आण्विक कक्षक आबंधन अक्ष (दोनों नाभिकों को जोड़ने वाली रेखा) के चारों ओर

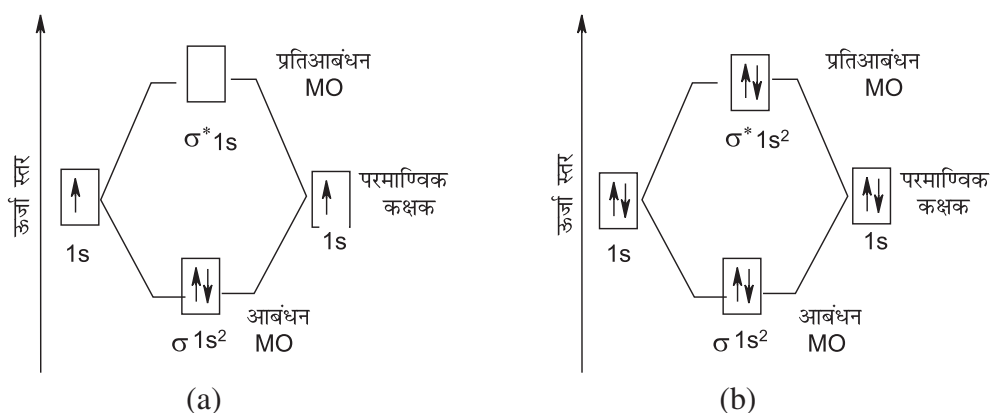
परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

सममिति होते हैं। ऐसे कक्षकों को सिग्मा (σ) आण्विक कक्षक कहते हैं। ऊपर मिले आबंधन कक्षक को $1s$ से और प्रतिआबंधन कक्षक को σ^*1s से दर्शाते हैं। यहाँ σ आण्विक कक्षक का प्रकार, $1s$ सम्मिलित परमाण्विक कक्षक और * MO का प्रतिआबंधन स्वभाव प्रदर्शित करते हैं। हाइड्रोजन अणु में कुल दो इलेक्ट्रॉन होते हैं, ऑफबाऊ नियम के अनुसार ये σ_{1s} कक्षक में भरते हैं। चूंकि σ_{1s} कक्षक आबंधन कक्षक है इसके भरने से स्थायित्व होता है या आबंधन विरचन होता है।

परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास की भांति अणुओं का MO इलेक्ट्रॉनिक विन्यास भी लिखा जा सकता है। हाइड्रोजन अणु का MO विन्यास इस प्रकार लिखा जा सकता है $(\sigma 1s)^2$ । आण्विक कक्षकों के लिए ऊर्जा स्तर आरेख चित्र 4.10a, b में दर्शाए गए हैं।



चित्र 4.10: a) H_2 और b) He_2 का आण्विक कक्षक ऊर्जा स्तर आरेख

आबंध कोटि: हम एक नए प्राचल आबंध कोटि को इस प्रकार परिभाषित कर सकते हैं:

$$\text{आबंध कोटि} = (\text{b.o.}) = \frac{1}{2}(n_b - n_a)$$

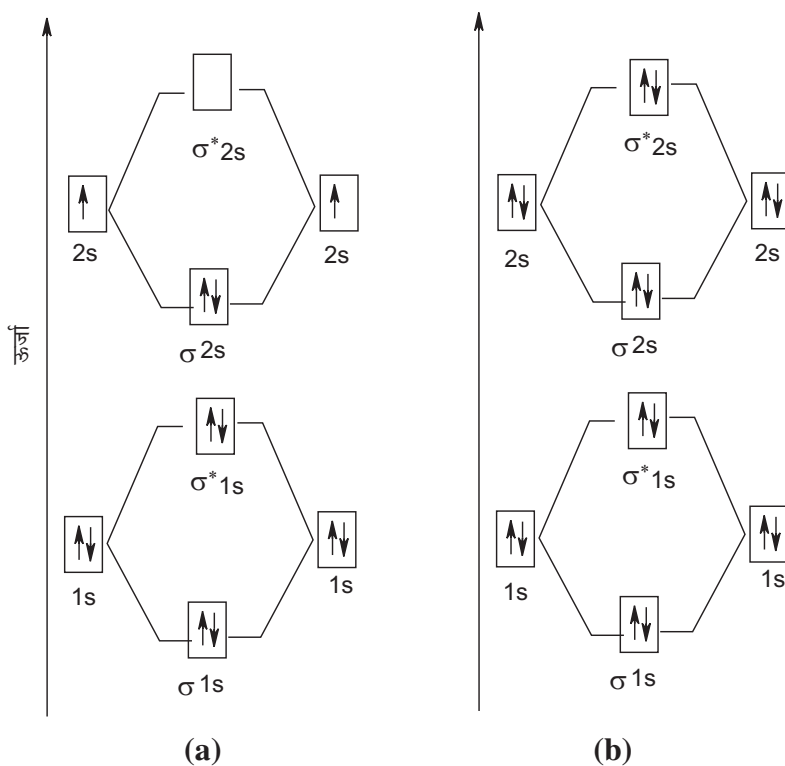
यहाँ n_b और n_a क्रमशः आबंधन और प्रतिआबंधन आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या को निरूपित करते हैं। हाइड्रोजन अणु के लिए आबंध कोटि $\frac{1}{2}(2-0) = 1$ होगी। अर्थात् दो हाइड्रोजन परमाणुओं के बीच एकल आबंध होगा।

हीलियम (He_2) अणु:

हीलियम में भी दो $1s$ परमाण्विक कक्षक रैखिक संयोग के बाद $\sigma 1s$ और $\sigma^* 1s$ कक्षक बनाते हैं। चार इलेक्ट्रॉन MO इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के अनुसार वितरित होते हैं: $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$ । चित्र 5.10b में हीलियम का आण्विक कक्षक ऊर्जा स्तर आरेख दिया गया है। इसके अनुसार आबंध कोटि $\frac{1}{2}(2-2) = 0$ होगी अर्थात् दो हीलियम परमाणुओं के बीच कोई आबंध नहीं होता। दूसरे शब्दों में He_2 अणु का अस्तित्व नहीं होता।

Li_2 और Be_2 अणु:

Li_2 और Be_2 में आबंधन $1s$ और $2s$ कक्षकों के संयोग से उपयुक्त MO प्राप्त करके वर्णित किया जा सकता है। चित्र 4.11 में Li_2 और Be_2 के आण्विक कक्षक आरेख दिए गए हैं।



चित्र. 4.11: a) Li_2 और b) Be_2 अणुओं का आण्विक कक्षक ऊर्जा स्तर आरेख

4.7.2.1 दूसरे आवर्तक के द्विपरमाणुक अणुओं में आण्विक कक्षक आबंधन

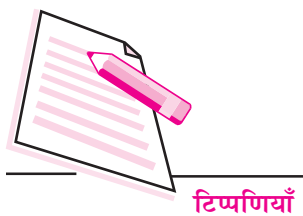
अब तक हम उन तत्वों में आबंधन की चर्चा कर रहे थे, जिनमें s कक्षक रैखिक संयोग से आण्विक कक्षक देते हैं। दूसरे आवर्तक के तत्वों के परमाणुओं में (Be के बाद) दोनों s और p कक्षक आण्विक कक्षकों के बनने में सम्मिलित होते हैं। ऐसे में, प्रक्रम में सम्मिलित परमाण्विक कक्षकों के प्रकार और सममिति के आधार पर विभिन्न प्रकार के आण्विक कक्षक प्राप्त होते हैं। आइए ऐसे आण्विक कक्षकों की प्रकृति को समझें।

यहाँ भी दो परमाणुओं के $1s$ और $2s$ कक्षक संयुक्त होकर संगत आबंधन 3 प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक देंगे (चित्र 4.11b)। आइए p कक्षकों के संयोग से बनने वाले 10 कक्षकों के बारे में समझें।

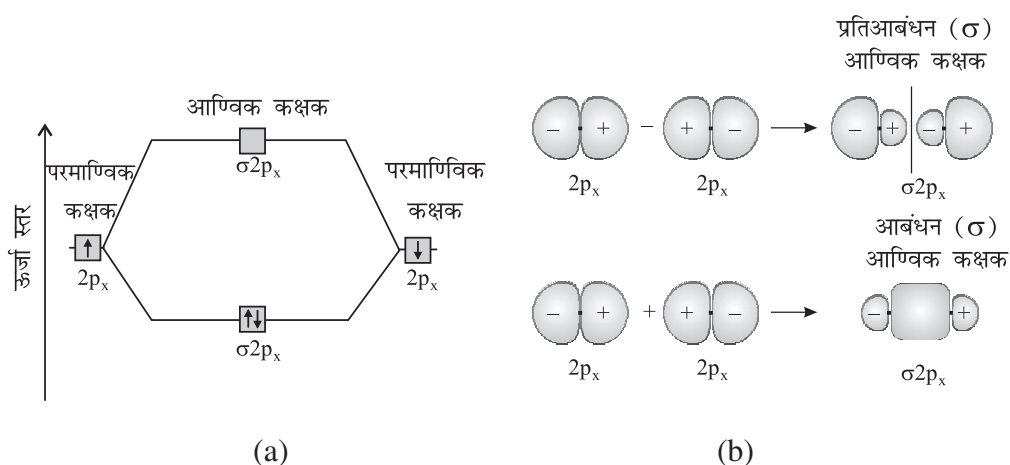
जैसा कि पहले कहा गया है, LCAO में **तुल्य ऊर्जा** और **उपयुक्त सममिति** वाले परमाण्विक कक्षक संयुक्त होकर आण्विक कक्षक देते हैं। उपयुक्त सममिति का अर्थ है संयुक्त होने वाले कक्षकों की आण्विक अक्ष पर सममिति समान हो। सामान्यतः माना जाता है कि आबंधन विरचन z दिशा में होता है। आप पहले पढ़ चुके हैं कि तीन p कक्षक आपस में लम्बवत तीन दिशाओं, x , y और z की ओर निर्दिष्ट होते हैं। इसलिए दो परमाणुओं के p_z कक्षक आबंधन अक्ष पर संयुक्त होकर दो आण्विक कक्षक (चित्र 4.12) बनाएंगे। चूँकि ये आण्विक कक्षक, आण्विक अक्ष के चारों ओर सममिति होते हैं, ये सिग्मा (σ) कक्षक कहलाते हैं, इन्हें σ_{2pz} और σ_{2pz}^* से दर्शाते हैं।

मॉड्यूल - 2

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन

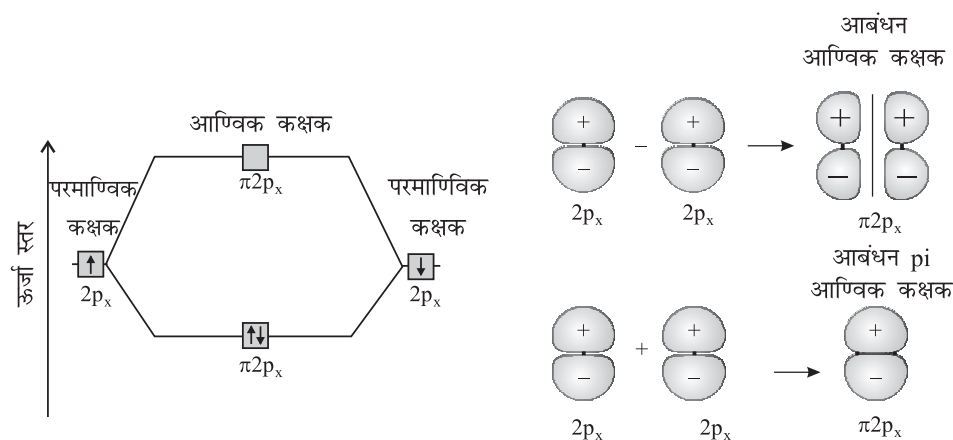


रासायनिक आबंधन



चित्र. 4.12: $2p_z$ कक्षकों का अतिव्यापन होकर आण्विक अणु बनना

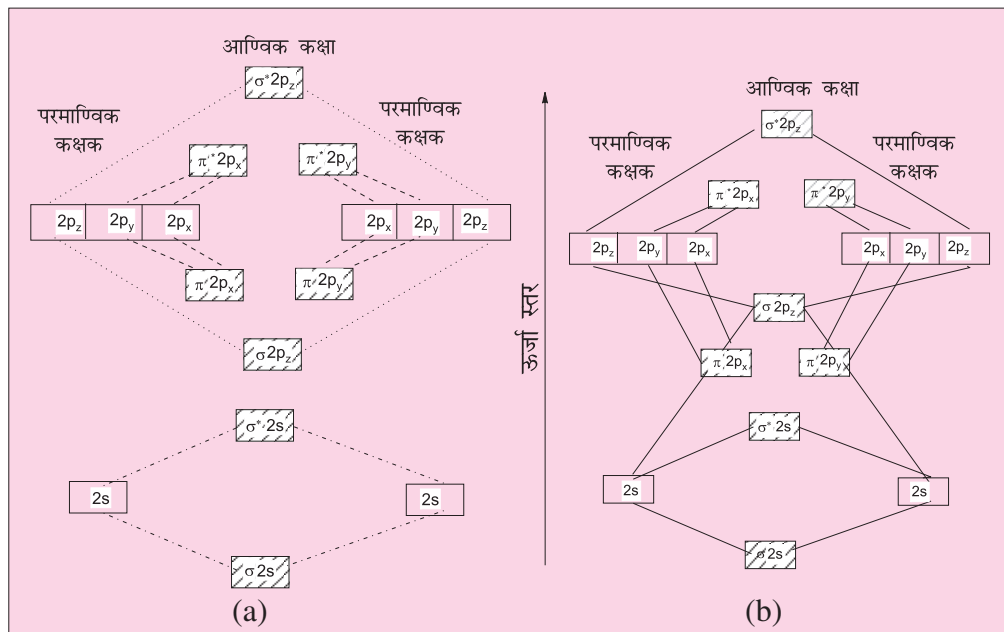
p_z -कक्षक का p_x या p_y कक्षक से संयोग कोई आबंधन नहीं देगा। दूसरी तरफ p_x कक्षक p_x से संयुक्त होकर और p_y कक्षक p_y से संयुक्त होकर चित्र 4.13 के अनुसार MO बनाएंगे।



चित्र. 4.13: $2p_x$ परमाणुक कक्षकों से आण्विक कक्षकों का बनना

ध्यान दीजिए कि ऐसे कक्षक पार्श्व रूप में संयुक्त होने के कारण आबंध अक्ष के परितः सममित आण्विक कक्षक नहीं बनाते हैं। ये कक्षक π आण्विक कक्षक कहलाते हैं। इनमें अन्तरानाभिक अक्ष के ऊपर और नीचे अधिक इलेक्ट्रॉन घनत्व होता है। प्रतिआबंधन π -कक्षक, $\pi^* 2p_x$ (या $\pi^* 2p_y$) में नाभिकों के मध्य एक ग्रंथि (क्षेत्र जहाँ इलेक्ट्रॉन घनत्व शून्य होता है) रहती है।

दो परमाणुओं के विभिन्न परमाण्विक कक्षकों के संयोग से प्राप्त आण्विक कक्षकों के ऊर्जा स्तर आरेख निम्न (चित्र 4.14a) प्रकार से निरूपित किए जा सकते हैं। $1s$ कक्षकों के संयोग से प्राप्त आण्विक कक्षक नहीं दिखाए गए हैं (ये आन्तरिक क्रोड में और पूर्णतः भरे हुए होते हैं)। इन आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉन ऑफबाऊ नियम और हुंड नियम के अनुसार भरे जाते हैं।

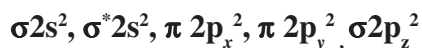


चित्र. 4.14: a) O_2 और F_2 के लिए और b) Li , Be , B , C और N द्विपरमाणुक हल्के तत्वों के लिए आण्विक कक्षक ऊर्जा स्तर आरेख

परन्तु यह ऊर्जा स्तर आरेख द्विपरमाणुक अणुओं O_2 और F_2 के लिए ही उचित है। अन्य द्विपरमाणुक अणुओं जैसे हल्के तत्व B , C और N के लिए ये आरेख परिमित हैं। ऐसा इसलिए, क्योंकि हल्के तत्वों में $2s$ और $2p$ कक्षक की ऊर्जा में बहुत कम अन्तर होता है और दोनों परमाणुओं के s और p कक्षक आपस में घुलमिल जाते हैं। सामान्य शुद्ध $2s-2s$ या $2p-2p$ संयोग की जगह हमें $s-p$ संयोग प्राप्त होता है जैसे एक परमाणु का $2s$ कक्षक दूसरे परमाणु के $2p_z$ कक्षक से प्रभावकारी अतिव्यापन कर सकता है। और विलोमतः परिमित ऊर्जा स्तर आरेख चित्र 4.14b में दिया गया है।

4.7.2.2 आण्विक कक्षक इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और अणुओं के गुणधर्म

ऊपर दिए गए MO ऊर्जा स्तर आरेखों से अणु के MO का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त किया जा सकता है। इससे हमें अणुओं के कुछ गुण-धर्मों के विषय में जानकारी मिल सकती है। आइए नाइट्रोजन परमाणु में पाँच संयोजकता इलेक्ट्रॉन होते हैं, चूँकि दो परमाणु हैं। अतः हमें कुल दस संयोजकता इलेक्ट्रॉन को MO's में भरना है। चित्र 4.14 की सहायता से हम MOs का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास इस प्रकार लिख सकते हैं:



आबंध कोटि : $\frac{1}{2} [n_b - n_a] = \frac{1}{2} [8 - 2] = \frac{1}{2} [6] = 3$; इसके अनुसार नाइट्रोजन अणु में दो नाइट्रोजन परमाणुओं के बीच त्रि-आबंध होता है।

चुंबकीय स्वभाव: अणु का चुंबकीय स्वभाव MO इलेक्ट्रॉनिक विन्यास पर निर्भर करता है। यदि MO में इलेक्ट्रॉन युग्म है तो पदार्थ प्रतिचुंबकीय होता है। यदि एक या एक से अधिक MO's एक इलेक्ट्रॉन से पूरित हो तो पदार्थ अनुचुंबकीय होता है। O_2 का MO इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है (12 संयोजकता इलेक्ट्रॉन हैं)।

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

$$\sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_z^2, \pi 2p_x^2, \pi 2p_y^2, \pi^* 2p_x^1, \pi^* 2p_y^1$$

चूंकि इसमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, ऑक्सीजन अनुचुंबकीय व्यवहार दिखाती है। यह प्रयोगों द्वारा प्रमाणित होता है। वास्तविकता में, ऑक्सीजन के अनुचुंबकीय स्वभाव की व्याख्या MOT की उपलब्धि है।

आण्विक धनायनों और ऋणायनों की आबंध कोटि और चुंबकीय स्वभाव इसी प्रकार ज्ञात किया जा सकता है। धनायनों के लिए प्रति +ve आवेश एक इलेक्ट्रॉन जोड़ते हैं। उदाहरणार्थ, O_2^{2-} (ऑक्सीजन अणु द्विरुणायन) में 14 संयोजकता इलेक्ट्रॉन होंगे (12 + 2) और O_2^+ (ऑक्सीजन अणु धनायन) में $12 - 1 = 11$ संयोजकता इलेक्ट्रॉन होंगे।



पाठगत प्रश्न 4.4

1. संयोजकता आबंध और आण्विक कक्षक सिद्धांतों के बीच मौलिक अन्तर क्या है?
2. चित्र 4.12 में दिए गए आण्विक कक्षक आरेखों का प्रयोग करते हुए Li_2 और Be_2 अणुओं की आबंध कोटि का परिकलन कीजिए।
3. O_2 के चुंबकीय स्वभाव की प्रागुक्ति कीजिए।



आपने क्या सीखा

- रासायनिक आबंध वह प्रभाव है जिसके कारण दो पास आते परमाणु संयोग करके ऊर्जा को कम करते हैं।
- परमाणु संयोग करके उत्कृष्ट गैस का स्थाई इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त करते हैं।
- कोस्सल के अनुसार, एक परमाणु से दूसरे में इलेक्ट्रॉन के स्थानांतरण द्वारा स्थाई विन्यास प्राप्त किया जाता है। इससे आयन बनते हैं जोकि आपस में स्थिरवैद्युत अन्योन्य द्वारा बंधे होते हैं, इन्हें आयनिक आबंध कहते हैं।
- लुईस के अनुसार, आबंधित परमाणुओं के बीच इलेक्ट्रॉन युग्मों के सहभाजन द्वारा स्थाई विन्यास प्राप्त होता है। इससे सहसंयोजी आबंध बनता है।
- सरल अणुओं में आबंधन लुईस इलेक्ट्रॉन-बिन्दु संरचनाओं द्वारा आसानी से निरूपित किया जा सकता है।
- कुछ सहसंयोजी आबन्धित परमाणुओं में सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म अधिक वैद्युतरुणात्मक परमाणु अधिक करीब रहता है। जिससे अणु में आंशिक आयनिक अभिलक्षण आ जाता है।



- संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (VSEPR) सिद्धांत सरल अणुओं की आकृति की प्रागुक्ति में बहुत सहायक होता है। यह अणु में केंद्रीय परमाणु के चारों ओर उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच अन्योन्य पर आधारित होता है।
- संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT) और आण्विक कक्षक सिद्धांत (MOT) रासायनिक आबंधन के दो आधुनिक सिद्धांत हैं। ये परमाणु के तरंग-यांत्रिकी मॉडल पर आधारित हैं।
- संयोजकता आबंध सिद्धांत के अनुसार दो पास आते परमाणुओं के परमाण्विक कक्षक अतिव्यापन कर रासायनिक आबंध बनाते हैं।
- अतिव्यापन अन्तरानाभिक क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन आवेश का घनत्व बढ़ा देता है।
- दो से अधिक परमाणु वाले अणुओं में आबंधन की व्याख्या के लिए, पॉलिंग ने संकरण की संकल्पना की प्रागुक्ति की। संकरण में केंद्रीय परमाणु के संयोजकता कोश के परमाण्विक कक्षक 'संकरित' होकर नए कक्षक बनाते हैं जिनका उचित विन्यास अणुओं की आकृति की व्याख्या में सहायक होता है।
- आण्विक कक्षक सिद्धांत के अनुसार तुल्य ऊर्जा और उपयुक्त सममिति वाले परमाण्विक कक्षक संयुक्त होकर समान संख्या में आण्विक कक्षक बनाते हैं। ये आण्विक कक्षक अणु के पूरे क्षेत्र पर प्रसारित रहते हैं अर्थात ये पूरे अणु पर अस्थानगत रहते हैं।
- दो परमाण्विक कक्षक संयुक्त होकर दो आण्विक कक्षक बनाते हैं: एक, कम ऊर्जा वाला आबंधन आण्विक कक्षक और दूसरा अधिक ऊर्जा वाला प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक कहलाता है।
- अणु में उपस्थित इलेक्ट्रॉन इन कक्षकों में बढ़ती ऊर्जा के क्रम में भरे जाते हैं (आफबाउ नियम) और ये MO इलेक्ट्रॉनिक विन्यास देते हैं।
- दो परमाणुओं के बीच आबंधों की संख्या आबंध कोटि कहलाती है। आबंध कोटि $b.o. = \frac{1}{2}(n_b - n_a)$
- MO इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से अणु के चुंबकीय स्वभाव की प्रागुक्ति की जा सकती है। यदि MO's द्विपूरित हैं तो पदार्थ अनुचुंबकीय होगा और एक या अधिक MO's एक पूरित हैं तो पदार्थ अनुचुंबकीय होगा।



पाठान्त प्रश्न

1. रासायनिक आबंध से आप क्या समझते हैं?
2. आबंध विरचन के प्रक्रम का ऊर्जा में कमी के रूप में वर्णन कीजिए।
3. 'आबंध लम्बाई' पद से आप क्या समझते हैं?
4. आबंध विरचन प्रक्रम में किन दो विधियों से उत्कृष्ट गैस का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त किया जा सकता है।

परमाणु संरचना और रासायनिक आबंधन



टिप्पणियाँ

- लुईस इलेक्ट्रॉन-बिन्दु प्रतीक क्या हैं? लुईस प्रतीकों की सहायता से $MgCl_2$ का बनना दिखाइए।
- उपसहसंयोजी आबंध की परिभाषा और उदाहरण दीजिए।
- VSEPR क्या है? इस सिद्धांत का प्रयोग करते हुए SF_6 अणु की आकृति की प्रागुक्ति कीजिए।
- हमें संकरण संकल्पना की आवश्यकता क्यों है? मीथेन की आकृति की व्याख्या में यह किस प्रकार सहायता करती है?
- आण्विक कक्षक सिद्धांत के मुख्य लक्षण लिखिए।
- Be_2 अणु का अस्तित्व नहीं होता है। आण्विक कक्षक सिद्धांत के आधार पर इसकी व्याख्या कीजिए।
- निम्नांकित स्पीशीज का आण्विक कक्षक इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए और उनकी आबंध कोटि का परिकलन कीजिए।
 $O_2; O_2^+; O_2^-; O_2^{2-}$
- BF_3 ध्रुवीय अणु है लेकिन द्विध्रुव आधूर्ण नहीं दर्शाता है क्यों?
- परमाणु A और B संयुक्त होकर AB अणु बनाते हैं। यदि A और B के बीच में विद्युतगतात्मकता का अंतर 1.7 है तो AB अणु में किस प्रकार आबंध की आप आशा कहते हैं।
- N_2O , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} और BF_3 के अनुनात्मक संरचाएँ लिखिए।



अपने उत्तरों की जाँच कीजिए

4.1

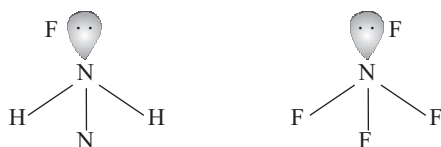
- जब एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन एक परमाणु से दूसरे परमाणु या परमाणुओं में स्थानांतरित होता है तो वैद्युतसंयोजक आबंध बनता है।
- $:\ddot{N} \cdot + \cdot \ddot{N} : \longrightarrow : N :: N : \longrightarrow : N \equiv N :$
- सहसंयोजी आबंध में सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म अधिक वैद्युतऋणात्मक परमाणु के अधिक करीब होता है। इससे अणु में आवेश वितरण हो जाता है और आबंध ध्रुवीय हो जाता है।
- जिस आबंध में दोनों आबंधन इलेक्ट्रॉन एक ही परमाणु द्वारा दिए जाते हैं।

4.2

- VSEPR सिद्धांत की दो अभिधारणाएँ हैं:
 - किसी अणु के केंद्रीय परमाणु में चतुर्दिक इलेक्ट्रॉन युग्म (आबंधन तथा अनाबंधन) इस प्रकार व्यवस्थित होते हैं कि उनका आपसी प्रतिकर्षण न्यूनतम हो।
 - इलेक्ट्रॉन के दो एकक युग्मों के बीच प्रतिकर्षण अधिकतम होता है, उससे कम एक आबंध युग्म और एक एकक युग्म के बीच होता है और न्यूनतम दो आबंध युग्मों के बीच होता है। विभिन्न सम्भावनाओं में प्रतिकर्षण बल का क्रम इस प्रकार होता है:



- एकक युग्म-एकक युग्म > एकक युग्म-आबंध युग्म > आबंध युग्म-आबंध युग्म
- मीथेन के केंद्रीय परमाणु कार्बन के संयोजकता कोश में चार इलेक्ट्रॉन युग्म होंगे। VSEPR सिद्धांत के अनुसार ये कार्बन के चतुर्दिक चतुष्फलकीय व्यवस्था में होंगे। अतः मीथेन अणु की चतुष्फलकीय आकृति होगी।
 - 50% आयोनिक और 50% सहसंयोजक।
 - NH₃ में N पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म परिणामी N-F आबंध के द्विध्रुवीय आघूर्ण को कम कर देता है। अतः NF₃ का द्विध्रुवीय आघूर्ण NH₃ की अपेक्षा कम होता है।



- F₂, O₂, N₂

4.3

- संकरण की संकल्पना अणुओं की आकृति की व्याख्या के लिए बहुत उपयोगी है। इसके अनुसार दो या दो से अधिक असमान कक्षक, तुल्य ऊर्जाओं पर विभिन्न आकृति वाले, मिलकर बराबर संख्या के समान संकरित कक्षक देते हैं। संकरित कक्षकों की ऊर्जा और आकृति समान होती है।
- अमोनिया में नाइट्रोजन के 2s और तीन 2p कक्षक संकरित होकर sp³ संकरित कक्षक देते हैं। इनमें से तीन हाइड्रोजन के 1s कक्षकों के साथ अतिव्यापन करते हैं और एक अनाबंध रहता है उसमें एकक युग्म होता है। sp³ संकरित कक्षक नियमित चतुष्फलक के कोनों को इंगित करते हैं। परन्तु एकक युग्म-आबंध युग्म और आबंध युग्म-आबंध युग्म के बीच प्रतिकर्षण के अन्तर के कारण अमोनिया अणु की आकृति विकृत चतुष्फलकीय हो जाती है जोकि त्रिकोणीय पिरेमिडी जैसी होती है।
- SO₂ और CO₃²⁻ की कैनानिकल रूपों को इस प्रकार दर्शाया जाता है।

4.4

- VBT के अनुसार आबंध विरचन स्थानगत होता है जबकि MOT के अनुसार अस्थानगत।
- आबंध कोटि = b.o. = $\frac{1}{2}(n_b - n_a)$
Li₂; के लिए = $\frac{1}{2} [4-2] = \frac{1}{2} [2] = 1$
Be₂; के लिए = $\frac{1}{2} [4-4] = \frac{1}{2} [0] = 0$
- O₂ का MO विन्यास है $\sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_z^2, \pi 2p_x^2 = \pi 2p_y^2$
 $\pi^* 2p_x^1 = \pi^* 2p_y^1$
2 अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के कारण O₂ अणु अनुचुंबकीय है।

मॉड्यूल - III
द्रव्य की अवस्थाएँ

5. गैसीय एवं द्रव्य की अवस्था
6. ठोस अवस्था
7. विलयन
8. कोलॉइड



5

गैसीय और द्रव्य की अवस्थाएँ

हम जानते हैं कि द्रव्य तीन* भिन्न अवस्थाओं में पाया जाता है, ये हैं—ठोस, द्रव और गैस। पदार्थ की विभिन्न अवस्थाएँ दिखाने का सबसे सरल उदाहरण पानी है जो कि ठोस (बर्फ), द्रव (पानी) और गैस (बाष्प), तीनों अवस्थाओं में ताप और दाब की विभिन्न परिस्थितियों में पाया जाता है। इन तीनों अवस्थाओं में अंतर इनकी अंतःअणुक दूरी और अंतःअणुक बलों में भिन्नता के कारण होता है। इनके साथ, ताप और दाब भी द्रव्य की अवस्था के निर्धारण में महत्वपूर्ण होते हैं।

इस पाठ में हम, ठोस, द्रव और गैसों के गुणधर्मों में अंतर और इनके कारण का अध्ययन करेंगे। गैस की किसी निश्चित मात्रा के आयतन पर ताप और दाब का प्रभाव देखेंगे। यह गैस के नियमों (जैसे बॉयल का नियम, चार्ल्स का नियम तथा आवोगाद्रो नियम) के द्वारा निर्धारित होते हैं।

आप दैनिक जीवन में प्रयुक्त होने वाले अनेक गैस, द्रव और ठोस पदार्थों से परिचित हैं। आपको यह भी ज्ञात है कि जल द्रव, ठोस (बर्फ) अथवा गैस (वाष्प) के रूप में पाया जाता है। ये द्रव्य की तीन अवस्थाएँ कहलाती हैं। पाठ 5 में आपने पढ़ा कि द्रव्य की तीन अवस्थाओं के गुणधर्मों में विभिन्नता होती है। गैसीय अवस्था के गुणधर्मों की व्याख्याएँ उनके अणुओं के बीच पर्याप्त दूरी और उनके दुर्बल अंतराण्विक बल के आधार पर की जा सकती हैं। इस पाठ में हम द्रवों में पाए जाने वाले अंतराण्विक बलों का अध्ययन करेंगे और देखेंगे कि इनके संदर्भ में उनके गुणों की व्याख्या किस प्रकारकी जा सकती है।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप

- पदार्थ की तीन अवस्थाओं— ठोस, द्रव और गैस में अंतर बता सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार के अंतराण्विक अनुक्रियों को बता सकेंगे;
- गैसों के विभिन्न गुणधर्म बता सकेंगे;
- गैस नियमों (बॉयल का नियम, चार्ल्स का नियम तथा आवोगाद्रो नियम) को बता सकेंगे और उन्हें गणितीय रूप में व्यक्त कर सकेंगे;

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

गैसीय और द्रव्य की अवस्थाएँ

- $p-V$, $p-1/V$, $p-pV$ और $V-T$ आरेख को रेखित कर सकेंगे;
- आरेख से गैस के आयतन पर ताप और दाब का प्रभाव बता सकेंगे;
- गैस नियमों से आदर्श गैस समीकरण की व्युत्पत्ति कर सकेंगे;
- डाल्टन का आंशिक दाब नियम बता पाएँगे और उसकी सार्थकता की व्याख्या कर सकेंगे;
- ग्राहम का विसरण नियम बता सकेंगे;
- गेलुजाक के संयोजित आयतनों का नियम एवं ऐवोगाद्रो नियम से अणु के तथ्य का वर्णन कर सकेंगे;
- गैसों के अणुगतिक सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे;
- मैक्सवेल के अणुगतियों का वितरण और इनपर ताप एवं मोलर द्रव्यमान के प्रभाव को बता सकेंगे;
- u_{rms} , u_{mp} और u_{av} के बीच अंतर बता सकेंगे;
- संपीड्यता कारक के आधार पर वास्तविक गैस का आदर्श गैस व्यवहार से विचलन की व्याख्या कर सकेंगे;
- वान-डर-वाल्स नियम और वान डर वाल्स स्थिरांक की सार्थकता बता सकेंगे;
- ऐन्ड्रूज वक्रों के आधार पर गैसों के द्रवीकरण की व्याख्या कर सकेंगे।
- द्रवों के गुणधर्मों की, उनकी संरचना (आण्विक व्यवस्था और अंतराण्विक बल) के संदर्भ में व्याख्या कर सकेंगे;
- वाष्पन और क्वथन में भेद कर सकेंगे;
- द्रव के वाष्प दाब की परिभाषा और उसका क्वथनांक से संबंध दे सकेंगे;
- पृष्ठ तनाव की परिभाषा और उस पर विभिन्न कारकों के प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे;
- पृष्ठ तनाव के परिणाम दे सकेंगे; और
- विस्कासिता (श्यानता) की परिभाषा और उसका अंतराण्विक बलों से संबंध दे सकेंगे।

5.1 द्रव्य की तीन अवस्थाएँ

किसी भी दिए गए ताप और दाब पर द्रव्य ठोस, द्रव या गैस, तीनों में से किसी एक अवस्था में पाया जाता है। ठोस, द्रव और गैसों के कुछ विशेष गुणधर्म सारणी 5.1 में दिए गए हैं।

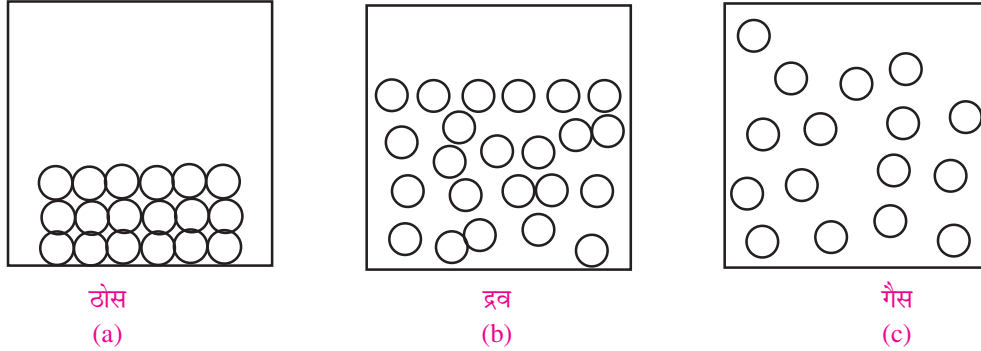
सारणी 5.1 : पदार्थ की विभिन्न अवस्थाओं के गुणधर्म

गुण	ठोस	द्रव	गैस
आकार	निश्चित	अनिश्चित पात्र के आकार को ग्रहण करता है।	अनिश्चित
आयतन	निश्चित	निश्चित	अनिश्चित (पात्र को पूर्णरूपेण भर लेती है)
घनत्व	उच्च	ठोस से कम परन्तु गैस से काफी उच्च	निम्न
संपीड्यता	असंपीड्य	बहुतायत से असंपीड्य	उच्च संपीड्यता

द्रव्य की तीनों अवस्थाओं के उपर्युक्त दिए गए गुणधर्म कणों की आपेक्षिक निकटता पर निर्भर करते हैं। ठोसों में अंतःअणुक बल प्रबल होते हैं जो कणों को पास-पास और अपने स्थान पर स्थिर रहते हैं। द्रवों में अंतःअणुक बल ठोसों की तुलना में दुर्बल होते हैं इसलिए वे बहुत पास नहीं होते और एक सीमा में गतिशील होते हैं। गैसीय अवस्था में अंतःअणुक बल न्यूनतम होते हैं इसलिए कण सतत अनियमित गति से चलते रहते हैं। ठोस, द्रव और गैसीय कणों की सरलीकृत व्यवस्था चित्र 5.1 में दी गई है।



टिप्पणियाँ



चित्र 5.1 : ठोस, द्रव तथा गैसीय अवस्था में कणों का एक सरलीकृत चित्रण

5.2 अंतरा आणविक अन्योन्यक्रियाएं

अंतरा अन्योन्यक्रियाएं वे अन्योन्यक्रियाएं या बल होते हैं, जो कि पदार्थ के संघटक कणों के बीच में परिचालित होते हैं, जो कि परमाणु अणु और आयन हो सकते हैं। ये बलें अंतरा आणविक बलों जो कि अणुओं में परिचालित होते हैं की अपेक्षा कमजोर होते हैं, अर्थात् सहसंयोजक और आयनिक आबंध। यद्यपि ये बलें कमजोर होते हैं और संघनित प्रावस्था के होते के लिए उत्तरदायी होते हैं, जैसे कि द्रव या ठोस।

5.2.1 अंतरा आणविक अयोन्यक्रियाएं के प्रकार

अंतरा आणविक अयोन्यक्रियाएं या बल चार प्रकार की होती हैं—(i) लंडन बल, (ii) द्विध्रुव-द्विध्रुव बल, (iii) द्विध्रुव प्रेरित द्विध्रुव बल, (iv) हाइड्रोजन आबंधन। इन चारों में पहले तीन समूह रूप में वांडर वाल्स बलें कहलाते हैं। हाइड्रोजन आबंधन प्रबल द्विध्रुव-द्विध्रुव बलों का एक प्रकार होता है और वांडरवाल्स बलों में शामिल नहीं किया गया है। आइए अब हम इन बलों के बारे में विस्तार से जानते हैं।

(i) लंडन बल

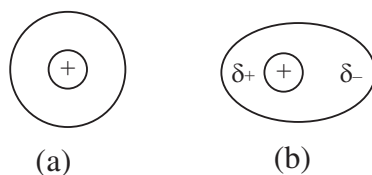
सामान्यतः हम मानते हैं कि नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉन समान होते हैं (चित्र 5.2(a)) लेकिन, क्योंकि एक विशेष क्षण के लिए वितरित इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर सतत घूमते हैं, इसलिए नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों का वितरण असमान हो सकता है, चित्र 5.2(b) और परिणामस्वरूप द्विध्रुव एक तरफ जिसके थोड़ा ऋणात्मक आवेश और विपरीत दिशा में बराबर धनात्मक आवेश उत्पन्न हो जाता है। इस प्रकार कुछ क्षण के लिए अध्रुवीय स्पीशीज जैसे कि



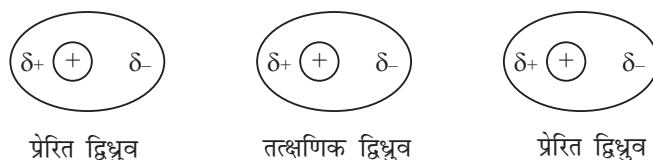
टिप्पणियाँ

उत्कृष्ट गैस का परमाणु आर्गन या निआन ध्रुवीय हो जाते हैं। यह तत्क्षणिक द्विध्रुव अपने पड़ोस में द्विध्रुव प्रेरित कर देता है (चित्र 5.3)। ये द्विध्रुव एक-दूसरे को आकर्षित करते हैं, क्योंकि इनके विपरीत आवेशित ध्रुव एक-दूसरे के नजदीक होते हैं। अगले क्षण ये द्विध्रुव अदृश्य हो जाते हैं, क्योंकि विशेष परमाणु या अणु पर इलेक्ट्रॉन वितरण पुनः संयमित हो जाते हैं, इसके साथ ही प्रेरित द्विध्रुव भी अदृश्य हो जाता है।

लेकिन दूसरे परमाणु या अणु में तत्क्षणिक द्विध्रुव द्रव्य हो जाता है जो अपने पड़ोस में प्रेरित द्विध्रुव उत्पन्न कर देता है



चित्र 5.2 तत्क्षणिक द्विध्रुव उत्पन्न होना



चित्र 5.3 परमाणु या अणु के पड़ोस में प्रेरित द्विध्रुव

यह परिघटना हमेशा तत्क्षणिक द्विध्रुव के साथ होती रहती है। किसी दिए गए क्षण में बहुत संख्या में ऐसे परमाणु और अणु वितरित होकर तत्क्षणिक द्विध्रुव उत्पन्न करते हैं, जो कि इनके पड़ोस में द्विध्रुव प्रेरित करते रहते हैं। इसके फलस्वरूप पदार्थ में दुर्बल अन्योन्यक्रिया उपस्थित हो जाती है।

इन बलों का नामकरण जर्मन के भौतिकशास्त्री फ्रिट्ज लंडन के नाम पर किया गया है। लंडन बल सभी अंतरा आणविक बलों में दुर्बलतम होती हैं और कम दूरी पर परिचालित होती है। ये परिक्षेपण बल भी कहलाती हैं। केवल ये ही बल होती है जो कि अध्रुवीय परमाणुओं या अणुओं में होती हैं और ये अपने संघनित प्रावस्था के लिए उत्तरदायी होती हैं। ये बलें सार्वभौमिक रूप से सभी प्रकार के अणुओं में उपस्थित होते हैं।

(ii) द्विध्रुव-द्विध्रुव बल

यदि पदार्थ के अणु प्रकृति में ध्रुवीय होते हैं तो एक द्विध्रुव का धनात्मक (δ^+) सिरे दूसरे द्विध्रुव के ऋणात्मक (δ^-) सिरे को आकर्षित करता है (चित्र 5.4)। इन बलों का परिमाण पदार्थ के द्विध्रुव आघूर्ण पर निर्भर करता है। ये अन्योन्यक्रियाएं लंडन बलों की अपेक्षा अधिक प्रबल होती है और ध्रुवीय यौगिकों (जैसे कि इथर) के गलनांक और क्वथनांक एक समान मोलर द्रव्यमान वाले अध्रुवीय यौगिकों (जैसे कि हाइड्रोकार्बन) की अपेक्षा बढ़ जाते हैं-



चित्र 5.4 द्विध्रुव-द्विध्रुव बल

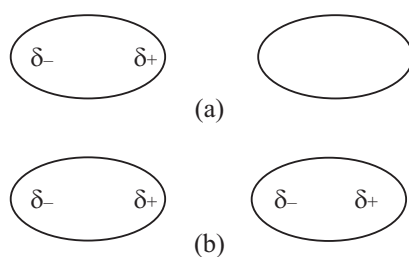
	यौगिक	मोलर द्रव्यमान	गलनांक (K)	क्वथनांक (K)
n-ब्यूटेन	C ₄ H ₁₀	58	135.2	272.6
प्रोपेनोन (CH ₃) ₂	C = O	58	179.4	329.3

द्विध्रुव-द्विध्रुव बलों के साथ लंडन या परिक्षेपण बलें भी ध्रुवीय अणुओं के बीच में प्रचालित होते हैं।

(iii) द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव बल

ये बलें दो पदार्थों के मिश्रण, जिनमें से एक प्रकृति में ध्रुवीय और दूसरा अध्रुवीय होता है, में प्रचालित होते हैं।

ध्रुवीय अणुएं अपने पड़ोस के अध्रुवीय अणुओं में द्विध्रुव प्रेरित करती हैं और उनके बीच में इलेक्ट्रोस्टैटिक बल प्रचालित होने शुरू हो जाते हैं (चित्र 5.5)। इन बलों का परिमाण दो कारकों पर निर्भर करता है।



चित्र 5.5 द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव बल (a) एक ध्रुवीय और अध्रुवीय अणुओं का युग्म (b) अध्रुवीय अणु में प्रेरित द्विध्रुव

- ध्रुवीय अणु का द्विध्रुव आघूर्ण। उच्च द्विध्रुव आघूर्ण : प्रबल आकर्षक बल।
- अध्रुवीय अणु की ध्रुवणीयता : अध्रुवीय अणु अधिक ध्रुवणीय होता है तो प्रेरित द्विध्रुव का द्विध्रुव अधिक आघूर्ण अधिक होता है इसलिए आकर्षक बल प्रबल होता है।

परिक्षेपण या लंडन बल ध्रुवीय और अध्रुवीय अणुओं के बीच में प्रचालित होता है और ये दोनों प्रकार के बलों के संयुक्त प्रभाव का अनुभव करते हैं।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

(iv) हाइड्रोजन आबंधन

हाइड्रोजन आबंधन पानी, एथेनॉल, हाइड्रोजन फ्लोराइड आदि के अप्रसामान्य उच्च गलनांक तथा क्वथनांक के लिए उत्तरदायी होता है। नीचे सारणी में वर्ग 14, 15, 16 और 17 के समूह के हाइड्राइडों के क्वथनांक दिए गए हैं। प्रत्येक समूह में क्वथनांक परमाणु द्रव्यमान के साथ ऊपर से नीचे बढ़ रहा है। यह क्रम स्पष्ट रूप से 14 समूह के तत्वों में देखा जा सकता है। दूसरे वर्ग में प्रत्येक के प्रथम तल क्रमशः NH_3 (वर्ग 15) H_2O (वर्ग 16) और HF (वर्ग 17) के अतिरिक्त यह क्रम सभी हाइड्राइडों में देखा जा सकता है—अर्थात् इनके इन हाइड्राइडों में हाइड्रोजन आबंधन होने के कारण इनके क्वथनांक असाधारण रूप में उच्च होते हैं—

हाइड्राइडों के क्वथनांक

वर्ग 14		वर्ग 15		वर्ग 16		वर्ग 17	
हाइड्राइड	B. P./K	हाइड्राइड	B.P./K	हाइड्राइड	B.P./K	हाइड्राइड	B.P./K
CH_4	109	NH_3	240	H_2O	373	HF	293
SiH_4	161	PH_3	183	H_2S	212	HCl	188
GeH_4	183	AsH_3	218	H_2Se	232	HBr	207
SnH_4	221	SbH_3	255	H_2Te	271	HI	238

हाइड्रोजन आबंधन पानी के कुछ असाधारण गुण धर्मों के लिए उत्तरदायी होता है, जैसे कि यह (273 K से 373 K) एक सौ डिग्री के विस्तार में द्रव अवस्था में होता है। इसकी उच्च हिमांक और वाष्पन ऊष्मा है और इसका ठोस रूप द्रव पानी से हल्का होता है। हाइड्रोजन आबंधन DNA की संरचना में बहुत महत्वपूर्ण होता है, क्योंकि यह दो न्यूक्लिक अम्लों की हैलिक शृंखला को जोड़े रखता है।

5.3 गैसों का सामान्य व्यवहार: गैस नियम

किसी गैस के दिए द्रव्यमान का आयतन उस ताप और दाब पर निर्भर करेगा जिस पर वह गैस पाई जाती है। अतः गैसों के व्यवहार का उल्लेख चार चरों: ताप, T ; दाब, p ; आयतन V और मात्रा (मोलो की संख्या, n) के रूप में किया जाता है। किसी गैस की दी गई मात्रा के लिए ताप और दाब जैसे चरों में परिवर्तन करने पर आयतन बदल जाता है। दो चरों के पारस्परिक संबंध का अध्ययन करने के लिए अन्य चरों को स्थिर रखा जाता है।

5.3.1 आयतन पर दाब का प्रभाव (बॉयल का नियम)

सन् 1662 में राबर्ट बॉयल ने विभिन्न गैसों के लिए स्थिर ताप पर दी गई गैस की मात्रा के आयतन पर दाब के प्रभाव का अध्ययन किया। उसने पाया कि गैस का आयतन दुगना करने पर दाब आधा रह जाता है और बदले क्रम में भी यही परिणाम मिले। बॉयल नियम के अनुसार—स्थिर ताप पर किसी गैस के दिए हुए द्रव्यमान का आयतन दाब का व्युत्क्रमानुपाती होता है।

गणितीय रूप में

$$V \propto \frac{1}{p} \quad (\text{स्थिर } T \text{ और } n \text{ पर})$$

अथवा

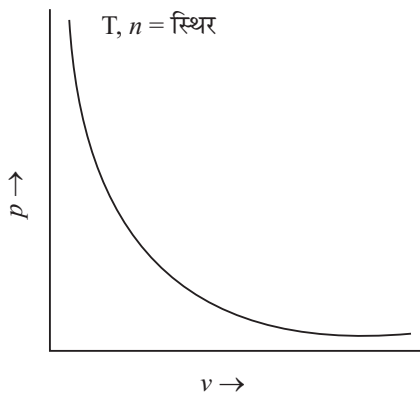
$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

ताप को स्थिर रखते हुए यदि किसी गैस के आयतन V को दाब, p के साथ आलेखित किया जाए तो चरघातांकी ग्राफ प्राप्त होगा (चित्र 5.2)।

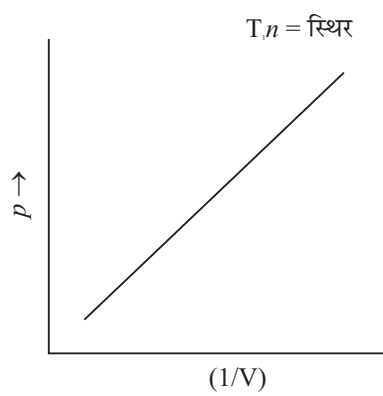
अगर दाब, p को आयतन के व्युत्क्रम, $\frac{1}{V}$ के साथ आलेखित किया जाए तो मूल बिन्दु से गुजरता हुआ ऋजु रेखीय ग्राफ प्राप्त होता है (चित्र 5.3)। दाब और आयतन के गुणनफल (pV) को दाब (p) के साथ आरेखित करने से x -अक्ष के समान्तर एक ऋजु रेखा मिलती है (चित्र 5.4)।



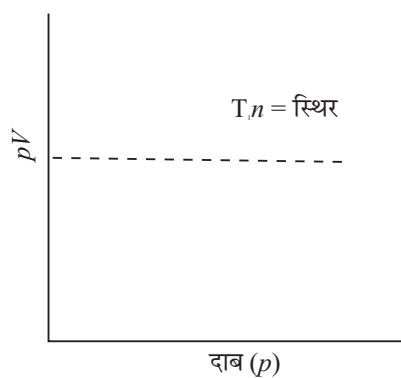
टिप्पणियाँ



चित्र 5.6 : p तथा v के बीच खींचा गया ग्राफ



चित्र 5.7 : p तथा $(1/V)$ के बीच खींचा गया ग्राफ



चित्र 5.8 : pV तथा p के बीच खींचा गया ग्राफ

उदाहरण 5.1 : 1 atm दाब पर एवं 298 K पर एक गैस के निश्चित द्रव्यमान का आयतन 25 mL है। ताप 298 K स्थिर रखते हुए यदि उसका दाब बढ़ाकर 1.25 atm कर दिया जाए तो नए आयतन का परिकलन कीजिए।

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

गैसीय और द्रव्य की अवस्थाएँ

हल: दिया गया है

$$V_1 = 25 \text{ mL} \quad p_1 = 1 \text{ atm}$$

$$V_2 = ? \quad p_2 = 1.25 \text{ atm}$$

बॉयल नियम के अनुसार $p_1 V_1 = p_2 V_2$

समीकरण में p_1 , V_1 और p_2 का मान रखने पर,

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{(1 \text{ atm})(25 \text{ mL})}{(1.25 \text{ atm})} = 20 \text{ mL}$$

298 K और 1.25 atm दाब पर गैस का आयतन 20 mL होगा।

उदाहरण 5.2 : स्थिर ताप पर किसी गैस की निश्चित मात्रा के आयतन को अपने प्रारम्भिक आयतन का पाँचवाँ भाग ($1/5$) कर दिया जाता है। अंतिम दाब क्या होगा?

हल : यदि

$$\text{आरम्भिक आयतन} = V_1 \quad \text{आरम्भिक दाब} = p_1$$

$$\text{अन्तिम आयतन} V_2 = V_1/5 \quad \text{अन्तिम दाब} = p_2$$

बॉयल नियम के अनुसार, स्थिर ताप पर

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{p_1 \times V_1}{\frac{V_1}{5}} = 5p_1$$

अतः आयतन को $\frac{1}{5}$ वाँ करने के लिए दाब को बढ़ाकर आरंभिक दाब का पाँच गुना करना चाहिए।

5.3.2 आयतन पर ताप का प्रभाव (चार्ल्स नियम)

सन् 1787 में जैक्स चार्ल्स और 1802 में गेलुसैक ने स्थिर दाब पर विभिन्न गैसों के आयतन पर ताप के प्रभाव का अध्ययन किया। उनके निष्कर्ष चार्ल्स नियम के रूप में जाने जाते हैं। चार्ल्स नियम के अनुसार स्थिर दाब पर किसी गैस के निश्चित द्रव्यमान का आयतन, केल्विन ताप के सीधे समानुपाती होता है।

इसलिए चार्ल्स के नियम के अनुसार, परम ताप के बढ़ने पर गैस का आयतन बढ़ जाता है और परम ताप के कम होने पर आयतन कम हो जाता है।

गणितीय रूप में चार्ल्स नियम को निम्नलिखित ढंग से लिखा जा सकता है-

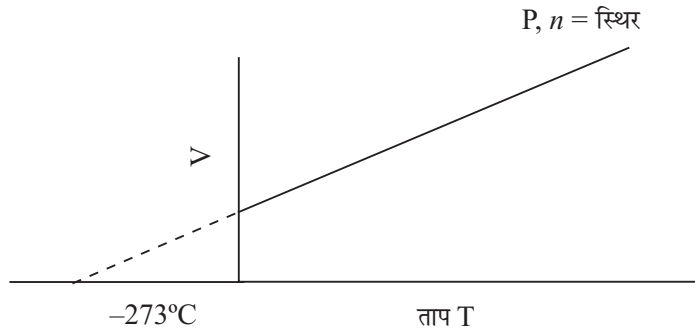
$$V \propto t \quad (\text{स्थिर दाब } p \text{ और } n \text{ पर})$$

$$V = k \cdot t \quad k \text{ एक स्थिरांक है}$$

∴

$$V_1/t_1 = V_2/t_2$$

चार्ल्स नियम के ग्राफीय निरूपण में मूल बिन्दु के विपरीत दिशा में निर्दिष्ट करती ऋजु रेखा मिलती है (चित्र 5.9)। यहाँ गैस के आयतन (V) को ताप के साथ स्थिर दाब और n पर आरेखित किया जाता है।



चित्र 5.9 : V तथा T के बीच आरेखित ग्राफ

गणितीय दृष्टि से, t ताप पर गैस का आयतन इस प्रकार निकाला जाता है।

$$V_t = V_0 + \frac{V_0}{273} \times t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = V_0 \left(\frac{273+t}{273} \right)$$

अतः $t = -273^\circ\text{C}$ पर

$$V_t = V_0 \left(\frac{273-273}{273} \right) = 0$$

इसके अनुसार -273°C , पर गैस का आयतन शून्य हो जाना चाहिए। अतः यह तापमान (-273°C) जिस पर गैस का अनुमानतः अस्तित्व ही खत्म हो जाता है, केल्विन शून्य या **निरपेक्ष शून्य** कहलाता है। इसे K द्वारा निरूपित किया जाता है।

सिद्धांत रूप से यही संभावित न्यूनतम ताप है। व्यावहारिक रूप में किसी गैस के ताप को शून्य केल्विन तक कम नहीं किया जा सकता।

केल्विन ताप

ताप की वह स्केल जिसमें -273°C , शून्य ताप होता है उसे केल्विन स्केल कहते हैं। डिग्री सेल्सियस को केल्विन में परिवर्तित करने के लिए 273 जोड़ दिया जाता है। अतः

$$t/^\circ\text{C} + 273 = T/\text{K}$$

यहाँ $T =$ केल्विन में ताप

$t =$ सेल्सियस में ताप

उदाहरणार्थ 15°C को केल्विन में परिवर्तित करने के लिए $273 + 15^\circ\text{C} = 288 \text{ K}$



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

5.3.3 ताप का दाब पर प्रभाव (दाब-ताप नियम)

इस नियम के अनुसार- स्थिर आयतन पर किसी गैस की दी हुई मात्रा का दाब परम ताप के समानुपाती होता है।

$$p \propto T$$

$$p = kT$$

उदाहरण 5.3 : एक गैस का दाब स्थिर रखा गया है। 1000°C ताप पर उसकी निश्चित मात्रा का आयतन 2 लीटर है। दाब को स्थिर रखते हुए यदि गैस को 0°C तक ठंडा कर दिया जाए तो उसका नया आयतन कितना होगा?

हल : दिया गया है

$$\text{आरम्भिक आयतन } V_1 = 2\text{L} \quad T_1 = 1000 + 273 = 1273 \text{ K}$$

$$\text{अंतिम आयतन } V_2 = ? \quad T_2 = 0 + 273 = 273 \text{ K}$$

$$\text{चार्ल्स नियम का प्रयोग करते हुए } V_1/T_1 = V_2/T_2 \text{ अथवा } V_2 = (V_1/T_1) \times T_2$$

समीकरण में मानों को रखने पर

$$V_2 = (V_1/T_1) \times T_2 = (2\text{L} / 1273 \text{ K}) \times 273 \text{ K} = 0.4291 \text{ L}$$

5.3.4 आवोगाद्रो नियम

इटली के भौतिकविद अमैदियो आवोगाद्रो पहले व्यक्ति थे जिन्होंने सन् 1811 में गैस के आयतन और उसमें विद्यमान अणुओं की संख्या के बीच संबंध प्रस्तुत किया। इस संबंध को आवोगाद्रो नियम कहते हैं, इसके अनुसार-

समान ताप और दाब पर गैसों के बराबर आयतनों में अणुओं की संख्या बराबर होती है।

गणितीय रूप:

$$V \propto N \text{ (स्थिर ताप और दाब पर)}$$

यहाँ V और N क्रमशः आयतन और अणुओं की संख्या हैं।

“दिए गए ताप और दाब पर गैस में उपस्थित अणुओं की संख्या, मोलों की संख्या के समानुपाती होती है”

$$\text{अतः} \quad N \propto n$$

यहाँ n मोलों की संख्या है।

$$\therefore \quad V \propto n$$

$$\text{अथवा} \quad \frac{V}{n} = \text{स्थिरांक}$$

इसलिए

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

इन्होंने किसी पदार्थ के एक मोल में अणुओं की संख्या भी दी जोकि 6.022×10^{23} है। इसे **आवोगाद्रो संख्या** भी कहते हैं।

STP पर किसी गैस के 22.42L आयतन में (6.022×10^{23}) अणु होते हैं, और ये सबसे हलकी गैस (हाइड्रोजन) और सबसे भारी गैस (ब्रोमीन, कार्बन डाइऑक्साइड) के लिए समान हैं।

उदाहरण 5.4 : किसी गैस के 0.965 मोल, 298 K और 1 atm दाब पर, 5.0L आयतन घेरते हैं। समान ताप और दाब पर गैस के 1.80 मोलों का आयतन ज्ञात कीजिए।

हल :

$$V_1 n_2 = V_2 n_1$$

$$V_2 = \frac{V_1 n_2}{n_1} = \frac{(5.0L)(1.8 \text{ mol})}{(0.965 \text{ mol})}$$

$$V_2 = 9.33 \text{ L}$$

उदाहरण 5.5 : समान ताप और दाब पर 16 g आक्सीजन और 14 g नाइट्रोजन के आयतनों की तुलना कीजिए।

हल :

$$O_2 \text{ के मोलों की संख्या} = 16 \text{ g} / 32 \text{ g mol}^{-1} = 0.5 \text{ mol}$$

$$N_2 \text{ के मोलों की संख्या} = 14 \text{ g} / 28 \text{ g mol}^{-1} = 0.5 \text{ mol}$$

दोनों गैसों का दाब, ताप और मोलों की संख्या समान है, अतः आवोगाद्रो नियम के अनुसार इनका आयतन भी समान होगा।



पाठगत प्रश्न 5.1

1. अधिकतर गैस का घनत्व द्रव से कम होता है, व्याख्या कीजिए।
2. 0.20 atm दाब पर 500 mL गैस को 10 mL में संपीडित करने के लिए लगाए जाने वाले दाब का परिकलन कीजिए।
3. समान प्रायोगिक परिस्थितियों में आक्सीजन और एक अज्ञात गैस के समान आयतन का द्रव्यमान क्रमशः 2.00 और 1.75 g है। अज्ञात गैस का मोलर द्रव्यमान बताइए।
4. (a) Ne तथा (b) कार्बन डाइऑक्साइड गैसों में किस प्रकार की अंतरा आणविक अन्योन्यक्रियाएं होती हैं।

5.4 आदर्श गैस समीकरण

बॉयल नियम, चार्ल्स नियम और आवोगाद्रो नियम को संयुक्त करने से एक समीकरण प्राप्त होता है जो भिन्न-भिन्न अवस्था में किसी गैस की मात्रा, दाब, आयतन और केल्विन ताप के बीच संबंध स्थापित करता है। इस प्रकार



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

गैसीय और द्रव्य की अवस्थाएँ

$$V \propto 1/p \quad \text{स्थिर ताप पर (बॉयल नियम)}$$

$$V \propto T \quad \text{स्थिर दाब पर (चार्ल्स नियम)}$$

$$V \propto n \quad \text{स्थिर ताप और दाब पर (आवोगाद्रो नियम)}$$

इन तीनों व्यंजकों को संयुक्त करके हम लिख सकते हैं :

$$V \propto nT/p \text{ अथवा } pV \propto nT$$

$$\text{या } pV = \text{स्थिरांक} \times nT$$

यदि गैस की मात्रा एक मोल है (अर्थात $n = 1$) तो इस समीकरण के 'स्थिरांक' को **सार्वत्रिक गैस स्थिरांक** या **मोलर गैस स्थिरांक** कहते हैं जिसे R द्वारा निरूपित किया जाता है।

अतः एक मोल गैस के लिए हम इस प्रकार लिख सकते हैं:

$$pV = RT$$

तदनुसार गैस के n मोलों के लिए

$$pV = nRT$$

इसे आदर्श गैस समीकरण कहते हैं। क्योंकि यह केवल उन गैसों पर लागू होता है जो आदर्श गैसों के रूप में व्यवहार करती हैं।

एक गैस के निश्चित द्रव्यमान के लिए हम लिख सकते हैं कि:

$$pV/T = \text{स्थिरांक}$$

$$p_1 V_1/T_1 = p_2 V_2/T_2$$

जिसमें p_1 , V_1 और T_1 एक प्रकार की परिस्थितियों को व्यक्त करते हैं तथा p_2 , V_2 और T_2 दूसरे प्रकार की परिस्थितियों को व्यक्त करते हैं।

समीकरण में प्रयोगात्मक मात्राओं को प्रतिस्थापित करके R का आंकिक मान निकाला जा सकता है। STP पर, $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$ और एक मोल गैस के लिए ($n = 1$), $V = 22.414 \text{ L}$. फलस्वरूप

$$R = pV/nT = (1 \text{ atm}) (22.414\text{L}) / (1 \text{ mol}) (273.15\text{K})$$

$$= 0.082057 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

R का मान समीकरण $pV = nRT$ में प्रयुक्त मात्रकों पर निर्भर करता है। इसके विभिन्न मान इस प्रकार हैं:

$$R = 0.082057 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (परिकलन के लिए } 0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ का मान लिया गया है)}$$

$$R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

उदाहरण 5.6 : 273 K पर एक गैस के 10 मोलों को एक पात्र में रखा गया है जिसका आयतन 224 L है। गैस के दाब का परिकलन कीजिए। $R = 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ को प्रयुक्त कीजिए।

हल: हम आदर्श गैस समीकरण $pV = nRT$ को प्रयुक्त करेंगे।

$$n = 10 \text{ mol}, R = 0.0821 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$V = 224 \text{ L} \quad T = 273 \text{ K} \quad p = ?$$

समीकरण में मानों को रखने पर

$$p = nRT/V = (10 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 273 \text{ K}) / 224 \text{ L} = 0.99998 \text{ atm} \approx 1 \text{ atm}$$

5.5 डाल्टन का आंशिक दाब नियम

जब परस्पर अभिक्रिया न करने वाली दो या अधिक गैसों को एक ही पात्र में रखा जाता है तो उनके व्यवहार को डाल्टन के आंशिक दाब नियम द्वारा प्रस्तुत किया जा सकता है। डाल्टन के नियम के अनुसार:

परस्पर अभिक्रिया न करने वाली गैसों के मिश्रण का कुल दाब मिश्रण में विद्यमान अलग-अलग गैसों के आंशिक दाबों के योग के बराबर होता है।

किसी गैस का आंशिक दाब वह दाब है जो उस गैस को पात्र में अकेले रखने पर होता है। माना हाइड्रोजन गैस के नमूने को एक लिटर आयतन के पात्र में पम्प करने पर उसका दाब 0.065 atm प्राप्त होता है। माना दूसरे एक लिटर के पात्र में आर्गन गैस के नमूने को पम्प करने पर उसका दाब 0.027 atm प्राप्त होता है। यदि इन दोनों गैसों को एक लिटर आयतन के तीसरे पात्र में स्थानान्तरित कर दिया जाए तो उसमें गैसीय दाब 0.092 atm होगा। साधारणतया डाल्टन के नियम को इस प्रकार लिखा जा सकता है।

$$p_{\text{total}} = p_A + p_B + p_C + \dots$$

यहाँ p_A, p_B, p_C, \dots क्रमशः A, B, C, ... गैसों के आंशिक दाब हैं। गैस नियमों के द्वारा प्रत्येक गैस के आंशिक दाब का परिकलन करना आसान है, साथ ही कुल दाब और मिश्रण का संघटन भी ज्ञात किया जा सकता है।

सबसे पहले हम मोल अंश x_A और x_B की परिभाषा देखते हैं-

$$x_A = \frac{n_A}{n} \quad \text{और} \quad x_B = \frac{n_B}{n}$$

यहाँ n_A और n_B क्रमशः A और B गैसों के मोलों की संख्या है और $n = n_A + n_B$.

चूँकि

$$p_A = n_A RT/V, p_B = n_B RT/V \quad \text{और} \quad p = n RT/V,$$

अतः

$$p_A = x_A p \quad \text{और} \quad p_B = x_B p$$



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

गैसीय और द्रव्य की अवस्थाएँ

किसी गैस मिश्रण का संघटन और कुल दाब ज्ञात हो तो यह आंशिक दाबों को ज्ञात करने की अत्यंत उपयोगी और सरल विधि है।

उदाहरण 5.7 : वायु को मुख्यतः नाइट्रोजन और आक्सीजन का मिश्रण माना जाता है, जिसमें द्रव्यमान की दृष्टि से 76.8% नाइट्रोजन और 23.2% आक्सीजन होती है। यदि कुल दाब 1 atm हो तो प्रत्येक गैस का आंशिक दाब परिकलित कीजिए।

हल : प्रत्येक गैस की मोल संख्या:

$$p_{N_2} = 76.8 \text{ g} / 28 \text{ g mol}^{-1} = 2.74 \text{ mol}$$

$$p_{O_2} = 23.2 \text{ g} / 32 \text{ g mol}^{-1} = 0.725 \text{ mol}$$

अतः घटकों के मोल अंश इस प्रकार होंगे:

$$x_{N_2} = \frac{2.74}{2.74 + 0.725} = 0.791 ; x_{O_2} = \frac{0.725}{2.74 + 0.725} = 0.209$$

आंशिक दाब इस प्रकार होंगे:

$$p_{N_2} = 0.791 \times 1 \text{ atm} = 0.791 \text{ atm}$$

$$p_{O_2} = 0.209 \times 1 \text{ atm} = 0.209 \text{ atm}$$

5.6 ग्राहम का विसरण नियम

यदि हम इत्र की बोतल कमरे के एक कोने में खोलें अथवा एक जगह अगरबत्ती जलाएँ तो इस इत्र अथवा अगरबत्ती की सुगंध सारे कमरे में फैल जाती है। यह सुगंधित गैस के हवा में फैल जाने से होता है। एक दूसरे के संपर्क में आने पर गैसों के परस्पर मिश्रित होने को **विसरण** कहते हैं। विसरण द्रव और गैस दोनों में होता है। छोटे छिद्र में से गैस के निकलने को **निस्सरण** कहते हैं, जैसे टायर के पंचर में होता है।

एक पात्र के पार्श्व में बने सूक्ष्म छिद्र में से गैसों के निस्सरण की दर के प्रायोगिक प्रेक्षण से ग्राहम ने 1829 में निम्नलिखित नियम का सूत्रपात किया।

स्थिर ताप और दाब पर किसी गैस की विसरण की दर उनके घनत्व के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती होती है। ग्राहम का नियम गैसों के विसरण और निस्सरण दोनों के लिए लागू होता है।

यदि किसी गैस A के दिए हुए आयतन के निकलने में t_A , लगे और दूसरी गैस B के उतने ही आयतन के निकलने में t_B , समय लगे तो यह निष्कर्ष निकलता है कि:

$$t_A/t_B = (\text{दर})_B / (\text{दर})_A = \sqrt{\rho_A/\rho_B} \quad (\rho_A \text{ तथा } \rho_B \text{ क्रमशः गैस A और B के घनत्व हैं})$$

यदि ताप और दाब समान हो तों अणुओं के द्रव्यमान में जो अनुपात होता है वही अनुपात उन गैसों के घनत्वों में भी होता है।

अतः $t_A/t_B = \text{दर}_B / \text{दर}_A = \sqrt{\rho_A/\rho_B} = \sqrt{M_A/M_B}$ (M_A और M_B क्रमशः A और B गैसों के आणविक द्रव्यमान हैं।)



पाठगत प्रश्न 5.2

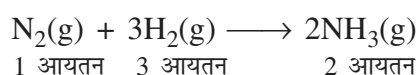
1. विसरण और निस्सरण में अंतर बताइए।
2. स्पष्ट कीजिए कि डाल्टन का नियम अमोनिया और हाइड्रोजन क्लोराइड गैस के निकाय के लिए क्यों नहीं लागू होता?
3. CO_2 और O_3 की विसरण दर क्रमशः 0.29 और 0.271 हैं। यदि CO_2 का आण्विक द्रव्यमान 44 हो तो O_3 का आण्विक द्रव्यमान निकालिए।
4. आदर्श गैस समीकरण का प्रयोग करते हुए 5.0 मोल CO_2 का 47°C पर 1 लिटर फ्लास्क में दाब परिकलित कीजिए।



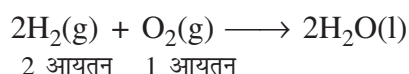
टिप्पणियाँ

5.7 संयोजित आयतनों का गेलूजाक का नियम

यह नियम प्रकट करता है कि किसी रासायनिक अभिक्रिया जिसमें गैस शामिल हो, अभिक्रमों और उत्पादों (यदि कोई हो) के गैसीय आयतन जब अभिक्रिया में एक समान दाब और तापमान की स्थिति में मापा जाता है तो एक दूसरे के साधारण अनुपात में होते हैं



नाइट्रोजन, हाइड्रोजन और अमोनिया के आयतनों के अनुपात 1 : 3 : 2 होते हैं जब इनके आयतनों को एक समान तापमान और दाब पर मापा जाए। इसी प्रकार, अभिक्रिया

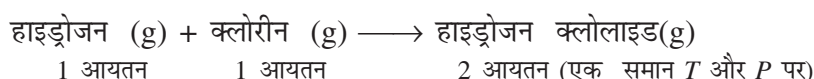


में हाइड्रोजन और आक्सीजन हमेशा आयतनों में 2 : 1 के अनुपात में अभिक्रिया करती हैं।

यह नियम कुछ नहीं है लेकिन निश्चित समानुपात का नियम है जिसका आयतन के पदों में वर्णन किया गया है।

गेलूजाक नियम और अणु का तथ्य

एवोगाद्रो के नियम से पहले एक इसीप्रकार की परिकल्पना बर्जीलियस ने की थी। “एक समान तापमान और दाब की स्थिति में सभी गैसों के एक समान आयतनों में बराबर संख्या में परमाणु होते हैं।” इस परिकल्पना को जब गेलूजाक नियम के साथ संयुक्त करते हैं तो निष्कर्ष निकलता है वह डाल्टन परमाणु सिद्धांत का खंडन करता है। उदाहरण के लिए हाइड्रोजन और क्लोरीन के बीच में गैस प्रवस्था अभिक्रिया से हाइड्रोजन क्लोराइड बनने के बारे में विचार करें



मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

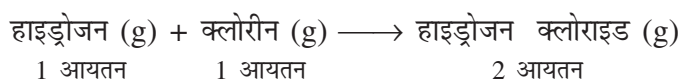
गैसीय और द्रव्य की अवस्थाएँ

गेलूजाक नियम (प्रयोगात्मक परिणाम)

बर्जीलियस परिकल्पना	हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या x	क्लोरीन के परमाणुओं की संख्या x	हाइड्रोजन क्लोराइड यौगिक परमाणुओं की संख्या $2x$
x द्वारा भाजित करने पर	हाइड्रोजन का एक परमाणु	क्लोरीन का एक परमाणु	हाइड्रोजनक्लोराइड के 2 यौगिक परमाणु
2 द्वारा भाजित करने पर	हाइड्रोजन का $\frac{1}{2}$ परमाणु	क्लोरीन का $\frac{1}{2}$ परमाणु	हाइड्रोजन क्लोराइड का 1 यौगिक परमाणु

अणु के विकास से पूर्व भौतिक के सूक्ष्म कण के लिये यौगिक परमाणु शब्द का प्रयोग किया था

इस प्रकार हाइड्रोजन क्लोराइड के एक यौगिक परमाणु में प्रत्येक हाइड्रोजन और क्लोरीन के $\frac{1}{2}$ परमाणु होते हैं। यह डाल्टन सिद्धांत का खंडन करता है जिसके अनुसार परमाणु विखंडनीय होता है। इसलिए हाइड्रोजन क्लोराइड में परमाणु का भाग (प्रत्येक H और Cl के $\frac{1}{2}$ परमाणु) नहीं हो सकते हैं। इस खंडन के कारण एवोगाद्रो ने बर्जीलियस की परिकल्पना में परमाणु स्थान पर अणु का व्यवहार कर बदलाव लाया। एवोगाद्रो के अनुसार तापमान और दाब की एक समान स्थिति में सभी गैसों के एक समान आयतनों में अणुओं की बराबर संख्या होती है। इस नियम का जब पहले दी गई उसी अभिक्रिया पर प्रयोग किया जाता है तो निष्कर्ष में सुधार होता है।

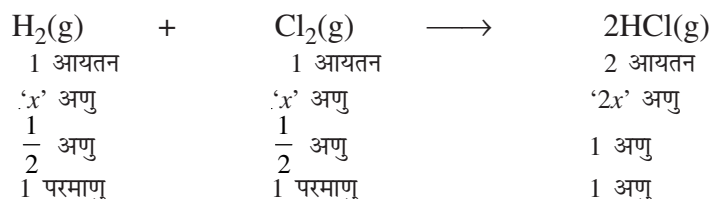


गेलूजाक नियम

एवोगाद्रो नियम	हाइड्रोजन के x अणु	क्लोरीन के x अणु	हाइड्रोजन क्लोराइड के $2x$ अणु
$2x$ से भाजित करने पर	हाइड्रोजन का $\frac{1}{2}$ अणु	क्लोरीन का $\frac{1}{2}$ अणु	हाइड्रोजन क्लोराइड का एक अणु

इस प्रकार हाइड्रोजन क्लोराइड का एक अणु प्रत्येक हाइड्रोजन और क्लोरीन के $\frac{1}{2}$ अणु से बनता है। अणु को द्रव्य (परमाणु या यौगिक) का सबसे छोटा स्थायी कण स्वीकार किया गया। जिसके गुणधर्म परिमाण के रूप में द्रव्य जैसे होते हैं। आगे यह भी सुझाया गया कि एक तत्व के प्रत्येक अणु में तत्व के एक से अधिक परमाणु हो सकते हैं। बाद में अध्ययन के बाद यह पता लगा कि दोनों हाइड्रोजन और क्लोरीन द्विपरमाणु अणुयें हैं और प्रत्येक में दो परमाणु होते हैं। इनके सूत्र क्रमशः H_2 और Cl_2 होते हैं अब $\frac{1}{2}$ अणु का मतलब है कि H या Cl का एक परमाणु। इस प्रकार हाइड्रोजन क्लोराइड का एक

अणु (यौगिक परमाणु की बजाय) हाइड्रोजन और क्लोरीन प्रत्येक के एक परमाणु के द्वारा बनेगा और इसका सूत्र HCl होगा। अब हम अभिक्रिया को इस प्रकार लिख सकते हैं।



इस प्रकार गेलूजाक नियम और एवोगाद्रो नियम ने अणु के तथ्य का समझाया।

5.8 गैसों का अणुगतिक सिद्धांत (गैस नियमों के प्रतिपादन के लिए)

गैसों के व्यवहार की सैद्धांतिक व्याख्या करने के लिए क्लासियस, मैक्सवेल और बोल्ट्ज़मान ने निम्नलिखित अभिधारणाएँ कीं:

- (1) गैसों असंख्य अतिसूक्ष्म कणों से बनी होती हैं जिन्हें अणु कहते हैं।
- (2) ये अणु इतने छोटे और एक दूसरे से इतनी दूर होते हैं कि अणुओं का कुल आयतन गैस द्वारा घिरे कुल आयतन का नगण्य अंश होता है।
- (3) गैस के अणु सतत, तीव्र, अनियमित गति की अवस्था में होते हैं जो एक दूसरे के साथ तथा पात्र की दीवार के साथ टकराते रहते हैं।
- (4) गैस के अणुओं के बीच कोई भी आकर्षण बल अथवा प्रतिकर्षण बल नहीं होता है।
- (5) गैस के अणुओं के आपस में अथवा पात्र की दीवार के साथ होने वाली टक्कर पूरी तरह प्रत्यास्थ होती है जिससे टक्कर के समय कोई ऊर्जा का हास नहीं होता है।
- (6) गैस का दाब पात्र की दीवार पर अणुओं की सतत बमबारी के कारण उत्पन्न होता है।
- (7) गैस की गतिज ऊर्जा उसके केल्विन ताप के समानुपाती होती है। इस मॉडल के आधार पर गैस के लिए निम्नांकित व्यंजकों की व्युत्पत्ति की जा सकती है।

$$pV = \frac{1}{3} m N \overline{C^2}$$

जिसमें p दाब, V आयतन, m गैस के एक अणु का द्रव्यमान, N अणुओं की कुल संख्या और \overline{C} गैस के अणुओं का वर्ग माध्य मूल वेग है।

5.8.1 वर्ग माध्य मूल वेग (Root Mean Square Velocity or RMS वेग)

वर्ग माध्य मूल वेग, सभी अणु वेगों के वर्गों के औसत का वर्गमूल होता है। गणितीय रूप से

$$\text{RMS वेग} = \sqrt{(C_1^2 + C_2^2 + \dots + C_N^2) / N}$$

जिसमें C_1, C_2, \dots, C_N अणु वेग हैं।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

5.7.2 औसत वेग

इसको इस प्रकार लिखा जाता है।

औसत वेग,

$$u_{av} = \frac{u_1 + u_2 + \dots + u_N}{N}$$

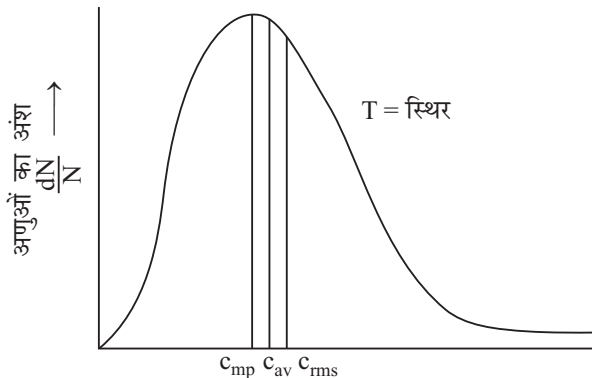
और इस व्यंजक द्वारा दिया जाता है :

$$u_{av} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

5.9 अणुगतियों का वितरण

मैक्सवेल के अनुसार गैस में अणुओं की एक विशाल संख्या है तथा ये (अणु) निरंतर आपस में तथा पात्र की दीवारों से टकराते रहते हैं जिससे उनकी चाल और गतिज ऊर्जा में परिवर्तन होता रहता है इसलिए किसी भी समय पर गैस के विभिन्न अणुओं की विभिन्न चालें होती हैं जिसके परिणामस्वरूप भिन्न गतिज ऊर्जाएँ होती हैं। यद्यपि आण्विक गति में निरंतर परिवर्तन होता है किंतु किसी दिए हुए ताप पर किसी विशिष्ट चाल वाले अणुओं की संख्या का अंश नियत रहता है। यह **मैक्सवेल-बोल्ट्जमान** वितरण नियम (Maxwell-Boltzmann Distribution Law) के नाम से जाना जाता है।

किसी दिए गए ताप पर यह अंश $\frac{dN}{N}$ द्वारा दिया जाता है, यहाँ dN समान चाल वाले अणुओं की संख्या है। और N गैस के कुल अणुओं की संख्या है। दिए गए ताप पर अणुओं के इस अंश को आण्विक चाल के सम्मुख आरेखित करने पर चित्र 5.10 प्राप्त होता है।



चित्र 5.10 स्थिर तापमान पर अणुओं के वेग का मैक्सवेल वितरण

ऊपर दिये गये चित्र 5.10 अत्यधिक वितरण वक्र है जो कि अणुओं की उच्चतर भाग की गति के संगत है। यह अत्यधिक सम्भावित गति है c_{mp} चित्र में औसत गति c_{av} और मूल मध्य वर्ग गति c_{rms} भी दर्शायी गई है। इस प्रकार की गतियाँ तापमान T और गैस के मोलर द्रव्यमान M से निम्नलिखित से सम्बन्धित होती है।

$$c_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$



टिप्पणियाँ

$$C_{av} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$C_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

इन गतियों का सापेक्षित मान

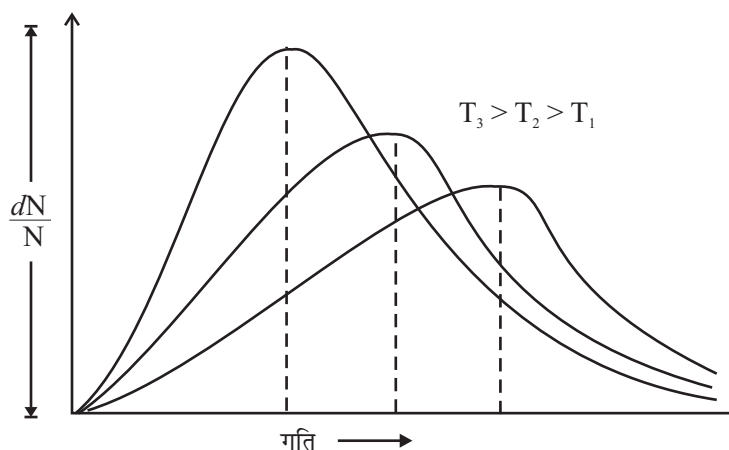
$$C_{mp} : C_{av} : C_{rms} \\ 1 : 1.13 : 1.22$$

या $0.82 : 0.92 : 1$

किसी भी सम्बन्ध से यह देखा जा सकता है कि इन गैसों की गतियां तापमान T और गैस के द्रव्यमान पर निर्भर करती है।

तापमान पर आणविक गति की निर्भरता

चित्र 5.11 में आणविक गति की तापमान पर निर्भरता दर्शायी गई है। तापमान बढ़ाने पर अणुओं के एक अंश की गति बढ़ जाती है और कुछ की घट जाती है। उच्चमान गति की ओर स्थान्तरण हो जाता है लेकिन उसकी ऊँचाई घट जाती है।



चित्र 5.11 : स्थिर ताप पर मैक्सवेल का वेग वितरण

गैस के मोलर द्रव्यमान पर आणविक गति की निर्भरता

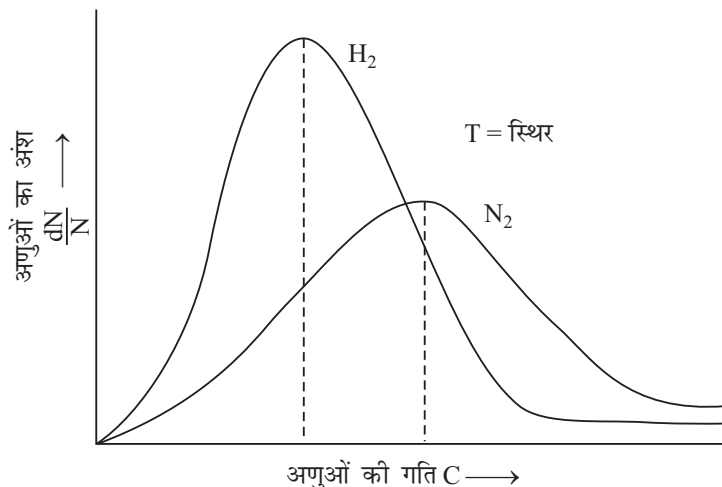
एक स्थिर तापमान पर तीन प्रकार की गतियों में से कोई भी गति गैस के मोलर द्रव्यमान के वर्ग मूल के प्रतिलोमानुपाती होती है अर्थात्

$$C_{mp} \propto \sqrt{\frac{1}{M}}$$



टिप्पणियाँ

इसलिए एक समान तापमान पर सम्भवतया: हल्की गैस की गति भारी गैस की तुलना में अधिक होगी। चित्र 5.12 में H_2 और N_2 गैस का वितरण वक्र दिखाये गये हैं।



चित्र 5.12 वितरण गतियों पर मोलर द्रव्यमान का प्रभाव

5.10 आदर्श गैस व्यवहार से विचलन

ऊपर वर्णन किए गए गैस के नियम केवल आदर्श गैसों के लिए सभी ताप और दाब पर सार्थक होते हैं। वास्तविक गैसों कम ताप और अधिक दाब पर इन नियमों से विचलन दर्शाती हैं। स्थिर ताप पर $\frac{pV}{nRT}$ को दाब के फलन के रूप में आरेखित करने पर इन विचलनों को दिखाया जा सकता है।

$$\frac{pV}{nRT} = \frac{V_{\text{अवलोक्त}}}{V_{\text{आदर्श}}} = Z \text{ (संपीड्यता गुणक)}$$

इस प्रकार का आलेख चित्रण..... आदर्श गैस व कुछ वास्तविक गैसों के लिये दिया है। यहाँ आप यह समझ सकते हैं कि आदर्श गैस के समीकरण $pV = nTR$ होती है। इसलिये $\frac{pV}{RT} = Z = 1$ होता है। आदर्श गैस के लिये x अक्ष के समान्तर रेखा प्राप्त होती है।

वास्तविक गैसों के लिये विभिन्न रेखायें (Curves) प्राप्त होती है।

वास्तविक गैस के व्यवहार का आदर्श गैस के व्यवहार से विचलन मुख्यतः अणुगति सिद्धांत की दो अभिग्रहित धारणाओं के कारणों से है:

1. अणुओं को बिंदु आकार की मात्राएँ माना गया है जिनका आयतन गैस द्वारा घेरे गए आयतन की तुलना में नगण्य है।
2. गैस के अणुओं के बीच कोई आकर्षण बल नहीं होता।

इन धारणाओं के विपरीत (1) अधिक दाब पर गैस द्वारा घेरा गया आयतन नगण्य नहीं होता है। यदि अणुओं के द्वारा घेरा गया आयतन nb हो तो गैस का वास्तविक आयतन $(V - nb)$ होगा। धारणा (2) भी ठीक नहीं है क्योंकि अधिक दाब पर अणुओं की अन्योन्य क्रियाएँ शुरू हो जाती हैं। अणु एक दूसरे को अधिक आकर्षित करते हैं, जिससे पात्र की दीवार पर पड़ने वाले दाब में अंतर आ जाता है।

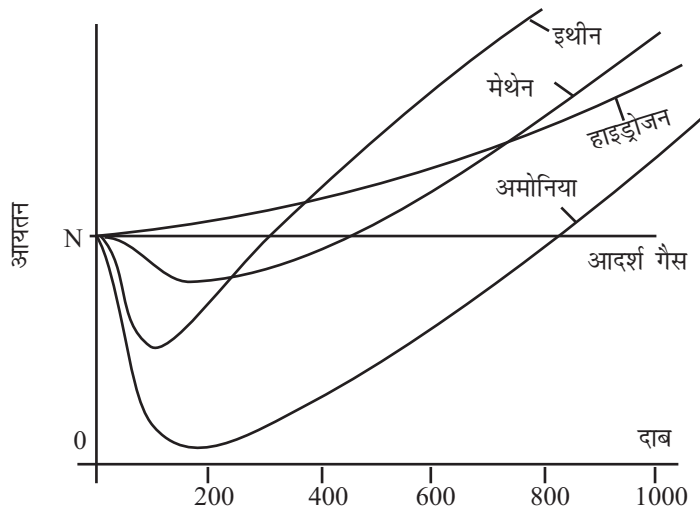
$$P_{\text{आदर्श}} = P_{\text{वास्तविक}} + \frac{an^2}{V^2}$$

($P_{\text{वास्तविक}}$ अवलोकित दाब है और $\frac{an^2}{V^2}$ सुधार पद है)

दाब और ताप के परिवर्तन को ध्यान में रखते हुए, आदर्श गैस समीकरण का स्वरूप हो जाता है:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

यह समीकरण **वान-डर-वाल्स समीकरण** के नाम से जाना जाता है।



चित्र 5.13 : वास्तविक गैसों के लिए आयतन और दाब का प्लॉट

5.11 गैसों का द्रवीकरण

वायुमंडलीय दाब पर पर्याप्त ठंडा करने से किसी भी गैस का द्रवीकरण हो सकता है। कई गैसों (सभी नहीं) सामान्य ताप पर संघनित करने पर द्रव हो सकती हैं।

सन् 1869 में ऐंड्रू ने सबसे पहले गैसों के द्रवीकरण के लिए ताप और दाब की परिस्थितियों का अध्ययन किया। ऐंड्रू ने CO_2 गैस को विभिन्न तापों पर अलग-अलग दाबों पर अवलोकित



टिप्पणियाँ

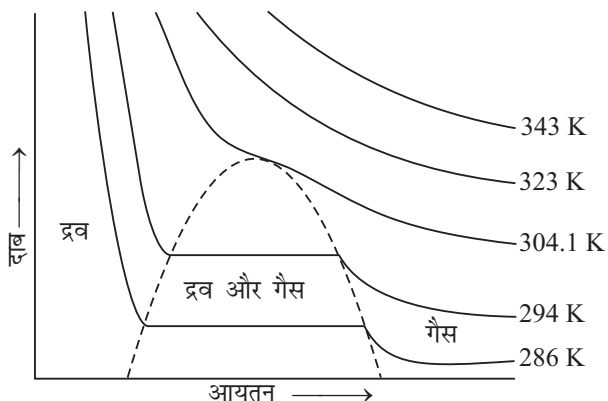
मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

किया, और फिर आयतन पर दाब के प्रभाव का आलेख बनाया। चित्र 5.14 में दिए गए ताप पर मिलने वाला वक्र समतापी कहलाता है। जैसा कि चित्र में देखा जा सकता है, 321K पर, बॉयल नियम के अनुसार दाब बढ़ाने पर आयतन कम होता है। 294K पर आयतन पहले घटता है, जब तक कि दाब 60 atm पर नहीं पहुँच जाता, फिर वक्र में एक क्षैतिज अंश जाता है जो द्रव CO_2 को दर्शाता है। सारी गैस के द्रवित होने तक दाब स्थिर रहता है। तदोपरान्त दाब में कोई भी बदलाव आयतन में कोई परिवर्तन नहीं करता, यह उस नियमानुसार है कि



चित्र. 5.14: कार्बन डाइऑक्साइड के समतापी

द्रवों के संघनन के लिए अत्यधिक उच्च दाब की आवश्यकता होती है। 294K से नीचे तापों पर बनाए गए समतापों में समान बदलाव पाए गए। गैस के द्रवीकरण के लिए ताप के घटाने पर कम दाब की आवश्यकता देखी गई। ऐंड्रू ने पाया कि 304.1 K के नीचे सभी तापों पर गैस का द्रवीकरण किया जा सकता है, पर इसके ऊपर द्रवीकरण नहीं होता—चाहे दाब कितना भी हो। इस ताप को CO_2 का **क्रांतिक ताप** कहा गया। क्रांतिक ताप पर द्रवीकरण के लिए लगाया जाने वाला दाब **क्रांतिक दाब** कहलाता है। क्रांतिक ताप और दाब पर 1 मोल पदार्थ का आयतन, **क्रांतिक आयतन** कहलाता है।

वह ताप जिसके ऊपर किसी गैस का द्रवीकरण न किया जा सके—चाहे दाब कितना भी हो, क्रांतिक ताप कहलाता है। सारणी 5.2 में कुछ पदार्थों के क्रांतिक ताप और दाब दिए गए हैं।

सारणी 5.2 : कुछ पदार्थों के क्रांतिक ताप तथा दाब

पदार्थ	क्रांतिक ताप (K)	क्रांतिक दाब (atm)
जल, H_2O	647	217.7
सल्फर डाइऑक्साइड, SO_2	430	77.7
अमोनिया, NH_3	406	112.5
हाइड्रोजन क्लोराइड, HCl	324	81.6
कार्बन डाइऑक्साइड, CO_2	304	73.0
ऑक्सीजन, O_2	154	49.7
नाइट्रोजन, N_2	126	33.5
हाइड्रोजन, H_2	33	12.8



पाठगत प्रश्न 5.3

1. किन परिस्थितियों में वास्तविक गैसों, आदर्श गैसों की तरह व्यवहार करती हैं?
2. वान-डर-वाल्स समीकरण में कौन सा पद आण्विक आयतन के लिए है?
3. 20°C ताप और 1atm दाब पर एक बंद पात्र में रखी ओज़ोन की वर्ग-माध्य मूल चाल परिकलित कीजिए।
4. संपीड्यता (गुणक) क्या है?

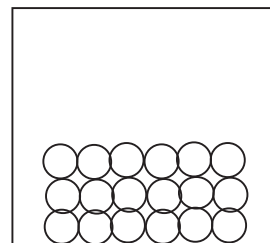


टिप्पणियाँ

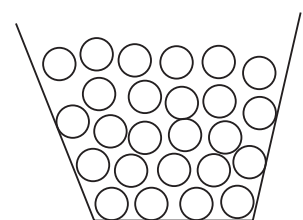
5.12 द्रवों का स्वभाव

चित्र को ध्यान से देखिए इसमें पदार्थ की तीनों अवस्थाओं के आण्विक विन्यास को दिखाया गया है। आपने क्या अंतर देखा?

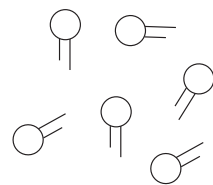
चित्र 5.15a में आप देखेंगे कि अणु दूर-दूर हैं। गैसीय अवस्था को इस विन्यास से दिखाया जा सकता है। द्रव अवस्था (चित्र 5.15 b) में गैसीय अवस्था की तुलना में अणु पास-पास हैं। आप देखेंगे कि द्रव के अणुओं के बीच बहुत कम जगह है किन्तु अणुओं के विन्यास में कोई क्रम नहीं है। इसके अलावा हम कह सकते हैं कि ये अणु इधर-उधर गति कर सकते हैं लेकिन गैसों की अपेक्षा इनकी गति बहुत कम होती है। फिर भी ये अणु गैसीय अवस्था के अणुओं की तरह आपस में टकरा सकते हैं। आपको याद होगा कि गैसों में अणुओं के बीच बहुत कम आकर्षण होता है परन्तु गैस अवस्था की अपेक्षा द्रव अवस्था में अणुओं में परस्पर आकर्षण अपेक्षाकृत अधिक होता है जो अणुओं के संपुंजन के लिए पर्याप्त होता है। इसके विपरीत ठोस पदार्थों में (चित्र 5.15a) आप देखेंगे कि अणु एक दूसरे के बहुत निकट होते हैं। ठोस अवस्था एक सुव्यवस्थित अवस्था होती है और इसमें अंतराण्विक बल बहुत प्रबल होता है। आप पाठ 8 में ठोसों के बारे में अधिक जानकारी प्राप्त करेंगे। आप कह सकते हैं कि अत्यंत दुर्बल अंतराण्विक बलों के कारण गैसों में पूरी अव्यवस्था रहती है, जबकि ठोसों में प्रबल अंतराण्विक बलों के कारण पूर्ण व्यवस्था रहती है। द्रव, गैस और ठोस अवस्थाओं के बीच आते हैं। द्रवों में कुछ गैस अवस्था की स्वतंत्रता और कुछ ठोस अवस्था की व्यवस्था होती है। द्रवों के अंतराण्विक बल अणुओं को पुंज रूप में रखने के लिए पर्याप्त हैं किन्तु उन्हें पूर्ण व्यवस्थित रखने के लिए पर्याप्त नहीं होते हैं।



(a)



(b)



(c)

चित्र 5.15: (a) ठोसों (b) द्रवों तथा (c) गैसों में अणुओं की व्यवस्था



टिप्पणियाँ

5.13 द्रवों के गुणधर्म

इस भाग में आप द्रवों के गुणधर्मों को उनके वर्तमान आण्विक व्यवस्था तथा अंतराण्विक बल के संदर्भ में सीखेंगे। उदाहरण स्वरूप हम द्रवों के कुछ गुणधर्मों पर विचार करेंगे।

5.13.1 आयतन और आकार

आपको याद होगा कि द्रव (जैसे जल) जिस पात्र में रखा जाता है उसी का आकार ग्रहण कर लेता है किन्तु उसका एक निश्चित आयतन होता है। आप द्रव के निश्चित आयतन और परिवर्ती आकार की व्याख्या कैसे कर सकते हैं? द्रवों में आर्कषण बल अणुओं को एक निश्चित सीमा में गतिशील रखने के लिए तो पर्याप्त प्रबल होते हैं, लेकिन वे इतने प्रबल नहीं होते कि उन्हें निश्चित स्थिति में रखा जा सके। द्रवों के अणु चारों ओर गतिशील होते हैं जिससे वे उस पात्र का आकार ग्रहण कर लेते हैं जिसमें उन्हें रखा जाता है।

5.13.2 संपीड्यता

किसी पदार्थ की संपीड्यता बल लगाए जाने पर उसके सिकुड़ जाने की क्षमता होती है। आइए, निम्नलिखित क्रियाकलाप द्वारा द्रवों की संपीड्यता का अध्ययन करें।



क्रियाकलाप 5.1

उद्देश्य: जल की संपीड्यता का अध्ययन करना।

क्या चाहिए: एक 5 mL वाली सिरिंज और जल।

क्या करना है:

- (i) सिरिंज के प्लंजर को बाहर खींच कर उसमें जल भरें।
- (ii) जल का आयतन नोट करें।
- (iii) सिरिंज के तुंड को उंगली से बन्द करके प्लंजर को दबाएँ।

क्या देखें:

प्लंजर को दबाते समय सिरिंज में पानी के आयतन को नोट करें। क्या पानी का आयतन बदलता है? आप देखेंगे कि उसमें कोई परिवर्तन नहीं होता है।

उपरोक्त क्रियाकलाप स्पष्ट रूप से दर्शाता है कि

द्रव प्रायः असंपीड्य होते हैं, क्योंकि उनके अणुओं के बीच रिक्त स्थान बहुत कम होता है। इसके विपरीत गैस बहुत अधिक संपीड्य होती है क्योंकि उसके अणुओं के बीच में रिक्त स्थान काफी होता है।

गैसों और द्रवों के रिक्त स्थानों के अधिक अंतर को इस तथ्य से भी प्रमाणित किया जा सकता है कि किसी पदार्थ की एक मात्रा की द्रव अवस्था का आयतन उसकी गैस अवस्था के आयतन से 100-1000 गुना कम होता है।

5.13.3 विसरण

किसी पदार्थ के अधिक सांद्रण वाले भाग से कम सांद्रण वाले भाग में फैलने के प्रक्रम को विसरण कहते हैं। आइए, निम्नलिखित क्रियाकलाप द्वारा द्रवों के विसरण की परिघटना का अध्ययन करते हैं।



क्रियाकलाप 5.2

उद्देश्य : जल के द्वारा विसरण की परिघटना का अध्ययन

क्या चाहिए:

एक गिलास, पानी, नीली स्याही, ड्रापर

क्या करना है:

- (i) गिलास में थोड़ा पानी लें।
- (ii) ड्रापर के द्वारा नीली स्याही की कुछ बूंदें पानी में मिलाएँ।

क्या देखें:

गिलास में पानी और स्याही को देखें।

प्रारंभ में स्याही पानी में नहीं मिलेगी। कुछ समय पश्चात वह धीरे-धीरे फैलना शुरू करेगी। कुछ घंटों बाद गिलास का सारा पानी स्याही के पानी में संपीडन के कारण रंगीन हो जाएगा।

उपर्युक्त क्रियाकलाप प्रदर्शित करता है कि द्रवों में विसरण होता है। ऐसा क्यों होता है? क्योंकि दोनों द्रवों के अणु गतिशील होते हैं, अतः विसरण में सहायता करते हैं।

5.13.4 वाष्पन

आप जानते हैं कि यदि किसी खुले पात्र में जल रख दिया जाए तो वह धीरे-धीरे वाष्प में बदल जाता है और अंत में पात्र सूख जाता है। द्रव के वाष्प में बदलने के प्रक्रम को वाष्पन कहते हैं। यह द्रवों के हिमांक से क्वथनांक तक के सभी तापों पर होता रहता है।

सामान्य ताप पर भी द्रव के कुछ अणु उच्च वेग से गति करते हैं, अतः इन अणुओं की उच्च गतिज ऊर्जा होती है। वे द्रव के अणुओं के आकर्षण बलों को पराभूत करके द्रव की सतह से



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

बाहर निकल जाते हैं। द्रव की वाष्पन-दर अनेक कारकों पर निर्भर करती है। उदाहरणार्थ, अधिक पृष्ठ क्षेत्रफल से वाष्पन ज्यादा जल्दी होगा। गीले कपड़ों को जल्दी सुखाने के लिए कपड़ों को फैलाकर हम पृष्ठ क्षेत्रफल बढ़ा देते हैं। यदि हम द्रव को गर्म करते हैं तो वाष्पन तेजी से होता है। गीले कपड़े धूप में जल्दी सूखते हैं। ताप बढ़ाने से द्रव के अणुओं की गतिज ऊर्जा बढ़ जाती है जिससे द्रव जल्दी वाष्पित होता है। नहाने के बाद हमें ठंडा लगता है, हम ऐसा क्यों महसूस करते हैं? ऐसा इसलिए क्योंकि वाष्पन के लिए पानी हमारे शरीर से ऊष्मा लेता है और हमें ठंडा लगता है।

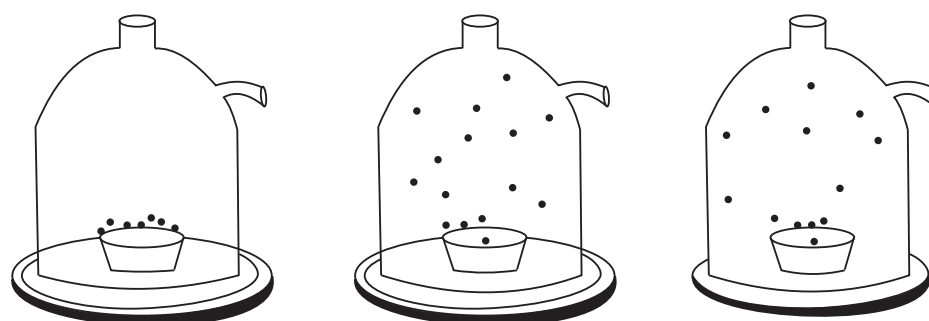
आइए, अब हम दो द्रवों के वाष्पन दर की तुलना करें। उदाहरण के लिए हम जल और एल्कोहल लेते हैं। इन दोनों में से कौन-सा द्रव तेजी से वाष्पित होता है? आपने देखा होगा कि एल्कोहल अधिक तीव्रतापूर्वक वाष्पित होता है। ऐसा क्यों होता है? द्रव में से निकलने वाले अणुओं की संख्या उसमें विद्यमान अणुओं के आकर्षण बल पर निर्भर करती है। जब वे बल प्रबलतर होते हैं तो कम अणु बाहर निकलते हैं। जल की अपेक्षा एल्कोहल में ये आकर्षण बल दुर्बल होते हैं। इसलिए जल की अपेक्षा एल्कोहल अधिक सरलता से वाष्पित होता है।

5.14 वाष्प दाब और क्वथनांक

पिछले भाग में आपने पढ़ा कि खुले पात्र में रखने पर द्रव वाष्पित होते हैं। समान अवस्थाओं में विभिन्न द्रव भिन्न मात्रा में वाष्पित होते हैं। द्रव के वाष्पन की मात्रा उसके वाष्प दाब की मदद से मापी जा सकती है। इस भाग में हम वाष्प दाब और द्रव के क्वथनांक के विषय में पढ़ेंगे।

5.14.1 द्रव का वाष्प दाब

आप जानते हैं कि किसी खुले पात्र में रखा द्रव पूरी तरह वाष्पित हो जाता है। यदि द्रव को किसी बंद पात्र में, जैसे ढक्कन लगी बोतल में वाष्पित होने दिया जाए, तो वाष्पन प्रारंभ होता है, परन्तु कुछ समय बाद द्रव के तल में हो रहा परिवर्तन रुक जाता है। आइए, इसे समझने का प्रयास करें। बंद पात्र में द्रव पृष्ठ से वाष्पित हो रहे अणु सीमित स्थान में रहते हैं। ये अणु आपस में



प्रारंभ में अणुओं का वाष्पन

कुछ समय पश्चात् संघनन प्रारंभ होता है

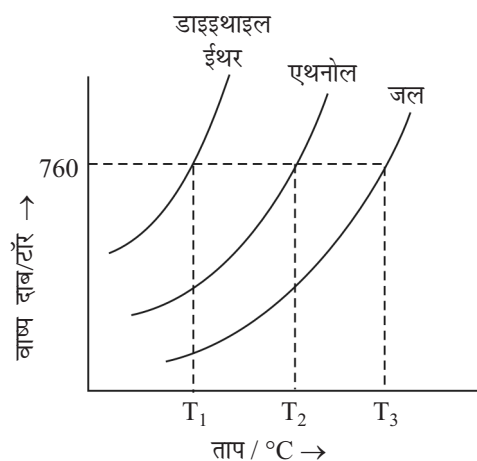
वाष्पन और संघनन की दर साम्यावस्था में समान हो जाती है

चित्र 5.16 : रिक्त जार के नीचे साम्यावस्था (वाष्प द्रव) संस्थापित करना



टिप्पणियाँ

टकराकर अथवा वायु के अणुओं से टकराकर पुनः द्रव की सतह में वापस चले जाते हैं। इसे संघनन कहते हैं। आरंभ में संघनन की दर से वाष्पन की दर अधिक होती है लेकिन जैसे-जैसे द्रव की सतह के ऊपर अणु एकत्रित होने लगते हैं संघनन की दर बढ़ने लगती है। कुछ समय बाद वाष्पन और संघनन की दरें समान हो जाती हैं और साम्यावस्था प्राप्त हो जाती है (चित्र 5.16)। ऐसी स्थिति में द्रव के ऊपर वाष्प में अणुओं की संख्या स्थिर हो जाती है। ये अणु द्रव की सतह पर दाब डालते हैं और इस दाब को साम्यावस्था वाष्प दाब अथवा संतृप्त वाष्प दाब अथवा केवल वाष्प दाब कहते हैं (चित्र 5.16)। किसी विशेष ताप पर द्रव के वाष्प दाब का विशिष्ट मान होता है। उदाहरण के लिए 20°C पर जल का वाष्प दाब 17.5 टॉर और बेन्जीन का वाष्प दाब 75.00 टॉर होता है। ताप के बढ़ने से द्रव का वाष्प दाब बढ़ जाता है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि ताप बढ़ाने से और अधिक अणुओं में आकर्षण बल को पराभूत करने योग्य ऊर्जा आ जाती है और वे सतह से निकलकर वाष्प बना देते हैं। वाष्प दाब और ताप का ग्राफ वाष्प दाब वक्र कहलाता है। चित्र 5.17 में कुछ द्रवों के वाष्प दाब वक्र दिखाए गए हैं।



चित्र 5.17 कुछ द्रवों के वाष्प दाब वक्र

यदि हम बंद पात्र में से कुछ वाष्प निकाल दें तो क्या होगा? क्या द्रव का वाष्प दाब कम हो जाएगा, बढ़ जाएगा अथवा स्थिर रहेगा? उक्त ताप पर वाष्प दाब स्थिर रहेगा। वाष्प निकालने के बाद आरम्भ में तो वाष्प दाब कम होगा परन्तु साम्यावस्था बनाए रखने के लिए शीघ्र ही कुछ द्रव वाष्पित हो जाएगा अतः उक्त विशिष्ट ताप पर वाष्प दाब स्थिर रहेगा।

5.14.2 क्वथन

आपने देखा होगा कि जब किसी पात्र में जल गरम किया जाता है तो उसकी तली में बुलबुले बनने लगते हैं। उसे अधिक गरम करने पर अधिक बुलबुले बनने लगते हैं। ये बुलबुले किस पदार्थ के बने होते हैं? आरंभ में ये हवा के बने होते हैं जो ताप के बढ़ने पर द्रव से बाहर निकल जाती है। कुछ समय बाद संपूर्ण द्रव में वाष्प के बुलबुले बनने लगते हैं। ये जल वाष्प के बुलबुले ऊपर उठकर सतह पर टूट जाते हैं। ऐसी स्थिति आने पर हम कहते हैं कि द्रव का क्वथन हो रहा



टिप्पणियाँ

है। द्रव में बुलबुले ऊपर उठकर तभी टूटते हैं जब द्रव का वाष्प दाब वायुमंडलीय दाब के बराबर होता है।

जिस ताप पर क्वथन होता है उसे द्रव का क्वथनांक कहते हैं। इस ताप पर द्रव का वाष्प दाब वायुमंडलीय दाब के बराबर होता है। अतः क्वथनांक, वायुमंडलीय दाब पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए 760 टॉर पर जल का क्वथनांक 100°C होता है और 700 टॉर पर जल का क्वथनांक 97.7°C होता है।

जिस ताप पर द्रव का वाष्प दाब मानक वायुमंडलीय दाब या 760 टॉर के बराबर होता है उसे द्रव का सामान्य क्वथनांक कहते हैं।

किसी द्रव का क्वथनांक उसकी प्रकृति पर निर्भर करता है। अधिक वाष्पशील द्रव, कम वाष्पशील द्रव की तुलना में कम ताप पर क्वथन करेगा। आप चित्र 7.3 में देख सकते हैं कि जल की तुलना में डाइइथाइल ईथर बहुत कम ताप पर क्वथन करता है क्योंकि वह बहुत वाष्पशील द्रव है। एथनोल का क्वथनांक डाइइथाइल ईथर और जल के क्वथनांक के बीच में होता है। वाष्प दाब अथवा क्वथनांक द्रव के अणुओं के बीच आकर्षण बल का अनुमान देते हैं। कम क्वथनांक वाले द्रवों में अधिक क्वथनांक वाले द्रवों की अपेक्षा दुर्बल आकर्षण बल होते हैं।

आप किसी द्रव का उसके सामान्य क्वथनांक के अलावा अन्य किसी ताप पर भी क्वथन कर सकते हैं। कैसे? सिर्फ द्रव के ऊपर दाब को बदल कर ऐसा किया जा सकता है। यदि आप दाब बढ़ाते हैं तो आप क्वथनांक बढ़ाते हैं और यदि आप दाब घटाते हैं तो आप क्वथनांक कम करते हैं। पहाड़ों पर वायुमंडलीय दाब कम होता है अतः जल का क्वथनांक भी कम हो जाता है। पहाड़ों पर रहने वाले लोगों को खाना पकाते समय इस समस्या का सामना करना पड़ता है। इसलिए वे प्रेशर कुकर का प्रयोग करते हैं। प्रेशर कुकर में खाना जल्दी क्यों पक जाता है? प्रेशर कुकर का ढक्कन जल वाष्पों को बाहर जाने नहीं देता है। गरम करने पर जल वाष्प प्रेशर कुकर के अन्दर जमा हो जाती है और कुकर के अन्दर का दाब बढ़ जाता है। इससे जल अधिक ताप पर उबलता है और खाना जल्दी बन जाता है।

5.14.3 वाष्पन और क्वथन

वाष्पन और क्वथन, दोनों में द्रव वाष्प में परिवर्तित होता है इसलिए दोनों समान लगते हैं। किन्तु दोनों में कुछ अंतर हैं। वाष्पन सभी तापों पर, द्रव के हिमांक से क्वथनांक तक होता है जबकि क्वथन एक विशिष्ट ताप पर ही यानि क्वथनांक पर ही होता है। वाष्पन धीमा, पर क्वथन बहुत तेज प्रक्रम है। वाष्पन द्रव के केवल पृष्ठ पर होता है पर क्वथन सारे द्रव में होता है। वाष्पन और क्वथन के ये अंतर सारणी 5.5 में दिए गए हैं।

सारणी 5.3 : वाष्पन और क्वथन के बीच अंतर

क्र. सं.	वाष्पन	क्वथन
1.	यह सब तापों पर होता है	यह एक विशिष्ट ताप पर होता है
2.	यह धीमा प्रक्रम है	यह तेज प्रक्रम है
3.	यह केवल द्रव के पृष्ठ पर होता है	यह पूरे द्रव में होता है



पाठगत प्रश्न 5.4

1. निम्नलिखित वाक्यों का मिलान कीजिए:

कालम I

कालम II

- | | |
|--|--|
| (i) द्रवों का निश्चित आयतन होता है। | (A) द्रवों के अणु चारों ओर गति करते हैं। |
| (ii) द्रव जिस पात्र में होते हैं, उसका आकार ग्रहण कर लेते हैं। | (B) द्रवों के अणु बहुत पास होते हैं और उनके बीच बहुत कम स्थान खाली होता है। |
| (iii) द्रवों की संपीड्यता बहुत कम होती है। | (C) द्रवों में अंतराण्विक बल इतना प्रबल होता है कि उनके अणु एक निश्चित सीमा में गति कर सकें। |

2. जब किसी द्रव को क्वथन शुरू होने तक गर्म किया जाता है –

- (i) प्रारंभ में जो बुलबुले पात्र की तली और पात्र की दीवारों के साथ होते हैं, वे किसके बने होते हैं?
- (ii) उबलते द्रव में बनने वाले बड़े बुलबुले किसके हैं?

3. द्रव अ, ब और स क्रमशः 65°C, 120°C और 90°C पर क्वथन करते हैं। इन्हें अंतराण्विक बल के घटते क्रम में लिखिए।



5.14 पृष्ठ तनाव

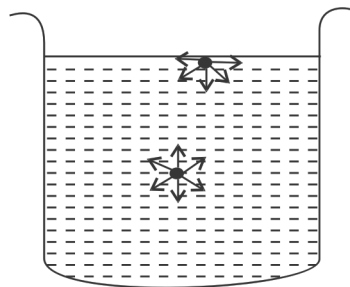
अंतराण्विक बलों का एक नाटकीय प्रभाव द्रव एक अन्य गुणधर्म के रूप में दिखाते हैं, उसका नाम है **पृष्ठ तनाव**। द्रव के अंदर का कोई भी अणु, पड़ोसी अणुओं के साथ चारों ओर से बराबर का आकर्षण बल लगने के कारण, नेट कोई बल महसूस नहीं करता। दूसरी ओर द्रव के पृष्ठ का अणु, पृष्ठ के अन्य अणुओं अथवा पृष्ठ के नीचे के अणु द्वारा अन्दर की ओर खिंचाव महसूस करता है (चित्र 5.18)। परिणामतः पृष्ठ पर तनाव हो जाता है जैसे कि द्रव को खिंची त्वचा (अथवा खिंची झिल्ली) से ढका गया हो। यह परिघटना **पृष्ठ तनाव** कहलाती है। **मात्रात्मक दृष्टि से पृष्ठ तनाव वह बल है जो द्रव के पृष्ठ पर खिंची एक काल्पनिक रेखा की इकाई लम्बाई पर लम्बवत और द्रव की ओर लगता है।** जैसा कि चित्र 5.19 में दिखाया गया है, इसे ग्रीक अक्षर 'गामा' γ से निरूपित किया जाता है। इसका SI मात्रक है न्यूटन प्रति मीटर ($N m^{-1}$) और CGS मात्रक है डाइन प्रति सेमी. ($डाइन सेमी^{-1}$)। दोनों मात्रकों का संबंध इस प्रकार प्रकार है: $1 N m^{-1} = 10^3 dyne cm^{-1}$



टिप्पणियाँ

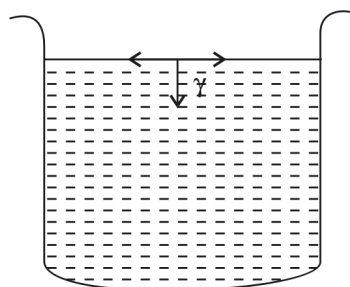


टिप्पणियाँ



चित्र 5.18: सतह पर तथा द्रवों के आयतन में अणुओं पर बल कार्य करते हैं

किसी द्रव के पृष्ठ अणु एक स्थिर अंतरमुखी बल का अनुभव करते हैं इसलिए इन अणुओं की ऊर्जा द्रव के अंदर उपस्थित अणुओं से अधिक होती है। इस कारण से द्रव अपने पृष्ठ पर कम से कम अणु रखते हैं। ऐसा वे अपने पृष्ठ क्षेत्रफल को अल्पतम रख कर करते हैं। पृष्ठ क्षेत्रफल बढ़ाने के लिए पृष्ठ पर अणुओं को बढ़ाना पड़ेगा, ऐसा केवल ऊर्जा देने या कार्य करने से हो सकता है। **इकाई मात्रा में पृष्ठ क्षेत्रफल बढ़ाने के लिए दी गई ऊर्जा (या किया गया कार्य) पृष्ठ ऊर्जा कहलाती है।** इसका मात्रक जूल प्रति वर्ग मीटर, $J m^{-2}$ अथवा $N m^{-1}$ है (क्योंकि $1J = 1N m$)। अतः विमा के अनुसार, पृष्ठ तनाव और पृष्ठ ऊर्जा समान मात्राएँ हैं और इनका सांख्यिक मान भी समान होता है।



चित्र 5.19: द्रव की सतह पर पृष्ठ तनाव बल का कार्य करना

ताप का प्रभाव

ताप बढ़ाने से द्रव का पृष्ठ तनाव कम होता है। क्रांतिक ताप पर बिलकुल गायब हो जाता है। ऐसा निम्नलिखित दो कारणों से होता है:

- गर्म करने पर द्रव फैल जाता है, इससे अंतराण्विक दूरियाँ बढ़ जाती हैं।
- गर्म करने पर, अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा अर्थात उनका अव्यवस्थित गतिक्रम बढ़ जाता है।

इन दोनों कारणों से अंतराण्विक बल कमजोर हो जाते हैं और पृष्ठ तनाव कम हो जाता है।

पृष्ठ क्रियाशील विलेयों का प्रभाव

वे विलेय जो द्रव के अंदर ना जाकर पृष्ठ पर ही सांद्रित होते हैं उन्हें पृष्ठ क्रियाशील विलेय अथवा **पृष्ठ सक्रियक** कहते हैं। इसका एक उदाहरण एल्कोहल है। इनको मिलाने से द्रव का

पृष्ठ तनाव कम हो जाता है। साबुन और अपमार्जकों की सफाई की क्रिया इसी तथ्य पर आधारित है।

पृष्ठ तनाव के कुछ प्रभाव

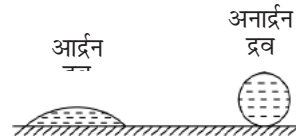
द्रवों के कुछ रोचक और आवश्यक गुणधर्म पृष्ठ तनाव के कारण होते हैं। आइए कुछ का अध्ययन करें:

(i) द्रव की बूंदों का गोलतः आकार

आप पढ़ चुके हैं कि द्रव अल्पतम पृष्ठ क्षेत्रफल रखते हैं। दिए गए आयतन के लिए अल्पतम पृष्ठ क्षेत्रफल वाला ज्यामितीय आकार गोलतः होता है। अतः, यदि कोई बाहरी बल कार्य नहीं कर रहा हो तो द्रव स्वतः ही गोलतः बूंद बनाते हैं। बारिश की बूंदें हवा के घर्षण के कारण विकृत गोलतः आकार की हो जाती हैं।

(ii) आर्द्रन और अनार्द्रन गुणधर्म

जब एक द्रव की बूंद ठोस सतह पर रखी जाती है तो वह गुरुत्वाकर्षण बल के कारण फैल कर एक पतली परत बना लेती है (चित्र 7.6)। ऐसा द्रव आर्द्रन द्रव कहलाता है। ज्यादातर द्रव इसी प्रकार के होते हैं। उदाहरण के लिए पानी अथवा एल्कोहल की बूंदें शीशे की सतह पर फैल जाती हैं। कुछ द्रव अलग तरह से व्यवहार करते हैं। शीशे की सतह पर मरकरी की बूंद नहीं फैलती (चित्र 5.20)। ऐसे द्रव अनार्द्रन द्रव कहलाते हैं।



चित्र 5.20: ठोस की सतह पर आर्द्रन और अनार्द्रन द्रव

द्रव की आर्द्रन या अनार्द्रन प्रकृति, दो तरह के बलों पर निर्भर करती है। द्रव के अणुओं के बीच अंतराण्विक बल, कोहीसिव बल कहलाता है जबकि द्रव और ठोस (जिसकी सतह पर द्रव बिंदु है) के अणुओं के बीच अंतराण्विक बल एडहीसिव बल कहलाता है। यदि एडहीसिव बल, कोहीसिव बल की तुलना में प्रबल है तब द्रव की आर्द्रन प्रकृति होगी और जब कोहीसिव बल, एडहीसिव बल से प्रबल है तब द्रव उस विशिष्ट ठोस सतह के प्रति अनार्द्रन प्रकृति का होगा।

(iii) कैपिलरी क्रिया

आइए निम्नलिखित क्रियाकलाप करें।



क्रियाकलाप 5.3

उद्देश्य : कोशिका क्रिया का अध्ययन करना

क्या चाहिए:

ग्लास की कोशिका नली, पानी, मरकरी, दो पैट्री डिश

टिप्पणियाँ



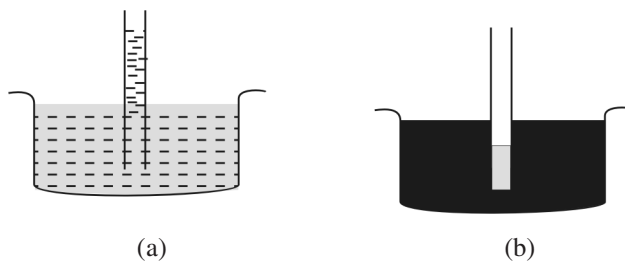
टिप्पणियाँ

क्या करना है:

- (i) एक पेट्री डिश में पानी लें।
- (ii) 3-4 सेमी. लम्बी कोशिका नली का एक सिरा उसमें डुबाएँ।
- (iii) दूसरी पेट्री डिश में मरकरी लें।
- (iv) दूसरी 3-4 सेमी. लम्बी कोशिका का एक सिरा उसमें डुबाएँ।

क्या देखें:

दोनों कोशिकाओं में पानी और मरकरी के तल का अवलोकन करें। क्या वह पेट्री डिश के द्रव के तल के ऊपर है या नीचे?



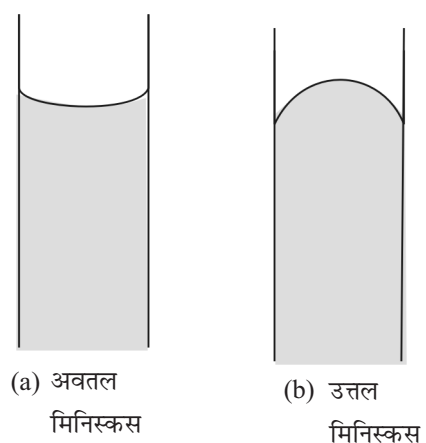
चित्र 5.21: कोशिका क्रिया

आप देखेंगे कि चित्र 5.21(a) की तरह पानी कोशिका में ऊपर चढ़ गया है। दूसरी तरफ मरकरी में डूबी कोशिका में तल चित्र 5.21 (b) की तरह गिर गया है।

कोशिका में द्रव के चढ़ने या गिरने की परिघटना को कोशिका क्रिया कहते हैं। पानी कोशिका में आर्द्रन प्रकृति के कारण चढ़ेगा, क्योंकि यहाँ कोहीसिव बल से एडहीसिव बल प्रबल है। पानी कोशिका में चढ़ कर शीशे की दीवार के साथ स्पर्श क्षेत्रफल बढ़ाता है। मरकरी शीशे के सापेक्ष अनार्द्रन है, इसका कोहीसिव बल, एडहीसिव बल से प्रबल है। इसलिए स्पर्श क्षेत्रफल अल्पतम करने के लिए यह कोशिका में अवसादित हो जाता है।

(iv) वक्र मिनिस्कस

जब पानी जैसा कोई आर्द्रन द्रव शीशे की नली में लिया जाता है तो वह अपना स्पर्श क्षेत्रफल बढ़ाने के लिए दीवारों के साथ चढ़ जाता है। इससे द्रव का तल (मिनिस्कस) वक्र हो जाता है। यह अवतल वक्र (चित्र 5.21) बनाता है। मरकरी जैसा अनार्द्रन द्रव शीशे की नली में लेने पर, अपना स्पर्श क्षेत्रफल कम करने के लिए दीवार के साथ अवसादित हो जाता है। इसका मिनिस्कस (चित्र 5.22) की तरह अतल हो जाता है।



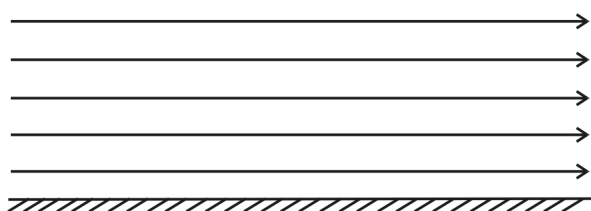
चित्र 5.22: द्रव का मिनिस्कस वक्र

5.15 श्यानता (विस्कासिता)

हर द्रव में प्रवाह की क्षमता होती है। ऐसा इसलिए क्योंकि द्रव के अणुओं में गति होती है, किन्तु एक सीमित स्थान में ही होती है। पानी पहाड़ी से नीचे जाता है। गुरुत्वाकर्षण बल के कारण, अथवा पम्प किए जाने पर पाइप में बहता है। द्रव के प्रवाह के लिए किसी बाहरी बल की आवश्यकता होती है। कुछ द्रव जैसे ग्लिसरोल या शहद धीरे प्रवाह करते हैं जबकि अन्य जैसे पानी या एल्कोहल तेजी से प्रवाह करते हैं। यह अंतर प्रवाह के प्रति आंतरिक घर्षण के कारण होता है। इसे श्यानता कहते हैं। अधिक श्यानता वाले द्रव जैसे ग्लिसरोल या शहद धीरे प्रवाह करते हैं क्योंकि वे अधिक विस्कस होते हैं। जल और एल्कोहल की विस्कसिता कम होती है और वे कम विस्कस होते हैं, वे तेजी से प्रवाह करते हैं।



टिप्पणियाँ



ठोस का पृष्ठ

चित्र 5.23: द्रव का विभिन्न परतों में प्रवाह

विस्कसिता अंतराण्विक बल से संबंधित होती है। प्रबल अंतराण्विक बल वाले द्रव अधिक विस्कस होते हैं। आइए, इसे चित्र 5.23 की सहायता से समझें। जब एक द्रव अपरिवर्तित रूप से प्रवाहित हो रहा हो, तो वह परतों में प्रवाह करता है, एक परत दूसरी परत पर फिसलती जाती है। इसे **स्तरीय प्रवाह** कहते हैं। जब एक स्थिर क्षैतिज तल पर से एक द्रव अपरिवर्तित रूप से प्रवाहित हो रहा हो, तो सतह के बिल्कुल साथ संलग्न परत एडहीसिव बल के कारण स्थिर होती है। जैसे-जैसे स्थिर सतह से दूरी बढ़ती है, परतों का वेग बढ़ता जाता है। अतः अलग-अलग परतें अलग वेग से प्रवाह करती हैं। अंतराण्विक बलों (कोहीसिव बल) के कारण प्रत्येक परत साथ वाली परत से घर्षण बल अनुभव करती है। दो परतों के बीच यह घर्षण बल, f निम्नलिखित पर निर्भर करता है

(i) दोनों के बीच स्पर्श क्षेत्रफल A

(ii) परतों के बीच दूरी, dx

(iii) परतों के बीच वेग का अंतर, du

ये आपस में संबंधित हैं:

$$f = \eta A \frac{du}{dx}$$

यहाँ η (ग्रीक शब्द 'ईटा') को श्यानता गुणांक कहा जाता है और $\frac{du}{dx}$ परतों के बीच वेग प्रवणता है।

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

गैसीय और द्रव्य की अवस्थाएँ

यदि $A = 1 \text{ cm}^2$, $du = 1 \text{ cm s}^{-1}$ और $dx = 1 \text{ cm}$,

$$\text{तब } f = \eta$$

अतः श्यानता गुणांक, दो समानांतर द्रवों की परतों के बीच घर्षण बल है जिसका स्पर्श क्षेत्रफल 1 cm^2 , आपस की दूरी 1 cm और दोनों का वेग अंतर 1 cm s^{-1} हो। यह भी कह सकते हैं कि f वह बाह्य बल है जो दो परतों, जिनका स्पर्श क्षेत्रफल A है, dx की दूरी पर है और उनका वेग अंतर du है, के बीच घर्षण बल को पराभूत करके अपरिवर्तित प्रवाह जारी रखता है।

मात्रक

CGS पद्धति में श्यानता का मात्रक $\text{dyne cm}^{-2} \text{ s}$ है। इसे प्वाज (P) भी कहते हैं। SI पद्धति में मात्रक $\text{N m}^{-2} \text{ s}$ अथवा 1 Pa s है।

दोनों मात्रकों का संबंध है: $1 \text{ Pa s} = 10 \text{ P}$

प्वाज मात्रक बहुत बड़ा होता है, उसके अंश गुणांक सेन्टी प्वाज ($1 \text{ cP} = 10^{-2} \text{ P}$) और मिली प्वाज ($1 \text{ mP} = 10^{-3} \text{ P}$) द्रवों के लिए प्रयुक्त होते हैं और माइक्रोप्वाज ($\mu\text{P} = 10^{-6} \text{ P}$) गैसों के लिए प्रयुक्त होता है।

ताप का प्रभाव

ताप बढ़ाने से द्रव की श्यानता कम होती है। गर्म करने पर अंतराण्विक बल कम हो जाता है। जैसा कि आपने पिछले भाग (7.4) में पढ़ा है।



पाठगत प्रश्न 5.5

1. रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए—

- द्रव के अंदर वाले अणु की तुलना में द्रव के पृष्ठ वाले अणु में ऊर्जा होगी।
- ठंडा करने पर द्रव का पृष्ठ तनाव.....
- अनार्द्रन द्रव का मिनिस्कस आकार का होता है जबकि आर्द्रन द्रव का आकार होता है।
- जब शीशे की कोशिका नली का एक सिरा द्रव में डुबाया गया तो कोशिका में द्रव का तल कम हो गया। इस द्रव के एडहीसिव बल, शीशे और द्रव के कोहीसिव बल की तुलना में हैं।
- द्रव X द्रव Y की तुलना में अधिक विस्कस है। Y के अंतराण्विक बल X की तुलना में हैं।

2. निम्नलिखित के SI मात्रक बताइए—
 - (i) पृष्ठ तनाव
 - (ii) श्यानता गुणांक
3. द्रव न्यूनतम पृष्ठ क्षेत्रफल धारण करने की कोशिश क्यों करते हैं?



आपने क्या सीखा

- द्रव्य की तीन अवस्थाएँ होती हैं—ठोस, द्रव और गैस
- द्रव्य की तीन अवस्थाओं में भिन्नता का कारण पदार्थ में विद्यमान अणुओं की आपेक्षिक निकटता में अंतर है।
- गैस के दाब, आयतन, ताप और मोलों की संख्या के बीच एक निश्चित संबंध होता है जो कि बॉयल नियम, चार्ल्स नियम और आवग्रादो नियम द्वारा दिया जा सकता है।
- जो गैस, गैस नियमों का पालन करती है उसे आदर्श गैस कहते हैं।
- डॉल्टन नियम अक्रियाशील गैसों के आंशिक दाब और कुल दाब के बीच संबंध देता है।
- संयोजित आयतनों के गेलूजाक नियम तथा एवोगाद्रो के नियम द्वारा अणु का तथ्य प्रतिपादित हुआ।
- अधिकांश गैसों आदर्श व्यवहार से विचलित होती हैं। गैसों का आदर्श व्यवहार से विचलन, अणुगतिक सिद्धांत की कुछ गलत धारणाओं के कारण होता है।
- उचित परिस्थितियों में वास्तविक गैसों का द्रवीकरण किया जा सकता है।
- द्रवों के अंतराण्विक बल गैसों की तुलना में अधिक प्रबल होते हैं किन्तु ये इतने ही प्रबल होते हैं कि द्रवों के अणु एक निश्चित सीमा में गति कर सकें। द्रवों में अंतराणुक दूरी भी कम होती है।
- द्रवों का निश्चित आयतन होता है पर निश्चित आकार नहीं। ये लगभग असंपीड्य होते हैं और इनका विसरण होता है।
- द्रव वाष्पित होते हैं और विशिष्ट ताप पर निश्चित वाष्प दाब डालते हैं।
- क्वथनांक, वह ताप है जिस पर द्रव का वाष्प दाब बाह्य दाब के बराबर हो जाता है।
- द्रव की सतह पर खींची गई एक रेखा की इकाई लम्बाई पर लग रहे लंबवत बल, जोकि द्रव की तरफ लग रहा हो, को पृष्ठ तनाव कहते हैं।
- पृष्ठ तनाव के कारण द्रव न्यूनतम पृष्ठ क्षेत्रफल धारण करते हैं और कोशिका में चढ़ने या गिरने जैसी परिघटना व वक्र मिनिस्कस दिखाते हैं।
- द्रव के प्रवाह पर लगने वाला आंतरिक घर्षण बल विस्कासिता या श्यानता है।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ



पाठांत प्रश्न

- निम्नलिखित के लिए, ग्राफ आरेखित कीजिए:
 - स्थिर T और n पर, p के साथ V का आरेख
 - स्थिर T और n पर, $1/V$ के साथ p का आरेख
 - स्थिर p पर, T के साथ V का आरेख
- STP पर 1 मोल गैस कितना आयतन घेरती है?
- 1.5 atm दाब पर एक गैस के नमूने का आयतन 500 mL है। यदि ताप को स्थिर रखा जाए तो निम्न दाबों पर गैस का आयतन क्या होगा?
 - 1 atm
 - 5.0 atm
- गैसों के अणुगतिक सिद्धांत की उन गलत धारणाओं की सूची बनाइए जिनसे वान-डर-वाल्स समीकरण बना।
- मानक ताप और मानक दाब किसे कहते हैं?
- निम्नतम संभव ताप कितना है?
- CO_2 को 35°C पर द्रवित नहीं किया जा सकता, चाहे कितना भी अधिक दाब क्यों न लगाया जाए। क्यों?
- 55K ताप और 0.99 atm दाब पर नाइट्रोजन गैस के एक नमूने का भार 9.3 g है और उसका आयतन 12.4 L है। यदि ताप को बढ़ाकर 220 K कर दिया जाए तो उसका आयतन कितना हो जाएगा? दाब को स्थिर मान लीजिए।
- यदि STP पर आक्सीजन के एक मोल का आयतन 22.4 L हो तो 27°C ताप और 2 atm दाब पर उसका आयतन परिकलित कीजिए।
- मैक्सवेल-बोल्ट्ज़मान नियम क्या है?
- संरचना के आधार पर द्रवों के निम्नलिखित गुणधर्मों की व्याख्या कीजिए।
 - आयतन
 - आकार
 - संपीड्यता
 - प्रवाहित होने की क्षमता
- द्रवों में विसरण क्यों होता है? व्याख्या करें।



टिप्पणियाँ

13. परिभाषा दीजिए :

(i) वाष्प दाब (ii) क्वथनांक

14. वाष्पन और क्वथन के बीच अंतर बताइए।

15. द्रव के वाष्प दाब पर ताप के प्रभाव की व्याख्या कीजिए।

16. पृष्ठ तनाव की परिभाषा दीजिए और उसके CGS और SI मात्रक लिखिए।

17. पृष्ठ ऊर्जा क्या है?

18. द्रव का पृष्ठ क्षेत्रफल बढ़ाने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता क्यों होती है?

19. पृष्ठ सक्रियक पदार्थ मिलाने से द्रव के पृष्ठ तनाव पर क्या प्रभाव पड़ता है?

20. द्रव की बूंदें गोलतः आकार की क्यों होती हैं?

21. आर्द्रन और अनार्द्रन द्रव क्या होते हैं?

22. द्रव A और B का कोहीसिव बल क्रमशः C_1 और C_2 है और $C_1 > C_2$ है। किस द्रव का पृष्ठ तनाव अधिक होगा?

23. द्रव A शीशे की कोशिका नली में चढ़ता है। यदि इसकी एक बूंद समतल शीशे की सतह पर रखी जाए तो क्या वह फैलेगी या नहीं? व्याख्या कीजिए।

24. एक द्रव शीशे की नली में अतल मिनिस्कस बनाता है। उसकी प्रकृति पर टिप्पणी कीजिए।

25. श्यानता की परिभाषा दीजिए।

26. श्यानता गुणांक क्या है?

27. श्यानता गुणांक के CGS और SI मात्रक दीजिए।

28. ताप का क्या प्रभाव होता है:

(i) पृष्ठ तनाव पर (ii) वाष्प दाब पर (iii) द्रव की श्यानता पर?



अपने उत्तरों की जाँच कीजिए

5.1

1. द्रवों की तुलना में गैसों में अंतराण्विक दूरी अधिक होने के कारण

2. बॉयल नियम की समीकरण है:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$(.20 \text{ atm}) (500 \text{ mL}) = p_2 (10 \text{ mL})$$

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

गैसीय और द्रव्य की अवस्थाएँ

$$p_2 = \frac{(0.20 \text{ atm})(500 \text{ ml})}{10 \text{ ml}}$$

$$p_2 = 10 \text{ atm}$$

3. आवोगाद्रो नियम से:

$$O_2 \text{ के मोल} = \text{अज्ञात गैस के मोल}$$

$$\frac{2.00 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{1.75 \text{ g}}{\text{अज्ञात गैस का अणुभार}}$$

$$\text{अज्ञात गैस का मोलर द्रव्यमान} = \frac{1.75 \times 32}{2.00} = 28 \text{ g mol}^{-1}$$

अज्ञात गैस का मोलर द्रव्यमान 28 g mol^{-1} है।

5.2

1. एक गैस के अणुओं का दूसरी गैस में गति करना विसरण है। पात्र के सूक्ष्म छिद्र में से गैस के निकलने को निस्सरण कहते हैं।
2. अमोनिया और हाइड्रोजन क्लोराइड आपस में क्रियाशील हैं, डाल्टन नियम अक्रियाशील गैसों पर लागू होता है।

$$3. \frac{r_{O_3}}{r_{CO_2}} = \left(\frac{M_{CO_2}}{M_{O_3}} \right)^{1/2}$$

$$\frac{0.271}{0.290} = \left(\frac{44}{M_{O_3}} \right)^{1/2}$$

दोनों और वर्ग लेने पर:

$$\frac{(0.271)^2}{(0.290)^2} = \frac{44}{M_{O_3}}$$

$$M_{O_3} = \frac{44 \times 0.29 \times 0.29}{0.271 \times 0.271} = 50.4$$

O_3 का अणु द्रव्यमान = 50.4

4. आदर्श गैस समीकरण से

$$pV = nRT$$

$$p \times 1.0 = (5.0 \text{ mol}) (0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) 320 \text{ K}$$

$$p = \frac{(5.0 \text{ mol}) (0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) 320 \text{ K}}{1.0 \text{ L}}$$

$$p = 131.3 \text{ atm}$$



टिप्पणियाँ

5.3

1. कम दाब और उच्च ताप

2. b

$$\begin{aligned}
 3. \quad u_{rms} &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\
 &= \sqrt{\frac{3 (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (293 \text{ K})}{(0.048 \text{ kg mol}^{-1})}} \\
 &= \sqrt{\frac{(8.314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (293 \text{ K})}{0.048 \text{ kg mol}^{-1}}} \\
 &= 390.3 \text{ ms}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$4. \quad Z = \frac{pV_m}{RT} = \text{यहाँ } V_m = \text{मोलर आयतन}$$

Z संपीड्यता गुणक है।

5.4

1. (i) C; (ii) A; (iii) B

2. (i) हवा (ii) द्रव वाष्प

3. $B > C > A$

5.5

1. (i) अधिक

(ii) बढ़ता है

(iii) अतल: अवतल

(iv) प्रबलतर

(v) दुर्बल

2. (i) N m^{-1} ; (ii) $\text{N m}^{-2} \text{ s}$

3. अंतरमुखी बल के कारण द्रव के पृष्ठीय अणुओं की ऊर्जा अधिक होती है, इसलिए द्रवों के पृष्ठ पर न्यूनतम अणु होते हैं या उनका न्यूनतम पृष्ठीय क्षेत्रफल होता है।



टिप्पणियाँ

6

ठोस अवस्था

आप जानते हैं कि पदार्थ की तीन अवस्थाएँ होती हैं – ठोस, द्रव और गैस। इनमें घटक कण (परमाणु, अणु और आयन) एक दूसरे से आकर्षण बल के कारण बंधे होते हैं। लेकिन इन बलों की प्रकृति और मात्रा में फर्क होता है। इस मॉड्यूल के पहले दो पाठों में आप द्रव और गैस अवस्था के विषय में पढ़ चुके हैं। इस पाठ में आप ठोस अवस्था के विषय में पढ़ेंगे। ठोस पदार्थों का द्रव और गैसों से अंतर उनकी दृढ़ता, दीर्घ परासी विन्यास, निश्चित आयतन और निश्चित आकार के आधार पर जाना जा सकता है। ठोस अवस्था में घटक कण बहुत पास-पास होते हैं और उनके बीच प्रबल आकर्षण बल होता है। यहाँ आप ठोसों की संरचना, वर्गीकरण और गुणधर्मों के बारे में पढ़ेंगे।



उद्देश्य

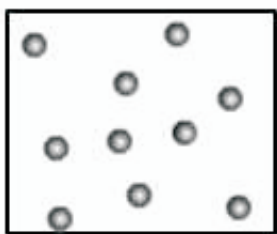
इस पाठ को पढ़ने के बाद आप :

- ठोस अवस्था की प्रकृति के बारे में बता सकेंगे;
- ठोस के गुणधर्मों को कणों के संकुलन और अंतराण्विक बलों के आधार पर समझा सकेंगे;
- क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय ठोसों के बीच अंतर कर सकेंगे;
- ठोस के गलनांक की व्याख्या कर सकेंगे;
- घटक कणों के बीच कार्य कर रहे बलों के आधार पर क्रिस्टलीय ठोसों का वर्गीकरण कर सकेंगे;
- एकक सेल एवं क्रिस्टल जालक की परिभाषा दे सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार के दो आयामी एवं तीन आयामी एकक सेलों की व्याख्या कर सकेंगे;
- ठोस में विभिन्न प्रकार के संकुलन का वर्णन कर सकेंगे;
- समन्वय संख्या को परिभाषित कर सकेंगे;

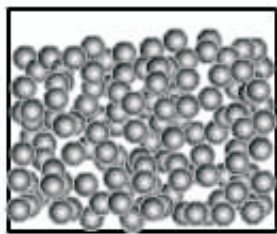
- सामान्य घनीय, काय केंद्रित घनीय और फलक केंद्रित घनीय एकक सेल में कणों की संख्या का परिकलन कर सकेंगे;
- ठोस के घनत्व को एकक सैल के गुणधर्मों से सम्बन्ध कर सकेंगे;
- सामान्य घनीय, कार्यकेन्द्रित घनीय और CCP/HCP जालको के लिए सकुलन क्षमता की गणना कर सकेंगे;
- अर्धव्यासों के अनुपात की परिभाषा दे सकेंगे;
- अर्धव्यासों के अनुपात का ठोस संरचना के साथ संबंध बता सकेंगे;
- साधारण आयनिक यौगिकों की संरचना की व्याख्या कर सकेंगे;
- फ्रैंक्ल और शॉटकी दोष के बारे में बता सकेंगे;
- अर्धचालकों में इलेक्ट्रान अभाव और इलेक्ट्रान प्रचुर अपमिश्रण करने होने वाले प्रभाव कर सकेंगे; और
- ठोसों का उनके वैद्युत और चुम्बकीय गुणधर्मों के आधार पर वर्गीकरण कर सकेंगे;

6.1 ठोस अवस्था की प्रकृति

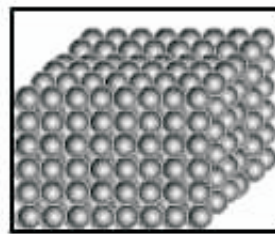
आप पाठ 6 में पढ़ चुके हैं कि अणुगतिक सिद्धांत के अनुसार, गैसों में अणुओं की बड़ी संख्या होती है और ये निरंतर, अनियमित ढंग से सभी दिशाओं में गति करते रहते हैं। इन अणुओं के बीच नगण्य अंतराण्विक बल होता है। अणुओं के बीच बहुत अधिक स्थान होने के कारण गैसों को संपीडित किया जा सकता है [चित्र 8.1(a)]। द्रवों में [चित्र 8.1(b)] भी अणु गतिमान होते हैं पर एक निश्चित सीमा में। इनमें अणुओं के बीच दूरी कम होने के कारण ये अपेक्षाकृत असंपीड्य होते हैं।



(a)



(b)



(c)

चित्र 6.1: द्रव्य की तीन अवस्थाओं को आरेख द्वारा प्रदर्शित करना (a) गैस, (b) द्रव, और (c) ठोस अवस्था

ठोस अवस्था में घटक कण बहुत पास होते हैं और इनमें दीर्घ परासी व्यवस्था होती है [चित्र 6.1(c)]। इसके कण स्वतंत्र अवस्था में नहीं घूमते किंतु ये निश्चित स्थिति में दोलन करते हैं।





टिप्पणियाँ

परिणामतः ठोस असंपीड्य, दृढ़ और निश्चित आकार वाले होते हैं। द्रवों के विपरीत ठोस का आयतन पात्र के आकार या नाप पर निर्भर नहीं करता।

6.2 ठोसों का वर्गीकरण

घटक कणों की व्यवस्था के अनुसार ठोसों को क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय में वर्गीकृत किया जाता है।

6.2.1 क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय ठोस

क्रिस्टलीय ठोसों में घटक कण एक आवर्ती क्रम में बंधे होते हैं इस कारण उनका सुनिश्चित आकार होता है। क्रिस्टल पद ग्रीक शब्द *क्रस्टालोस* (*krustallos*) अर्थात् बर्फ से बना है। नियमित व्यवस्था पूरे ठोस में फैली होने के कारण उसे दीर्घ परासी व्यवस्था कहा जाता है। दूसरी तरफ, कुछ ठोसों में कुछ ही भाग में व्यवस्था होती है, शेष अव्यवस्थित ही होता है। ऐसे पदार्थ अक्रिस्टलीय कहलाते हैं। सोडियम क्लोराइड और शक्कर क्रिस्टलीय ठोस के उदाहरण हैं। कांच, अक्रिस्टलीय सिलिका, रबर और उच्च अणु द्रव्यमान वाले बहुलक, अक्रिस्टलीय ठोस के उदाहरण हैं।

क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय ठोसों के बीच सबसे बड़ा अंतर यह है कि अक्रिस्टलीय ठोस दैशिक (isotropic) होते हैं (यानि कुछ भौतिक गुणधर्मों का सभी दिशाओं में समान मान होता है) जबकि क्रिस्टलीय ठोस विषमदैशिक (anisotropic) होते हैं (यानि कुछ भौतिक गुणधर्मों का विभिन्न दिशाओं में भिन्न मान होता है)। अपवर्तनांक और तापीय प्रसार गुणांक ऐसे दो भौतिक गुणधर्म हैं जो क्रिस्टल में विभिन्न दिशाओं में भिन्न मान दिखाते हैं। इसके अतिरिक्त क्रिस्टलीय ठोस एक निश्चित तापमान पर गलते हैं, अतः इनका निश्चित गलनांक होता है, जबकि अक्रिस्टलीय ठोसों का निश्चित गलनांक नहीं होता। ये एक ताप के परिसर में गलते हैं।

घटक कणों की अन्योन्यक्रियाओं के आधार पर क्रिस्टलीय ठोसों को चार वर्गों में बांटा जा सकता है।

6.3 क्रिस्टलीय ठोसों का वर्गीकरण

क्रिस्टलीय ठोसों के घटक कण दीर्घ परिसर व्यवस्था में विभिन्न आकर्षण बलों द्वारा बंधे होते हैं। ये बल कूलम्बिक या विद्युतस्थिर, सहसंयोजनक, धात्विक आबंध या दुर्बल अंतराण्विक प्रकृति के हो सकते हैं। ठोसों के गुणधर्मों में अंतर उनके घटक कणों के बीच बलों में अंतर के कारण होते हैं। घटक कणों को बांधने वाले बलों के आधार पर क्रिस्टलीय ठोसों को चार वर्गों में बांटा जाता है— आयनिक, आण्विक, सहसंयोजी और धात्विक ठोस। विभिन्न प्रकार के ठोसों के उदाहरण और उनके गुणधर्म सारणी 6.1 में दिए गए हैं।

सारणी 6.1: विभिन्न प्रकार के ठोसों के अभिलक्षण और गुणधर्म

ठोसों के प्रकार	कणों के घटक	कणों के बीच अन्योन्यक्रिया की प्रकृति	प्रगटन	गलनांक	उदाहरण
आयनिक	आयन	कूलम्बिक भंगुर	कठोर और	उच्च क्लोराइड	सोडियम जिंक सल्फाइड
आण्विक अघूर्णीय घूर्णीय	अणु	वान-डर-वाल्स द्विध्रुव-द्विध्रुव	कोमल भंगुर	कम	कार्बन डाइऑक्साइड आयोडीन, पानी आदि
सहसंयोजी	परमाणु	सहसंयोजी आबंधन	कठोर	अत्यधिक उच्च	डायमंड ग्रेफाइट, सिलिका आदि
धात्विक	परमाणु	धात्विक आबंधन	कठोर और आघातवर्ध्य	परिवर्तनशील	कॉपर, सिल्वर आदि



टिप्पणियाँ

सोडियम क्लोराइड आयनिक ठोस का उदाहरण है क्योंकि इसमें सोडियम और क्लोराइड आयन, विद्युत स्थिर अन्योन्यक्रियाओं द्वारा एक दूसरे की तरफ आकर्षित होते हैं। दूसरी तरफ आयोडीन आण्विक ठोस का उदाहरण है क्योंकि इसमें अणु दुर्बल वान-डर-वाल्स बलों से आबंध होते हैं। हीरा सहसंयोजी ठोस का उदाहरण है क्योंकि इसके घटक कार्बन परमाणुओं के बीच प्रबल सहसंयोजी बंध होते हैं, जबकि धातुओं में असंख्य धनात्मक आयन इलेक्ट्रॉनों के सागर से जुड़े होते हैं।

6.3 क्रिस्टलीय ठोसों के गुणधर्म

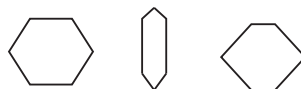
प्रतिदिन के कार्यों में ठोसों के उपयोग के कारण आप उनके निम्नलिखित गुणधर्मों से परिचित हैं :

- ठोस दृढ़ और निश्चित आकार के होते हैं।
- ठोसों का निश्चित आयतन होता है, पात्र के आकार या नाप का उस पर कोई प्रभाव नहीं होता।
- ठोस असंपीड्य होते हैं।

आप अनेक क्रिस्टलीय ठोसों से परिचित हैं जैसे शक्कर, फिटकरी, लवण, बहुमूल्य पत्थर आदि। आपने देखा होगा कि इनकी सतह चिकनी होती है। इन्हें क्रिस्टल का 'फलक' कहते हैं। घटक कणों की नियमित व्यवस्था से क्रिस्टल निर्माण के दौरान ये फलक बनते हैं, और ये असमान रूप से बढ़ते हैं। दो फलकों के बीच के आंतरिक कोण को अंतरफलकीय कोण कहते हैं और इसे विभाजित करने वाले फलकों पर खिंचे लंबों के बीच बने कोण से भी परिभाषित कर सकते हैं। क्रिस्टलीय ठोसों का एक और अभिलक्षण यह है कि किसी भी पदार्थ के क्रिस्टल किसी भी नाप और आकार के हों उनके अंतरफलकीय कोण हमेशा बराबर होते हैं। इस तथ्य को "अंतरफलकीय कोणों की समानता का नियम" के नाम से जाना जाता है जिसे स्टेनो ने दिया था (चित्र 6.2)।



टिप्पणियाँ



चित्र 6.2 : अंतरफलकीय कोणों की समानता

6.3.1 ठोस का गलनांक

ऊष्मा का ठोस पर क्या प्रभाव होता है? आपने देखा होगा कि ठोस गरम होने के बाद धीरे-धीरे द्रव में बदल जाता है। इस प्रक्रम को गलना कहते हैं। आपने यह भी देखा होगा कि विभिन्न ठोसों को द्रव में बदलने के लिए अलग-अलग सीमा तक गरम करना पड़ता है। जिस ताप पर ठोस द्रव में परिवर्तित होता है उसे उसका गलनांक कहते हैं। हर ठोस का एक निश्चित गलनांक होता है जिससे उसकी पहचान होती है और उसकी शुद्धता का पता लगता है। किसी ठोस के गलनांक से उसके घटक कणों के बीच उपस्थित आकर्षण बलों के बारे में भी पता लगता है। सोडियम क्लोराइड ($m.p = 1077 \text{ K}$) जैसे ठोसों का गलनांक बहुत अधिक होता है क्योंकि इसके आयनों के बीच प्रबल कूलम्बिक बल होते हैं। दूसरी तरफ आण्विक ठोस जैसे नैफथलीन ($m.p. = 353 \text{ K}$) का गलनांक कम होता है।

ठोस पर ऊष्मा के प्रभाव को घटक कणों की गति और उनकी ऊर्जा के आधार पर समझा जा सकता है। आप जानते हैं कि ठोस के घटक कण अपनी माध्य स्थिति पर ही दोलन करते हैं। जब ठोस को ऊष्मा दी जाती है तो उसके घटक कण ऊर्जा लाभ से अपनी साम्यावस्था की स्थितियों पर और जोर से दोलन करते हैं। जैसे-जैसे और ऊष्मा दी जाती है कणों की ऊर्जा बढ़ती जाती है अंततः उनके बीच के आकर्षण बल टूट जाते हैं और ठोस द्रव में परिवर्तित हो जाता है।



पाठगत प्रश्न 6.1

1. ठोस, द्रव और गैसीय अवस्थाओं में अंतर बताएँ।
2. अंतराण्विक बलों के आधार पर ठोसों का वर्गीकरण किस प्रकार किया जाता है?
3. स्टेनो का “अंतरफलकीय कोणों की समानता का नियम” क्या है?

6.4 क्रिस्टल जालक एवं एकक सेल

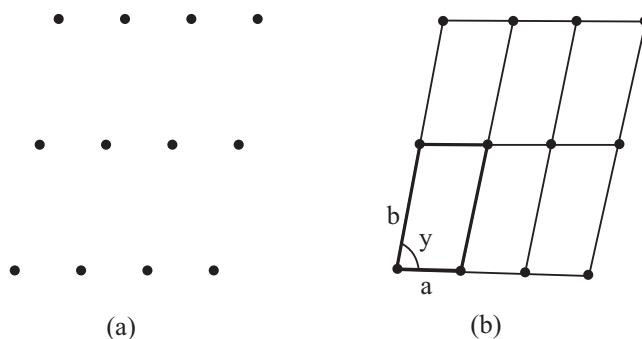
आप जानते हैं कि क्रिस्टलीय ठोसों में दीर्घ परिसर व्यवस्था होती है और संकुलित घटक कण नियमित त्रिविमीय प्रतिरूप में व्यवस्थित होते हैं। क्रिस्टलीय ठोसों को एक नियमित त्रिविमीय बिन्दुओं की व्यवस्था के रूप में निरूपित किया जाता जा सकता है। यहाँ प्रत्येक बिन्दु एक घटक कण को निरूपित करता है और यह जालक बिन्दु और व्यवस्था क्रिस्टल जालक या त्रिविम जालक या केवल जालक कहलाता है।



टिप्पणियाँ

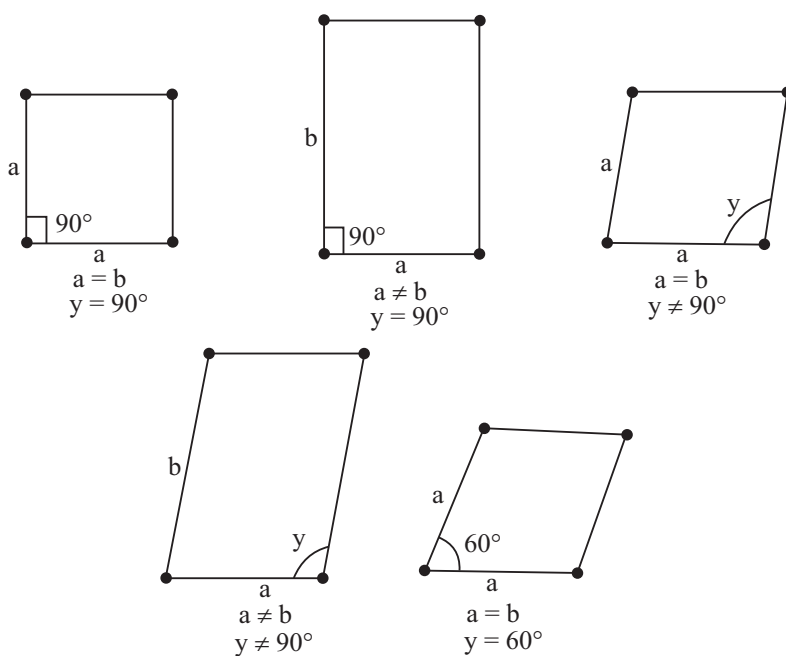
6.4.1 द्विविमीय जालक और एकक सेल

जालक का मतलब समझने के लिए पहले हम दो आयामी जालक को समझते हैं। जालक में बिन्दु होते हैं जो कि समतल या पृष्ठ पर (दो आयामों में) एक नियमित क्रम में व्यवस्थित होते हैं। एक ऐसा जालक चित्र 6.3 में दर्शाया गया है।



चित्र 6.3 (a) आयामी जालक और (b) इसकी इकाई सेल

जालक बिंदु व्यवस्था को चित्र 6.3 (b) में दर्शाया गया है। जब ये जालक बिंदु जुड़ते हैं तो जालक की ज्यामिति स्पष्ट हो जाती है। चित्र 6.3 (b) चार बिन्दुओं के समूहों को पुनः दोहरा कर समस्त पेटर्नो का उत्पन्न किया जा सकता है। इन बिन्दुओं को जोड़ने पर हमें जालक की इकाई सेल प्राप्त होती हैं (गहरे से दर्शाया गया है) दो आयामी जालक की इकाई सेल समानान्तर चर्तुभुज होती है जिसे a और b भुजाओं के बीच के कोण के रूप परिभाषित करते हैं। दो आयामी जालक में पाँच प्रकार के इकाई सेल सम्भव होते हैं। ये चित्र 6.4 b में दर्शाये गए हैं।



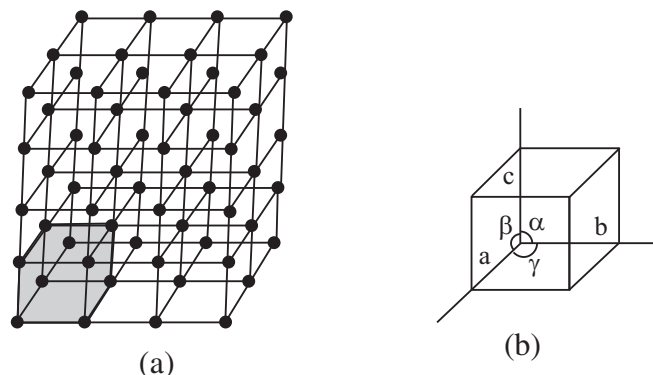
चित्र 6.4 पाँच प्रकार के लिए

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

इसी प्रकार त्रिविम में ठोस क्रिस्टल की संरचना जालक बिन्दुओं के त्रिविमीय जाल से निरूपित की जा सकती है (चित्र 6.5(a))। याद रखें कि जालक बिन्दु ठोस के घटक कणों की स्थिति दर्शाते हैं।



चित्र 6.5: त्रिविमीय ठोस क्रिस्टल जालक की व्यवस्था को दर्शाना

क्रिस्टल जालक के बिन्दुओं का एक समूह चुनकर हम उससे पूरा जालक बना सकते हैं, ऐसे समूह को बारंबार एकक या एकक सेल कहा जाता है। चित्र 6.5(a) में रंग किया हुआ क्षेत्र क्रिस्टल जालक के एकक सेल को दर्शाता है। त्रिविमीय जालक के एकक सेल की ज्यामिति को तीन प्रतिच्छेदी भुजाओं (जैसे a, b, तथा c) की लंबाई तथा इनके बीच कोणों a, b, तथा c द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है जैसा कि चित्र 6.5(b) में दिखाया गया है। एकक सेल को तीनों दिशाओं में बारंबार रखने पर हम पूरा जालक बना सकते हैं।

बाह्य रूपरेखा के आधार पर क्रिस्टलों को सात प्रकारों में वर्गीकृत किया जाता है, ये क्रिस्टल समुदाय कहलाते हैं। आंतरिक संरचना के आधार पर भी क्रिस्टल जालकों में सात प्रकार के एकक सेल होते हैं। सात प्रकार के क्रिस्टल समुदाय और उनके एकक सेल, उनकी कोर लंबाई, और अक्षीय कोण के साथ सारणी 6.2 में दिए गए हैं। सात सरल एकक सेल चित्र 6.6 में दिखाए गए हैं।

सारणी 6.2: सात क्रिस्टल पद्धति और उनके सम्भावी जालक प्रकार

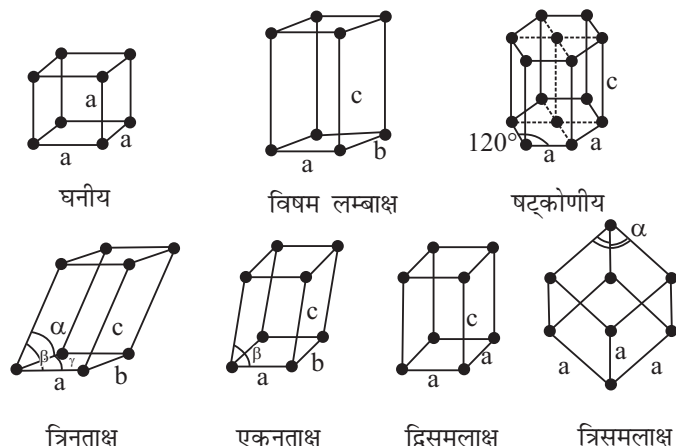
पद्धति	निर्देशांक	कोण	सम्भावी जालक प्रकार
घनीय	$a = b = c$	$a = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I
द्विसमलाक्ष	$a = b \neq c$	$a = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
विषमलम्बाक्ष	$a \neq b = c$	$a = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I, C
त्रिसमलाक्ष	$a = b = c$	$a = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P
षट्कोणीय	$a = b \neq c$	$a = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	P
एकनताक्ष	$a \neq b = c$	$a = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	P, I
त्रिनताक्ष	$a \neq b \neq c$	$a \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

* P= प्रिमिटिव, I= काय केन्द्रित, F= फलक केन्द्रित, C= अन्त केन्द्रित

चित्र 6.5 और 6.6 में दिखाए गए एकक सेलों के जालक बिन्दु केवल कोनों पर होते हैं।



टिप्पणियाँ

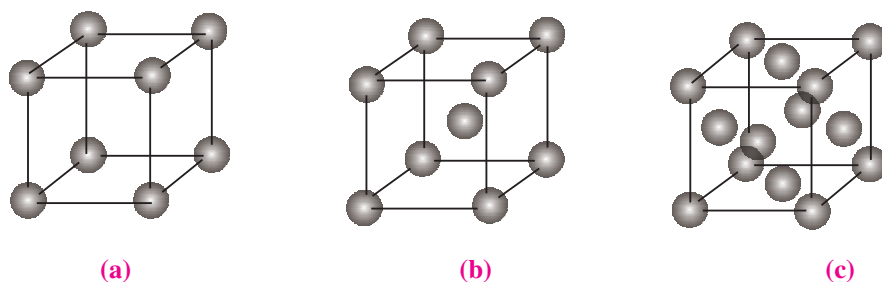


चित्र 6.6: प्रिमिटिव एकक सेल

ऐसे एकक सेल **प्रिमिटिव (P)** एकक सेल कहलाते हैं। कभी-कभी क्रिस्टल के एकक सेल में कोनों के साथ और भी जालक बिन्दु होते हैं। जिस एकक सेल के प्रत्येक फलक के केन्द्र में एक अतिरिक्त बिन्दु होता है वह **फलक केन्द्रित (F)** एकक सेल कहलाता है। जब एकक सेल एक ऐसा घन है जिसके केन्द्र में एक अतिरिक्त बिन्दु होता है तो वह **काय केन्द्रित (I)** एकक सेल कहलाता है। कुछ एकक सेलों में कोनों के जालक बिन्दुओं के अलावा, दो जालक बिन्दु किन्हीं भी दो विपरीत फलकों पर भी होते हैं इन्हें **अन्त केन्द्रित (C)** एकक सेल कहते हैं। सारणी 6.2 में विभिन्न क्रिस्टल समुदायों में जालकों के संभव प्रकार भी बताए गए हैं। सात क्रिस्टल समुदायों को जब इन संभावनाओं के साथ जोड़ा जाता है तो 14 संभव त्रिविमीय जालक मिलते हैं। इन्हें **ब्रवेस जालक** कहते हैं।

6.5 घनीय एकक सेलों में परमाणुओं की संख्या

सात क्रिस्टल समुदायों में से, आइए घनीय क्रिस्टल समुदाय वाले एकक सेलों के विषय में विस्तार से पढ़ें। सारणी 6.2 में आप देख सकते हैं कि घनीय क्रिस्टल समुदाय में तीनों ओर लंबाई बराबर होती है और तीनों कोण समकोण होते हैं। तीन संभव जालक प्रकारों यानि सामान्य घनीय, काय केन्द्रित घनीय और फलक केन्द्रित घनीय के एकक सेल घनीय क्रिस्टल समुदाय के होते हैं (चित्र 6.7)।



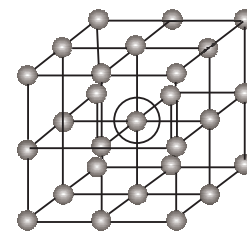
चित्र 6.7 : (a) प्रिमिटिव अथवा सामान्य (b) काय केन्द्रित और (c) फलक केन्द्रित घनीय एकक सेल



टिप्पणियाँ

एकक सेल में परमाणुओं की संख्या

जैसाकि आप जानते हैं कि एकक सेल में परमाणु, कोनों पर, काय केन्द्रित और फलक केन्द्रित हो सकते हैं। ये परमाणु आस-पास के एकक सेलों में उभयनिष्ठ होते हैं, अतः सभी पूरी तरह एकक सेल में नहीं होते। प्रत्येक एकक सेल में परमाणुओं की संख्या जानना आवश्यक है, आइए इनका परिकलन करना सीखें।



चित्र 6.8 : कोने का जालक बिन्दु आठ एकक सेलों द्वारा उभयनिष्ठ है।

(क) सामान्य घनीय एकक सेल

सामान्य एकक सेल में घन के कोनों पर परमाणु होते हैं (चित्र 6.7 (a))। एकक सेल के कोने का जालक बिन्दु आठ एकक सेलों में उभयनिष्ठ होता है। चित्र 6.8 में वृत्त के अंदर का परमाणु देखिए। अतः एकक सेल के कोने के परमाणु का योगदान $1/8$ होगा। प्रति एकक सेल परमाणुओं की गणना इस प्रकार कर सकते हैं :

कोने के परमाणुओं की संख्या = 8

कोने के परमाणु से उभयनिष्ठ एकक सेलों की संख्या = 8

$$\text{सामान्य घनीय एकक सेल में परमाणुओं की संख्या} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

(ख) कार्य केन्द्रित एकक सेल (bcc)

इसमें परमाणु केवल कोनों पर ही नहीं, घन के केन्द्र में भी होता है (चित्र 6.7 (b))। घन के केन्द्र का परमाणु पूरी तरह इस एकक सेल का होता है यानि किसी और एकक सेल से उभयनिष्ठ नहीं होता। कोने वाले परमाणु सामान्य घनीय एकक सेल की तरह होते हैं अतः प्रत्येक एकक सेल में परमाणुओं की संख्या इस प्रकार होगी :

कोने के परमाणुओं की संख्या = 8

कोने के परमाणु से उभयनिष्ठ एकक सेलों की संख्या = 8

$$\therefore \text{एकक सेल को योगदान} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

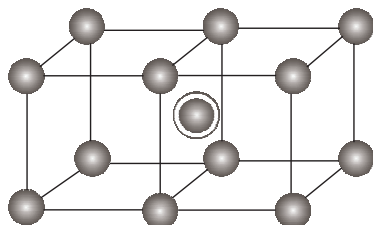
घन के केन्द्र में परमाणुओं की संख्या = 1

एकक सेल को योगदान = 1 (क्योंकि उभयनिष्ठ नहीं है)

कार्य केन्द्रित घनीय एकक सेल में परमाणुओं की संख्या = 1 + 1 = 2

(C) फलक केन्द्रित घनीय एकक सेल (fcc)

इसमें परमाणु न केवल कोनों पर परंतु प्रत्येक फलक के केन्द्र में भी होते हैं। अतः कोनों पर आठ जालक बिन्दु और फलक केन्द्र पर छः जालक बिन्दु होते हैं (चित्र 6.7 (c))। फलक केन्द्रित जालक बिन्दु दो एकक सेलों में उभयनिष्ठ होता है (चित्र 6.9)। पहले की तरह



चित्र 6.9: फलक केन्द्रित जालक बिन्दु दो एकक सेलों द्वारा उभयनिष्ठ होता है।

कोनों के परमाणुओं की संख्या = 8

इनसे उभयनिष्ठ एकक सेलों की संख्या = 8

प्रत्येक एकक सेल को योगदान = $8 \times \frac{1}{8} = 1$

फलक केन्द्र पर परमाणुओं की संख्या = 1

फलक केन्द्रित जालक बिन्दु से उभयनिष्ठ एकक सेलों की संख्या = 2

फलक केन्द्रित परमाणु का एकक सेल को योगदान = $6 \times \frac{1}{2} = 3$

फलक केन्द्रित घनीय एकक सेल में परमाणु बिन्दुओं की संख्या = $1 + 3 = 4$

विभिन्न घनीय एकक सेलों में, प्रत्येक एकक सेल में परमाणुओं की संख्या सारणी 8.3 में दी गई है।

सारणी 6.3: प्रत्येक एकक सेल में परमाणुओं की संख्या

क्रम संख्या	एकक सेल का प्रकार	प्रत्येक एकक में सेल में परमाणुओं की संख्या
1	साधारण घन	1
2	कार्य केन्द्रित घन	2
3	फलक केन्द्रित घन	4

6.6 एकक सेल के घनत्व की परिकलन करना

घनीय इकाई सेल का घनत्व इकाई सेल के गुणधर्मों से सम्बन्धित होता है।

$$\text{घनत्व} = \frac{\text{भार}}{\text{आयतन}}$$



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

(i) एकक सेल का आयतन

यदि एकक सेल की लम्बाई 'a' हो तो आयतन a^3 होता है।

(ii) एकक सेल का द्रव्यमान

पदार्थ का मोलर द्रव्यमान = M लेते हैं।

$$\therefore \text{एक परमाणु या अणु का द्रव्यमान} = \frac{M}{N_A}$$

यहाँ पर N_A = एवोगाड्रो स्थिरांक

पदार्थ के प्रत्येक एकक सेल में उपस्थित परमाणुओं और अणुओं की संख्या = z लेते हैं। विभिन्न प्रकार

विभिन्न प्रकार के घनीय एकक सेलों के लिए z के मान के लिए तालिका 6.3 देखें

\therefore एकक सेल का द्रव्यमान = (उपस्थित परमाणुओं/ अणुओं की संख्या प्रति एकक सेल) × (एक परमाणु का द्रव्यमान)

$$= \frac{z \cdot M}{N_A}$$

(iii) घनत्व

$$\text{घनत्व} = \frac{\text{एक इकाई सेल का द्रव्यमान}}{\text{एक इकाई सेल का आयतन}}$$

$$\text{घनत्व } d = \frac{z \cdot M}{a^3 \cdot N_A}$$

पदार्थ के इकाई सेल का घनत्व पदार्थ के घनत्व के समान ही होता है। आयोनिक पदार्थों के लिए सूत्र इकाई को एक कण के रूप में लिया जाता है (उदाहरण के लिए NaCl की सूत्र इकाई = $1\text{Na}^+ + 1\text{Cl}^-$ आयन Na_2SO_4 की सूत्र इकाई = $2\text{Na}^+ + 1\text{SO}_4^{2-}$ आयन)

ऊपर के सम्बन्ध का उपयोग z की गणना और घनीय जालक की प्रकृति का पता लगाने के लिये कर सकते हैं। यदि d तथा M ज्ञात हों या M की गणना की सकते हैं। यदि d तथा z ज्ञात हों।

उदाहरण: एक धात्विक तत्व इकाई सेल फलक केंद्रित घनीय होती है और घन की एक भुजा 540.2 pm है। धात्विक के घनत्व (cm^{-3}) की गणना कीजिए यदि इसका सापेक्षित परमाणु द्रव्यमान 202.4 है।

हल

$$d = \frac{z \cdot M}{a^3 \cdot N_A}$$

दिया हुआ है

घन की भुजा = $a = 540.2 \text{ pm} = 540.2 \times 10^{-10} \text{ cm}$ प्रत्येक फलक एकक इकाई सेल में परमाणुओं की संख्या = $z = 4$ तत्व का मोलर द्रव्यमान, $M = 202.4 \text{ g mol}^{-1}$

ऊपर दिए गए सम्बन्ध में इनके मान रखने पर

$$d = \frac{4 \times 202.4 \text{ g mol}^{-1}}{(540.2 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}$$

$$= 8.53 \text{ g cm}^{-3}$$

6.7 ठोसों में सुसंकुलित संरचना

क्रिस्टल के निर्माण के प्रक्रम में घटक कण बहुत पास-पास संकुलित होते हैं। ठोसों की क्रिस्टल संरचना दिखाने के लिए कठोर समगोलों (चित्र 8.10) का उपयोग कर सकते हैं। ये अंतराण्विक बलों द्वारा बंधे होते हैं। आइए ठोसों को सुसंकुलित संरचनाओं और उनकी सार्थकता के बारे में पढ़ें।



चित्र 6.10 : एक विमा में समगोलों की व्यवस्था

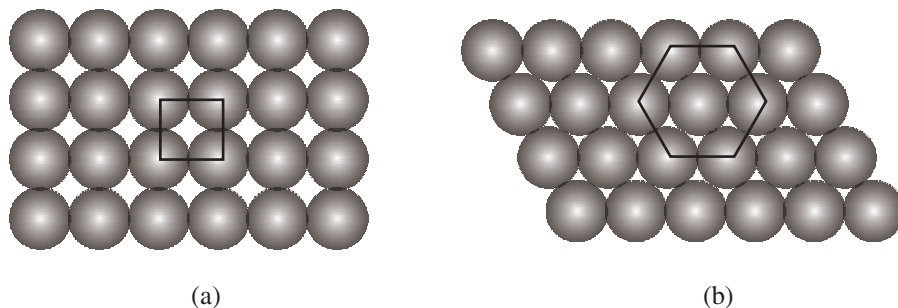
क्रिस्टल के निर्माण के प्रक्रम में घटक कण बहुत पास-पास संकुलित होते हैं। ठोसों की क्रिस्टल संरचना दिखाने के लिए कठोर समगोलों (चित्र 6.10) का प्रयोग कर सकते हैं। ये अंतराण्विक बलों द्वारा बंधे होते हैं। आइए ठोसों की सुसंकुलित संरचनाओं और उनकी सार्थकता के बारे में पढ़ें। समगोलों को एक सीधी ऋजु रेखा में रखने पर एकविमिय रेखा बनती है (चित्र 6.3)। द्विविमिय सुसंकुलित संरचना के लिए ऐसी कई एकविमिय रेखाओं को तल या परत के रूप में व्यवस्थित किया जा सकता है। इसे दो प्रकार से किया जा सकता है, पहला चित्र 6.11 (a) की तरह। यहाँ हर गोला अन्य चार गोलों के संपर्क में है। इस द्विविमिय व्यवस्था को **वर्ग सुसंकुलन** कहते हैं।



टिप्पणियाँ



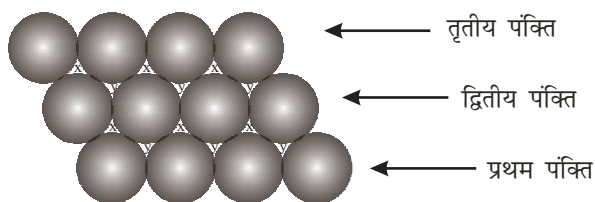
टिप्पणियाँ



चित्र 6.11 : (a) वर्ग सुसंकुलन, और (b) समगोलों की षट्कोणीय द्विविमीय व्यवस्था

दूसरे प्रकार में, दूसरी रेखा के गोले पहली रेखा के गोलों के अवनमन में रखे जाते हैं (चित्र 6.11(b))। इस व्यवस्था में एक गोला अन्य छः गोलों के संपर्क में आता है। ऐसी द्विविमीय व्यवस्था षट्कोणीय सुसंकुलित संरचना कहलाती है। इसमें तीसरी रेखा पहली की प्रतिलिपि है। आपने यह भी देखा होगा कि इस संरचना में गोले ज्यादा अच्छी तरह संकुलित हैं। चित्र 6.11 में समान गोलों की संख्या दोनों प्रकार के संकुलन में व्यवस्थित करके दिखाई गई है।

द्विविमीय तलों को एक के ऊपर एक रखकर त्रिविमीय संरचना बनाई जा सकती है। त्रिविमीय संकुलन पर जाने से पहले आइए षट्कोणीय सुसंकुलित तल को करीब से देखें (चित्र 6.12)।



चित्र 6.12: षट्कोणीय सुसंकुलित तल त्रिफलकीय शून्य दर्शाते हुए

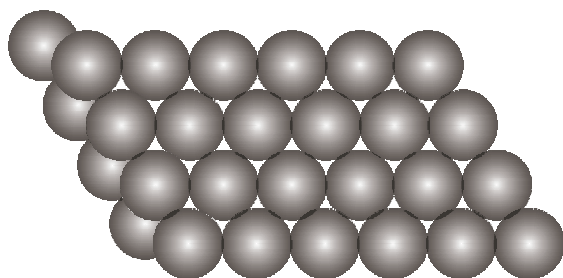
चित्र 6.12 में आप देखेंगे कि षट्कोणीय सुसंकुलित तल में कुछ रिक्त स्थान या शून्य छेद हैं। ये आकार में त्रिकोणीय होते हैं और इन्हें **त्रिफलकीय शून्य** कहते हैं। त्रिकोणीय शून्य दो प्रकार के होते हैं, एक में उच्च बिन्दु ऊपर की ओर और दूसरे में उच्च बिन्दु नीचे की ओर होता है। आइए इन्हें क्रमशः X और Y प्रकार के शून्य कहें (चित्र 6.12)।

त्रिविमीय सुसंकुलित संरचनाएँ

आइए एक षट्कोणीय सुसंकुलित तल A से लेकर उस पर दूसरा षट्कोणीय सुसंकुलित तल (तल B कहते हैं) रखें। अब दो संभावनाएँ हैं :

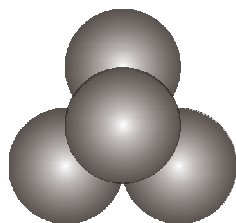
1. दूसरे तल के गोले बिलकुल पहले तल के गोलों के ऊपर रखे जाएँ।
2. दूसरे तल के गोले पहले तल के गोलों के अवनमन में रखे जाएँ। पहली संभावना ऊपर चर्चा किए गए वर्ग सुसंकुलन के समान है और इसमें बहुत स्थान रिक्त रह जाता है। दूसरी संभावना में जब हम दूसरे तल के गोले पहले तल के गोलों के शून्य पर रखते हैं, तो या तो वे X प्रकार के त्रिफलकीय शून्य पर आएंगे या Y पर, दोनों पर नहीं आ सकते। आप यह समान

सिक्कों को रखकर देख सकते हैं। आप देखेंगे कि जब आप सिक्का एक प्रकार के त्रिफलकीय शून्य पर रखते हैं तो दूसरे प्रकार के शून्य पर सिक्का रखने की जगह नहीं है (चित्र 6.13)।

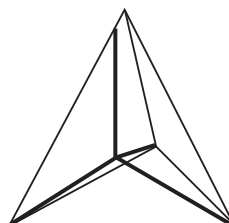


चित्र 6.13: सुसंकुलित गोलों दो तल, पहली तल के एक प्रकार के त्रिफलकीय शून्य पर, दूसरी तल के या तो X या Y पर आयेगा

इस प्रक्रम में दूसरे तल के गोलें पहले तल के त्रिफलकीय शून्य को ढक देते हैं, इससे [चित्र 6.14(a)] चार गोलों से घिरा शून्य बन जाता है जिसे चतुष्फलकीय शून्य कहते हैं। शून्य को बनाने वाले चारों गोलें नियमित चतुष्फलक के चारों कोनों पर व्यवस्थित होते हैं (चित्र 6.4 (b))। इसी प्रकार दूसरे तल के त्रिफलकीय शून्य पहले तल के गोलों पर रखने से चतुष्फलकीय शून्य बनाते हैं।



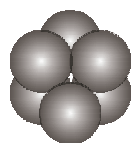
(a)



(b)

चित्र 6.14: एक चतुष्फलकीय शून्य

एक और संभावना में पहले तल का त्रिफलकीय शून्य दूसरे तल के विपरीत त्रिफलकीय शून्य पर (B की तरह का C पर और C की तरह का B पर) आता है। यह एक छः गोलों से घिरा शून्य देता है [चित्र 6.15 (a)] जिसे अष्टफलकीय शून्य कहते हैं। इसमें शून्य को बनाने वाले छः गोलें अष्टफलक के कोनों पर व्यवस्थित होते हैं [चित्र 6.15 (b)]।



(a)



(b)

चित्र 6.15: एक अष्टफलकीय शून्य

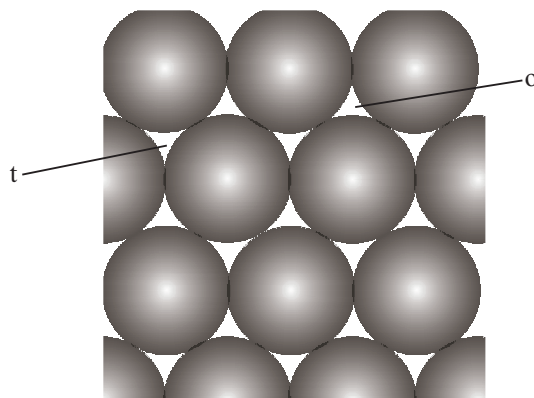
दूसरे तल को ध्यान से देखने पर पता चलता है कि चतुष्फलकीय शून्य और अष्टफलकीय शून्य नियमित रूप से पुनरावर्त होते हैं जिन्हें क्रमशः 't' और 'o' से चित्र 6.16 में दर्शाया गया है।



टिप्पणियाँ

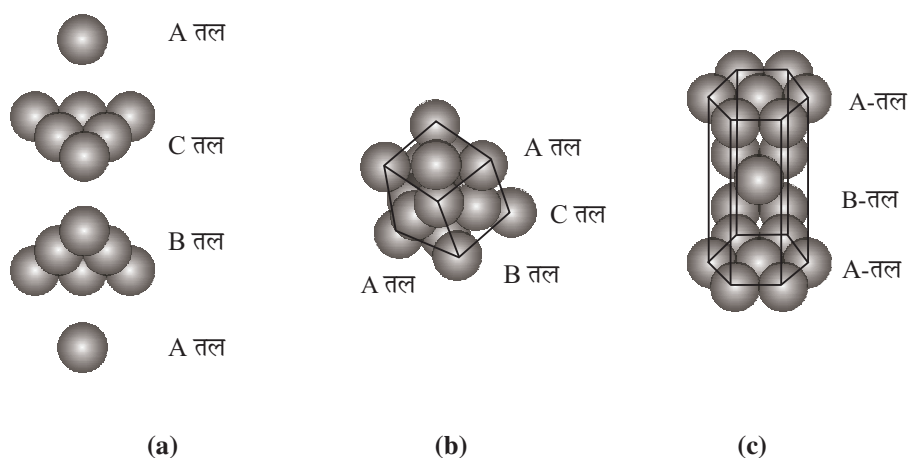


टिप्पणियाँ



चित्र 6.16: द्विफलकीय और अष्टफलकीय शून्य को दर्शाते हुए दूसरे तल का ऊपरी दृश्य

अब जब हम तीसरे तल को दूसरे तल पर रखते हैं तो दो संभावनाएँ होंगी। दूसरे तल के या तो चतुष्फलकीय शून्य या अष्टफलकीय शून्य ढक जाएंगे। आइए, दोनों संभावनाओं को देखें। अगर दूसरे तल के चतुष्फलकीय शून्य ढकते हैं तो तीसरे तल के गोले ठीक पहले तल या A तल के ऊपर आएंगे। अगला तल (चौथा तल) दूसरे तल (B तल) की प्रतिलिपि होगा। दूसरे शब्दों में हर तीसरा तल, पहले की प्रतिलिपि होता है, इसे AB AB व्यवस्था या AB AB का प्रतिरूप कहते हैं। दूसरी तरफ दूसरे तल का अष्टफलकीय शून्य ढकता है तो तीसरा तल दोनों पहले और दूसरे से भिन्न होगा। इसे C तल कहेंगे। इस स्थिति में अगला तल यानि चौथा तल पहले तल की प्रतिलिपि होगा। इसे ABCABC व्यवस्था या ABCABC.. का प्रतिरूप कहते हैं। AB AB के प्रतिरूप की त्रिविमीय संरचना षट्कोणीय सुसंकुलित संरचना (hcp) कहलाती है (चित्र 6.17 (c)) जबकि ABCABC का प्रतिरूप घनीय सुसंकुलित संरचना (ccp) कहलाती है (चित्र 6.17 (a))।



चित्र 6.17: (a) सुसंकुचित गोलों ABC पैटर्न के फलस्वरूप घनीय सुसंकुलित संरचना (b) तलों में (a) फलक-केन्द्रित घन को दर्शाने के लिए नत तथा समीप लाया गया है। (c) सुसंकुचित गोलों के ABAB के पैटर्न के फलस्वरूप षट्कोणीय सुसंकुचित संरचना

यह प्रक्रम जारी रह कर एक त्रिविमीय संकुलित संरचना देता है, जिसमें बहुत बड़ी संख्या में चतुष्फलक और अष्टफलक शून्य होते हैं। संकुलित संरचना में हर परमाणु के साथ एक अष्टफलक और दो चतुष्फलक शून्य जुड़े होते हैं। इन शून्यों को **अंतराल** भी कहते हैं। जैसाकि पहले कहा गया है, समान गोले एक ही प्रकार के परमाणु या आयन को क्रिस्टल संरचना में निरूपित करते हैं। अन्य परमाणु या आयन इन अंतरालों या शून्यों में जाते हैं।

संकुलित संरचनाओं (hcp और ccp) में, जैसाकि पहले कहा गया है, प्रत्येक गोला अपने तल में छः गोलों के संपर्क में होता है (चित्र 6.5) और अपने से ऊपर और नीचे के तल में, प्रत्येक में, तीन गोलों के संपर्क में होता है। इस तरह प्रत्येक गोला बारह गोलों के संपर्क में होता है। इन पास के गोलों की संख्या को **समन्वय संख्या** कहा जाता है। जो कण अंतरालों या शून्य में होते हैं उनकी समन्वय संख्या शून्य की प्रकृति पर निर्भर करती है। उदाहरण के लिए चतुष्फलक शून्य में उपस्थित आयन चार पड़ोसी कणों के संपर्क में होगा इसलिए उसकी समन्वय संख्या चार होगी। इसी प्रकार अष्टफलक शून्य के परमाणु या आयन की समन्वय संख्या छः होगी।



टिप्पणियाँ



पाठगत प्रश्न 6.2

- वर्ग सुसंकुलित और षट्कोणीय सुसंकुलित संरचना में क्या अंतर है?
- उपर्युक्त दोनों संकुचन में से कौन सा अधिक प्रभावकारी है?
- त्रिफलकीय, चतुष्फलकीय और अष्टफलकीय शून्यों का अंतर स्पष्ट करें।
- एक यौगिक दो तत्वों A एवं B से मिलकर फलक केन्द्रित जालक बनाता है। तत्व A प्रत्येक कोनों पर मौजूद है तथा तत्व B प्रत्येक फलक केन्द्र पर मौजूद है। इस यौगिक के सूत्र की गणना करें।
- सिम्बर फलक केन्द्रित जालक बनाता है। इसके एकक कोष्ठिका के कोर की लम्बाई 408.6 pm है। सिम्बर के घनत्व की गणना कीजिए यदि इसका परमाण्विक द्रव्यमान 107.94 है।

6.8 संकुलन क्षमता

सभी संवृत संकुलित संरचना में हमेशा कुछ रिक्त या खाली जगह होती है। कुल जगह की प्रतिशत जो कि सघटक कणों से भरी हुई होती है **संकुलन क्षमता** कहलाती है। इसकी गणना निम्नलिखित सम्बन्ध द्वारा की जाती है।

$$\text{संकुलन क्षमता} = \frac{\text{घटक से परमाणुओं भरी हुई जगह}}{\text{कुल जगह}} \times 100$$

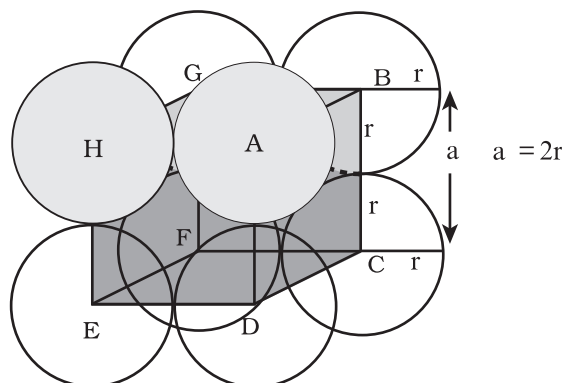
यह क्रिस्टल जालक की प्रकृति पर निर्भर करती है तीन प्रकारों के घनीय क्रिस्टलों के लिए संकुलन क्षमता की परिकलन करने की तरीका नीचे दिया गया है।

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

(1) साधारण घनीय जालक के संकुलन क्षमता



चित्र 6.18: साधारण घनीय इकाई सेल

साधारण घनीय जालक में संघटक कण घनीय इकाई सेल का केवल कोना घेरते हैं। ये कणों घन के किनारों के साथ एक दूसरे को छूते हैं जैसा कि चित्र 6.18 में दिखाया गया है। मान लेते हैं a घन के किनारे की लम्बाई और r कणों की त्रिज्या है तब

$$a = 2r$$

घन का आयतन = (किनारे की लम्बाई/भुजा)³ = $a^3 = (2r)^3 = 8r^3$

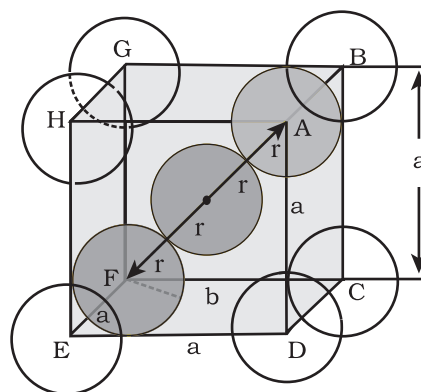
संघटक कणों की संख्या जो कि प्रत्येक इकाई सेल = 1 में उपस्थित है।

भरी हुई जगह का आयतन = एक कण का आयतन = $\frac{4}{3}\pi r^3$

$$\text{संकुलन क्षमता} = \frac{\text{एक परमाणु द्वारा भरी हुई जगह}}{\text{कुल जगह}} \times 100$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{8r^3} \times 100 = \frac{\pi}{6} \times 100 = 52.36\% = 52.4\%$$

(2) कायकेंद्रित घन जालक की संकुलन क्षमता



चित्र 6.19: काय केंद्रित घन इकाई सेल

कायकेंद्रित घन इकाई से संघटक कण समस्त कोनों पर तथा इसके काय केन्द्र में होते हैं। काय केन्द्र के कण कोनों पर स्थित कणों को छूते हैं। इस प्रकार कण घन के काय विकर्ण साथ सम्पर्क में होते हैं F काय विकर्ण पर विचार करें AF जो कि केंद्रित कणों के बीच औश्र A और F के कोनों के सम्पर्क में है जैसा कि चित्र 2 में दर्शाया गया है।

$$\therefore \Delta AFD \text{ काय-विकर्ण की लम्बाई } AF = 4r \quad (6.1)$$

(समस्त केंद्रित कण $(2r)$ और आधे से कोनों के कणों का $(r + r)$ काय-विकर्ण घेरते हैं)

EFD त्रिभुज में, $EF \perp ED$.

$$\therefore FD^2 = EF^2 + ED^2$$

$$FD^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

यहाँ a कोने की लम्बाई या घन की भुजा

AFD त्रिभुज में, $AD \perp FD$

$$\therefore AF^2 = AD^2 + FD^2$$

$$C^2 = a^2 + b^2 = a^2 + 2a^2 = 3a^2 \quad \therefore AC = \sqrt{3}a \quad (6.2)$$

समीकरण (1) एवं (2) को मिलाने पर

$$C = \sqrt{3}a = 4r$$

$$\therefore a = \frac{4r}{\sqrt{3}} \quad (6.3)$$

काय केंद्रित इकाई सेल = 2 में संघटक कणों की संख्या

$$\therefore \text{भरी जगह का आयतन} = 2 \times \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (6.4)$$

$$\text{घनीय इकाई सेल का आयतन} = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 \quad (6.5)$$

$$\text{संकुलन क्षमता} = \frac{\text{भरी हुई जगह}}{\text{कुल जगह}} \times 100 = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} \times 100$$

$$= \frac{\frac{8}{3} \pi r^3}{\frac{64}{3\sqrt{3}} r^3} \times 100 = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \times 100 = 68.0\%$$



टिप्पणियाँ

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

(3) CCP और HCP जालकों की संकुलन क्षमता

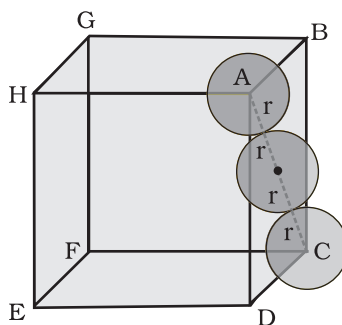
घनीय सुसंकुलित या फलक केन्द्रित घन (FCC) और षटकोणिय सुसंकुलित जालकों की एक संकुलन क्षमता एक समान होती है। फलक केन्द्रित घनीय (FCC) या घनीय सुसंकुलित संकुलित इकाई सेल की संकुलन क्षमता की गणना चित्र 6.20 की सहायता से कर सकते हैं यदि किनारे की लम्बाई या घनीय इकाई सेल की भुजा की लम्बाई a माने और इसका फलक विकर्ण AC है तो,

त्रिभुज ABC में $AB \perp BC$ है। इसलिए,

$$AC^2 = AB^2 + BC^2$$

$$AC^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

या
$$AC = \sqrt{2}a. \quad (6.6)$$



चित्र 6.20: फलक केन्द्रित घनीय या घनीय सुसंकुलित संकुलन इकाई सेल

fcc (या *ccp*) जालक की इकाई सेल में संघटक कण समस्त कोना और प्रत्येक फलक के केंद्र पर होते हैं।

फलक केंद्र के कण उसी फलक के कोनों पर उपस्थित कणों को छूते हैं।

$$\therefore \text{फलक विकर्ण की लम्बाई } AC = b = 4r \quad (6.7)$$

यहाँ पर r संघटक कण की त्रिज्या है (समस्त केन्द्रित कण, $2r$ और आधा प्रत्येक दो कोनों के कण, $r + r$)

1 और 2 समीकरणों को मिलाने पर,

$$AC = 4r = \sqrt{2}a$$

या
$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2}r \quad (6.8)$$

फलक केन्द्रित घनीय इकाई सेल में संघटक कणों की संख्या = 4

$$\therefore \text{भरी हुई जगह का आयतन} = 4 \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\text{घनीय इकाई सेल का आयतन} = (\text{भुजा})^3 = a^3 = (2\sqrt{2}r)^3$$

$$\text{संकुलन क्षमता} = \frac{\text{भरी हुई जगह}}{\text{कुल जगह}} \times 100 = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(2\sqrt{2}r)^3} \times 100$$

$$= \frac{\frac{16}{3} \pi}{16\sqrt{2}} \times 100 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74\%$$

तीन प्रकार के घनीय जालकों संकुलन क्षमताओं को निम्नलिखित तालिका 6.4 में दी गई है

सारणी 6.4 घनीय एकक सेलों की संकुलन क्षमता

क्र. स.	जालक	संकुलन क्षमता%
1.	सामान्य घनीय	52.4%
2.	काय फलक घनीय	68.0%
3.	फलक केंद्रित घनीय या घनीय सुसंकुलित संकुलन	74.0%

6.9 आयनिक ठोसों की संरचना

धात्विक ठोसों की संरचना समझना आसान है क्योंकि जैसे पहले चर्चा की गई है कि उनमें एक ही प्रकार के परमाणु एकत्रित होकर संकुलित संरचनाएँ देते हैं। आयनिक ठोसों में विभिन्न आयनों के आयन होते हैं, अतः क्रिस्टल जालक में धनायनों और ऋणायनों की स्थिति स्पष्ट करनी होती है। इसलिए आयनिक ठोसों की संरचना दोनों प्रकार के आयनों के सापेक्ष आमाप पर निर्भर करती है, इसके लिए इनके अर्धव्यासों का अनुपात (r^+/r^-) लिया जाता है जिसे **अर्धव्यास अनुपात** कहा जाता है। यहाँ r^+ धनायन का तथा r^- ऋणायन का अर्धव्यास है। अर्धव्यास अनुपात और उसके संगत संरचना सारणी 6.4 में दी गई है।

सारणी 6.5: अर्धव्यास अनुपात (r^+/r^-) और संगत संरचना

अर्धव्यास अनुपात	समन्वय संख्या	ग्रहण संरचना
0.225 – 0.414	4	चतुष्फलकीय
0.414 – 0.732	6	अष्टफलकीय
0.732 – 0.91	8	काय केंद्रित घन
≥ 1.00	12	सुसंकुलित संरचना

सामान्य आयनिक यौगिकों के साधारण सूत्र MX , MX_2 , और MX_3 , हैं जहाँ M धातु को निरूपित करता है और X ऋणायन को। अब हम MX और MX_2 प्रकार के आयनिक यौगिकों की चर्चा करेंगे।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

6.9.1 MX प्रकार के आयनिक यौगिकों की संरचना

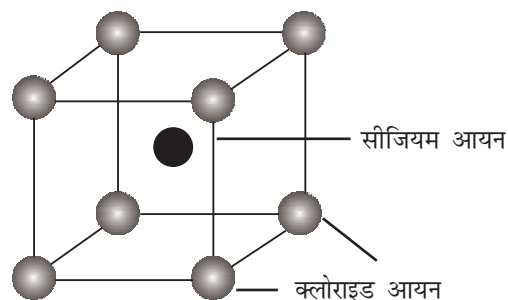
इस प्रकार के यौगिकों में तीन तरह की संभावनाएँ देखी जाती हैं। ये हैं : सोडियम क्लोराइड, जिंक सल्फाइड और सीजियम क्लोराइड संरचना। आइए इन्हें विस्तार से पढ़ें।

(क) सीजियम क्लोराइड संरचना

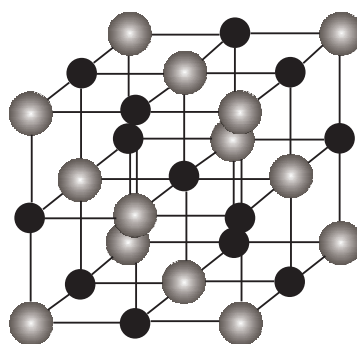
सीजियम क्लोराइड संरचना - CsCl में धनायन और ऋणायन तुलनात्मक आकार के हैं (अर्धव्यास अनुपात = 0.93) और इसकी bcc संरचना है जिसमें प्रत्येक आयन विपरीत प्रकार के 8 आयनों से घिरा होता है। Cs⁺ आयन काय केन्द्रित है और 8 Cl⁻ आयन घन के कोणों पर है (चित्र 6.21) अतः इसकी समन्वय संख्या 8 है।

(ख) सोडियम क्लोराइड संरचना

NaCl में ऋणायन (Cl⁻) धनायन (Na⁺) से अत्यधिक बड़ा है। यहाँ अर्धव्यास अनुपात 0.52 है। सारणी 3.3 के अनुसार इसकी अष्टफलकीय व्यवस्था होनी चाहिए। सोडियम क्लोराइड में (Cl⁻) आयन ccp (या fcc) संरचना देता है और Na⁺ अष्टफलकीय शून्य में चला जाता है। आप इस संरचना को इस प्रकार भी देख सकते हैं—(Cl⁻) आयन कोनों पर और फलक केन्द्रित तथा Na⁺ आयन कोर केन्द्रित और घन केन्द्रित होते हैं (चित्र 6.22)।



चित्र 6.21: सीजियम क्लोराइड की संरचना



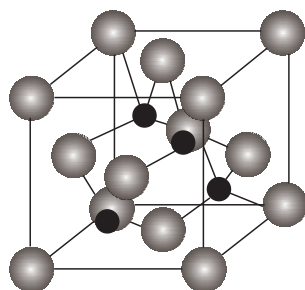
चित्र 6.22: सोडियम क्लोराइड संरचना

(ग) जिंक सल्फाइड संरचना

इसमें अर्धव्यास अनुपात = 0.40 है इसलिए सारणी 6.3 के अनुसार इसमें चतुष्फलक व्यवस्था होनी चाहिए। यहाँ सल्फाइड आयन ccp संरचना बनाते हैं और जिंक आयन उस चतुष्फलक के कोनों पर होते हैं जोकि घन के अंदर है (चित्र 6.23)। ये एकांतर चतुष्फलक शून्य में स्थित होते हैं।



टिप्पणियाँ

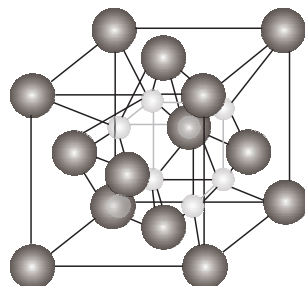


चित्र 6.23: जिंक सल्फेट संरचनाधनि

6.9.2 MX_2 प्रकार के यौगिकों की संरचना

(क) कैल्सियम फ्लोराइड या फ्लोराइट संरचना

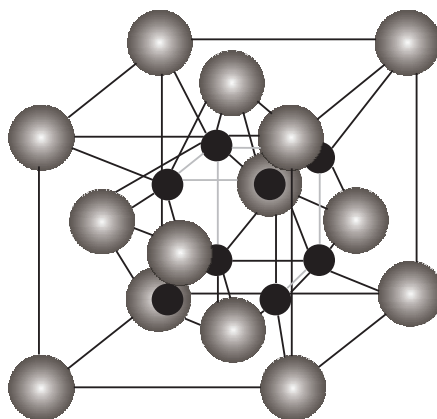
इस संरचना में Ca^{2+} आयन *fcc* जालक बनाते हैं और F^- आयन चतुष्फलक शून्यों में स्थित होते हैं (चित्र 6.24)।



चित्र 6.24 : कैल्सियम फ्लोराइड या फ्लोराइट संरचना; कैल्सियम आयन घन के कोनों में होते हैं और फलक केन्द्रित होते हैं। F^- आयन छोटे घन के कोनों पर होते हैं। जो चतुष्फलक शून्यों की स्थिति दर्शाते हैं।

(ख) एंटीफ्लोराइट संरचना

Na_2O जैसे आयनिक यौगिकों की एंटीफ्लोराइट संरचना होती है। इस संरचना में धनायनों और ऋणायनों की स्थिति फ्लोराइट संरचना के ठीक विपरीत होती है इसलिए इसे एंटीफ्लोराइट संरचना कहते हैं। Na_2O में ऑक्साइड आयन *ccp* जालक बनाते हैं और Na^+ आयन चतुष्फलकीय शून्यों में पाए जाते हैं। (चित्र 6.25)।



चित्र 6.25 : Na_2O की एंटीफ्लोराइट संरचना; ऑक्साइड आयन घनीय और काय केन्द्रिय और Na^+ (काला दिखाया गया है) छोटे घन के कोनों पर होते हैं, जो चतुष्फलकीय शून्यों की स्थिति दर्शाते हैं।

6.10 आयनिक क्रिस्टलों में दोष

आप पढ़ चुके हैं कि क्रिस्टलीय ठोसों में घटक कण नियमित त्रिविमीय जाल में व्यवस्थित होते हैं। वास्तविक क्रिस्टलों में यह व्यवस्था उतनी

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

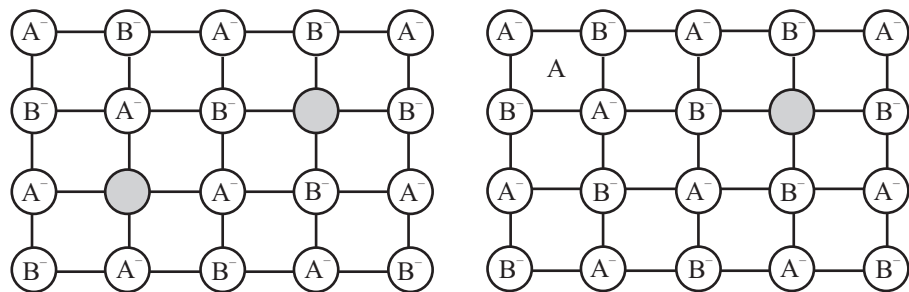
नियमित नहीं होती। प्रत्येक क्रिस्टल विरूपित होता है। यह विरूपता दोष या अव्यवस्था कहलाती है। ये दोष दो प्रकार के होते हैं - **स्टॉइकियोमीट्रिक** और **नॉनस्टॉइकियोमीट्रिक**। यह इस पर निर्भर करता है कि दोष क्रिस्टल की **स्टॉइकियोमीट्रिक** को गड़बड़ करता है या नहीं। यहाँ हम केवल स्टॉइकियोमीट्रिक दोषों के बारे में पढ़ेंगे। ऐसे यौगिकों में धनायन और ऋणायन स्टॉइकियोमीट्रिक अनुपात में होते हैं। स्टॉइकियोमीट्रिक दोष दो प्रकार के होते हैं :

- शॉटकी दोष
- फ्रैंकल दोष

शॉटकी दोष : जब कुछ धनायन और ऋणायन अपने वास्तविक जालक स्थान से लुप्त हो जाते हैं तो यह शॉटकी दोष होता है। खाली जालक स्थान को रिक्तिका कहते हैं। यह दोष उन आयनिक यौगिकों में पाया जाता है जिनमें धनायनों और ऋणायनों का आमाप समान होता है। उदाहरणार्थ NaCl और CsCl । लुप्त धनायनों और ऋणायनों की संख्या समान होती है। शॉटकी दोषों की उपस्थिति क्रिस्टल का घनत्व कम कर देती है (चित्र 6.26 (a))।

फ्रैंकल दोष : यह दोष तब उत्पन्न होता है जब आयन अपनी जालक स्थिति से हटकर जालक के अंतराल छिद्र में चला जाता है। अंतराल छिद्र आयनों के बीच का स्थान होता है।

आयन के जालक स्थिति से हटने पर वहाँ रिक्त स्थान रह जाता है। ZnS और AgBr वे आयनिक यौगिक हैं जो फ्रैंकल दोष दिखाते हैं। इनमें धनायन और ऋणायन के आमाप में काफी अंतर होता है। अक्सर धनायन ही अपना जालक स्थान छोड़ते हैं क्योंकि ये छोटे होते हैं और ये अंतराल छिद्र में जा सकते हैं। इस दोष से ठोस के घनत्व पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता (चित्र 6.26(b))।



चित्र 6.26: स्टॉइकियोमीट्रिक दोष (a) शॉटकी (b) फ्रैंकल दोष

इन दोषों के कारण क्रिस्टल में कुछ विद्युत चालकता आ जाती है। यह चालकता आयनों की छिद्रों में गति के कारण होती है। जब एक आयन किसी छिद्र में आता है तो वह पीछे छिद्र छोड़ आता है जो दूसरे आयन द्वारा घेर लिया जाता है, इस प्रकार यह प्रक्रम चलता रहता है।



पाठगत प्रश्न 6.3

1. क्रिस्टल जालक से आप क्या समझते हैं?
2. एकक सेल क्या होता है?
3. FCC एकक सेल में कितने परमाणु होते हैं?



टिप्पणियाँ

6.11 विद्युतीय गुणधर्म

एक पदार्थ की विद्युत की चालकता एक महत्वपूर्ण गुणधर्म होती है। ठोस एक बहुत विस्तारित चालकता उच्च 10^7 से निम्न 10^{-20} Sm^{-1} तक दर्शाते हैं अर्थात् परिमाण के 27 वर्गों तक का फैलाव है। विद्युत चालकता के आधार पर ठोसों को चालक, कुचालक और अर्धचालक रूप में तीन वर्गों में बाँटा गया है।

6.11.1 चालक, कुचालक और अर्धचालक

(i) चालक

ये वे ठोस होते हैं जिनकी चालकता 10^4 से 10^7 Sm^{-1} होती है। धातुओं में चालकता इनके इलेक्ट्रानों के वहन के कारण होती है और इसे इलेक्ट्रानिक चालक कहते हैं। आयनों के वहन के कारण आयोनिक ठोस गलित अवस्था या जल में विलेय विद्युत के चालक होते हैं।

(ii) कुचालक

ये वे ठोस होते हैं जिनकी चालकता बहुत कम होती है और इसका विस्तार 10^{-20} से 10^{-10} Sm^{-1} होती है। कुचालकों का उपयोग सुचालकों पर रक्षात्मक परत चढ़ाने में होता है।

(iii) अर्धचालक

इन ठोसों की चालकता 10^{-6} से 10^4 Sm^{-1} के मध्य होती है यद्यपि अर्धचालकों की चालकता निम्न होती है लेकिन इनकी ठोस अवस्था वाले उपकरणों जैसे कि डायोड और ट्रांजिस्टर्स में उपयोगिता अत्यधिक होती है। इनकी चालकता में उचित अशुद्धता मिलाकर परिवर्तन किया जा सकता है।

6.11.2 धातुओं में विद्युत का चालन

इनके इलेक्ट्रानों की गतिविधि के कारण धातुएं विद्युत का चालन करते हैं। इकाई 5 में आप सीख चुके हैं कि जब दो परमाणु एक दूसरे के पास आते हैं तो उनके परमाणु अतिव्याप्त करते हैं और वे बराबर संख्या में आणविक कक्षक बनाते हैं। परमाणु कक्षकों



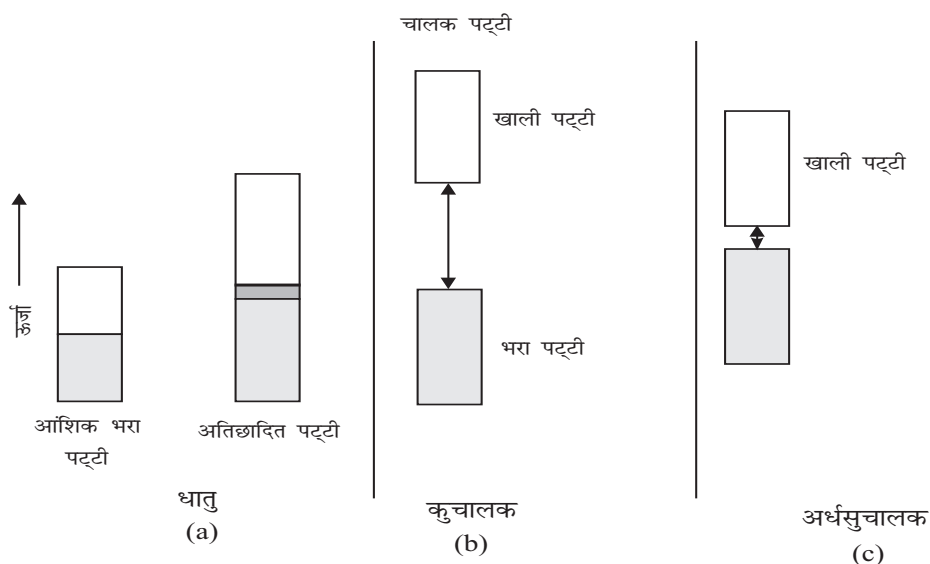
टिप्पणियाँ

की अपेक्षा आधे आणविक कक्षकों की ऊर्जा कम और अन्य आधे कक्षकों की ऊर्जा अधिक होती है।

जैसे जैसे कक्षकों की संख्या बढ़ती है उनके बीच में ऊर्जा का अंतर कम हो जाता है।

एक धातु के टुकड़े में धातु परमाणुओं की संख्या बहुत अधिक होती है और इसलिए इनके संयोजक कक्षक भी अधिक होते हैं। इसके परिणाम स्वरूप बराबर संख्या में आणविक कक्षक बनते हैं जो कि एक दूसरे के पास पास होते हैं और ये सतत पट्ट बनाते हैं। जिस पट्ट में संयोजक इलेक्ट्रान होते हैं वह संयोजक पट्ट कहलाती है। इस पट्ट में उपस्थित इलेक्ट्रान नाभिक से प्रबलता में बंधे होते हैं और विद्युत प्रवाह नहीं कर सकते हैं। उच्च ऊर्जा वाले रिक्त आणविक कक्षकों से बनने वाली धारी को चालकता पट्ट कहते हैं। जब इलेक्ट्रान उत्तेजित होकर संयोजक पट्ट से चालकता धारी में पहुँचते हैं तो वे नाभिक से ढीले बंधे होते हैं इसलिए विद्युत क्षेत्र के प्रभाव में विद्युत प्रवाह करते हैं। ऐसे इलेक्ट्रान स्वतंत्र इलेक्ट्रान कहलाते हैं। ठोस की चालकता कितनी आसानी से और कितनी मुश्किल से संयोजक इलेक्ट्रान चालकता पट्ट में जाते हैं पर निर्भर करती है।

(i) सुचालकों में या तो संयोजक पट्ट भरा हुआ होता है या कुछ अधिक ऊर्जा वाले रिक्त चालकता धारी से अतिव्याप्त करती है। दोनों स्थितियों में इसके इलेक्ट्रान विद्युत के प्रभाव में बहने लगते हैं और ठोस सुचालक की तरह व्यवहार करता है। (चित्र 6.27 (a))



चित्र 6.27: (a) धातुओं, कुचालकों और अर्धसुचालकों में संयोजक और चालकता धारीयों

(ii) कुचालकों में संयोजक पट्ट और चालकता धारी के बीच में अधिक अंतर होता है। इस कारण संयोजक इलेक्ट्रान चालकता धारी में नहीं जा सकते हैं और विद्युत प्रवाह नहीं करते हैं। चित्र 6.27: (a)

(iii) अर्धचालकों में संयोजक पट्ट और पास वाले चालकता पट्ट के बीच में कम अंतर होता है (चित्र 6.23(c))। विद्युत क्षेत्र प्रयोग करने पर कुछ इलेक्ट्रान चालकता धारी में चले जाते हैं और निम्न चालकता उत्पन्न करते हैं।

तापमान में वृद्धि करने पर चालकता पट्ट में अधिक इलेक्ट्रान चले जाते हैं और चालकता में वृद्धि हो जाती है। सिलिकान और जर्मेनियम इस तरह का व्यवहार दर्शाते हैं। ये नैज अर्धसुचालक कहलाते हैं।



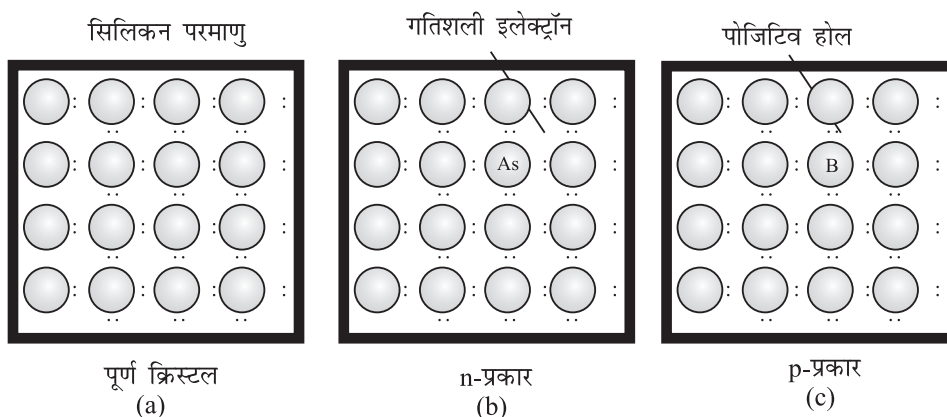
टिप्पणियाँ

6.11.3 अर्धचालकों का अपमिश्रण (डोपिंग)

प्रयोगात्मक उपयोग के लिए सिलिकन और जर्मेनियम की चालकतायें कम होती हैं। नियंत्रित मात्राओं में अशुद्धियाँ मिलाने पर इनकी चालकता में सुधार किया जा सकता है जो कि इन तत्वों की अपेक्षा या तो इलेक्ट्रान प्रचुर या इलेक्ट्रान अभाव होती है। यह प्रकम **अपमिश्रण** कहलाता है।

(क) इलेक्ट्रान प्रचुर अशुद्धियों के साथ अपमिश्रण (डोपिंग)

दोनों सिलिकन और जर्मेनियम आवर्त सारणी के वर्ग 14 से सम्बन्धित होते हैं और प्रत्येक में 4 संयोजकता इलेक्ट्रान होते हैं अपने क्रिस्टल जालक में प्रत्येक सिलिकन (या जर्मेनियम) परमाणु अपने पड़ोसी के साथ चार सहसंयोजक आबंध बनाता है जब इसे वर्ग 15 के तत्वों जैसे कि As या P के साथ अपमिश्रित करते हैं जिसके प्रत्येक परमाणु के पास 5 संयोजकता इलेक्ट्रान होते हैं जो कि सिलिकन की अपेक्षा एक अधिक है। अपने चार इलेक्ट्रानों को चार पड़ोसी Si परमाणुओं के साथ साझा करने के बाद इसके संयोजकता कोण (चित्र 6.24(b)) 9 इलेक्ट्रान होते हैं जो कि अत्यधिक अस्थायी इलेक्ट्रानिक विन्यास है। नौवा इलेक्ट्रान अत्यधिक अस्थायी होता है और समस्त क्रिस्टल जालक में अनियमितीय स्वतंत्र रूप से घुमता है। विद्युत क्षेत्र की उपस्थिति में यह इलेक्ट्रान (बाहक इलेक्ट्रान) ऋणात्मक से धनात्मक छोर की तरफ जाता है और Si(या Ge) की चालकता में ऋणात्मक आवेधित वाहक इलेक्ट्रानों के कारण वृद्धि होती है इसलिए इलेक्ट्रान प्रचुर अशुद्धियाँ Si के साथ मिश्रित करने पर **n-प्रकार के अर्धचालक** प्राप्त होते हैं।



चित्र 6.28: n-प्रकार और p-प्रकार के अर्धचालक रचना

(ख) इलेक्ट्रान अभाव अशुद्धियों से अपमिश्रण (डोपिंग)

जब Si (या Ge) को 3 संयोजकता वाले (Si/Ge की अपेक्षा एक इलेक्ट्रान कम) वर्ग 13 के तत्व जैसे कि B या Al के साथ अपमिश्रित (डोप) करते हैं। तो संरचना में एक इलेक्ट्रान की रिक्त स्थान होता है जो कि इलेक्ट्रान छिद्र कहलाता है। एक इलेक्ट्रान इसके निकट के परमाणु से आकर इसे घेर लेता है, और मूल स्थान या छिद्र छोड़ देता है। इलेक्ट्रान छिद्रों को अनियमित रूप से घेर लेते हैं और इलेक्ट्रान छिद्र अनियमित रूप से स्थान बदलते हुए प्रतीत होते हैं। विद्युत क्षेत्र का प्रयोग करने पर इलेक्ट्रान ऋणात्मक छोर से धनात्मक छोर की तरफ जाते हैं और छिद्रों विपरीत दिशा में जाता हुआ प्रतीत होता है अर्थात् धनात्मक से ऋणात्मक छोर की तरफ और धनात्मक आवेशित की भाँति व्यवहार करता है। ऐसे अर्धचालकों का **p-प्रकार के अर्धचालक** कहते हैं। इलेक्ट्रानों और छिद्रों का चलना और Si की चालकता में वृद्धि कर देते हैं। Si जैसे अर्धचालक इलेक्ट्रान छिद्रों अभाव अशुद्धियों के अपमिश्रित (डोप) करने पर बनने वाले **अपद्रव्यी** अर्धचालक कहलाते हैं।

n- और p-प्रकार के अर्धचालकों के उपयोग

विशेष गुणधर्म होने के कारण n- और p-प्रकार के अर्धचालकों के बहुत उपयोग होते हैं

(i) **डायोड:** डायोड n- और p-प्रकार के अर्धचालकों का संयोजन होता है डायोड का उपयोग रेक्टिफायर के रूप में AC संकेत से DC संकेत में परिवर्तित करने में होता है।

(ii) **ट्रांजिस्टर:** ट्रांजिस्टर अर्धचालकों की तीन परतों के संयोजन से बनते हैं। n-p-n प्रकार p-प्रकार के अर्ध चालकों को n-प्रकार की दो परतों के बीच सेडविच करके और p-n-p प्रकार के n-प्रकार अर्धचालक को p-प्रकार अर्धचालक की दो परतों के साथ सडविच करके बनते हैं। ट्रांजिस्टर का उपयोग संसूचकों और रेडियो एम्पलीफायर या रेडियो आवृत्ति संकेत के रूप में होता है। इनका उपयोग ठोस अवस्था उपकरणों में परिपथ में होता है।

(iii) **सोलर सेल:** सोलर सेल प्रकाश डायोड होते हैं जिनमें प्रकाश डालने पर इलेक्ट्रान उत्सर्जन की विशेष गुणधर्म होता है। इनका उपयोग सोलर ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करने में होता है।

6.12 चुम्बकीय गुणधर्म

सभी पदार्थ चुम्बकीय क्षेत्र के द्वारा प्रभावित (आकर्षित या प्रतिकर्षित) होते हैं। पदार्थ में चुम्बकीय गुणधर्म उसमें उपस्थित इलेक्ट्रानों के द्वारा होता है। परमाणु में प्रत्येक इलेक्ट्रान एक छोटे चुम्बक की भाँति व्यवहार करता है। इलेक्ट्रान ऋणात्मक आवेशित कण होते हैं जब इलेक्ट्रान नाभिक के चारों ओर घूमता है और अपनी अक्ष पर प्रचक्रण करता है तो दो प्रकार चुम्बकीय आघूर्ण कक्षक चुम्बकीय आघूर्ण इलेक्ट्रान का नाभिक के चारों ओर भ्रमण के कारण और प्रचक्रण चुम्बकीय आघूर्ण प्रचक्रण के द्वारा होते हैं। कुल मिलाकर पदार्थों के चुम्बकीय गुणधर्म इन छोटे चुम्बकों के दिक्विन्यास पर निर्भर करते हैं।

चुम्बकीय गुणधर्मों के आधार पर समस्त पदार्थों को पाँच वर्गों में विभाजित किया जा सकता है।

(i) अनुचुम्बकीय, (ii) प्रतिचुम्बकीय, (iii) लोहचुम्बकीय, (iv) प्रतिलौहचुम्बकीय और (v) लघु लौह चुम्बकीय

6.12.1 अनुचुम्बकीय पदार्थ

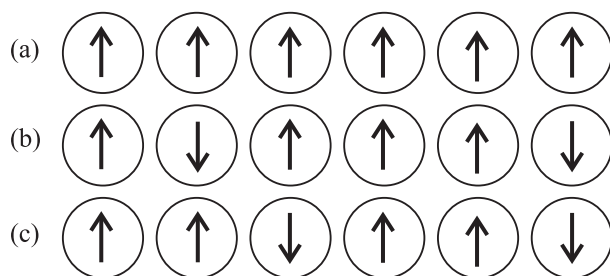
इन पदार्थों को चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर ये इसके द्वारा कमजोर रूप में आकर्षित होते हैं। O_2 , Cu^{2+} , Fe^{3+} और Cr^{3+} अनुचुम्बकीय पदार्थों के कुछ उदाहरण हैं। परमाणु अणु और आयन में एक या एक से अधिक एकाकी युग्म इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण अनुचुम्बकीयता होती है।

6.12.2 प्रतिचुम्बकीय पदार्थ

जब प्रतिचुम्बकीय पदार्थों को चुम्बकीय क्षेत्र में रखा जाता है तो ये पदार्थ कमजोर रूप में इसके द्वारा प्रतिकर्षित होते हैं। H_2O , $NaCl$ और C_6H_6 ऐसे पदार्थों के कुछ उदाहरण हैं। जिन पदार्थों में युग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं प्रतिकर्षीयता दर्शाते हैं।

6.12.3 लौह चुम्बकीय पदार्थ

जब इन पदार्थों को चुम्बकीय क्षेत्र में रखा जाता है तो ये पदार्थ प्रबलता से चुम्बक की तरफ आकर्षित होते हैं। Fe , Ni , Co , Gd , $MnAs$, $CrBr_3$ और CrO_2 ऐसे पदार्थ हैं। इन पदार्थों को स्थाई चुम्बकत्व कर सकते हैं। ठोस अवस्था में लौह चुम्बकीय पदार्थों के धातु आयन छोटे क्षेत्र में समूह बना लेते हैं और क्षेत्र कहलाते हैं। प्रत्येक क्षेत्र में, धातु आयन का अपना चुम्बकीय आघूर्ण एक ही दिशा में होता है और जुड़ जाता है। इसके परिणाम स्वरूप प्रत्येक क्षेत्र के छोटे चुम्बक की भाँति कार्य करता है। सामान्यतः ये क्षेत्र अनियमिता दिक्विन्यासित होते हैं जो कि अपने चुम्बकीय क्षेत्र में रखे जाते हैं तो सभी क्षेत्र चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा में दिक्विन्यासित हो जाते हैं। इससे उनका चुम्बकीय आघूर्ण जुड़ जाता है और एक प्रबल चुम्बकीय बनाते हैं। (चित्र 6.29(a))। ये देने या एक निश्चित गर्म करने पर क्यूरी तापमान कहलाता है अपना लौह चुम्बकीय गुणधर्म खो देते हैं और अनुचुम्बकीय हो जाते हैं।



चित्र 6.29 प्रक्षेत्र में चुम्बकीय आघूर्णों की व्यवस्था (a) लौह चुम्बकीय (b) प्रति लौह चुम्बकीय और (c) लघु लौह चुम्बकीय



टिप्पणियाँ

6.12.4 प्रतिलौहचुम्बकीय पदार्थ

कुछ पदार्थों में लौह चुम्बकीय पदार्थों जैसे प्रक्षेत्र होते हैं लेकिन इनके प्रक्षेत्र विपरीत दिक्विन्यासित होते हैं और दूसरे का चुम्बकीय आघूर्ण खत्म कर देते हैं ऐसे पदार्थ प्रति चुम्बकीय कहलाते हैं (चित्र 6.29 (b)) FeO , MnCl_2 , MnO , Mn_2O_3 और MnO_2 प्रति लौह चुम्बकीय पदार्थों के उदाहरण हैं एक निश्चित तापमान के ऊपर गर्म करने पर ये भी अनुचुम्बकीय हो जाते हैं।

6.12.5 लघु लौह चुम्बकीय पदार्थ

कुछ पदार्थ जैसे कि Fe_3O_4 (मैग्नेटाइट) और फ़ेराइट (यहाँ M द्वि संयोजक धनायन जैसे कि Cu^{2+} , Zn^{2+}) लौहचुम्बकीय और प्रतिलौहचुम्बकीय पदार्थों के बीच में चुम्बकीय व्यवहार दर्शाते हैं अनुचुम्बकीय पदार्थों की अपेक्षा ये चुम्बकीय क्षेत्र में प्रबलता से आकर्षित होते हैं लेकिन लौह चुम्बकीय पदार्थों की अपेक्षा दुर्बलता से इनके प्रक्षेत्र असमान सप्यायों में समानान्तर और असमानान्तर दिशाओं में पंक्तिबद्ध हो जाते हैं (चित्र 6.29(c))। एक निश्चित तापमान के ऊपर गर्म करने पर यह भी अनुचुम्बकीय हो जाते हैं।



आपने क्या सीखा

- ठोस अवस्था में घटक कण नियमित संकुलित व्यवस्था में होते हैं और उनके बीच रिक्त स्थान नगण्य होता है। ये प्रबल आकर्षण बलों द्वारा आबद्ध होते हैं और अपने नियत स्थान पर दोलन करते हैं। ठोस निश्चित आकार के, दृढ़ और असंपीड्य होते हैं।
- ठोसों को क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय में वर्गीकृत किया जाता है। क्रिस्टलीय ठोसों में दीर्घ परिसर व्यवस्था होती है जबकि अक्रिस्टलीय ठोसों में लघु परिसर व्यवस्था होती है।
- क्रिस्टलीय ठोसों को चार भिन्न प्रकारों में वर्गीकृत किया जाता है—आयनिक, आण्विक, सहसंयोजी और धात्विक। यह इनके घटक कणों के बीच आकर्षण बल की प्रकृति के आधार पर किया जाता है।
- ठोस अवस्था में धन सुसंकुचित व्यवस्था में घटक कण द्रव इस प्रकार व्यवस्थित होते हैं ताकि उनके रिक्त स्थान लगभग न के बराबर हों। यह निश्चित स्थान पर कंपन करते हैं। ठोस पदार्थ असंपीड्य द्रढ़ और निश्चित आकार वाले होते हैं।
- ठोसों को अक्रिस्टलीय और क्रिस्टलीय वर्गों में विभाजित किया जा सकता है। क्रिस्टलीय ठोसों में दीर्घ परासी व्यवस्था और अक्रिस्टलीय ठोसों में लघु परासी व्यवस्था होती है।
- क्रिस्टलीय ठोसों को उनके घटक कणों के बीच आकर्षण बलों की प्रकृति के आधार पर चार वर्गों में बाँटा जा सकता है, जैसे आयनिक, आण्विक, सहसंयोजी और धात्विक।
- गलनांक वह ताप है जिस पर ठोस, द्रव अवस्था में बदलता है।



- क्रिस्टलीय ठोसों की त्रिविमीय आंतरिक संरचना क्रिस्टल जालक के रूप में निरूपित की जा सकती है, जहाँ प्रत्येक घटक कण एक बिन्दु द्वारा दर्शाया जाता है।
- एकक सेल को त्रिविम में बारंबार रखने से पूरा क्रिस्टल जालक बनाया जा सकता है।
- ठोसों की क्रिस्टल संरचना समगोलों के संकुचन द्वारा समझाई जा सकती है।
- त्रिविम में समगोलों के संकुचन के दो ढंग हो सकते हैं—षट्कोणीय सुसंकुचन (hcp) और घनीय सुसंकुचन (ccp)। द्विविमीय तलों की ABAB प्रकार की पुनरावृत्ति ccp व्यवस्था होती है।
- बाह्य रूपरेखा के आधार पर क्रिस्टलों को सात वर्गों में बांटा गया है जिन्हें क्रिस्टल समूह कहते हैं।
- घनीय क्रिस्टल समूह के एकक सेल के तीन जालक प्रकार हो सकते हैं—सामान्य घनीय, काय केन्द्रित घनीय और फलक केन्द्रित घनीय।
- घनीय एकक सेल के कोने का प्रत्येक परमाणु आठ एकक सेलों में उभयनिष्ठ होता है जबकि फलक केन्द्रित परमाणु दो एकक सेलों के बीच उभयनिष्ठ होता है। काय केन्द्रित परमाणु उसी एकक सेल का होता है यानि उभयनिष्ठ नहीं होता।
- सामान्य घनीय, bcc और fcc एकक सेलों के प्रत्येक एकक सेल में परमाणुओं की संख्या क्रमशः 1, 2 और 4 होती है।
- आयनिक ठोसों की संरचना, आयनों के अर्धव्यासों के अनुपात (r^+/r^-), पर निर्भर करती है।
- सामान्य आयनिक ठोसों की संरचना में एक आयन ccp जालक बनाता है और दूसरा आयन रिक्त स्थानों में स्थित हो जाता है।
- वास्तविक क्रिस्टलों की आंतरिक संरचना में कुछ प्रकार की अव्यवस्थाएँ होती हैं, जिन्हें दोष कहते हैं।
- दोष दो प्रकार के होते हैं—स्टॉइकियोमीट्रिक और नानस्टॉइकियोमीट्रिक। यह इस पर निर्भर करता है कि वे क्रिस्टलीय पदार्थ की स्टॉइकियोमीट्रिक को गड़बड़ करते हैं या नहीं।
- स्टॉइकियोमीट्रिक दोष दो प्रकार के होते हैं—इन्हें शॉटकी और फ्रैंक्ल दोष कहते हैं।
- विद्युत चालकता के आधार पर ठोसों को चालकों, कुचालकों और अर्धचालकों में वर्गीकृत किया जा सकता है।
- ठोसों के विद्युत गुणधर्मों की व्याख्या बैंड-सिद्धांत के आधार पर की जा सकती है।
- बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र के साथ परस्पर क्रिया के आधार पर ठोसों को अनुचुम्बकीय, प्रतिचुम्बकीय, लौह चुम्बकीय, लघु लौह चुम्बकीय और प्रति लौह चुम्बकीय पदार्थों में बाँटा जा सकता है।



टिप्पणियाँ



पाठांत प्रश्न

- क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय ठोस में अंतर बताएँ।
- घटक कोणों के बीच आकर्षण बल की प्रकृति के आधार पर आप ठोसों को किस प्रकार वर्गीकृत करते हैं?
- ठोस के गलनांक से आप क्या समझते हैं? इससे घटक कणों के बीच आकर्षण बल के बारे में क्या पता चलता है?
- समन्वय संख्या से आप क्या समझते हैं? अष्टफलकीय शून्य में स्थित एक आयन की समन्वय संख्या क्या होगी?
- उदाहरण सहित निम्नलिखित की व्याख्या कीजिए :
 - शॉटकी दोष
 - फ्रैंकल दोष
- बैंड सिद्धांत के आधार पर व्याख्या कीजिये कि क्यों कोर्ड विशेष ठोय या तो चालक, या अर्धचालक और कुचालक की तरह व्यवहार करता है।
- (i) अनुचुम्बकीय (ii) प्रति चुम्बकीय (iii) लौह चुम्बकीय पदार्थ क्या होते हैं?



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

6.1

- ठोसों का निश्चित आकार और आयतन होता है।
द्रवों का आयतन निश्चित होता है पर आकार अनिश्चित।
गैसों का आकार व आयतन दोनों अनिश्चित होते हैं।
- कूलम्बिक बल, द्विध्रुवीय-द्विध्रुवीय आकर्षण, सह-संयोजनक आबंध, धात्विक आबंध।
- पदार्थ के क्रिस्टल का आकार और आमाप कुछ भी हो, अंतरफलकीय कोण हमेशा समान होते हैं।

6.2

- भाग 6.2 देखिए
- षट्कोणीय सुसंकुचन
- भाग 6.4 देखिए।

4. प्रति इकाई तत्व A की संख्या = 1
 प्रति इकाई तत्व B की संख्या = $6 \times 1/2 = 3$
 यौगिक का सूत्र = AB_3
5. FCC जालक में प्रति एकक कोष्ठिका में सिल्वर परमाणुओं की संख्या $Z = 4$ है।

$$\text{मोलर द्रव्यमान} = 107.94 \text{ g / मोल}$$

$$(M) = 107.94 \times 10^{-3} \text{ kg / मोल}$$

$$\text{मोलर की लम्बाई} = a = 408.6 \text{ m}$$

$$= 408.6 \times 10^{12} \text{ m}$$

$$d = \frac{z.M}{a^3.NA}$$

$$= \frac{4 \times (107.9 \times 10^{-3})}{(408.6 \times 10^{-12})^3 (6.022 \times 10^{23})} = 10.5 \text{ g/cm}^3$$

6.3

1. बिन्दुओं की नियमित त्रिविमीय व्यवस्था जो घटक कणों की स्थिति दिखाती है।
2. चुने हुए बिन्दुओं का समूह जिससे पूरा जालक बनाया जा सकता है एकक सेल जालक के तीनों कोनों और उनके बीच के कोणों द्वारा निर्धारित किया जाता है।
3. चार



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

7

विलयन

आप जानते हैं कि जब चीनी और नमक को पानी में मिलाते हैं तो ये घुल जाते हैं। प्राप्त मिश्रण को विलयन कहते हैं। विलयनों की हमारे जीवन में महत्वपूर्ण भूमिका है। उद्योग में विभिन्न पदार्थों के विलयनों का उपयोग अनेक रासायनिक अभिक्रियाओं को पूरा करने में किया जाता है।

विभिन्न पदार्थों के विलयनों का अध्ययन बहुत रोचक होता है। इस पाठ में हम विलयन के विभिन्न घटकों के बारे में पढ़ेंगे और यह भी पढ़ेंगे कि विलयनों की सांद्रता को व्यक्त करने के कौन-कौन से तरीके हैं। हम विलयनों के ऐसे गुणधर्मों का भी अध्ययन करेंगे जो विलेय-कणों की संख्या पर निर्भर करते हैं।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- विभिन्न प्रकार के विलयनों के घटकों का अभिनिर्धारण कर सकेंगे,
- भिन्न-भिन्न तरीकों से विलयनों की सांद्रता व्यक्त कर सकेंगे,
- विलयनों के विभिन्न प्रकारों को सूचीबद्ध कर सकेंगे,
- हेनरी नियम बता सकेंगे,
- वाष्प दाब की परिभाषा दे सकेंगे,
- विलयनों के लिए राउल्ट नियम बता सकेंगे और उसकी व्याख्या कर सकेंगे,
- आदर्श विलयनों की परिभाषा दे सकेंगे,
- विलयनों के अनादर्श व्यवहार के कारण बता सकेंगे,
- आदर्श व्यवहार से धनात्मक विचलन और ऋणात्मक विचलन के कारण बता सकेंगे,
- अणुसंख्य गुणधर्मों की सार्थकता की व्याख्या कर सकेंगे,

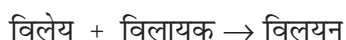
- विलयनों के क्वथनांक उन्नयन और हिमांक अवनमन के कारण बता सकेंगे,
- असामान्य अणुसंख्य गुणधर्मों की व्याख्या कर सकेंगे,
- परासरण और परासरणी दाब की परिभाषा दे सकेंगे,
- वैंट हॉफ कारक की परिभाषा दे सकेंगे,
- विलेय की वियोजन की मात्रा का संबंध स्थापित कर सकेंगे,
- संख्यात्मक प्रश्नों को हल कर सकेंगे।



टिप्पणियाँ

7.1 विलयन के घटक

यदि पानी में चीनी मिलाएँ तो वह घुल जाती है और विलयन प्राप्त होता है, विलयन में चीनी नहीं दिखाई देती है। चीनी की भाँति अनेक पदार्थ जैसे नमक, यूरिया, पोटेशियम क्लोराइड आदि पानी में घुलकर विलयन बनाते हैं। इन सभी विलयनों में पानी विलायक होता है और घुलने वाले विलेय होते हैं। इस प्रकार विलेय और विलायक, विलयन के घटक होते हैं। जब कोई विलेय किसी विलायक में समांग रूप से मिश्रित होता है तो विलयन प्राप्त होता है।



विलयन, दो अथवा अधिक पदार्थों का समांगी मिश्रण होता है।

विलायक, विलयन का वह घटक है जिसकी वही भौतिक अवस्था है जो स्वयं विलयन की होती है।

विलेय, वह पदार्थ है जो विलायक में घुलकर विलयन बनाता है।

7.1.1 विलयन की सांद्रता

विलयनों के कुछ गुणधर्म जैसे पानी के विलयन की मिठास अथवा रंजक विलयन का रंग, विलयन में मौजूद विलेय की मात्रा पर निर्भर करते हैं। इसे विलयन की सांद्रता कहते हैं। विलयनों की सांद्रता व्यक्त करने की अनेक विधियाँ हैं।

मोलरता : विलयन के एक लिटर में विलेय के मोलों की संख्या को मोलरता कहते हैं। इसे M द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है और निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$M = \frac{n}{V}$$

जिसमें n मोलों की संख्या और V लिटरों में विलयन का आयतन है। सल्फ्यूरिक अम्ल के 2.0 मोलर विलयन को $2.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ लिखा जाता है। इसे तैयार करने के लिए H_2SO_4 के 2.0 मोलों को पानी मिलाकर एक लिटर विलयन बनाया जाता है। विलयन की मोलरता में ताप के साथ परिवर्तन होता है क्योंकि ताप के साथ द्रव का प्रसार अथवा संकुचन होता है।

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

विलयन

मोललता: प्रति किलोग्राम विलायक में मौजूद विलेय के मोलों की संख्या को मोललता कहते हैं। इसे m द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है। $2.0m$ H_2SO_4 को '2.0 मोलल' पढ़ा जाता है। इसे 1 kg विलायक में H_2SO_4 के 2.0 मोलों को मिलाकर तैयार किया जाता है। मोललता को इस प्रकार व्यक्त किया जाता है।

$$m = \frac{1000 n_B}{W_A}$$

जिसमें n_B विलेय के मोलों की संख्या है और W_A विलायक के ग्रामों की संख्या है। ताप के साथ विलयन की मोललता में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

उदाहरण 7.1 : यदि 100 mL विलयन में मेथिल एल्कोहल (CH_3OH) के 32.0g हों तो विलयन की मोलरता ज्ञात कीजिए।

हल : CH_3OH का अणु द्रव्यमान = $12 + 1 \times 3 + 16 + 1 = 32$ g

$$CH_3OH \text{ के मोलों की संख्या} = \frac{32 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

विलयन का आयतन = 200 mL = 0.2 लिटर

$$\therefore \text{मोलरता} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{लिटरों में विलयन का आयतन}} = \frac{1}{0.2} = 5 \text{ M}$$

उदाहरण 7.2 : किसी सल्फ्यूरिक अम्ल के विलयन का घनत्व 1.20 g/cm^3 है जिसमें भार द्वारा 50% सल्फ्यूरिक अम्ल है। अम्ल की मोललता ज्ञात कीजिए।

हल : H_2SO_4 विलयन के 1 cm^3 का भार = 1.20 g

H_2SO_4 विलयन के 1 लिटर (1000 cm^3) का द्रव्यमान = $1.2 \times 1000 = 1200$ g

100g H_2SO_4 विलयन में H_2SO_4 का द्रव्यमान = 50 g

$$1200 \text{ g } H_2SO_4 \text{ विलयन में } H_2SO_4 \text{ का द्रव्यमान} = \frac{50}{100} \times 1200 = 600 \text{ g}$$

विलयन में पानी का द्रव्यमान = $1200 - 600 = 600$ g

H_2SO_4 अणु द्रव्यमान = 98

$$H_2SO_4 \text{ के मोलों की संख्या} = \frac{\text{ग्रामों में द्रव्यमान}}{\text{अणु द्रव्यमान}} = \frac{600 \text{ g}}{98 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\begin{aligned} \text{मोललता} &= \frac{H_2SO_4 \text{ के मोलों की संख्या}}{\text{ग्रामों में पानी का द्रव्यमान}} \times 1000 \\ &= \frac{600}{98} \times \frac{1}{600} \times 1000 = 6.8 \text{ m} \end{aligned}$$

नॉर्मलता: सान्द्रता का एक और मात्रक, नॉर्मलता होता है। प्रति लिटर विलयन में घुले विलेय के ग्राम तुल्यांकी भारों की संख्या को नॉर्मलता कहते हैं।

भार द्वारा किसी पदार्थ (तत्व अथवा यौगिक) के भागों की वह संख्या जो प्रत्यक्ष अथवा अप्रत्यक्ष रूप से भार द्वारा हाइड्रोजन के 1.008 भाग अथवा ऑक्सीजन के 8 भाग अथवा क्लोरीन के 35.5 भागों के साथ संयुक्त होगी अथवा विस्थापित करेगी, तुल्यांकी भार कहलाती है। परमाणु भार अथवा अणु भार की भांति तुल्यांकी भार भी एक संख्या है, इसलिए उसे व्यक्त करने के लिए किसी भी मात्रक का प्रयोग नहीं किया जाता है। किन्तु जब तुल्यांकी भार ग्रामों में व्यक्त किया जाता है तो उसे ग्राम तुल्यांक भार अथवा पदार्थ का ग्राम तुल्यांक कहते हैं।



टिप्पणियाँ

$$\text{तुल्यांकी भार} = \frac{\text{परमाणु अथवा अणु भार}}{\text{संयोजकता}}$$

$$\text{किसी अम्ल का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{अणु भार}}{\text{क्षारीयता}}$$

$$\text{किसी भार का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{अणु भार}}{\text{अम्लता}}$$

$$\text{किसी लवण का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{अणु भार}}{\text{धातु परमाणु की कुल संयोजकता}}$$

यदि आक्सीकारक और अपचायक क्रिया द्वारा भिन्न परिस्थितियों में भिन्न उत्पाद देते हैं तो उनका तुल्यांकी भार भी भिन्न होगा। अतः ऐसे पदार्थों का तुल्यांकी भार उस अभिक्रिया के आधार पर परिकल्पित होगा जिसमें वे भाग ले रहे हैं।

नॉर्मलता को N प्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$\begin{aligned} \therefore \text{नॉर्मलता } N &= \frac{\text{विलेय के ग्राम तुल्यांकी भारों की संख्या}}{\text{लिटर में विलयन का आयतन}} \\ &= \frac{\text{ग्रामों में विलेय की मात्रा}}{\text{विलेय का तुल्यांकी भार}} \times \frac{1}{\text{लिटर में विलयन का आयतन}} \\ &= \frac{\text{ग्राम/लिटर में विलयन की प्रबलता}}{\text{विलेय का तुल्यांकी भार}} \end{aligned}$$

$0.5N \text{ KMnO}_4$ '0.5 नॉर्मल' पढ़ा जाता है जो उस विलयन को निरूपित करता है जिसके प्रति लिटर में KMnO_4 का 0.5 ग्राम तुल्यांक हो।



टिप्पणियाँ

मोल अंश: किसी विलयन में एक घटक के मोलों की संख्या का विलयन के कुल मोलों की संख्या के साथ अनुपात को मोल अंश कहते हैं। यदि किसी विलयन में एल्कोहल के 2 मोल और पानी के 3 मोल हों तो एल्कोहल का मोल अंश $\frac{2}{5}$ और पानी का मोल अंश $\frac{3}{5}$ हुआ। विलयन के सभी घटकों के मोल-अंशों का योग एक होता है। किसी विलयन में A घटक का मोल अंश (X_A) इस प्रकार होगा:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

जिसमें n_A और n_B क्रमशः A और B के मोलों की द्रव्यमान प्रतिशत: 100 ग्राम विलयन में मौजूद विलेय की मात्रा को द्रव्यमान प्रतिशत कहते हैं। इस प्रकार पानी में 5% KMnO_4 विलयन का अर्थ हुआ कि KMnO_4 के 100 g विलयन में KMnO_4 के 5 g मौजूद हैं।

उदाहरण 7.3 : एक विलयन में 36.0 g पानी और 46.0 g एथिल एल्कोहल ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) है। विलयन में प्रत्येक घटक का मोल-अंश ज्ञात कीजिए।

हल : पानी का अणु भार = 18 g

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ का अणुभार = 46 g

$$\text{पानी के मोलों की संख्या} = \frac{36 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 2.0 \text{ mol}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH के मोलों की संख्या} = \frac{46 \text{ g}}{46 \text{ g mol}^{-1}} = 1.0 \text{ mol}$$

विलयन में कुल मोलों की संख्या $2.0 + 1.0 = 3.0$

$$\text{पानी का मोल अंश} = \frac{\text{पानी के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन में मोलों की कुल संख्या}} = \frac{2.0}{3.0} = 0.67$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH का मोल अंश} = \frac{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन में मोलों की कुल संख्या}} = \frac{1.0}{3.0} = 0.33$$

उदाहरण 7.4 : यदि 100 mL NaOH विलयन में 0.4 g NaOH घुले हों तो विलयन की नॉर्मलता परिकलित कीजिए।

हल : 100 mL विलयन में मौजूद NaOH की मात्रा 0.4 g

$$\therefore 1000 \text{ mL विलयन में मौजूद NaOH की मात्रा} = \frac{0.4}{100} \times 1000 = 4.0 \text{ g}$$

$$\text{NaOH का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{अणु भार}}{\text{अम्लता भार}} = \frac{40.0}{1} = 40$$

$$\therefore \text{नॉर्मलता} = \frac{1 \text{ लिटर में प्रबलता}}{\text{तुल्यांकी भार}} = \frac{4.0}{40.0} = \frac{1}{10} \text{ N}$$

इसलिए विलयन की नॉर्मलता = $\frac{1}{10}$ N अथवा 0.1 N, होगी



पाठगत प्रश्न 7.1

- विलयन की सांद्रता व्यक्त करने की विभिन्न विधियाँ बताइए।
- निम्नलिखित की परिभाषा दीजिए:
 - मोलरता
 - मोललता
 - नॉर्मलता

7.2 विलयनों के प्रकार

विलयन ठोस, द्रव अथवा गैसीय हो सकते हैं। विलेय और विलायक की भौतिक अवस्था के आधार पर दो घटकों वाले विलयन (द्विअंगी विलयन) नौ प्रकार के हो सकते हैं। विलयनों के विभिन्न प्रकार सारणी 7.1 में दिए गए हैं।

सारणी 7.1: विलयनों के विभिन्न प्रकार

विलेय	विलायक	विलयन
गैस	गैस	वायु
गैस	द्रव	सोडा वाटर
गैस	ठोस	पैलेडियम में हाइड्रोजन
द्रव	गैस	हवा में आर्द्रता
द्रव	द्रव	पानी में एल्कोहल
द्रव	ठोस	स्वर्ण में मरकरी
ठोस	गैस	वायु में कैम्फर
ठोस	द्रव	पानी में चीनी
ठोस	ठोस	मिश्रित जैसे पीतल (कॉपर में जिंक) और काँसा (कॉपर में टिन)

साधारणतया हमारा संबंध निम्नलिखित तीन प्रकार के विलयनों से होता है:





टिप्पणियाँ

(i) **द्रवों में द्रव** : द्रवों में द्रव प्रकार के विलयन में, जैसी पानी में एल्कोहल में, कम मात्रा में मौजूद घटक को विलेय कहते हैं और अधिक मात्रा में मौजूद घटक को विलायक कहते हैं। दो द्रवों को मिलाने पर तीन भिन्न स्थितियाँ हो सकती हैं:

क) दोनों द्रव पूर्णतया मिश्रणीय हों अर्थात् जब दो द्रवों को मिलाया जाए तो वे सभी अनुपातों में एक दूसरे में विलयशील हों। उदाहरणार्थ, एल्कोहल और पानी, बेन्जीन और टॉलूईन।

ख) दोनों द्रव अंशतः मिश्रणीय हों अर्थात् वे एक-दूसरे में निश्चित मात्रा में विलयशील होते हैं; उदाहरणार्थ, पानी और ईथर, पानी और फीनॉल।

ग) वे अमिश्रणीय हों अर्थात् एक दूसरे में बिलकुल विलयशील न हों। उदाहरणार्थ, पानी और बेन्जीन, पानी और टॉलूईन, पानी और केरोसिन। ताप-वृद्धि के साथ द्रवों में द्रवों की विलेयता में भी वृद्धि होती है।

(ii) **द्रवों में गैसों** : साधारणतया गैसों में विलयशील होती हैं। आक्सीजन, पानी में पर्याप्त विलयशील है जिससे तालाबों, नदियों और समुद्रों में जल-जीव जीवित रहते हैं। CO_2 और NH_3 जैसी गैसों पानी में अत्यंत विलयशील होती हैं। द्रव में गैस की विलेयता दाब, ताप, गैस और विलायक के स्वभाव पर निर्भर करती है। इन कारकों की विस्तृत चर्चा नीचे की गई है।

क) दाब का प्रभाव : किसी द्रव में गैस की विलेयता में परिवर्तन हेनरी नियम के अनुसार होता है। हेनरी नियम के अनुसार:

किसी विलायक में घुली गैस का द्रव्यमान अथवा मोल-अंश, गैस के आंशिक दाब के अनुक्रमानुपाती होता है।

हेनरी नियम को इस प्रकार निरूपित किया जाता है;
$$K = \frac{p}{x}$$

जिसमें K स्थिरांक है, p गैस का आंशिक दाब है, और X विलयन गैस का मोल अंश है। आइए हेनरी नियम की मान्यता की शर्तों का अध्ययन करें।

(i) **हेनरी नियम की मान्यता के लिए आवश्यक शर्तें**: यह देखा गया है कि गैसों हेनरी नियम का पालन निम्नलिखित शर्तों के अंतर्गत करती हैं:

क) दाब बहुत अधिक न हो

ख) ताप बहुत कम न हो

ग) गैस विलायक के साथ वियोजन, संयोजन अथवा कोई रासायनिक अभिक्रिया न करे।

(ii) **ताप का प्रभाव**: स्थिर दाब पर द्रव में गैस की विलेयता, ताप वृद्धि के साथ कम हो जाती है। उदाहरण के लिए 20°C पानी में CO_2 की विलेयता पानी के प्रति cm^3 के लिए 0.88 cm^3 है जबकि 40°C पर पानी के प्रति cm^3 के लिए 0.53 cm^3 है। इसका कारण यह है कि गर्म करने पर विलयन में से कुछ घुली हुई गैस निकल जाती है।

(iii) गैस और विलायक के स्वभाव का प्रभाव: CO_2 , HCl और NH_3 गैसों पानी में अत्यंत विलेय होती हैं जबकि H_2 , O_2 और N_2 अल्प विलेय होती हैं।

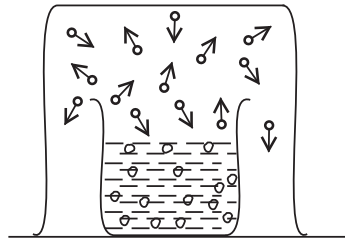
(c) द्रवों में ठोस: जब कोई ठोस द्रव में घुलता है तो ठोस को विलेय और द्रव को विलायक कहते हैं। उदाहरण के लिए पानी में सोडियम क्लोराइड के विलयन में सोडियम क्लोराइड विलेय है और पानी विलायक है। एक ही विलायक में भिन्न पदार्थ भिन्न मात्रा में घुलते हैं।



टिप्पणियाँ

7.3 वाष्प दाब

यदि किसी छोटे बीकर में शुद्ध द्रव हो और उसको एक बड़े बीकर से ढक दिया जाए तो द्रव के अणु, वाष्प रूप में निकलने लगते हैं और द्रव वाले बीकर के ऊपर के रिक्त स्थान को भर देते हैं। एक समय ऐसा होता है कि जब प्रति इकाई समय में उद्वाष्पित होने वाले अणुओं की संख्या, संघनित होने वाले अणुओं की संख्या के बराबर होती है (चित्र 7.1)। इस प्रकार वाष्प प्रावस्था और द्रव प्रावस्था के बीच साम्य स्थापित हो जाता है। ऐसी स्थिति में द्रव के वाष्पों द्वारा पड़ने वाला दाब उस द्रव का वाष्प दाब कहलाता है।



चित्र 7.1: द्रव का वाष्प दाब

7.4 विलयनों का राउल्ट नियम

क्या आपने कभी सोचा है कि यदि दो मिश्रणीय वाष्पशील द्रवों, A, और B, को मिश्रित किया जाए तो प्राप्त विलयन का वाष्प दाब कितना होगा? किसी द्रव के वाष्प दाब और उसके मोल अंश के बीच संबंध राउल्ट नियम द्वारा दिया गया है।

राउल्ट नियम के अनुसार वाष्पशील द्रवों के विलयन में प्रत्येक द्रव का वाष्प दाब उसके मोल अंश के अनुक्रमानुपाती होता है।

राउल्ट नियम केवल मिश्रणीय द्रवों के लिए अनुप्रयुक्त होता है। इस वाष्प प्रावस्था में A और B दोनों द्रवों के वाष्प होंगे। प्रत्येक द्रव का आंशिक वाष्प दाब, विलयन में उसके मोल अंश पर निर्भर करेगा। माना 'A और B के मोल अंश क्रमशः X_A और X_B हैं। यदि A और B के आंशिक वाष्प दाब क्रमशः P_A और P_B हों तो $P_A \propto X_A$ अथवा $P_A = P_A^0 X_A$

उसी प्रकार $P_B = P_B^0 X_B$

जिसमें P_A^0 और P_B^0 क्रमशः A और B शुद्ध द्रवों के वाष्प दाब हैं।

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

विलयन

यदि किसी विलयन के लिए P_A और P_B के मानों को X_A और X_B के मानों के सम्मुख आलेखित किया जाए तो दो ऋजु रेखाएँ प्राप्त होती हैं जैसा कि चित्र 7.2 में दिखाया गया है। विलयन का कुल दाब, P आंशिक वाष्प दाबों P_A और P_B के योग के बराबर होता है।

इस प्रकार,

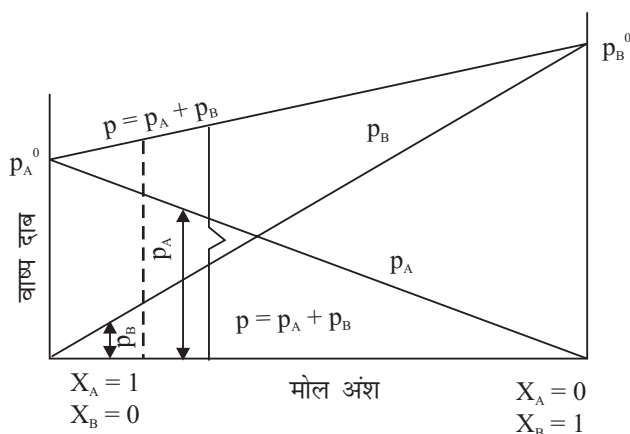
$$P = P_A + P_B$$

अथवा

$$P = P_A^0 X_A + P_B^0 X_B$$

विलयन का कुल वाष्प दाब (P), P_A^0 और P_B^0 को मिलाने वाली रेखा द्वारा निर्धारित किया जाता है। राउल्ट नियम का पालन करने वाले विलयनों को **आदर्श विलयन** कहते हैं।

जो विलयन सब तापों पर और संपूर्ण सांद्रता-परास में राउल्ट नियम का पालन करता है वह आदर्श विलयन कहलाता है।



चित्र 7.2: विलयन में वाष्प दाब और मोल अंश के बीच संबंध



पाठगत प्रश्न 7.2

1. राउल्ट नियम बताइए।
2. हेनरी नियम लिखिए तथा उसकी मान्यता के लिए आवश्यक परिस्थितियों का उल्लेख कीजिए।

7.5 अवाष्पशील विलेय वाले विलयनों के लिए राउल्ट नियम

यदि किसी जलीय विलयन में अवाष्पशील विलेय जैसे चीनी अथवा नमक, मौजूद हों, तो ऐसे विलयन का वाष्प दाब कितना होगा? ऐसे विलयन की वाष्प प्रावस्था में केवल विलायक A के वाष्प होते हैं क्योंकि उसमें विलेय अवाष्पशील है। क्योंकि विलयन में विलायक का मोल अंश

एक से कम होता है इसलिए राउल्ट नियम के अनुसार विलयन का वाष्प दाब, शुद्ध विलायक के वाष्प दाब से कम होगा। यदि विलयन का कुल वाष्प दाब P हो तो,

$$P_A = P_A^0 X_A \quad \dots(9.1)$$

किसी द्विअंगी मिश्रण के लिए

$$X_A + X_B = 1$$

करने पर

$$X_A = 1 - X_B \quad \text{समीकरण 9.1 में } X_A \text{ का मान}$$

प्रतिस्थापित करने पर

$$P_A = P_A^0 (1 - X_B)$$

अथवा

$$\frac{P_A}{P_A^0} = 1 - X_B$$

इसलिए

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = X_B$$

उपर्युक्त समीकरण में $(P_A^0 - P_A)$ वाष्प दाब-अवनमन है जबकि $\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0}$ विलयन के वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन कहलाता है।

अवाष्पशील विलेय वाले विलयनों के लिए राउल्ट नियम को वैकल्पिक रूप से इस प्रकार कह सकते हैं:

किसी विलयन के वाष्प दाब का आपेक्षित अवनमन विलेय के मोल अंशों के बराबर होता है जबकि केवल विलायक वाष्पशील हो।

7.6 आदर्श और अनादर्श विलयन

आदर्श विलयन राउल्ट नियम का पालन करते हैं और इनके बनाने पर ऊष्मा और आयतन में परिवर्तन नहीं होता है।

अनादर्श विलयन वे विलयन हैं जो राउल्ट नियम का पालन नहीं करते हैं और इनके बनाने पर ऊष्मा और आयतन में परिवर्तन होता है।

अधिकांश वास्तविक विलयन, अनादर्श विलयन होते हैं। वे आदर्श व्यवहार से पर्याप्त विचलन प्रदर्शित करते हैं। प्रायः विचलन दो प्रकार के होते हैं।

(i) **धनात्मक विचलन:** धनात्मक विचलन उन द्रव-युग्मों द्वारा प्रदर्शित किए जाते हैं जिनके लिए AB आण्विक अन्त्योन्यक्रियाएँ, A-A और B-B आण्विक अन्त्योन्यक्रियाओं से कम होती हैं। ऐसे विलयनों का कुल वाष्प दाब, राउल्ट नियम द्वारा प्रायुक्त वाष्प दाब से अधिक होता है। ऐसे विलयन का कुल वाष्प दाब किसी विशिष्ट मध्यवर्ती संघटन के लिए अधिकतम होगा (चित्र 7.3)।



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 3

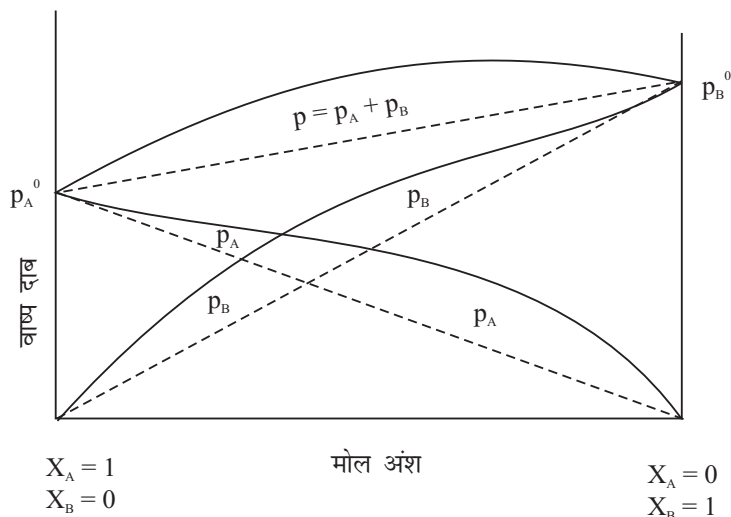
द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

विलयन

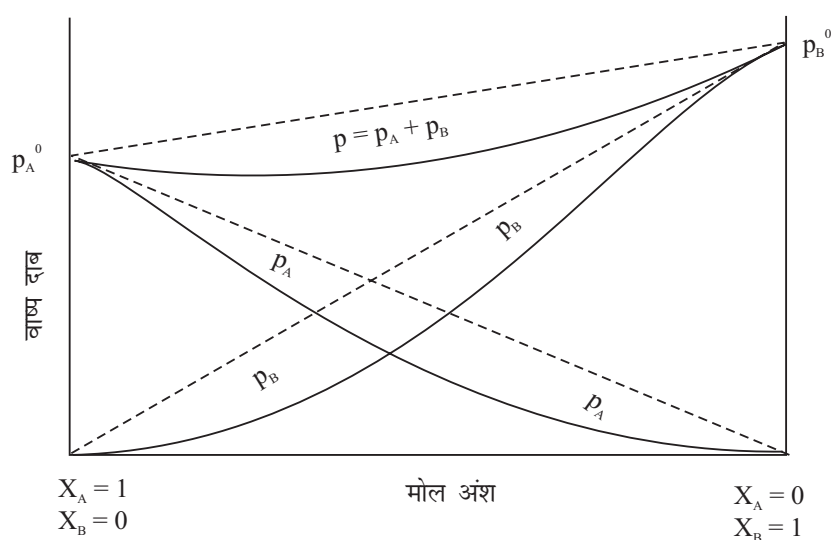
पानी-प्रपेनॉल, एथेनॉल-क्लोरोफार्म, ऐसीटोन-कार्बन डाइसल्फाइड, एथेनॉल-साइक्लोहेक्सेन आदि द्रव मिश्रण उन अनादर्श विलयनों के उदाहरण हैं जो आदर्श व्यवहार से धनात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं।



चित्र 7.3: द्रव युग्मों के लिए धनात्मक विचलन

(ii) ऋणात्मक विचलन: ऋणात्मक विचलन उन द्रव युग्मों द्वारा प्रदर्शित किए जाते हैं जिनके लिए AB आण्विक अन्योन्यक्रियाएँ, A-A अथवा B-B आण्विक अन्योन्यक्रियाओं से अधिक होती हैं। ऐसे विलयनों का कुल वाष्प दाब, राउल्ट नियम द्वारा प्रायुक्त वाष्प दाब से कम होता है। किसी विशिष्ट मध्यवर्ती संघटन के लिए ऐसे विलयन का कुल वाष्प दाब न्यूनतम होगा (चित्र 7.4)।

क्लोरोफार्म-ऐसीटोन, पानी-सल्फ्यूरिक अम्ल, क्लोरोफार्म-बेन्जीन, पानी-हाइड्रोक्लोरिक अम्ल आदि ऐसे द्रव युग्मों के उदाहरण हैं।



चित्र 7.4: द्रव युग्मों का ऋणात्मक विचलन

7.7 अणुसंख्य गुणधर्म

क्या आप जानते हैं कि तनु-विलयनों के कुछ गुणधर्म ऐसे हैं जो केवल विलेय के अणुओं की संख्या पर निर्भर करते हैं तथा विलायक और विलेय के स्वभाव पर निर्भर नहीं करते? ऐसे गुणधर्मों को अणुसंख्य गुणधर्म कहते हैं। चार अणुसंख्य गुणधर्म इस प्रकार हैं: वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन, क्वथनांक उन्नयन, हिमांक अवनमन, परासरण दाब।

अब हम इन अणुसंख्य गुणधर्मों की विस्तार से चर्चा करेंगे।

7.7.1 वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन

राउल्ट नियम के अनुसार अवाष्पशील विलेययुक्त विलयनों के लिए,

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = X_B \text{ (देखिए भाग 9.5)} \quad \dots(i)$$

साथ ही

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

तनु विलयनों के लिए $n_B \ll n_A$ इसलिए हर से n_B पद को हटा सकते हैं।

इसलिए

$$X_B = \frac{n_B}{n_A} = \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A}} = \frac{W_B \cdot M_A}{W_A \cdot M_B}$$

अब हम समीकरण (i) को लिख सकते हैं;

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = X_B = \frac{W_B \cdot M_A}{W_A \cdot M_B}$$

यदि ज्ञात सांद्रता वाले किसी विलयन के वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन और विलायक का अणु द्रव्यमान ज्ञात हो तो उपर्युक्त समीकरण द्वारा विलेय B का अणु द्रव्यमान ज्ञात किया जा सकता है। किन्तु वाष्प दाब अवनमन को ठीक-ठीक निर्धारित करना होता है इसलिए इस विधि द्वारा अणु द्रव्यमान ज्ञात करना भी कठिन होता है।

उदाहरण 7.5: किसी पदार्थ के 7.2 g को 100 g पानी में घोलने से वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन 0.00715 होता है। पदार्थ का अणु द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।

हल: हम जानते हैं कि

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{W_B}{M_B} \times \frac{M_A}{W_A}$$



टिप्पणियाँ

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

उपर्युक्त मानों को प्रतिस्थापित करने पर

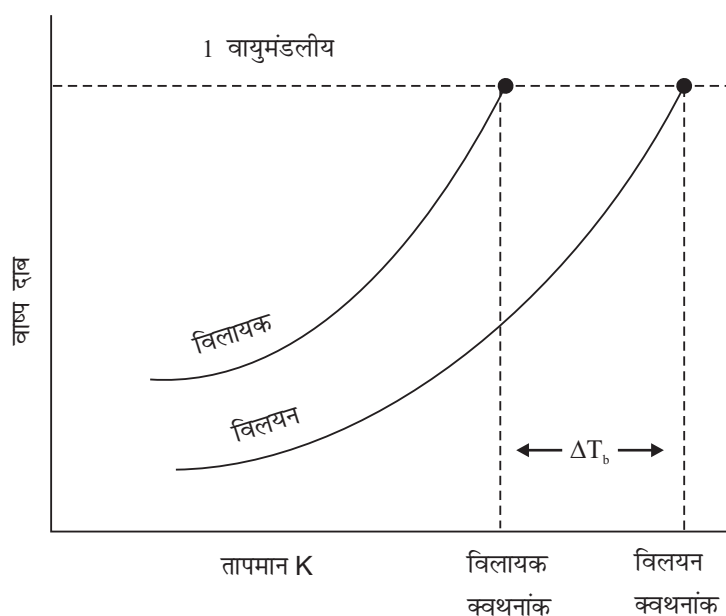
$$0.00715 = \frac{7.2 \times 18}{M_B \times 100} \quad \text{or} \quad M_B = \frac{7.2 \times 18}{0.00715 \times 100}$$

$$\therefore \text{पदार्थ का अणु द्रव्यमान} = 181.26 \text{ amu}$$

7.7.2 क्वथनांक उन्नयन

किसी द्रव का क्वथनांक वह ताप है जिस पर उस द्रव का वाष्प दाब, वायुमंडलीय (एटमॉस्फियरिक) दाब के बराबर होता है।

जैसा कि आप जानते हैं कि शुद्ध विलायक का वाष्प दाब, विलयन के वाष्प दाब से अधिक होता है। इसलिए विलयन का क्वथनांक शुद्ध विलायक के क्वथनांक से अधिक होता है। यदि आप चित्र 7.5 में विलायक और विलयन के वाष्प दाब वक्र देखें तो पाएंगे कि विलयन के क्वथनांक में उन्नयन होता है।



चित्र 7.5: विलायक और विलयन के लिए वाष्प दाब वक्र

माना ΔT_b क्वथनांक उन्नयन और Δp वाष्प दाब अवनमन है।

$$\text{तब, } \Delta T_b \propto \Delta p \propto X_B \text{ या } \Delta T_b = K X_B \quad (i)$$

(K आनुपातिकता स्थिरांक है)

$$\text{आप जानते हैं } X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$



टिप्पणियाँ

तनु विलयनों के लिए $n_B \ll n_A$ इसलिए हर से n_B पद हटाने पर

$$X_B = \frac{n_B}{n_A} = \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A}} = \frac{W_B}{M_B} \times \frac{M_A}{W_A} = n_B \times \frac{M_A}{W_A} \quad \therefore n_B = \frac{W_B}{M_B}$$

X_B का मान समीकरण (i) में प्रतिस्थापित करने पर,

$$\Delta T_b = K \times n_B \times \frac{M_A}{W_A}$$

यदि विलायक W_A का द्रव्यमान किलोग्राम में लिया जाए तो $\frac{n_B}{W_A}$ पद मोललता m है। इस प्रकार

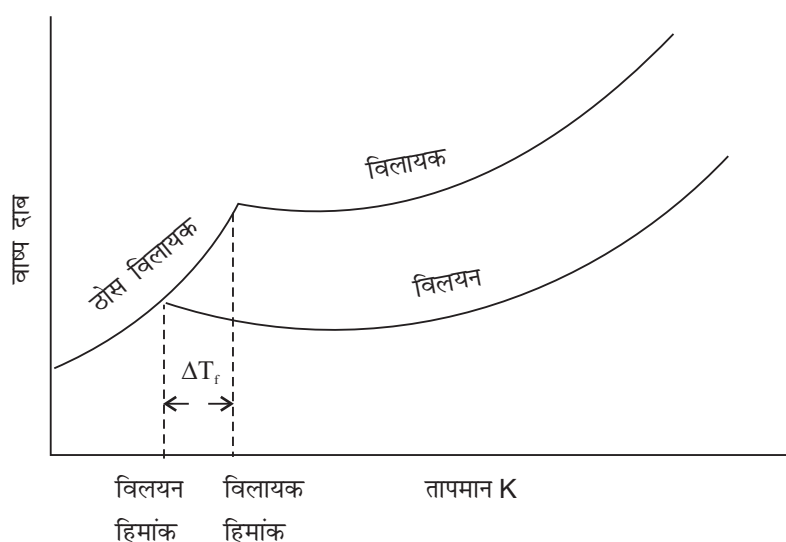
$$\Delta T_b = K M_A \cdot m = K_B m$$

K_b स्थिरांक को विलायक का **मोलल उन्नयन** स्थिरांक कहते हैं। एक मोल विलेय को एक किलोग्राम विलायक में घोलने से प्राप्त **क्वथनांक** उन्नयन को **मोलल उन्नयन** स्थिरांक K_b कहते हैं। K_b को डिग्री प्रति मोललता में व्यक्त किया जाता है।

7.7.3 हिमांक अवनमन

हिमांक वह ताप है जिस पर ठोस और द्रव रूपों का वाष्प दाब एकसमान होता है।

विलयन का हिमांक, शुद्ध विलायक के हिमांक से सदैव कम होता है। इस प्रकार विलयन के हिमांक में अवनमन होता है क्योंकि विलयन का वाष्प दाब शुद्ध विलायक के वाष्प दाब से सदैव कम होता है। यह चित्र 7.6 से स्पष्ट प्रमाणित होता है।



चित्र 7.6: ठोस, विलायक और विलयन के लिए वाष्प दाब वक्र

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

विलयन

माना ΔT_f हिमांक अवनमन है। अतः

$$\Delta T_f \propto X_B$$

अथवा

$$\Delta T_f = KX_B \quad \dots(ii)$$

जिसमें K आनुपातिकता स्थिरांक है;

आप जानते हैं कि

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

तनु विलयन में $n_B \ll n_A$, इसलिए हर में से n_B पद हटाने पर

$$X_B = \frac{n_B}{n_A} = \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A} = \frac{W_B}{M_B} \times \frac{M_A}{W_A} = n_B \times \frac{M_A}{W_A}$$

$$\left(\text{चूँकि } n_B = \frac{W_B}{M_B} \right)$$

समीकरण (ii) में X_B मान रखने पर

$$\Delta T_f = K \times n_B \times \frac{M_A}{W_A}$$

यदि विलायक का द्रव्यमान W_A किलोग्राम में लिया जाए, तो $\frac{n_B}{W_A}$ पद मोललता m बन जाता है।

$$\text{अतः } \Delta T_f = K M_A \cdot m = K_f \cdot m$$

K_f को विलायक का मोलल अवनमन स्थिरांक अथवा मोलल हिमांक मितीय स्थिरांक कहते हैं। एक मोल विलेय को एक किलोग्राम विलायक में घोलने से प्राप्त हिमांक अवनमन को मोलल हिमांक मितीय स्थिरांक, K_f कहते हैं।

उदाहरण 7.6: यदि 520 g ग्लूकोस ($C_6H_{12}O_6$) 80.2 g पानी में घुला हो तो प्राप्त विलयन का (i) क्वथनांक (ii) हिमांक ज्ञात कीजिए ($K_f = 1.86 \text{ K/m}$, $K_b = 0.52 \text{ k/m}$)

$$\text{हल : ग्लूकोज की मोललता} = \frac{\text{ग्लूकोज का भार}}{\text{अणु भार}} \times \frac{1000}{\text{विलायक का भार}}$$

$$= \frac{0.52}{180} \times \frac{1000}{80.2} = 0.036$$

$$\Delta T_b = K_b m = 0.52 \times 0.036 = 0.018 \text{ K}$$

$$\therefore \text{क्वथनांक} = 373 + 0.018 = 373.018 = 373.02 \text{ K}$$

(ii) $K_f = 1.86 \text{ K/m}$

$$m = \frac{0.52}{180} \times \frac{1000}{80.2} = 0.036$$

$$\therefore \Delta T_f = 1.86 \times 0.036 = 0.66 \text{ K}$$

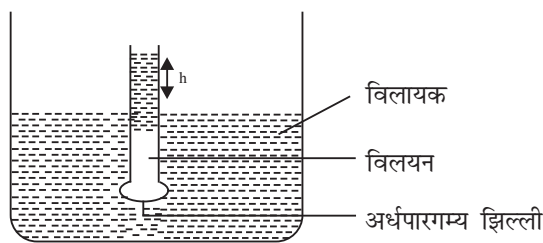
$$\text{हिमांक} = 273 - 0.66 = 272.34 \text{ K}$$

7.7.4 परासरण एवं परासरण दाब

आपने देखा होगा कि किशमिश को पानी में कुछ देर भिगोकर रखने से वह फूल जाती है। ऐसा किशमिश के छिलके में से पानी अन्दर जाने के कारण होता है। किशमिश का छिलका एक अर्धपारगम्य झिल्ली (केवल विलायक अणुओं के लिए पारगम्य) की तरह कार्य करता है। यह प्रक्रिया तब भी होती है जब एक ही विलायक में बने विभिन्न सांद्रणों के दो विलयनों को अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा अलग किया जाता है। ऐसी स्थिति में विलायक कम सांद्रण वाले विलयन से अधिक सांद्रण वाले विलयन में प्रवेश करता है। यह प्रक्रिया तब तक चलती रहती है जब तक कि झिल्ली के दोनों ओर विलयनों का सांद्रण समान नहीं हो जाता।

किसी विलयन को विलायक या कम सांद्रण वाले विलयन से अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा अलग करने पर विलायक का विलयन में प्रवाह **परासरण** कहलाता है। झिल्ली द्वारा अलग किए गए विलयन पर बाहरी दाब बढ़ाकर रोका जा सकता है। यह दाब विलयन का **परासरण दाब** कहलाता है।

अतः परासरण दाब वह बाहरी अतिरिक्त दाब है जिसे विलयन पर लगाने से परासरण की प्रक्रिया (अर्थात्, विलायक अणुओं का अर्धपारगम्य झिल्ली से विलयन में प्रवेश) बंद हो जाती है। इसे चित्र 7.7 में दिखाया गया है।



चित्र 7.7: परासरण

चित्र 7.7 में विलयन की तरफ लगाया जाने वाला दाब, ताकि विलयन नली में ऊपर न चढ़ सके, परासरण दाब होगा। यह द्रव की ऊंचाई h के आयतन के जलीय स्थैतिक दाब के बराबर होगा।

ऐसे विलयन जिनका परासरण दाब समान हो **समपरासरी विलयन** कहलाते हैं। परासरण दाब अणुसंख्य गुणधर्म है क्योंकि इसका मान विलेय अणुओं की संख्या पर निर्भर करता है, उनकी प्रकृति पर नहीं। प्रयोगों से सिद्ध हुआ है कि तनु विलयनों के लिए, किसी दिए गए ताप T पर





टिप्पणियाँ

परासरण दाब (π) का मान, विलयन की मोल प्रति लिटर में सांद्रण के समानुपाती होता है। अतः

$$\pi = CRT$$

यहाँ π परासरण दाब और R गैस स्थिरांक है।

अथवा
$$\pi = \frac{n_B}{V} RT$$

यहाँ n_B विलेय के मोल V लिटर विलयन में घुले हैं।

अथवा
$$\pi V = \frac{w}{M_{\text{विलेय}}} RT$$

यहाँ w विलेय का वह द्रव्यमान है जो V लिटर विलयन में घोला गया है और M विलेय का मोलर द्रव्यमान है।

इस प्रकार π , V और w का मान ज्ञात होने पर विलेय के मोलर द्रव्यमान 'M विलेय' की गणना की जा सकती है।

अतः परासरण दाब का मापन विलेयों के आण्विक द्रव्यमान निकालने की एक और विधि है। इस विधि का प्रयोग प्रोटीनों, बहुलकों तथा अन्य वृहदाणुओं के अणु भार निकालने में व्यापक रूप से किया जाता है क्योंकि इसकी सीमित विलेयता और वृहद अणु द्रव्यमान होते हैं। इसलिए इनके बहुत तनु विलयन बनते हैं और इनके अन्य अणुसंख्य गुणधर्मों का मान इतना छोटा होता है कि मापा नहीं जा सकता, लेकिन परासरण दाब का मान मापने लायक बढ़ा होता है। परासरण दाब विधि की अन्य विधियों की तुलना में यह लाभ है कि दाब का मापन लगभग कमरे के ताप पर किया जाता है। परासरण दाब मापन की यह तकनीक विशेषतः जीवाणुओं के लिए उपयोगी है क्योंकि वे अधिक ताप पर स्थायी नहीं रहते हैं।

उदाहरण 7.7 : प्रोटीन के एक जलीय विलयन के 100 g में 0.63 g प्रोटीन विलीन हैं। इस विलयन का 300K पर परासरण दाब 2.60×10^{-3} atm है। प्रोटीन का आण्विक द्रव्यमान निकालिए। $R = 0.82 \text{ L atmK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\pi V = \frac{w}{M_{\text{विलेय}}} RT$$

अथवा
$$M_{\text{विलेय}} = \frac{w}{\pi V} RT$$

समीकरण में मानों को रखने पर:

$$\begin{aligned} M_{\text{विलेय}} &= \frac{(0.63\text{g}) \times (0.82 \text{ L - atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (300 \text{ K})}{(2.60 \times 10^{-3} \text{ atm}) \times (0.100 \text{ L})} \\ &= 61022 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

अतः प्रोटीन का आण्विक द्रव्यमान = 61022 g mol^{-1} .

प्रतिलोम परासरण एवं जल शुद्धिकरण

यदि विलयन पर परासरण दाब से अधिक दाब लगाया जाए तो परासरण की दिशा को उल्टा किया जा सकता है। परिणामतः शुद्ध विलायक अब अर्धपारगम्य झिल्ली के माध्यम से विलयन से परागमन करता है। यह प्रक्रम **प्रतिलोम परासरण** कहलाता है। इसके बहुत महत्वपूर्ण उपयोग हैं। इसका उपयोग समुद्री जल के विलवणीकरण द्वारा शुद्ध जल प्राप्त करने में किया जाता है।



पाठगत प्रश्न 7.3

1. अणुसंख्य गुणधर्म की परिभाषा दीजिए। दो अणुसंख्य गुणधर्म बताइए।
2. किस प्रकार के द्रव युग्म (i) धनात्मक विचलन (ii) ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं?
3. जीवाणुओं का आण्विक द्रव्यमान ज्ञात करने के लिए अन्य अणुसंख्य गुणधर्मों की तुलना में परासरण दाब विधि क्यों बेहतर है?



टिप्पणियाँ

7.8 असामान्य अणुसंख्य गुणधर्म

विलयन के अणुसंख्य गुणधर्म केवल विलेय कणों की संख्या पर निर्भर करते हैं, उनकी प्रकृति पर नहीं। परन्तु कभी-कभी ये गुणधर्म मापने पर असामान्य परिणाम देते हैं, इसका कारण निम्नलिखित है:

- (i) यदि विलयन बहुत सांद्रित होता है, तो विलेय के कण अंतःक्रिया करने लगते हैं। इसलिए विलयन सांद्रित नहीं होना चाहिए।
- (ii) संगुणन होने पर दो या अधिक विलेय कण संगुणित होकर एक बड़ा अणु बना लेते हैं। ऐसे में विलयन में अणुओं की संख्या कम हो जाती है। परिणामतः अणुसंख्य गुणधर्म विलायक के वाष्प का मान (दाब का आपेक्षिक अवनमन, क्वथनांक का उन्नयन, हिमांक का अवनमन, परासरण दाब) असंगुणित अणुओं के आधार पर किए गए परिकलन के मानों से कम होता है। क्योंकि अणुसंख्य गुणधर्म, आण्विक द्रव्यमान के व्युत्क्रमानुपाती होता है अतः यहाँ प्राप्त विलेय का प्रायोगिक द्रव्यमान उसके वास्तविक द्रव्यमान से अधिक होता है।
- (iii) विलयन में विलेय के वियोजन के कारण विलेय कणों की संख्या बढ़ जाती है। ऐसे में प्रयोग द्वारा ज्ञात अणुसंख्य गुणधर्म का मान, अवियोजित विलेय कणों के आधार पर परिकलित मान से अधिक होगा।

वैन्ट हॉफ कारक

वियोजन अथवा संगुणन की सीमा निर्धारण के लिए वैन्ट हॉफ ने एक कारक (i) प्रतिपादित किया:

$$i = \frac{\text{असामान्य (अवलोकित) अणुसंख्य गुणधर्म}}{\text{सामान्य (वास्तविक) अणुसंख्य गुणधर्म}}$$



टिप्पणियाँ

क्योंकि अणुसंख्य गुणधर्म विलेय कणों की संख्या या विलेय के मोलों की संख्या के समानुपाती होते हैं:

$$i = \frac{\text{विलयन में विलेय के मोलों की कुल संख्या}}{\text{विलेय के मोलों की परिकलित (अपेक्षित) संख्या}}$$

इसी के साथ, अणुसंख्य गुणधर्म विलेय के आण्विक द्रव्यमान के व्युत्क्रमानुपाती होते हैं,

$$\text{अतः } i = \frac{\text{वास्तविक(परिकलित या अपेक्षित) आण्विक द्रव्यमान}}{\text{असामान्य (अवलोकित) आण्विक द्रव्यमान}}$$

यहाँ अवलोकित मोलर द्रव्यमान प्रयोग द्वारा ज्ञात किया जाता है जबकि वास्तविक मोलर द्रव्यमान विलेय के रासायनिक सूत्र के आधार पर परिकलित किया जाता है। संगुणन होने पर वैनट हॉफ कारक 'i' का मान एक से कम होता है, पर वियोजन होने पर एक से अधिक हो जाता है। उदाहरण के लिए बेंजोइक अम्ल, बेंजीन में संगुणित होकर द्विगुणित देता है अतः 'i' का मान $\frac{1}{2}$ के करीब होता है। जलीय NaCl के लिए 'i' का मान 2.0 के करीब होता है क्योंकि NaCl पानी में वियोजित होकर Na^+ और Cl^- आयन देता है।

वैनट हॉफ कारक 'i' के समावेश पर अणुसंख्य गुणधर्मों की समीकरण निम्नानुसार संशोधित हो जाती है:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = i X_B$$

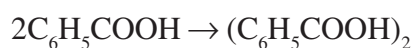
$$\Delta T_b = i K_b m$$

$$\Delta T_f = i K_f m$$

$$\pi V = i CRT$$

संगुणन की मात्रा

कुल अणुओं की संख्या का वह भाग जो संगुणित होकर बड़ा अणु बनाता है, संगुणन की मात्रा कहलाता है। आइए बेंजीन में बेंजोइक अम्ल का संगुणन देखें। बेंजीन में बेंजोइक अम्ल के दो अणु इस प्रकार द्विगुणित होते हैं।



यदि बेंजीन में बेंजोइक अम्ल की संगुणन की मात्रा x हो (यानी बेंजोइक अम्ल के एक अणु में से x अणु द्विगुणित होते हों) तो साम्यावस्था पर:

बेंजोइक अम्ल के असंगुणित मोलों की संख्या = $1 - x$

बेंजोइक अम्ल के संगुणित मोलों की संख्या = $\frac{x}{2}$

बेंजोइक अम्ल के कुल मोल $= (1 - x) + \frac{x}{2} = 1 - \frac{x}{2}$

वैन्ट हॉफ कारक की परिभाषानुसार:

$$i = \frac{\text{विलयन में विलेय के मोलों की कुल संख्या}}{\text{विलेय के मोलों की परिकल्पित संख्या}} = \frac{1 - \frac{x}{2}}{1}$$

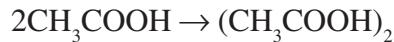
उदाहरण 7.8: बेंजीन में एसिटिक अम्ल (CH_3COOH) द्विगुणित होता है। 100 g बेंजीन (C_6H_6) में 1.60g एसिटिक अम्ल विलीन होने पर क्वथनांक का उन्नयन 0.35°C होता है। वैन्ट हॉफ कारक और एसिटिक अम्ल के संगुणन की मात्रा का परिकलन कीजिए। K_b बेंजीन के लिए $= 2.57 \text{ K kg mol}^{-1}$.

$$\text{हल : } \Delta T_b = i k_b m = \frac{1000 i K_b W_B}{W_A M_B}$$

CH_3COOH का सामान्य मोलर द्रव्यमान (M_B) $= 60 \text{ g mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{वैन्ट हॉफ कारक } i' &= \frac{\Delta T_b \times W_A \times M_B}{1000 \times K_b \times W_B} \\ &= \frac{0.35 \times 100 \times 60}{1000 \times 2.57 \times 1.60} \\ &= 0.51 \end{aligned}$$

एसिटिक अम्ल द्विगुणित होता है, विलयन में निम्नलिखित साम्य होगा



यदि विलेय के संगुणन की मात्रा x हो तो $(1 - x)$ मोल असंगुणित होंगे और एसिटिक अम्ल की साम्यावस्था पर $\frac{x}{2}$ मोल होंगे।

$$\begin{aligned} \text{अतः साम्यावस्था पर कणों की कुल संख्या होगी} &= 1 - x + \frac{x}{2} \\ &= 1 - \frac{x}{2} \end{aligned}$$

साम्यावस्था पर कणों की कुल संख्या, वैन्ट हॉफ कारक के बराबर होगी।

वैन्ट हॉफ कारक 'i' का मान $= 0.57$

$$\therefore 1 - \frac{x}{2} = 0.51$$

$$\text{अथवा } \frac{x}{2} = 1 - 0.51 = 0.49$$

$$\therefore x = 0.49 \times 2 = 0.98$$

इसलिए बेंजीन में एसिटिक अम्ल की संगुणन की मात्रा 98% है।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

वियोजन की मात्रा

कणों की कुल संख्या का वह भाग जो वियोजित होता है (साधारण आयनों में टूटता है), वियोजन की मात्रा कहलाता है। यदि पानी में KCl का विलयन लें तो वह वियोजित होकर K^+ और Cl^- आयन देता है।



यदि KCl की वियोजन की मात्रा x हो, तो साम्यावस्था पर अवियोजित KCl के मोलों की संख्या = $1 - x$

KCl के उपर्युक्त वियोजन के अनुसार, x मोल KCl वियोजित होने पर x मोल K^+ और x मोल Cl^- आयन देंगे।

अतः वियोजन के बाद विलयन में कुल मोलों की संख्या = $1 - x + x + x = 1 + x$

$$\text{अतः } i = \frac{\text{विलयन में विलेय के मोलों की कुल संख्या}}{\text{विलेय के मोलों की परिकल्पित संख्या}} = \frac{1 + x}{1}$$

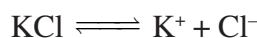
उदाहरण: 7.9: पोटेशियम क्लोराइड के 0.5 प्रतिशत जलीय विलयन का 0.24°C पर हिमीकरण होता है। इस सांद्रण पर विलेय के वियोजन की मात्रा व वैनट हॉफ कारक का परिकलन कीजिए। (K_f पानी के लिए = $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$)

हल : KCl का सामान्य आण्विक द्रव्यमान = $39 + 35.5 = 74.5 \text{ g mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{असामान्य आण्विक द्रव्यमान } M_B &= \frac{1000 \times W_B \times K_f}{\Delta T_f \times W_A} \\ &= \frac{1000 \times 0.5 \text{ g} \times 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}}{(0.24 \text{ K}) \times 100 \text{ g}} \\ &= 38.75 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{वैनट हॉफ कारक (i)} &= \frac{\text{सामान्य अणु द्रव्यमान}}{\text{असामान्य अणु द्रव्यमान}} \\ &= \frac{74.5 \text{ g mol}^{-1}}{38.75 \text{ g mol}^{-1}} = 1.92 \end{aligned}$$

पोटेशियम क्लोराइड का जलीय विलयन निम्नानुसार वियोजित होता है—



KCl के वियोजन की मात्रा x हो, तो साम्यावस्था पर

KCl के अवियोजित मोलों की संख्या = $(1 - x)$ मोल

K^+ के मोलों की संख्या = x मोल

Cl^- के मोलों की संख्या = x मोल

साम्यावस्था पर कुल मोलों की संख्या = $1 - x + x + x = 1 + x$

$$\therefore \text{वेन्ट हॉफ कारक} = \frac{1+x}{1} = 1.92$$

अथवा $x = 1.92 - 1 = 0.92$

\therefore KCl के वियोजन की मात्रा = 92%



आपने क्या सीखा

- विलयन दो अथवा अधिक पदार्थों का समांगी मिश्रण होता है।
- विलायक, विलयन का वह घटक है जिसकी वही भौतिक अवस्था होती है जो विलयन की है।
- विलेय वह पदार्थ है जो विलायक में घुलकर विलयन बनाता है।
- प्रति लिटर विलयन में मौजूद विलेय के मोलों की संख्या को मोलरता कहते हैं।
- प्रति किलोग्राम विलायक में मौजूद विलेय के मोलों की संख्या को मोललता कहते हैं।
- नॉर्मलता, सांद्रता का मात्रक है जो प्रति लिटर विलयन में मौजूद विलेय के ग्राम तुल्यांक की संख्या को बतलाता है।
- विलयन में किसी एक घटक के मोलों की संख्या का मोलों की कुल संख्या के साथ अनुपात को मोल अंश कहते हैं।
- विलयन ठोस, द्रव अथवा गैसीय हो सकते हैं।
- हेनरी नियम के अनुसार किसी विलायक में घुली गैस का द्रव्यमान अथवा मोल अंश उस गैस के आंशिक दाब के अनुक्रमानुपाती होता है।
- राउल्ट नियम के अनुसार वाष्पशील द्रवों के विलयन में प्रत्येक द्रव का आंशिक दाब उसके मोल-अंश के अनुक्रमानुपाती होता है।
- जो विलयन सभी तापों पर संपूर्ण सांद्रता परास में राउल्ट नियम का पालन करता है उसे आदर्श विलयन कहते हैं।
- यदि केवल विलायक वाष्पशील हो तो विलयन के वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन, विलायक के मोल-अंश के बराबर होता है।
- तनु विलयन के वे गुणधर्म जो विलायक और विलेय के स्वभाव पर निर्भर न करके केवल कणों की संख्या पर निर्भर करते हैं, अणुसंख्य गुणधर्म कहलाते हैं।
- जब विलेय के एक मोल को विलायक के एक किलोग्राम में घोला जाता है तो प्राप्त क्वथनांक उन्नयन को मोलल उन्नयन स्थिरांक कहते हैं।
- किसी द्रव का क्वथनांक वह ताप है जिस पर द्रव का वाष्प दाब, वायुमंडलीय दाब के बराबर हो जाता है।



मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

विलयन

- हिमांक वह ताप है जिस पर ठोस और द्रव रूपों का समान वाष्प दाब होता है।
- विलयन में विलेय के संगुणन अथवा वियोजन से असामान्य परिणाम प्राप्त होते हैं।
- सामान्य मोलर द्रव्यमान और प्रयोग द्वारा प्राप्त मोलर द्रव्यमान का अनुपात वैंट हॉफ कारक कहलाता है।



पाठांत प्रश्न

1. आप आदर्श और अनादर्श विलयनों से क्या समझते हैं?
2. हिमांक और क्वथनांक की परिभाषा लिखिए।
3. $\Delta T_b = K_b m$ संबंध की व्युत्पत्ति कीजिए।
4. 7.0 g अवाष्पशील विलेय को 250 g पानी में घोलने से प्राप्त विलयन 100.26°C पर उबलता है। विलेय का अणु-द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।
5. किसी पदार्थ के 2.0 g को 40 g पानी में घोलने पर पानी के हिमांक में 1-5°C का अवनमन हुआ, पदार्थ का अणु द्रव्यमान परिकलित कीजिए। पानी का मोलर अवनमन स्थिरांक 1.85°C प्रति मोल है।
6. 10 g यूरिया (अणु भार 60) को 100 g पानी में घोलने से प्राप्त विलयन में विलेय का मोल-अंश परिकलित कीजिए।
7. 8.6 g यूरिया (मोलर द्रव्यमान 60 per dm^3) का विलयन, एक कार्बनिक अवाष्पशील विलेय के 5 प्रतिशत विलयन के समपरासरी है। अवाष्पशील विलेय का मोलर द्रव्यमान परिकलित कीजिए।
8. 25 g बेंजीन में विलीन 2 g बेंजोइक अम्ल ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) हिमांक को 1.62K अवनमित करता है। बेंजीन के लिए मोलर अवनमन स्थिरांक 4-9 K g mol^{-1} है। यदि वह विलयन में द्विगुणित होता है तो अम्ल का प्रतिशत संगुणन क्या होगा?
9. $5.0 \times 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ का जलीय विलयन हिमांक में 0.0265°C का अवनमन करता है। इस सांद्रण पर लवण के वियोजन की मात्रा का परिकलन कीजिए। (पानी के लिए $K_f 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$)



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

7.1

1. मोलरता, मोललता, नॉर्मलता, मोल अंश, द्रव्यमान प्रतिशत।
2. मोलरता-एक लिटर विलयन में घुले विलेय के मोलों की संख्या होती है।
मोललता-प्रति किलोग्राम विलायक में घुले विलेय के मोलों की संख्या होती है।
नॉर्मलता-प्रति लिटर विलयन में घुले विलेय के ग्राम तुल्यांकी भारों की संख्या होती है।

7.2

1. वाष्पशील द्रवों के विलयन में प्रत्येक द्रव का वाष्प दाब उसके मोल अंश के अनुक्रमानुपाती होता है।
2. किसी विलायक में घुली गैस का द्रव्यमान उसके आंशिक दाब के अनुक्रमानुपाती होता है। दाब बहुत अधिक नहीं होना चाहिए। ताप बहुत कम नहीं होना चाहिए। गैस का संगुणन या वियोजन नहीं होना चाहिए।

7.3

1. वे गुणधर्म जो विलेय के कणों की संख्या पर निर्भर करते हैं, उसकी प्रकृति पर नहीं। उदाहरण: क्वथनांक का उन्नयन, हिमांक का अवनमन।
2. जिनके लिए A-B आण्विक अन्योन्यक्रियाएँ:
 - (i) A-A और B-B अन्योन्यक्रियाओं से दुर्बल होती हैं
 - (ii) A-A और B-B अन्योन्यक्रियाओं से प्रबल होती हैं।
3. कम सांद्रण पर परासरण दाब की मात्रा मापन के लिए काफी होती है।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

8

कोलाइड

आप विलयनों से परिचित हैं। इनकी हमारे जीवन में महत्वपूर्ण भूमिका है। दूध, मक्खन, पनीर, क्रीम, रंगीन रत्न, बूट पॉलिश, रबर, स्याही आदि अनेक पदार्थ हमारे जीवन में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। वे भी एक प्रकार के विलयन हैं। उन्हें कोलॉइडी विलयन कहते हैं। 'कोला' का अर्थ है सरस और 'आइड' का अर्थ समान है अर्थात् कोलाइड का अर्थ है - सरस के समान। पानी में शर्करा के विलयन में अथवा पानी में नमक के विलयन में विद्यमान कणों की अपेक्षा कोलॉइडी विलयन में विद्यमान कणों का आमाप बड़ा होता है। इस पाठ में आप कोलॉइडी विलयनों को बनाने की विधियाँ, उनके गुणधर्म और अनुप्रयोगों के बारे में पढ़ेंगे।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप :

- वास्तविक विलयन, कोलॉइडी विलयन और निलंबन के बीच पाई जाने वाली भिन्नता की व्याख्या कर सकेंगे,
- कोलॉइडी विलयन की प्रावस्थाएँ बता सकेंगे,
- कोलॉइडों को वर्गीकृत कर सकेंगे,
- कोलॉइडों को बनाने की विधियों का वर्णन कर सकेंगे,
- कोलॉइडी विलयनों के कुछ गुण धर्मों की व्याख्या कर सकेंगे,
- जैल और पायसों के बीच भिन्नता का वर्णन कर सकेंगे और
- दैनिक जीवन में कोलॉइडी विलयनों के अनुप्रयोगों के उदाहरण दे सकेंगे।
- नैनो पदार्थ और उनके उपयोग के बारे में जान सकोगे।

8.1 वास्तविक विलयन, कोलॉइडी विलयन

आप जानते हैं कि पानी में शर्करा का विलयन समांग होता है, पर दूध में नहीं। दूध को ध्यान से देखने पर उसमें तेल की बूंदें तैरती दिखेंगी। इसलिए, यद्यपि वह समांग लगता है पर वास्तव

में वह विषमांग होता है। सभी प्रकार के विलयनों का स्वभाव विलेय कणों के आमाप पर निर्भर करता है। यदि आमाप 1 से 100 nm के बीच हो तो कोलाइडी विलयन बनता है, जब विलेय कणों का आमाप 100 nm से अधिक हो तो वह निलंबन के रूप में पाया जाता है। इस प्रकार कोलाइडी विलयन वास्तविक विलयन और निलंबन के बीच की अवस्था होती है। (सारणी 8.1)

सारणी 8.1 : वास्तविक विलयन, कोलाइडी विलयन और निलंबन के सामान्य गुणधर्म

क्रमांक	गुणधर्म का नाम	वास्तविक विलयन	कोलाइडी विलयन	निलंबन
1.	आमाप	कणों का आमाप 1nm से कम होता है	कणों का आमाप 1nm और 100 nm के बीच होता है।	कणों का आमाप 100 nm से अधिक होता है।
2.	निस्पंदनीयता	साधारण निष्पंदक पत्र और जंतु झिल्ली से निकल जाते हैं।	साधारण निष्पंदक पत्र से निकल जाते हैं किन्तु जंतु झिल्ली से नहीं निकलते।	साधारण निष्पंदक पत्र और जंतु झिल्ली दोनों से नहीं निकलते हैं।
3.	निःसादन	स्थिर अवस्था में कण नीचे नहीं बैठते हैं।	कण स्वयं नीचे नहीं बैठते हैं कन्तु अपकेन्द्रण द्वारा उन्हें नीचे बैठाया जा सकता है।	गुरुत्व के प्रभाव से कण स्वयं नीचे बैठ जाते हैं।
4.	दृश्यता	कणों को आंखों से अथवा सूक्ष्मदर्शी द्वारा नहीं देखा जा सकता है।	कणों को आंखों से नहीं देखा जा सकता है किन्तु सूक्ष्मदर्शी द्वारा उनका प्रकीर्णन प्रभाव देखा जा सकता है।	कणों को आंखों से देखा जा सकता है।
5.	पृथक्करण	विलेय कणों और विलायक को साधारण निस्पंदन अथवा अति-सूक्ष्म निस्पंदन द्वारा पृथक् नहीं किया जा सकता है।	विलेय कणों और विलायक को साधारण निस्पंदन द्वारा पृथक् नहीं किया जा सकता है किन्तु अति-सूक्ष्म निस्पंदन द्वारा पृथक् किया जा सकता है।	विलेय कणों और विलायक को साधारण निस्पंदन द्वारा पृथक् किया जा सकता है।
6.	विसरण	शीघ्र विसरित होता है	धीरे-धीरे विसरित होता है।	विसरित नहीं होता है।



टिप्पणियाँ

8.2 कोलाइडी विलयन

कोलाइडी विलयन विषमांग होते हैं और उनमें कम से कम दो प्रावस्थाएँ होती हैं : परिक्षिप्त प्रावस्था और परिक्षेपण माध्यम।

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

कोलाइड

- **परिक्षिप्त प्रावस्था** : वह पदार्थ जो कम मात्रा में विद्यमान रहता है और इसके कण कोलाइडी आमाप (1 से 100 nm) के होते हैं।
- **परिक्षेपण माध्यम** : यह वह माध्यम है जिसमें कोलाइडी कण परिक्षिप्त रहते हैं। पानी में, गंधक कोलाइडी विलयन से गंधक कण परिक्षिप्त प्रावस्था बनाते हैं और पानी परिक्षेपण माध्यम होता है। ये दो प्रावस्थाएँ : परिक्षिप्त प्रावस्था और परिक्षेपण माध्यम, ठोस, द्रव अथवा गैस हो सकते हैं। इस प्रकार दो प्रावस्थाओं की भौतिक अवस्था के अनुसार कोलाइडी विलयन विभिन्न प्रकार के हो सकते हैं। सारणी 8.2 में विभिन्न प्रकार के कोलाइडी विलयन और उनके उदाहरण दिए गए हैं। उल्लेखनीय है कि कोलाइडी विलयन नहीं बना सकते हैं क्योंकि विसरण गुणधर्म के कारण समांगी मिश्रण बना लेते हैं।

ऊपर दिए गए विभिन्न प्रकार के कोलाइडी विलयनों में विलय (द्रव में ठोस), जैल (ठोस में जल), और पायस (द्रव में द्रव) प्रमुख हैं। उल्लेखनीय है कि यदि परिक्षेपण माध्यम जल हो तो विलेय को जल विलय कहते हैं और यदि परिक्षेपण माध्यम ऐल्कोहॉल हो तो विलेय को ऐल्को विलय कहते हैं।

सारणी 8.2: कोलाइडी विलयनों के प्रकार

क्रमांक	परिक्षिप्त प्रावस्था	परिक्षेपण माध्यम	कोलाइडी विलयन का प्रकार	उदाहरण
1.	ठोस	ठोस	ठोस विलयन	रंगीन रत्न
2.	ठोस	द्रव	विलय	पेन्ट, पंक्ति जल, स्वर्ण विलय, स्टार्च विलय, आर्सिनस सल्फाइड विलय
3.	ठोस	गैस	ठोस वायु विलय	धुआँ, वायु में धूल
4.	द्रव	ठोस	जैल	जैली, पनीर
5.	द्रव	द्रव	पायस	दूध, क्रीम
6.	द्रव	गैस	द्रव ऐल्कोहल	धूमिका, कुहरा, बादल
7.	गैस	ठोस	ठोस फोम	फोम, रबर, झाँवा पत्थर
8.	गैस	द्रव	फोम	फेन, फैंटी क्रीम



पाठगत प्रश्न 8.1

1. निम्नलिखित पदार्थों को निलंबन, कोलाइडी विलयन और वास्तविक विलयन में वर्गीकृत कीजिए:
दूध, पानी में शर्करा, पानी में मिट्टी, रुधिर, बूट पॉलिश, पानी में बालू, क्रीम, जैली, फोम।

2. प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए :
 - (i) विलय (ii) जैल (iii) वायु विलय (iv) पायस
3. ऐल्कोसॉल और हाइड्रोसॉल में क्या अंतर है?
4. वास्तविक विलयन और कोलॉइडी विलयन में अंतर बताइए।



टिप्पणियाँ

8.3 कोलॉइडों का वर्गीकरण

कोलॉइडी विलयनों का विभिन्न प्रकार से वर्गीकरण किया जा सकता है—

- (1) प्रावस्थाओं के बीच अन्योन्य क्रिया के आधार पर
- (2) आण्विक आमाप के आधार पर

8.3.1 अन्योन्य क्रिया के आधार पर वर्गीकरण

परिक्षिप्त प्रावस्था और परिक्षेपण माध्यम के बीच अन्योन्य क्रिया के आधार पर कोलॉइडी विलयनों को दो वर्गों में विभाजित किया जाता है।

(i) द्रवरागी कोलॉइड : द्रवरागी शब्द का अर्थ है विलायक के प्रति बंधुता। गोंद, जिलेटिन, स्टार्च आदि पदार्थों को जब उचित विलायक के साथ मिलाया जाता है तो वे सीधे कोलॉइडी अवस्था में परिवर्तित होकर कोलॉइडी विलयन बना लेते हैं। इस प्रकार प्राप्त विलयनों को द्रवरागी विलयन कहते हैं। इन विलयनों का एक महत्वपूर्ण लक्षण यह है कि यदि परिक्षिप्त प्रावस्था को परिक्षेपण माध्यम से पृथक कर दिया जाए तो उसे परिक्षेपण माध्यम पुनः मिलाकर विलयन को दुबारा बनाया जा सकता है, यही कारण है कि इन विलयनों को उत्क्रमणीय विलयन कहते हैं। ये विलयन पर्याप्त स्थाई होते हैं।

यदि परिक्षेपण माध्यम पानी हो तो उसे जलरागी कोलॉइड कहते हैं।

(ii) द्रवविरागी कोलॉइड : द्रव विरागी शब्द का अर्थ है - विलायक के प्रति कम बंधुता। Ag और Au जैसी धातुओं, उनके हाइड्रोक्साइडों अथवा सल्फाइडों आदि को जब परिक्षेपण माध्यम में मिलाया जाता है तो वे सीधे कोलॉइडी अवस्था में परिवर्तित नहीं होते हैं। उन्हें विशेष विधियों द्वारा बनाया जाता है। ये विलयन शीघ्र अवक्षेपित हो जाते हैं और इस प्रकार बहुत स्थाई नहीं होते हैं। उन्हें कोलॉइडी रूप में बने रहने के लिए स्थायीकारक की आवश्यकता होती है। ये अनुत्क्रमणीय विलयन होते हैं, क्योंकि अवक्षेपित होने पर ये विलायक के साथ मिलकर कोलॉइडी विलयन नहीं बनाते हैं। यदि परिक्षेपण माध्यम पानी हो तो उसे जलविरागी कोलॉइड कहते हैं।

8.3.2 आण्विक आमाप के आधार पर वर्गीकरण

आण्विक आमाप के आधार पर कोलॉइडों का वर्गीकरण इस प्रकार है :

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

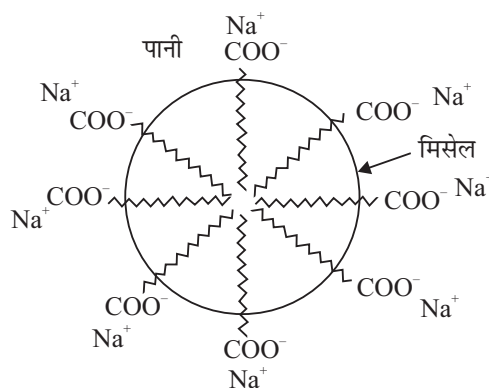
कोलाइड

(i) **बृहदाणुक कोलाइड** : इस प्रकार के कोलाइड में परिक्षिप्त प्रावस्था के कणों का आमाप कोलाइड कणों के आमाप के बराबर बड़ा होता है। (यानि 100 nm)

प्रकृतिक बृहदाणुक कोलाइडों के उदाहरण हैं : स्टार्च, सेल्यूलोस, प्रोटीन आदि।

(ii) **बहु अणुक कोलाइड** : इसमें प्रत्येक परमाणु कोलाइड के आमाप का नहीं होता पर वे आपस में पुंज बनाकर (जुड़कर) कोलाइडों के नाप के अणु बनाते हैं। उदाहरणार्थ : सल्फर विलय में S_8 अणुओं के पुंज कोलाइडों के नाप के होते हैं।

(iii) **संघटित कोलाइड** : ये पदार्थ कम सांद्रण में सामान्य विद्युत अपघट्यों की तरह कार्य करते हैं, परन्तु अधिक सांद्रण में सहयोजित होकर मिसेल बनाते हैं जो कि कोलाइड विलयन की तरह कार्य करते हैं। साबुन इसका उदाहरण है। साबुन लम्बी शृंखला वाले वसीय अम्ल $R\text{COONa}$ का सोडियम लवण है। पानी में डालने पर साबुन RCOO^- और Na^+ देता है। ये RCOO^- आयन मैल के कण के चारों ओर संघटित होकर मिसेल बनाते हैं, इसे चित्र 8.1 में दिखाया गया है।



चित्र 8.1: RCOO^- आयन से मिसेल का बनना

8.4 कोलाइडी विलयनों का विरचन

जैसा पहले बताया जा चुका है द्रवरागी विलय बनाने के लिए पदार्थों को सीधे परिक्षेपण माध्यम के साथ मिलाया जाता है। उदाहरण के लिए स्टार्च, जिलेटिन, गोंद आदि के कोलाइडी विलयन बनाने के लिए उन्हें केवल गर्म पानी में घोला जाता है। उसी प्रकार सेलूलोस नाइट्रेट का कोलाइडी विलय बनाने के लिए उसे ऐल्कोहॉल में घोला जाता है। प्राप्त विलयन को **कोलोडियन** कहते हैं।

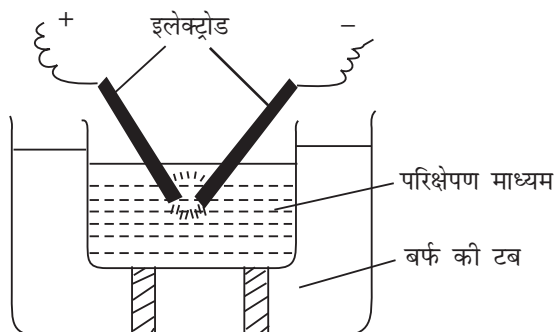
किन्तु द्रवविरागी कोलाइडों को प्रत्यक्ष विधि द्वारा नहीं बनाया जा सकता है। उन्हें बनाने के लिए दो प्रकार की विधियाँ काम में लाई जाती हैं। ये हैं :

(i) भौतिक विधि

(ii) रासायनिक विधि

(i) भौतिक विधि : ब्रेडिंग आर्क विधि

इस विधि का इस्तेमाल स्वर्ण, रजत, प्लेटिनम आदि धातुओं के कोलाइडी विलयनों को बनाने के लिए किया जाता है (चित्र 8.2)।



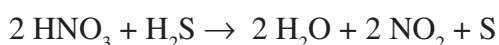
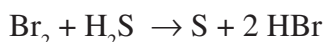
चित्र 8.2: ब्रेडिंग आर्क विधि द्वारा कोलाइडी विलयन बनाना

इसमें पानी के पात्र में रखे दो धात्विक इलेक्ट्रोडों के बीच विद्युत आर्क आरम्भ किया जाता है। आर्क की उच्च ऊष्मा धातु को वाष्प में परिवर्तित कर देती है। यह वाष्प ठंडे जल बांध में शीघ्र संघनित हो जाती है। इसके फलस्वरूप कोलाइडी आमाप के कण बन जाते हैं। इसे स्वर्ण विलयन कहा जाता है।

पेप्टाइजीकरण : ताजा बने अवक्षेप में उपयुक्त विद्युत अपघट्य मिला कर उसे कोलाइड में बदलने के प्रक्रम को पेप्टाइजीकरण कहते हैं। उदाहरणार्थ, फेरिक हाइड्रोक्साइड के अवक्षेप में फेरिक क्लोराइड मिलाने पर फेरिक हाइड्रोक्साइड भूरे लाल रंग के कोलाइडी विलयन में बदल जाता है। ऐसा अवक्षेप द्वारा विद्युत अपघट्य के धनायन के अधिशोषण के कारण होता है। Fe(OH)_3 में FeCl_3 डालने पर, Fe(OH)_3 के कण FeCl_3 के Fe^{3+} आयनों को अधिशोषित कर लेते हैं। अतः Fe(OH)_3 के कण धनावेशित हो जाते हैं और वे एक दूसरे को प्रतिकर्षित करके कोलाइडी विलयन बनाते हैं।

(ii) रासायनिक विधि : आक्सीकरण द्वारा :

गंधक विलय प्राप्त करने के लिए H_2S गैस का HNO_3 अथवा Br_2 जल आदि आक्सीकारक विलयन में बुदबुदन किया जाता है। अभिक्रिया इस प्रकार होती है :



रासायनिक विधि द्वारा Fe(OH)_3 विलय, As_2S_3 विलय भी बनाए जा सकते हैं।

8.5 कोलाइडी विलयनों का शोधन

जब कोलाइडी विलयन बनाया जाता है तो बहुधा उसमें विद्युत अपघट्य अपद्रव्य के रूप में मौजूद रहता है, जो उसे अस्थायीकृत कर देता है। अतः कोलाइडी विलयन के शोधन के लिए



टिप्पणियाँ



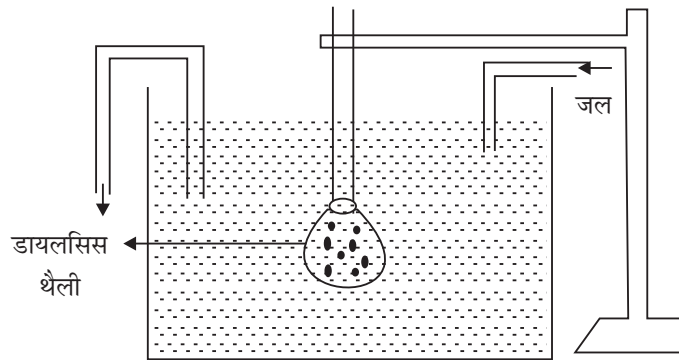
टिप्पणियाँ

निम्नलिखित विधियों का उपयोग किया जाता है :

(i) अपोहन

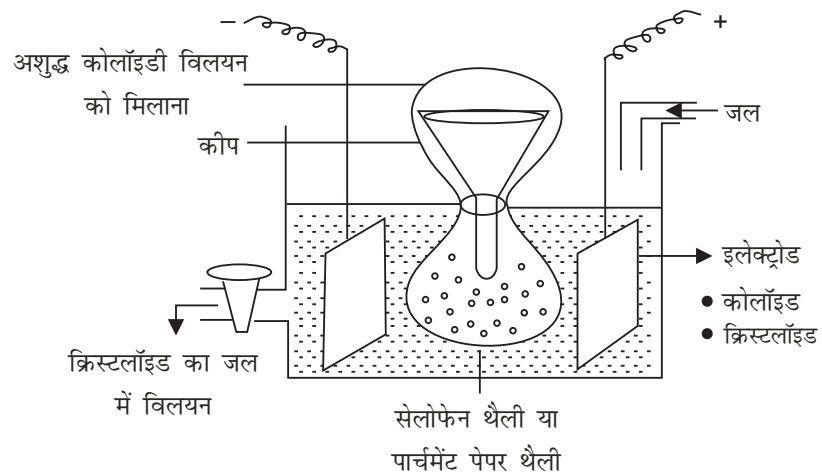
(ii) विद्युत अपोहन

अपोहन : अपोहन का प्रक्रम इस तथ्य पर आधारित है कि पार्चमेंट पत्र या सेलोफेन झिल्ली में से कोलाइडी कण नहीं निकल पाते हैं लेकिन विद्युत अपघट्य के आयन निकल सकते हैं। कोलाइडी विलयन को एक डायलिसिस (सेलोफेन) थैली में लेकर स्वच्छ जल से भरे एक पात्र में लटका दिया जाता है। अपद्रव्य धीरे-धीरे बाहर विसरित हो जाता है और थैली में शुद्ध कोलाइडी विलयन रह जाता है (चित्र 8.3)। विसरण द्वारा कोलाइडी कणों को अपद्रव्यों से उपयुक्त झिल्ली की सहायता से अलग करने के प्रक्रम को **अपोहन** कहते हैं।



चित्र 8.3: अपोहन

विद्युत अपोहन : अपोहन प्रक्रम में विद्युत के उपयोग से प्रक्रम की दर बढ़ाई जा सकती है। जब इलेक्ट्रोडों में विद्युत प्रवाह की जाती है तो अपद्रव्य के आयन विपरीत आवेश वाले इलेक्ट्रोड की ओर तीव्र गति से विसरित होते हैं। विद्युत प्रवाह की उपस्थिति में किए गए अपोहन को **विद्युत अपोहन** कहते हैं (चित्र 8.4)।



चित्र 8.4: विद्युत अपोहन

अपोहन का सबसे महत्वपूर्ण उपयोग कृत्रिम वृक्क मशीनों में रुधिर के शोधन के लिए किया जाता है। अपोहन झिल्ली में से आयन आदि छोटे कण निकल जाते हैं किन्तु हिमोग्लोबिन आदि कोलाइडी आमाप के कण झिल्ली में से नहीं निकल पाते हैं।



पाठगत प्रश्न 8.2

1. दो कोलाइडों के नाम बताइए जिन्हें ब्रेडिंग आर्क विधि द्वारा बनाया जा सकता है।
2. दो कोलाइडों के नाम बताइए जिन्हें रासायनिक विधियों द्वारा बनाया जा सकता है।
3. निम्नलिखित में भिन्नता बताइए :
 - (i) द्रवरगी और द्रवविरगी
 - (ii) बृहदाणुक और बहु अणुक कोलाइड
4. मिसेल के बनने की व्याख्या कीजिए।

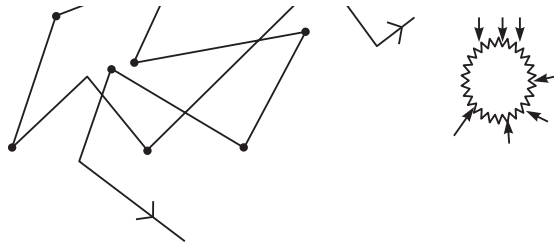


टिप्पणियाँ

8.6 कोलाइडों के गुणधर्म

कोलाइडों के गुणधर्मों की नीचे चर्चा की गई है :

- (i) **विषमांग लक्षण** : कोलाइडी कण अपने ही सीमा पृष्ठों में रहते हैं जो उन्हें परिक्षेपण माध्यम से पृथक करते हैं। इस प्रकार कोलाइडी तंत्र दो प्रावस्थाओं का विषमांग मिश्रण होता है। ये दो प्रावस्थाएँ हैं:
 - (क) परिक्षिप्त प्रावस्था
 - (ख) परिक्षेपण माध्यम
- (ii) **ब्राउनी गति** : ब्राउनी गति नाम इसके आविष्कारक रॉबर्ट ब्राउन (वनस्पतिज्ञ) के कारण पड़ा। कोलाइड कणों की संतत और अनियमित टेढ़ी-मेढ़ी गति को ब्राउनी गति कहते हैं (चित्र 8.5)। विलायक के अणुओं की कोलाइडी कणों के साथ टक्कर से ब्राउनी गति उत्पन्न होती है। विभिन्न दिशाओं से लगने वाले बल असमान होते हैं इसलिए कणों की गति टेढ़ी मेढ़ी होती है।

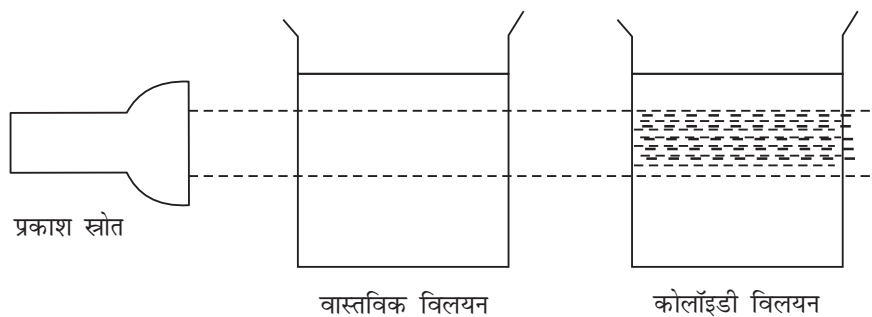


चित्र 8.5: ब्राउनी गति



टिप्पणियाँ

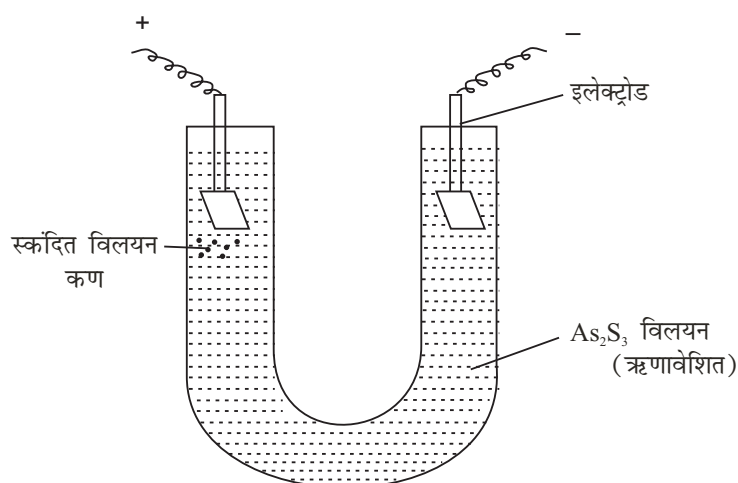
(iii) **टिन्डल प्रभाव** : 1869 में टिन्डल ने प्रेक्षण किया कि यदि कोलाइडी विलयन में प्रकाश की तीव्र किरण पुंज प्रविष्ट की जाए तो प्रकाश-पथ प्रदीप्त हो जाता है। इस परिघटना को टिन्डल प्रभाव कहते हैं। यह परिघटना कोलाइडी कणों द्वारा प्रकाश के प्रकीर्णन से होती है (चित्र 8.6)। जब सूर्य की किरणें किसी रेखाछिद्र से अंधेरे कमरे में प्रवेश करती हैं तो यही प्रभाव दृष्टिगोचर होता है। यह हवा के धूल के कणों द्वारा प्रकाश के प्रकीर्णन से होता है।



चित्र 8.6: टिन्डल प्रभाव

(iv) **वैद्युत गुणधर्म** : कोलाइडी विलयन के कण विद्युत आवेशित होते हैं। सभी कणों में धन अथवा ऋण एकसमान आवेश होता है। परिक्षेपण माध्यम का समान और विपरीत आवेश होता है, इसीलिए कोलाइडी कण एक दूसरे का प्रतिकर्षण करते हैं और एकत्र होकर नीचे नहीं बैठते हैं। उदाहरण के लिए आर्सेनियस सल्फाइड विलय, स्वर्ण विलय, रजत विलय आदि में ऋण आवेशित कोलाइडी कण होते हैं जबकि फेरिक हाइड्रॉक्साइड, ऐल्युमिनियम हाइड्रॉक्साइड आदि में धन आवेशित कोलाइडी कण होते हैं। कोलाइडी कणों के आवेशित होने के अनेक कारण हैं।

(i) कोलाइडी कणों द्वारा धनायनों अथवा ऋणायनों का अधिशोषण



चित्र 8.7: वैद्युत कण संचलन प्रक्रम



(ii) मिसेल आवेशित होते हैं

(ii) कोलाइडों के विरचन के दौरान, मुख्यता ब्रेडिंग आर्क विधि में कोलाइड कण इलेक्ट्रानों को ग्रहण कर आवेशित हो जाते हैं। कोलाइड कणों पर आवेश की उपस्थिति को वैद्युत कण संचलन प्रक्रम द्वारा दिखाया जा सकता है। वैद्युत कण संचलन प्रक्रम में कोलाइडी कण विद्युत प्रवाह के प्रभाव से कैथोड अथवा एनोड की तरफ गतिशील होते हैं। प्रयोग में आनेवाला उपकरण चित्र 8.7 में दिखाया गया है।

8.7 स्कंदन या अवक्षेपण (Coagulation or Precipitation)

द्रवविरागी सॉल का स्थायित्व कोलाइडी कणों पर आवेश के कारण होता है। यदि किसी प्रकार आवेश हटा दिया जाये तो कण एक-दूसरे के समीप आकर पुंजित (यास्कंदित) हो जायेंगे एवं गुरुत्व बल के कारण नीचे बैठ जाएंगे।

कोलाइडी कणों के नीचे बैठ जाने की प्रक्रिया सॉल का स्कंदन या अवक्षेपण कहलाता है।

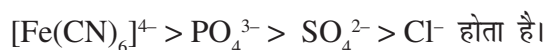
द्रवस्नेही सॉल का स्कंदन निम्नलिखित विधियों से किया जा सकता है—

- (i) **वैद्युत कण संचलन द्वारा:** कोलाइडी कण विपरीत आवेशित इलेक्ट्रोड की ओरगति करते हैं एवं इलेक्ट्रोड पर आवेश विसर्जित करके अवक्षेपित हो जाते हैं।
- (ii) **दो विपरीत आवेशित सॉल को मिश्रित करने से:** जब दो विपरीत आवेशित सॉल लगभग समान अनुपात में मिश्रित किए जाते हैं, तो वे एक-दूसरे के आवेश को उदासीन करके आंशिक या पूर्णतया अवक्षेपित हो जाते हैं। जलयोजित फेरिकऑक्साइड (धन-आवेशित सॉल) एवं आर्सेनियस सल्फाइड (ऋण-आवेशित सॉल) को मिश्रित करने पर ये अवक्षेपित हो जाते हैं। इस प्रकार का स्कंदन पारस्परिक स्कंदनकहलाता है।
- (iii) **क्वथन द्वारा:** जब एक सॉल को उबाला जाता है तो परिक्षेपण माध्यम के अणुओंके साथ संघट्ट बढ़ने से अधिशोषित परत विक्षुब्ध हो जाती है। इससे कणों पर उपस्थित आवेश कम हो जाता है और अंततः इसके कारण वे अवक्षेप के रूप में नीचे बैठे जाते हैं।
- (iv) **वैद्युत अपघट्य को मिलाकर:** जब एक वैद्युतअपघट्य प्रचुर मात्रा में मिलाया जाता हैतो कोलाइडी कण अवक्षेपित हो जाते हैं। इसका कारण यह है कि कोलाइडी कण अपने से विपरीत आवेश वाले आयनों से अन्योन्यक्रिया करते हैं। इससे उदासीनीकरण होता है जिससे स्कंदन हो जाता है। कणों पर आवेश के उदासीनीकरण के लिए उत्तरदायी आयन स्कंदक आयन कहलाते हैं। एक ऋण आयन धनात्मक आवेशितसॉल का स्कंदन करता है और इसके विलोमतः भी होता है। यह देखा गया है कि साधारणतः ऊर्णी कर्मक आयन की संयोजकता जितनी अधिक होती है उतनी ही अधिक उसकी अवक्षेपण की क्षमता होती है। इसे **हार्डी-शुल्ज** नियम कहते हैं। ऋणसॉल के स्कंदन में ऊर्णन क्षमता का क्रम $Al^{3+} > Ba^{2+} > Na^+$ होता है।



टिप्पणियाँ

इसी प्रकार धन सॉल के स्कंदन में ऊर्जन क्षमता का क्रम—



किसी विद्युत अपघट्य की मिली मोल प्रति लीटर में न्यूनतम सांद्रता जो किसी सॉलको दो घंटों में स्कंदित करने के लिए आवश्यक हो, स्कंदन मान कहलाती है। जितनी कम मात्रा की आवश्यकता होगी उतनी ही अधिक उस आयन की स्कंदन शक्ति होगी।

8.7.1 द्रवरागी सॉल का स्कंदन

द्रवरागी सॉल के स्थायित्व के लिए दो कारक उत्तरदायी होते हैं। ये दो कारक हैं, कोलाइड कणों पर आवेश एवं उनका विलायकयोजना। जब ये दोनों कारक हटा दिए जाते हैं, तो द्रवरागीसॉल को स्कंदित किया जा सकता है। यह (i) वैद्युतअपघट्य मिलाकर एवं (ii) उपयुक्त विलायक मिलाकर किया जा सकता है।

जब द्रवरागी सॉल में एल्कोहॉल एवं ऐसीटोन जैसे विलायक मिलाए जाते हैं तो परिक्षिप्तप्रावस्था का निर्जलीकरण हो जाता है। इस परिस्थिति में वैद्युत अपघट्य की कम मात्रा से भी स्कंदन हो सकता है।

कोलाइडों का रक्षण

द्रवरागी सॉल, द्रवविरागी सॉल की तुलना में अधिक स्थायी होते हैं। इसका कारण यह है किद्रवरागी कोलाइड व्यापक रूप से विलायकयोजित होते हैं अर्थात् कोलाइड कण जिस द्रव मेंपरिक्षिप्त होते हैं, उससे आच्छादित हो जाते हैं।

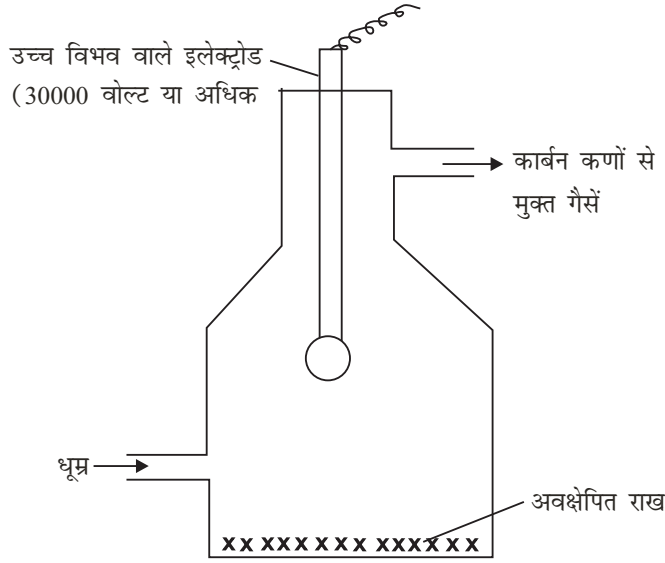
द्रवरागी कोलाइडों में द्रवविरागी कोलाइडों के रक्षण का अद्वितीय गुण होता है। जबद्रवरागी सॉल को द्रवविरागी सॉल में मिलाया जाता है तो द्रवरागी कण, द्रवविरागी कणों केचारों ओर एक परत बना लेते हैं एवं इस प्रकार वे उसकी वैद्युत अपघट्य से रक्षा करते हैं।इस उद्देश्य के लिए प्रयुक्त द्रवरागी कोलाइड रक्षी कोलाइड कहलाते हैं।

8.8 कोलाइड विलयन के अनुप्रयोग

कोलाइडों की हमारे जीवन में महत्वपूर्ण भूमिका है। उनके कुछ अनुप्रयोगों की यहाँ चर्चा की गई है।

- (i) **मल व्यवस्था :** धूल, हवा आदि के कोलाइड कणों में विद्युत आवेश होता है। जब मल को उच्च विभव पर रखी धातु की प्लेटों के बीच प्रवाहित किया जाता है तो कोलाइड कण विपरीत आवेशित इलेक्ट्रोड की ओर जाते हैं और वहाँ अवक्षेपित हो जाते हैं। इससे मल-जल का शोधन हो जाता है।
- (ii) **कुओं के पानी का शोधन :** जब पंकिल जल में फिटकरी मिलाई जाती है तो कोलाइड के ऋण आवेशित कण फिटकरी के Al^{3+} आयनों द्वारा उदासीन हो जाते हैं। इस प्रकार पंक कण नीचे बैठ जाते हैं और पानी को छान कर इस्तेमाल किया जा सकता है।

- (iii) **धूम्र अवक्षेपण** : धूम्र कण वास्तव में, हवा में कार्बन के विद्युत आवेशित कोलाइडी कण होते हैं। इस कार्बन का अवक्षेपण काट्रेल अवक्षेपण द्वारा किया जाता है। चिमनी से निकलने वाले धुएँ को एक कक्ष में प्रविष्ट कराया जाता है। कक्ष में अनेक धातु-प्लेटें एक धातु के तार से जुड़ी रहती हैं। यह तार उच्च विभव स्रोत से जुड़ा रहता है जैसाकि चित्र 8.8 में दिखाया गया है। धुएँ के आवेशित कण विपरीत आवेश वाले इलेक्ट्रोड की ओर आकृष्ट होकर अवक्षेपित हो जाते हैं और गरम स्वच्छ वायु बाहर निकल जाती है।



चित्र 8.8: काट्रेल धूम्र अवक्षेपण

दैनिक जीवन में अन्य अनुप्रयोग इस प्रकार हैं :

- (i) **फोटोग्राफी** : जिलेटिन में सिल्वर ब्रोमाइड के कोलाइडी विलयन को काँच की प्लेटों अथवा सेलुलाइड फिल्मों पर प्रयुक्त किया जाता है। इस प्रकार फोटोग्राफी में प्रयोग होनेवाली सुग्राही फिल्में प्राप्त होती हैं।
- (ii) **रुधिर आतंचन** : रुधिर, कोलाइडी विलयन है जो ऋण आवेशित होता है। $FeCl_3$ विलयन प्रयुक्त करने पर रुधिर का बहना बंद हो जाता है और रुधिर आतंचन हो जाता है। इसका कारण यह है कि Fe^{3+} आयन रुधिर के कोलाइडी कणों के आवेश को उदासीन कर देते हैं जिससे आतंचन हो जाता है।
- (iii) **रबर पट्टन** : लेटेक्स, ऋण आवेशित रबर कणों का कोलाइडी विलयन होता है। जिस वस्तु को रबर पट्टित करना हो उसे रबर पट्टन बाथ में एनोड बनाया जाता है। ऋण आवेशित रबर कण एनोड की ओर जाते हैं और उस पर निक्षेपित हो जाते हैं।
- (iv) **आकाश का नीला रंग** : क्या आपने कभी सोचा कि आकाश का रंग नीला क्यों होता है। इसका कारण यह है कि आकाश में तैरने वाले कोलाइडी धूल कण नीले प्रकाश का प्रकीर्णन करते हैं जिससे आकाश का रंग नीला दिखाई देता है। यदि आकाश में कोलाइड कण न होते तो पूरा आकाश अंधकारपूर्ण लगता।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

8.9 पायस और जैल

पायस वे कोलॉइडी विलयन होते हैं जिनमें परिक्षिप्त प्रावस्था और परिक्षेपण माध्यम दोनों ही द्रव होते हैं। दोनों द्रव एक दूसरे में अमिश्रणीय होते हैं, क्योंकि मिश्रणीय होने पर वे वास्तविक विलयन बना देंगे। पायस दो प्रकार के होते हैं :

(i) पानी में तेल का पायस : यहाँ परिक्षिप्त प्रावस्था और परिक्षेपण माध्यम पानी होता है। इसका उदाहरण दूध है क्योंकि दूध में द्रव वसा पानी में परिक्षिप्त होती है। इसका दूसरा उदाहरण चेहरे पर लगाने वाली क्रीम है।

(ii) तेल में पानी : इसमें परिक्षिप्त प्रावस्था पानी और परिक्षेपण माध्यम तेल होता है। मक्खन, कॉड लिवर तेल, कोल्ड क्रीम आदि इसके उदाहरण हैं।

रखने पर अमिश्रणीय होने के कारण पायस के दोनों द्रव यानि तेल और पानी अलग हो जाते हैं। इसलिए पायस को स्थाई बनाने के लिए इनमें पायसीकारक मिलाए जाते हैं। साबुन एक उपयोगी पायसीकारक है। पायसीकारक की उपस्थिति में पायस बनाने के प्रक्रम को पायसीकरण कहते हैं।

पायसीकारक कैसे कार्य करता है? पायसीकारक तेल और पानी के अंतरापृष्ठ पर सांद्रित होकर उन्हें बांध देता है।

पायस के अनुप्रयोग : पायस हमारे दैनिक जीवन में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। कुछ अनुप्रयोग नीचे दिए जा रहे हैं :

1. कपड़ों और शरीर पर से मैल धोने की साबुन और संश्लेषित अपमार्जक की प्रक्रिया, तेल और पानी के पायस बनने पर ही आधारित है।
2. दूध, पानी और वसा का पायस है। मक्खन और क्रीम भी पायस हैं।
3. विभिन्न प्रकार की चेहरे की क्रीम और लोशन भी पायस हैं।
4. कॉड लिवर तेल जैसी तलीय औषधि जल्दी और बेहतर अवशोषण के लिए पायस के रूप में दी जाती है। कुछ मरहम भी पायस के रूप में होते हैं।
5. आंतों में वसा का पाचन भी पायसीकरण द्वारा होता है।
6. सल्फाइड अयस्क के शोधन के लिए प्रयुक्त फेन फ्लवन प्रक्रम में उसका तेल का पायस के साथ उपचार किया जाता है। मिश्रण को संपीडित वायु से प्रक्षेपित करने पर अयस्क कण पृष्ठ पर आ जाते हैं, तब उन्हें अलग कर लिया जाता है।

जैल - जिन कोलॉइडों में परिक्षिप्त प्रावस्था द्रव और परिक्षेपण माध्यम ठोस होता है उन्हें जैल कहते हैं। पनीर, जैली, बूट पॉलिश, जैल के उदाहरण हैं। अधिकतर उपयोग होनेवाले जैल जलरागी कोलॉइडी विलयन होते हैं, जिनका तनु विलयन उचित परिस्थितियों में लचीले अर्धठोस पदार्थ में बदल जाता है। उदाहरण के लिए जिलेटिन का पानी में 5% जलीय विलयन ठंडा करने पर जैली का ब्लाक बन जाता है।

रखने पर जैल उसमें उपस्थित कुछ द्रव खो देते हैं और सिकुड़ जाते हैं। इसे संकोच पार्थक्य या रखने पर जमना कहते हैं।

जैल दो प्रकार के होते हैं - लचीले जैल और अलचीले जैल।

लचीले जैल उत्क्रमणीय होते हैं। पानी खोने पर जैसे वे जमते हैं, पानी मिलाने पर वे वापिस मूल अवस्था में आ जाते हैं। अलचीले जैल अनुत्क्रमणीय होते हैं।

जैल कई प्रकार से उपयोग में आते हैं। सिलिका, पनीर, जैली, बूट पॉलिश, दही, काफी उपयोग होनेवाले जैल हैं। ठोस एल्कोल ईंधन, ऐल्कोहल का कैल्सियम एसिटेट में जैल है।



टिप्पणियाँ

8.10 नेनो पदार्थ

कुछ समय से नेनो पदार्थों ने बहुत अधिक आकर्षित किया है क्योंकि इनका उपयोग जैसे कि औषधि, इलेक्ट्रॉनिक्स और विभिन्न उद्योगों में होता है। ये धातुएं, सिरेमिक्स, बहुलक पदार्थ या मिश्र पदार्थ हो सकते हैं।

जिन पदार्थों के कणों के आकार के परिमाण का विस्तार 1 nm – 100 nm होता है वे नेनो पदार्थ कहलाते हैं। एक नेनोमीटर 10^{-9} m होता है जो कि आकार में बहुत छोटा होता है। इसका लगभग तीन से पाँच परमाणुओं के आकार के लगभग एक पंक्ति में पंक्तिवद्धता करने जैसा होता है।

नेनो पदार्थ उत्पन्न किये गये और सौ सालों से उपयोग में लाया गया है। कुछ प्रकार के ग्लासों को सुन्दर बनाने में रूबी लाल रंग इसमें उपस्थित स्वर्ण के नेनो कणों के कारण होता है। कुछ पुराने सिरेमिक्स उद्योग की वस्तुओं पर सजावटी चमक इसके ग्लेज में उपस्थित धातुओं के नेनो कणों के कारण होती है।

नेनो पदार्थों का दो भागों में वर्गीकरण किया जा सकता है।

(i) फुलेरीन (ii) अकार्बनिक नेनो पदार्थ

(i) फुलेरीन

फुलेरीन कार्बन के अपरूप होते हैं जो कि खोखले कार्बन गोलक होते हैं जिनमें बहुत अधिक कार्बन परमाणु रासायनिक रूप में आवृत्त होते हैं जैसे C_{60}

(ii) अकार्बनिक नेनो कण

अकार्बनिक नेनो कण धातुओं अर्धचालकों या आक्साइडों से बनते हैं। जिनके विशेष प्रकार वैद्युत, यांत्रिक प्रकाशिक और रासायनिक गुणधर्म होते हैं।

गुणधर्म

नेनो पदार्थ बहुत से प्रकार में मिलते हैं और इनके गुणधर्मों और सम्भव उपयोगों का विस्तार बहुत अधिक होता है।

(i) इनका उपयोग लघु बैटरीज, अति अधिशोषक बहुत छोटी इलेक्ट्रॉनिक्स युक्ति आटोमोबाइल के पार्टों और पैकेजिंग फिल्मों के बनाने में होता है।



टिप्पणियाँ

- (ii) नेनो केप्सुल्स और नेनोयुक्तियाँ औषध देने जीन उपचार और चिकित्सा निदान सूचक के लिए नई सम्भभावनाएँ तलाशती है।
- (iii) नेनोमिश्रित कणों कम मात्रा में नेनो पदार्थों को बहुलकों में मिश्रित प्राप्त किये जाते हैं। उदाहरण के लिए पोलिएमाइड रेजिन में 2% आयतन के रूप में सिलिकेट नेनोकण मिलाने पर पोलिएमाइड की शक्ति में 100% वृद्धि हो जाती है। नेनोकणों के मिलाने पर केवल यांत्रिकी गुणों में ही सुधार नहीं होता है ये तापीय स्थायीत्व में सुधार कर देते हैं।
- (iv) सामान्यतः नेनोकणों उच्च प्लैस्टिकता होती है।
- (v) अधिक पृष्ठ के कारण नेनोकण सक्रमण धातुओं के आक्साइडों में उत्प्रेरक गुणधर्म उत्पन्न कर देते हैं।
- (vi) चुम्बकीय नेनोकण अति अनुचुम्बकत्व दर्शाते हैं और नये स्थाई चुम्बकीय पदार्थों की खोज में योगदान देते हैं।



आपने क्या सीखा

- कोलाइडी अवस्था में कणों का आमाप, निलंबन के और वास्तविक विलयन के कणों के आमाप का मध्यवर्ती होता है।
- कोलाइडी तंत्र आठ प्रकार के होते हैं।
- विलयों का वर्गीकरण (i) परिक्षिप्त प्रावस्था और परिक्षेपण माध्यम के बीच अन्योन्य क्रिया (ii) परिक्षिप्त प्रावस्था के अणुक आमाप के आधार पर होता है।
- कोलाइडी विलयन भौतिक और रासायनिक, दोनों विधियों द्वारा बनाए जाते हैं।
- कोलाइडी कणों की टेढ़ी मेढ़ी गति को ब्राउनी गति कहते हैं।
- कोलाइडी आमाप के कण प्रकाश का प्रकीर्णन करते हैं और धूल कणों के कारण अर्ध प्रकाशित कमरे में प्रकाश पथ दिखाई देता है।
- कोलाइडी कणों में विद्युत आवेश होता है।
- एक द्रव का दूसरे द्रव में कोलाइडी परिक्षेपण को पायस कहते हैं।
- यदि ठोस माध्यम में कोई द्रव परिक्षिप्त हो तो प्राप्त कोलाइडी विलयन को जैल कहते हैं।
- कोलाइडों का दैनिक जीवन और उद्योगों में बहुत उपयोग होता है।
- नैनो पदार्थों के कणों का आकार 1–100nm होता है। इनके कुछ खास गुणों के कारण इनका अत्यधिक उपयोग होता है।



पाठांत प्रश्न

- वास्तविक विलयन और कालॉइडी विलयन में पाई जाने वाली तीन विभिन्नताएँ बताइए।
- निम्नलिखित कोलाइडों को बनाने की एक विधि का वर्णन कीजिए
(क) द्रवरागी कोलाइड (ख) द्रवविरागी कोलाइड
- संघटित कोलाइड क्या होते हैं?
- ब्राउनी गति क्या होती है? यह किस तरह आरंभ होती है?
- फिटकरी लगाने से ताजे घाव से रक्त स्राव क्यों बन्द हो जाता है?
- A और B दो बीकरों में क्रमशः फेरिक हाइड्रॉक्साइड विलय और NaCl विलयन रखा है। जब किसी अंधेरे कमरे में उनमें प्रकाश किरणपुंज केन्द्रित किया जाता है तो बीकर A में प्रकाशपुंज दिखाई देता है किन्तु बीकर B में नहीं दिखाई देता। इसका कारण बताइए। इस प्रभाव का नाम बताइए।
- निम्नलिखित शब्दों की परिभाषा दीजिए :
(i) जैल (ii) विलय
प्रत्येक के दो उदाहरण दीजिए।
- कोलाइडी विलयनों के दो प्रमुख अनुप्रयोगों का वर्णन कीजिए।
- दैनिक जीवन में प्रयुक्त पायसों के दो उदाहरण दीजिए।
- पायस में पायसीकारक क्या कार्य करता है?
- नैनो पदार्थ क्या है? इसके तीन उपयोग बताए।



टिप्पणियाँ



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

8.1

- निलंबन -
-
पानी में मृदा, पानी में बालू
कोलाइडी विलयन - दूध, रुधिर, बूट पॉलिश, चेहरे की क्रीम, जैली
वास्तविक विलयन - पानी में शर्करा
- विलय - पानी में स्टार्च
जैल - सिलिका जैल
वायुसॉल - कुहरा
पायस - दूध

मॉड्यूल - 3

द्रव्य की अवस्थाएँ



टिप्पणियाँ

कोलाइड

3. ऐल्कोसॉल – जब एल्कोहल परिक्षेपण माध्यम होता है
हाइड्रोसॉल – जब पानी परिक्षेपण माध्यम होता है
4. वास्तविक विलयन कोलॉइडी विलयन
(1) विलेय कणों का आमाप 1 nm से कम (1) कणों का आमाप 1–100 nm.
(2) पारदर्शी विलयन बनाते हैं जिनमें से प्रकाश (2) प्रकाश का पथ दिखाई देता है।
गुजर सकता है।

8.2

1. स्वर्ण विलय, प्लेटिनम विलय
2. As_2S_3 , $Fe(OH)_3$ (असिनियस सल्फाइड विलय, फेरिक हाइड्रॉक्साइड विलय)
3. **द्रवरागी विलय :** **द्रवविरागी विलय :**
(1) आसानी से बन सकते हैं विशेष विधियों द्वारा बनते हैं।
(2) परिक्षिप्त प्रावस्था और परिक्षेपण देनों प्रावस्थाओं में कोई बंधुता माध्यम में बंधुता होती है नहीं होती
(3) उत्क्रमणीय होते हैं अनुत्क्रमणीय होते हैं।

बृहदाणुक

कणों का आमाप कोलॉइडी कणों के आमाप क्षेत्र में आता है।

बहु अणुक

प्रत्येक कण कोलॉइडी आमाप का नहीं होता पर जुड़कर पुंज बनने के बाद अणु कोलॉइडी आमाप का हो जाता है।

4. खण्ड 8.3.2(C) देखें।

मॉड्यूल - IV
रासायनिक ऊर्जा विज्ञान

9. रासायनिक ऊष्मागतिकी
10. रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति



टिप्पणियाँ

9

रसायनिक ऊष्मागतिकी

जब एक रासायनिक अभिक्रिया होती है तो उसमें ऊर्जा परिवर्तन भी होता है जोकि विभिन्न रूपों में हो सकता है। उदाहरण के लिए, ईंधनों, जैसे मिट्टी के तेल, कोयला, लकड़ी तथा प्राकृतिक गैस के जलने में यह ऊर्जा परिवर्तन ऊष्मा तथा प्रकाश का रूप ले लेता है। बैटरियों में होने वाली रासायनिक अभिक्रिया से विद्युत ऊर्जा प्राप्त होती है। प्रकाशसंश्लेषण प्रक्रम द्वारा ग्लूकोस ($C_6H_{12}O_6$) के निर्माण में भी सूर्य की प्रकाश ऊर्जा का अवशोषण होता है। इस प्रकार हम देखते हैं कि एक रासायनिक अभिक्रिया के साथ होने वाला ऊर्जा परिवर्तन विभिन्न रूप ले सकता है। इस पाठ में आप उन अभिक्रियाओं का अध्ययन करेंगे जिनमें ऊष्मा उत्पन्न होती है अथवा अवशोषित होती है।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप;

- ऊष्मागतिकी में आमतौर पर प्रयुक्त शब्दों की परिभाषा दे सकेंगे;
- ऊष्माक्षेपी तथा ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं में भेद कर सकेंगे;
- ऊष्मागतिकी के पहले नियम की व्याख्या कर सकेंगे;
- आंतरिक ऊर्जा की व्याख्या कर सकेंगे;
- एन्थैल्पी तथा एन्थैल्पी परिवर्तन को परिभाषित कर सकेंगे;
- संभवन एन्थैल्पी, दहन एन्थैल्पी उदासीनीकरण एन्थैल्पी अण्विकरण एन्थैल्पी, संक्रमण एन्थैल्पी, विलयन एन्थैल्पी एवं आयतन एन्थैल्पी की परिभाषा दे सकेंगे;
- अभिक्रिया एन्थैल्पी और अभिकर्मकों तथा उत्पादों की संभवन एन्थैल्पियों में परस्पर संबंध बता सकेंगे;
- एन्थैल्पी परिवर्तन पर आधारित संख्यात्मक प्रश्न हल कर सकेंगे;

मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान



टिप्पणियाँ

रासायनिक ऊष्मागतिकी

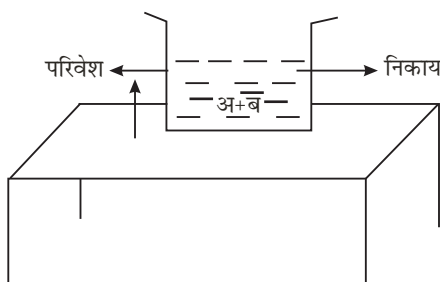
- हेस नियम बता सकेंगे;
- हेस नियम की सहायता से अभिक्रिया एन्थैल्पी को परिकलित कर सकेंगे;
- आबंध एन्थैल्पी और आबंध-वियोजन एन्थैल्पी की परिभाषा दे सकेंगे; तथा
- आबंध एन्थैल्पी आँकड़ों की सहायता से अभिक्रिया-एन्थैल्पी को परिकलित कर सकेंगे।

9.1 आमतौर पर प्रयुक्त शब्द

इस पाठ में कुछ शब्दों का बहुधा उपयोग किया गया है। आइए, पहले उनका अर्थ समझते हैं।

9.1.1 निकाय और परिवेश

यदि हम किसी बीकर में रखे दो पदार्थों A तथा B की अभिक्रिया का अध्ययन कर रहे हैं तो इसमें अभिक्रिया मिश्रण A और B, निकाय हैं तथा बीकर और कमरा, जहाँ उसे रखा गया है, परिवेश हैं जैसा कि चित्र 9.1 में दिखाया गया है।



चित्र 9.1: निकाय और परिवेश

निकाय उस भौतिक समष्टि, जिसका अध्ययन किया जा रहा है, का एक भाग होता है जबकि समष्टि का शेष भाग परिवेश कहलाता है।

आप जानते हैं कि एक डाटदार थर्मस फ्लास्क में रखी गरम चाय/दूध (जिसे निकाय कहेंगे) कुछ ही घंटों तक गरम रहती है। यदि फ्लास्क पूर्णतया ऊष्मारोधी पदार्थ का बना हो तो निकाय और परिवेश के बीच किसी भी प्रकार का द्रव्य अथवा ऊर्जा-विनिमय नहीं होता है। ऐसे निकाय को वियुक्त निकाय (isolated system) कहते हैं।

वियुक्त निकाय उस निकाय को कहते हैं जो परिवेश के साथ न तो द्रव्य का तथा न ही ऊर्जा का विनिमय कर सकता है।

यदि हम गरम चाय/दूध को डाटदार स्टेनलेस स्टील के फ्लास्क में रखें तो यह कुछ समय के बाद गर्म नहीं रहती। यहाँ ऊर्जा, स्टील की दीवारों से, परिवेश में लुप्त हो जाती है जबकि डाट के कारण द्रव्य की हानि नहीं होती। ऐसे निकाय को संवृत निकाय (closed system) कहते हैं।



टिप्पणियाँ

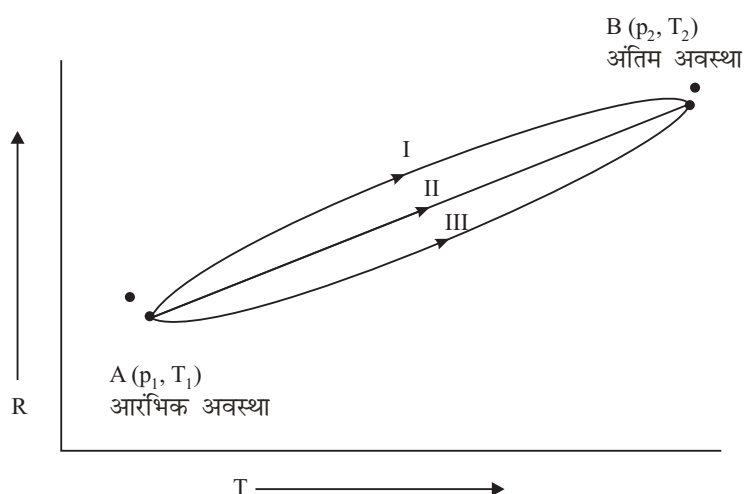
संवृत निकाय उस निकाय को कहते हैं जो परिवेश के साथ ऊर्जा का विनिमय तो कर सकता है परन्तु द्रव्य का विनिमय नहीं करता।

यदि हम स्टेनलेस स्टील के फ्लास्क को अथवा थर्मस फ्लास्क को खुला रख दें तो ऊर्जा हानि के साथ-साथ वाष्पन द्वारा कुछ द्रव्य की भी हानि होगी। ऐसे निकाय को **विवृत निकाय (open system)** कहते हैं। पादप, जन्तु, मनुष्य आदि विवृत निकाय के उदाहरण हैं क्योंकि वे लगातार परिवेश के साथ द्रव्य (भोजन आदि) तथा ऊर्जा का निरंतर विनिमय करते रहते हैं।

विवृत निकाय उस निकाय को कहते हैं जो परिवेश के साथ ऊर्जा तथा द्रव्य, दोनों का विनिमय कर सकता है।

9.1.2 निकाय की अवस्था

हम किसी निकाय की अवस्था को उसके मापने योग्य गुणधर्मों के द्वारा व्यक्त करते हैं। उदाहरण के लिए, किसी गैस की अवस्था को व्यक्त करने के लिए उसके दाब, आयतन तथा ताप आदि को विनिर्दिष्ट किया जाता है। इन चर गुणधर्मों को अवस्था चर अथवा अवस्था-फलन कहते हैं। उनके मान निकाय द्वारा तय किए पथ पर नहीं बल्कि केवल निकाय की आरंभिक तथा अंतिम अवस्था पर निर्भर करते हैं। अर्थात् जब निकाय की अवस्था में परिवर्तन होता है तो परिवर्तन, निकाय की केवल आरंभिक और अंतिम अवस्थाओं पर निर्भर करता है (चित्र 9.2)।



चित्र 9.2: I, II तथा III पथों द्वारा आरंभिक अवस्था से अंतिम अवस्था में अवस्था परिवर्तन। $p_1 \rightarrow p_2$ तथा $T_1 \rightarrow T_2$ पथ पर निर्भर नहीं करते क्योंकि दाब एवं तापमान अवस्था-फलन हैं।

अवस्था-फलन उन फलनों को कहते हैं जो केवल निकाय की आरंभिक अवस्था और अंतिम अवस्था पर निर्भर करते हैं।

निकाय की अवस्था में परिवर्तन को, निकाय की आरंभिक तथा अंतिम अवस्था द्वारा परिभाषित किया जाता है। एक अन्य उदाहरण द्वारा इसे समझा जा सकता है। हम एक स्थान से दूसरे स्थान तक जाते हैं। तय की गई दूरी उस पथ पर निर्भर करती है जिसका हम अनुसरण करते हैं जबकि इन दोनों स्थानों के बीच की दूरी निश्चित होती है। इस प्रकार, दूरी एक 'अवस्था-फलन' है किन्तु तय की गई दूरी अवस्था-फलन नहीं है।



टिप्पणियाँ

9.1.3 निकाय के गुणधर्म

पहले बताया जा चुका है कि निकाय के गुणधर्म ही अवस्था-चर कहलाते हैं। उन्हें मुख्यतः दो वर्गों में बाँटा जा सकता है—मात्राश्रित गुणधर्म और मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म।

- (i) **मात्राश्रित गुणधर्म (चर)** वह है जिसका मान निकाय की मात्रा पर निर्भर नहीं करता है। उदाहरण के लिए आयतन, द्रव्यमान, भार, ऊष्मा आदि।
- (ii) **मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म (चर)** वह है जिसका मान निकाय की मात्रा पर निर्भर नहीं करता है। उदाहरण के लिए ताप, दाब, अपवर्तनांक, श्यानता, घनत्व, पृष्ठ-तनाव आदि।

आप देखेंगे कि संबंधित पदार्थ की इकाई मात्रा को निर्दिष्ट करने से मात्राश्रित गुणधर्म, मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म बन सकते हैं। उदाहरण के लिए, द्रव्यमान तथा आयतन मात्राश्रित गुणधर्म हैं परन्तु (आयतन प्रति इकाई द्रव्यमान) मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है।

9.1.4 प्रक्रमों के प्रकार

आइए, हम पहले यह समझें कि प्रक्रम का क्या अर्थ होता है। मान लीजिए कि हम किसी निकाय का तापमान बढ़ाना चाहते हैं। यह कार्य हम उसे गर्म करके कर सकते हैं। यहाँ **गर्म करना** ही प्रक्रम है।

किसी अवस्था में परिवर्तन करने की विधि ही प्रक्रम कहलाती है।

प्रक्रम विभिन्न प्रकार के हो सकते हैं, जिनकी व्याख्या नीचे की गई है:

- i) **समतापी प्रक्रम (Isothermal process):** बर्फ 273°K तथा 1atm दाब पर पिघलती है। जब तक पिघलने की क्रिया पूरी नहीं हो जाती तब तक निकाय के ताप में कोई परिवर्तन नहीं होता। ऐसे प्रक्रम, समतापी प्रक्रम के उदाहरण हैं। समतापी प्रक्रम की परिभाषा निम्नलिखित प्रकार से दी जा सकती है:

जब विभिन्न प्रक्रियाओं के दौरान निकाय का ताप स्थिर रहता है तो यह प्रक्रम समतापी प्रक्रम कहलाता है। इस प्रक्रम में निकाय से या तो ऊष्मा निष्कासित होती है अथवा अवशोषित होती है।

- ii) **रुद्धोष्म प्रक्रम (Adiabatic process):** यदि एक बंद थर्मस फ्लास्क में एक अम्ल को एक क्षार के साथ मिलाया जाए तो उत्पन्न ऊष्मा निकाय में ही रहती है। ऐसे प्रक्रमों को रुद्धोष्म प्रक्रम कहते हैं क्योंकि थर्मस फ्लास्क के कारण निकाय तथा परिवेश के बीच ऊष्मा-विनिमय नहीं होता है। रुद्धोष्म प्रक्रम की परिभाषा इस प्रकार दी जा सकती है:

रुद्धोष्म प्रक्रम में निकाय और परिवेश के बीच ऊष्मा-विनिमय नहीं होता है। इस प्रकार, रुद्धोष्म प्रक्रम के दौरान सदैव ताप में परिवर्तन होता है।

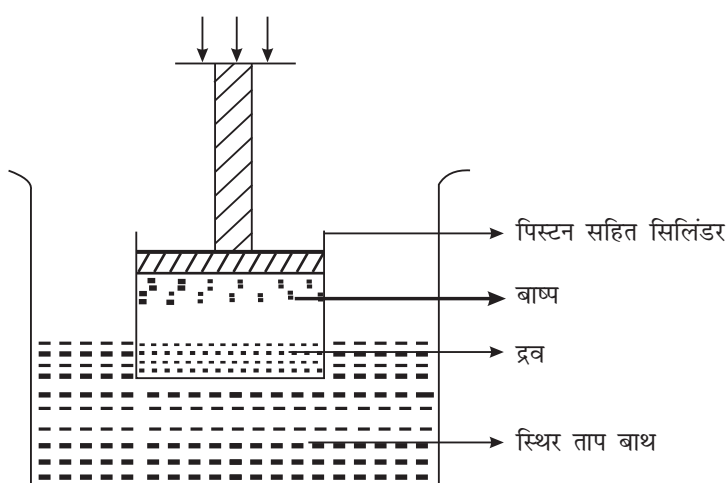
- iii) **उत्क्रमणीय प्रक्रम (Reversible process):** उत्क्रमणीय प्रक्रम में आरंभिक और अंतिम अवस्थाएँ एक दूसरे के साथ क्रमिक साम्य-अवस्थाओं से जुड़ी रहती हैं। प्रक्रम के किसी



टिप्पणियाँ

भाग में होने वाले परिवर्तन, विपरीत दिशा में होने पर, ठीक उलट जाते हैं। इस प्रकार, प्रक्रिया को पूरा करने के बाद और फिर उत्क्रमणीय दिशा में करने पर निकाय और परिवेश दोनों ही अपनी आरंभिक अवस्था में प्राप्त हो जाते हैं।

आइए, इसे एक उदाहरण से समझें। मान लीजिए, एक द्रव अपने वाष्प के साथ एक घर्षणरहित पिस्टन वाले सिलिंडर में साम्यावस्था में बंद है और उसे स्थिर-तापी बाथ में रखा गया है, जैसा कि चित्र 9.3 में दिखाया गया है। यदि पिस्टन पर बाहरी दाब अत्यल्प मात्रा में बढ़ाया जाए तो वाष्प संघनित हो जाएँगे किन्तु संघनन इतना धीरे-धीरे होगा कि उत्पन्न ऊष्मा, स्थिर ताप बाथ द्वारा अवशोषित हो जाएगी। निकाय का ताप नहीं बढ़ेगा और इस द्रव के ऊपर का दाब स्थिर रहेगा। यद्यपि वाष्प का संघनन हो रहा है किन्तु प्रत्येक क्षण निकाय साम्यावस्था में रहता है। यदि बाहरी दाब को वाष्प दाब से तनिक कम कर दिया जाए तो द्रव बहुत धीरे-धीरे वाष्पित होगा और इसके फलस्वरूप ताप और दाब स्थिर रहेंगे।



चित्र 9.3: उत्क्रमणीय प्रक्रम

उत्क्रमणीय प्रक्रम उन प्रक्रमों को कहते हैं जिनमें परिवर्तन इतने धीरे-धीरे होते हैं कि निकाय और परिवेश सदैव साम्यावस्था में रहते हैं।

iv) **अनुत्क्रमणीय प्रक्रम (Irreversible process):** उपर्युक्त उदाहरण में बाहरी दाब की एकाएक कमी अथवा वृद्धि से तीव्र उद्वाष्पन अथवा संघनन होता है जिससे निकाय में ताप और दाब असमान रहेंगे और साम्य नहीं रहेगा। ऐसे प्रक्रमों को **अनुत्क्रमणीय प्रक्रम** कहते हैं।

9.1.5 मानक अवस्थाएँ

आपने देखा कि किसी निकाय को अवस्था-चरों द्वारा व्यक्त किया जाता है। विभिन्न यौगिकों की ऊर्जाओं की तुलना के लिए मानक अवस्था **सेट** का चयन किया जाता है। इसका अर्थ है स्थाई रूप से किसी पदार्थ का विशिष्ट ताप पर 1 बार दाब पर सबसे स्थाई रूप।



टिप्पणियाँ

9.2 ऊष्माक्षेपी और ऊष्माशोषी अभिक्रियाएँ

- (i) एक परखनली में दानेदार जिंक के कुछ टुकड़े लें और उसमें तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की कुछ मात्रा मिलाएँ तथा उससे उत्पन्न होने वाली गैस को देखें। परखनली को छुएँ। वह गरम लगेगी।
- (ii) आपने देखा होगा कि सफेदी करने के लिए जब बिना बुझे चूने में पानी मिलाया जाता है तो बहुत ऊष्मा उत्पन्न होती है।
- (iii) जब खाना पकाने वाली गैस या कोयले को जलाया जाता है तो प्रकाश के साथ-साथ ऊष्मा भी उत्पन्न होती है। बहुत सी रासायनिक अभिक्रियाओं के फलस्वरूप परिवेश में ऊर्जा (ऊष्मा) मुक्त होती है।

इस प्रकार की अभिक्रियाओं को हम **ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाएँ** (exothermic reactions) कहते हैं।

ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाएँ वे अभिक्रियाएँ होती हैं जिनमें ऊष्मा उत्पन्न होती है।

अब हम निम्नलिखित अभिक्रियाओं पर विचार करते हैं :

- (i) एक परखनली में, जो कि पानी से आधी भरी हो, ठोस अमोनियम क्लोराइड की कुछ मात्रा मिलाएँ। परखनली को हिलाएँ और छुएँ। वह ठंडी लगेगी।
- (ii) इसी प्रयोग को पोटेशियम नाइट्रेट के साथ दोहराएँ तथा परखनली को छुएँ। वह ठंडी लगेगी।
- (iii) एक परखनली में पानी लेकर उसमें थोड़ी मात्रा में बेरियम हाइड्रॉक्साइड और अमोनियम क्लोराइड मिलाएँ। परखनली को छुएँ। वह ठंडी लगेगी।

उपर्युक्त सभी प्रक्रमों में हम देखते हैं कि निकाय अपने परिवेश से ऊष्मा का अवशोषण करता है। ऐसी अभिक्रियाओं को **ऊष्माशोषी अभिक्रियाएँ** (endothermic reactions) कहते हैं।

ऊष्माशोषी अभिक्रियाएँ वे अभिक्रियाएँ होती हैं जिनके होने में परिवेश से ऊष्मा का अवशोषण होता है।

9.3 ऊष्मारासायनिक समीकरण

आप रासायनिक अभिक्रियाओं के समीकरणों से परिचित हैं। अब हम उन रासायनिक अभिक्रियाओं को लिखेंगे जिनमें ऊष्मा परिवर्तनों तथा अभिकारकों एवं उत्पादों की अवस्थाओं को निर्दिष्ट किया जाएगा। इन्हें **ऊष्मारासायनिक समीकरण** (thermochemical equations) कहते हैं। इन समीकरणों को लिखने के लिए निम्नलिखित परिपाटी का अनुसरण किया जाता है :

- (i) किसी अभिक्रिया में उत्पन्न अथवा अवशोषित ऊष्मा अभिकारक पदार्थों की भौतिक अवस्था द्वारा प्रभावित होती है। इसलिए, गैसीय, द्रव और ठोस अवस्थाओं को निरूपित करने के लिए रासायनिक सूत्रों के साथ क्रमशः (g), (l), और (s) प्रतीक लिखे जाते हैं।

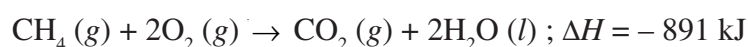
उदाहरण के लिए, ऑक्सीजन में मथेन के दहन को हम इस प्रकार निरूपित करेंगे :



ऊष्मारासायनिक अभिक्रियाओं को लिखने में उत्पन्न अथवा अवशोषित ऊष्मा को ΔH प्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है। उत्पन्न अथवा अवशोषित ऊष्मा को समीकरण के बाद लिखा जाता है। ΔH और समीकरण के बीच में अर्धविराम का चिन्ह लिखा जाता है। ΔH , ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए ऋणात्मक तथा ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए धनात्मक होता है।

उदाहरण के लिए,

एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया इस प्रकार लिखी जाती है :



जबकि एक ऊष्माशोषी अभिक्रिया इस प्रकार लिखी जाएगी :



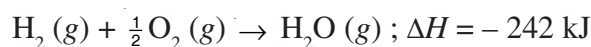
(ii) अपरूपता प्रदर्शित करने वाले तत्वों के साथ अपरूप का नाम लिखा जाता है। उदाहरण के लिए,

C (ग्रेफाइट), C (हीरा), आदि।

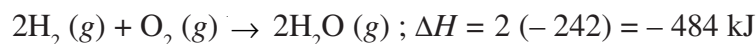
(iii) जलीय विलयन वाले पदार्थों को (aq) प्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है। उदाहरण के लिए, सोडियम क्लोराइड के जलीय विलयन के लिए NaCl (aq) लिखा जाता है।

(iv) यदि आवश्यक हो तो ऊष्मा रासायनिक समीकरणों को भिन्नात्मक गुणांकों द्वारा भी संतुलित किया जा सकता है। रासायनिक समीकरणों में पदार्थों के गुणांक उनके मोलों की संख्या को व्यक्त करते हैं और ΔH का मान उन पदार्थों की मात्रा के तदनु रूप होता है।

(v) यदि गुणांकों को किसी गुणक द्वारा गुणा या भाग किया जाता है तो ΔH के मान को भी उसी गुणक द्वारा गुणा या भाग करना चाहिए। ऐसे मामलों में ΔH मान गुणांकों पर निर्भर करेगा। उदाहरण के लिए, निम्नलिखित समीकरण में :



यदि गुणांकों को 2 से गुणा किया जाए तो समीकरण इस प्रकार लिखा जाएगा :



9.4 ऊष्मागतिकी का पहला नियम

आप जानते हैं कि रासायनिक अभिक्रियाओं में ऊर्जा-परिवर्तन होता है। इन ऊर्जा-परिवर्तनों को हम कैसे निर्धारित करते हैं? आपको ज्ञात है कि ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है और न ही नष्ट किया जा सकता है। ऊर्जा को केवल एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है। अनेक वैज्ञानिकों ने इसका प्रेक्षण कई वर्षों तक किया है। यही प्रेक्षण ऊष्मागतिकी



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

का पहला नियम कहलाता है। यह नियम विभिन्न परिस्थितियों में मान्य पाया गया है। इस नियम को इस प्रकार लिखा जा सकता है :

ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है, न ही नष्ट किया जा सकता है। समष्टि अथवा किसी वियुक्त निकाय की कुल ऊर्जा स्थिर रहती है।

गणित की भाषा में, ऊष्मागतिकी के पहले नियम को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\Delta U = q + w \quad \text{.....(9.1)}$$

जहाँ ΔU = आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन, q = निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा, तथा w = निकाय पर किया गया कार्य है।

इन पदों की व्याख्या इस प्रकार दी जाती है :

9.4.1 आंतरिक ऊर्जा (U)

प्रत्येक निकाय में ऊर्जा की निश्चित मात्रा होती है। यह मात्रा भिन्न पदार्थों के लिए भिन्न होती है। इसके अंतर्गत अणुओं की स्थानांतरण, कंपन तथा घूर्णन ऊर्जा और इलेक्ट्रॉनों तथा नाभिकों की ऊर्जा आती है।

आंतरिक ऊर्जा निकाय में विद्यमान सभी परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों की ऊर्जाओं का योग होता है।

यह अवस्था-चर होती है। आंतरिक ऊर्जा के निरपेक्ष मानों को मापना संभव नहीं है। किन्तु, हम आंतरिक ऊर्जा में होने वाले परिवर्तन को परिकलित कर सकते हैं। यदि निकाय की आंतरिक ऊर्जा आरंभिक अवस्था में U_1 एवं अंतिम अवस्था में U_2 हो तो आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन, ΔU उस पथ पर निर्भर नहीं करता जिसका निकाय आरंभिक अवस्था से अन्तिम अवस्था तक पहुँचने में अनुसरण करता है। हम इस परिवर्तन को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

निकाय की आंतरिक ऊर्जा में दो प्रकार से परिवर्तन किया जा सकता है :

- (i) निकाय में ऊष्मा प्रवाहित करने अथवा निष्कासित करने से।
- (ii) निकाय पर कार्य करने अथवा निकाय द्वारा कार्य करने से।

9.4.2 ऊष्मा (q) और कार्य (w)

ऊष्मा और कार्य अवस्था-फलन नहीं हैं। ऐसा इसलिए है क्योंकि q तथा w के मान, परिवर्तन की विधि पर निर्भर करते हैं।

चूँकि नियम ऊष्मा और कार्य के स्थानान्तरण से सम्बंधित है, अतः हम इन मात्राओं के लिए कुछ चिन्ह निर्धारित करते हैं। निकाय की आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि करने वाली किसी भी वस्तु को धनात्मक चिन्ह दिया जाता है।



टिप्पणियाँ

निकाय को दी गई उष्मा (q) और उस पर किए गए कार्य (w) को धनात्मक चिन्ह दिए जाते हैं। आइए, उदाहरण द्वारा इसे स्पष्ट रूप से समझें :

माना किसी परिवर्तन में 50 kJ ऊर्जा का अवशोषण और 30 kJ कार्य का व्यय होता है, तो

$$q = + 50 \text{ kJ}$$

$$w = - 30 \text{ kJ}$$

आंतरिक उर्जा में परिवर्तन $\Delta U = (+ 50 \text{ kJ}) + (- 30 \text{ kJ}) = + 20 \text{ kJ}$

इस प्रकार निकाय की आंतरिक ऊर्जा में + 20 kJ की वृद्धि होती है। अतः परिवेश की आंतरिक ऊर्जा में -20KJ, ऊर्जा का परिवर्तन होगा।

9.4.3 प्रसार का कार्य

मान लीजिए कि दाब p स्थिर है तथा निकाय का आयतन V_1 से बदलकर V_2 हो गया है। तब निकाय द्वारा किया गया कार्य इस प्रकार दिया जाएगा:

$$w = -p (V_2 - V_1) = -p \Delta V \quad (9.2)$$

(यहाँ ऋणात्मक चिन्ह इसलिए लिखा गया है क्योंकि निकाय द्वारा कार्य किया गया है।) समीकरण 9.1 से w के मान को प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं :

$$\Delta U = q - p \Delta V \quad (9.3)$$

यदि इस प्रक्रम को स्थिर आयतन पर किया जाए, अर्थात् $\Delta V = 0$, तो

$$\Delta U = q_v \quad (9.4)$$

q में पादाक्षर v दर्शाता है कि परिवर्तन स्थिर आयतन होता है।

समीकरण 9.4 से ज्ञात होता है कि यदि निकाय के ऊष्मा परिवर्तन को स्थिर आयतन पर मापा जाए तो आंतरिक ऊर्जा-परिवर्तन को ज्ञात किया जा सकता है। परन्तु, रसायन विज्ञान में, साधारणतया रासायनिक अभिक्रियाओं को स्थिर दाब (वायुमंडलीय दाब) पर सम्पन्न किया जाता है। तब हम क्या करते हैं? आइए एक अन्य अवस्था-फलन, एन्थैल्पी को परिभाषित करें।

9.4.4 एन्थैल्पी (H)

स्थिर दाब पर ऊष्मा-परिवर्तनों को मापने के लिए हम एक नए अवस्था-फलन, जिसे एन्थैल्पी कहते हैं, की व्याख्या करते हैं। इसे H प्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है एवं इस प्रकार दिया जाता है :

$$H = U + p V \quad (9.5)$$

एन्थैल्पी परिवर्तन ΔH , इस प्रकार होगा :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (9.6)$$

$$\text{अथवा } \Delta H = \Delta U + p \Delta V + V \Delta p$$

यदि परिवर्तन स्थिर दाब पर किया जाए तो $\Delta p = 0$. तब समीकरण 9.6 इस प्रकार हो जाएगा।



टिप्पणियाँ

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \text{ (स्थिर दाब पर)} \quad (9.7)$$

समीकरण 9.3 से ΔU का मान समीकरण 9.7 में रखने पर :

$$\begin{aligned} \Delta H &= q - p \Delta V + p \Delta V \\ &= q \text{ (स्थिर दाब पर)} \end{aligned}$$

हम स्थिर दाब पर q को q_p से दर्शाते हैं। अतः

$$\Delta H = q_p \quad (9.8)$$

समीकरण 9.8 से ज्ञात होता है कि स्थिर दाब पर ऊष्मा परिवर्तन को माप कर किसी भी प्रक्रम के एन्थैल्पी परिवर्तन को मापा जा सकता है।

9.4.5 $\Delta_r H$ तथा $\Delta_r U$ के परस्पर संबंध

द्रवों तथा ठोसों के लिए $\Delta_r H$ और $\Delta_r U$ के बीच अन्तर बहुत महत्वपूर्ण नहीं होता परन्तु गैसों के लिए यह अन्तर महत्वपूर्ण होता है जैसे कि हम यहाँ पर देखते हैं।

माना स्थिर दाब तथा ताप पर V_A , गैसीय अभिकारकों का कुल आयतन है,

V_B , गैसीय उत्पादों का कुल आयतन है,

n_A , गैसीय अभिकारकों के मोलों की संख्या है

तथा n_B , गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या है। तब आदर्श गैस नियम की सहायता से हम लिख सकते हैं कि :

$$pV_A = n_A RT \quad (9.9)$$

$$pV_B = n_B RT \quad (9.10)$$

समीकरण 9.9 को समीकरण 9.10 से घटाने पर,

$$pV_B - pV_A = n_B RT - n_A RT = (n_B - n_A) RT$$

$$p(V_B - V_A) = p \Delta V = \Delta n_g RT$$

स्थिर दाब पर,

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

इसलिए $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ जहाँ

Δn_g = (गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या) - (गैसीय अभिकारकों के मोलों की संख्या)

इस प्रकार, हम ΔH से ΔU का मान तथा ΔU से ΔH का मान ज्ञात कर सकते हैं।

ठोसों तथा द्रवों के लिए ΔV का मान बहुत कम होता है, अतः $p \Delta V$ पद को छोड़ा जा सकता है और इसलिए ΔH लगभग ΔU के बराबर ही होगा।



पाठगत प्रश्न 9.1

- निम्नलिखित कथनों में कौन-सा कथन असत्य है ?
 (क) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g) + 185 \text{ kJ}$
 यह ऊष्माशोषी अभिक्रिया है।
 (ख) एन्थैल्पी परिवर्तन अवस्था-फलन है।
 (ग) गैसीय निकाय के लिए मानक अवस्था स्थिति विशिष्ट ताप पर और 1 बार दाब पर निर्दिष्ट की जाती है।
- 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए

$$\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) \rightarrow NH_3(g); \Delta H = -46 \text{ kJ}$$
 (क) Δn_g का मान कितना है?
 (ख) 298 K पर ΔU का मान परिकलित कीजिए।
- निम्नलिखित में से किसके कारण निकाय की आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि होगी?
 (क) निकाय को दी गई उष्मा
 (ख) निकाय द्वारा किया गया कार्य



टिप्पणियाँ

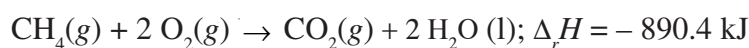
9.5 अभिक्रियाओं की मानक एन्थैल्पी

$$\Delta_r H = H_{\text{उत्पाद}} - H_{\text{अभिकारक}}$$

जब $H_{\text{उत्पाद}}$ से $H_{\text{अभिकारक}}$ अधिक होता है तो ΔH धनात्मक होता है और अभिक्रिया में ऊष्मा अवशोषित होती है। अतः अभिक्रिया ऊष्माशोषी होगी। उदाहरणार्थ



जब $H_{\text{अभिकारक}}$ से $H_{\text{उत्पाद}}$ कम होता है तो ΔH का मान ऋणात्मक होता है और अभिक्रिया में ऊष्मा उत्पन्न होती है। अतः अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी होगी। उदाहरणार्थ



दाब और ताप के साथ अभिक्रिया की एन्थैल्पी में परिवर्तन होता है। अभिक्रियाओं की एन्थैल्पी को पदार्थों की मानक अवस्था में व्यक्त करना सुविधाजनक रहता है। मानक अवस्था को पहले स्पष्ट किया जा चुका है। जब पदार्थ मानक अवस्था में होते हैं तो अभिक्रिया एन्थैल्पी को **अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी** कहते हैं। मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी किसी अभिक्रिया का वह एन्थैल्पी



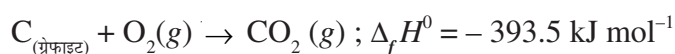
टिप्पणियाँ

परिवर्तन होता है जबकि मानक ताप और दाब पर अभिकारक और उत्पाद अपनी मानक अवस्था में होते हैं। इसे $\Delta_r H^0$ द्वारा व्यक्त किया जाता है।

9.5.1 संभवन एन्थैल्पी ($\Delta_f H^0$)

जब अभिकारक तत्व और निर्मित उत्पाद सभी मानक अवस्था में होते हैं तो रासायनिक अभिक्रिया के साथ होने वाला एन्थैल्पी परिवर्तन मानक संभवन एन्थैल्पी कहलाता है और उसे $\Delta_f H^0$ द्वारा व्यक्त किया जाता है। परिपाटी के अनुसार, मानक अवस्था में किसी तत्व की मानक संभवन एन्थैल्पी को शून्य माना जाता है।

उदाहरण के लिए



इसका अर्थ यह हुआ कि कार्बन डाइऑक्साइड अपने तत्वों से उनकी सबसे स्थाई अवस्थाओं से निर्मित होती है—कार्बन ग्रेफाइट के रूप में 1 बार दाब और सामान्य ताप पर होता है और O_2 तथा CO_2 गैसों के रूप में 1 बार दाब पर हैं।

9.5.2 दहन एन्थैल्पी ($\Delta_{\text{comb}} H^0$)

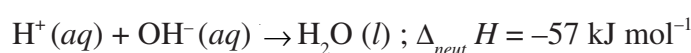
उदाहरण के लिए



$C_2H_5OH(l)$ की दहन एन्थैल्पी $-1365.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ है।

9.5.3 उदासीनीकरण एन्थैल्पी ($\Delta_{\text{neut}} H^0$)

उदाहरण के लिए



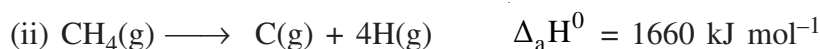
प्रबल अम्ल की प्रबल क्षार के साथ उदासीनीकरण एन्थैल्पी सदैव स्थिर होती है जिसका मान -57 kJ mol^{-1} होता है। किन्तु प्रबल अम्ल का दुर्बल क्षार और दुर्बल अम्ल का प्रबल क्षार के साथ उदासीनीकरण-एन्थैल्पी का मान भिन्न होगा क्योंकि दुर्बल अम्लों और दुर्बल क्षारकों के आयनन की मात्रा भिन्न होती है।

9.5.4 परमाणु कणन की एन्थैल्पी ($\Delta_a H^0$)

उदाहरणतः



तत्वों की ठोस अवस्था यह उर्ध्वपातन की एन्थैल्पी के बराबर होता है





टिप्पणियाँ



तत्वों की द्रवीय अवस्था में यह वाष्पीकरण की एंथैल्पी के बराबर होता है।

9.5.5 संक्रमण की एंथैल्पी (चरण परिवर्तन) ($\Delta_{\text{trs}} H^0$)

चरण परिवर्तन/संक्रमण एक सामान्य पद निम्नलिखित रूप में शामिल किया जाता है।

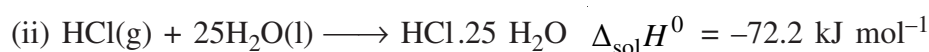
प्रक्रम का नाम	प्रक्रय	विशिष्ट संकेत
(i) उर्ध्वपातन	ठोस \longrightarrow गैस	$\Delta_{\text{sub}} H^0$
(ii) वाष्पण	द्रव \longrightarrow गैस	$\Delta_{\text{vap}} H^0$
(iii) गलन	ठोस \longrightarrow द्रव	$\Delta_{\text{fus}} H^0$
(iv) संक्रमण	ठोस (एक क्रिस्टलीय अवस्था) \longrightarrow ठोस (दूसरी क्रिस्टलाइन रूप)	$\Delta_{\text{trs}} H^0$

उदाहरण:



9.5.6 विलयन की एंथैल्पी ($\Delta_{\text{sol}} H^0$)

विलायक की मात्रा को इसके मोल में ही दर्शाया जाता है जब कि एक मोल विलेयक को विलेय किया जाता है उदाहरण

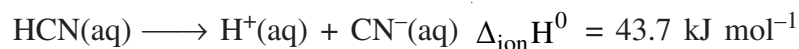




टिप्पणियाँ

9.5.7 आयनन की एन्थैल्पी ($\Delta_{\text{ion}}H^0$)

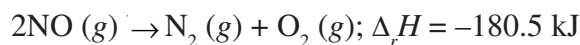
उदाहरण:



9.6 ऊष्मारसायन के नियम

ऊष्मारसायन के दो नियम हैं। ये लेवोजियर लाप्लास नियम और हेस का स्थिर ऊष्मा संकलन का नियम है।

लेवोजियर लाप्लास नियम : जब किसी रासायनिक समीकरण को विपरीत रूप से लिखा जाता है, तो $\Delta_r H$ का चिह्न बदल जाता है। उदाहरणार्थ,

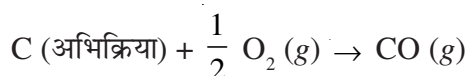


हेस का स्थिर ऊष्मा संकलन नियम : हेस नियम के अनुसार किसी अभिक्रिया की एन्थैल्पी मध्यवर्ती पदों की संख्या और प्रकृति पर निर्भर नहीं करती है।

आपने पढ़ा है कि अभिक्रिया :



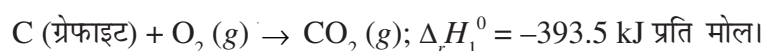
का मानक एन्थैल्पी परिवर्तन $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। यह मान एक कैलोरीमीटर की सहायता से जाना जा सकता है। यद्यपि कुछ अभिक्रियाएँ ऐसी हैं जिनका प्रयोगशाला में प्रत्यक्ष एन्थैल्पी-मापन संभव नहीं है। उदाहरणार्थ, अभिक्रिया



के मानक एन्थैल्पी परिवर्तन को कैलोरीमीटर की सहायता से मापना संभव नहीं है क्योंकि ऑक्सीजन की अधिकता के बिना कार्बन का पूर्ण दहन नहीं होता। परन्तु यदि ऑक्सीजन की अधिकता का प्रयोग किया जाए तो कुछ CO का CO₂ में ऑक्सीकरण हो जाता है। अतः इस प्रकार की अभिक्रियाओं जिनके लिए प्रत्यक्ष मापन संभव नहीं है, का एन्थैल्पी परिवर्तन कैसे ज्ञात किया जाए?

चूँकि ΔH एक अवस्था-फलन है अतः उसका मान इस पर निर्भर नहीं करता कि अभिक्रिया किस प्रकार की जाए। आइए, अभिक्रिया को इस प्रकार करें :

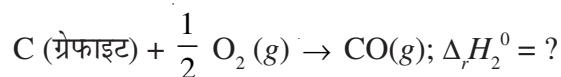
(1) पहले निम्नलिखित अभिक्रिया करें और माना कि इस अभिक्रिया का एन्थैल्पी परिवर्तन $\Delta_r H_1^0$ है।



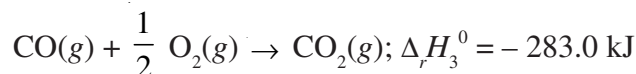


टिप्पणियाँ

(2) अब उस अभिक्रिया को लिखें जिसके लिए अभिक्रिया एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात करना है। माना यह $\Delta_r H_2^0$ है।



(3) अब निम्नलिखित अभिक्रिया करें जिसका अभिक्रिया एन्थैल्पी परिवर्तन, माना, $\Delta_r H_3^0$ है।



हमने कार्बन और ऑक्सीजन से $\text{CO}_2(\text{g})$ उत्पाद दो मार्गों से प्राप्त किया है, पहला चरण (1) से और दूसरा चरण (2) + (3) से।

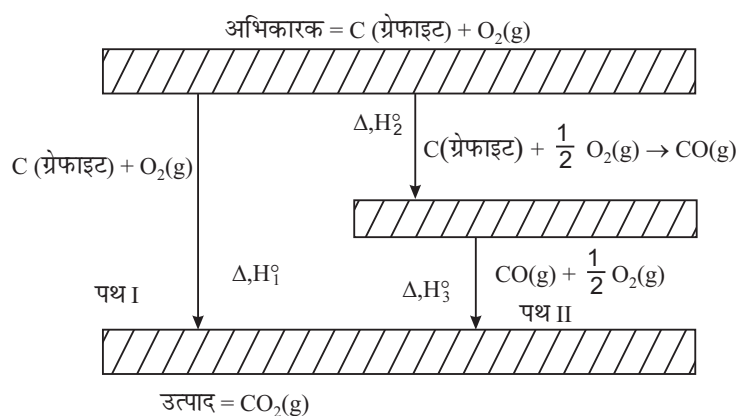
हेस नियम के अनुसार

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0$$

अथवा

$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 - \Delta_r H_3^0$$

चित्र 9.4 में कार्बन और ऑक्सीजन के CO_2 में परिवर्तन के वैकल्पिक पथ दिखाए गए हैं।



चित्र 9.4: कार्बन और ऑक्सीजन के कार्बन डाइऑक्साइड में परिवर्तन के वैकल्पिक पथ

हेस नियम से यह परिणाम निकलता है कि बीजगणितीय समीकरणों की भाँति ऊष्मारासायनिक समीकरणों को भी जोड़ा अथवा घटाया जा सकता है जिससे वांछित अभिक्रिया प्राप्त होती है। इस नियम का एक व्यावहारिक अनुप्रयोग यह है कि इससे उन अभिक्रियाओं के एन्थैल्पी-परिवर्तन परिकलित किए जा सकते हैं जिनका सीधा अध्ययन नहीं किया जा सकता है जैसा कि हमने अभी उपरोक्त स्थिति में देखा था।

इस अभिक्रिया के एन्थैल्पी-परिवर्तन को ज्ञात करने के लिए हम $\Delta_r H^0$ के ज्ञात मानों को बीजगणितीय विधि से जोड़ते हैं जिस प्रकार स्वयं अभिक्रियाओं को जोड़ते हैं।

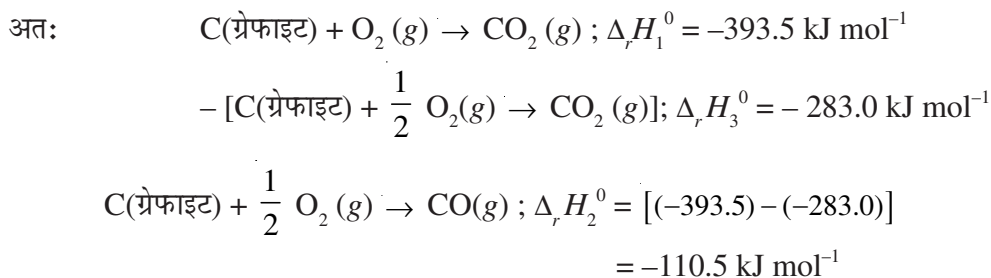
मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान

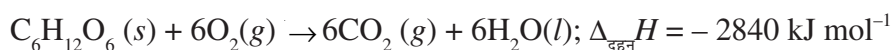


टिप्पणियाँ

रासायनिक ऊष्मागतिकी

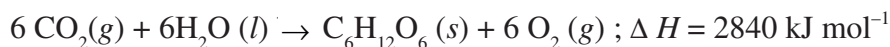


उदाहरण 9.1: ग्लूकोज के दहन से उत्पन्न ऊर्जा निम्नलिखित समीकरण में दी गई है :



1.08 g ग्लूकोज के उत्पादन के लिए कितनी ऊर्जा की आवश्यकता होगी?

हल : ग्लूकोज को उत्क्रम अभिक्रिया द्वारा बनाया जाएगा अर्थात्



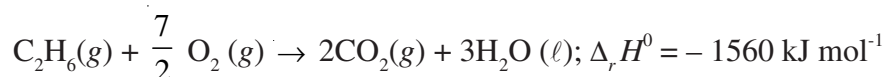
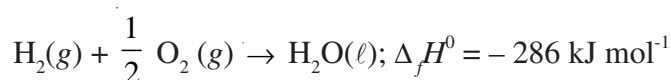
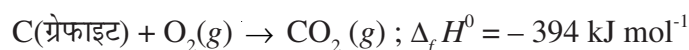
यह समीकरण 1 मोल ग्लूकोज (180 g ग्लूकोज) के लिए है।

$$180 \text{ g ग्लूकोज बनाने के लिए ऊर्जा} = 2840 \text{ kJ}$$

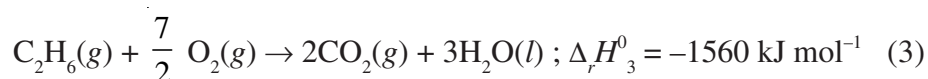
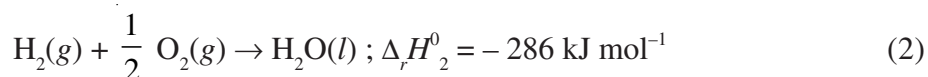
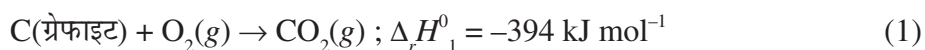
∴ 1.08 g ग्लूकोज बनाने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता

$$= \frac{2840 \text{ kJ}}{180 \text{ g}} \times 1.08 \text{ g} = 17.04 \text{ kJ}$$

उदाहरण 9.2 : एथेन की मानक संभवन एन्थैल्पी परिकलित कीजिए। दिया है :



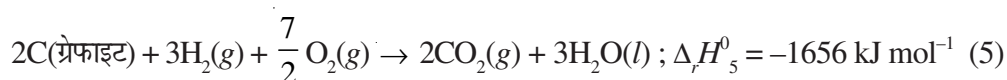
उदाहरण : दिया है-



वांछित समीकरण



इस समीकरण को प्राप्त करने के लिए समीकरण (1) को 2 तथा समीकरण (2) को 3 से गुणा करके दोनों समीकरणों को जोड़िए। हम प्राप्त करते हैं कि



$$(\text{जहाँ } \Delta_f H^0_5 = 2\Delta_f H^0_1 + 3\Delta_f H^0_2 = 2 \times (-394) + 3 \times (-286) = -1656 \text{ kJ/mol})$$

समीकरण (4) को प्राप्त करने के लिए समीकरण (5) में से समीकरण (3) को घटाइए। इस प्रकार,



$$\text{जहाँ } \Delta_f H^0 = -1656 - (-1560) = -96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अतः एथेन की मानक संभवन एन्थैल्पी -96 kJ mol^{-1} है।



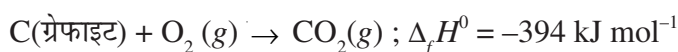
पाठगत प्रश्न 9.2

1. निम्नलिखित में कौन-सा सत्य है?

(क) जब किसी पदार्थ का एक ग्राम उसके तत्वों से जोकि अपने सबसे स्थाई रूप में होते हैं, बनता है तो उत्पन्न अथवा अवशोषित ऊष्मा को संभवन एन्थैल्पी कहते हैं।

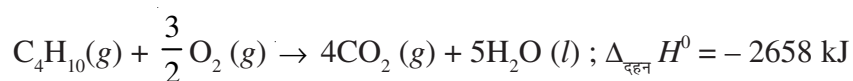
(ख) जब $\text{H}^+(\text{aq})$ का एक मोल तथा $\text{OH}^-(\text{aq})$ का एक मोल परस्पर क्रिया करते हैं तो 57.1 kJ ऊर्जा अवशोषित होती है।

(ग) निम्नलिखित ऊष्मारासायनिक समीकरण में,

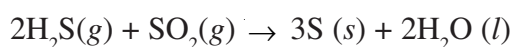


$\Delta_f H^0$ को $\text{CO}_2(\text{g})$ की संभवन एन्थैल्पी कहते हैं।

2. 29.0 g ब्यूटेन के पूर्ण दहन में होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन को परिकलित कीजिए, यदि



3. निम्नलिखित अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी परिकलित कीजिए :



दिया है :



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

$$\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{S}) = -20.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

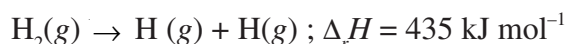
$$\Delta_f H^0 (\text{SO}_2) = -296.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}) = -289.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

9.7 आबंध एन्थैल्पी

आपने देखा कि एक रासायनिक अभिक्रिया में ऊर्जा या तो अवशोषित होती है अथवा उत्पन्न होती है। क्या आपको इस ऊर्जा स्रोत के उद्गम की जानकारी है? आप जानते हैं कि रासायनिक अभिक्रियाओं में आबंध टूटते हैं तथा नए आबंध बनते हैं। अभिकारकों के आबंधों के टूटने से और उत्पादों के नए आबंधों के बनने में ऊर्जा-परिवर्तन होते हैं। इस प्रकार, किसी रासायनिक अभिक्रिया में होने वाले ऊर्जा-परिवर्तन आबंधों के टूटने और बनने के फलस्वरूप होते हैं। आइए गैसीय, अभिक्रियाओं पर विचार करें, क्योंकि उनमें केवल आबंधों के टूटने और बनने के कारण ही ऊर्जा-परिवर्तन होते हैं।

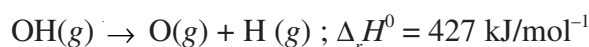
उच्च ताप पर हाइड्रोजन अणु वियोजित होकर परमाणु बनाते हैं जैसे :



इस अभिक्रिया में अवशोषित ऊष्मा हाइड्रोजन परमाणुओं को परस्पर आबंधित करने वाले रासायनिक आबंधों को तोड़ने में प्रयुक्त होती है। $\text{H}_2(\text{g})$ के जैसे द्विपरमाणुक अणुओं के लिए हम 'आबंध वियोजन ऊर्जा' को इस प्रकार परिभाषित करते हैं:

आबंध वियोजन ऊर्जा (bond dissociation enthalpy), अभिक्रिया का वह एन्थैल्पी परिवर्तन होता है जिसमें गैसीय अणु, गैसीय परमाणुओं से पृथक हो जाते हैं।

आइए, अब $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ जैसे बहुपरमाणुक अणु पर विचार करें। इसके एक अणु के वियोजन से एक परमाणु और एक परमाणु-समूह, जिसे मूलक कहते हैं, प्राप्त होते हैं। जैसे कि :



पहली अभिक्रिया में, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ के दो OH आबंधों में से एक वियोजित होता है जिसका एन्थैल्पी परिवर्तन 502 kJ mol^{-1} है और दूसरी अभिक्रिया में, दूसरे OH आबंध का वियोजन होता है जिसमें 427 kJ mol^{-1} एन्थैल्पी परिवर्तन होता है। यह स्पष्ट है कि O-H आबंध की आबंध वियोजन ऊर्जा अपने पर्यावरण के अनुसार भिन्न होती है परन्तु अंतर बहुत अधिक नहीं होता। हम, बहुपरमाणुक अणुओं के मामले में औसत मान (इस मामले में $464.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) लेते हैं और उसे **आबंध एन्थैल्पी (bond enthalpy)** कहते हैं।

विभिन्न गैसीय यौगिकों में विद्यमान आबंधों के एक मोल को वियोजित करने में एन्थैल्पी परिवर्तन की औसत मात्रा को आबंध एन्थैल्पी कहते हैं।

अब आपको आबंध वियोजन एन्थैल्पी और आबंध एन्थैल्पी के बीच भिन्नता की जानकारी हो गई है। आबंध वियोजन एन्थैल्पी का अर्थ किसी विशिष्ट अणु में विशिष्ट आबंध का भंगन करना



टिप्पणियाँ

है जबकि आबंध एन्थैल्पी किसी विशेष प्रकार के आबंध के लिए आबंध वियोजन ऊर्जाओं का औसत मान होता है। कुछ आबंधों की आबंध एन्थैल्पियों की सूची तालिका 9.1 में दी गई है।

आबंध एन्थैल्पियों (B.E.) के उपयोग द्वारा, गैसीय परमाणुओं द्वारा किसी गैसीय अणु के बनने में मुक्त ऊर्जा का आकलन किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, स्थिर दाब पर निम्नलिखित अभिक्रिया में मुक्त ऊर्जा ($\Delta_r H$):



तीन C – H आबंधों और एक C – Cl आबंध की ऊर्जाओं का योग होता है। इसमें ऊर्जा मुक्त होती है, अतः सबके चिन्ह ऋणात्मक होंगे। तालिका 9.1 से आबंध एन्थैल्पियों (B.E.) के मान रखने पर, हमें प्राप्त होता है,

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= -3 \times \text{B.E. (C – H)} - \text{B.E. (C – Cl)} \\ &= (-3 \times 415 - 335) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= (-1245 - 335) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1580 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

अब हम देखेंगे कि जब कैलोरीमीटर से सीधे आँकड़े उपलब्ध न हों तो अभिक्रिया की एन्थैल्पी आकलन के लिए आबंध एन्थैल्पी आँकड़ों का उपयोग कैसे किया जाता है। ध्यान दीजिए कि भाग 9.7 में हमने अभिक्रिया एन्थैल्पी के आकलन के लिए संभवन एन्थैल्पी के आँकड़ों का उपयोग किया था। सैद्धांतिक रूप में किसी गैसीय अवस्था में होने वाली रासायनिक अभिक्रिया के $\Delta_r H$ का परिकलन करने के लिए आबंध एन्थैल्पी आँकड़ों का उपयोग किया जाता है, इसके लिए अभिकारक आबंधों के टूटने में और उत्पाद के आबंधों के बनने में मुक्त ऊर्जा के अंतर का उपयोग किया जाता है।

$$\Delta_r H = \Sigma \text{B.E. (अभिकारक)} - \Sigma \text{B.E. (उत्पाद)} \quad (9.10)$$

तालिका 9.1 : औसत आबंध एन्थैल्पियाँ

आबंध	आबंध एन्थैल्पी (kJ mol^{-1})
H – H	435
C – H	415
C – Br	284
C – C	356
C = C	598
Br – Br	193
Cl – Cl	242
C – Cl	339
F – F	155
H – Cl	431
H – O	462
H – N	390

मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान

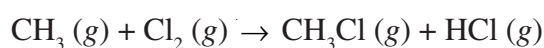


टिप्पणियाँ

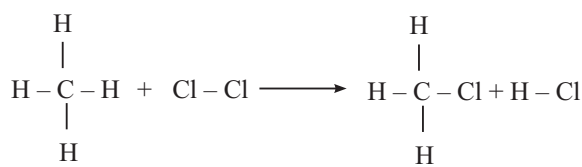
रासायनिक ऊष्मागतिकी

H - F	563
H - Br	366
H - I	296
C - O	355
C = O	723
C - N	391
C = N	619
C ≡ N	878
C ≡ C	832

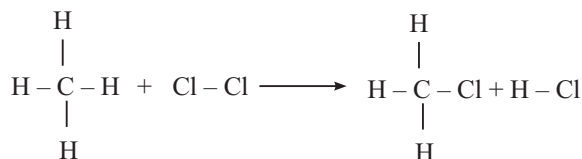
उदाहरण 9.3 : निम्नलिखित अभिक्रिया की एन्थैल्पी परिकलित करने के लिए तालिका 9.1 में दिए गए आबंध एन्थैल्पी आँकड़ों का उपयोग कीजिए।



हल : 1. संरचनात्मक सूत्रों में समीकरण लिखिए :



2. समीकरण में विभक्त आबंधों और निर्मित आबंधों की सूची बनाइए :



विभक्त आबंधों की संख्या निर्मित आबंधों की संख्या

$$\text{C}-\text{H} = 4 \qquad \text{C}-\text{Cl} = 1$$

$$\text{Cl}-\text{Cl} = 1 \qquad \text{H}-\text{Cl} = 1$$

$$\text{C}-\text{H} = 3$$

3. अभिकारकों एवं उत्पादों के आबंधों की आबंध एन्थैल्पियों का मान दीखिए तथा उन्हें सूचीबद्ध कीजिए।

अभिकारक

उत्पाद

$$\text{B.E. (C-H)} = 435 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{B.E. (Cl-C)} = 339 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{B.E. (Cl-Cl)} = 242 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{B.E. (H-Cl)} = 431 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{B.E. (C-H)} = 435 \text{ kJ/mol}^{-1}$$



टिप्पणियाँ

4. समीकरण 11.10 का उपयोग करें :

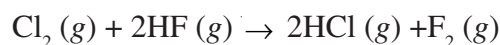
$$\begin{aligned} & \text{अभिक्रिया एन्थैल्पी, } \Delta_r H = \Sigma \text{ आबंध एन्थैल्पी (आ. ए.) (अधिकारक)} \\ & - \Sigma \text{ आबंध एन्थैल्पी [आ.ए. (उत्पाद)]} \\ & = 4[\text{आ.ए. (C-H)} + \text{आ.ए. (C-Cl)}] - [\text{आ.ए. (C-Cl)} + \text{आ.ए. (H-Cl)} + 3 \text{ आ.ए. (C-H)}] \\ & = [4 \times 435 + 242] - [339 + 431 + 3 \times 435] = -93 \text{ kJ} \end{aligned}$$

आइए अब ऐसा उदाहरण लें जिसमें हम

(i) संभवन एन्थैल्पी आँकड़ों (ii) आबंध एन्थैल्पी आँकड़ों

का प्रयोग करके अभिक्रिया एन्थैल्पी को परिकलित करते हैं।

उदाहरण 9.4: निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए $\Delta_r H^\circ$ परिकलित कीजिए



(क) संभवन एन्थैल्पी आँकड़ों का उपयोग करने पर

$$\Delta_f H^\circ (\text{HCl}) = -92.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{HF}) = -269 \text{ kJ}$$

(ख) आबंधन एन्थैल्पी आँकड़ों का उपयोग करने पर

$$\text{आ. ए. (H-Cl)} = 431 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{आ. ए. (F-F)} = 155 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{आ. ए. (H-F)} = 563 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{आ. ए. (Cl-Cl)} = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

हल : (क) यौगिकों की संभवन एन्थैल्पी का उपयोग करने पर

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= [2\Delta_f H^\circ (\text{HCl}) + \Delta_f H^\circ (\text{F}_2)] - [2\Delta_f H^\circ (\text{HF}) + \Delta_f H^\circ (\text{Cl}_2)] \\ &= [2x(-92.5) + 0] - [2x(-269) + 0] \text{ kJ} \\ &= -185 \text{ kJ} + 538 \text{ kJ} = +353 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(ख) आबंध एन्थैल्पियों का उपयोग करने पर

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Sigma \text{ आ.ए. (अधिकारक आबंध)} - \Sigma \text{ आ.ए. (उत्पाद आबंध)} \\ &= [\text{आ.ए. (Cl-Cl)} + 2\text{आ.ए. (H-F)}] - [2 \text{ आ.ए. (H-Cl)} + \text{आ.ए. (F-F)}] \\ &= [242 + 2(563)] \text{ kJ} - [2 \times 431 + 155] \text{ kJ} = 1368 \text{ kJ} - 1017 \text{ kJ} \\ \Delta_r H^\circ &= 351 \text{ kJ} \end{aligned}$$

इन दो भिन्न विधियों द्वारा परिकलित $\Delta_r H^\circ$ का मान लगभग समान है।

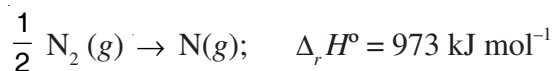
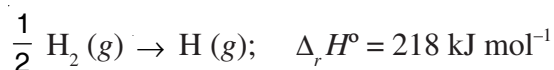
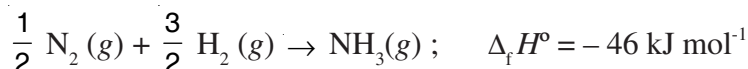


टिप्पणियाँ



पाठगत प्रश्न 9.3

- सत्य अथवा असत्य बताइए:
 - उत्पादों की संभवन एन्थैल्पियों के योग में से अभिकारकों की संभवन एन्थैल्पियों के योग को घटाने से अभिक्रिया एन्थैल्पी प्राप्त होती है।
 - किसी तत्व की संभवन एन्थैल्पी शून्य होती है।
 - जब कोई अभिक्रिया अनेक चरणों में होती है तो सम्पूर्ण अभिक्रिया का एन्थैल्पी परिवर्तन अन्तिम चरण के एन्थैल्पी परिवर्तन के बराबर होता है।
 - बहुपरमाणुक अणुओं की आबंध एन्थैल्पी और आबंध वियोजन एन्थैल्पी समान होते हैं।
- NH_3 में N - H की आबंध एन्थैल्पी परिकलित कीजिए। दिया है :



- निम्नलिखित अभिक्रिया की एन्थैल्पी को परिकलित कीजिए:



दिया है

$$\text{आबंध एन्थैल्पी (H - H)} = 435 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{आबंध एन्थैल्पी (Cl - Cl)} = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{आबंध एन्थैल्पी (H - Cl)} = 431 \text{ kJ mol}^{-1}$$



आपने क्या सीखा

- भौतिक समष्टि के जिस भाग का अध्ययन किया जाता है वह निकाय कहलाता है जबकि समष्टि का शेष भाग परिवेश कहलाता है।
- वियुक्त निकाय उस निकाय को कहते हैं जो परिवेश के साथ न तो द्रव्य और न ही ऊर्जा का विनिमय कर सकता है।
- संवृत निकाय उस निकाय को कहते हैं जो परिवेश के साथ ऊर्जा का विनिमय तो कर सकता है किन्तु द्रव्य का विनिमय नहीं कर सकता।



टिप्पणियाँ

- विवृत निकाय उस निकाय को कहते हैं जो परिवेश के साथ ऊर्जा और द्रव, दोनों का विनिमय कर सकता है।
- अवस्था फलन वे फलन होते हैं जो केवल निकाय की आरंभिक और अंतिम अवस्था पर निर्भर करते हैं।
- मात्राश्रित गुणधर्म निकाय में उपस्थित द्रव्यमान की मात्रा पर निर्भर करते हैं जबकि मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म निकाय के द्रव्यमान की मात्रा पर निर्भर नहीं करते हैं।
- जब किसी प्रक्रम के दौरान निकाय का ताप स्थिर रखा जाता है तब ऐसे प्रक्रम को समताप प्रक्रम कहते हैं।
- रुद्धोष्म प्रक्रम में निकाय और परिवेश के बीच कोई ऊष्मा विनिमय नहीं होता है।
- उत्क्रमणीय प्रक्रम उन प्रक्रमों को कहते हैं जिनमें परिवर्तन इतने धीरे-धीरे होते हैं कि निकाय और परिवेश सदैव साम्यावस्था में रहते हैं।
- ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाएँ वे अभिक्रियाएँ हैं जिनमें ऊष्मा उत्पन्न होती है।
- ऊष्माशोषी अभिक्रियाएँ वे अभिक्रियाएँ हैं जो परिवेश से ऊष्मा का शोषण करती हैं।
- ऊष्मागतिकी के पहले नियम के अनुसार न तो ऊर्जा उत्पन्न की जा सकती है और न उसे नष्ट किया जा सकता है।
- आंतरिक ऊर्जा निकाय में उपस्थित सभी परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों की ऊर्जाओं का योग होता है।
- अवस्था फलन एन्थैल्पी (H) संबंध $H = U + PV$ द्वारा प्राप्त होती है।
- जब रासायनिक समीकरण विपरीत दिशा में लिखा जाता है, तो ΔH का चिह्न बदल जाता है।
- अभिक्रिया की एन्थैल्पी मध्यवर्ती चरणों की संख्या और प्रकृति पर निर्भर नहीं करती है।
- विभिन्न गैसीय यौगिकों में विद्यमान किसी विशिष्ट आबंध के लिए आबंध वियोजन एन्थैल्पियों की औसत मात्रा को आबंध एन्थैल्पी कहते हैं जबकि गैसीय अवस्था में आबंधों के एक मोल का भंगन किया जाता है।
- हम अभिकारकों की कुल एन्थैल्पी को $H_{\text{अभिकारक}}$ तथा उत्पादों की कुल एन्थैल्पी को $H_{\text{उत्पाद}}$ मानते हैं। इन दो एन्थैल्पी मानों का अंतर, ΔH_r , अभिक्रिया की एन्थैल्पी होती है।
- जब किसी शुद्ध यौगिक का एक मोल अपने तत्वों द्वारा निर्मित होता है तो उसमें होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन को संभवन एन्थैल्पी (enthalpy of formation) कहते हैं और इसे $\Delta_f H^0$ द्वारा व्यक्त किया जाता है।
- दिए गए ताप और 1 बार दाब पर एक मोल यौगिक के ऑक्सीजन में पूर्ण दहन से होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन (उत्पन्न ऊष्मा) को दहन एन्थैल्पी (enthalpy of combustion) कहते हैं।
- जब तनु जलीय माध्यम में एक मोल हाइड्रोजन आयनों (H^+) का एक मोल हाइड्रॉक्सिल आयनों (OH^-) द्वारा उदासीनीकरण होकर जल बनाता है तो एन्थैल्पी-परिवर्तन (उत्पन्न ऊष्मा) को उदासीनीकरण एन्थैल्पी (enthalpy of neutralization) कहते हैं।
- यह एन्थैल्पी में परिवर्तन है जब पदार्थ के एक मोल परमाणुओं का दिये गये तापमान तथा 1 बार दाब पर उनके अणुओं में परिवर्तन होता है।

मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान



टिप्पणियाँ

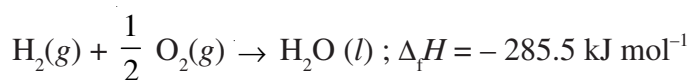
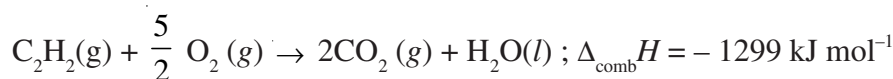
रसायनिक ऊष्मागतिकी

- यह एंथैल्पी में परिवर्तन है जब पदार्थ के एक मोल का एक अवस्था से दूसरे अवस्था में स्थिर तापमान तथा 1 बार दाब पर परिवर्तन होता है।
- यह एंथैल्पी में परिवर्तन है जब विलेयक के एक मोल को विलायक के एक विशिष्ट मात्रा में स्थिर तापमान तथा 1 बार दाब पर विलेय किया जाता है।
- यह एंथैल्पी में परिवर्तन होता है जब स्थिर तापमान तथा 1 बार दाब पर जब विलयन एक मोल दुर्बल विद्युत अपघटित किसी विलयन में पूर्णतया आयनित हो जाता है।



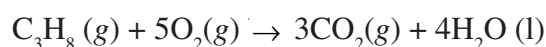
पाठान्त प्रश्न

1. एथिल ऐल्कोहल, C_2H_5OH , की दहन एन्थैल्पी -950 kJ mol^{-1} है। एक ग्राम एथिल ऐल्कोहल के दहन पर कितनी ऊष्मा उत्पन्न होगी?
2. दिया है,

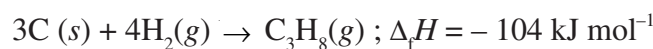
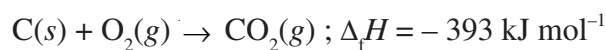
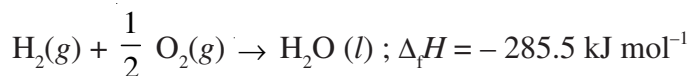


$C_2H_2(g)$ की संभवन एन्थैल्पी परिकलित कीजिए।

3. प्रोपेन के दहन की एन्थैल्पी परिकलित कीजिए।



दिया है



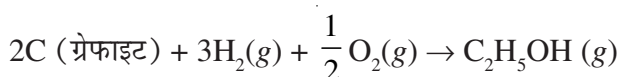
4. जब 373K ताप और 1 बार दाब पर H_2 के दो मोल और O_2 का एक मोल की परस्पर अभिक्रिया से गैसीय जल के दो मोल प्राप्त होते हैं तो कुल 484 kJ ऊर्जा उत्पन्न होती है। एक मोल गैसीय जल उत्पन्न करने के लिए (क) ΔH और (ख) ΔU का मान कितना है?
5. अभिक्रिया की एन्थैल्पी परिकलित कीजिए।
 $2Na_2O_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 4NaOH(s) + O_2(g)$



टिप्पणियाँ

NaOH (s), Na₂O₂ (s) और H₂O(l) की संभवन एन्थैल्पियाँ क्रमशः - 426.4 kJ mol⁻¹, 504 kJ mol⁻¹ और - 285 kJ mol⁻¹ हैं।

6. गैसीय एथिल ऐल्कोहल की संभवन ऊष्मा परिकलित कीजिए।



दिया है कि, ग्रेफाइट की ऊर्ध्वपातन एन्थैल्पी 714 kJ mol⁻¹ है और H-H, O=O, C-C, C-H, C-O और O-H की आबंध एन्थैल्पियाँ क्रमशः 435 kJ mol⁻¹, 498 kJ mol⁻¹, 347 kJ mol⁻¹, 415 kJ mol⁻¹, 355 kJ mol⁻¹ और 462 kJ mol⁻¹ हैं।



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

9.1

1. (क)

2. (क) $\Delta n = 1 - \frac{1}{2} - \frac{3}{2} = -1$

(ख) $\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$

$$= 46000 \text{ (J mol}^{-1}\text{)} - (-1) (8.314 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})$$

$$= -46000 \text{ (J mol}^{-1}\text{)} + 2247.6 \text{ (J mol}^{-1}\text{)} = -43.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. (क)

9.2

1. (ग)

2. - 1329 kJ

3. $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{S}) - \Delta_f H^\circ (\text{SO}_2) = -241.7 \text{ kJ}$

9.3

1. (क) सत्य (ख) सत्य (ग) असत्य (घ) असत्य

2. $\Delta_r H^\circ = \sum \text{आ.ए. (अभिकारक आबंध)} - \sum \text{आ.ए. (उत्पाद आबंध)}$

या - 46 (kJ mol⁻¹) = 3 × 218 (kJ mol⁻¹) + 973 (kJ mol⁻¹) - आ.ए. (NH₃(g) आबंध)

आ.ए. (NH₃(g) आबंध) = 1673 kJ mol⁻¹

आ.ए. (N-H) = 557.7 kJ mol⁻¹

3. $\Delta_r H^\circ = -185 \text{ kJ mol}^{-1}$



टिप्पणियाँ

10

रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति

पाठ 9 में हमने ऊष्मागतिकी के पहले नियम के बारे में पढ़ा। इस नियम के अनुसार प्रक्रम इस प्रकार होते हैं कि विश्व की सम्पूर्ण ऊर्जा स्थिर रहती है। किन्तु उस नियम से यह ज्ञात नहीं होता है कि कोई विशिष्ट परिवर्तन अथवा रासायनिक अभिक्रिया सहित कोई प्रक्रम स्वतः हो सकता है अथवा नहीं। उदाहरण के लिए पहला नियम इस संभावना से इंकार नहीं करता कि एकसमान ताप वाली कोई धातु की छड़ स्वतः एक सिरे पर गरम और दूसरे सिरे पर ठंडी हो सकती है। किन्तु अनुभव से ज्ञात होता है कि किसी बाहरी स्रोत से ऊर्जा खर्च किए बिना ऐसा परिवर्तन नहीं होता है।

पहला नियम यह भी बतलाता है कि एक प्रकार को ऊर्जा की तुल्य मात्रा को दूसरे प्रकार की ऊर्जा में परिवर्तित किया जा सकता है। किन्तु वह यह नहीं बतलाता है कि अन्यत्र कुछ परिवर्तन उत्पन्न किए बिना ऊष्मा को पूर्णतया तुल्य मात्रा के कार्य में परिवर्तित नहीं किया जा सकता है। इस पाठ में हम पढ़ेंगे कि इस बात की प्रागुक्ति किस प्रकार की जाए कि कोई प्रक्रम अथवा रासायनिक अभिक्रिया स्वतः हो सकती है अथवा नहीं।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- एन्ट्रॉपी की परिभाषा दे सकेंगे;
- जान सकेंगे कि किसी निकाय में एन्ट्रॉपी परिवर्तन निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्राप्त होता है:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

- बता सकेंगे कि स्वतः प्रक्रम के लिए $\Delta S_{\text{समष्टि}} > 0$ और साम्यावस्था में $\Delta S_{\text{समष्टि}} = 0$;
- ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम को बता सकेंगे;
- ऊष्मागतिकी के तीसरे नियम को बता सकेंगे;

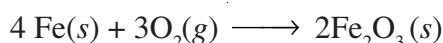
- G , H तथा S के मध्य संबंध बता सकेंगे;
- $\Delta G_{\text{system}} = T\Delta S_{\text{system}}$ संबंध की व्युत्पत्ति कर सकेंगे;
- स्वतः प्रवर्तित प्रक्रमों के लिए गिब्स-ऊर्जा मापदंडों को बता सकेंगे;
स्वतः प्रवर्तित प्रक्रमों के लिए $\Delta G < 0$
साम्यावस्था पर $\Delta G = 0$
गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम के लिए $\Delta G > 0$
- किसी पदार्थ की मानक गिब्स संभवन ऊर्जा की परिभाषा दे सकेंगे;
- मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन का साम्य स्थिरांक के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे, और
- संख्यात्मक प्रश्नों को हल कर सकेंगे।

10.1 स्वतः प्रवर्तित एवं गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम

हम जानते हैं कि एक बर्तन में रखा गर्म पानी अपने परिवेश में ऊष्मा खोकर धीरे-धीरे ठंडा हो जाता है जबकि कक्ष-ताप पर रखा पानी अपने परिवेश से ऊष्मा प्राप्त करके गर्म नहीं होता। इसे एक गैस-बर्नर पर गर्म करके ही गर्म किया जा सकता है। गर्म पानी का धीरे-धीरे ठंडा होना स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम का एक उदाहरण है। (कक्ष-ताप पर) पानी का गर्म होना एक गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम का उदाहरण है क्योंकि इसमें एक बाह्य उपक्रम (गैस बर्नर) का प्रयोग किया गया है।

स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम: एक निकाय में स्वतः ही हो जाने वाले प्रक्रम को कहते हैं। इसमें एक बार शुरू हो जाने पर किसी बाह्य उपक्रम की आवश्यकता नहीं होती तथा निकाय के बाहर से किसी भी कार्य की, प्रक्रम को पूरा करने के लिए, आवश्यकता नहीं होती।

गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम में प्रक्रम तब तक नहीं पूरा हो पाता जब तक कि उसे बाह्य उपक्रम की सहायता लगातार न मिलती रहे। आइए, एक अन्य उदाहरण देखें। हम जानते हैं कि लोहे की किसी भी वस्तु को नम वातावरण में रखने पर उस वस्तु पर जंग लग जाता है। यद्यपि लोहे पर जंग लगने की प्रक्रिया एक धीमा प्रक्रम है तथापि यह हमेशा इसी प्रकार से इसी दिशा में होती है। अतः हम कह सकते हैं कि लोहे पर जंग स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम है। लोहे पर जंग लगने की प्रक्रिया में, Fe(II) ऑक्सीकृत होकर Fe(III) ऑक्साइड बनाता है।



इस अभिक्रिया का विपरीत दिशा में होना भी संभव है परन्तु वह एक गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम है। इसमें एक बाह्य उपक्रम का प्रयोग करके ही Fe(III) ऑक्साइड को लोहे में बदला जा सकता है।

इससे हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि

- यदि एक प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम है तो उसका विपरीत दिशा में होना एक गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम होता है।
- स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम तथा गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम दोनों ही संभव हैं।
- स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम प्राकृतिक रूप से होते हैं जबकि गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रमों के लिए किसी बाह्य उपक्रम की सहायता की आवश्यकता होती है।

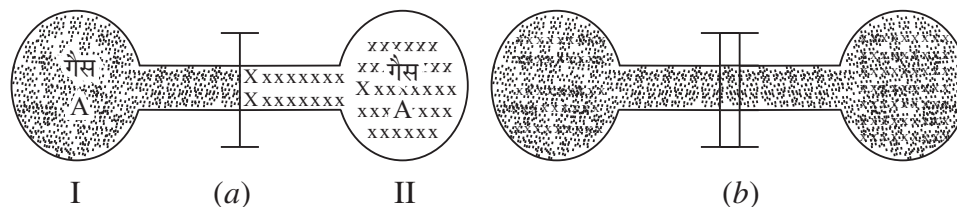




टिप्पणियाँ

10.2 एन्ट्रॉपी

चित्र 10.1 (a) में, बल्ब I में एक आदर्श गैस A का 1 मोल 1.00 बार दाब पर तथा बल्ब II में एक अन्य आदर्श गैस B का 1 मोल 1.00 बार दाब पर लिया गया है। दोनों बल्बों को वाल्व द्वारा जोड़ा गया है।



चित्र 10.1

जब दोनों बल्बों के बीच का वाल्व खोल दिया जाता है [चित्र 10.1(b)] तो दोनों गैसों स्वतः परस्पर मिल जाती हैं। ये गैसों तब तक मिश्रित होती रहती हैं जब तक दोनों बल्बों में प्रत्येक गैस का आंशिक दाब 0.5 बार न हो जाए अर्थात् साम्यावस्था प्राप्त न हो जाए। अनुभव द्वारा हम जानते हैं कि प्रक्रम को स्वतः उलटा नहीं जा सकता है, अर्थात् गैसों को स्वतः पृथक नहीं किया जा सकता है। इस प्रक्रम के लिए कौन सा प्रेरक बल कार्य करता है?

हम जानते हैं कि किसी आदर्श गैस की आंतरिक ऊर्जा (U) और एन्थैल्पी (H), गैस के केवल ताप पर ही निर्भर करती हैं परन्तु उसके दाब और आयतन पर निर्भर नहीं करती। चूँकि आदर्श गैसों में अंतरा-अणुक बल नहीं होते, इसलिए जब आदर्श गैसों स्थिर ताप पर परस्पर मिश्रित होती हैं तो $\Delta U = \Delta H = 0$ । अतः आदर्श गैसों के स्वतः मिश्रण में ऊर्जा-परिवर्तन, प्रेरक बल का कार्य नहीं करता है। इसमें दो गैसों के अणुओं द्वारा अधिकतम मिश्रण की स्थिति प्राप्त करने की प्रवृत्ति ही प्रेरक बल है। इससे अव्यवस्था से सम्बंधित ऊष्मागतिक गुणधर्म को एन्ट्रॉपी कहते हैं। इसे 'S' प्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है।

एन्ट्रॉपी किसी निकाय में अव्यवस्था अथवा यादृच्छिकता का माप होती है। निकाय में जितनी अधिक अव्यवस्था होगी, निकाय की एन्ट्रॉपी उतनी ही अधिक होगी।

किसी दिए गए पदार्थ के लिए,

- क्रिस्टलीय अवस्था सबसे अधिक व्यवस्थित अवस्था होती है इसलिए उसकी एन्ट्रॉपी सबसे कम होती है।
- गैसीय अवस्था सबसे अधिक अव्यवस्थित अवस्था होती है इसलिए उसकी एन्ट्रॉपी सबसे अधिक होती है।
- द्रव अवस्था की अव्यवस्था ठोसों और गैसीय अवस्थाओं के बीच की होती है।

जब कोई निकाय एक अवस्था से दूसरी अवस्था में परिवर्तित होता है तो एन्ट्रॉपी परिवर्तन ΔS निम्नलिखित समीकरण द्वारा ज्ञात किया जा सकता है।

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad \dots(10.1)$$

जहाँ q_{rev} , T ताप पर उत्क्रमणीयता : दी गई ऊष्मा है।

10.3 स्वतः परिवर्तन के मापदंड : ऊष्मागतिकी का दूसरा नियम

अभी तक हमने आंतरिक ऊर्जा, एन्थैल्पी तथा एन्ट्रॉपी के बारे में पढ़ा। क्या किसी प्रक्रम की स्वतः प्रवर्तित प्रवृत्ति को इन गुणों के आधार पर परिभाषित किया जा सकता है? आइए देखते हैं कि क्या इन परिवर्तनों के गुणों को प्रक्रम की स्वतः प्रवर्तित प्रवृत्ति की कसौटी के रूप में प्रयोग किया जा सकता है अथवा नहीं।

- (i) हम जानते हैं कि स्वतः होने वाली अधिकांश अभिक्रियाएँ ऊष्माक्षेपी होती हैं। किन्तु सामान्य ताप पर किसी पात्र में रखा पानी स्वतः वाष्पित हो जाता है यह प्रक्रम ऊष्माशोषी है। अतः एन्थैल्पी परिवर्तन का उपयोग स्वतः परिवर्तन के मापदंड के रूप में नहीं किया जा सकता है।
- (ii) क्या हम एन्ट्रॉपी वृद्धि का उपयोग स्वतः परिवर्तन की कसौटी के रूप में कर सकते हैं? तब हम -10°C ताप पर पानी के स्वतः जमने की प्रवृत्ति की व्याख्या कैसे कर सकते हैं? हम जानते हैं कि क्रिस्टलीय जल द्रव जल से अधिक व्यवस्थित होता है, इससे एन्ट्रॉपी कम हो जानी चाहिए। इस प्रश्न का उत्तर यह है कि हमें एक साथ दो एन्ट्रॉपी परिवर्तनों पर विचार करना चाहिए:

(a) स्वयं निकाय का एन्ट्रॉपी परिवर्तन, तथा

(b) परिवेश का एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$$\Delta S_{\text{कुल}} = \Delta S_{\text{समष्टि}} = \Delta S_{\text{निकाय}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} > 0 \quad \dots(10.2)$$

यह समीकरण ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम के अनेक रूपों में से एक है।

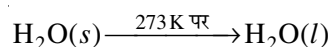
ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम के अनुसार, सभी स्वतः प्रवर्तित अथवा प्राकृतिक प्रक्रम, समष्टि की एन्ट्रॉपी में वृद्धि करते हैं।

अतः स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम के लिए जब कोई निकाय साम्यावस्था में होता है तो एन्ट्रॉपी अधिकतम होती है और एन्ट्रॉपी परिवर्तन शून्य होता है।

$$\Delta S = 0 \text{ (साम्यावस्था पर)}$$

10.4 प्रावस्था संक्रमणों में एन्ट्रॉपी परिवर्तन

जब कोई ठोस पिघलता है और द्रव बनाता है तब यह प्रक्रम ठोस के गलनांक पर होता है। उदाहरणार्थ, बर्फ 273 K पर पिघलती है और उसी तापमान पर जल बनता है।



गलन की प्रक्रिया में प्रयुक्त ऊष्मा को गलन की एन्थैल्पी ($\Delta_{\text{गलन}} H$ या $\Delta_{\text{fus}} H$) कहते हैं। इसलिए गलन की एन्ट्रॉपी ($\Delta_{\text{गलन}} S$) को इस प्रकार दिया जाएगा :



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान

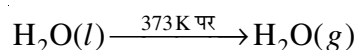


टिप्पणियाँ

रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T} \quad (\because q_{\text{rev}} \text{ स्थिर दाब पर } p = \Delta_{\text{fus}}H)$$

उसी प्रकार, साम्यावस्था के लिए



$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T}, \text{ (T क्वथनांक है)}$$

उदाहरण 10.1: 373 K पर द्रव जल की भाप में संक्रमण के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन 40.8 kJ mol⁻¹ है। इस प्रक्रम का एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कीजिए।

हल : $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = 40.8 \text{ kJ mol}^{-1} = 40.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T = 373 \text{ K}$$

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{40.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{373 \text{ K}} = 109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



पाठगत प्रश्न 10.1

- 273 K पर बर्फ के द्रव जल में संक्रमण के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन 6.02 kJ mol⁻¹ है। इस प्रक्रम के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कीजिए।
- निम्नलिखित निकायों को बढ़ती हुए यादृच्छिकता के क्रम में लिखिए:
 - गैस A का एक मोल
 - ठोस A का एक मोल
 - द्रव A का एक मोल
- बताइए कि निम्नलिखित अभिक्रियाओं में निकाय की एन्ट्रॉपी में वृद्धि होगी अथवा कमी होगी।
 - $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{SO}_3(g)$
 - $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{NH}_3(g)$
 - $\text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{O}(g)$

10.5 ऊष्मागतिकीय का तीसरा नियम एवं संपूर्ण एन्ट्रॉपी

जब किसी पदार्थ का ताप बढ़ाया जाता है तो उसकी स्थानांतरीय, कांपनिक एवं घूर्णन गतियाँ अधिक उत्तेजित हो जाती हैं जिससे अव्यवस्था अधिक हो जाती है और इसके कारण पदार्थ की एन्ट्रॉपी बढ़ जाती है। अतः पदार्थ के ताप को बढ़ाने पर पदार्थ की एन्ट्रॉपी भी बढ़ती है और पदार्थ का ताप घटाने पर घटती है।

एक पूर्णतया शुद्ध क्रिस्टलीय पदार्थ का निरपेक्ष ताप जब शून्य के करीब होता जाता है तब उसकी एन्ट्रॉपी शून्य के करीब होती जाती है। इसे ऊष्मागतिकी का तीसरा नियम कहते हैं। ऊष्मागतिकी का तीसरा नियम हमें पदार्थों के विभिन्न तापमानों पर आण्विक एन्ट्रॉपी (S_m) का निरपेक्ष मान परिकलित करने में सहायता करता है। कुछ पदार्थों के 298 K मानक आण्विक एन्ट्रॉपी मान तालिका 10.1 में दिए गए हैं।

तालिका 10.1: 298K पर मानक आण्विक एन्ट्रॉपी ($S_m^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

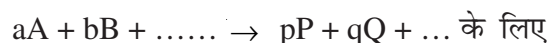
ठोस	एन्ट्रॉपी	द्रव	एन्ट्रॉपी	गैस	एन्ट्रॉपी
C (ग्रेफाइट)	5.7	H ₂ O	69.9	H ₂	130.7
C (हीरा)	2.4	Hg	76.0	O ₂	205.1
Fe	27.3	C ₂ H ₅ OH	160.7	N ₂	191.6
Pb	64.8	C ₆ H ₆	173.3	CO ₂	213.7
Cu	33.1	CH ₃ COOH	159.8	NO ₂	240.1
Al	96.2			N ₂ O ₄	304.3
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	360.8			NH ₃	192.3
CaCO ₃	92.9			CH ₄	186.2



टिप्पणियाँ

अभिक्रिया के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन

रासायनिक अभिक्रियाओं में होने वाले मानक एन्ट्रॉपी परिवर्तन को परिकलित करने में सम्पूर्ण एन्ट्रॉपी मानों का उपयोग किया जा सकता है। इसे, अभिकारकों की मानक एन्ट्रॉपी को उत्पादों की मानक एन्ट्रॉपी से घटा कर, प्राप्त किया जा सकता है। इसलिए एक सामान्य अभिक्रिया



$$\Delta S_m^0 = [pS_m^0(P) + qS_m^0(Q) + \dots] - [aS_m^0(A) + bS_m^0(B) + \dots]$$

$$\Delta_r S_m^0 = \sum S_m^0(\text{उत्पाद}) - \sum S_m^0(\text{अभिकारक}) \quad (10.3)$$

उदाहरण 10.2 : 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन $\Delta_r S_m^0$ परिकलित कीजिए।

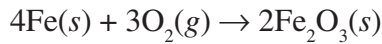
मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान

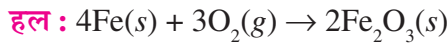


टिप्पणियाँ

रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति



दिया है: 298 K पर $\text{Fe}(s)$, $\text{O}_2(g)$, और $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ के मानक आण्विक एन्ट्रॉपी मान क्रमशः 27.3, 205.0 तथा $87.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ हैं।



$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_P S_m^\circ (\text{उत्पाद}) - \sum \nu_R S_m^\circ (\text{अभिकारक})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2S_m^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) - [4S_m^\circ (\text{Fe}) + 3S_m^\circ (\text{O}_2)] \\ &= [2 \times 87.4 - (4 \times 27.3 + 3 \times 205.0)] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -549.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

10.6 गिब्स ऊर्जा और स्वतः प्रवृत्ति

स्वतः परिवर्तन की मूल कसौटी के रूप में हम निम्नलिखित व्यंजक का उपयोग कर सकते हैं।

$$\Delta S_{\text{समष्टि}} = \Delta S_{\text{कुल}} = \Delta S_{\text{निकाय}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} > 0 \quad (10.4)$$

किन्तु इसे प्रयुक्त करना बहुत कठिन है, क्योंकि हमें संपूर्ण एन्ट्रॉपी परिवर्तन का मान अर्थात् निकाय और परिवेश की कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन का मान ज्ञात करना है। यह जटिल प्रक्रिया है क्योंकि निकाय और परिवेश के बीच सभी पारस्परिक अभिक्रियाओं को ज्ञात करना कठिन है। इस प्रकार उस निकाय के लिए जो अपने परिवेश से वियुक्त नहीं है,

$$\Delta S_{\text{कुल}} = \Delta S_{\text{निकाय}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} \quad (10.5)$$

स्थिर ताप और दाब पर, यदि निकाय द्वारा q_p उष्मा परिवेश को दी जाती है, q_p उष्मा परिवेश को प्राप्त होती है, तब हम लिख सकते हैं कि

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{-q_p}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{निकाय}}}{T} \quad (10.6)$$

(क्योंकि स्थिर दाब पर $q_p = \Delta H$)

समीकरण 10.6 को समीकरण 12.7 में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{कुल}} &= \Delta S_{\text{निकाय}} - \frac{\Delta H_{\text{निकाय}}}{T} \\ T \Delta S_{\text{कुल}} &= T \Delta S_{\text{निकाय}} - \Delta H_{\text{निकाय}} \\ \text{या } -T \Delta S_{\text{कुल}} &= \Delta H_{\text{निकाय}} - T \Delta S_{\text{निकाय}} \end{aligned} \quad (10.7)$$

अब हम एक अन्य ऊष्मागतिकी गुणधर्म गिब्स ऊर्जा, को परिभाषित करते हैं जिसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$G = H - TS \quad (10.8)$$

गिब्स ऊर्जा में परिवर्तन के लिए, हम लिख सकते हैं कि

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S - S \Delta T$$

स्थिर ताप पर परिवर्तन के लिए, $\Delta T = 0$ होता है,

इसलिए
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (10.9)$$

क्योंकि H , T और S अवस्था फलन है इसलिए G भी अवस्था फलन है। समीकरणों 10.7 और 10.9 की तुलना करने पर,

$$\Delta G = -T \Delta S_{\text{कुल}} \quad (10.10)$$

हमने देखा कि यदि $\Delta S_{\text{कुल}}$ धनात्मक हो तो परिवर्तन स्वतः होगा। समीकरण 10.10 का उपयोग किसी परिवर्तन की स्वतः प्रवृत्ति की प्रागुक्ति के लिए किया जा सकता है जो ΔG के मान पर आधारित है।

गिब्स ऊर्जा के उपयोग का लाभ यह है कि उसका संबंध केवल निकाय से होता है। इस प्रकार, स्थिर ताप और दाब पर होने वाले प्रक्रम के लिए, यदि

$$\Delta G < 0 \text{ (ऋणात्मक) है तो प्रक्रम स्वतः होता है।}$$

$$\Delta G > 0 \text{ (धनात्मक) है तो प्रक्रम स्वतः नहीं होता है।}$$

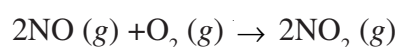
$$\Delta G = 0 \text{ (शून्य) है तो प्रक्रम साम्यावस्था में होता है।}$$

रासायनिक अभिक्रिया की स्वतः प्रवृत्ति को निर्धारित करने में समीकरण $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ दो कारकों पर निर्भर करता है— (i) उर्जा कारक, ΔH और (ii) एन्ट्रॉपी कारक, ΔS । ΔH और ΔS के चिह्नों के आधार पर ΔG के लिए चार संभावनाएँ हैं जिन्हें तालिका 10.2 में दिया गया है।

तालिका 10.2 स्वतः परिवर्तन के लिए मापदंड : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

क्रम संख्या	ΔH	ΔS	ΔG	परिणाम
1	-	+	-	सभी तापों पर स्वतः
2.	-	-	-	निम्न ताप पर स्वतः प्रवर्तित
			+	उच्च ताप पर स्वतः प्रवर्तित नहीं
3.	+	+	+	निम्न ताप पर स्वतः प्रवर्तित नहीं
			-	उच्च ताप पर स्वतः प्रवर्तित नहीं
4	+	-	+	सभी तापों पर स्वतः प्रवर्तित नहीं

उदाहरण 10.3 : 700 K पर



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान



टिप्पणियाँ

रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति

अभिक्रिया के लिए $\Delta_r G$ का मान परिकलित कीजिए जबकि एन्थैल्पी और एन्ट्रॉपी परिवर्तन ($\Delta_r H$ और $\Delta_r S$) क्रमशः $-113.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ और $-145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ हों।

हल :

$$\Delta H = -113.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -145 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 700 \text{ K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = (-113.0 \text{ kJ mol}^{-1}) - (700 \text{ K})(-145 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

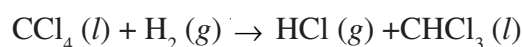
$$= (-113.0 \text{ kJ mol}^{-1}) + (101.5 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= -11.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



पाठगत प्रश्न 10.2

- ज्ञात कीजिए कि 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित होती है अथवा नहीं। इस अभिक्रिया के लिए 298 K पर $\Delta_r H$, 91.35 kJ और $\Delta_r S = 41.5 \text{ kJ}$ हैं।



- निम्नलिखित अवस्थाओं में से कौन-सी अवस्था सदैव स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम की प्रागुक्ति करेगी?
 - $\Delta H > 0, \Delta S > 0$
 - $\Delta H > 0, \Delta S < 0$
 - $\Delta H < 0, \Delta S > 0$
 - $\Delta H < 0, \Delta S < 0$

10.7 मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन (ΔG°) और साम्य स्थिरांक (K)

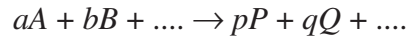
मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन उस प्रक्रम का गिब्स ऊर्जा परिवर्तन होता है, जिसमें मानक अवस्थाओं में अभिकारक मानक अवस्था में उत्पादों में परिवर्तित होते हैं। इसे ΔG° द्वारा व्यक्त किया जाता है।

पदार्थों की मानक संभवन गिब्स ऊर्जा से $\Delta_r G^\circ$ का पता लगाया जा सकता है।

किसी यौगिक की मानक संभवन गिब्स ऊर्जा उस ऊर्जा परिवर्तन को कहते हैं जो यौगिक के 1 मोल के मानक अवस्थाओं में उसके घटक तत्वों से निर्मित होने पर होता है। किसी तत्व की मानक संभवन एन्थैल्पी के समान मानक अवस्था में उसकी गिब्स ऊर्जा भी शून्य ली जाती है। इस प्रकार, निम्नलिखित अभिक्रिया



टिप्पणियाँ



के लिए

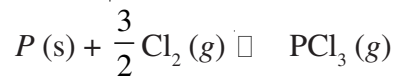
$$\Delta_r G^0 = (p \Delta_f G_P^0 + q \Delta_f G_Q^0 + \dots) - (a \Delta_f G_A^0 + b \Delta_f G_B^0 + \dots)$$

$$\Delta_r G^0 = \sum \Delta_f G^0 (\text{उत्पादों}) - \sum \Delta_f G^0 (\text{अभिकारकों})$$

मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन ($\Delta_r G^0$) के अभिक्रिया के साम्य स्थिरांक (K) के साथ संबंध को इस प्रकार व्यक्त किया जाता है।

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -2.303 RT \log K$$

उदाहरण 10.4 : 500 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक 2.00×10^{24} है। $\Delta_r G^0$ का मान परिकलित कीजिए।



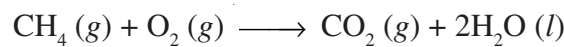
हल : दिया है कि,

$$K = 2.00 \times 10^{24}$$

$$T = 500 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= -2.303 RT \log K \\ &= -2.303 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (500 \text{ K}) \log 2.0 \times 10^{24} \\ &= -2.303 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (500 \text{ K}) 24.30 \\ &= -232.6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

उदाहरण 10.5 : 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया की मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन परिकलित कीजिए।



दिया है: 298 K पर CH_4 , CO_2 और H_2O की मानक गिब्स संभवन ऊर्जाएँ क्रमशः $-50.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, -394.4 kJ तथा $-237.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ हैं।

हल: $CH_4 (g) + 2O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g) + 2H_2O (l)$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_f G^0 (CO_2) + 2 \Delta_f G^0 (H_2O) - \Delta_f G^0 (CH_4) - 2 \Delta_f G^0 (O_2) \\ &= -394.4 + 2 \times (-237.2) - (-50.8) - 2 \times 0 \\ &= -394.4 - 474.4 + 50.8 \\ &= -818 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान



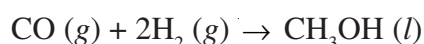
टिप्पणियाँ

रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति



पाठगत प्रश्न 10.3

1. किसी अभिक्रिया के लिए मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन और साम्य स्थिरांक में क्या संबंध होता है?
2. 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया का मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन $-24.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। 298 K पर साम्य स्थिरांक का मान क्या होगा?



आपने क्या सीखा

- सभी स्वतः प्रवर्तित प्रक्रमों में अव्यवस्था अथवा यादृच्छिकता में वृद्धि होती है।
- किसी निकाय में अव्यवस्था से संबंधित ऊष्मागतिकी फलन को एन्ट्रॉपी 'S' कहते हैं।
- स्वतः परिवर्तन के लिए निकाय और परिवेश की सम्पूर्ण एन्ट्रॉपी में वृद्धि अवश्य होनी चाहिए।
- गिब्स ऊर्जा को इस प्रकार व्यक्त किया जाता है,

$$G = H - TS$$

- स्थिर ताप पर, गिब्स ऊर्जा परिवर्तन का एन्थैल्पी और एन्ट्रॉपी परिवर्तनों के साथ संबंध इस व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जाता है,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

- स्वतः परिवर्तन के लिए गिब्स ऊर्जा में कमी होनी चाहिए अर्थात् $\Delta G < 0$.

$$\text{साम्यावस्था पर } \Delta G = 0$$

- किसी अभिक्रिया का गिब्स ऊर्जा परिवर्तन का साम्य स्थिरांक के साथ संबंध निम्नलिखित व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जाता है,

$$\Delta_r G^0 = -2.303 RT \log K$$

- मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जाता है:

$$\Delta_r G^0 = \sum \Delta_f G^0 (\text{उत्पादों}) - \sum \Delta_f G^0 (\text{अभिकारकों})$$



पाठांत प्रश्न

1. किसी निकाय में अव्यवस्था अथवा यादृच्छिकता की माप को क्या कहते हैं?
2. निम्नलिखित प्रक्रमों के लिए ΔS के चिन्ह की प्रागुक्ति कीजिए,
(i) $\text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2\text{H (g)}$ (ii) $\text{O}_2 \text{ (g, 300 K)} \rightarrow \text{O}_2 \text{ (g, 500 K)}$



टिप्पणियाँ

3. एन्ट्रॉपी की परिभाषा दीजिए।
4. स्पष्ट कीजिए कि किसी प्रक्रम की स्वतः प्रवृत्ति के निर्धारण के लिए एन्ट्रॉपी, उत्तम मापदंड क्यों नहीं है?
5. साम्यावस्था में किसी निकाय की एन्थैल्पी और एन्ट्रॉपी परिवर्तन के बीच क्या संबंध होता है?
6. 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए,

$$\text{O}_3(g) + \text{O}(g) \rightarrow 2\text{O}_2(g)$$

$$\Delta_r H = -391.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ और } \Delta_r S = 10.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ हैं।}$$
 इस ताप पर $\Delta_r G$ परिकलित कीजिए और बताइए कि अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित होगी अथवा नहीं?
7. निम्नलिखित स्थितियों में $\Delta_r G$ क्या होता है?
 (क) स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम
 (ख) गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम
 (ग) साम्य-प्रक्रम
8. 298 K पर अभिक्रिया

$$2\text{NO}_2(g) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(g)$$
 के लिए $\Delta_r G^0$ परिकलित कीजिए।
 दिया है: $\Delta_r H = -57.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ और $\Delta_r S = -175.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 क्या यह अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित है?
9. 298 K पर मानक गिब्स संभवन ऊर्जाओं के मान $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ के लिए $-202.85 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\text{NH}_3(g)$ के लिए $-16.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ तथा $\text{HCl}(g)$ के लिए $-95.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ हैं।
 (a) निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए $\Delta_r G^0$ का मान क्या होगा?

$$\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$$
 (b) इस अपघटन अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक परिकलित कीजिए।
10. 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए $\Delta_r G^0 = -103.7$ है।

$$\text{CCl}_4(l) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{HCl}(g) + \text{CHCl}_3(l)$$
 अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक परिकलित कीजिए।

मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान



टिप्पणियाँ

रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

10.1

$$1. \Delta_{\text{fus}} S = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T} = \frac{6.02 \text{ kJ mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = \frac{6.02 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}} \\ = 22.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

2. ठोस का 1 मोल, द्रव का 1 मोल, गैस का 1 मोल
3. (a) कमी (b) कमी (c) वृद्धि

10.2

1. $\Delta G = -103.7 \text{ kJ}$. इसलिए अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित होगी।
2. (iii)

10.3

1. $\Delta G^0 = -2.303 RT \log K$

मॉड्यूल - V
रासायनिक गतिकी

11. रासायनिक साम्य
12. आयनिक साम्य
13. विद्युत रसायन
14. रासायनिक बलगतिकी
15. अधिशोषण और उत्प्रेरण



टिप्पणियाँ

11

रासायनिक साम्य

किसी रासायनिक अभिक्रिया को करने के लिए जब अभिकारकों को पूर्णतया निश्चित अनुपात में मिलाया जाता है तो यह माना जाता है कि सभी अभिकारक पूर्णतः उत्पादों में परिवर्तित हो जाएँगे तथा ऊर्जा विमुक्त अथवा अवशोषित होगी। परन्तु सदैव यह सत्य नहीं होता है। बहुत सी रासायनिक अभिक्रियाएँ कुछ समय तक चलती हैं और फिर रुक जाती हैं। इनका विश्लेषण करने पर मिश्रण में अभिकारक तथा उत्पाद दोनों प्राप्त होते हैं। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि जैसे अभिकारक संयुक्त होकर उत्पाद बनाते हैं, उसी प्रकार, उत्पाद भी संयुक्त होकर वापिस अभिकारक बनाना शुरू कर देते हैं।

जब ऐसे विपरीत प्रक्रम समान दर से होते हैं तो कोई अभिक्रिया होती हुई नहीं दिखाई पड़ती और यह स्थिति साम्यावस्था कहलाती है। इस पाठ में, हम रासायनिक साम्य के विभिन्न पहलुओं पर विचार करेंगे। हम इस पर भी विचार करेंगे कि हम किस प्रकार साम्यावस्था की विभिन्न परिस्थितियों में परिवर्तन करके किसी अभिक्रिया के होने की सीमा को नियन्त्रित कर सकते हैं ताकि अभिक्रिया चलती रहे।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- स्थितिज और गतिज साम्यावस्था में भेद कर सकेंगे;
- उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाओं की पहचान और उनके बीच भेद कर सकेंगे;
- साम्यावस्था पर किसी तंत्र के अभिलक्षणों को सूचीबद्ध कर उनकी व्याख्या कर सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार के साम्यों जैसे भौतिक, रासायनिक, समांगी, विषमांगी के लिए साम्य नियम को प्रयुक्त कर सकेंगे तथा साम्य-स्थिरांक के लिए समीकरण लिख सकेंगे;
- भौतिक परिवर्तनों में सम्मिलित साम्य का और उनके अभिलक्षणों का वर्णन कर सकेंगे;
- समांगी और विषमांगी अवस्था के बीच साम्य में भेद कर सकेंगे;
- द्रव्यमान क्रिया के नियम की व्याख्या कर सकेंगे;



टिप्पणियाँ

- K_C तथा K_p के परस्पर संबंध बता सकेंगे तथा उसकी व्युत्पत्ति कर सकेंगे और उनसे संबंधित कुछ परिकलन कर सकेंगे, और
- साम्यवस्था को प्रभावित करने वाले कारकों की सूची बना सकेंगे तथा ला-शातैलिए नियम का अनुप्रयोग कर सकेंगे।

11.1 स्थितिज और गतिज साम्य

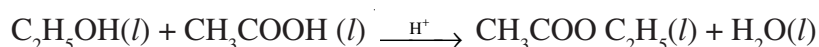
साम्यावस्था भौतिक तथा रासायनिक— दोनों प्रकार के निकायों में देखी जा सकती है। इसी प्रकार, साम्यावस्था प्रकृति में स्थितिज और गतिज— दोनों प्रकार की हो सकती है। एक मेज पर रखी पुस्तक स्थितिज साम्य का एक उदाहरण है। यहाँ क्रिया एवं प्रतिक्रिया बल एक दूसरे को निरस्त कर देते हैं जिससे कोई परिवर्तन नहीं होता। इसलिए यह स्थितिज साम्य की घटना है। दूसरी ओर, एक एस्केलेटर जिस गति से नीचे आता है यात्री उसी गति से ऊपर की ओर जाता है, यह एक गतिज साम्य की घटना है। यहाँ, चूँकि दोनों विपरीत दिशाओं में तथा समान गति से चल रहे हैं इसलिए कोई भी शुद्ध परिवर्तन नहीं होता। उपरोक्त उदाहरणों में दर्शाए गए साम्य भौतिक निकायों में होते हैं।

11.2 उत्क्रमणीय तथा अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएँ

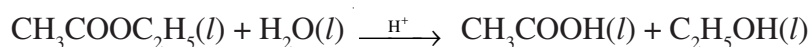
रासायनिक अभिक्रियाओं को उत्क्रमणीय तथा अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में वर्गीकृत किया जा सकता है।

11.2.1 उत्क्रमणीय अभिक्रियाएँ

आइए एथानॉल और ऐसीटिक अम्ल के बीच होने वाली अभिक्रिया पर विचार करें। तनु सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में मिलाने पर वे परस्पर क्रिया कर एथिल ऐसीटेट तथा जल बनाते हैं।



इसके विपरित जब एथिल ऐसीटेट तथा जल को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में मिलाने हैं तो पश्च अभिक्रिया होती है,



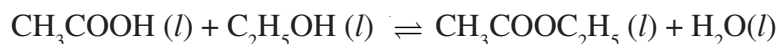
यह देखा जा सकता है कि दूसरी अभिक्रिया पहली अभिक्रिया की पश्च अभिक्रिया है और यहाँ उन्हीं परिस्थितियों में अग्र तथा पश्च अभिक्रियाएँ साथ-साथ होती हैं। ऐसी अभिक्रियाएँ, जो विपरीत दिशाओं में साथ-साथ होती हैं, उत्क्रमणीय अभिक्रियाएँ (reversible reactions) कहलाती हैं।

एक अभिक्रिया उत्क्रमणीय अभिक्रिया तब कहलाती है जब किसी निश्चित तापमान और दाब पर अग्र और पश्च दोनों अभिक्रियाएँ साथ-साथ होती हैं।

उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं को दो आधे तीरों, (\rightleftharpoons) जो विपरीत दिशाओं में अभिकारकों और उत्पादों की ओर संकेत करते हैं, द्वारा दर्शाया जाता है। अतः उपर्युक्त अभिक्रिया को लिखने की उचित विधि इस प्रकार है।



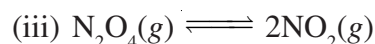
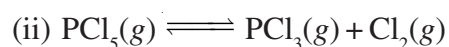
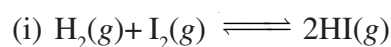
टिप्पणियाँ



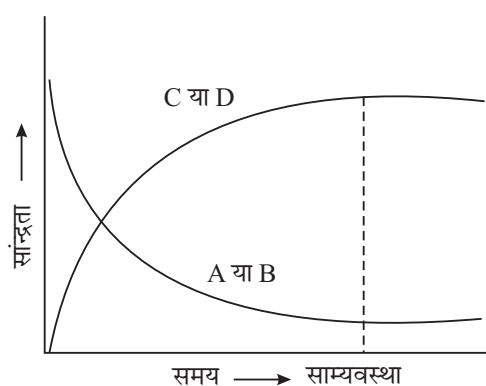
जब अग्र अभिक्रिया में एथिल ऐसीटेट तथा जल बनते हैं तभी पश्च अभिक्रिया में एथानॉल एवं ऐसीटिक अम्ल बनने प्रारम्भ हो जाते हैं। कुछ समय बाद सभी अभिकारकों और उत्पादों की सान्द्रताएँ स्थिर हो जाती हैं। यह स्थिति तब प्राप्त होती है जब अग्र और उत्क्रम अभिक्रियाओं की दर समान हो जाए तथा निकाय के सभी गुणधर्म स्थिर हो जाएँ। ऐसी स्थिति में कहा जाता है कि निकाय ने साम्यावस्था प्राप्त कर ली है। यह ध्यान देने योग्य बात है कि साम्यावस्था केवल तब प्राप्त होती है जब अभिक्रिया संवृत तंत्र (closed system) में की जाए। साम्य के समय, अग्र और उत्क्रम दोनों अभिक्रियाएँ होती हैं और यह स्थिति गतिज साम्यावस्था की है क्योंकि तंत्र में कोई शुद्ध (net) परिवर्तन नहीं होता है।

किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया को साम्यावस्था में तब कहा जाता है जब अग्र और पश्च अभिक्रियाएँ एक संवृत तंत्र में समान दर से हों तथा समय के साथ-साथ अभिकारकों और उत्पादों की सान्द्रताएँ न बदलें।

$A + B \rightleftharpoons C + D$ जैसी उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण:



चित्र 11.1 में आलेखों द्वारा उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में साम्यावस्था को दर्शाया गया है।



चित्र 11.1: उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में साम्यावस्था

यह आलेख दर्शाता है कि अग्र अभिक्रिया की दर धीरे-धीरे कम होती है जबकि पश्च अभिक्रिया की दर बढ़ती है। ऐसा तब तक होता है जब तक कि ये दरें स्थिर और एक दूसरे के समान न हो जाएँ।

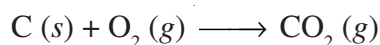


टिप्पणियाँ

11.2.2 अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएँ

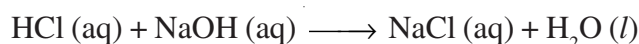
अधिकांश अभिक्रियाएँ एक ही दिशा में होती हैं। उन्हें **अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएँ** (irreversible reactions) कहते हैं।

उदाहरण के लिए, जब कार्बन को हवा में जलाकर कार्बन डाइऑक्साइड बनाते हैं तो अभिक्रिया केवल एक ही दिशा में होती है अर्थात् कार्बन डाइऑक्साइड बनने की दिशा में

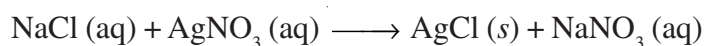


सच तो यह है कि सभी अभिक्रियाएँ उत्क्रमणीय मानी जाती हैं। किन्तु अभिक्रिया की दर एक विशेष दिशा में दूसरी की तुलना में बहुत ही कम होती है। इसलिए अभिक्रिया लगभग एक ही दिशा में पूर्ण हो जाती है और अभिकारकों की अत्यंत कम मात्राएँ शेष रह जाती हैं।

जब हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को समान आयनिक मात्राओं में सोडियम हाइड्रॉक्साइड क्षार के साथ मिलाया जाता है, तब एक उदासीनीकरण अभिक्रिया होती है जिसमें सोडियम क्लोराइड और जल बनते हैं।



यह अभिक्रिया अग्र दिशा में पूर्णता की ओर अग्रसर होती है। इसी प्रकार, जब सोडियम क्लोराइड विलयन में सिल्वर नाइट्रेट विलयन मिलाया जाता है तो शीघ्र ही सिल्वर क्लोराइड अवक्षेपित हो जाता है।



11.3 साम्यावस्था के अभिलक्षण

1. किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया में रासायनिक साम्य की अवस्था तब प्राप्त होती है जब

- (i) तंत्र का ताप एक स्थिर मान प्राप्त कर लेता है।
- (ii) तंत्र का दाब स्थिर मान प्राप्त कर लेता है।
- (iii) सभी अभिकारकों और उत्पादों की सांद्रताएँ स्थिर मान प्राप्त कर लेती हैं।

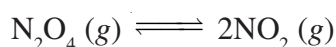
साम्यावस्था के निम्नलिखित लाक्षणिक गुणधर्म होते हैं।

(i) रासायनिक साम्य गतिशील प्रकृति का होता है।

रासायनिक साम्य दो समान किन्तु विपरीत प्रक्रमों का परिणाम होता है जो अग्र और उत्क्रम दिशाओं में होता है और तंत्र में कोई 'नेट' परिवर्तन नहीं होता है।

(ii) साम्य दोनों ओर से प्राप्त किया जा सकता है।

चाहे अभिक्रिया अभिकारकों से आरम्भ की जाए अथवा उत्पादों से— दोनों में वही साम्यावस्था प्राप्त होती है। किसी अभिक्रिया की साम्यावस्था का अभिलक्षण उसका साम्य स्थिरांक होता है, जिसकी चर्चा बाद में की जाएगी। उदाहरण के लिए:



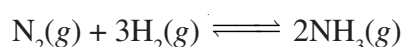
इस अभिक्रिया में वही साम्य स्थापित होता है चाहे हम N_2O_4 से आरम्भ करें अथवा NO_2 से।



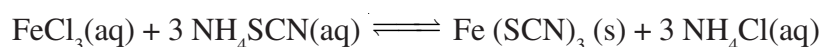
टिप्पणियाँ

(iii) साम्य केवल संवृत तंत्र में ही प्राप्त होता है।

साम्य केवल तब प्राप्त होता है जब तंत्र के किसी भी भाग, अभिकारक अथवा उत्पाद को बाहर न निकलने दिया जाए अर्थात् तंत्र, संवृत हो। यदि किसी तंत्र में गैसीय प्रावस्था अथवा वाष्पशील द्रव हो तो उसे बंद पात्र में रखना चाहिए। उदाहरणार्थ,



जिस तंत्र में केवल अवाष्पशील द्रव और ठोस प्रावस्थाएँ हैं तो उन्हें खुले पात्र में भी रखा जा सकता है क्योंकि ऐसे पदार्थों की निकाय से बाहर निकलने की प्रवृत्ति नहीं होती है, उदाहरणार्थ,



(iv) उत्प्रेरक साम्यावस्था में परिवर्तन नहीं कर सकता है।

उत्प्रेरक मिलाने से अग्र और उत्क्रम अभिक्रियाओं की गतियों में समान मात्रा में वृद्धि होती है जिससे साम्यावस्था शीघ्र प्राप्त हो जाती है। किन्तु अभिकारकों और उत्पादों की साम्यावस्था की सांद्रताओं पर किसी प्रकार का प्रभाव नहीं पड़ता है।

11.4 भौतिक प्रक्रमों में साम्य : प्रावस्था साम्य

साम्यावस्था को भौतिक प्रक्रमों में भी प्राप्त किया जा सकता है।

11.4.1 द्रव-वाष्प साम्यावस्था

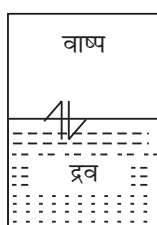
आइए एक खाली पात्र में कुछ द्रव लेकर उसे बंद कर दें। आरंभ में द्रव के ऊपर वाष्प दाब शून्य होगा। कुछ देर बाद, द्रव वाष्पित होना आरंभ हो जाएगा और वाष्प उसके ऊपर के खाली स्थान को भर लेंगे।

द्रव → वाष्प

उद्वाष्पन दर आरंभ में अधिकतम होती है। जैसे-जैसे वाष्प की मात्रा बढ़ती है उनके दाब में वृद्धि होती है और उद्वाष्पन-दर कम हो जाती है। साथ ही द्रवण का प्रक्रम आरंभ हो जाता है और उसकी दर वाष्प दाब की मात्रा बढ़ने के साथ बढ़ती है चित्र (11.2)। कुछ समय बाद उद्वाष्पन और द्रवण की दरें समान हो जाती हैं और निम्नलिखित साम्य स्थापित हो जाता है।

द्रव ⇌ वाष्प

वाष्प → द्रव



चित्र 11.2: द्रव-वाष्प साम्य

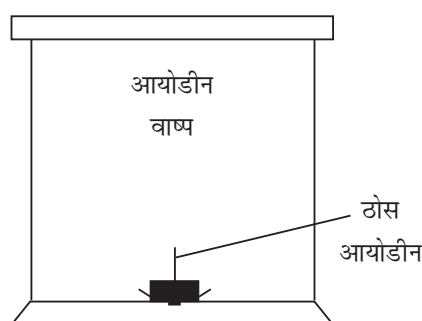
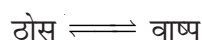


टिप्पणियाँ

साम्य पर, वाष्प दाब का मान अधिकतम हो जाता है और यह **संतृप्त वाष्प दाब** (saturated vapour pressure) और साधारणतया वाष्प दाब के नाम से जाना जाता है। एक निश्चित ताप पर प्रत्येक द्रव का अपना एक विशिष्ट वाष्प दाब होता है। ताप में वृद्धि के साथ द्रव के वाष्प दाब में भी वृद्धि होती है।

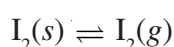
11.4.2 ठोस-वाष्प साम्य

वाष्पशील ठोसों के उर्ध्वपातन से वाष्प बनाते हैं। यह स्थिति द्रव-वाष्प तंत्र के समान ही होती है। स्थिर ताप पर संवृत पात्र में रखने पर निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है।



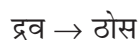
चित्र 11.3: ठोस-वाष्प साम्य

इस तरह का साम्य कुछ आयोडीन के एक गैस जार में रखकर उसे ढक्कन से बंद करके कुछ समय बाद प्राप्त किया जा सकता है, (चित्र 11.3)। धीरे-धीरे बैंगनी रंग की आयोडीन वाष्प पूरे जार को भर लेती है और निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है

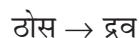


11.4.3 ठोस-द्रव्य साम्य

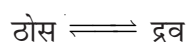
हिमांक के नीचे द्रव स्वतः जम जाता है।



ठोस को गलनांक तक गरम करने पर ठोस स्वतः पिघल जाता है।

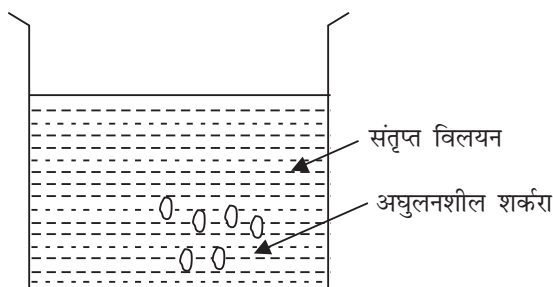


गलनांक पर दोनों प्रावस्थाएँ साम्य पर होती हैं।



क्योंकि उपर्युक्त दो प्रक्रम साथ-साथ और समान दर से होते हैं। ताप अर्थात् ठोस का गलनांक इस साम्य का अभिलाक्षणिक होता है।

11.4.4 विलेय-विलयन साम्य



चित्र 11.4: विलेय-विलयन साम्य

जब शर्करा के क्रिस्टल शर्करा के संतृप्त जलीय विलयन में डाले जाते हैं तो यह प्रतीत होता है कोई परिवर्तन नहीं हो रहा है तथा शर्करा अघुलनशील ही रहती हुई प्रतीत होती है। वास्तव में, अघुलनशील शर्करा, संतृप्त शर्करा विलयन में घुलती है, और एकसमान मात्रा में विलयन से शर्करा पृथक हो जाती है। इसमें ठोस शर्करा तथा विलयन शर्करा एक साम्य तंत्र बनाते हैं जो कि प्रकृति में गतिशील होता है।

$$\text{शर्करा (ठोस)} \rightleftharpoons \text{शर्करा-विलयन (संतृप्त)}$$

जब शर्करा की विलयीकरण दर, क्रिस्टलीकरण दर के समान हो जाती है तो साम्य स्थापित हो जाता है। सामान्यतया ऐसे साम्य को निम्नलिखित प्रकार से निरूपित किया जा सकता है,

$$\text{विलेय (ठोस)} \rightleftharpoons \text{विलयन (संतृप्त)}$$

इस साम्य को **विलेयता-साम्य (Solubility Equilibrium)** कहते हैं।

11.4.5 प्रावस्था और प्रावस्था साम्य

ऊपर दिए गए साम्यों में आपने अवश्य यह ध्यान दिया होगा कि तंत्र दो विभिन्न भागों— ठोस, द्रव, विलयन अथवा गैस, से बना होता है। यहाँ प्रत्येक भाग **प्रावस्था (phase)** कहलाता है।

किसी तंत्र का ऐसा समांगी भाग जिसके एकसमान संघटन तथा गुणधर्म होते हैं, प्रावस्था कहलाता है।

प्रावस्था भौतिक अवस्था नहीं होती है। बहुत अधिक महीन पीसे गए दो ठोसों का मिश्रण भी दो प्रावस्थाओं वाला तंत्र होता है। ऐसा इसलिए है क्योंकि दो ठोसों के कणों के भिन्न रासायनिक संघटन तथा भौतिक गुणधर्म होते हैं। पूर्णतया मिश्रणीय द्रव, विलयन तथा सभी गैसीय मिश्रण में, प्रत्येक में केवल एक प्रावस्था है।

सभी भौतिक साम्य ऐसे तंत्रों के उदाहरण हैं जिनमें विभिन्न प्रावस्थाएँ साम्य में होती हैं, वास्तव में ऐसा केवल तब होता है जब उनमें कम से कम एक घटक उभयनिष्ठ हो। दो प्रावस्थाओं के बीच इसी उभयनिष्ठ घटक में गतिक-विनिमय होता है। जब विनिमय की दरें समान हो जाती हैं तो साम्य स्थापित हो जाता है। ऊपर दिए गए उदाहरण में ठोस विलेय तथा विलयन साम्य में, शर्करा उभयनिष्ठ घटक है।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

11.5 समांगी और विषमांगी तंत्रों में साम्य

13.5.1 समांगी तथा विषमांगी तंत्र

जिस तंत्र में केवल एक प्रावस्था होती है, समांगी तंत्र (homogeneous system) कहलाते हैं। उसके रासायनिक संघटन तथा गुणधर्म सर्वत्र समान होते हैं। यह केवल अणु-आमाप के कणों का बना होता है। शुद्ध ठोस, द्रव, गैस और विलयन— सभी समांगी तंत्रों के उदाहरण हैं।

एक ऐसा तंत्र जिसमें केवल एक प्रावस्था हो, समांगी तंत्र कहलाता है।

दूसरी ओर, विषमांगी तंत्र में कम से कम दो प्रावस्थाएँ होती हैं। ठोसों का मिश्रण अथवा अमिश्रणीय द्रवों का मिश्रण आदि विषमांगी तंत्रों (heterogeneous system) के उदाहरण हैं।

जिस तंत्र में दो या दो से अधिक प्रावस्थाएँ होती हैं, विषमांगी तंत्र कहलाता है।

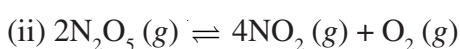
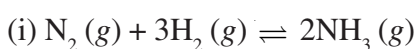
11.5.2 समांगी एवं विषमांगी साम्य तंत्र

दोनों प्रकार के तंत्रों में साम्य स्थापित किया जा सकता है। चूँकि सभी भौतिक साम्य कम से कम दो प्रावस्थाओं से मिलकर होते हैं इसलिए वे सभी विषमांगी साम्य के उदाहरण हैं। परंतु रासायनिक साम्य, प्रकृति में समांगी अथवा विषमांगी हो सकते हैं। यदि अभिकारक और उत्पाद दोनों एक ही प्रावस्था (द्रव अथवा गैस) में उपस्थित हों तो वह समांगी होता है और यदि एक से अधिक प्रावस्थाओं में उपस्थित हों तो यह विषमांगी होता है। नीचे दिए गए भागों में हम इस प्रकार के तंत्रों का अध्ययन करेंगे।

11.5.3 समांगी रासायनिक-साम्य तंत्र

(क) गैस-प्रावस्था समांगी तंत्र

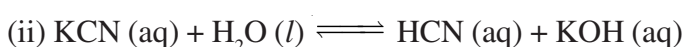
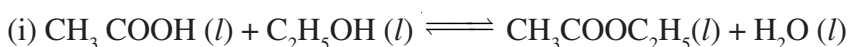
ऐसे तंत्रों में केवल गैसीय अभिकारक और उत्पाद होते हैं। चूँकि सभी गैसीय मिश्रण समांगी होते हैं, वे केवल एक प्रावस्था बनाते हैं। निम्नलिखित उदाहरण इसी प्रकार का साम्य दर्शाते हैं,



(ख) द्रव-प्रावस्था समांगी तंत्र

इन तंत्रों में उपस्थित सभी अभिकारक और उत्पाद द्रव प्रावस्था (जैसे विलयन) में होते हैं।

उदाहरणार्थ

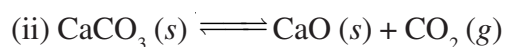
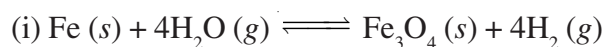




टिप्पणियाँ

11.5.4 विषमांगी रासायनिक-साम्य तंत्र

इन तंत्रों में अभिकारक और उत्पाद एक से अधिक प्रावस्थाओं में उपस्थित रहते हैं। उदाहरणार्थ,



पाठगत प्रश्न 11.1

1. उत्क्रमणीय अभिक्रिया किसे कहते हैं? इसके दो उदाहरण दीजिए।
2. कोई अभिक्रिया साम्यावस्था कब प्राप्त करती है?
3. आप कैसे जानेंगे कि तंत्र ने साम्यावस्था प्राप्त कर ली है अथवा नहीं?
4. भौतिक साम्य के दो उदाहरण दीजिए।
5. रासायनिक समांगी और विषमांगी साम्यों के लिए प्रत्येक के दो उदाहरण दीजिए।

11.6 द्रव्यमान क्रिया का नियम

उत्क्रमणीय अभिक्रिया की साम्यवस्था इसके साम्यता स्थिराक के द्वारा प्रदर्शित की जाती है जो कि समस्त अभिकारकों और उत्पादों की साम्यता की सांद्रता से संबंधित होती है। द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के रूप में सर्वप्रथम साम्यता स्थिराक को लिखने की विधि की व्याख्या 1863 गुलबर्ग और वाखे ने दी। इसके अनुसार

वेग पदार्थ जिस पर दर पर अभिक्रिया करता है वह इसके क्रियाशील द्रव्यमान (द्रव्यमान सांद्रता) के अनुपातित होता है और कुल मिलाकर अभिक्रिया की दर सभी अभिकृत पदार्थों के उत्पादों के क्रियाशील द्रव्यमानों (मोलर सांद्रता) के अनुपातित होती है।

अभिक्रिया के लिए



$$\text{अभिक्रिया की दर} \propto [A][B]$$

$$\text{और} \quad = k[A][B]$$

यहाँ पर $[A] = A$ का मोलर सांद्रता (क्रियाशील द्रव्यमान)

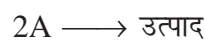
$$[B] = B \text{ की मोलर सांद्रता}$$

$k =$ अनुपातित का स्थिराक और अभिक्रिया का विशिष्ट दर स्थिराक कहलाता है।



टिप्पणियाँ

एक अभिक्रिया के बारे में विचार करें



इसे इस प्रकार भी लिखा जा सकता है

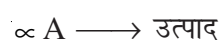


द्रव्यमान क्रिया नियम के अनुसार

$$\text{दर} \propto [A][A]$$

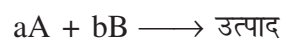
$$\propto [A]^2 = K[A]^2$$

अभिक्रिया के लिए



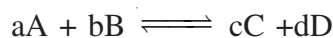
$$\text{दर} \propto [A]^0 = [A]^a$$

अधिक सामान्य अभिक्रिया के लिए



$$\text{वेग} = k[A]^a [B]^b$$

उत्क्रमणीय अभिक्रिया पर द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम प्रयोग करने पर



अग्र अभिक्रिया का दर r_f

$$r_f = k_f[A]^a[B]^b$$

और विपरीत अभिक्रिया के प्रतीय की दर, r_b

$$r_b = k_b[C]^c[D]^d$$

यहाँ पर k_f और k_b अग्र और पश्च अभिक्रिया का वेग स्थिरांक है

उत्क्रमणीयता साम्य पर अग्र अभिक्रिया का दर = पश्च अभिक्रिया का दर

$$r_f = r_b$$

मया

$$k_f[A]^a[B]^b = k_b[C]^c[D]^d$$

पुनः व्यवस्थित करने पर

$$k_{eqm} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

यहाँ पर k_{eqm} = अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक है यह सांद्रता साम्य स्थिरांक भी कहलाता है और K_c सकेतिक से दिया जाता है।

यहाँ पर नोट किया जा सकता है कि तदनुरूपी अभिकर्मकों की सांद्रता के घांताक के पदों में r_f तथा r_b व्युत्क्रमणीय गुणांक के बराबर होते हैं जो कि प्रत्येक स्थिति में सत्य नहीं होता जैसा कि आप इकाई 14 में बाद में सीखेंगे इसलिए साम्य स्थिरांक का यह व्युपन्न सही नहीं है। हम यह सम्बन्ध ऊष्मागतिकीय से भी प्राप्त कर सकते हैं यहाँ इस सम्बन्ध को साम्यता नियम रूप में भी अपना सकते हैं जैसा कि अगली अभिक्रिया में वर्णन किया गया है।

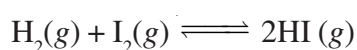


टिप्पणियाँ

11.7 साम्य-नियम का मात्रात्मक पक्ष

11.7.1 साम्य-नियम और सांद्रण साम्य-स्थिरांक

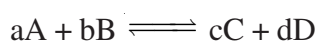
निम्नलिखित साम्य पर विचार कीजिए,



साम्य पर H_2 , I_2 तथा HI की सान्द्रताएँ स्थिर हो जाती हैं। प्रयोगात्मक रूप से यह भी देखा गया है कि H_2 और I_2 की आरम्भिक सान्द्रताएँ चाहे कुछ भी हों, सान्द्रण पदों का निम्नलिखित अनुपात सदैव स्थिर रहता है।

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

यहाँ $[\text{H}_2]$, $[\text{I}_2]$ और $[\text{HI}]$ क्रमशः H_2 , I_2 तथा HI की मोलर सान्द्रताएँ हैं और K_c को **सान्द्रण साम्य-स्थिरांक** (concentration equilibrium constant) कहते हैं, (कभी-कभी इसे केवल K से निरूपित किया जाता है)। साधारणतया उत्क्रमणीय अभिक्रिया के लिए



साम्य पर सांद्रण पदों का निम्नलिखित अनुपात किसी निश्चित ताप पर सदैव स्थिर रहता है।

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

उपर्युक्त संबंध को **साम्य-नियम** (law of equilibrium) कहते हैं। यह ध्यान देने की बात है कि साम्य-नियम में सभी सांद्रण मान, अभिकारकों और उत्पादों के साम्य-सांद्रण होते हैं। साम्य-नियम का अंश (numerator), उत्पादों की साम्य मोलर सांद्रताओं का गुणनफल होता है। प्रत्येक पद रासायनिक समीकरण में मूल तत्वानुपाती गुणांक के घात द्वारा उत्थित रहता है। इसी प्रकार, हर (denominator) अभिकारकों के इसी प्रकार के सांद्रता पदों का गुणनफल होता है।



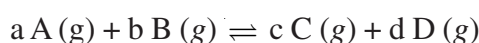
टिप्पणियाँ

11.7.2 दाब साम्य-स्थिरांक, K_p

साम्य नियम में, गैसों के मामले में, मोलर सांद्रताओं के स्थान पर गैसों के आंशिक दाब का भी उपयोग किया जा सकता है (क्योंकि दोनों एक दूसरे के अनुक्रमानुपाती होते हैं)। नए साम्य स्थिरांक, K_p , को दाब साम्य-स्थिरांक कहते हैं। H_2 और I_2 के बीच अभिक्रिया के लिए K_p इस प्रकार प्राप्त होता है।

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \times P_{I_2}}$$

इसमें P_{HI} , P_{I_2} और P_{H_2} क्रमशः HI , I_2 और H_2 के साम्य आंशिक दाब हैं। किसी सामान्य गैस प्रावस्था अभिक्रिया के लिए

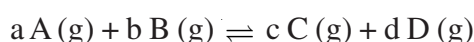


दाब साम्य-स्थिरांक इस प्रकार दिया जाता है।

$$K_p = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

11.7.3 K_p और K_c के बीच संबंध

साम्य पर सामान्य गैस प्रावस्था अभिक्रिया के लिए



दाब और सांद्रण साम्य स्थिरांक K_p और K_c इस प्रकार होते हैं।

$$K_p = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} \quad \text{तथा} \quad K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

गैसीय पदार्थ i के लिए, पदार्थ गैस समीकरण इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$p_i V = n_i RT$$

जिसमें p_i तथा n_i क्रमशः उसका आंशिक दाब और गैसीय मिश्रण में उसकी मात्रा है तथा V और T उसके आयतन और ताप हैं और (R) गैस स्थिरांक है। इस संबंध को इस प्रकार लिख सकते हैं।

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

जिसमें c_i , i का मोलर सान्द्रण है जिसे मोल प्रति लीटर में व्यक्त किया जाता है। इस संबंध का उपयोग K_p के व्यंजक में आंशिक दाब पदों को प्रतिस्थापित करने के लिए किया जाता है।

$$K_p = \frac{(c_C RT)^c (c_D RT)^d}{(c_A RT)^a (c_B RT)^b}$$

$$= \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

मोलर सान्द्रताओं के लिए सामान्यतः गुरु कोष्ठक संवत-पद्धति का उपयोग करने पर,

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

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

जिसमें Δn_g अभिक्रिया में गैसीय पदार्थों की मात्रा में परिवर्तन है जो गैसीय उत्पादों की मात्रा n_p और गैसीय अभिकारकों की मात्रा n_R के अंतर के बराबर होता है।

(i) निम्नलिखित अभिक्रिया में



n_p = उत्पाद की मात्रा = 2

n_g = गैसीय अभिकारकों H_2 और I_2 की मात्रा = 1+1 = 2

इसलिए $\Delta n_g = n_p - n_R = 2 - 2 = 0$

$$\Delta n_g = 0$$

(ii) अभिक्रिया में



$$n_p = 2, n_R = 1 + 3 = 4$$

और $\Delta n_g = 2 - 4 = -2$

(iii) निम्नलिखित अभिक्रिया जिसमें ठोस और गैस हैं



$$\Delta n_g = 1$$

13.7.4 कुछ अभिक्रियाओं के साम्य स्थिरांक के व्यंजक

साम्य नियम का प्रयोग कुछ अभिक्रियाओं के लिए K_c और K_p व्यंजक लिखने के लिए किया जा सकता है।



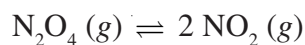
टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

11.8 समांगी साम्य

(i) N_2O_4 का अपघटन



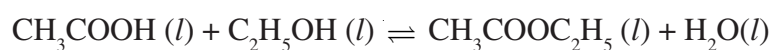
$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} ; K_p = K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$$

(ii) सल्फर डाइऑक्साइड का ऑक्सीकरण



$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]} ; K_p = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}}$$

(iii) ऐसीटिक अम्ल का एथानॉल के साथ एस्टरीकरण



$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

इस अभिक्रिया में कोई गैस शामिल नहीं है इसलिए K_p का व्यंजक नहीं लिखा जा सकता है।

11.8.1 विषमांगी साम्य

निम्नलिखित साम्य पर विचार करें



साम्य नियम के अनुसार

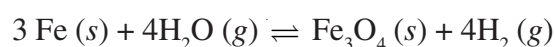
$$K_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

इसमें $CaCO_3$ और CaO ठोस हैं। स्थिर ताप पर शुद्ध ठोस अथवा द्रव का सांद्रण स्थिर रहता है, अतः उन्हें विषमांगी अभिक्रियाओं के साम्य स्थिरांक के व्यंजक में नहीं लिखा जाता है। इस अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक इस प्रकार लिखा जाता है।

$$K_c = [CO_2] \text{ और } K_p = P_{CO_2}$$

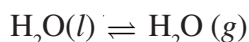
विषमांगी साम्य के कुछ और उदाहरण निम्नलिखित हैं।

(i) लोहे और भाप के बीच अभिक्रिया



$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}; K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

(ii) द्रव-वाष्प साम्य



$$K_c = [\text{H}_2\text{O}; g]; K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

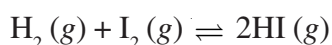


टिप्पणियाँ

11.9 साम्य स्थिरांक के अभिलक्षण

11.9.1 साम्य स्थिरांक और रासायनिक समीकरण

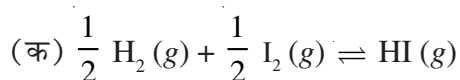
रासायनिक साम्य का व्यंजक उस विधि पर निर्भर करता है जिसमें उसे निरूपित करने वाला रासायनिक समीकरण लिखा जाता है। अभिक्रिया के लिए



साम्य स्थिरांक K को इस प्रकार दिया जाता है।

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

जब इस अभिक्रिया को निम्नलिखित प्रकार से लिखा जाता है,

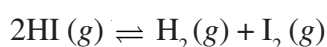


तब संगत साम्य स्थिरांक K_1 इस प्रकार दिया जाता है।

$$K_1 = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{I}_2]^{\frac{1}{2}}}$$

यह देखा जा सकता है कि दो साम्य स्थिरांक K और K_1 इस प्रकार संबंधित हैं— $K_1 = \sqrt{K}$

(ख) जब अभिक्रिया उल्टरूप से लिखी जाती है।



$$K_2 = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

यहाँ पर यह इस प्रकार देखी जा सकती है

$$K_2 = \frac{1}{K}$$



टिप्पणियाँ

इसी प्रकार का संबंध दाब साम्य स्थिरांक K_p में भी पाया जाता है। इस प्रकार साम्य-स्थिरांक का व्यंजक इस बात पर निर्भर करता है कि अभिक्रिया के रासायनिक समीकरण को किस रूप में व्यक्त किया जाता है।

11.9.2 साम्य-स्थिरांक के मात्रक

साम्य-स्थिरांक K_c और K_p के मात्रक इस बात पर निर्भर करते हैं कि अभिक्रिया के दौरान पदार्थ की मात्रा में कोई परिवर्तन होता है या नहीं।

(क) अभिक्रियाएँ जिनमें पदार्थों की मात्रा में कोई परिवर्तन नहीं होता है, अर्थात् $\Delta n = 0$.

ऐसी अभिक्रियाओं के साम्य-स्थिरांक K का कोई मात्रक नहीं होता है। उदाहरण के लिए H_2 और I_2 के बीच अभिक्रिया में



$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}$$

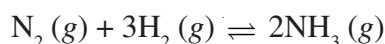
$$K_c = \frac{(\text{mol L}^{-1})^2}{(\text{mol L}^{-1})(\text{mol L}^{-1})} \quad K_p = \frac{\text{bar}^2}{(\text{bar})(\text{bar})}$$

इसलिए ऐसी स्थितियों में K_p तथा K_c का कोई मात्रक नहीं होता।

(ख) अभिक्रियाएँ जिनमें पदार्थों की मात्रा में परिवर्तन होता है, अर्थात् $\Delta n \neq 0$.

ऐसी अभिक्रियाओं के साम्य-स्थिरांक के मात्रक होते हैं जो पदार्थों की मात्राओं के परिवर्तन पर निर्भर करते हैं।

उदाहरणार्थ,



$$\Delta n = \Delta n_p - \Delta n_R$$

$$= 2 - 4 = -2$$

इस अभिक्रिया के लिए K_c के मात्रक $(\text{mol L}^{-1})^{-2}$ या $\text{L}^2 \text{mol}^{-2}$ तथा K_p के मात्रक bar^{-2} होंगे, जैसे कि नीचे दिखाया गया है।

इस प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए साम्य-स्थिरांक,

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \times P_{H_2}^3}$$

$$K_c = \frac{(\text{mol L}^{-1})^2}{(\text{mol L}^{-1})(\text{mol L}^{-1})^3} = (\text{mol L}^{-1})^{-2} = \text{L}^2 \text{mol}^{-2}$$

$$K_p = \frac{\text{दाब}^2}{\text{दाब} \cdot \text{दाब}^3} = \text{दाब}^{-2} = \text{bar}^{-2}$$

अभिक्रिया, $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$

के लिए, $\Delta n = 2 - 1 = 1$. इसलिए

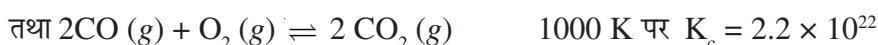
K_c तथा K_p के मात्रक क्रमशः

$K_c = \text{mol L}^{-1}$ तथा $K_p = \text{bar}$ होंगे।

11.9.3 K के परिमाण की सार्थकता

किसी अभिक्रिया के लिए साम्य-स्थिरांक का एक दिए गए तापमान पर नियत अभिलाक्षणिक मान होता है। आरम्भिक सान्द्रता और दाब में परिवर्तन तथा उत्प्रेरक की उपस्थिति से साम्य-स्थिरांक के मान में कोई अंतर नहीं होता है। किन्तु यदि ताप में परिवर्तन आए तो साम्य-स्थिरांक का मान भी परिवर्तित हो जाता है।

साम्य-स्थिरांक का परिमाण उस सीमा की माप होता है जहाँ तक, साम्य प्राप्त होने से पहले, अभिक्रिया होती है। यदि साम्य-मिश्रण में अभिकारकों की अपेक्षा उत्पाद अधिक मात्रा में विद्यमान हों तो K का परिमाण अधिक होता है। निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए,

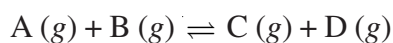


दूसरी अभिक्रिया के लिए K_c का मान बहुत अधिक होना यह दर्शाता है कि साम्य के समय पर उत्पादों की मात्रा अभिकारकों की मात्रा से बहुत अधिक है। इस प्रकार, साम्य-स्थिरांक का परिमाण साम्य की स्थिति के बारे में बताता है।

11.9.4 साम्य-स्थिरांकों का परिकलन

यदि साम्य-सान्द्रताएँ अथवा आंशिक दाब ज्ञात हों या दिए गए आँकड़ों से उन्हें प्राप्त किया जा सके तो साम्य-स्थिरांकों K_c तथा K_p को परिकलित किया जा सकता है। निम्नलिखित उदाहरणों में, ये परिकलन करने दर्शाए गए हैं।

उदाहरण 11.1 : निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए साम्य-स्थिरांक की गणना कीजिए,



दिया है : साम्य पर, 1 लीटर के पात्र में A का 1 मोल, B के 0.5 मोल, C के 0.3 मोल तथा D के 10 मोल उपस्थित हैं।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

हल : साम्य नियम से,

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

चूँकि पात्र का आयतन 1 लीटर है, इसलिए A, B, C तथा D की सांद्रताएँ उनके मोलों की संख्या के बराबर होंगी। इसलिए

$$[A] = 1 \text{ mol L}^{-1}, [B] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}, [C] = 3.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ तथा } [D] = 10 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_c = \frac{(3.0 \text{ mol L}^{-1})(10 \text{ mol L}^{-1})}{(1 \text{ mol L}^{-1})(0.5 \text{ mol L}^{-1})} = \frac{3.0 \times 10}{1 \times 0.5} = 60$$

उदाहरण 11.2 : 298 K पर किए गए एक प्रयोग में, एक 2 लीटर के फ्लास्क में NOCl के 4.0 मोल लिए गए। साम्य प्राप्त होने पर NO के 1.32 मोल प्राप्त हुए। 298K पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए, K_c का मान परिकलित कीजिए।



हल: साम्य-सांद्रताओं का परिकलन :

$$(i) [\text{NO}] = \frac{\text{NO के मोलों की संख्या}}{\text{आयतन}} = \frac{1.32 \text{ mol}}{2\text{L}} = 0.66 \text{ mol L}^{-1}$$

$$(ii) [\text{Cl}_2] = \frac{\text{Cl}_2 \text{ के मोलों की संख्या}}{\text{आयतन}} = \frac{\frac{1}{2} (\text{NO के मोलों की संख्या})}{\text{आयतन}}$$

$$= \frac{1.32 \text{ mol}}{2 \times 2\text{L}} = 0.33 \text{ mol L}^{-1}$$

$$(iii) [\text{NOCl}] = \frac{\text{NOCl के मोलों की संख्या}}{\text{आयतन}} = \frac{(\text{आरम्भिक मोल} - \text{अपघटित मोल})}{\text{आयतन}}$$

$$= \frac{(4.0 - 1.32) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \frac{2.68 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 1.34 \text{ mol L}^{-1}$$

अभिक्रिया, $2 \text{ NOCl} (g) \rightleftharpoons 2 \text{ NO} (g) + \text{Cl}_2 (g)$ के लिए,

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{(0.66 \text{ mol L}^{-1})^2 (0.33 \text{ mol L}^{-1})}{(1.34 \text{ mol L}^{-1})^2} = \frac{(0.66)^2 \times 0.33}{(1.34)^2}$$

$$= 0.080 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_c = 0.080 \text{ mol L}^{-1}$$

उदाहरण 11.3 : 713K पर एक लीटर धारिता वाले पात्र में HI के 2 मोलों को साम्य प्राप्त होने तक गर्म किया गया। साम्य पर 25% HI वियोजित हुआ पाया गया। अभिक्रिया के लिए K_c तथा K_p का मान परिकलित कीजिए।

हल : HI के आरम्भिक मोल = 2

$$\text{साम्य पर HI के वियोजित मोल} = \frac{25 \times 2}{100} = 0.5 \text{ mol}$$

$$\text{साम्य पर HI के मोल} = 2.0 - 0.5 = 1.5 \text{ mol}$$

HI का वियोजन इस प्रकार होगा,

	$2\text{HI}(g)$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2(g)$	$+$	$\text{I}_2(g)$
आरम्भिक मोल	2		0		0
साम्य पर मोल	$(2 - 0.5)$		0.25		0.25
	1.5 mol		0.25 mol		0.25 mol
अभिक्रिया-पात्र का आयतन	1 L		1 L		1 L
साम्य सान्द्रता	1.5 mol L^{-1}		0.25 mol L^{-1}		0.25 mol L^{-1}

अभिक्रिया के लिए

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(0.25 \text{ mol L}^{-1})(0.25 \text{ mol L}^{-1})}{(1.5 \text{ mol L}^{-1})^2} = \frac{(0.25)^2}{(1.5)^2} = 0.028$$

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

इस अभिक्रिया के लिए $\Delta n_g = n_p - n_R = 2 - 2 = 0$

$$\therefore K_p = K_c = 0.028$$

उदाहरण 11.4 : निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए,



दिया है : COCl_2 , CO तथा Cl_2 के साम्य आंशिक दाब क्रमशः 0.20, 0.26 एटमॉस्फियर हैं।

(1 एटमॉस्फियर = 101300 Nm^{-2})

हल : (i) एटमॉस्फियर (atm) में K_p का मान



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

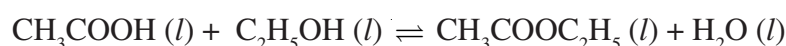
$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} = \frac{0.16 \times 0.26}{0.20} \text{ एटमॉस्फियर (atm)} = 0.21 \text{ (atm)}$$

(ii) Nm^{-2} में K_p का मान

$$K_p = 0.21 \text{ atm और } 1 \text{ atm} = 101300 \text{ Nm}^{-2}$$

$$\therefore K_p = (0.21 \text{ atm}) (101300 \text{ Nm}^{-2} \text{ atm}^{-1}) = 21273 \text{ Nm}^{-2}$$

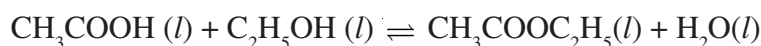
उदाहरण 11.5 : 300 K पर एथानॉल और ऐसीटिक अम्ल के मोलों की समान संख्या परस्पर मिलाने पर, साम्य प्राप्त होने तक प्रत्येक के दो-तिहाई भाग ने परस्पर अभिक्रिया कर ली थी। नीचे दी गई अभिक्रिया का साम्य-स्थिरांक परिकलित कीजिए।



हल : माना आरम्भ में एथानॉल तथा ऐसीटिक अम्ल के प्रत्येक के n मोल मिलाए गए।

$$\text{प्रत्येक के अभिक्रियित मोलों की संख्या} = \frac{2}{3} n$$

माना अभिक्रिया मिश्रण का आयतन = V लीटर है।



आरम्भिक मोल	n	n	0	0
साम्य सांद्रता (mol में)	$(n - \frac{2}{3}n)$	$(n - \frac{2}{3}n)$	$\frac{2}{3}n$	$\frac{2}{3}n$
	$\frac{1}{3}n$	$\frac{1}{3}n$	$\frac{2}{3}n$	$\frac{2}{3}n$
साम्य सान्द्रता	$\frac{n}{3V}$	$\frac{n}{3V}$	$\frac{2n}{3V}$	$\frac{2n}{3V}$

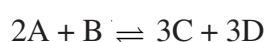
$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\left(\frac{2n}{3V}\right)\left(\frac{2n}{3V}\right)}{\left(\frac{n}{3V}\right)\left(\frac{n}{3V}\right)} = 2 \times 2 = 4$$

$$K_c = 4$$



पाठगत प्रश्न 11.2

1. निम्नलिखित उत्क्रमणीय अभिक्रिया



के लिए साम्य स्थिरांक का व्यंजक लिखिए।



टिप्पणियाँ

- K_p तथा K_c का परस्पर संबंध क्या होता है?
- (i) निम्नलिखित समीकरणों के लिए साम्य-नियम प्रयुक्त कीजिए तथा K_p एवं K_c के लिए व्यंजक लिखिए।
 (क) $\text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$
 (ख) $\text{I}_2(s) \rightleftharpoons \text{I}_2(g)$
 (ii) उपरोक्त समीकरण के लिए K_p तथा K_c के लिए व्यंजक लिखिए।
- निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए,
 (i) $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$
 (ii) $\frac{1}{3}\text{N}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{NH}_3$
 साम्य स्थिरांक क्रमशः K_1 तथा K_2 हैं। उनके परस्पर संबंध बताइए।
- साम्य-स्थिरांक के परिमाण की सार्थकता क्या है?

11.10 साम्यावस्था को प्रभावित करने वाले कारक

मान लीजिए कि एक अभिक्रिया साम्यावस्था को प्राप्त करती है तभी कुछ परिस्थितियाँ जैसे सान्द्रताएँ, ताप, दाब आदि परिवर्तित हो जाती हैं। क्या इससे साम्यावस्था प्रभावित होगी? यदि हाँ तो कैसे?

इस भाग में, हम इस प्रकार के प्रश्नों को समझेंगे।

साम्यावस्था अग्र तथा पश्च अभिक्रिया के बीच गतिशील संतुलन में रहती है। इस संतुलन को सान्द्रता, ताप अथवा दाब में परिवर्तन करके विक्षुब्ध किया जा सकता है। ऐसा करने पर तंत्र में कुछ शुद्ध (नेट) परिवर्तन हो जाता है। परिवर्तन की दिशा की प्रागुक्ति ला-शातैलिए नियम की सहायता से की जा सकती है।

11.10.1 ला-शातैलिए का नियम

इस नियम के अनुसार, यदि सान्द्रता, दाब अथवा ताप में परिवर्तन करके साम्य पर किसी तंत्र को विक्षुब्ध किया जाता है तो उसमें उस दिशा में 'नेट' परिवर्तन होता है जो विक्षोभ कारक के प्रभाव को कम कर दे।

इस नियम को विभिन्न स्थितियों में प्रयुक्त किया जा सकता है।

11.10.2 सान्द्रता में परिवर्तन

नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन से अमोनिया के बनने की प्रक्रिया में साम्यावस्था पर विचार कीजिए।





टिप्पणियाँ

साम्य-बिन्दु पर नाइट्रोजन, हाइड्रोजन तथा अमोनिया की सान्द्रताएँ स्थिर हो जाती हैं। अब यदि अभिकारकों या अमोनिया की कुछ मात्रा में वृद्धि अथवा कमी कर दी जाए तो उनकी सान्द्रताएँ परिवर्तित हो जाएँगी तथा साम्य विक्षुब्ध हो जाएगा।

(i) **किसी अभिकारक की सांद्रता में वृद्धि:** जब नाइट्रोजन या हाइड्रोजन से किसी की भी सान्द्रता में वृद्धि की जाती है, एक 'नेट' अग्र अभिक्रिया होती है जिससे मिलाए गए अभिकारक (विक्षोभकारक) की कुछ मात्रा उपयोग हो जाती है।

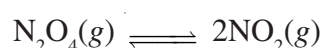
(ii) **किसी उत्पाद की सांद्रता में वृद्धि:** यदि उत्पाद अमोनिया की सांद्रता में वृद्धि की जाती है तो एक 'नेट' पश्च अभिक्रिया होगी जिससे मिलाई गई अमोनिया का उपयोग हो जाता है।

11.10.3 दाब में परिवर्तन

दाब में परिवर्तन, गैसीय प्रावस्थाओं के साम्य को प्रभावित करता है— चाहे वे समांगी तंत्र में हों अथवा विषमांगी तंत्र में।

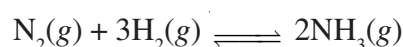
गैसीय तंत्रों में ला-शातैलिए नियम का अध्ययन निम्नलिखित रूपों में किया जाता है:

(i) जब तंत्र में उत्पादों के मोलों की संख्या अभिकारकों के मोलों से अधिक हो जैसा कि निम्नलिखित तंत्र में है।



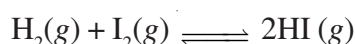
यदि ताप को स्थिर रखते हुए कुल दाब में वृद्धि की जाए तो आयतन में कमी होती है अर्थात् मोलों की संख्या प्रति आयतन बढ़ जाएगी। साम्य में एक 'नेट' परिवर्तन उस दिशा में होगा जिसमें मोलों की संख्या कम हो अर्थात् पश्च दिशा में।

(ii) जब उत्पादों के मोलों की संख्या अभिकारकों के मोलों की संख्या से कम हो, जैसा कि निम्नलिखित स्थिति में है,



ला-शातैलिए नियम के अनुसार कुल दाब में वृद्धि, साम्य में उस दिशा में एक 'नेट' परिवर्तन लाएगी जिस तरफ कुल मोलों की संख्या में कमी की जा सके अर्थात् उत्पादों की दिशा में जहाँ $\Delta n_g = -2$. सम्पूर्ण दाब में कमी, साम्य में उस दिशा में 'नेट' परिवर्तन लाएगी जहाँ मोलों की कुल संख्या में वृद्धि होती है अर्थात् पश्च दिशा में।

(iii) जब अभिकारकों तथा उत्पादों के मोलों की कुल संख्या में परिवर्तन न हो, जैसा कि निम्नलिखित साम्य की स्थिति में है, तो दाब को परिवर्तित करने पर साम्यावस्था में कोई 'नेट' परिवर्तन नहीं होता है।



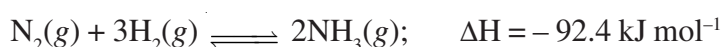


टिप्पणियाँ

11.10.4 ताप में परिवर्तन

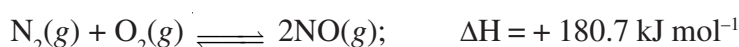
ला-शातैलिए नियम के अनुसार जब ताप में परिवर्तन किया जाता है (ताप बढ़ाया जाता है अथवा घटाया जाता है) तो साम्य तंत्र ऊष्मा की मात्रा में परिवर्तन को निरस्त करने के लिए अभिक्रियित होता है। यद्यपि साम्य में 'नेट' परिवर्तन अभिक्रिया की ऊष्माशोषी अथवा ऊष्माक्षेपी प्रकृति द्वारा निर्धारित होता है।

(i) **ऊष्माक्षेपी साम्य** : निम्नलिखित ऊष्माक्षेपी प्रकृति के साम्य तंत्र के लिए,



ला-शातैलिए नियम के अनुसार, ताप में वृद्धि से साम्य-तंत्र में 'नेट' परिवर्तन उस दिशा में होगा जहाँ यह अतिरिक्त ऊष्मा अवशोषित हो जाए। यह 'नेट' परिवर्तन पश्च दिशा में होगा और कुछ अमोनिया विघटित होकर नाइट्रोजन और हाइड्रोजन बनाएगी। इसी प्रकार, यदि ताप में कमी की जाए तो साम्य अग्र दिशा की ओर जाएगा।

(ii) **ऊष्माशोषी साम्य**



यदि ताप में वृद्धि की जाए तो अतिरिक्त ऊष्मा अभिकारकों द्वारा अवशोषित कर ली जाएगी तथा साम्य में 'नेट' परिवर्तन अग्र दिशा में होगा। यदि ताप में कमी की जाए तो यह साम्य में पश्च दिशा में 'नेट' परिवर्तन लाएगा अर्थात् उस दिशा में जहाँ यह ऊष्माक्षेपी है।

उत्प्रेरक की उपरिस्थिति : इसका साम्य पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है। यद्यपि यह साम्य प्राप्त करने की गति में वृद्धि में सहायता करता है।

11.10.5 ला-शातैलिए नियम के अनुप्रयोग

इसे भौतिक तथा रासायनिक— दोनों प्रकार के साम्यों के लिए प्रयुक्त किया जा सकता है।

(क) **भौतिक साम्य**

(1) **बर्फ का पिघलना**



बर्फ का जल में परिवर्तन ऊष्माक्षेपी प्रक्रम है। ला-शातैलिए नियम के अनुसार यदि ताप में वृद्धि की जाए तो 'नेट' परिवर्तन अग्र-दिशा में होगा जिससे कुछ बर्फ पिघल कर जल बन जाएगी। जब साम्य-तंत्र पर दाब बढ़ाया जाए तो आयतन में कमी आएगी। ला-शातैलिए नियम के अनुसार, साम्य में 'नेट' परिवर्तन अग्र दिशा में होगा तथा बर्फ पिघलती है। इसलिए, बर्फ दाब में वृद्धि पर पिघलती है।

(2) **जल का वाष्पन**





टिप्पणियाँ

इस प्रक्रम में आयतन में बहुत अधिक वृद्धि होती है क्योंकि $\Delta n_g = 1 - 0 = +1$, और इसमें ऊष्मा का अवशोषण होता है।

ताप में वृद्धि से अधिक वाष्प बनते हैं चूँकि $\Delta n_g = +1$ (ऊष्माशोषी प्रक्रम)। अतः दाब में वृद्धि के परिणामस्वरूप साम्य में 'नेट' परिवर्तन पश्च दिशा में होता है, क्योंकि जल के निश्चित द्रव्यमान के लिए जल-वाष्पों का आयतन, द्रव जल से बहुत अधिक होता है।

(3) विलेयता साम्य

यह साम्य इस प्रकार है,

विलेय (s) \rightleftharpoons विलेय (विलयन)

विलयनीकरण प्रक्रम उष्माशोषी अथवा उष्माक्षेपी हो सकता है। KCl, KNO₃ तथा NH₄Cl जैसे विलेयों के मामले में ΔH धनात्मक (ऊष्माशोषी) होता है, अतः गरम करने पर अधिक विलेय पदार्थ घुलेगा। इस प्रकार, ताप में वृद्धि से विलेयता बढ़ जाती है। KOH तथा NaOH जैसे विलेय पदार्थों के मामले में ΔH ऋणात्मक (ऊष्माक्षेपी) होता है और उनकी विलेयता गर्म करने पर कम हो जाती है।

(ख) रासायनिक साम्य

(1) अमोनिया-संश्लेषण के लिए अनुकूल परिस्थितियाँ : इस अभिक्रिया का अत्यंत औद्योगिक महत्व है। अमोनिया - संश्लेषण के दौरान, ऐसी परिस्थितियाँ बनाए रखी जाती हैं जो 'नेट' अग्र अभिक्रिया में सहायक होती हैं। ये परिस्थितियाँ हैं- निम्न ताप और उच्च दाब। उत्प्रेरक मिलाने से अभिक्रिया तीव्र गति से होती है। इसके साथ ही नाइट्रोजन और हाइड्रोजन गैसों की आपूर्ति अभिक्रिया कक्ष में लगातार की जाती है और अमोनिया को लगातार पृथक करते जाते हैं। इन सभी से तंत्र पर एक प्रकार का दबाव होता है और साम्य प्राप्त नहीं होने पाता, जिससे अमोनिया का संश्लेषण लगातार होता रहता है।

उद्योगों में, यह अभिक्रिया अति सूक्ष्म विभाजित लोहे (उत्प्रेरक) और मॉलिब्डेनम (वर्धक) की उपस्थिति में 450°C ताप पर और 200 atm दाब पर करवाई जाती है।

(2) SO₃ का निर्माण

अभिक्रिया



यह अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है और $\Delta n_g = 2 - 3 = -1$ । उत्प्रेरक की उपस्थिति में उच्च दाब तथा निम्न ताप से SO₃ के निर्माण में सहायता मिलती है।

(3) NO का निर्माण

अभिक्रिया

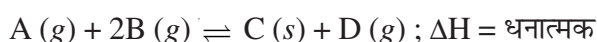


यह अभिक्रिया ऊष्माशोषी है और $\Delta n_g = 2 - 2 = 0$ है। इस अभिक्रिया पर दाब में परिवर्तन का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है। उपयुक्त उत्प्रेरक की उपस्थिति सहायक होती है।



पाठगत प्रश्न 11.3

1. ला-शातैलिए नियम क्या है?
2. साम्य पर किसी तंत्र को प्रभावित करने वाले कारक कौन-कौन हैं?
3. जब ताप और दाब कम कर दिए जाएँ तो उनका ठोस-वाष्प साम्य पर क्या प्रभाव पड़ेगा?
4. (क) निम्नलिखित अभिक्रिया में



नीचे दिए कारकों में से किस कारक से 'नेट' अग्र अभिक्रिया होगी?

(i) C को मिलाने से

(ii) A को मिलाने से

(iii) दाब में कमी

(iv) ताप में वृद्धि

(ख) C और D के बनने के लिए सबसे अनुकूल परिस्थितियाँ बताइए।



आपने क्या सीखा

- निश्चित परिस्थितियों में कोई रासायनिक अभिक्रिया तब उत्क्रमणीय कहलाती है जब अभिकारकों द्वारा उत्पादों के निर्माण के साथ-साथ उत्पाद भी परस्पर अभिक्रिया करके अभिकारक बनाए।
- उत्क्रमणीय अभिक्रियाएँ पूर्ण नहीं होती हैं और साम्यावस्था की स्थिति प्राप्त कर लेती हैं। साम्यावस्था तब प्राप्त होती है जब दो विपरीत प्रक्रम एक दर से होते हैं।
- साम्य स्थापित हो जाने के बाद तंत्र के स्थूल गुणधर्मों में परिवर्तन नहीं होता है।
- अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएँ वास्तव में उत्क्रमणीय अभिक्रियाएँ ही होती हैं जिनमें साम्य तब प्राप्त होता है जबकि अभिकारकों की नगण्य मात्रा बिना अभिक्रिया किए शेष रह जाती है।
- रासायनिक साम्य गतिक होता है। उसे संवृत तंत्र में किसी भी ओर से क्रिया आरंभ कर प्राप्त किया जा सकता है।



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 5

रासायनिक गतिकी



टिप्पणियाँ

रासायनिक साम्य

- यदि साम्य दो भौतिक परिवर्तनों के फलस्वरूप प्राप्त हो तो उसे भौतिक साम्य कहते हैं किन्तु यदि साम्य दो विपरीत रासायनिक परिवर्तनों के फलस्वरूप प्राप्त हो तो उसे रासायनिक साम्य कहते हैं।
- प्रावस्था कोई समांग तंत्र अथवा तंत्र का हिस्सा होता है जिसका समान संघटन और एकसमान गुणधर्म होते हैं। यह भौतिक अवस्था से भिन्न होता है।
- जिस तंत्र में केवल एक प्रावस्था होती है उसे समांगी तंत्र कहते हैं और जिस तंत्र में एक से अधिक प्रावस्थाएँ होती हैं उसे विषमांगी तंत्र कहते हैं।
- रासायनिक साम्य समांगी भी हो सकता है और विषमांगी भी जबकि भौतिक साम्य सदैव विषमांगी होता है।
- $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ सामान्य अभिक्रिया के लिए साम्य नियम के अनुसार साम्य स्थिरांक, K निम्नलिखित व्यंजक द्वारा प्राप्त होता है।

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

- जब K के परिकलन के लिए मोलर सान्द्रताओं का उपयोग किया जाता है तो सान्द्रता साम्य स्थिरांक K_c प्राप्त होता है। शुद्ध ठोसों और द्रवों के सान्द्रण स्थिर होते हैं और उन्हें K_c के व्यंजक में शामिल नहीं किया जाता है।
- गैसीय तंत्रों में, गैसों की सान्द्रता को उनके आंशिक दाबों के रूप में व्यक्त किया जाता है। इस प्रकार, प्राप्त साम्य स्थिरांक, दाब साम्य स्थिरांक K_p कहलाता है।
- K_p और K_c के बीच संबंध होता है: $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$ जिसमें Δn_g अभिक्रिया के दौरान गैसीय पदार्थों के मोलों की संख्या में परिवर्तन है।
- साम्य स्थिरांक का व्यंजक इस बात पर निर्भर करता है कि अभिक्रिया का रासायनिक समीकरण किस प्रकार लिखा जाता है।
- साम्य स्थिरांक का परिमाण इस बात का माप होता है कि अभिक्रिया पूर्णता स्थिति के कितनी निकट है।
- K के मात्रक अभिक्रिया के दौरान पदार्थों के मोलों की संख्या में परिवर्तन पर निर्भर करते हैं।
- सान्द्रता, दाब और ताप, साम्य-तंत्रों को प्रभावित कर सकते हैं। गुणात्मकतः इस प्रभाव की प्रागुक्ति ला-शातैलिए नियम द्वारा की जा सकती है। इस नियम के अनुसार सान्द्रता, दाब और ताप में परिवर्तन कर जब किसी तंत्र का साम्य विक्षुब्ध किया जाता है तो उस दिशा में 'नेट' परिवर्तन होता है जो विक्षोभ कारक के प्रभाव को समाप्त कर दे।
- कुछ रासायनिक अभिक्रियाओं में सान्द्रता और दाब में परिवर्तन होते हैं किन्तु साम्य-स्थिरांक के मान में कोई परिवर्तन नहीं होता है।
- उत्प्रेरक से साम्य स्थिरांक में कोई परिवर्तन नहीं होता है यह केवल साम्यावस्था शीघ्र प्राप्त करने में सहायता करता है।
- ताप परिवर्तन से साम्य स्थिरांक के मान में परिवर्तन होता है।



पाठांत प्रश्न

- उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाओं से आप क्या समझते हैं? प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।
- भौतिक साम्य क्या होता है?
- साम्यावस्था के अभिलक्षण बताइए।
- क्या प्रावस्था और भौतिक अवस्था समान होती हैं? प्रत्येक का एक उदाहरण देकर अपने उत्तर को स्पष्ट कीजिए।
- समांगी और विषमांगी तंत्रों में किस प्रकार भिन्नता होती है? निम्नलिखित में कौन-से समांगी तंत्र हैं?

(क) द्रव \rightleftharpoons वाष्प

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

(ग) $NH_4Cl (s) \rightleftharpoons NH_3 (g) + HCl (g)$

(घ) $CH_3COOH (l) + C_2H_5OH (l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 (l) + H_2O (l)$

- K_p और K_c क्या होते हैं? उनके बीच संबंध बताइए।
- निम्नलिखित के लिए K_c का व्यंजक लिखिए। प्रत्येक के लिए मात्रक भी बताइए।

(क) $N_2O_5 (g) \rightleftharpoons 2NO_2 (g) + \frac{1}{2} O_2 (g)$

(ख) $CH_4 (g) + H_2O (l) \rightleftharpoons CO (g) + 3H_2 (g)$

(ग) $FeCl_3 (aq) + 3NH_4SCN (aq) \rightleftharpoons Fe (SCN)_3 (aq) + 3NH_4Cl (aq)$

- निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए K_p के लिए व्यंजक लिखिए। प्रत्येक के लिए (एटमॉस्फियर में) K के मात्रक बताइए।

(क) $CO_2 (g) + H_2 (g) \rightleftharpoons CO (g) + H_2O (l)$

(ख) $3Fe (s) + 4H_2O (l) \rightleftharpoons Fe_3O_4 (s) + 4H_2 (g)$

(ग) $2SO_3 (g) \rightleftharpoons 2SO_2 (g) + O_2 (g)$

- निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए K_c और K_p के बीच संबंध बताइए।



- K_p और K_c के बीच संबंध की सहायता से निम्नलिखित का व्यंजक लिखिए।

(i) प्रश्न 7 में दी गई अभिक्रिया के लिए K_p

(ii) प्रश्न 8 में दी गई अभिक्रिया के लिए K_c



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

11. उन कारकों की सूची बनाइए जो
 - (i) साम्य पर किसी तंत्र को प्रभावित कर सकते हैं, और
 - (ii) किसी तंत्र के साम्य स्थिरांक को प्रभावित कर सकते हैं।
12. ला-शातैलिए नियम को बताइए।
13. साम्य पर निम्नलिखित तंत्रों पर निम्नलिखित कारकों का क्या प्रभाव होगा?

$$2X(g) \rightleftharpoons 2Y(s) + Z(g); \Delta H = \text{धनात्मक}$$
 - (i) X को मिलाना
 - (ii) Z को पृथक करना
 - (iii) उत्प्रेरक मिलाना
 - (iv) दाब बढ़ाना
 - (v) ताप बढ़ाना
14. 717 K पर H_2 के 7.5 मोलों और I_2 के वाष्प के 2.6 मोलों को मिलाने से HI के 5 मोल प्राप्त हुए। निम्नलिखित अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक ज्ञात कीजिए।

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$
15. 333 K पर $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक, K_p का मान 1.33 atm पाया गया जबकि कुल दाब 1atm था। 333K और 1 एटमॉस्फियर दाब पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए K_p परिकलित कीजिए

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$
16. 717 K पर एक लीटर आयतन वाले फ्लास्क में H_2 के 0.30 मोल और I_2 के 0.30 मोल लिए गए। कुछ समय बाद निम्नलिखित साम्य प्राप्त हुआ।

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

साम्य प्राप्त होने के बाद यह पाया गया कि I_2 का सान्द्रण घटकर 0.06 mol L^{-1} रह जाता है। उपर्युक्त ताप अभिक्रिया का K_c परिकलित कीजिए।
17. निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक 4.0 है।

$$CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l) \text{ is } 4.0.$$

यदि ऐसीटिक अम्ल का 1 mol और एथानॉल के 8 mol लिए जाएँ तो साम्य मिश्रण का संघटन क्या होगा?
18. 673 K पर अभिक्रिया

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

का मान $0.5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ पाया गया। इस अभिक्रिया के लिए K_p का मान एटमॉस्फियर मात्रकों में परिकलित कीजिए।

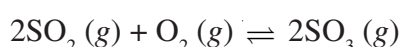
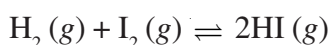


पाठगत प्रश्नों के उत्तर

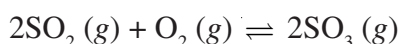
11.1

1. एक रासायनिक अभिक्रिया उत्क्रमणीय कहलाती है यदि निश्चित परिस्थितियों में उसके उत्पाद परस्पर अभिक्रिया कर वापिस अभिकारकों को उत्पन्न करें।

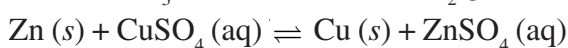
उदाहरण :



2. जब दो विपरीत अभिक्रियाएँ समान दर से होती हैं और निश्चित ताप पर एक-दूसरे को संतुलित करती हैं तो अभिक्रिया साम्य-अवस्था प्राप्त कर लेती है।
3. जब कोई तंत्र साम्यावस्था प्राप्त कर लेता है तो उसके ताप और दाब तथा सभी अभिकारकों और उत्पादों की सांद्रताओं में कोई परिवर्तन नहीं होता है।
4. (i) निश्चित ताप पर बंद पात्र में जल-वाष्प तंत्र
(ii) स्थिर ताप पर संतृप्त विलयन जिसमें कुछ अविलेय विलेय पदार्थ हो।
5. (i) समांगी तंत्र



(ii) विषमांगी तंत्र



11.2

$$1. \quad K = \frac{[C]^3 [D]^3}{[A]^2 [B]}$$

$$2. \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

$$3. \quad \text{(i) (क) } K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}; K_p = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{H}_2}}$$

$$\text{(ख) } K_c = [\text{I}_2]; K_p = P_{\text{I}_2}$$



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

(ii) पहली अभिक्रिया के लिए $\Delta n_g = (1 + 1) - (1 - 1) = 0$, इसलिए $K_c = K_p$ जबकि दूसरी अभिक्रिया के लिए

$$\Delta n_g = 1 - 0 = +1$$

$$\therefore K_p = K_c (RT) \text{ या } K_c = \frac{K_p}{RT} \text{ or } K_c < K_p.$$

$$4. K_1 = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] 4[H_2]^3} \text{ और } K_2 = \frac{[NH_3]^{2/3}}{[N_2]^{1/3} [H_2]}$$

$$\therefore K_1 = [K_2]^3.$$

5. यह उस सीमा का माप होता है जहाँ तक कोई अभिक्रिया साम्य प्राप्त होने से पहले तक होती है।

11.3

- ला-शातैलिए नियम के अनुसार जब सान्द्रता, दाब अथवा ताप में परिवर्तन करके साम्य पर किसी तंत्र को विक्षुब्ध किया जाता है तो उस दिशा में 'नेट' परिवर्तन होता है जो विक्षोभ कारक के प्रभाव को समाप्त कर दे।
- दाब, ताप तथा अभिकारकों और उत्पादों की सांद्रताओं में परिवर्तन
- जब ताप कम किया जाता है तो कुछ वाष्प संघनित हो जाएगा और जब दाब कम किया जाता है तो कुछ ठोस का ऊर्ध्वपातन हो जाएगा।
- (क) (ii) और (iv)

(ख) उच्च ताप, उत्प्रेरक की उपस्थिति और D का लगातार निष्कासन

$$K = \frac{[C]^3 [D]^3}{[A]^2 [B]}$$



टिप्पणियाँ

12

आयनिक साम्य

इस प्रारूप के पहले पाठ में आपने रासायनिक साम्य, इसके प्रकार और साम्यावस्था को प्रभावित करने वाले घटकों के बारे में सीखा है। इस पाठ में आप ऐसे साम्यों का अध्ययन करेंगे जिनमें आयनिक स्पीशीज शामिल होते हैं। साम्य जिसमें अम्लों और क्षारों को शामिल किया जाता है, अनेक प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए महत्वपूर्ण होते हैं। जीवन तंत्र, कृषि और औद्योगिक उपक्रमों में बफर विलयनों द्वारा pH को नियंत्रित करना महत्वपूर्ण होता है। इसी प्रकार, कम घुलनशील लवणों के विलयनों में विलेयता साम्य स्थापित करना भी बहुत महत्वपूर्ण है। उदाहरणार्थ, हमारी हड्डियों तथा दांतों में जो एक कम घुलनशील लवण है, कैल्सियम फॉस्फेट $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ होता है। प्रारम्भिक तौर पर हम अपना ध्यान, अम्ल-क्षार तथा विलेयता साम्यों और उनसे अंतर्संबंधित कुछ तथ्यों जैसे pH, बफर विलयन और सम आयन प्रभावों, पर रखेंगे। इस प्रक्रम में आप पहले पाठ में सीखे गए कुछ तथ्यों का अनुप्रयोग करेंगे।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- अम्लों और क्षारों के विभिन्न तथ्यों को परिभाषित तथा उनकी व्याख्या कर सकेंगे।
- संयुक्त अम्ल-क्षार युग्मों को परिभाषित कर सकेंगे तथा अम्ल-क्षार साम्य में उनकी पहचान कर सकेंगे।
- दुर्बल अम्लों तथा दुर्बल क्षारों के लिए आयनन स्थिरांक के व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकेंगे।
- आयनन स्थिरांक और अम्लों तथा क्षारों की प्रबलता के मध्य संबंध स्थापित कर सकेंगे।
- प्रबल एवं दुर्बल वैद्युत अपघट्य के बीच अंतर बता सकेंगे;
- दुर्बल वैद्युत अपघट्य के आयनन के परिणाम एवं साम्य स्थिरांक के बीच संबंध बना सकेंगे;
- जल के स्वतः आयनन की व्याख्या कर सकेंगे और जल के आयनिक उत्पाद के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकेंगे।



टिप्पणियाँ

- pH को परिभाषित कर सकेंगे और इसका जलीय विलयनों की प्रकृति (उदासीन, अम्लीय अथवा क्षारीय) से संबंध स्थापित कर पाएंगे।
- दुर्बल अम्लों तथा क्षारों के आयनीकरण में सम-आयन प्रभाव की व्याख्या तथा उसे परिभाषित कर सकेंगे।
- बफर विलयनों को परिभाषित कर सकेंगे।
- अम्लीय तथा क्षारीय बफर विलयनों में pH को परिकलित करने के लिए 'हैन्डरसन' समीकरण का अनुप्रयोग कर सकेंगे।
- रासायनिक समीकरणों की सहायता से लवणों की जल-अपघट्यता की व्याख्या कर सकेंगे।
- विलेयता साम्य को एक समीकरण की सहायता से प्रदर्शित कर सकेंगे।
- AB, AB₂A₂B तथा A₂B₃ की तरह के लवणों के विलेयता और विलेयता साम्य के बीच संबंधों को पहचान सकेंगे।
- विलेयता साम्य पर सम-आयन प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे, और
- सम-आयन प्रभाव के कुछ अनुप्रयोगों को दोहरा सकेंगे।

12.1 अम्लों और क्षारों की सामान्य संकल्पना

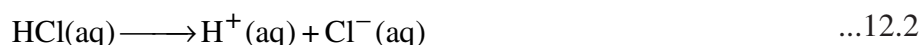
आप अम्ल, क्षार, अम्लीय तथा अम्लीयता आदि पदों से भलीभांति परिचित हैं। परन्तु हम एक अम्ल अथवा एक क्षार को किस प्रकार परिभाषित कर सकते हैं? अम्लों तथा क्षारों की कोई सामान्य परिभाषा नहीं है। अम्लों तथा क्षारों के लिए तीन विभिन्न संकल्पनाएँ (क्रमशः अर्हेनियस, ब्रॉस्टेड और लॉरी तथा लुईस द्वारा प्रस्तावित) भली-भांति जानी जाती हैं। इनमें से प्रत्येक में अम्ल-क्षार रसायन के भिन्न-भिन्न पहलुओं पर जोर दिया जाता है।

12.1.1 अर्हेनियस संकल्पना

आमतौर पर प्रयुक्त, अम्लों तथा क्षारों की संकल्पना को 1884 में सुएन्टे अर्हेनियस ने प्रस्तुत किया था। इस संकल्पना के अनुसार, ऐसे पदार्थ जो जलीय विलयन में वियोजित होकर हाइड्रोजन आयन (H⁺) देते हैं, अम्ल कहलाते हैं। यह अभिक्रिया इस प्रकार दर्शाई जा सकती है,



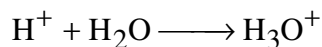
यहाँ HA, अम्ल को दर्शाता है तथा A हाइड्रोजन आयन के बिना अम्लीय अणु को दर्शाता है। अर्हेनियस अम्ल का एक उदाहरण हाइड्रोक्लोरिक अम्ल HCl है जिसका आयनीकरण इस प्रकार दर्शाया जा सकता है,



यहाँ प्रोटॉन या हाइड्रोजन आयन स्वयं एक जल के अणु से संयोग करके H₃O⁺ आयन बनाता है जिसे हाइड्रोनियम आयन कहते हैं।

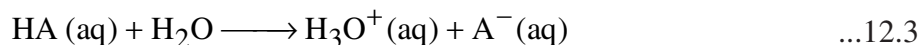


टिप्पणियाँ

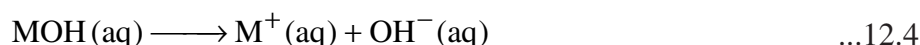


हाइड्रोनियम आयन को ऑक्सीनियम आयन या हाइड्रोक्लोनियम आयन के रूप में भी जाना जाता है।

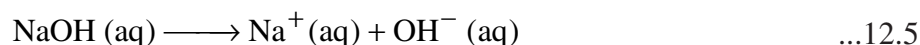
इस तथ्य के आधार पर समीकरण 14.1 इस प्रकार भी लिखी जा सकती है,



दूसरी ओर, क्षार एक ऐसे पदार्थ को कहते हैं जो जलीय विलयन में वियोजित होने पर एक हाइड्रॉक्सिल आयन (OH^-) देने में सक्षम हो।



यहाँ M^+ , क्षारीय अणु, जो हाइड्रॉक्सिल आयन के बिना हो, को दर्शाता है। सोडियम हाइड्रॉक्साइड, अर्हेनियस क्षार का एक उदाहरण है जो इस प्रकार वियोजित होता है,



अर्हेनियस संकल्पना काफी उपयोगी है तथा यह अम्ल क्षार व्यवहार की बहुत अच्छी प्रकार से व्याख्या करती है। परन्तु इसकी कुछ कमियाँ भी हैं जैसे,

- यह केवल जलीय विलयनों तक ही सीमित है और इसमें पदार्थ का वियोजन होना चाहिए।
- ऐसे पदार्थों के अम्लीय व्यवहार को जिनमें हाइड्रोजन न हो, यह उनकी व्याख्या नहीं कर पाता उदाहरणार्थ, AlCl_3 । इसी प्रकार, यह कुछ पदार्थों जैसे NH_3 और Na_2CO_3 के क्षारीय गुण की व्याख्या भी नहीं कर पाता अर्थात् ऐसे पदार्थ जिनमें हाइड्रॉक्साइड समूह न हो।

12.1.2 ब्रॉस्टेड और लॉरी की संकल्पना

1923 में, ब्रॉस्टेड तथा लॉरी ने स्वतंत्र रूप से अम्ल-क्षार अभिक्रियाओं को प्रोटॉन स्थानान्तरण अभिक्रियाओं के रूप में विवेचित किया। उनके अनुसार, एक अम्ल प्रोटॉन (H^+) दाता के रूप में और एक क्षार प्रोटॉन (H^+) ग्रहणकर्ता के रूप में परिभाषित किया जाता है। यह परिभाषा काफी हद तक व्यापक है और अर्हेनियस संकल्पना की प्रथम कमी को दूर करती है। कोई अणु या आयन, जिसमें हाइड्रोजन है, प्रोटॉन (H^+) देने की क्षमता रखता है तो वह अम्ल है जबकि कोई अणु या आयन जो प्रोटॉन (H^+) को स्वीकारता है वह क्षार है।

उदाहरणार्थ, अमोनिया (NH_3) और हाइड्रोजन फ्लोराइड (HF) के बीच अभिक्रिया में, अमोनिया एक क्षार की तरह कार्य करती है (एक प्रोटॉन को ग्रहण करती है) जबकि HF एक अम्ल की तरह व्यवहार करता है (प्रोटॉन देता है)।

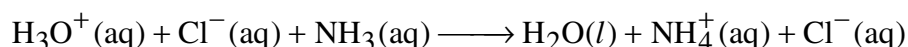




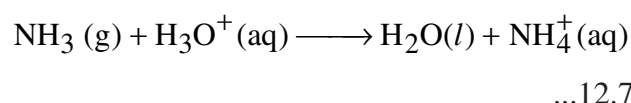
टिप्पणियाँ

ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त के अनुसार अम्ल एक ऐसा पदार्थ है जो प्रोटॉन दे सकता है, जबकि क्षार एक ऐसा पदार्थ है जो प्रोटॉन ग्रहण करता है।

इस उदाहरण में आपने देखा होगा कि यहाँ पर विलायक की कोई पात्रता नहीं है। आइए, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की, विलायक, जैसे जल में अमोनिया के साथ अभिक्रिया पर विचार करें। हम इसका आयनिक समीकरण इस प्रकार लिख सकते हैं,

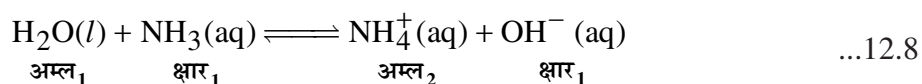


यहाँ HCl के आयनीकरण से हाइड्रोनियम तथा क्लोराइड आयन प्राप्त होते हैं, दोनों ओर से क्लोराइड आयन (Cl^-) को काटने पर, हम निम्न आयनिक समीकरण प्राप्त करते हैं,



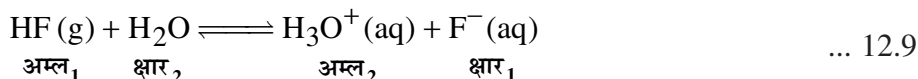
यहाँ, जलीय विलयन में, हाइड्रोनियम आयन H_3O^+ से एक प्रोटॉन स्थानांतरित होकर अमोनिया NH_3 अणु को मिलता है तथा NH_4^+ आयन एवं H_2O बनाते हैं। यहाँ H_3O^+ एक अम्ल की तरह कार्य करता है क्योंकि वह प्रोटॉन देता है तथा NH_3 प्रोटॉन ग्रहण करता है। हम देख सकते हैं कि यहाँ जल (विलायक), हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से अमोनिया में, प्रोटॉन के स्थानांतरण में मध्यस्थता करता है। यह ध्यान रखना चाहिए कि ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त के अनुसार अम्ल और क्षार या तो आयनी या आणविक पदार्थ हो सकते हैं।

किसी भी अम्ल-क्षार साम्यावस्था में दोनों अग्र और पश्च अभिक्रियाओं में प्रोटॉन का स्थानांतरण होता है। आइए पानी की अमोनिया के साथ अभिक्रिया पर विचार करें



अग्र अभिक्रिया में NH_3 पानी से प्रोटॉन ग्रहण करता है। इसलिए, NH_3 एक क्षार है और पानी एक अम्ल है। पश्च अभिक्रिया में NH_4^+ आयन OH^- को एक प्रोटॉन देता है। इसलिए NH_4^+ आयन एक अम्ल की तरह कार्य करता है और OH^- एक क्षार की तरह। यहाँ आप देखेंगे कि NH_3 और NH_4^+ एक प्रोटॉन से भिन्न है। अर्थात् NH_3 एक प्रोटॉन ग्रहण कर NH_4^+ आयन बन जाता है, जबकि NH_4^+ आयन एक प्रोटॉन खोकर NH_3 अणु बन जाता है। NH_4^+ और NH_3 स्पीशीज को संयुग्मी अम्ल-क्षार जोड़ा कहा जाता है। एक संयुग्मी अम्ल-क्षार जोड़े में अम्ल क्षार अभिक्रिया के दो स्पीशीज होते हैं, एक अम्ल और एक क्षार और इन्हें प्रोटॉन की प्राप्ति या प्रोटॉन की हानि द्वारा अलग समझा जाता है। इसे $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ से भी दर्शाया जा सकता है। ऐसे जोड़े में अम्ल-क्षार का संयुग्मी अम्ल और क्षार-अम्ल का संयुग्मी क्षार होता है। इस प्रकार NH_4^+ , NH_3 का संयुग्मी अम्ल और NH_3 , NH_4^+ का संयुग्मी क्षार है। संयुग्मी जोड़े के प्रत्येक सदस्य को एक ही अंक संकेतन दिया जाता है उदाहरणार्थ, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ जोड़े को 2 अंक जबकि

H_2O/OH^- जोड़े को 1 अंक दिया गया है। आइये हम एक अन्य उदाहरण, पानी में हाइड्रोजन फ्लोराइड के आयनन पर विचार करें। यह इस प्रकार दर्शाया जा सकता है,



साम्य चिन्ह दर्शाता है कि अभिक्रिया कभी पूर्ण नहीं होती है। HF अणु के आयनन से प्राप्त H^+ आयन किन्हीं भी दो क्षारों F^- और H_2O द्वारा ग्रहण किया जा सकता है। साम्य का केवल अल्प मात्रा में दायीं ओर जाने का तथ्य हमें यह बताता है कि F^- प्रोटॉन को ग्रहण कर अभिक्रिया को बायीं ओर अग्रसर करता है अर्थात् F^- आयन H_2O की अपेक्षा प्रबलतर क्षार है।

इसी प्रकार जब जल में HCl घुलता है तो HCl अणुओं द्वारा दिया गया H^+ आयन दो क्षारों Cl^- और H_2O में से किसी के द्वारा भी ग्रहण किया जा सकता है।



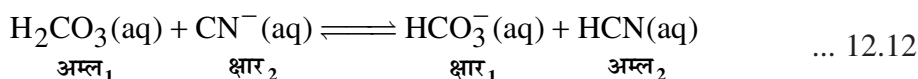
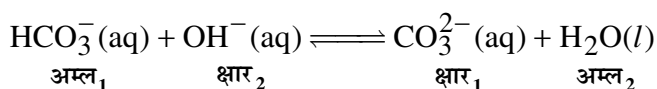
यह तथ्य तनु जलीय विलयन में HCl पूरी तरह आयनित हो जाता है (एक ही तीर द्वारा निर्देशित) हमें यह बताता है कि H_2O की अपेक्षा Cl^- एक दुर्बलतर क्षार है। इन दोनों उदाहरणों से हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि एक प्रबलतर अम्ल (HCl) का संयुग्मी क्षार दुर्बलतर क्षार Cl^- है तथा एक दुर्बलतर अम्ल HF का प्रबलतर संयुग्मी क्षार F^- है। सामान्यतया एक संयुग्मी अम्ल-क्षार जोड़े में एक दुर्बलतर अम्ल का संयुग्मी क्षार प्रबलतर होता है। इसी प्रकार एक दुर्बलतर क्षार का संयुग्मी अम्ल प्रबलतर होता है।

अब आप समझ गये होंगे कि 'प्रबल' और 'दुर्बल' पद अन्य बहुत से विशेषणों की भांति आपेक्षित रूप में उपयोग किए गये हैं। निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार कीजिए



यहाँ OH^- की तुलना में F^- एक दुर्बलतर क्षार है।

आइए कुछ संयुग्मी अम्ल-क्षार के जोड़ों वाली अभिक्रियाओं को लिखें



यदि हम नजदीक से उपरोक्त अभिक्रियाओं की जाँच करें तो हम पाते हैं कि इसमें कुछ स्पीशीज अम्ल और क्षार दोनों की तरह कार्य कर सकते हैं। ऐसे स्पीशीज को एम्फीप्रोटिक कहते हैं। ऊपर दी गई अभिक्रियाओं में HF की उपस्थिति में $HCO_3^-(aq)$ क्षार की तरह कार्य करता है



टिप्पणियाँ



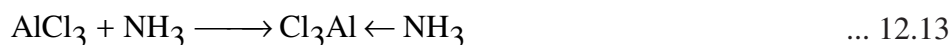
टिप्पणियाँ

लेकिन CN^- की उपस्थिति में एक अम्ल की, इसी प्रकार H_2O अम्ल और क्षार दोनों की तरह व्यवहार करता है।

इसलिए हमने देखा कि ब्रॉस्टेड-लॉरी के अम्ल क्षार सिद्धान्त का क्षेत्र अर्हेनियस सिद्धान्त की अपेक्षाकृत अधिक व्यापक है।

12.1.3 लुइस सिद्धान्त

जैसा कि ऊपर वर्णन किया गया है कि ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त विलेयक की प्रकृति पर निर्भर नहीं करता है (अर्हेनियस की कमियाँ हटाई गईं)। लेकिन अर्हेनियस सिद्धान्त के समान यह उन पदार्थों, जिनमें हाइड्रोजन परमाणु नहीं होता, की अम्लता की व्याख्या नहीं करता (उदाहरणार्थ AlCl_3) तथा ऐसे पदार्थ जो OH^- समूह से रहित हैं (जैसे Na_2CO_3) की क्षारीयता की भी व्याख्या नहीं करता। जी.एन. लुइस ने 1923 में इस प्रकार के अम्लों तथा क्षारों से संबंधित पदार्थों के लिए एक अन्य सिद्धान्त दिया। उसके अनुसार एक अम्ल इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है, एक परमाणु, अणु या आयन जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म को किसी अन्य परमाणु, अणु या आयन से ग्रहण कर सके, अम्ल कहते हैं। दूसरी ओर कोई भी परमाणु, अणु या आयन जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म दे सकता है, को लुइस क्षार की तरह परिभाषित किया जा सकता है। आइए एक उदाहरण लें।

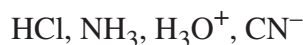


उपरोक्त उदाहरण में AlCl_3 एक अपूर्ण इलेक्ट्रॉन स्पीशीज है। यह NH_3 अणु से एक इलेक्ट्रॉन युग्म पर होता है, को ग्रहण करता है। इसलिए AlCl_3 एक लुइस अम्ल और NH_3 एक लुइस क्षार है।



पाठगत प्रश्न 12.1

1. अर्हेनियस अम्ल को परिभाषित कीजिए और दो उदाहरण दीजिए।
2. अर्हेनियस परिभाषा की क्या सीमायें हैं?
3. ब्रॉस्टेड-लॉरी क्षार अर्हेनियस क्षार से कैसे भिन्न है?
4. निम्नलिखित को ब्रॉस्टेड-लॉरी अम्ल और क्षार में वर्गीकृत कीजिए



12.2 अम्लों और क्षारों की सापेक्ष शक्ति

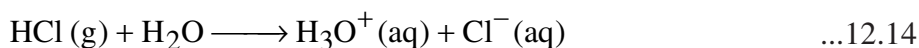
भिन्न-भिन्न अम्लों और क्षारों की क्षमताएँ भिन्न होती हैं, जो उनकी प्रकृति पर निर्भर करती हैं। क्योंकि अम्लों और क्षारों को परिभाषित करने के अलग-अलग तरीके हैं, इनकी सापेक्ष शक्ति की तुलना करने के भी तरीके अलग-अलग हैं।



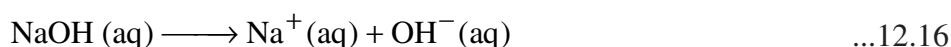
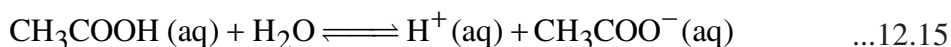
टिप्पणियाँ

12.2.1 अर्हेनियस सिद्धान्त के अनुसार सापेक्ष शक्ति

अर्हेनियस के सिद्धान्त के अनुसार प्रबल विद्युत-अपघट्य (जैसे HCl) जो कि जलीय विलयनों में पूर्ण रूप से वियोजित हो जाते हैं और H^+ या H_3O^+ आयन उत्पन्न करते हैं, प्रबल अम्ल कहलाते हैं।



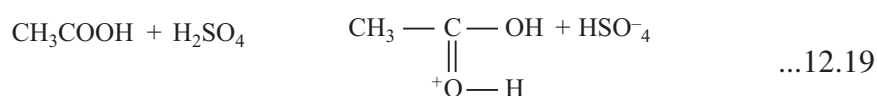
प्रबल अम्लों के अन्य उदाहरण, H_2SO_4 , HBr , HI , HNO_3 और $HClO_4$ हैं। दूसरी ओर दुर्बल विद्युत अपघट्य जैसे CH_3COOH जिनका आयनन पूर्ण नहीं होता है (क्योंकि प्रक्रम उत्क्रमणीय है) और H^+ (या H_3O^+) आयन उत्पन्न करते हैं। दुर्बल अम्ल कहलाते हैं। इसी प्रकार प्रबल वे विद्युत अपघट्य हैं जिनका पूर्ण आयनन होता है और दुर्बल क्षार वे विद्युत अपघट्य हैं, जिनका पूर्ण आयनन नहीं होता। $NaOH$ और NH_3 क्रमशः प्रबल और दुर्बल क्षार के उदाहरण हैं। इनके आयनन का निरूपण इस प्रकार किया जा सकता है:



मुख्य प्रबल क्षार वर्ग 1 और 2 के हाइड्रोऑक्साइड हैं (Be के अलावा)। अधिकतर दूसरे क्षार दुर्बल होते हैं।

12.2.2 ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त के अनुसार सापेक्ष शक्ति

आप सीख चुके हैं कि ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त के अनुसार अम्ल वह स्पीशीज है जो कि प्रोटॉन देता है जबकि क्षार वह स्पीशीज है जो कि प्रोटॉन ग्रहण करता है। पदार्थ की प्रोटॉन देने की क्षमता प्रोटॉन ग्रहण करने वाली स्पीशीज पर भी निर्भर करती है। एक दिया गया अम्ल भिन्न-भिन्न विलेयकों में भिन्न-भिन्न शक्ति रख सकता है (भिन्न क्षार शक्ति या प्रोटॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति) उदाहरणार्थ,

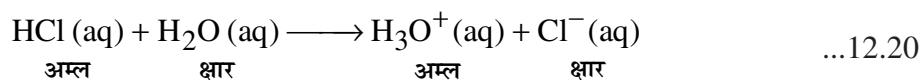


क्षारीय विलेयक एनीलीन में एसीटिक अम्ल प्रोटॉन खोता है लेकिन वास्तव में सल्फ्यूरिक अम्ल में यह प्रोटॉन ग्रहण करता है और क्षार की तरह कार्य करता है। इसलिए भिन्न-भिन्न अम्लों और

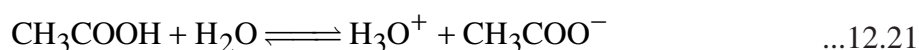


टिप्पणियाँ

क्षारों की सापेक्ष शक्तियों की तुलना एक समान विलयेक जो कि साधारणतया पानी है, में की जाती है। इसलिए ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त में हम अम्ल की सापेक्ष शक्ति को इसकी प्रोटॉन खोने (या देने) की सापेक्ष प्रवृत्ति को कहते हैं। ब्रॉस्टेड-लॉरी सिद्धान्त के अनुसार प्रबल अम्ल वे होते हैं जो पानी में लगभग सम्पूर्ण प्रोटॉन खो देते हैं। अभिक्रिया,



पूर्ण रूप से अग्र दिशा में जाती है जो सूचित करती है कि HCl एक प्रबल अम्ल है। ऐसीटिक अम्ल पानी को केवल 3% प्रोटॉन देता है और निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है



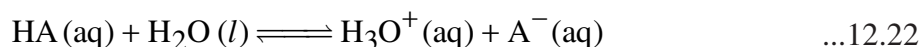
इसलिए ऐसीटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल कहा जाता है।

12.3 अम्लों और क्षारों की शक्तियों का मात्रात्मक पहलू

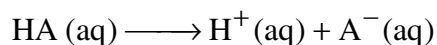
अब तक हमने अम्लों और क्षारों की सापेक्ष शक्तियों का केवल गुणात्मक वर्णन किया है जैसे कि कौन प्रबल है और कौन दुर्बल। कई बार हमें मात्रात्मक पहलू जानने की भी आवश्यकता होती है जैसे कितना अधिक? जैसे यदि एक अम्ल दूसरे की अपेक्षा प्रबलतर है तो हम जानना पसंद करेंगे कि कितना गुणा प्रबलतर है। आइए सीखें कि मात्रा किस प्रकार ज्ञात करेंगे?

12.3.1 दुर्बल अम्लों का आयनन

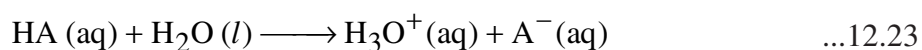
किसी दुर्बल अम्ल, HA का वियोजन या आयनन, इस प्रकार दर्शाया जा सकता है



जैसा कि आप जानते हैं कि प्रबल अम्लों में आयनन करीब-करीब पूर्ण या 100% हो जाता है या हम कह सकते हैं कि साम्य दाई ओर रहता है। इन सभी मामलों में साम्य का चिन्ह केवल एक तीर (→) द्वारा बदल सकते हैं।



अथवा



उपर्युक्त (समीकरण 12.22 द्वारा) दी गई अभिक्रिया को हम आयनन साम्य की तरह उल्लेखित कर सकते हैं और साम्य स्थिरांक द्वारा अभिलाक्षणिक कर सकते हैं

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} \quad \dots 12.24$$

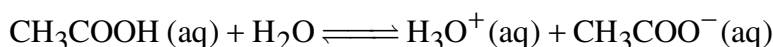
चूँकि एक शुद्ध द्रव या ठोस की सान्द्रता 1 ली जाती है, इसलिए हम उपरोक्त व्यंजन को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_a \quad \dots 12.25$$

यहाँ K_a एक नया स्थिरांक है जिसे अम्ल का वियोजन स्थिरांक अथवा आयनन स्थिरांक कहते हैं।

साम्य स्थिरांक की मात्रा अम्ल की प्रबलता की माप है। साम्य स्थिरांक का मान जितना अधिक होगा, अम्ल उतना ही प्रबलतम होगा। सभी प्रबल अम्लों के लिए साम्य स्थिरांकों के मान बहुत अधिक होते हैं और इसलिए ये उनकी सापेक्ष प्रबलताओं की जानकारी के विषय में अधिक सहायक नहीं होते। फिर भी, 'किसी दुर्बल अम्ल', के लिए यह स्थिरांक काफी उपयोगी है।

उदाहरण 12.1: एसिटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है जो इस प्रकार आयनित होता है, के वियोजन-स्थिरांक के लिए एक व्यंजक लिखिए,



हल: रासायनिक साम्य नियम को अपनाते हुए, हम साम्य स्थिरांक K को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

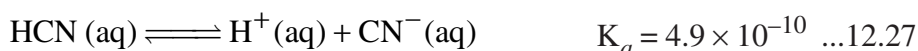
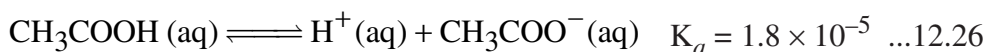
दोबारा व्यवस्थित करने पर, हम लिख सकते हैं,

$$K[H_2O] = K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

अन्य दुर्बल अम्लों के लिए भी वियोजन स्थिरांक इसी प्रकार लिखा जा सकता है।

K_a का मान यह दिखाता है कि कोई अम्ल जल में किस सीमा तक वियोजित होता है। अम्लों की सापेक्ष प्रबलता को वियोजन स्थिरांक के आधार पर परखते हैं। अन्य साम्य स्थिरांकों की तरह वियोजन स्थिरांक K_a भी तापमान पर निर्भर करता है। इसलिए आयनन स्थिरांक अथवा वियोजन स्थिरांक की तुलना समान ताप पर की जाती है।

उदाहरणार्थ,



टिप्पणियाँ

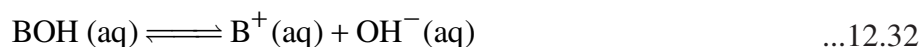


टिप्पणियाँ

K_a मानों के आधार पर हम कह सकते हैं कि एसिटिक अम्ल, हाइड्रोसाएनिक अम्ल (HCN) की अपेक्षा अधिक आयनित होता है। दूसरे शब्दों में, एसिटिक अम्ल, हाइड्रोसाएनिक अम्ल से अधिक प्रबल है, जबकि पूर्ण आयनन ना होने के कारण दोनों दुर्बल अम्ल हैं।

12.3.2 दुर्बल क्षारों का आयनन

दुर्बल क्षारों (BOH) का आयनन इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

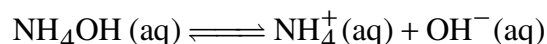


(प्रबल क्षार के लिए इस साम्य चिह्न को \rightarrow चिह्न से बदल सकते हैं)

विलयन में क्षार, B^+ प्रोटॉनित क्षार, BH^+ हाइड्रॉक्साइड आयन OH^- तथा जल साम्य में हैं। अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक का व्यंजक है:

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} \quad \dots 12.33$$

उदाहरणार्थ NH_4OH के वियोजन को ऐसे दर्शाया जाता है,



और इस प्रकार अभिलिखित किया जाता है

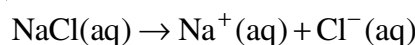
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad \dots 12.34$$

स्थिरांक K_b क्षार का वियोजन स्थिरांक कहलता है। K_a के मानों की तरह, K_b के मान भी दुर्बल क्षारों की आपेक्षित प्रबलताओं का अनुमान देते हैं। K_b का मान जितना अधिक होता है, क्षार उतना ही अधिक प्रबल होता है।

12.3.3 प्रबल और दुर्बल विद्युत अपघटय

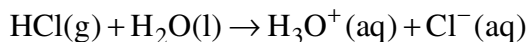
विद्युत अपघटय वे यौगिक होते हैं जो पानी में विलेय होकर आयन देते हैं। ये आयन विलयन में मुक्त रूप से घूमते हैं और जब विद्युत क्षेत्र का प्रयोग करते हैं तो ये विलयन में विद्युत आवेशित हो जाते हैं। ऐसे विलयन विद्युत के सुचालक होते हैं। अतः विद्युत अपघटय वे यौगिक होते हैं जो विद्युत का चालन करते हैं।

बहुत से विद्युत अपघटयों को जब पानी में विलेय किया जाता है तो पूर्णतया आयनों में परिवर्तित हो जाते हैं। ऐसे विद्युत अपघटय प्रबल अपघटय कहते हैं। सभी आयनिक यौगिक जैसे कि NaCl , KCl , KNO_3 , NH_4Cl आदि प्रबल विद्युत अपघटय होते हैं इन स्थितियों में आयनों (आयनन या विघटन) का बनना एक तीर से दर्शाया जाता है।

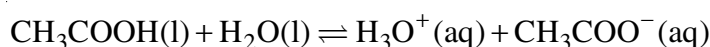




टिप्पणियाँ



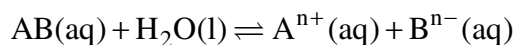
दूसरी तरफ बहुत से विद्युत अपघटयों का केवल आंशिक रूप से आयोनीकरण होता है। ऐसे विद्युत अपघटय दुर्बल विद्युत अपघटय कहलाते हैं। कुछ सहसंयोजक यौगिक जैसे कि CH_3COOH , NH_4OH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ दुर्बल विद्युत अपघटय होते हैं। ऐसे यौगिकों का विलयन में आंशिक आयनीकरण के कारण आणविक रूप में और आंशिक आयनों के रूप में होते हैं। जब अणुओं के आयनिकता से आयनों के बनने की दर आयनों के संयोजन के बनने वाले अणु के बराबर होती है तो दो रूपों में सक्रिय साम्य स्थापित हो जाता है। आयनों के साम्य में शामिल होने को आयोनीकरण साम्य कहते हैं। आयनीकरण अणुओं और आयनों के बीच साम्य को अक्रमणीय तीरों (\rightleftharpoons) से दर्शाया जाता है।



धातु अपघटय आयनीकरण के परिमाण का परिभाग आयनन की मात्रा की सहायता से समझाया जाता है। विद्युत अपघटय की कुल मात्रा (या सांद्रता) जो कि आयनों के रूप में उपस्थित होती है को अंश या प्रतिशत के रूप में परिभाषित किया जाता है।

दुर्बल विद्युत अपघटयों का आयनन

दुर्बल अपघटय AB के आयनन को इस प्रकार दर्शाया जाता है

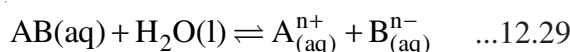


इसके के लिए साम्य के नियम को इस प्रकार लिखा जा सकता है

$$K = \frac{[\text{A}^{n+}(\text{aq})][\text{B}^{n-}(\text{aq})]}{[\text{AB(aq)}]} \quad \dots 12.28$$

K विद्युत अपघटय का आयनन स्थिरांक या पृथक्करण स्थिरांक कहलाता है। यह विद्युत अपघटय की अभिलाषिक गुणधर्म है। यह तापमान पर निर्भर करता है।

क्योंकि AB दुर्बल विद्युत अपघटय है इसलिए इसका आयनन पूर्णतया नहीं होता है। यदि α आयनन का परिमाण है और विद्युत अपघटय की प्रारम्भिक सांद्रता $c \text{ mol dm}^{-3}$ है तो साम्य पर AB आयनीकृत की मात्रा $c\alpha \text{ mol dm}^{-3}$ होगी। इसलिए प्रत्येक $\text{A}^{n+}(\text{aq})$ और $\text{B}^{n-}(\text{aq})$ की सांद्रता $c\alpha \text{ mol dm}^{-3}$ होगी। आयनीकृत AB की सांद्रता $c - c\alpha$ या $c(1 - \alpha)$ होगी। इन साम्य सांद्रताओं को साधारणतया साम्य के साथ दर्शाया जाता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



प्रारम्भिक सांद्रता (मोल dm^{-3})	c	0	0
साम्य सांद्रता/(मोल dm^{-3})	$c(1 - \alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$



टिप्पणियाँ

निष्पीड़न में इन सांद्रताओं को साम्य स्थिरांक के लिए (1) में रखने पर

$$K = \frac{(c\alpha)(c\alpha)}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad \dots 12.30$$

दुर्बल अपघटय के लिए सामान्यतः α का मान बहुत कम होता है और इसका कुल मान की अपेक्षाकृत तिरस्कार किया जा सकता है।

अर्थात् $(1-\alpha) \simeq 1$

इस कल्पना के आधार पर निष्पीड़न K को आसानी लिखा जा सकता है।

$$K = c\alpha^2$$

और $\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad \dots 12.31$

α के लिए यह निष्पीड़न ओस्टवाल्ड तनुकरण के नियम से जाना जाता है। इसके अनुसार दुर्बल विद्युत अपघटय का α आयनकृत की मात्रा इन पर निर्भर करती है

- (i) तापमान (क्योंकि K T पर निर्भर करता है)
- (ii) विद्युत अपघटय की सांद्रता, c .

एक स्थिर तापमान पर α वर्गमूल सांद्रता के व्युत्क्रमानुपाती होता है। मात्रात्मक रूप में विलयन के तनुकरण से α बढ़ता है।

उदाहरण: 25°C पर NH_4OH के 0.001 M विलयन की आयनिकृत की मात्रा गणना कीजिए। 25°C पर NH_4OH का आयनिकृत स्थिरांक 1.8×10^{-5} मोल dm^{-3} है।

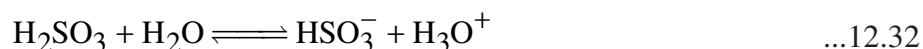
हल:

ओस्टवाल्ड तनुकरण नियम के अनुसार

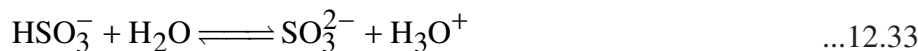
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.001}} = 0.134$$

12.3.4 बहुप्रोटॉनी अम्ल

बहुत से अम्लों में एक से अधिक आयनन योग्य प्रोटॉन होते हैं। वे बहुप्रोटॉनी अम्ल कहलाते हैं। अम्लों को द्विप्रोटिक कहा जाता है यदि उसमें दो आयनन योग्य प्रोटॉन प्रति अणु हों (जैसे H_2SO_3 , H_2CO_3 आदि) और त्रिप्रोटिक कहा जाता है यदि उसमें तीन आयनन योग्य प्रोटॉन हों (जैसे H_3PO_4 आदि)। ऐसे अम्ल एक से अधिक पदों या चरणों में वियोजित होते हैं, जिनमें प्रत्येक पद का अपना वियोजन स्थिरांक होता है। सल्फ्यूरस अम्ल, H_2SO_3 , के चरण हैं,



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1.3 \times 10^{-2}$$



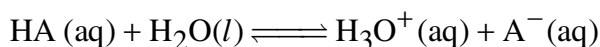
$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 6.3 \times 10^{-8}$$

दोनों आयनन स्थिरांकों (K_1 और K_2) के मान काफी भिन्न हैं; K_1, K_2 का 20 मिलियन गुना है। यह सुझाता है कि सल्फ्यूरस अम्ल का प्रथम आयनन दूसरे आयनन से बहुत अधिक ज्यादा है। दूसरे शब्दों में, सल्फ्यूरस अम्ल, बाइसल्फाइड आयन (HSO_3^-) की अपेक्षा बहुत अधिक प्रबल अम्ल का व्यवहार करता है।

12.3.5 आयनन की मात्रा अथवा वियोजन की मात्रा

जैसा कि आप जानते हैं कि दुर्बल अम्ल/क्षार पूर्ण रूप से आयनित नहीं होते तथा आयनित एवं अनायनित स्पीशीज के मध्य साम्य विद्यमान होता है। आयनन की मात्रा को इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है कि यह एक दुर्बल अम्ल अथवा क्षार की कुल मात्रा आयनित अवस्था में विद्यमान का भाग है। यह ग्रीक अक्षर ' α ' के द्वारा दर्शाया जाता है। एक दुर्बल अम्ल या क्षार की आयनन की मात्रा को परिकलित करने के लिए साम्य स्थिरांक का उपयोग किया जा सकता है। α और K_a अथवा K_b से संबंधित व्यंजक की व्युत्पत्ति निम्न प्रकार से की जा सकती है।

मान लीजिए एक दुर्बल अम्ल HA अपने जलीय विलयन में आंशिक वियोजित होता है और निम्न साम्य स्थापित करता है



आरम्भिक सान्द्रताएँ	c	~ 55	0	0
साम्य सान्द्रताएँ	$c(1-\alpha)$	~ 55	$c\alpha$	$c\alpha$

साम्य स्थिरांक व्यंजक इस प्रकार लिखा जा सकता है,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} = \frac{[c\alpha][c\alpha]}{c(1-\alpha)55}$$

दोबारा व्यवस्थित करने पर हमें प्राप्त होता है,

$$\Rightarrow 55K = K_a = \frac{[c\alpha][c\alpha]}{c[1-\alpha]} = \frac{c^2\alpha^2}{c[1-\alpha]} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad \dots 12.34$$

चूँकि अम्ल HA बहुत दुर्बल है इसलिए $\alpha \ll 1$, इसलिए 1 की तुलना में α की उपेक्षा करने पर हम प्राप्त करते हैं,



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

$$K_a = c\alpha^2 \quad \text{अथवा} \quad \alpha^2 = \frac{K_a}{c} \quad \text{या} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad \dots 12.35$$

इस प्रकार यदि हम अम्ल के वियोजन स्थिरांक का मान तथा दुर्बल अम्लों की सान्द्रता जानते हों तो हम इसकी वियोजन अथवा आयनन की मात्रा जान सकते हैं। आइए एक उदाहरण लेकर इस संबंध के उपयोग को देखें।

उदाहरण 12.2: 0.1M एसिटिक अम्ल विलयन के लिए वियोजन की मात्रा तथा वियोजन प्रतिशतता की गणना कीजिए। दिया है, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

हल: सूत्र $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ का प्रयोग कर, तथा K_a एवं c के मान प्रतिस्थापित कर हम प्राप्त करते हैं,

$$\alpha = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.1}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-4}} = 1.34 \times 10^{-2} = 0.0134$$

एक दुर्बल अम्ल की वियोजन प्रतिशतता को इस प्रकार परिभाषित किया जाता है,

$$\begin{aligned} \text{वियोजन प्रतिशतता} &= \frac{\text{अम्ल की वियोजित अवस्था में मोलों की संख्या}}{\text{अम्ल के कुल मोलों की संख्या}} \times 100\% \quad \dots 12.36 \\ &= (\text{वियोजन की मात्रा} \times 100)\% \\ \Rightarrow &= (\alpha \times 100)\% \\ &= 0.0134 \times 100 = 1.34\% \end{aligned}$$

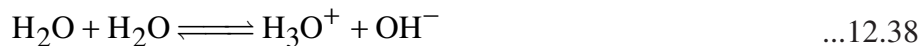
इसलिए 0.1M जलीय विलयन में एसिटिक अम्ल केवल 1.34% ही वियोजित होता है।

इसी प्रकार के एक व्यंजक से दुर्बल क्षार की वियोजन की मात्रा को प्राप्त किया जा सकता है,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} \quad \dots 12.37$$

12.4 जल का स्वतः आयनन अथवा स्व-आयनीकरण

हमने देखा है कि जल एक बहुत दुर्बल अम्ल तथा इसी प्रकार एक बहुत दुर्बल क्षार की तरह क्रिया कर सकता है। जल के किसी नमूने में जल अणुओं की थोड़ी संख्या स्वतः आयनन करती है। उनमें से आधे अम्ल की तरह व्यवहार करते हैं जबकि दूसरे आधे क्षार की तरह व्यवहार करते हैं। इसके फलस्वरूप जल में H_3O^+ तथा OH^- की बहुत थोड़ी सान्द्रता बन जाती है। जल के स्वतः आयनन को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है।



इसके तदनु रूप साम्य स्थिरांक व्यंजक को इस प्रकार लिखा जा सकता है,

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \dots 12.39$$

चूँकि H_2O की सान्द्रता स्थिर है अतः हम व्यंजक को दोबारा व्यवस्थित करते हैं और एक नए स्थिरांक K_w को इस प्रकार परिभाषित करते हैं,

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{eq}} \times [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w \text{ (एक नया स्थिरांक)} \quad \dots 12.40$$

यह स्थिरांक ' K_w ' जल का वियोजन स्थिरांक या आयनिक उत्पाद स्थिरांक कहलाता है। 293K पर K_w का मान, सावधानीपूर्वक प्राप्त शुद्ध जल की वैद्युत चालकता की माप कर प्राप्त किया जा सकता है और यह $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ के बराबर पाया जाता है।

चूँकि H_3O^+ तथा OH^- आयनों की सान्द्रताएँ समान होती हैं,

हम लिख सकते हैं,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{तथा इसी प्रकार } [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

इस प्रकार, शुद्ध जल तथा उदासीन विलयनों में, 298 K पर

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \quad \dots 12.41$$

12.4.1 अम्लीय, क्षारीय तथा उदासीन विलयन

एक अम्लीय विलयन उसे कहते हैं जिसमें हाइड्रोजन आयन (या हाइड्रोनियम आयन) की सान्द्रता हाइड्रॉक्साइड आयन की सान्द्रता से अधिक हो। एक क्षारीय विलयन वह है जिसमें इसका विपरीत सत्य हो अर्थात् जिसमें $[\text{OH}^-]$ आयन $[\text{H}_3\text{O}^+]$ से अधिक हो तथा एक उदासीन विलयन वह होता है जिसमें $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ के बराबर हो।

$$\text{उदासीन विलयन} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\text{अम्लीय विलयन} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$$

$$\text{क्षारीय विलयन} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \quad \dots 12.42$$

चूँकि $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ गुणन स्थिर है, यदि इनमें से किसी की भी सान्द्रता बढ़ती है तो दूसरे की सान्द्रता घटेगी। दूसरे शब्दों में $[\text{H}_3\text{O}^+]$ तथा $[\text{OH}^-]$ की सान्द्रताएँ स्वतंत्र नहीं होतीं परन्तु



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

ये आपस में एक दूसरे से इस संबंध द्वारा जुड़ी होती हैं,

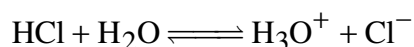
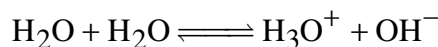
$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_w \quad \dots 12.43$$

यह व्यंजक हमें, एक की सान्द्रता का परिकलन, यदि दूसरे की जानते हों, करने की एक आसान विधि प्रस्तुत करता है।

ध्यान दें कि ऊपर दिया गया आयनन साम्य केवल शुद्ध जल पर ही लागू नहीं होता बल्कि किसी भी जलीय विलयन पर जल का स्व-आयनन लागू होता है। हाइड्रोनियम और हाइड्रॉक्साइड आयन किसी भी जलीय विलयन में वर्तमान होते हैं और वे जल के अणुओं के साथ साम्य में रहते हैं। आइए इन आयनों की सान्द्रताओं का परिकलन कुछ आसान उदाहरण लेकर करें।

उदाहरण 12.3: 0.01M HCl के विलयन में OH^- तथा H_3O^+ आयनों की सान्द्रता परिकलित कीजिए।

हल: HCl के जलीय विलयन में, निम्नलिखित दो प्रक्रियाएँ एक साथ घटित होती हैं,



HCl का आयनन पूर्ण होता है और जल का बहुत कम सीमा तक होता है। इसके साथ-साथ ला-शातैलिए नियम के अनुसार, HCl के आयनन से प्राप्त H_3O^+ आयन, स्व-आयनन अभिक्रिया के साम्य को बायीं ओर को सरका देंगे। इसके परिणामस्वरूप OH^- आयनों की सान्द्रता और कम हो जाएगी। मान लीजिए OH^- आयनों की सान्द्रता ' x ' mol dm^{-3} है तब जल के स्व-आयनन से प्राप्त H_3O^+ आयनों की सान्द्रता भी ' x ' mol dm^{-3} ही होनी चाहिए। HCl के आयनन से H_3O^+ आयनों की सान्द्रता $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ है।

$$\therefore \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \text{ की कुल सान्द्रताएँ} = (0.010 + x) \text{ mol dm}^{-3}.$$

इसलिए H_3O^+ तथा OH^- आयनों की साम्य सान्द्रताएं क्रमशः $(0.01 + x)$ तथा $x \text{ mol dm}^{-3}$ होंगी।

इन मानों को स्व-आयनन स्थिरांक के व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर, हम प्राप्त करते हैं,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = (0.01 + x) (x) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

चूँकि x बहुत ही छोटा होगा, हम मान सकते हैं कि $x \ll 0.01$ इसलिए H_3O^+ आयनों की साम्य पर सान्द्रता 0.01M के बराबर होगी।

$$(0.01 + x) \cong 0.01, \text{ so}$$

$$0.01x = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{अथवा } x = 1.0 \times 10^{-14} / 0.01$$

$$x = 1.0 \times 10^{-12}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3} \text{ तथा}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01 + 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3} = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$$

चूँकि x का मान (1.0×10^{-12}) जल के स्व-आयनन से प्राप्त हुए हाइड्रोनियम आयन की सान्द्रता (0.01) से बहुत छोटा है, इसलिए हमारी कल्पना सत्यापित हो जाती है। इस प्रकार आप देख सकते हैं कि प्रबल अम्लों के जलीय विलयनों के मामले में यह मानना, कि H_3O^+ आयनों की सान्द्रता स्वयं अम्ल की सान्द्रता के बराबर होती है, तर्कपूर्ण है।

12.4.2 pH स्केल

अम्लों और क्षारों के जलीय विलयनों में H_3O^+ तथा OH^- आयनों की सान्द्रता 10M से 10^{-14}M तक परिवर्तित होती है। इन सभी सान्द्रताओं को 10 की घात रूप में दर्शाना काफी असुविधाजनक होता है। 1909 में, डेनमार्क के एक वनस्पतिशास्त्र के वैज्ञानिक एस.पी.एल. सोरेनसेन ने, H^+ आयनों की सान्द्रताओं को दर्शाने के लिए एक लघुगणकीय मान (जो pH स्केल कहलाता है) को प्रस्तावित किया। उसने हाइड्रोजन आयन की आण्विक सान्द्रता के ऋणात्मक लघुगणक को pH की तरह परिभाषित किया। जैसा कि

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad \dots 12.44$$

यह आजकल इस प्रकार निरूपित की जाती है

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \dots 12.45$$

उदासीन विलयनों (अथवा शुद्ध जल) के लिए

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log 1 \times 10^{-7} = 7.0$$

अम्लीय विलयनों के लिए

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \times 10^{-7}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log (>1 \times 10^{-7}) = < 7.0$$

क्षारीय विलयनों के लिए

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \times 10^{-7}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log (< 1 \times 10^{-7})$$

$$\Rightarrow > 7.0$$

एक प्रबलतम अम्लीय विलयन की pH शून्य से कम (-त्मक) और एक प्रबलतम क्षारीय विलयन की pH 14 से अधिक हो सकती है। लेकिन pH का परिसर 0-14 के बीच प्रेक्षित किया जाता



मॉड्यूल - 5

रासायनिक गतिकी



टिप्पणियाँ

आयनिक साम्य

है। संकेतन p का बहुत से स्थानों पर उपयोग किया गया है। इसका अर्थ है “-त्मक लघुगणक का”। इसको OH^- (aq) तथा साम्य स्थिरांकों जैसे K_a , K_b तथा K_w इत्यादि के लिए विस्तारित किया जाता है।

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log_{10}[\text{OH}^-] \\ \text{pK}_a &= -\log_{10} K_a \\ \text{pK}_b &= -\log_{10} K_b \\ \text{pK}_w &= -\log_{10} K_w \end{aligned} \quad \dots 12.46$$

यह एक महत्वपूर्ण संबंध देता है। तुम्हें याद होगा (समीकरण 12.43)

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

दोनों ओर का लघुगणक लेने पर हमें प्राप्त होता है

$$\log K_w = \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log [\text{OH}^-]$$

-1 से गुणा करने पर

$$-\log K_w = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

चूँकि K_w का मान $= 1.0 \times 10^{-14}$, अतः $\text{pK}_w = 14$

$$\text{अर्थात् } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \dots 12.47$$

यदि हम किसी विलयन के pH का मान जानते हों तो हम pOH को ज्ञात कर सकते हैं और विलोमतः भी कर सकते हैं।

आइए इन महत्वपूर्ण सूत्रों के अनुप्रयोग को समझने के लिए कुछ उदाहरण लेते हैं,

उदाहरण 12.4: 0.01M HCl के जलीय विलयन का pH क्या है?

हल: चूँकि HCl एक प्रबल अम्ल है यह पूर्ण रूप से आयनित होगा

इसलिए, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ का 0.01 M HCl में मान $= 0.01$ M

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-2} \\ &= -(-2.0) = 2.0. \end{aligned}$$

उदाहरण 12.5: 0.010M NaOH के जलीय विलयन का pH परिकलित कीजिए।

हल: चूँकि NaOH एक प्रबल क्षार है इसलिए यह पूर्ण रूप से आयनित होकर Na^+ तथा OH^- देता है।

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

$$\text{इसलिए, } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$= 1.00 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-12}) = 12$$

उदाहरण 12.6: 25°C पर वर्षा के जल के एक नमूने का pH 5 है। हाइड्रोनियम आयन की सान्द्रता क्या है?

हल: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

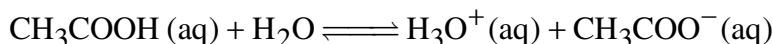
$$\text{या } 5 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \log [\text{H}_3\text{O}^+] = -5$$

प्रतिलघुगणक लेने पर हम पाते हैं

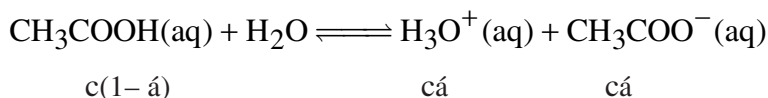
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

उदाहरण 12.7: 0.1M एसिटिक अम्ल के जलीय विलयन का pH परिकलित कीजिए। वियोजन स्थिरांक $K_a = 1.85 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0.0134$

हल: इस विलयन में निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है



यदि इस विलयन में एसिटिक अम्ल के वियोजन की मात्रा α होगी, विभिन्न स्पीशीज की सांद्रताओं में साम्य होगा



चूँकि $c = 0.1 \text{ M}$

$$0.1(1-\alpha) \quad 0.1\alpha \quad 0.1\alpha$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1 \times 0.0134 = 0.00134$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [0.00134] = -\log [1.34 \times 10^{-3}] = -(-2.87) = 2.87$$

12.4.3 दुर्बल अम्लों और क्षारों के वियोजन पर सम-आयनों का प्रभाव

पिछले पाठ में आपने लॉ-शातैलिए नियम सीखा था। इस नियम के अनुसार, एक दुर्बल अम्ल अथवा क्षार के विलयन में उपस्थित सम-आयन उसके वियोजन पर प्रभाव डालते हैं। वास्तव में यह अम्ल और क्षार के वियोजन का दमन करता है।



मॉड्यूल - 5

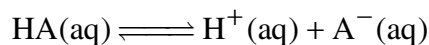
रासायनिक गतिकी



टिप्पणियाँ

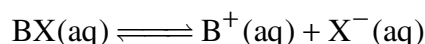
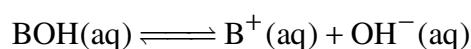
आयनिक साम्य

एक दुर्बल अम्ल HA और इसके लवण NaA एक विलयन में निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है:



यहाँ पर A (aq) सम-आयन है।

एक दुर्बल क्षार BOH तथा इसके लवण BX की साम्य स्थितियाँ इस प्रकार हैं

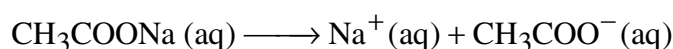
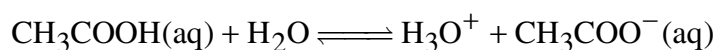


यहाँ B⁺ सम-आयन है। लॉ-शातैलिए नियम के अनुसार सम-आयनों की उपस्थिति साम्य को बायीं ओर धकेल देती है। यह कहा जाता है कि सम-आयन साम्य के दमनक होते हैं।

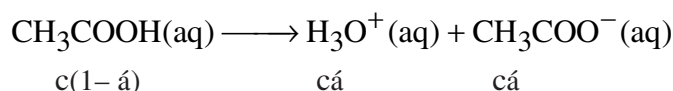
आइए एक उदाहरण लेकर इस प्रकार के साम्यों पर सम-आयनों के प्रभाव को समझें।

उदाहरण 12.8: 0.1 M एसिटिक अम्ल के विलयन, जिसमें 0.1M सोडियम एसिटेट भी शामिल है, का pH, वियोजन की माप तथा विभिन्न स्पीशीज की सान्द्रता परिकलित कीजिए। [K (एसिटिक अम्ल के लिए) = $1.85 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$]

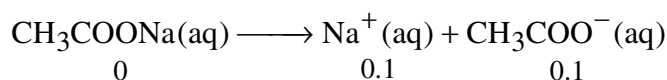
हल: दिए गए विलयन में निम्नलिखित दो साम्य एक साथ स्थापित होते हैं,



माना इस विलयन में एसिटिक अम्ल की वियोजन की माप α है, विभिन्न स्पीशीज की साम्य सान्द्रताएँ होंगी,



चूँकि $c = 0.1 \text{ M}$



$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0.1(1-\alpha)$$

$$\text{CH}_3\text{COO}^- = 0.1 + 0.1\alpha = 0.1(1+\alpha)$$

$$\text{H}_3\text{O}^+ = 0.1\alpha$$



टिप्पणियाँ

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{CH_3COOH}$$

व्यंजक को पुनः व्यवस्थित करने पर हम पाते हैं,

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

विभिन्न मान रखने पर हम पाते हैं,

$$[H_3O^+] = 1.85 \times 10^{-5} \times \frac{0.1(1-\alpha)}{0.1(1+\alpha)}$$

चूँकि एसिटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है, इसकी वियोजन की मात्रा एसिटेट (आयन सम आयन) की उपस्थिति में और घटती है। इसलिए यह कल्पना करना तर्कसंगत है कि

$$\alpha \ll 1; \text{ और } (1 - \alpha) \sim 1; (1 + \alpha) \sim 1 \text{ भी}$$

यह देता है

$$[H_3O^+] = 1.85 \times 10^{-5} \times 0.1 / 0.1 = 1.85 \times 10^{-5}$$

और $pH = -\log(1.85 \times 10^{-5}) = 4.73$

भी चूँकि $[H_3O^+] = 0.1 \alpha$

$$\therefore \alpha = 1.85 \times 10^{-5} / 0.1 = 1.85 \times 10^{-4} = 0.000185$$

साम्य पर विभिन्न स्पीशीज की सान्द्रता होगी

$$CH_3COOH = 0.1 (1 - 0.000185) = 0.1$$

$$CH_3COO^- = 0.1 (1 + 0.000185) = 0.1$$

$$H_3O^+ = 0.1 \times \alpha = 0.1 \times 0.000185 = 1.85 \times 10^{-5}$$

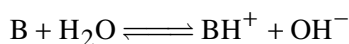
⇒ अम्ल की सान्द्रता = अम्ल की आरंभिक सान्द्रता

⇒ CH_3COO^- आयनों की सान्द्रता = लवण की आरंभिक सान्द्रता



पाठगत प्रश्न 12.2

1. जल में HF एक दुर्बल अम्ल है। HF के वियोजन के लिए K_a का व्यंजक लिखिए।
2. एक दुर्बल क्षार BOH, जो अपने जलीय विलयन में आंशिक वियोजित होता है, निम्नलिखित साम्य के अनुसार विचार कीजिए





टिप्पणियाँ

- नीबू रस के एक नमूने में हाइड्रोनियम आयन की सान्द्रता $6.3 \times 10^{-2} \text{M}$ है। इसका pH परिकलित कीजिए।
- 1.0M एमीनो अम्ल गिलाइसीन एक दुर्बल अम्ल के जलीय विलयन का pH परिकलित कीजिए। दिया है $K_a = 1.67 \times 10^{-10}$

12.5 बफर विलयन

उपरोक्त उदाहरण से हम एक महत्वपूर्ण निर्णय पर पहुंचते हैं कि एक दुर्बल अम्ल के वियोजन को एक सम आयन वाले लवण को मिलाने पर किसी सीमा तक कम किया जा सकता है। आगे यह भी देख सकते हैं कि सम आयन की सान्द्रता को परिवर्तित कर वियोजन की सीमा में परिवर्तन को बदला जा सकता है। एक दुर्बल क्षार और उसके सम आयन वाले लवण का मिश्रण भी इसी दिशा में व्यवहार करता है। ये दुर्बल अम्लों/क्षारों के जलीय विलयन, जिसमें एक सम आयन वाला लवण भी मिला हो, अन्य प्रकार से भी काफी महत्वपूर्ण होते हैं। ये **बफर विलयनों** की तरह कार्य करते हैं।

बफर विलयन वे विलयन होते हैं जो अल्प मात्रा में अम्ल या क्षार मिलाने पर pH परिवर्तन का प्रतिरोध करते हैं।

प्रयोगशाला अभिक्रियाओं में, औद्योगिक प्रक्रियाओं में और पौधों तथा जानवरों में pH को स्थिर रखना अक्सर आवश्यक होता है यानी अम्ल या क्षार डालने पर pH में कोई विशेष परिवर्तन न हो। हीमोग्लोबिन की आक्सीजन वहन की क्षमता और कोशिकाओं में एन्जाइमों के क्रियाकलाप सभी कुछ हमारे शरीर के तरल pH पर निर्भर करता है। रक्त का pH लगभग 7.4 होता है तथा लार का pH 6.8 के बहुत करीब होता है। सौभाग्य से जानवर और पौधे तीव्र pH परिवर्तनों से बफर की उपस्थिति द्वारा रक्षित होते हैं।

सामान्तया दो प्रकार के बफर विलयन जाने जाते हैं

- एक दुर्बल अम्ल तथा उसी दुर्बल अम्ल का एक घुलनशील आयनिक लवण जैसे एसिटिक अम्ल और सोडियम एसिटेट $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ और
- एक दुर्बल क्षार, तथा उसी दुर्बल क्षार का एक घुलनशील आयनिक लवण जैसे अमोनियम हाइड्रोक्साइड और अमोनियम क्लोराइड, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

7 से कम pH वाले बफर, अम्लीय बफर और 7 से अधिक pH वाले क्षारीय बफर कहलाते हैं। एसिटिक अम्ल-सोडियम एसिटेट बफर एक अम्लीय बफर का उदाहरण है जबकि अमोनियम हाइड्रोक्साइड-अमोनियम क्लोराइड एक क्षारीय बफर है।

12.5.1 बफर क्रिया

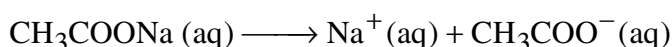
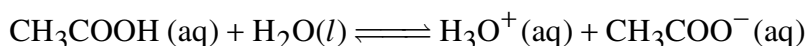
एक बफर तंत्र में एक संयुग्मी अम्ल-क्षार युग्म होता है और इन दोनों की सान्द्रतायें हाइड्रोनियम आयन की तुलना में बहुत अधिक होती हैं। ये क्रमशः अम्ल आरक्षित और क्षार आरक्षित कहलाते हैं। मिलाया गया अम्ल और क्षार इन आरक्षितों से अभिक्रिया करता है और हाइड्रोनियम आयन



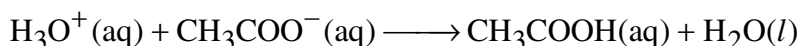
टिप्पणियाँ

की सान्द्रता में कोई महत्वपूर्ण परिवर्तन किए बिना उपभोग हो जाता है और इसलिए pH में कोई महत्वपूर्ण परिवर्तन नहीं होता। आइए हम एक बफर विलयन जिसमें एसीटिक अम्ल CH_3COOH और सोडियम एसीटेट CH_3COONa है से बफर क्रिया को समझें।

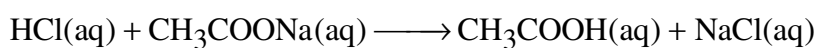
एसीटिक अम्ल-सोडियम एसीटेट बफर में CH_3COOH अम्ल आरक्षित और CH_3COONa (CH_3COO^- आयन) क्षार आरक्षित है। विलयन मिश्रण में मिलाए गये घटक निम्न प्रकार से वियोजित होते हैं। दुर्बल अम्ल आंशिक वियोजित होते हैं जबकि लवण का वियोजन पूर्ण हो जाता है



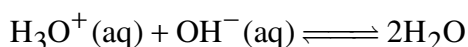
यदि इस विलयन में हम एक प्रबल अम्ल, जैसे HCl को मिलाएँ, यह H_3O^+ उत्पन्न करता है। मिलाए गए H_3O^+ (अम्ल) तुल्य मात्रा में क्षार आरक्षित (CH_3COO^-) से अभिक्रिया करते हैं और अवियोजित एसीटिक अम्ल बनाता है। अभिक्रिया है



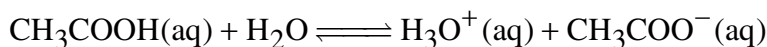
इस अभिक्रिया का 'नेट' प्रभाव यह है कि अम्ल आरक्षित की सान्द्रता में थोड़ी वृद्धि होती है और क्षार आरक्षित की सान्द्रता में तुल्य कमी होती है। प्रभावी अभिक्रिया है



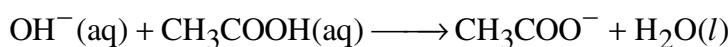
इसी प्रकार NaOH जैसा प्रबल क्षार अल्प मात्रा में मिलाने पर OH^- आयन उत्पन्न होते हैं। ये अतिरिक्त OH^- , विलयन में उपस्थित H_3O^+ आयन से अभिक्रिया करते हैं



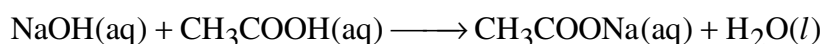
चूँकि अम्ल वियोजन साम्य (aq) के किसी एक उत्पाद का उपयोग किया जाता है तो साम्यावस्था को पुनः स्थिर करने के लिए CH_3COOH का कुछ और आयनीकरण होता है।



इसका 'नेट' परिणाम OH^- का CH_3COOH के द्वारा उदासीनीकरण होता है। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि मिलाए गये OH^- आयन (क्षार) अम्ल आरक्षित से अभिक्रिया कर CH_3COO^- बनाते हैं।



मिलाए गये क्षार और अम्ल आरक्षित की अभिक्रिया की प्रभावी अभिक्रिया है,



इस अभिक्रिया का नेट प्रभाव यह है कि क्षार आरक्षित की सान्द्रता में थोड़ी वृद्धि होती है और अम्ल आरक्षित की सान्द्रता में तुल्य कमी होती है।

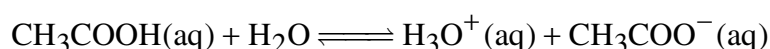


टिप्पणियाँ

यहाँ आप ध्यान दें कि मिलाया गया अम्ल या क्षार दुर्बल अम्ल और उसके लवण की सान्द्रताओं में अल्प मात्रा में परिवर्तन करता है। हाइड्रोनियम आयन की सान्द्रता और इसके कारण pH में कोई महत्वपूर्ण परिवर्तन नहीं होता है। आइए बफर विलयन का pH ज्ञात करने के लिए एक गणितीय व्यंजन की व्युत्पत्ति करें

12.5.2 हेन्डरसन-हॉसलवॉच समीकरण

यह समीकरण दिये गये बफर विलयन की pH का संबंध इसके घटकों की सान्द्रता से रखती है जैसे दुर्बल अम्ल/लवण। या दुर्बल क्षार/लवण। आइए हम ऊपर वर्णन किए गए अम्लीय बफर तंत्र के व्यंजक की व्युत्पत्ति करें। एसीटिक अम्ल, सोडियम एसीटेट बफर में केंद्रीय साम्य है



जिसको अम्ल वियोजन स्थिरांक के द्वारा अभिलक्षित किया जाता है

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

पुनः व्यवस्थित करने पर हम पाते हैं

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

अवियोजित एसीटिक अम्ल की सान्द्रता को कुल अम्ल की सान्द्रता ले सकते हैं (अम्ल) और सोडियम एसीटेट को कुल लवण की सान्द्रता (लवण)। इस प्रकाश में उपर्युक्त समीकरण इस प्रकार पुनः लिख सकते हैं

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]}$$

लघुगणकीय लेने और सबको (-1) से गुणा करने पर हम पाते हैं

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

याद कीजिए कि $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ और $\text{p}K_a = -\log K_a$. यह इच्छित समीकरण देती है।

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]}$$

यह समीकरण हेन्डरसन-हॉसलवॉच समीकरण कहलाता है। इसी प्रकार क्षारीय बफर के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकते हैं (उदाहरणार्थ अमोनियम हाइड्रॉक्साइड और अमोनियम क्लोराइड) व्यंजक है।



टिप्पणियाँ

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{क्षार}]}$$

इस समीकरण का महत्व देखने के लिए हम कुछ उदाहरण लें।

उदाहरण 12.9: एसीटिक अम्ल-सोडियम एसीटेट बफर जिसमें 0.1M एसीटिक अम्ल और 0.1M सोडियम एसीटेट है का pH परिकलित कीजिए ($K_a = 1.85 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

हल: यहाँ $[\text{अम्ल}] = 0.1M$ और $[\text{लवण}] = 0.1M$ है

चूँकि $K_a = 1.85 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$;

$$pK_a = -\log K_a = -\log 1.85 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow pK_a = 4.73$$

हेन्डरसन समीकरण के अनुसार, $pH = pK_a + \log \frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]}$

मान को हेन्डरसन समीकरण में प्रतिस्थापित करने पर हमें मिलता है

$$pH = 4.73 + \log (0.1 / 0.1) = 4.73 + \log 1 = 4.73.$$

उदाहरण 12.10: अमोनियम हाइड्रोक्साइड-अमोनियम क्लोराइड बफर विलयन जिसमें कि 0.1M अमोनियम हाइड्रोक्साइड और 0.1M अमोनियम क्लोराइड है (NH_4OH के लिए $pK_b = 9.25$).

हल: यहाँ, $[\text{क्षार}] = 0.1 M$ और $[\text{लवण}] = 0.01 M$

चूँकि $pK_b = 9.25$;

हेन्डरसन समीकरण के अनुसार हम पाते हैं,

$$pOH = 9.25 + \log (0.01 / 0.1) = 9.25 + \log 0.1 = 9.25 - 1.0 = 8.25$$

12.6 लवण जलापघटन

कुछ लवणों के जलीय विलयन अम्लों या क्षारों की तरह व्यवहार करते हैं। वे ऐसा इसलिए करते हैं क्योंकि धन आयन या ऋण आयन अथवा दोनों का जलापघटन होता है। जैसा कि आप जानते हैं कि जलापघटन जल के साथ एक अभिक्रिया है। जलापघटन की ओर होने वाले व्यवहार के आधार पर लवणों के चार प्रकार हैं -

प्रबल अम्ल + प्रबल क्षार का लवण (उदाहरणार्थ $HCl + NaOH$) $NaCl$

प्रबल अम्ल + दुर्बल क्षार का लवण (उदाहरणार्थ $HCl + NH_4OH$) NH_4Cl

दुर्बल अम्ल + प्रबल क्षार का लवण ($CH_3COOH + NaOH$) CH_3COONa



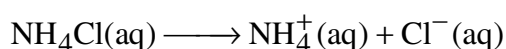
टिप्पणियाँ



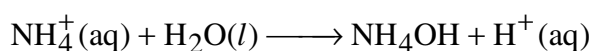
आइये हम कुछ विभिन्न प्रकार के लवणों के अम्ल-क्षार व्यवहार के बारे में सीखें।

प्रबल अम्ल + प्रबल क्षार का लवण: प्रबल क्षारों के धनायन तथा प्रबल अम्लों के ऋणायन जल-अपघटित नहीं होते। इसलिए इस वर्ग के लवण किसी अम्ल-क्षार व्यवहार को नहीं दिखाते और उदासीन होते हैं।

प्रबल अम्ल + दुर्बल क्षार का लवण : इस तरह के लवण जलीय विलयन में वियोजित होकर दुर्बल क्षार के धनायन और संबंधित प्रबल अम्ल के ऋणायन देते हैं। उदाहरण के लिए,

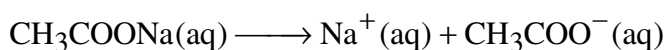


जैसा कि ऊपर बताया गया है, ऋणायन जलापघटित नहीं होते परन्तु धनायन जलापघटित होते हैं, निम्नलिखित समीकरण के अनुसार,

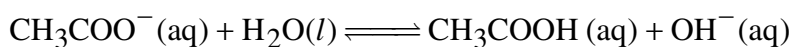


चूँकि ये $\text{H}^+(\text{aq})$ आयन पैदा करते हैं, विलयन की प्रकृति अम्लीय होती है।

दुर्बल अम्ल + प्रबल क्षार का लवण : इस प्रकार के लवण जलीय विलयन में वियोजित होकर दुर्बल अम्ल के ऋणायन तथा संबंधित प्रबल क्षार के धनायन बनाते हैं। उदाहरणार्थ, CH_3COONa इस प्रकार वियोजित होता है:

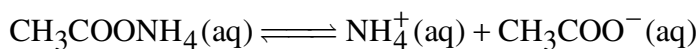


इस स्थिति में धनायन जलापघटित नहीं होता परन्तु ऋणायन जलापघटित हो जाता है। निम्न अभिक्रिया के अनुसार,



चूँकि यह हाइड्रोक्सिल आयन बनाता है, विलयन क्षारीय प्रकृति का है।

दुर्बल अम्ल और दुर्बल क्षार का लवण: इस प्रकार के लवण जलीय विलयनों में वियोजित होकर दुर्बल अम्ल का एनायन देते हैं और धनायन दुर्बल क्षार से संबंधित होता है। उदाहरण के लिए आमोनियम एसीटेट इस प्रकार वियोजित होता है।

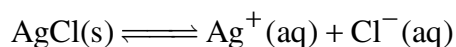


इस स्थिति में ऋणायन और धनायन दोनों ही जलापघटित हो जाते हैं और विलयन की प्रकृति अम्लीय, क्षारीय अथवा उदासीन, उनसे संबंधित दुर्बल अम्ल और दुर्बल क्षार की शक्ति पर निर्भर करती है।

12.7 विलेयता साम्य

जब हम एक ठोस को जल में घोलने की कोशिश करते हैं और यदि वह घुलनशील है तो वहाँ तीन सम्भावनाएँ होती हैं:

1. ठोस वैद्युत, अनअपघट्य है और उदासीन अणुओं की तरह घुलता है।
2. ठोस बहुत अधिक घुलनशील वैद्युत अपघट्य है और यह करीब-करीब पूर्ण रूप से घुल जाता है।
3. ठोस थोड़ी मात्रा में घुलनशील वैद्युत अपघट्य है यह एक निश्चित सीमा तक घुलता है। यहाँ हम तीसरी सम्भावना पर विचार करते हैं। आइए AgCl के वियोजन के उदाहरण को लेकर इस प्रकार के साम्यों को समझें। अब जल में सिल्वर क्लोराइड मिलाने पर निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है।



यह एक विषमांग साम्य का उदाहरण है क्योंकि इसमें ठोस और विलयन दोनों शामिल हैं। यह साम्य विलेयता साम्य के नाम से जाना जाता है जिसके लिए साम्य स्थिरांक व्यंजक है

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl(s)}]}$$

सामान्यतया अघुलनशील ठोस की सान्द्रता एक ली जाती है। हम इस साम्य को पुनः इस प्रकार लिख सकते हैं

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

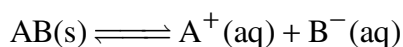
अब साम्य स्थिरांक आयनों की सान्द्रता का गुणनफल है। यह **विलेयता उत्पाद स्थिरांक** या **विलेयता उत्पाद** कहलाता है। एक नया चिह्न " K_{sp} " इस स्थिरांक को दिया गया है। दायीं ओर के द्रव्यमान व्यंजकों को आयन उत्पाद या आयनिक उत्पाद कहा जाता है। किसी लवण का विलेयता उत्पाद स्थिरांक निश्चित तापमान पर स्थिर होता है।

12.7.1 विलेयता तथा विलेयता उत्पाद स्थिरांक के बीच संबंध

किसी पदार्थ के लिए विलेयता उत्पाद स्थिरांक उसकी विलेयता से संबंधित है। इस संबंध की प्रकृति लवण की प्रकृति पर निर्भर होती है।

AB प्रकार के लवण: (उदाहरण के लिए AgCl , CaSO_4)

इन स्थितियों में विलेयता साम्य इस प्रकार दर्शाया जा सकता है,



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



टिप्पणियाँ

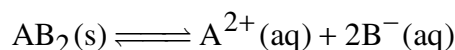


टिप्पणियाँ

यदि लवण की विलेयता 's' mol dm⁻³ हो तो धनायन तथा ऋणायन प्रत्येक की सान्द्रताएँ 's' mol dm⁻³ होंगी। इन मानों को K_{sp} के व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि,

$$K_{sp} = ['s' \text{ mol dm}^{-3}] \times ['s' \text{ mol dm}^{-3}] = s^2 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

AB₂ प्रकार के लवण: (उदाहरणार्थ CaF₂) इन स्थितियों में विलेयता साम्य इस प्रकार दर्शाया जा सकता है,



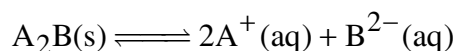
तथा $K_{sp} = [A^{2+}] [B^-]^2$

यदि लवण की विलेयता 's' mol dm⁻³ हो तब धनायनों तथा ऋणायनों की सान्द्रताएँ क्रमशः 's' mol dm⁻³ तथा '2s' mol dm⁻³ होंगी। इन मानों को K_{sp} के व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं,

$$K_{sp} = ['s' \text{ mol dm}^{-3}] \times ['2s' \text{ mol dm}^{-3}]^2 = 4s^3 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

A₂B प्रकार के लवण: (उदाहरण के लिए, Ag₂CrO₄).

ऐसी स्थितियों में विलेयता साम्य को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है



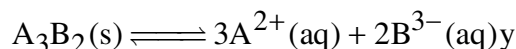
और $K_{sp} = [A^+]^2 [B^{2-}]$

यदि लवण की विलेयता 's' mol dm⁻³ है तब धनायनों और ऋणायनों की सान्द्रताएँ क्रमशः '2s' mol dm⁻³ और 's' mol dm⁻³ होंगी। मानों को K_{sp} के व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं

$$K_{sp} = ['2s' \text{ mol dm}^{-3}]^2 \times ['s' \text{ mol dm}^{-3}] = 4s^3 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

A₃B₂ प्रकार के लवण: (उदाहरण के लिए Ca₃PO₄)₂)

ऐसी स्थितियों में विलेयता साम्य को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है



और $K_{sp} = [A^{2+}]^3 [B^{3-}]^2$

यदि लवण की विलेयता 's' mol dm⁻³ है तब धनायनों और ऋणायनों की सान्द्रताएँ क्रमशः '3s' mol dm⁻³ और '2s' mol dm⁻³ होंगी। इन मानों को K_{sp} के व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं

$$K_{sp} = ['3s' \text{ mol dm}^{-3}]^3 \times ['2s' \text{ mol dm}^{-3}]^2 = 108 s^5 \text{ mol}^5 \text{ dm}^{-15}$$

साधारणतया A_xB_y सूत्री और विलेयता 's' mol dm⁻³ वाले लवण के लिए विलेयता और K_w के बीच के संबंध को इस प्रकार दे सकते हैं

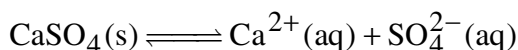
$$K_{sp} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = (xs)^x (ys)^y = x^x y^y s^{x+y}$$



टिप्पणियाँ

उदाहरण 12.11 : 298 K पर कैल्शियम सल्फेट की जल में विलेयता $4.9 \times 10^{-3} \text{M}$ है। इस तापमान पर CaSO_4 की विलेयता उत्पाद परिकलित कीजिए।

हल: इस स्थिति में निम्न साम्यावस्था होगी



इस अभिक्रिया के लिए $K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$

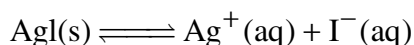
समीकरण से हम देखते हैं कि जब 4.9×10^{-3} मोल CaSO_4 घुलता है तो 1dm^{-3} संतृप्त विलयन प्राप्त होता है। आयनों की सान्द्रता है

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}; [\text{SO}_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = [4.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}] \\ &= 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \end{aligned}$$

उदाहरण 12.12 : 25°C (298 K) पर सिल्वर आयोडाइड का विलेयता उत्पाद $8.5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ है। AgI की जल में इस तापमान पर मोलर विलेयता क्या है?

हल: AgI इस समीकरण के अनुसार घुलती है



यदि AgI की विलेयता 's' mol dm^{-3} लेते हैं तो प्रत्येक सिल्वर और आयोडाइड की सान्द्रताएँ 's' mol dm^{-3} होंगी, साम्य पर $K_{\text{w}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$ मान को प्रतिस्थापित करने पर हमें मिलता है

$$[s' \text{ mol dm}^{-3}][s' \text{ mol dm}^{-3}] = s^2 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = 8.5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

यह AgI की विलेयता देती है $= [8.5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}]^{1/2}$

$$= 9.2 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

इसलिए 298K पर AgI की जल में विलेयता $9.2 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ है।

12.7.2 सम आयन का विलेयता साम्य पर प्रभाव

यदि हम सम आयन वाले घुलनशील लवण को अल्पविलेय लवण में मिलाएँ तो क्या होगा? तुम बता सकते हो कि लॉ-शातैलिए सिद्धान्त के अनुसार साम्य बाई ओर शिफ्ट करेगा जिससे इसकी विलेयता और कम हो जायेगी। वास्तव में यही स्थिति है। इसको हम एक उदाहरण की सहायता से समझें।

उदाहरण 12.13: AgI की मोलर विलेयता उस विलयन में परिकलित कीजिए जिसमें $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ है। 298 K पर AgI का विलेयता उत्पाद $8.5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ है।

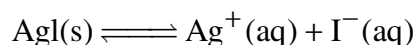
हल: सिल्वर नाइट्रेट एक प्रबल वैद्युत अपघट्य है जिसका आयनन ऐसा होता है



टिप्पणियाँ



और AgI के लिए विलेयता साम्य है



यदि हम AgI की विलेयता को 's' mol dm⁻³ लेते हैं तो विलयन में Ag⁺ आयनों की कुल सान्द्रता (0.1 + s) mol dm⁻³ - (0.1) mol dm⁻³ होगी। क्योंकि 's' का मान बहुत छोटा है। और I⁻ आयनों की सान्द्रता 's' mol dm⁻³ होगी।

व्यंजक $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$; में मान रखने पर, हमें प्राप्त होता है

$$[0.1] \text{ mol dm}^{-3} [s] \text{ mol dm}^{-3} = 0.1 s \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = 8.5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

इससे प्राप्त होता है,

$$\begin{aligned} \text{विलेयता } (s) &= [8.5 \times 10^{-17}] / [0.1] \text{ mol dm}^{-3} \\ &= 8.5 \times 10^{-16} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

('s' का मान 0.10 की तुलना में वास्तव में उपेक्षा करने योग्य है इसलिए हमारी मान्यता को औचित्य मिलता है।)

इसलिए 298 K पर AgI की 0.1M AgNO₃ में विलेयता 8.5 × 10⁻¹⁶ mol dm⁻³ है। इस मान की AgI की जल में विलेयता, जिसे पिछले उदाहरण में ज्ञात किया था, से तुलना कीजिए।

विलेय	जल	0.1M AgNO ₃
विलेयता	$9.2 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$	$8.5 \times 10^{-16} \text{ mol dm}^{-3}$.

इस प्रकार हम देखते हैं कि कम घुलनशील लवणों की विलेयता अन्य लवण जिसमें सम आयन हों, की उपस्थिति में घटती है। विलेयता में यह कभी **सम आयन प्रभाव** का एक उदाहरण है।



पाठगत प्रश्न 12.3

- 0.05 M बेन्जोइक अम्ल तथा 0.025 M सोडियम बेन्जोएट के विलयन का pH परिकलित कीजिए। बेन्जोइक अम्ल के लिए $pK_a = 4.2$
- Ag₂SO₄ का विलेयता उत्पाद परिकलित कीजिए, यदि $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ हो।

12.7.3 गुणात्मक विश्लेषण में विलेयता उत्पाद की उपयोगिता

धनायनों के गुणात्मक विश्लेषण के लिए उनको कई वर्गों में बांटा जाता है। धनायनों का वर्गों में पृथक्करण, विलयन में उपस्थित बहुत से धनायनों में कुछ धनायनों के **चरणात्मक अवक्षेपण**

पर आधारित है। इसके विलयन की दशा को इस प्रकार समायोजित करते हैं कि कुछ धनायनों के विशेष लवणों का K_w बढ़ जाता है और वे अवक्षेपित हो जाते हैं। शेष धनायन विलयन में रह जाते हैं। H_2S का उपयोग एक प्रतिरूपी उदाहरण है। H_2S के वियोजन को इस प्रकार लिखा जा सकता है



चूँकि साम्य में हाइड्रोजन आयन शामिल होते हैं, विलयन की अम्लीयता सल्फाइड आयन की सान्द्रता को नियंत्रण में करने में महत्वपूर्ण भूमिका निभायेगी।

तुम्हें ज्ञात है, कि वर्ग II के सल्फाइड्स पृथक करने में विलयन के माध्यम को अम्लीय रखा जाता है। इस माध्यम में S^{2-} की सान्द्रता बहुत कम होती है और केवल वर्ग II सल्फाइड्स अवक्षेप होते हैं, दूसरी ओर क्षारीय माध्यम में सल्फाइड आयन की सान्द्रता व्यापित ऊँची होती है और वर्ग IV के धनायन अवक्षेपित हो जाते हैं।



आपने क्या सीखा

- अम्ल और क्षार की तीन विभिन्न संकल्पना हैं जिनको क्रमशः अर्हेनियस, ब्रॉस्टेड और लॉरी और लुइस ने प्रस्तावित किया है।
- अर्हेनियस के अनुसार अम्ल ऐसे पदार्थ हैं जो जलीय विलयन में वियोजित होकर हाइड्रोजन आयन उत्पन्न करते हैं जबकि क्षार वे पदार्थ हैं जो कि हाइड्रोक्सिल आयन उत्पन्न करते हैं। उदासीन अभिक्रिया साधारणतया प्रोटॉन और हाइड्रोक्सिल आयन के बीच अभिक्रिया है जो पानी के अणु देती है।
- चूँकि हाइड्रोजन आयन ऊँचे आवेश घनत्व के साथ बहुत छोटा होता है यह पानी जैसे ध्रुवी विलेयकों में मुक्त रूप से विद्यमान नहीं होता, यह खुद पानी से आबंध होकर हाइड्रोनियम (H_3O^+) आयन बनाता है। ब्रॉस्टेड और लॉरी के अनुसार अम्ल प्रोटॉन देता है तथा क्षार प्रोटॉन ग्रहण करता है। एक अम्ल-क्षार अभिक्रिया को, अम्ल से क्षार को प्रोटॉन स्थानांतरण के रूप में सोचा जा सकता है। इस संकल्पना में अम्ल और क्षार आयनिक या आणविक पदार्थ हो सकते हैं।
- ब्रॉस्टेड और लॉरी की परिभाषा के अनुसार अम्ल-क्षार साम्य में पाई जाने वाली स्पीशीज प्रोटॉन के ग्रहण करने अथवा देने से ही भिन्न होती है। वे संयुग्मी अम्ल-क्षार युग्म कहलाते हैं। इन युग्मों में प्रबल अम्ल का एक दुर्बल संयुग्मी क्षार होता है जबकि एक दुर्बल अम्ल का प्रबल संयुग्मी क्षार होता है।
- लुइस परिभाषा काफी विस्तृत है उसके अनुसार एक अम्ल ऐसे परिभाषित है: “कोई भी परमाणु, अणु या आयन जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म को किसी अन्य परमाणु, अणु या आयन से ग्रहण कर सके” जबकि एक क्षार है: “कोई भी परमाणु, अणु या आयन जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म दे सके।” अम्ल और क्षार के बीच अभिक्रिया का उत्पाद योगोत्पाद कहलाता है।



टिप्पणियाँ

मॉड्यूल - 5

रासायनिक गतिकी



टिप्पणियाँ

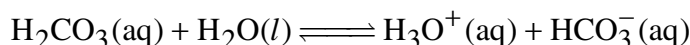
आयनिक साम्य

- प्रबल अर्हेनियस अम्ल और क्षार जलीय विलयन में पूर्णतः वियोजित हो जाते हैं जबकि दुर्बल अम्ल और क्षार आंशिक आयनित होते हैं। आयनन की उच्चतर सीमा, अम्ल या क्षार के प्रबल होने की माप है।
- ब्रॉस्टेड-लॉरी की धारणा में एक अम्ल की आपेक्षिक प्रबलता को उसकी जल को एक प्रोटान खोने (अथवा देने) की आपेक्षिक प्रवृत्ति के रूप में परिभाषित किया जाता है।
- दुर्बल अम्लों और दुर्बल क्षारों के आयनन साम्यों के अभिलाक्षणिक साम्य स्थिरांक आयनन स्थिरांक कहलाते हैं। इन स्थिरांकों के मान उनके आपेक्षिक प्रबलता की माप होते हैं।
- जल एक दुर्बल अम्ल और दुर्बल क्षार दोनों की तरह काम कर सकता है। जल के एक नमूने में जल अणुओं की बहुत कम संख्या ही स्वतः आयनन में भाग लेती है, जिसमें आधे आयन अम्ल की तरह जबकि अन्य आधे क्षार की तरह काम करते हैं।
- जलीय विलयनों में H_3O^+ की सान्द्रता को लघुगणक स्केल के पदों में व्यक्त किया जा सकता है जिसे pH स्केल कहते हैं। एक विलयन का pH इस प्रकार परिभाषित है: $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ अथवा $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$
- एक उदासीन विलयन का pH 7 होता है, अन्य विलयन जिनकी pH 7 से कम है अम्लीय प्रकृति के होते हैं जबकि ऐसे जिनकी pH 7 से अधिक हो क्षारीय प्रकृति के होते हैं।
- एक दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षार के विलयन में सम आयनों की उपस्थिति उनके वियोजन का दमन करती हैं। ऐसे विलयन बफर विलयनों की तरह कार्य करते हैं जो किसी अम्ल या क्षार की थोड़ी मात्रा मिलाने पर अपने pH परिवर्तन को होने से रोकते हैं। बफर विलयनों की pH उनके संघटन पर निर्भर करता है तथा एक साधारण समीकरण, जिसे हेन्डरसन-हॉसलवॉच समीकरण कहते हैं, का उपयोग कर इसे ज्ञात कर सकते हैं।
- कुछ लवणों के जलीय विलयन भी अम्लों या क्षारों की तरह व्यवहार करते हैं ऐसा उनके धनायन या ऋणायन या दोनों के जल अपघटन से होता है।
- अल्प घुलनशील लवण के जलीय विलयन में घुलनशील लवण से प्राप्त आयनों और अघुलनशील लवण के बीच साम्य स्थापित हो जाता है। यह विलेयता साम्य कहलाता है।
- विलेयता साम्य में उत्पादों के आयनों की सान्द्रता स्थिर होती है जिसे विलेयता उत्पाद (K_{sp}) कहते हैं और यह अल्प घुलनशील लवण की विलेयता के आनुपातिक होता है।
- अल्प घुलनशील लवणों की विलेयता सम आयनों की उपस्थिति से कम होती है। यह सम आयन प्रभाव कहलाता है और गुणात्मक विश्लेषण में इसका उपयोग होता है।



पाठान्त प्रश्न

1. एक जलीय विलयन में हाइड्रोजन आयन मुक्त रूप से विद्यमान नहीं हो सकता है क्यों? समझाइए।
2. निम्न अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक व्यंजक लिखिए





टिप्पणियाँ

3. प्रबल ब्रॉस्टेड-लॉरी अम्ल का दुर्बल संयुग्मी क्षार क्यों होता है?
4. 'उभयधर्मी पद' से आप क्या समझते हैं? समीकरणों की सहायता से पानी की उभयधर्मी प्रकृति को दिखाइये।
5. $1 \times 10^{-3} \text{ M NH}_4\text{OH}$. विलयन की pH परिकलित कीजिए। NH_4OH का वियोजन स्थिरांक $1.85 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ है।
6. HCl के जलीय विलयन का pH 2.301 है। इस विलयन में हाइड्रोजन आयनों की सान्द्रता ज्ञात कीजिए।
7. बफर विलयन क्या है? इसके मुख्य अवयव क्या हैं?
8. 298 K पर लैड आयोडाइड (PbI_2) की विलेयता $1.20 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ है इसका विलेयता उत्पाद स्थिरांक परिकलित कीजिए।
9. 298 K पर Bi_2S_3 की जल में विलेयता परिकलित कीजिए यदि इसका $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-97} \text{ mol}^5 \text{ dm}^{-15}$ हो।
10. 298 K. पर 0.10M NaI में AgI की विलेयता परिकलित कीजिए। इस तापमान पर AgI का $K_{\text{sp}} 8.5 \times 10^{-7}$ है।



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

12.1

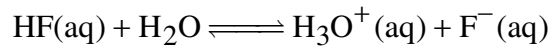
1. अर्हेनियस धारणा के अनुसार अम्ल ऐसे पदार्थ हैं जो कि जलीय विलयन के आयनन पर हाइड्रोजन + आयन (H^+) उत्पन्न करने की क्षमता रखते हैं। उदाहरण के लिए HCl या CH_3COOH .
2. अर्हेनियस परिभाषा की निम्नलिखित कमियाँ हैं:
 - यह केवल जलीय विलयनों के लिए सीमित है और पदार्थ का आयनन आवश्यक होता है।
 - यह कुछ पदार्थों, जिनमें हाइड्रोजन आयन (या हाइड्रोजनोक्साइड) की कमी होती है, के अम्लीय और क्षारीय व्यवहार की व्याख्या नहीं करते हैं। उदाहरण के लिए AlCl_3 तथा Na_2CO_3 .
3. ब्रॉस्टेड-लॉरी धारणा में, कोई अणु या आयन जो प्रोटॉन को ग्रहण कर सके, क्षार है जबकि अर्हेनियस धारणा में क्षार ऐसे पदार्थ हैं जो विलयन में हाइड्रोजनोक्साइड आयन देते हैं।
4. अम्ल $\text{HCl}, \text{H}_3\text{O}^+$
क्षार NH_3, CN^-



टिप्पणियाँ

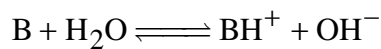
12.2

1. दुर्बल अम्ल, HF, के आयनन को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है



K_a के लिए व्यंजक होगा, $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$

2. एक दुर्बल क्षार BOH के लिए, जो जलीय विलयन में आंशिक वियोजित होता है और उसके वियोजन की माप α हो हम लिख सकते हैं



आरंभिक सान्द्रतायें	c	55	0	0
साम्य सान्द्रतायें	$c(1-\alpha)$	55	$c\alpha$	$c\alpha$

साम्य स्थिरांक व्यंजक या क्षार वियोजन स्थिरांक इस प्रकार लिखा जा सकता है

$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{B}]} = \frac{[c\alpha][c\alpha]}{c[1-\alpha]55}$$

पुनः व्यवस्थित करने पर,

$$\Rightarrow 55K = K_b = \frac{[c\alpha][c\alpha]}{c[1-\alpha]} = \frac{c^2\alpha^2}{c[1-\alpha]} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

चूँकि अम्ल बहुत दुर्बल है, $\alpha \ll 1$, हम एक की तुलना में नगण्य मान सकते हैं इसलिए

$$K_b \approx c\alpha^2 \quad \text{या} \quad \alpha^2 = \frac{K_b}{c} \quad \text{या} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

3. दी गई हाइड्रोनियम आयन सान्द्रता = $6.3 \times 10^{-2}\text{M}$

परिभाषा के अनुसार $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log 6.3 \times 10^{-2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -(0.7993 - 2.0000)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -(-1.2007) = \mathbf{1.2007}$$

4. दिया है : ग्लाइसिन की सान्द्रता = 1.0M

$$K_a = 1.67 \times 10^{-10}$$

एक दुर्बल अम्ल के लिए $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \alpha = \sqrt{1.67 \times 10^{-10}} = 1.29 \times 10^{-5}$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 1.29 \times 10^{-5} = 1.29 \times 10^{-5}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [1.29 \times 10^{-5}] = -(-4.8894) = \mathbf{4.8894}$$

12.3

1. यहाँ [अम्ल] = 0.05M तथा [लवण] = 0.025M; और $\text{pK}_a = 4.2$

इन मानों को हेन्डरसन समीकरण में प्रतिस्थापित करने पर हमें प्राप्त होता है।

$$\text{pH} = 4.2 + \log (0.05/0.025) = 4.2 + \log 2 = 4.2 + 0.3010 = \mathbf{4.5010}$$

2. माना Ag_2SO_4 की विलेयता 's' mol dm^{-3} है Ag^+ और SO_4^{2-} की सान्द्रता क्रमशः '2s' mol dm^{-3} तथा 's' mol dm^{-3} होगी और $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$

$$\text{दिया है } [\text{SO}_4^{2-}] = 2.5 \times 10^{-2}\text{M}$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = 2 \times 2.5 \times 10^{-2}\text{M} = 5 \times 10^{-2}\text{M}$$

इन मानों को K_{sp} के व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं

$$\mathbf{K_{\text{sp}} = [5 \times 10^{-2}]^2 \times [2.5 \times 10^{-2}] = 6.25 \times 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}$$

मॉड्यूल - 5

रासायनिक गतिकी



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

13

विद्युत-रसायन

विद्युत-रसायन में वैद्युत ऊर्जा और रासायनिक ऊर्जा के पारस्परिक परिवर्तन का अध्ययन किया जाता है। जब कुछ पदार्थों के जलीय विलयनों या गलित लवणों में से विद्युत धारा प्रवाहित की जाती है तो इससे रासायनिक अभिक्रिया होती है। दूसरी तरफ, शुष्क सेलों या लेड-अम्ल बैटरियों में रासायनिक अभिक्रियाएँ विद्युत ऊर्जा उत्पन्न करती हैं। इस पाठ में आप इन्हीं प्रक्रियाओं के कुछ पहलुओं का अध्ययन करेंगे।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- ऑक्सीकरण तथा अपचयन को इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण संकल्पना के पदों में समझ सकेंगे;
- एक अणु अथवा आयन में किसी परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या को परिकलित कर सकेंगे;
- अपचयोपचय अभिक्रियाओं के लिए रासायनिक समीकरणों को संतुलित कर सकेंगे;
- विद्युत अपघटनी चालन, चालकत्व और मोलर चालकता स्पष्ट कर सकेंगे;
- किसी विद्युत उपघटी के चालकता एवं मोलर चालकत्व पर तनुकरण के प्रभाव का वर्णन कर सकेंगे;
- विद्युत अपघटनी और गैल्वनी सेलों में भिन्नता कर सकेंगे;
- विद्युत अपघटन के फेराडे के नियमों को बता सकेंगे;
- कुछ प्रचलित विद्युत अपघट्यों के विद्युत अपघटन से प्राप्त उत्पादों को घोषित व प्रमाणिकता स्पष्ट कर सकेंगे;
- मानक इलेक्ट्रोड विभव और सैल के मानक इलेक्ट्रोड विभव को परिकलित करने में इसके उपयोग की चर्चा कर सकेंगे;
- मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड की व्याख्या कर सकेंगे;
- विद्युत रासायनिक श्रेणी और इसके अनुप्रयोग का वर्णन कर पायेंगे;
- इलेक्ट्रोड विभव पर सान्द्रता के प्रभाव (नर्स्ट समीकरण) को स्पष्ट कर सकेंगे;

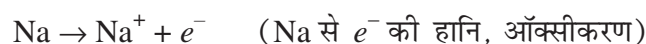
- नर्स्ट समीकरण पर आधारित संख्यात्मक प्रश्नों का हल कर सकेंगे;
- सेल के मानक इलेक्ट्रोड विभव (emf) और गिब्स ऊर्जा परिवर्तन में संबंध स्थापित कर पायेंगे;
- बैटरी एवं फ्यूल सेल की संरचना एवं कार्य को बता सकेंगे; और
- संचारण के क्रियाविधि का वर्णन कर सकेंगे।



टिप्पणियाँ

13.1 ऑक्सीकरण और अपचयन इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण प्रक्रमों के रूप में

ऑक्सीकरण तथा अपचयन अभिक्रियाएँ रासायनिक अभिक्रियाओं का एक महत्वपूर्ण संघटक वर्ग है। इलेक्ट्रॉनिक धारणा के अन्तर्गत ऑक्सीकरण तथा अपचयन को इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के रूप में इस प्रकार देखा जा सकता है: ऐसा प्रक्रम जिनमें कोई परमाणु या आयन एक या अधिक इलेक्ट्रॉन होता है, ऑक्सीकरण कहलाता है और वह प्रक्रम जिनमें एक परमाणु या आयन एक या अधिक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं, अपचयन कहलाता है। Na तथा Cl से NaCl के निर्माण में



सोडियम का ऑक्सीकरण होता है तथा क्लोरीन का अपचयन होता है। यहाँ सोडियम क्लोरीन के अपचयन में सहायता करता है और इसलिए अपचयन कारक या अपचायक कहलाता है।

रासायनिक अभिक्रिया में अपचायक वह स्पीशीज है जो कि अपना इलेक्ट्रॉन दूसरे अभिकारक को देता है। दूसरी ओर, क्लोरीन इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है, इसलिए यह एक ऑक्सीकरण कारक या ऑक्सीकारक है। ऑक्सीकारक वह स्पीशीज है जो कि रासायनिक अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं। यह ध्यान दीजिए कि ऑक्सीकरण और अपचयन प्रक्रम अलग-अलग नहीं होते हैं लेकिन साथ-साथ होते हैं और इसलिए इस प्रकार की अभिक्रियाएँ **ऑक्सीकरण-अपचयन अभिक्रियाएँ** या **अपचयोपचय** अभिक्रियाएँ कहलाती हैं। एक अपचयोपचय अभिक्रिया रासायनिक अभिक्रिया में ऑक्सीकरण और अपचयन अर्ध अभिक्रियाओं का योग होती है।

13.2 ऑक्सीकरण संख्या

एक साधारण अणु में आक्सीकृत या अपचित होने वाली स्पीशीज को आसानी से पहचाना जा सकता है। लेकिन बहुपरमाणुक अणुओं में, ऐसा करना कठिन है। पहले लिए गए NaCl के उदाहरण में सोडियम के ऑक्सीकरण की और क्लोरीन के अपचयन की पहचान करना आसान था लेकिन फेरस सल्फेट एवं पोटैशियम परमेगनेट (KMnO_4) में होने वाली अभिक्रिया में ऐसा करना कठिन होता है। इसलिए एक नए पद जिसे ऑक्सीकरण संख्या कहा जाता है, को प्रयोग किया गया है। **ऑक्सीकरण संख्या** एक प्रत्यक्ष आवेश है जो परमाणु पर प्रतीत होता है जब प्रत्येक इलेक्ट्रॉन युग्म को अधिक ऋण विद्युती परमाणु के साथ गिना जाता है। ऑक्सीकरण संख्या हमेशा परमाणु के लिए निश्चित की जाती है। यह एक संख्या है, जो कि धनात्मक या ऋणात्मक चिह्न से लिखी जाती है। संख्या इलेक्ट्रॉनों की संख्या को सूचित करती है जो कि विषम नाभिकीय सहसंयोजक



टिप्पणियाँ

आबंध में एक परमाणु से अधिक ऋणविद्युती परमाणु की ओर स्थानान्तरित कर जाते हैं, धनात्मक चिह्न उस परमाणु के लिए इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरित होता है और ऋणात्मक चिह्न ऋण-विद्युती परमाणु को दिया जाता है। ऑक्सीकरण संख्या की धारणा इस बात पर आधारित है कि एक विषम नाभिकीय परमाणु के सहसंयोजक आबंध में साझा इलेक्ट्रॉन युग्म अधिक ऋण-विद्युती परमाणु से संबंधित होता है। ऑक्सीकरण संख्या के लिए ऑक्सीकरण अवस्था पद का भी उपयोग भी करते हैं।

13.2.1 ऑक्सीकरण संख्या को निर्धारित करने के नियम

कुछ निश्चित नियम हैं जिनके द्वारा अणु के किसी आयन में किसी परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या को अभिकलित किया जाता है।

1. यदि परमाणु तात्विक रूप में होते हैं तो ऑक्सीकरण संख्या शून्य ली जाती है। उदाहरण के लिए, O_2 , Na , P_4 तात्विक रूपों में हैं इसलिए ऑक्सीकरण संख्या शून्य है।
 2. एक-परमाण्विक आयन की ऑक्सीकरण संख्या उस पर उपस्थित आवेश के समान होती है। उदाहरण के लिए, Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , S^{2-} की ऑक्सीकरण संख्या क्रमशः +1, +2, +3, -1, -2 है।
 3. लगभग सभी यौगिकों में आक्सीजन की ऑक्सीकरण संख्या -2 होती है परन्तु (क) परआक्साइडों जैसे Na_2O_2 , H_2O_2 में ऑक्सीकरण संख्या -1 होती है और (ख) सुपर आक्साइडों (KO_2) में $-\frac{1}{2}$ है।
 4. H की ऑक्सीकरण संख्या + 1 होती है जब यह अधातु से संयोजन करती है और जब धातु से संयोजन करती है तब -1 होती है। उदाहरणार्थ, HCl में H की आ. सं. +1 है लेकिन CaH_2 में -1 है।
 5. क्षारीय धातुओं की अपने यौगिकों में ऑक्सीकरण संख्या +1 होती है।
 6. यदि एक यौगिक दो विभिन्न तत्वों से बना है तो अधिक ऋण-विद्युती परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या ऋणात्मक होती है और कम ऋण-विद्युती परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या धनात्मक होती है। उदाहरणार्थ NCl_3 में, N की ऑक्सीकरण संख्या +3 है और Cl की ऑक्सीकरण संख्या -1 है।
 7. उदासीन यौगिक में उसके समस्त परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्या का योग शून्य होता है।
 8. बहुधात्विक आयन में उसके समस्त परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्या का योग आयन पर आवेश के बराबर होता है। CO_3^{2-} में कार्बन और ऑक्सीजना में ऑक्सीकरण संख्याओं का योग -2 है।
आइए हम कुछ उदाहरणों को लेकर समझते हैं। (क) H_2SO_4 (ख) NO_3^- (ग) ClO_4^- में S, N और Cl की ऑक्सीकरण संख्या क्रमशः इस प्रकार परिकलित होगी।
(क) H_2SO_4 में सल्फर की ऑक्सीकरण संख्या x मानते हैं।
2. चूँकि O की ऑक्सीकरण संख्या -2 है। इसलिए चार O परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्याओं का योग -8 के बराबर है।



टिप्पणियाँ

3. प्रत्येक H की ऑक्सीकरण संख्या + 1 है क्योंकि यह अधातु से आर्बधित है। इसलिए दो हाइड्रोजन परमाणुओं की कुल ऑक्सीकरण संख्या +2 होती है।
4. H_2SO_4 एक उदासीन अणु है। इसलिए सब ऑक्सीकरण संख्याओं का योग शून्य के बराबर है। इसलिए

$$+2 + x - 8 = 0$$

$$x = +6$$

इसलिए H_2SO_4 में सल्फर की ऑक्सीकरण संख्या + 6 है।

(ख) NO_3^- में पहले प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या को -2 मान लीजिए। यहाँ सभी उपस्थित परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्याओं का योग आयन पर उपस्थित आवेश के बराबर होगा।

$$\therefore x - 6 = -1$$

$$x = +5$$

N की ऑक्सीकरण संख्या + 5 है

(c) ClO_4^- में $x - 8 = -1$

$$x = +7$$

13.3 रेडॉक्स अभिक्रिया को संतुलित करना

रेडॉक्स अभिक्रिया को निम्नलिखित किसी भी विधियों द्वारा संतुलित किया जा सकता है:

- ऑक्सीकरण संख्या विधि
- आयन इलेक्ट्रॉन विधि

13.3.1 ऑक्सीकरण संख्या विधि द्वारा संतुलित करना

इस विधि द्वारा रेडॉक्स अभिक्रिया को संतुलित करने में निम्नलिखित पद शामिल हैं:

- अभिक्रिया की रचनात्मक समीकरण लिखें अर्थात् स्टॉइकियोमेट्रिक गुणांकों के बिना समीकरण।
- समीकरण में प्रत्येक परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या उसके संकेत के ऊपर लिखिए।
- उन परमाणुओं को पहचानिए जिनकी ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन हो रहा है।
- जिन परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन हो रहा है उनकी ऑक्सीकरण संख्या में प्रति परमाणु में वृद्धि या कमी को परिकलित कीजिए। यदि एक से अधिक परमाणु इसमें शामिल हों तो इस संख्या की वृद्धि या कमी को, उन परमाणुओं जिनमें परिवर्तन हो रहा है, की संख्या से गुणा कर ऑक्सीकरण संख्या में कुल परिवर्तन निकाला जाता है।



टिप्पणियाँ

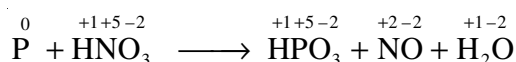
- (5) अभिकारक की तरफ की ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि या कमी को, ऑक्सीकारकों तथा अपचायकों के सूत्रों को यथायोग्य संख्या से गुणा करके, बराबर कीजिए।
- (6) हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन के अलावा समीकरण के सभी परमाणुओं को संतुलित कीजिए।
- (7) अन्त में H और O को भी संतुलित कीजिए।
- (8) यदि अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में हो रही है तब O परमाणु को संतुलित करने के लिए जिधर O परमाणु कम हों उस तरफ H₂O अणुओं की आवश्यक संख्या जोड़ी जाती है। H परमाणुओं को संतुलित करने के लिए उस ओर, जहाँ H परमाणु की कमी हो, H⁺ जोड़ा जाता है।
- (9) यदि अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में हो रही है तब जिधर ऋण आवेशों की संख्या कम होती है उधर OH⁻ को जोड़ा जाता है तथा इसके बाद H₂O अणुओं को जोड़कर OH⁻ को संतुलित किया जाता है।

उदाहरण 13.1: जब फॉस्फोरस की नाइट्रिक अम्ल से अभिक्रिया की जाती है तो नाइट्रिक आक्साइड बनता है।

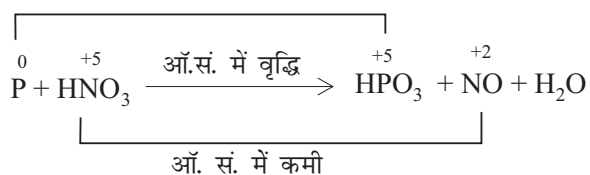
- (i) इसका रचनात्मक समीकरण है:



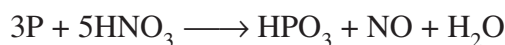
- (ii) रचनात्मक समीकरण में प्रत्येक परमाणु के ऊपर उसकी ऑक्सीकरण संख्या लिखते हैं।



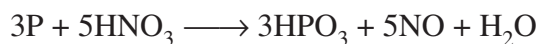
3. P और N की ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन होता है।



4. अभिकारकों की तरफ P और N की ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि अथवा कमी को बराबर करने पर



5. समीकरण की दोनों ओर P और N परमाणुओं को संतुलित करते हैं



6. समीकरण में O तथा H पहले ही संतुलित हैं।



टिप्पणियाँ

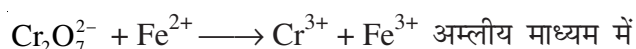
13.3.2 आयन इलेक्ट्रॉन विधि द्वारा संतुलन

यह विधि इस सिद्धान्त पर आधारित है कि ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया के दौरान खो गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या अपचयन अर्ध-अभिक्रिया में ग्रहण किए गए इलेक्ट्रॉनों के बराबर होती है।

इसमें शामिल चरण इस प्रकार हैं—

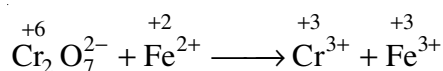
1. रचनात्मक समीकरण में प्रत्येक परमाणु के संकेत के ऊपर उसकी ऑक्सीकरण संख्या लिखिए।
2. ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन होने वाले परमाणुओं को ढूँढ़िए। इस प्रकार उन सपीशीज को ढूँढ़िए जो क्रमशः ऑक्सीकृत और अपचयित होती हैं।
3. पूरी समीकरण को दो अर्ध-अभिक्रियाओं में बाँटिए अर्थात् ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया तथा अपचयन अर्ध-अभिक्रिया।
4. प्रत्येक अर्ध-अभिक्रिया में ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन वाले परमाणुओं को संतुलित कीजिए।
5. प्रत्येक अर्ध-अभिक्रिया में ऑक्सीकरण संख्या में कुल परिवर्तन परिकलित कीजिए जो कि कुल इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण की संख्या के समान होता है।
6. स्थानांतरण इलेक्ट्रॉनों की समस्त संख्याओं जैसा कि ऊपर परिकलित किया है, को अभिकारकों की तरफ अपचयन अर्ध-अभिक्रिया में और ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया दायी तरफ जोड़ें।
7. आवेशों को H^+ (अम्लीय माध्यम अभिक्रियाओं के लिए) या OH^- (क्षारीय माध्यम अभिक्रियाओं के लिए) समीकरण में या तो बायीं ओर या दायीं ओर जोड़कर संतुलित कीजिए।
8. अन्त में H_2O को आवश्यक तरफ जोड़कर H और O को संतुलित कीजिए।
9. दो अर्ध अभिक्रियाओं को इस प्रकार जोड़िए जिससे कुल इलेक्ट्रॉनों की संख्या दोनों तरफ निरस्त हो जाए। ऐसा करने के लिए अर्ध-अभिक्रियाओं को किसी संख्या से गुणा करते हैं जिससे कि इलेक्ट्रॉनों की संख्या दोनों तरफ बराबर हो जाए।

उदाहरण 13.2: निम्नलिखित रचनात्मक अभिक्रिया को आयन इलेक्ट्रॉन विधि द्वारा संतुलित कीजिए



दिए गए नियमों का उल्लेख करते हुए:

चरण I और II: रचनात्मक समीकरण में परमाणु के संकेत के ऊपर ऑक्सीकरण संख्या लिखिए।



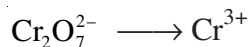
चरण III: Fe^{2+} की ऑक्सीकरण संख्या बढ़ रही है इसलिए इसका ऑक्सीकरण होता है और Cr^{+6} की ऑक्सीकरण संख्या कम हो रही है इसलिए इसका अपचयन होता है।



टिप्पणियाँ

चरण IV : अभिक्रियाओं को दो अर्ध-अभिक्रियाओं में बांटे

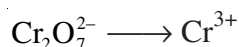
(a) अपचयन अर्ध-अभिक्रिया



(b) ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया



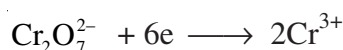
पहले अपचयन अर्ध-अभिक्रिया को संतुलित कीजिए



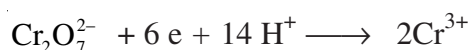
चरण V : उन परमाणुओं को जिनकी ऑक्सीकरण संख्या में परिवर्तन होता है, संतुलित करें।



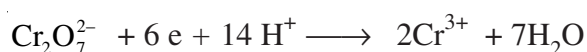
चरण VI और VII : स्थानांतरण किए गए इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या लिखिए। यहाँ पर प्रत्येक परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या में 3 का परिवर्तन है। इसलिए दो Cr परमाणुओं की ऑक्सीकरण संख्या में 6 का परिवर्तन होता है।



चरण VIII : बायीं तरफ H^+ जोड़कर आवेश को संतुलित करें।



चरण IX : दायीं तरफ H_2O जोड़कर H और O को संतुलित करें।

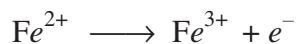


ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया को संतुलित करना

चरणों के अनुसार जिनका कि ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया में अनुसरण किया गया है

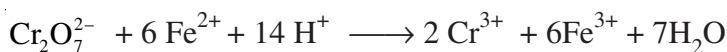
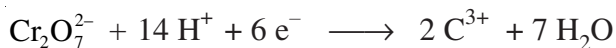


(i) परमाणु दोनों तरफ संतुलित हैं, इसलिए हम अगले चरण पर जाते हैं जिसमें यह देखना है कि कितने इलेक्ट्रॉन स्थानांतरित हुए हैं?



आवेश को संतुलित करें और यह संतुलित है।

चरण X : दो अर्ध-अभिक्रियाओं को जोड़ें:



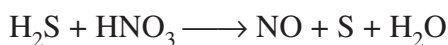
पाठगत प्रश्न 13.1

1. निम्नलिखित में मोटे अक्षरों में लिखे तत्वों की ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात कीजिए:

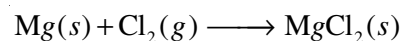
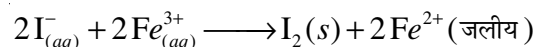


2. ऑक्सीकरण और अपचयन में ऑक्सीकरण संख्या का कैसे परिवर्तन होता है?

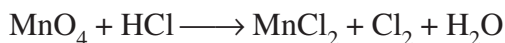
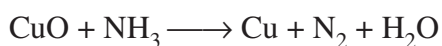
3. निम्नलिखित में ऑक्सीकरण कारकों और अपचयन कारकों को लिखिए:



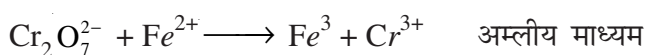
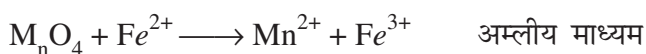
4. निम्नलिखित के लिए अर्ध-अभिक्रिया लिखिए:



5. ऑक्सीकरण संख्या विधि द्वारा संतुलित कीजिए:



6. निम्नलिखित को आयन इलेक्ट्रॉन अर्ध-अभिक्रिया विधि द्वारा संतुलित कीजिए:



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

13.4 विद्युत अपघटनी चालन

जब विद्युत-धारा को किसी पदार्थ के जलीय विलयन से गुजारा जाता है, तो यह विद्युत धारा प्रवाहित हो भी सकती है और नहीं भी। रासायनिक पदार्थों जो कि जलीय विलयन में विद्युत धारा का प्रवाह करते हैं, विद्युत-अपघट्य कहलाते हैं और जो धारा का चालन नहीं करते हैं वे विद्युत-अनपघट्य कहलाते हैं। विलयन में विद्युत धारा के प्रवाह की इस परिघटना को विद्युत अपघटनी चालन कहते हैं।

विद्युत अपघटनी चालन विलयन में धनायनों और ऋणायनों के गतिशील होने के कारण होता है। विलयन की विद्युत चालकता, (क) विलेय की प्रकृति (ख) आयन की संयोजकता (ग) विलयन की सान्द्रता (घ) तापमान पर निर्भर करती है। इस भाग में आप वैद्युत अपघट्यों की चालकता को व्यक्त करने तथा उन्हें प्रभावित करने वाले कारकों को प्रकट करने के विभिन्न तरीकों को सीखेंगे।

13.4.1 चालकत्व और चालकता

ठोस चालकों की तरह वैद्युत अपघटनी विलयन भी ओम के नियम का पालन करते हैं। जब किसी विलयन में से I ऐम्पियर की विद्युत धारा प्रवाहित होती है और जिससे R ओम का प्रतिरोध होता है तब V वोल्ट के विभवांतर पर ओम नियम के अनुसार

$$V = I \cdot R$$

यदि विलयन को एक विद्युत-अपघटनी सेल में लिया जाता है और उसमें इलेक्ट्रोडों के बीच l cm की दूरी हो और प्रत्येक के क्रॉस सेक्शन का क्षेत्रफल A cm² हो तो वैद्युत अपघट्य का प्रतिरोध R , l के समानुपाती होता है और A के व्युत्क्रमानुपाती होता है। इस प्रकार

$$R \propto \frac{l}{A}$$

$$\text{और} \quad R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad \dots(13.1)$$

जहाँ पर ρ (रो) समानुपातिकता स्थिरांक है और यह आपेक्षिक प्रतिरोध या प्रतिरोधिता कहलाता है। यह विद्युत अपघट्य के स्वभाव, सान्द्रता और तापमान की एक विशिष्टता है।

विलयनों के संदर्भ में यह अधिक उपयुक्त है कि उनके चालकत्व और चालकता पर विचार किया जाए न कि उनकी प्रतिरोधता और आपेक्षिक प्रतिरोधता पर। चालकत्व प्रतिरोध का व्युत्क्रमी होता है। चालकता को L से इंगित किया जाता है और इसे ohm⁻¹ की मात्रकों में मापा जाता है जिसे अब साइमेनस (siemens), S नाम दिया जाता है। चालकत्व व चालकता को κ (कप्पा) से इंगित किया जाता है। इस तरह, परिभाषा द्वारा

$$L = \frac{1}{R} \quad \text{तथा} \quad \kappa = \frac{1}{\rho} \quad \dots(13.2)$$

κ के मात्रकों को (i) के संबंध से निकाला जा सकता है जैसे—

(i) का उल्टा है :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l}$$

या
$$L = k \frac{A}{l}$$

और
$$k = L \frac{l}{A} = S \frac{\text{cm}}{\text{cm}^2} = S \text{ cm}^{-1} \quad \dots(13.3)$$

चालकत्व (k) को $S \text{ cm}^{-1}$ या $100 S \text{ m}^{-1}$ में व्यक्त किया जाता है।

13.4.2 चालकत्व का मापन

विद्युत अपघट्य की चालकत्व चालकता सेल की सहायता से मापी जाती है। चालकता सेल एक युक्ति है जिसमें दो समानांतर प्लेटिनम इलेक्ट्रोड प्लेटिनम ब्लैक द्वारा कोल्ड होते हैं।

लम्बाई का एस.आई (SI) मात्रक मीटर है, इसलिए चालकता k की मात्रक $S \text{ m}^{-1}$ है, लेकिन साधारणतया $S \text{ cm}^{-1}$ इकाई उपयोग होती है। चालकता के व्यंजक में $\frac{l}{A}$ एक स्थिरांक है। यहाँ पर l दो समानांतर इलेक्ट्रोडों की दूरी को दर्शाता है और A इलेक्ट्रोडों के क्रॉस सेक्शन क्षेत्रफल को दर्शाता है। इसलिए दिए गए चालकता सेल के लिए $\frac{l}{A}$ एक स्थिरांक है जिसे सेल स्थिरांक कहते हैं।

$$k (\text{चालकता}) = \text{चालकत्व} \times \text{स्थिरांक}$$

कुछ पदार्थों की चालकताएँ सारणी 13.1 में दी गई हैं।

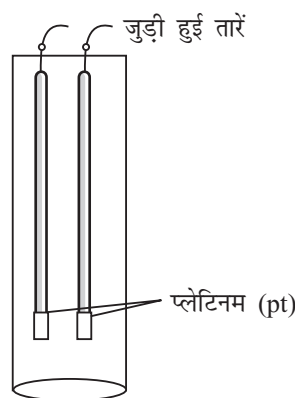
तालिका 13.1, 298 K पर कुछ विशेष पदार्थों की चालकता

पदार्थ	$k/S \text{ cm}^{-1}$	पदार्थ	$k/S \text{ cm}^{-1}$
शुद्ध जल	6.0×10^{-8}	सिल्वर धातु	6.1×10^5
0.1 M HCl	3.5×10^{-2}	पारा	1.0×10^4
0.1M NaCl	9.2×10^{-3}	काँच	1.0×10^{-14}
0.1M CH_3COOH	4.7×10^{-4}		
0.1M NH_4OH	3.4×10^{-4}		

सारणी से हम पाते हैं कि धातुओं की चालकताएँ बहुत उच्च होती हैं और शुद्ध जल और काँच की बहुत कम।



टिप्पणियाँ



चित्र 13.1 : चालकता सेल



टिप्पणियाँ

13.4.3 मोलर चालकता

किसी विलयन की विद्युत अपघटनी चालकता विलयन में विद्युत अपघट्य की सान्द्रता पर निर्भर करती है। इसलिए, विद्युत अपघट्य की चालकता को विधिवत् मोलर चालकता के रूप में स्पष्ट किया जाता है।

मोलर चालकता एक निश्चित सान्द्रता वाले विलयन में एक मोल वैद्युत अपघट्य द्वारा बनेने वाले समस्त आयनों का चालकता बल है।

इसे λ_m द्वारा इंगित करते हैं और इसका k से संबंध इस प्रकार है

$$\lambda_m = \frac{1000k}{M} \quad \dots(13.4)$$

यहाँ पर M विलयन की मोलरता है। इसके मात्रक $\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$ हैं।

13.5 चालकता को प्रभावित करने वाले कारक

जैसा कि बताया गया है कि विद्युत अपघट्यों की चालकता उनकी प्रकृति के निम्नलिखित पहलुओं पर निर्भर करती है।

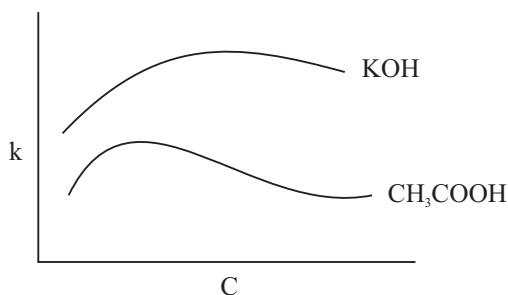
(क) **वैद्युत् अपघट्य का स्वभाव:** वैद्युत अपघट्यों की चालकता उनके स्वभाव के निम्नलिखित बिन्दुओं पर निर्भर करती है।

- (i) **दुर्बल या प्रबल वैद्युत अपघट्य:** दुर्बल वैद्युत् अपघट्य कम आयन देता है इसलिए इसकी चालकता समान सान्द्रता के प्रबल वैद्युत अपघट्य से अपेक्षाकृत कम होती है।
- (ii) **आयनों की संयोजकता:** उच्च संयोजकता वाले आयन अधिक आवेश वहन करते हैं और इसलिए वे निम्न संयोजकता वाले आयनों की अपेक्षा अधिक आवेश संचारित करते हैं। इस प्रकार उनकी चालकता कम संयोजकता वाले वैद्युत अपघट्यों से अधिक होती है।
- (iii) **आयनों की गति:** वह आयन जिसकी तेज गति होती है, आवेश को भी तेजी से वहन करेगा और इसलिए उसका चालकता बल अधिक होता है।

(ख) **तापमान:** वैद्युत अपघट्यों की चालकता सामान्यतयः प्रत्येक डिग्री तापमान के बढ़ने से लगभग 2-3 प्रतिशत बढ़ती है। तापमान के बढ़ने पर विलायक की श्यानता घटती है और आयन तेजी से गति करते हैं। दुर्बल वैद्युत अपघट्यों की स्थिति में जब तापमान बढ़ता है, इसकी वियोजन की मात्रा बढ़ जाती है, इसलिए चालकता बढ़ती है।

(ग) **सान्द्रता**

(i) **सान्द्रता के साथ चालकता (k) का परिवर्तन:** जब विलयन का तनुकरण किया जाता है तो इसकी चालकता भी कम हो जाती है क्योंकि k विलयन के 1cm^3 आयतन में उपस्थित सभी आयनों की चालकता बल पर है। जब विलयन का तनुकरण किया जाता है तो आयनों की संख्या प्रति cm^3 भी घटती है, अतः k भी कम हो जाता है।



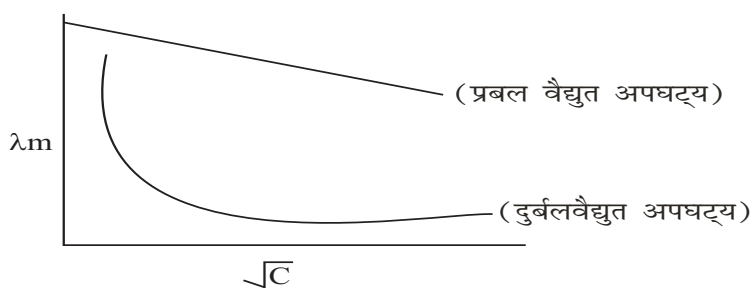
चित्र 13.2: सान्द्रता के साथ चालकता में परिवर्तन

- (ii) सान्द्रता के साथ मोलर और तुल्यांकी चालकता में परिवर्तन: जब विलयन का तनुकरण किया जाता है तो इसके आयनों की संख्या घटती है। λ_m को इस प्रकार निरूपित किया जाता है।

$$\lambda_m = \frac{1000k}{M}$$

यहाँ k वैद्युत चालकता है और M मोलर सान्द्रता है

λ_m में यह वृद्धि दो कारकों के परिणामस्वरूप है। सान्द्रता में कमी करने पर k और M दोनों कम होते हैं। इन दोनों में से k , λ_m को कम करने की कोशिश करता है जब दूसरा कारक M इसे बढ़ाने की कोशिश करता है। चूँकि M में कमी बहुत अधिक है इसलिए 'नेट' परिणाम में λ_m बढ़ता है। लेकिन प्रबल और दुर्बल वैद्युत् अपघट्य तनुकरण करने पर विभिन्न प्रकार के व्यवहार दर्शाते हैं (चित्र 13.3)।



चित्र 13.3 : सान्द्रता के साथ मोलर चालकता में परिवर्तन

चित्र 13.3 से हमें ज्ञात होता है कि तनुकरण करने पर प्रबल वैद्युत अपघट्य जैसे KCl की मोलर चालकता में वृद्धि बहुत धीरे-धीरे होती है और इसका सभी सान्द्रताओं पर मान उच्च होता है जबकि दुर्बल अपघट्य जैसे CH_3COOH में तनुकरण करने पर λ_m धीरे-धीरे बढ़ती है जबकि और अधिक तनु करने पर इसकी तेजी से वृद्धि होती है। इन प्रेक्षणों को इस प्रकार स्पष्ट किया जा सकता है: चूँकि KCl एक प्रबल वैद्युत-अपघट्य है, यह सभी सान्द्रताओं पर पूर्णरूप से वियोजित हो जाता है। सान्द्रित विलयनों में, दो विपरीत आयनों में आकर्षण अधिक होता है और इनकी



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

चालकता की योग्यता कम हो जाती है। तनुकरण करने पर अन्तरा-आयनिक बलों में कमी होती है और आयन तेजी से गतिशील होते हैं जिससे मोलर चालकता बढ़ती है।

दूसरी ओर, वैद्युत् अपघट्यों के सान्द्र विलयनों में मोलर-चालकता कम होती है। ऐसा दुर्बल वैद्युत् अपघट्यों के आंशिक वियोजन (आयनन) के कारण होता है। विलयन का तनुकरण करने पर आयनन का स्तर बढ़ता है जिससे आयनों की संख्या बढ़ जाती है और इसके फलस्वरूप दुर्बल अपघट्यों की मोलर चालकता में तेजी से वृद्धि होती है।

13.5.1 कोलराऊश नियम

कोलराऊश ने काफी अधिक संख्या में प्रबल वैद्युत्-अपघट्यों की अनंत तनुता पर मोलर चालकता ज्ञात की। अपने प्रेक्षणों के आधार पर उसने यह निष्कर्ष निकाला कि अनंत तनुता पर प्रत्येक आयन, विद्युत्-अपघट्य की कुल चालकता में एक निश्चित मात्रा का योगदान करता है। यह योगदान **मोलर आयनिक चालकता** कहलाता है। उन्होंने अपने प्रेक्षणों का इस प्रकार विश्लेषण किया:

प्रत्येक आयन, विद्युत्-अपघट्य की कुल चालकता में एक निश्चित मात्रा का योगदान करता है जो दूसरे आयनों की उपस्थिति पर निर्भर नहीं करता।

यह आयनों के स्वतंत्र अभिगमन का कोलराऊश नियम कहलाता है।

अनंत तनुता पर एक लवण जैसे KCl के लिए मोलर चालकता इस प्रकार लिख सकते हैं

$$\lambda_m^\infty \text{KCl} = \lambda_m^\infty \text{K}^+ + \lambda_m^\infty \text{Cl}^{-1}$$

सामान्यतया, अनंत तनुता पर सूत्र $A_x B_y$ वाले लवण के लिए मोलर चालकता इस प्रकार लिखी जाती है:

$$\lambda_m^\infty (A_x B_y) = x \lambda_m^\infty (A^{y+}) + y \lambda_m^\infty (B^{x-})$$

यहाँ λ_m^∞ अनंत तनुता पर मोलर-चालकता का सूचक है। यह नियम दुर्बल वैद्युत् अपघट्यों की अनंत तनुता पर मोलर चालकता परिकलित करने में उपयोग किया जाता है जिनके λ_m^∞ को आलेखीय विधि द्वारा प्राप्त नहीं किया जा सकता है।

उदाहरण 13.3: NaCl, HCl तथा CH_3COONa के लिए λ^∞ क्रमशः 126.0, 426.0 तथा 91.0 $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ है। CH_3COOH के लिए λ^∞ परिकलित कीजिए।

हल: $\lambda^\infty \text{CH}_3\text{COOH} = \lambda^\infty (\text{H}^+) + \lambda^\infty (\text{CH}_3\text{COO}^-)$

$$= \lambda^\infty (\text{H}^+) + \lambda^\infty (\text{Cl}^-) + \lambda^\infty (\text{Na}^+) + \lambda^\infty (\text{CH}_3\text{COO}^-) - \lambda^\infty (\text{Na}^+) -$$



पाठगत प्रश्न 13.2

1. वैद्युत अपघट्यों के विलयन विद्युत का चालन कैसे करते हैं?
2. चालकत्व और मोलर चालकता को परिभाषित कीजिए।
3. चालकत्व एवं चालकता की इकाइयाँ दीजिए।
4. एक वैद्युत अपघट्य के मात्रक को प्रभावित करने वाले कारकों को सूचीबद्ध कीजिए।
5. दुर्बल और प्रबल वैद्युत अपघट्यों की मोलर चालकता परिवर्तन का आलेख खींचिए।
6. $Al_2(SO_4)_3$ की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता के लिए व्यंजक लिखिए।



टिप्पणियाँ

13.6 विद्युत-रासायनिक सेल

एक विद्युत-रासायनिक सेल वह युक्ति है जिसका उपयोग विद्युत ऊर्जा और रासायनिक ऊर्जा के अंतरा-रूपांतरण में होता है। एक विद्युत-रासायनिक सेल में दो इलेक्ट्रोड (कैथोड और एनोड) होते हैं और एक वैद्युत अपघट्य।

वे दो तरह के होते हैं: ऊर्जा के रूपांतरण के स्वभाव पर आधारित हैं:

(क) विद्युत-अपघटनी सेल (फेराडियक सेल)

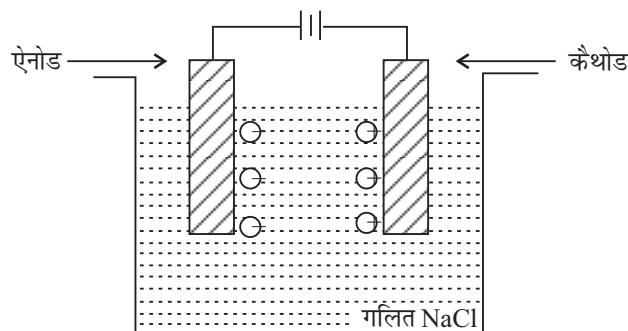
विद्युत अपघटनी सेल में एक बैटरी को सेल के इलेक्ट्रोडों पर अपचयोपचम (रेडॉक्स) अभिक्रिया के होने के लिए प्रयोग करते हैं। इसप्रकार में सेल विद्युत ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित करते हैं।

(ख) गैल्वानिक सेल (वोल्टाइक सेल)

गैल्वानिक सेल में इलेक्ट्रोडों पर होने वाली रेडॉक्स अभिक्रिया के कारण इलेक्ट्रोड विभव (emf) पैदा होता है। ये सेल रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करते हैं।

13.7 विद्युत-अपघटनी सेल

एक विद्युत अपघटनी सेल में दो इलेक्ट्रोड होते हैं जो बैटरी से जुड़े होते हैं जैसा कि चित्र 13.4 में दर्शाया गया है।



चित्र 13.4: विद्युत-अपघटनी सेल



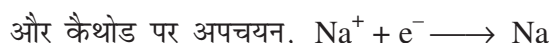
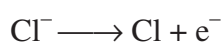
टिप्पणियाँ

एक विद्युत-अपघटनी सेल में विद्युत ऊर्जा रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित होती है। विद्युत-अपघट्य के उसके आयनों में अपघटित होने के प्रक्रम को, जब उसमें विद्युत धारा प्रवाहित हो रही हो, को **विद्युत अपघटन** कहते हैं। जब एक वैद्युत अपघट्य से विद्युत प्रवाहित होती है, एक रासायनिक परिवर्तन अर्थात् इलैक्ट्रोड पर वैद्युत अपघट्य का आयनों में अपघटन होता है।

विद्युत क्षेत्र में Cl^- आयन धनात्मक इलैक्ट्रोड (ऐनोड) पर जाते हैं और इलेक्ट्रॉन खोकर ऑक्सीकृत हो जाते हैं। Na^+ आयन ऋणात्मक इलैक्ट्रोड (कैथोड) पर जाते हैं और अपचित हो जाते हैं।

इस प्रक्रम को ऐसे दर्शाया जा सकता है।

ऐनोड पर ऑक्सीकरण



13.7.1 फेराडे के विद्युत अपघटन के नियम

फेराडे ने विद्युत अपघटन के मात्रात्मक पहलूओं का अध्ययन किया और अपने अध्ययन के परिणाम का निम्नलिखित दो नियमों में वर्णन किया जो कि फेराडे के विद्युत अपघटन के नियम से जाने जाते हैं।

(I) फेराडे का विद्युत अपघटन का प्रथम नियम

इस नियम के अनुसार विद्युत अपघटन के समय निकलने वाले पदार्थ का द्रव्यमान गलित या विलयन अवस्था में, विद्युत अपघटित में प्रवाहित विद्युत की मात्रा के समानुपाती होता है। गणितय रूप में यदि, Q कुलंब विद्युत प्रवाहित करने पर उन्मुक्त पदार्थ का द्रव्यमान w है तो

$$w \propto Q$$

और $w = zQ$... (13.5)

यहाँ z अनुपातिक स्थिनांक है जिसे पदार्थ का विद्युत रासायनिक तुल्यांक कहते हैं।

प्रवाहित की गई विद्युत की मात्रा Q , एम्पीयर में प्रवाहित की हुई धारा की प्रबलता I और सेकंड t में समय से सम्बन्धित होती है

$$Q = I.t$$

$\therefore w = zIt$... (13.6)

1 कुलम्ब ($Q = 1$) आवेश या एक एम्पीयर ($I = 1$) की विद्युत एक सेकंड ($t = 1$) के लिए प्रवाहित करने पर एक पदार्थ का विद्युत तुल्यांक z , इससे एकत्रित द्रव्यमान होता है।

(II) फेराडे का विद्युत अपघटन का द्वितीय नियम

यह नियम विभिन्न पदार्थों पर एक समान विद्युत की मात्रा प्रवाहित करने पर उन्मुक्त या निकलने वाले द्रव्यमानों से सम्बन्धित है। इस नियम के अनुसार जब समान विद्युत की मात्रा विभिन्न विद्युत अपघटियों से प्रवाहित की जाती है (विभिन्न विद्युत अपघटियों सेलों को श्रंखलावद्ध जोड़ने पर) तो विभिन्न पदार्थों के निकले गए द्रव्यमान उनके रासायनिक तुल्य द्रव्यमानों के समानुपाती होते हैं। किसी पदार्थ का तुल्य द्रव्यमान जो कि रीडोक्स अभिक्रियाओं (आक्सीकरण अपचयन) इनके मोलर द्रव्यमानों से इस प्रकार सम्बन्धित होते हैं

$$\text{तुल्याकी द्रव्यमान} = \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{\text{हानि या लाभ इलेक्ट्रानों की संख्या}}$$

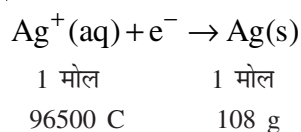
मान लीजिए दो पदार्थों के निकलने वाले द्रव्यमानों w_A तथा w_B दो विद्युत अपघटिय सेलों को श्रंखलावद्ध करने पर मिलते हैं, तब

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{A \text{ का तुल्य द्रव्यमान}}{B \text{ का तुल्य द्रव्यमान}}$$

उदाहरण 13.4: जब 500 कुलम्ब की विद्युत AgNO_3 के विलयन में प्रवाहित करते हैं तो सिल्वर का कितना द्रव्यमान जमा होगा? (Ag का परमाणु द्रव्यमान = 108 g)

हल

अभिक्रिया के अनुसार कैथोड पर सिल्वर जमा होता है



इसलिए 108 ग्राम सिल्वर उत्पन्न करने के लिए इलेक्ट्रानों का 1 मोल (1 फेराडे) या 96500 कुलम्ब विद्युत की आवश्यकता होगी

96500 C 108 g Ag उत्पन्न करती है

$$500 \text{ C} \frac{108 \times 500}{96500} = 0.56 \text{ g Ag उत्पन्न होगी।}$$

उदाहरण 13.5: कुछ समय के लिए विद्युत प्रवाहित करने पर यह पाया कि AgNO_3 से भरी हुई कैथोड पर 32.4 g Ag जमा हुआ। दूसरे विद्युत अपघटनी सेल में CuSO_4 के विलयन का विद्युत अपघटन करने के यदि इसे श्रंखला में AgNO_3 सेल से जोड़



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

दिया जाए तो कितना कॉपर का भार जमा होगा? विद्युत अपघटन से पहले कॉपर कैथोड का द्रव्यमान 27.33 ग्राम था। (तुल्याकी द्रव्यमान Ag = 108 g; Cu = 31.75 g)

हल:

फेराडे के विद्युत अपघटन के दूसरे नियम के अनुसार

$$\frac{\text{जमा हुए कॉपर का द्रव्यमान}}{\text{जमा हुए सिल्वर का द्रव्यमान}} = \frac{\text{कॉपर का तुल्याकी द्रव्यमान}}{\text{सिल्वर का तुल्याकी द्रव्यमान}}$$

$$\frac{\text{जमा हुए कॉपर का द्रव्यमान}}{32.4 \text{ g}} = \frac{31.75 \text{ g}}{108 \text{ g}}$$

$$\text{जमा हुए कॉपर का द्रव्यमान} = \frac{31.75 \text{ g} \times 32.4 \text{ g}}{108 \text{ g}} = 9.53 \text{ g}$$

विद्युत अपघटन से पहले कॉपर कैथोड का द्रव्यमान = 27.33g

$$\begin{aligned} \text{विद्युत अपघटन के बाद कॉपर कैथोड का द्रव्यमान} &= 27.33 + 9.53 \\ &= 36.86 \text{ g} \end{aligned}$$

13.7.2 विद्युत अपघटन के उत्पाद

विद्युत अपघटन के समय धनात्मक आयन का कैथोड पर अपचयन और ऋणात्मक आयनों का एनोड पर आक्सीकरण होता है और रासायनिक अभिक्रिया एक अस्वैच्छिक दिशा में होती है। किसी भी इलेक्ट्रोड प्रक्रम के लिए कम से कम आवश्यक विभव को **उन्मुक्त विभव या विघटन विभव** कहते हैं। उन्मुक्त विभव कैथोड प्रक्रम (अपचयन) के लिए इलेक्ट्रोड विभव के बराबर होता है और एनोडिक प्रक्रम (ऑक्सीकरण) के लिए परिमाण के बराबर होता है। लेकिन संकेत में इलेक्ट्रोड विभव के विपरीत होता है।

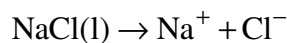
किसी भी इलेक्ट्रोड पर वह प्रक्रम (ऑक्सीकरण, अपचयन) जो आसानी से सम्भव है हो सकता है। उस आयन का अपचयन होता है जिस आयन का 3-मूक्त विभव अधिक होता है तथा जिसका उन्मुक्त विभव कम या ऑक्सीकारक विभव अधिक होता है, का ऑक्सीकरण होता है।

बहुत सी स्थितियों में वास्तविक उन्मुक्त विभव का मान अपेक्षा से अधिक हो जाता है। इन दोनो विभवों के बीच में अंतर अधिविभव कहलाता है। सामान्यतः अधिविभव तब होता है जब गैसीय उत्पाद बनते हैं और कैथोड की प्रकृति पर निर्भर करता है। प्लेटिनम कैथोड पर उन्मुक्त H₂ के लिए अधिविभव 0.00 V लेकिन मरकरी कैथोड पर 1.5 V होता है। अधिविभव के कारण वह प्रक्रम नहीं हो पाता जिसे आसानी से हो जाना चाहिये। उदाहरण –

विद्युत अपघटन के उत्पाद

1. गलित NaCl का विद्युत अपघटन (Pt इलेक्ट्रोड पर)

गलित NaCl अपने ही धनायन और ऋणायन देता है



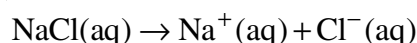
इसलिए एनोड और कैथोड पर केवल एक प्रक्रम ही सम्भव है

एनोडिक प्रक्रम (आक्सीकरण): $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$

कैथोडिक प्रक्रम (अपचयन): $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na(l)}$

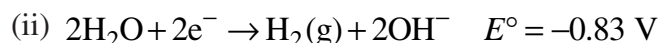
2. जलीय NaCl का अपघटन (Pt इलेक्ट्रोड)

विलेय NaCl अपने विलयन में आयोसीकरण हो जाता है



कैथोड पर

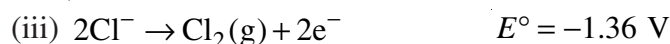
कैथोड पर केवल Na^+ आयन होते हैं जो कि अपचयित हो जाता है लेकिन H_2O भी अपचयित हो सकता है। दो सम्भव अपचयन प्रक्रम हैं



इनमें से पानी का अपचयन विभव Na^+ के अपेक्षा बहुत अधिक होता है। इसलिए कैथोड पर केवल H_2 गैस निकलती है। (लेकिन यदि मरकरी इलेक्ट्रोड का उपयोग किया जाता है तो H_2 के उन्मुक्त होने का अधिविभव अधिक होता है, Na^+ अपचयित हो जाता है Na बनता है जो कि पानी के साथ अभिक्रिया करके NaOH और H_2 देता है। इसका NaOH के निर्माण में उपयोग होता है।)

एनोड पर

एनोड पर दोनो Cl^- आयन और H_2O ऑक्सीकृत हो सकते हैं



पानी का आक्सीकरण विभव Cl^- की अपेक्षा थोड़ा अधिक होता है। इसलिए इसका आक्सीकरण आसानी से हो जाता है। लेकिन O_2 के उन्मुक्त के लिए अधिविभव के कारण यह मुश्किल हो जाता है और Cl_2 गैस एनोड पर उन्मुक्त हो रही है। इसलिए जलीय NaCl का विद्युत अपघटन ऐसे होता है।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

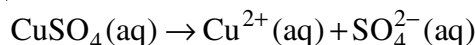
ऐनोडिक प्रक्रम (आक्सीकरण): $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$

कैथोडिक प्रक्रम (अपचयन): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

कैथोड पर H_2 और ऐनोड पर Cl_2 उन्मुक्त होती है।

3. जलीय CuSO_4 का विद्युत अपघटन (Pt इलेक्ट्रोड)

CuSO_4 का अपने जलीय विलयन में आयोनीकरण इस प्रकार होता है



कैथोड पर कॉपर जमा होता है क्योंकि पानी की अपेक्षा Cu^{2+} का अपचयन आसान होता है और ऐनोड पर O_2 उन्मुक्त होती है क्योंकि SO_4^{2-} आयन की अपेक्षा पानी का आक्सीकरण आसानी से हो जाता है

ऐनोडिक प्रक्रम (आक्सीकरण): $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$

कैथोडिक प्रक्रम (अपचयन): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

इस लिए कैथोड पर Cu तथा ऐनोड पर $\text{O}_2(\text{g})$ उन्मुक्त होते हैं।

4. जलीय CuSO_4 का विद्युत अपघटन (Cu इलेक्ट्रोड)

जब कॉपर का इलेक्ट्रोड प्रयोग करते हैं तो Cu (इलेक्ट्रोड से) का आक्सीकरण H_2O या SO_4^{2-} आयनों के आक्सीकरण की अपेक्षा आसानी से हो जाता है लेकिन कैथोड पर Cu^{2+} आयनों का अपचयन होता है क्योंकि पानी का अपचयन कॉपर इलेक्ट्रोड पर अधिक मुश्किल होता है।

ऐनोडिक प्रक्रम (आक्सीकरण): $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

कैथोडिक प्रक्रम (अपचयन): $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

धातुकर्मी में कॉपर के शुद्धिकरण के लिए इस प्रक्रम का उपयोग होता है।

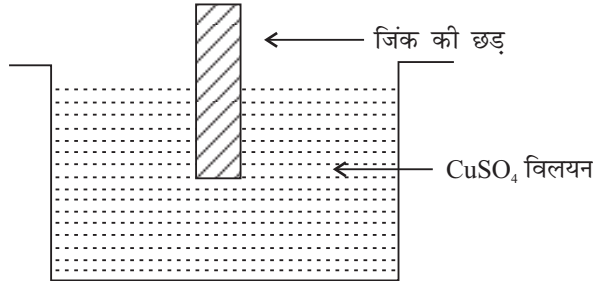
13.8 गैल्वानिक सेल या वोल्टाइक सेल

ऐसे सेलों को वोल्टाइक सेल कहते हैं। ऐसी सेलें रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में रूपांतरण करती हैं। शुष्क सेल, कारों में प्रयुक्त बैटरियों और घड़ियों में प्रयुक्त बटन सेलें-सभी विद्युत-रासायनिक सेलों के उदाहरण हैं। ये ऊर्जा उत्पन्न करने वाली युक्तियाँ हैं।

13.8.1 अपचयन (Redox) अभिक्रिया और गैल्वानिक सेल

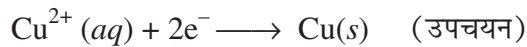
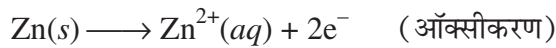
आप पहले ही सीख चुके हैं कि जब विलयन में विद्युत प्रवाहित होती है अपचयन-उपचयन अभिक्रिया होती है। अब हम पढ़ेंगे कि अपचयन-उपचयन अभिक्रिया विद्युत उत्पन्न करने में कैसे उपयोग हो सकती है।

जब जिंक की छड़ को CuSO_4 के विलयन में डुबाया जाता है, तो विलयन में अभिक्रिया शुरू हो जाती है।

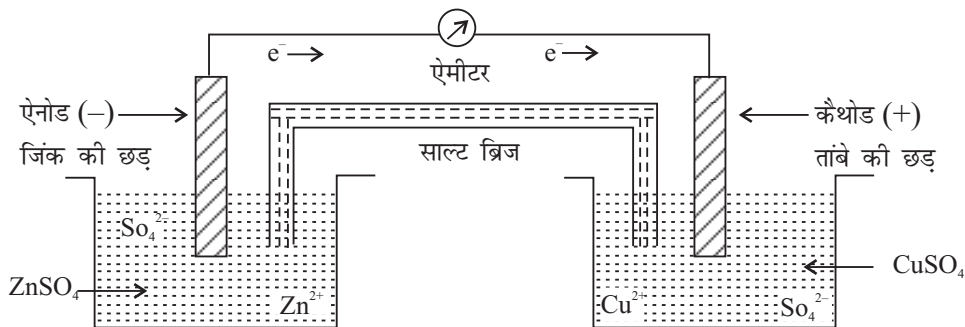


चित्र 13.5: अपचयन-उपचयन अभिक्रिया

यह एक अपचयन-उपचयन अभिक्रिया का उदाहरण है। दो अर्ध-अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं:



इस अपचयन-उपचयन अभिक्रिया में जिंक की छड़ से निकले इलेक्ट्रॉनों का सीधे Cu^{2+} उपभोग कर लेता है। यदि जैसे भी हम ऐसा करें कि जो इलेक्ट्रॉन जिंक की छड़ द्वारा दिए जाते हैं वे तार में प्रवाहित होकर Cu^{2+} आयन तक पहुँच जाएँ तो हम विद्युत धारा उत्पन्न कर सकते हैं। ऐसा करने के लिए अभिक्रिया को विद्युत-रासायनिक सेल में किया जाता है जैसा कि चित्र 15.6 में दर्शाया गया है।



चित्र 13.6: डेनियल सेल में जिंक और तांबे के इलेक्ट्रोड

विद्युत रासायनिक सेल में रेडॉक्स अभिक्रिया को रूपांतरित किया है—जिंक की छड़ को एक बीकर में रखे जिंक सल्फेट के विलयन में डुबाया जाता है जबकि दूसरे बीकर में कॉपर सल्फेट में कॉपर की छड़ डुबोई जाती है। दोनों विलयनों को एक साल्ट ब्रिज (लवण सेतु) के माध्यम से जोड़ दिया जाता है और दोनों छड़ों को ऐमीटर से जोड़ दिया जाता है। हम पाते हैं कि इलेक्ट्रॉन तार में से होकर जिंक से कॉपर छड़ पर जाते हैं। जब एक धातु को उसके लवण के विलयन में

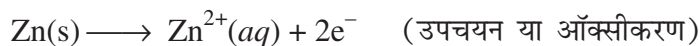


टिप्पणियाँ

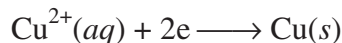


टिप्पणियाँ

डुबोया जाता है तो अर्ध सेल प्राप्त होता है। जिंक सल्फेट विलयन में डूबी हुई जिंक की (छड़) ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया है क्योंकि यहाँ केवल ऑक्सीकरण होता है।



कॉपर सल्फेट अपचयन अर्ध-अभिक्रिया है। कॉपर कैथोड की भांति कार्य करता है और यहाँ पर केवल अपचयन होता है। कॉपर की छड़ धनात्मक चार्जयुक्त हो जाती है। कॉपर आयन (Cu^{2+}) इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है और इस प्रक्रम में कॉपर धातु में अपचयित हो जाता है।



यहाँ पर इलेक्ट्रॉन ऋणात्मक चार्जयुक्त की ओर से धनात्मक चार्जयुक्त कॉपर इलेक्ट्रोड की तरफ जाते हैं।

बाह्य सर्किट में इलेक्ट्रॉनों का बहाव

उपचयन में एनोड पर मुक्त हुए इलेक्ट्रॉन विद्युत बोल से होते हुए कैथोड पर पहुंचते हैं जहाँ वे अपचयन में प्रयुक्त हो जाते हैं। इस प्रकार, गैल्वानिक सेल में इलेक्ट्रॉन बाह्य पथ (circuit) में एनोड से कैथोड की ओर जाते हैं जबकि पारम्परिक विद्युत धारा विपरीत दिशा में बहती है अर्थात् कैथोड से एनोड।

चूँकि विद्युत धारा हमेशा एक बन्द सर्किट में बहती है, दो अर्ध-अभिक्रियाओं में विद्युत सम्पर्क स्थापित करने के लिए साल्ट ब्रिज का उपयोग होता है।

13.8.2 साल्ट ब्रिज (Salt Bridge)

साल्ट ब्रिज (लवण सेतु) में एक उलटी U नली होती है जिसमें निष्क्रिय वैद्युत अपघट्य जैसे KCl या NH_4Cl का सान्द्र विलयन भरा रहता है जो स्वयं सेल अभिक्रिया में कोई भाग नहीं लेता है। विद्युत-अपघट्य के विलयन को थोड़ी सी एंगार की मात्रा के साथ मिलाया जाता है। फिर मिश्रण को गर्म करके नली में भरा जाता है। ठंडा होने पर यह जेली के रूप में जम जाता है और प्रयोग के समय बाहर नहीं बहता है। साल्ट ब्रिज के दो कार्य होते हैं:

- (i) यह आंतरिक सर्किट को पूरा करता है। यह दोनों वैद्युत अपघट्यों के बीच वैद्युत सम्पर्क स्थापित करता है और वैद्युत अपघट्यों को मिलने नहीं देता है।
- (ii) यह दोनों अर्ध-सेलों के विलयनों में आवेश के एकत्रण को रोकता है। वैद्युत और निरपेक्षता को बनाए रखता है। साल्ट ब्रिज के धनायन एवं ऋणायन दो अर्ध-सेलों में जाते हैं और अधिक आवेश को उदासीन कर देते हैं। ऋणायन ऑक्सीकरण अर्ध-सेल में जाते हैं और अधिक आवेश को उदासीन कर देते हैं। धनायन अपचयन अर्ध-सेल में जाते हैं और आवेश को उदासीन करते हैं।

डैनियल सेल में, साल्ट ब्रिज को सरंध्री पात्र द्वारा बदला गया है और इस प्रकार सेल को प्रयोग करने में आसान बना दिया गया है।



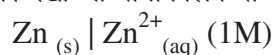
टिप्पणियाँ

13.8.3 गैल्वानिक सेल का सांकेतिक प्रस्तुतीकरण

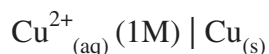
पिछले भाग में Cu - Zn एक सेल था। लेकिन कोई दो उचित धातुएँ सेल को बनाने में प्रयोग हो सकती हैं और प्रत्येक समय हम सेल को दिखाने के लिए चित्र नहीं बनाते हैं। इसे सांकेतिक रूप में मानक संकेतनों की सहायता से दर्शाया जाता है।

संकेतन के नियम निम्नलिखित प्रकार हैं:

1. एनोड को बायीं ओर तथा कैथोड को दायीं ओर लिखा जाता है।
2. एनोड अर्ध-सेल के धातु इलेक्ट्रोड को उसके सूत्र द्वारा लिखा जाता है और इसके बाद धनायन (धातु आयन) लिखा जाता है। इसके बाद एक छोटे कोष्ठक में इसकी सान्द्रता दी जाती है। धातु और धनायन को एक ऊर्ध्वाधर रेखा या सेमीकोलन से अलग किया जाता है।



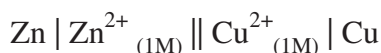
3. अपचयन अर्ध-सेल में, ऋणायन को इसकी सान्द्रता के साथ पहले लिखा जाता है, फिर ऊर्ध्वाधर रेखा और फिर धातु।



4. साल्ट ब्रिज को दुहरी ऊर्ध्वाधर रेखाओं (||) से इंगित किया जाता है। इसलिए ऊपर वर्णित गैल्वानिक सेल को इस प्रकार लिखा जाता है।



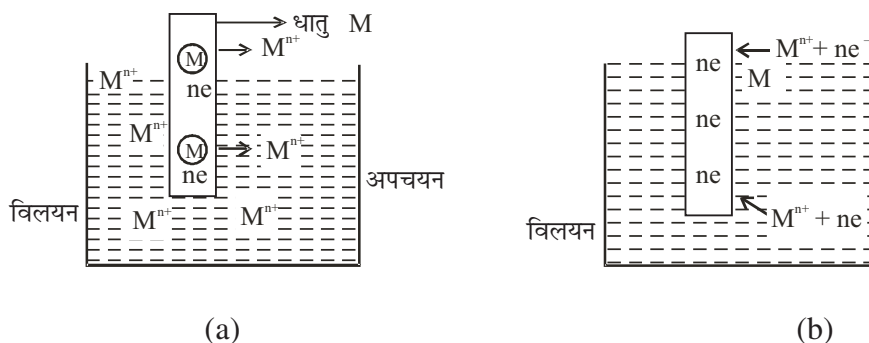
या



13.9 इलेक्ट्रोड विभव

धातु परमाणुओं की प्रवृत्ति इलेक्ट्रॉन खोकर विलयन में धातु बनाने की होती है। इलेक्ट्रोड विभव उस प्रवृत्ति का मापन होता है जिससे धातु परमाणु इलेक्ट्रॉन खोते अथवा ग्रहण करते हैं जब ये अपने ही विलयन के अपने आयनों के सम्पर्क में होते हैं।

जब एक धातु पट्टिका M को, उसके लवण वाले विलयन में जिसमें (M^{n+}) आयन हैं, में डुबाया जाता है तो चित्र 13.7 (a) अथवा (b) में दिखाए गए प्रक्रमों में से एक हो सकता है।

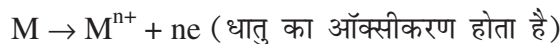


चित्र 13.7: धातु को उसके आयन वाले विलयन में रखना



टिप्पणियाँ

- (i) विलयन प्रक्रम जहाँ पर धातु इलेक्ट्रोड के परमाणु कुछ इलेक्ट्रॉन दे सकते हैं और विलयन में M^{n+} जैसे प्रवेश करते हैं।

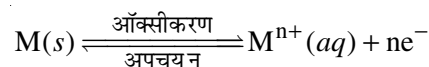


धातु इलेक्ट्रोड ऋणात्मक चार्जयुक्त हो जाता है और विलयन अधिक धनात्मक चार्जयुक्त हो जाता है।

- (ii) निक्षेपण प्रक्रम जब विलयन में उपस्थित धातु धनायन M^{n+} धातु पट्टिका के सम्पर्क में आता है, कुछ इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है और धातु परमाणुओं (M) में परिवर्तित हो जाते हैं जो कि धातु पट्टिका की सतह के ऊपर निक्षेपण हो जाते हैं। आवेशों का पृथक्करण हो जाता है और एक विभव पैदा होता है जिसे इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं।



इलेक्ट्रोड अभिक्रिया एक साम्य स्थापित कर लेती है जिसे नीचे दर्शाया गया है।



इलेक्ट्रोड विभव वह विभव है जो कि धातु और विलयन के बीच के पार्थक्य पृष्ठ पर पैदा होता है; जब धातु को अपने ही लवण के विलयन में डुबोया जाता है।

13.9.1 मानक इलेक्ट्रोड विभव

किसी इलेक्ट्रोड को मानक अवस्था में कहा जाएगा यदि वैद्युत अपघट्य की सान्द्रता 1 मोलर हो और तापमान 298 K हो। ऐसे में इलेक्ट्रोड विभव को मानक इलेक्ट्रोड विभव कहा जाता है और इसको E° से संकेतिक किया जाता है। यदि किसी गैस को इलेक्ट्रोड बनाने के लिए प्रयोग किया जाता है तो उसका दाब 1 बार (1 bar) होना चाहिए।

13.10 इलेक्ट्रोड विभव का मापन

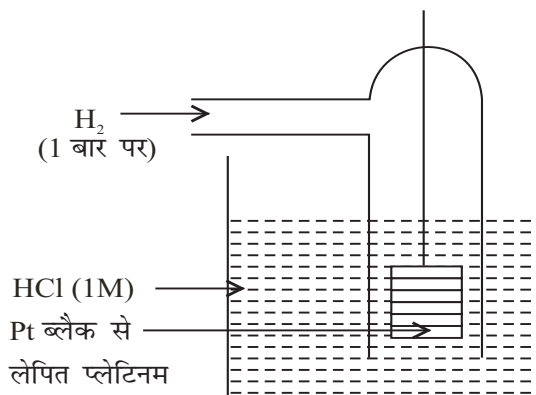
एकल इलेक्ट्रोड विभव को मापना असंभव है। यह इसलिए है क्योंकि इलेक्ट्रोड पर ऑक्सीकरण या अपचयन अभिक्रिया होती है और ये अभिक्रियाएँ अलगाव में नहीं होती हैं। इसे इलेक्ट्रोड के सापेक्ष में मापा जा सकता है। इस कार्य के लिए मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE-Standard Hydrogen Electrode) को संदर्भ इलेक्ट्रोड के रूप में लिया जाता है।

13.10.1 मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड में एक पात्र में 298 K पर एक M HCl विलयन लिया जाता है। विलयन में एक तार से लगा प्लेटिनम ब्लैक से लेपित प्लेटिनम इलेक्ट्रोड डुबाया जाता है। शुद्ध हाइड्रोजन गैस को 1 बार दाब पर विलयन में प्रवाहित किया जाता है।



टिप्पणियाँ



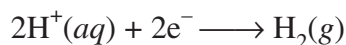
चित्र 13.8: मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड

सभी तापमानों पर SHE का विभव (E^\ominus) शून्य वोल्ट (0.0V) लिया जाता है।

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड, एनोड या कैथोड के रूप में कार्य कर सकता है जो इस पर निर्भर करता है कि दूसरे इलेक्ट्रोड का स्वभाव कैसा है। यदि यह एनोड की तरह कार्य करे तो ऑक्सीकरण अभिक्रिया होती है।

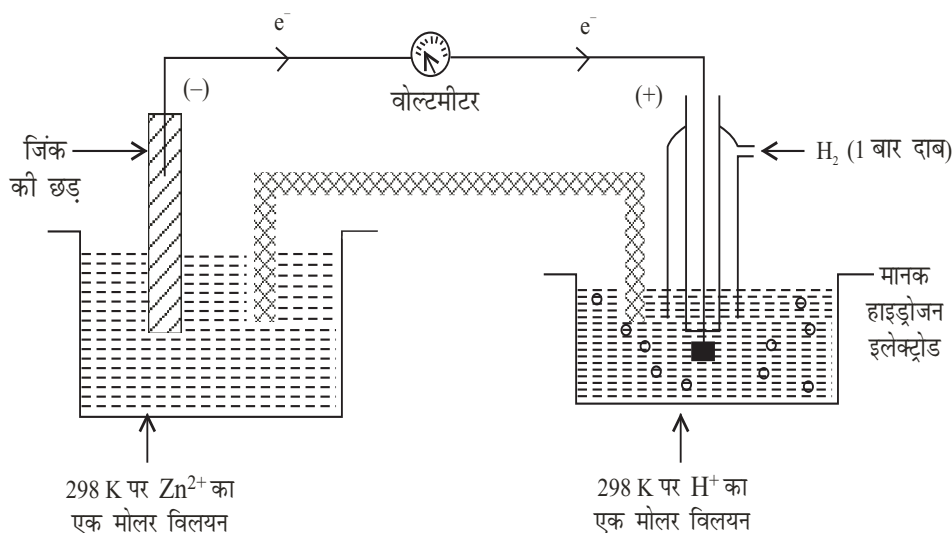


यदि यह कैथोड की तरह कार्य करता है तब अपचयन अर्ध-अभिक्रिया निम्नलिखित प्रकार से होती है।



13.10.2 मानक इलेक्ट्रोड विभव का मापन

(i) परिमाण का निर्धारण: किसी इलेक्ट्रोड का मानक इलेक्ट्रोड विभव मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड से जोड़कर मापा जा सकता है। इसे समझने के लिए जिंक इलेक्ट्रोड के मानक इलेक्ट्रोड विभव को मापने का उदाहरण लेते हैं। 1M जिंक सल्फेट के घोल में जिंक की एक पट्टिका डुबोकर रखी जाती है और इसे मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड से जोड़ दिया जाता है। इस प्रकार, सेल emf 0.76 V पाया जाता है।



चित्र 13.9: Zn/Zn^{2+} इलेक्ट्रोड के मानक इलेक्ट्रोड विभव का मापन



टिप्पणियाँ

जब कॉपर इलेक्ट्रोड को 1M कॉपर सल्फेट विलयन में डुबोया जाता है और मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड से जोड़ा जाता है तब सेल emf 0.34V होता है।

(ii) इलेक्ट्रोड विभव का चिह्न

अध्ययनरत इलेक्ट्रोड और SHE के जोड़ने से गैल्वानिक सेल बनता है, इसमें इलेक्ट्रोड की ध्रुवीयता को एक वोल्टमीटर की सहायता से ज्ञात किया जाता है। दिये गये इलेक्ट्रोड के धनात्मक इलेक्ट्रोड होने की स्थिति में इसके इलेक्ट्रोड विभव को धनात्मक चिह्न दिया जाता है और यदि यह ऋणात्मक हो तब इसे ऋणात्मक चिह्न दिया जाता है। जिंक को SHE से जोड़ने पर ध्रुवीयता ऋणात्मक होती है जबकि कॉपर की स्थिति में यह धनात्मक होती है।

13.11 विद्युत-रासायनिक श्रेणी और इसके अनुप्रयोग

13.11.1 सेल emf और विभवांतर

किसी गैल्वानिक सेल में दोनों इलेक्ट्रोडों के विभव के अंतर को, जब खुले परिपथ में मापा जाता है तो इसे सेल का विद्युत वाहक बल (electro motive force - emf) कहा जाता है। जब इसे कुछ बाहरी भार के साथ बंद परिपथ में मापा जाता है तो यह विभवांतर कहलाता है। विभवमापी की सहायता से सेल का emf मापा जा सकता है। यह इलेक्ट्रोड के स्वभाव, विद्युत अपघट्य की सांद्रता और तापमान पर निर्भर करता है।

13.11.2 मानक सेल emf

यदि दोनों अर्ध-सेल (इलेक्ट्रोड) अपनी मानक अवस्था में हों तो सेल के emf का मानक मान होता है। इसे E° सेल से व्यक्त करते हैं।

13.11.3 सेल emf और इलेक्ट्रोड विभव

मानक सेल emf सेल के एनोड और कैथोड के मानक इलेक्ट्रोड विभवों से संबंधित होता है।

$$E_{\text{सेल}}^0 = E_{\text{कैथोड}}^0 - E_{\text{एनोड}}^0$$

सेल emf कैथोड और एनोड के इलेक्ट्रोड विभवों से इस प्रकार संबंधित होता है

$$\begin{aligned} E_{\text{सेल}} &= E_{\text{कैथोड}} - E_{\text{एनोड}} \\ &= E_{\text{दायाँ}} - E_{\text{बायाँ}} \end{aligned}$$

13.11.4 विद्युत-रासायनिक श्रेणी

बड़ी संख्या में इलेक्ट्रोडों के मानक विभव मापित किए गए हैं। उन्हें एक सारणी में बढ़ते क्रम में एक श्रेणी में प्रस्तुत किया गया है जिसे विद्युत-रासायनिक श्रेणी कहते हैं। सारणी 13.2 में कुछ इलेक्ट्रोडों के मानक विभव दिए गए हैं।

सारणी 13.2: मानक इलैक्ट्रोड विभव और विद्युत-रासायनिक श्रेणी

तत्व	इलैक्ट्रोड अभिक्रिया	$E^*(V)$
Li	$Li + e^- \rightarrow Li$	- 3.045
K	$K^+ + e^- \rightarrow K$	- 2.925
Cs	$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	- 2.923
Ba	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	- 2.906
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	- 2.866
Na	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	- 2.714
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	- 2.363
Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	- 1.662
H ₂	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	- 0.829
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	- 0.763
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	- 0.440
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	- 0.403
Pb	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	- 0.310
Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	- 0.280
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	- 0.250
Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	- 0.136
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	- 0.126
Fe	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	- 0.036
H ₂	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(SHE)$	0
Cu	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+ 0.153
S	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$	+ 0.170
Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+ 0.337
I ₂	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+ 0.534
Fe	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
Ag	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+ 0.799
Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+ 0.854
Br ₂	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+ 1.066
O ₂	$O_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+ 1.230
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1.330
Cl ₂	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+ 1.359
Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+ 1.498
Mn	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1.510
F ₂	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+ 2.870



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

अत्यधिक सक्रिय धातु लीथियम सबसे ऊपर और सर्वाधिक सक्रिय अधातु फ्लुओरीन सबसे नीचे रखे गये हैं। इसलिए हमें ज्ञात होता है कि लीथियम सबसे अधिक प्रबल अपचायक है और फ्लुओरीन सबसे अधिक ऑक्सीकारक है।

13.11.5 विद्युत-रासायनिक श्रेणी के अनुप्रयोग

- (i) यह रेडॉक्स अभिक्रिया की प्रागुक्ति करने में सहायता करती है। एक दिया गया आयन अपने से नीचे वाली सभी धातुओं को उपचयित करेगा और एक दी गई धातु श्रेणी में अपने से ऊपर वाली धातुओं के आयनों को अपचयित करेगा।

उदाहरण 13.6: जिंक और लोहे के बीच उपापचय (रेडॉक्स) अभिक्रिया की प्रागुक्ति कीजिए। दिया है Zn^{2+}/Zn का E^0 है -0.763 V और Fe^{2+}/Fe के लिए $E^0 -0.44\text{ V}$ है।

Zn^{2+}/Zn का E^0 का मान Fe^{2+}/Fe के मान की अपेक्षा कम है। इसका अर्थ है कि Zn की अपचयन शक्ति Fe की अपेक्षा अधिक है या जिंक का ऑक्सीकरण Fe की अपेक्षा अधिक आसानी से होता है।

जिंक Fe^{2+} आयनों का अपचयन करेगा और उसका स्वयं का ऑक्सीकरण हो जाता है। Zn और Fe के बीच नीचे दी गई अभिक्रिया होगी



- (ii) यह गैल्वानिक सेल का emf परिकलन करने में सहायता करता है।

सेल का E^0 हमेशा धनात्मक होना चाहिए। यदि सेल का E^0 का ऋणात्मक आता है तो इसका अर्थ है कि सेल कार्य नहीं कर सकता है और इलेक्ट्रोडों को परस्पर बदल देना चाहिए।

$$E^0_{\text{सेल}} = E^0_{\text{कैथोड}} - E^0_{\text{ऐनोड}}$$

उदाहरण 13.7: नीचे दिए गए सेल के लिए E^0 की प्रागुक्ति करें



सारणी से

$$E^0_{\text{सेल}} = E^0_{\text{कैथोड}} - E^0_{\text{ऐनोड}}$$

$$E^0_{Mg^{2+}/Mg} = -2.365\text{ V और}$$

$$E^0_{Ag^+/Ag} = 0.80\text{ V}$$

$$E^0_{\text{सेल}} = 0.80 - (-2.365)\text{ V}$$

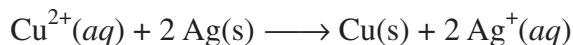
$$= 0.80 + 2.365 = 3.165\text{ V}$$

- (iii) यह उपापचय (रेडॉक्स) अभिक्रिया की संभावना की प्रागुक्ति करने में सहायक है।

रेडॉक्स अभिक्रिया के लिए $E^0_{\text{सेल}}$ का परिकलन करके उसके होने की सम्भावना को जाना जा सकता है। रेडॉक्स अभिक्रिया को दो अर्ध-अभिक्रियाओं में बांटा जाता है; ऑक्सीकरण

अर्ध-अभिक्रिया एनोड और अपचयन अर्ध-अभिक्रिया कैथोड का कार्य करती है। $E^0_{\text{सेल}}$ का धनात्मक मान संकेत करता है कि रेडॉक्स अभिक्रिया संभव है।

उदाहरण 13.8: निम्नलिखित अभिक्रिया होने की सम्भावना है अथवा नहीं? प्रागुक्ति कीजिए।



दिया गया है, $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80 \text{ V}$ और $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$

दी गई रेडॉक्स अभिक्रिया को दो अर्ध-अभिक्रियाओं के रूप में लिखा जा सकता है:



$$\begin{aligned} E^0_{\text{सेल}} &= E^0_{\text{कैथोड}} - E^0_{\text{एनोड}} \\ &= E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} \\ &= 0.34 \text{ V} - 0.80 \text{ V} \\ &= -0.46 \text{ V} \end{aligned}$$

$E^0_{\text{सेल}}$ का ऋणात्मक मान यह स्पष्ट करता है कि यह अभिक्रिया संभव नहीं है और सिल्वर Cu^{2+} आयन के विलयन से कॉपर को विस्थापित नहीं कर सकता है। बल्कि इसके विपरीत वाली अभिक्रिया संभव होगी।

(iv) यह इसको ज्ञात करने में सहायक होता है कि क्या कोई धातु अम्ल से हाइड्रोजन निकालेगी। कोई धातु जो विद्युत रासायनिक श्रेणी में हाइड्रोजन से ऊपर है अम्ल से हाइड्रोजन निकाल सकती है क्योंकि यह धातु हाइड्रोजन से अधिक उत्तम अपचायक है इसलिए धातुएँ जैसे जिंक, मैग्नीशियम, कैल्शियम इत्यादि हाइड्रोजन को HCl और H_2SO_4 से विस्थापित कर सकती हैं। लेकिन धातुएँ जैसे कॉपर, सिल्वर इत्यादि अम्लों से हाइड्रोजन को विस्थापित नहीं कर सकती हैं।

13.12 इलैक्ट्रोड विभव का नर्स्ट समीकरण

नर्स्ट समीकरण इलैक्ट्रोड विभव का वैद्युत अपघट्य के आयनों की सान्द्रता का संबंध बताता है। कोई भी इलैक्ट्रोड अभिक्रिया हमेशा अपचयन अभिक्रिया के रूप में लिखी जाती है। आइए, हम एक सामान्य धातु M के लिए उदाहरण लेते हैं।



इलैक्ट्रोड विभव के लिए नर्स्ट समीकरण है:

$$E = E^0 - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[\text{M}]}{[\text{M}^{n+}]} \quad (\text{i})$$

इसलिए

$$E = \text{इलैक्ट्रोड विभव}$$

$$E^0 = \text{मानक इलैक्ट्रोड विभव (अपचयन)}$$



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

$R =$ गैस स्थिरांक $J K^{-1} mol^{-1}$ में

$T =$ केल्विन में तापमान

$F =$ फैराडे स्थिरांक

$n =$ इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में निहित इलेक्ट्रॉनों की संख्या

$[M^{n+}] =$ M^{n+} आयनों की मोलर सान्द्रता

$[M] =$ शुद्ध ठोस धातु की मात्रा, जो 1 ली जाती है।

इसलिए
$$E = E^0 - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

यदि हम समीकरण में (i) में, R, T और F के मानों को रख दें,

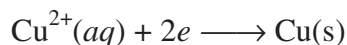
$$R = 8.314 J K^{-1} mol^{-1}$$

$$F = 96500 \text{ कूलम्ब}$$

$$T = 298 K$$

तो हमें मिलता है
$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]} \quad (ii)$$

उदाहरण 13.9 : कॉपर इलेक्ट्रोड जिसमें अर्ध-सेल अभिक्रिया इस प्रकार है:



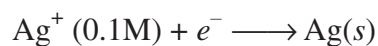
यहाँ $n = 2$ है
$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = + 0.34V$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

चूँकि $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0.34 V$ है, अतः समीकरण इस प्रकार होता है

$$= 0.34 - 0.0295 \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

उदाहरण 13.10 : 298 K पर निम्नलिखित अर्ध-सेल का अपचयन विभव परिकलित कीजिए।



$$E^0 = 0.80 V$$

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

$$= 0.80 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{0.1}$$

$$= 0.80 - 0.0591 \log 10$$

$$= 0.80 - 0.0591 = 0.741V$$

13.12.1 सेल emf के लिए नर्स्ट समीकरण

सामान्य सेल अभिक्रिया के लिए:



$$E_{\text{सेल}} = E^0_{\text{सेल}} - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b}$$

इसलिए, सेल अभिक्रिया के लिए:



$$E_{\text{सेल}} = E^0_{\text{सेल}} - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

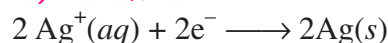
ध्यान दें: केवल आयन ही भिन्न के रूप में लिखे जाते हैं क्योंकि शुद्ध ठोस एवं द्रव की सान्द्रता 1 ली जाती है।

n का मान निकालने के लिए अभिक्रिया को दो अर्ध-अभिक्रियाओं में लिखते हैं:

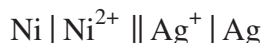
ऐनोड (ऑक्सीकरण) अभिक्रिया



कैथोड (अपचयन) अभिक्रिया

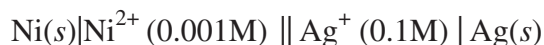


इसे सेल के रूप में इस प्रकार दिखाया जाता है:



n का मान 2 है क्योंकि ऐनोड और कैथोड के बीच दो इलेक्ट्रॉनों का आवागमन होता है।

उदाहरण 13.11: 298 K पर निम्नलिखित सेल का EMF परिकलित कीजिए।



$$E^0_{\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}} = 0.25\text{V} \quad E^0_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}} = 0.80\text{V}$$

दिए गए मानों से हम पहले निम्नलिखित पाते हैं

$$\begin{aligned} E^0_{\text{सेल}} &= E^0_{\text{कैथोड}} - E^0_{\text{ऐनोड}} \\ &= 0.80 - (-0.25)\text{V} = 1.05\text{V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{सेल}} &= E^0_{\text{सेल}} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \\ &= 1.05 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.001}{(0.1)^2} \\ &= 1.05 - 0.0295 \log \frac{10^{-3}}{10^{-2}} \\ &= 1.05 + 0.0295 \log 10^{-1} = 1.0795\text{V} \end{aligned}$$



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

13.12.2 सेल EMF और गिब्स ऊर्जा

अपनी मानक अवस्था में सेल जो अधिकतम कार्य कर सकता है उसे इस प्रकार दिया जाता है:

$$W_{\text{अधिकतम}} = -nFE^0$$

ऋणात्मक चिह्न का यह महत्व है कि सेल के द्वारा कार्य किया गया है। चूंकि महत्वपूर्ण कार्य की वह अधिकतम मात्रा जो एक निकाय कर सकता है गिब्स ऊर्जा में कमी के बराबर होता है,

$$\text{इसलिए } W_{\text{अधिकतम}} = \Delta G^0 = -nFE^0$$

यदि परिकलन ΔG^0 ऋणात्मक आता है, तब सेल अभिक्रिया स्वतः होती है अन्यथा नहीं।

उदाहरण 15.13: 298 K पर डेनियल सेल में होने वाली अभिक्रिया के लिए मानक गिब्स ऊर्जा ΔG^0 का परिकलन कीजिए। $\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$

इस तापमान पर E^0 सेल 1.1V है। क्या अभिक्रिया स्वतः होती है? डेनियल सेल के लिए, $n = 2$ है।

हल:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$\Delta G^0 = -2 \times 96500 \times 1.1$$

$$= -212,300 \text{ J} = -212.3 \text{ kJ}$$

चूंकि ΔG^0 ऋणात्मक है, अतः सेल अभिक्रिया स्वतः होती है।



पाठगत प्रश्न 13.3

1. गैल्वानिक सेल और विद्युत अपघटनी सेल में अंतर कीजिए।
2. साल्ट ब्रिज क्या है? साल्ट ब्रिज का क्या कार्य है?
3. विद्युत-रासायनिक श्रेणी क्या है? इस श्रेणी के कोई दो अनुप्रयोग लिखिए।
4. विद्युत-रासायनिक श्रेणी के सापेक्ष में निम्नलिखित धातुओं को उस क्रम में व्यवस्थित कीजिए जिसमें कि अपने लवणों के विलयनों में से वे एक-दूसरे को विस्थापित कर दें।
Al, Cu, Ge, Mg, Zn, Ag
5. इनमें किस प्रकार प्रक्रिया होती है स्वतः प्रवर्तित या अस्वतः प्रवर्तित
(क) वैद्युत अपघटयी सेल (ख) गैल्वेनिक सेल
6. सिल्वर का परमाणु द्रव्यमान 1084 है। इसका रासायनिक क्या होगा?
7. गैल्वेनिक सेल में लवण सेतु का प्रयोग क्यों किया जाता है।
8. एक गैल्वेनिक सेल में निम्न अभिक्रिया होती है:
 $\text{Fe}(s) + \text{CuSO}_4(aq) \longrightarrow \text{FeSO}_4(aq) + \text{Cu}(s)$
इस सेल का संकेतिक प्रस्तुतिकरण लिखें।

9. बताइए कि निम्न अभिक्रिया स्वतः होगी या नहीं।



दिया गया है

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0.34 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = - 0.76 \text{ V}$$

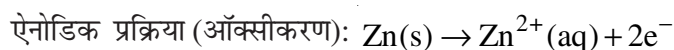


13.13 बैटरीज और ईंधन सेल

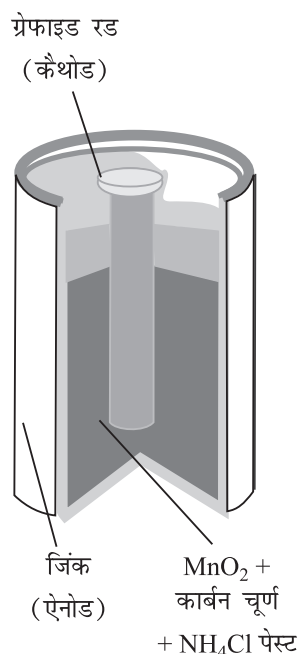
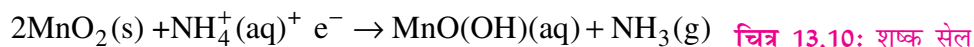
सेल और बैटरीज (2 या अधिक सेलों के संयोजन) जो कि विभिन्न उद्देश्यों जैसे कि टार्च लाइट्स, कैमराओं, घड़ियों, कारों और वाइको में उपयोग की जाती है। यह मूल रूप में तीन प्रकार की होती है जैसे कि शुष्क सेल या मूल सेल, स्टोरेज सेल या अनुपूरक सेल और ईंधन सेल। मूल सेल वह होती है जिससे धारा प्राप्त करने पर रासायनिक क्षय होता है। अनुपूरक सेल वह होती है जो कि अन्युक्त होने के बाद विद्युत अपघटन में विद्युत प्रवाहित करने से बाद पुनः आवेशित की जा सकती है। ईंधन सेलों में बाहर से सेल में निरंतर ऑक्सीकारक और अपचायक अभिकर्मक डालते हैं।

(i) शुष्क सेल (मूल सेल)

इस सेल का उपयोग साधारणतया टार्चों, ट्रांजिस्टर, रेडियो, वहनीय संगीत यंत्रों व घड़ियों आदि में होता है। इसे लैक्लांशे सेल के नाम भी जाना जाता है। इसमें जिंक का वर्तन होता है जो कि एनोड के रूप में भी कार्य करती है और कार्बन (ग्रेफाइट) छड़ जो कि कैथोड के रूप में कार्य करता है। ग्रेफाइट की छड़ के चारों ओर अमोनियम क्लोराइड और मैगनीज डाईआक्साइड का नम पेस्ट होता है जो कि विद्युत अपघटय के रूप में कार्य करता है (चित्र 13.10)। इलेक्ट्रोड अभिक्रिया अत्यन्त जटिल होती हैं लेकिन सरल तरीके से इन्हे इस प्रकार लिखा जा सकता है।



कैथोडिक प्रक्रिया (अपचयन):



चित्र 13.10: शुष्क सेल

कैथोड पर बनने वाली अमोनिया एनोड पर उत्पन्न Zn^{2+} आयनो से संयुक्त होकर $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ संकुल आयन बनाती है। एक अकेली शुष्क सेल का विभव लगभग 1.5V होता है। इसे केवल एक बार उपयोग किया जाता है और पुनः आवेशित नहीं किया जा सकता है।



टिप्पणियाँ

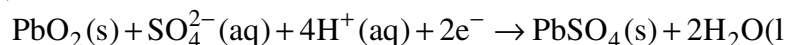
(ii) लेड संचित बैटरीयाँ (अनुपूरक सेल)

लेड संचित बैटरीयाँ का उपयोग आटोमोबाइलों (कारों, बाइकों, ट्रकों, बसों, इत्यादि) और इनवर्टरों में होता है।

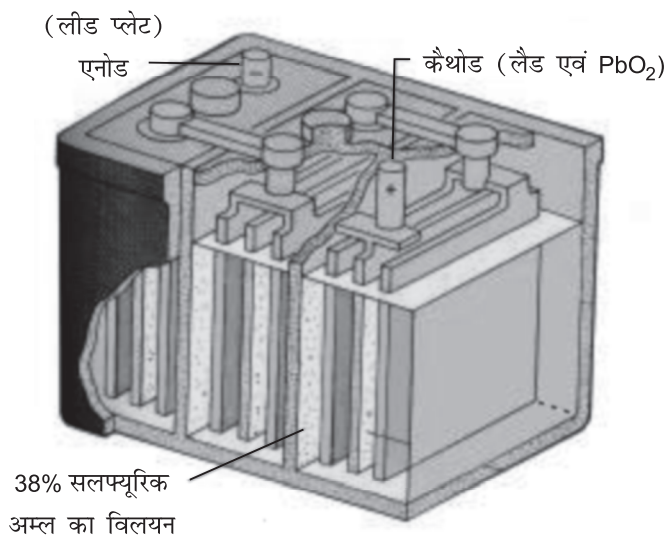
लेड संचित बैटरी में एनोड और कैथोड की प्लेटे एकान्तर होती है। एनोड लेड प्लेट और कैथोड लेड ऑक्साइड (PbO₂) भरी हुई लेड की जाली होती है। विद्युत अपघटन 38% या 3.7 M सल्फ्यूरिक अम्ल का जलीय विलयन होता है (चित्र 13.11 देखें) जब इसका उपयोग धारों को चलाने में होता है तो उन्मुक्त के समय इलेक्ट्रोडो पर अभिक्रिया होती है।

एनोडिक प्रक्रम (आक्सीकरण): $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$

कैथोडिक प्रक्रम (अपचयन):



कुल अभिक्रिया: $\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$



चित्र 13.11: लेड संचित बैटरी

इसमें धारा प्रवाहित करके पुनः आवेशित किया जा सकता है। अब यह विद्युत अपघटनी सेल की भाँति कार्य करती है और इलेक्ट्रोड अभिक्रियाएं विपरीत हो जाती हैं और प्रारम्भिक अभिकर्मक पुनः आवेशित हो जाते हैं। यह बैटरी लम्बे समय के लिए आवेशित की जा सकती है।

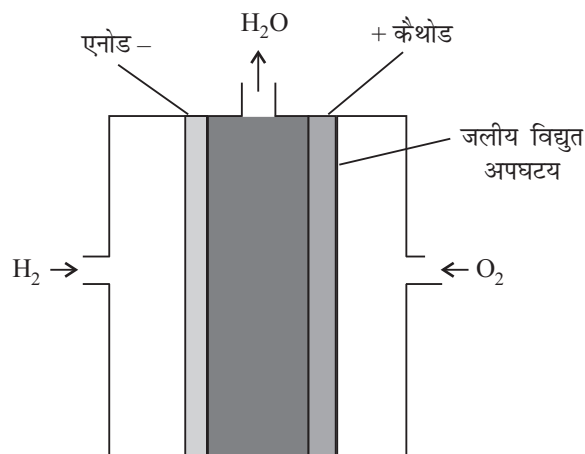
(iii) ईंधन सेल

अत्यधिक मात्रा में तापीय पावर संयंत्रों से विद्युत उत्पन्न होती है जिसका उपयोग जीवाश्म ईंधन जैसे कि कोल या प्राकृतिक गैस के रूप में होता है। इनकी क्षमता बहुत कम

होती है लेकिन इन संयंत्रों को ईंधन डालकर निरंतर चलाया जा सकता है गैल्वनिक सेल की क्षमता उच्च होती है। लेकिन केवल एक बार ही उपयोग करके छोड़ देते हैं। क्योंकि इनमें अभिकर्मकों को निरंतर नहीं डाल सकते हैं। ईंधन सेलों के दो लाभ हैं। इनमें क्षमता होती है और इनका उपयोग निरंतर किया जा सकता है अधिकांश ईंधन सेले ईंधन के जैसे कि हाइड्रोजन, मीथेन, मीथेनोल आदि अभिक्रियाओं पर आधारित होती हैं। जिन्हें निरंतर ईंधन सेलों में डाला जाता है। हाइड्रोजन के दहन में उपयोग होने वाली यह एक अत्यधिक सफल ईंधन सेल होती है। (चित्र 13.12).

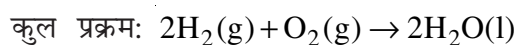
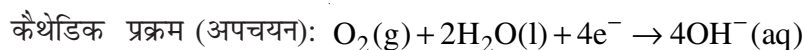
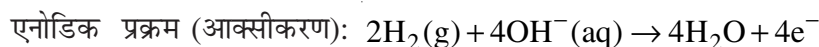


टिप्पणियाँ



चित्र 13.12 हाइड्रोजन ऑक्सीजन ईंधन सेल

इसमें उपयोग होने वाले इलेक्ट्रोड उत्प्रेरक (Pt या Pd का सूक्ष्म चूर्ण) सहित कार्बन छिद्रितसे बने हुए होते हैं। KOH के जलीय विलयन को विद्युत अपघटनी के रूप में उपयोग किया जाता है। हाइड्रोजन गैस को एनोड और ऑक्सीजन गैस कैथोड के चारों ओर बुलबुले के रूप में होती है। इलेक्ट्रोड प्रक्रम है



इस सेल का विभव 0.9V होता है। इसका उपयोग अपोलो आकास कार्यक्रम में शक्ति स्रोत के रूप में होता है और उत्पन्न पानी एयरक्राफ्ट क्रु के लिए पीने में पयोग होता है।

13.14 संक्षारण

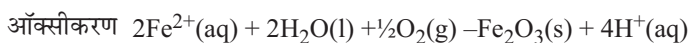
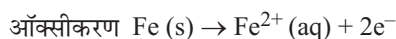
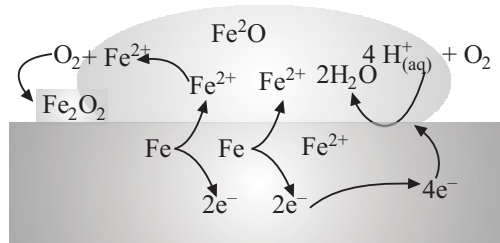
वातावरण में उद्भाषित करने के कारण धातुओं का अदिकविन्यास होता है इस प्रक्रम को संक्षारण कहते हैं। धातुओं के पृष्ठ धीरे-धीरे आक्साइडो, क्षारीय कार्बोनेटों और अन्य लवणों की परत बन जाती है। लोहे पर जंग लगना और सिल्वर की वस्तुओं की चमक



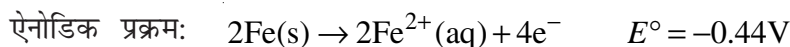
टिप्पणियाँ

फीकी पड़ना संक्षारण के उदाहरण हैं। संक्षारण के कारण बहुत अधिक पदार्थों की हानि होती है इसके फलस्वरूप भवनों, पानी के जहाजों, पुलों और मशीनों आदि का नुकसान होता है।

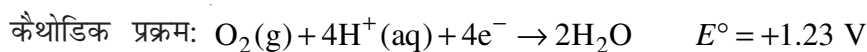
संक्षारण एक विद्युत रासायनिक प्रक्रम है जिसमें धातुओं का एनोड पर आक्सीकरण होकर उनके आयन बनते हैं और कैथोडिक प्रक्रम में इलेक्ट्रॉन प्रयोग किए जाते हैं। यद्यपि जंग लगना एक जटिल प्रक्रम है लेकिन निम्नलिखित अभिक्रियाएँ होती हैं। एक जगह पर लोहा का पृष्ठ एनोड की तरह काम करता है और आक्सीकरण हो जाता है।



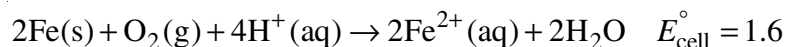
चित्र 13.13: लोहे पर जंग लगना



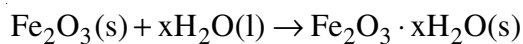
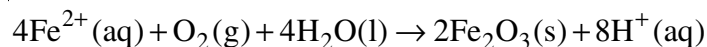
निकलने वाले इलेक्ट्रॉन धातु से गुजर कर दूसरी जगह चले जाते हैं जो कि कैथोड की भाँति कार्य करता है। यहाँ पर ऑक्सीजन का अपचयन H^+ आयन की उपस्थिति में होता है।



कुल प्रक्रम



E_{cell}° का धनात्मक चिन्ह दर्शाता है कि अभिक्रिया स्वेच्छानुरूपित होती है यहां पर बनने वाले Fe^{2+} वायुमण्डलीय ऑक्सीजन के द्वारा Fe^{3+} आयनों में पुनः ऑक्सीकृत जंग (रस्ट) बना लेते हैं।



यहाँ पर बनने वाले H^+ आयन आयसन (लोहे) के पुनः ऑक्सीकरण में सहायक होते हैं।

जंग के लिए ऑक्सीजन और पानी के संयुक्त प्रभाव की आवश्यकता होती है। इसके वेग CO_2 या SO_2 (अम्लीय दशा में) द्वारा त्वरित और क्षारों द्वारा कम हो जाता है। यह देखा गया है कि पूर्णतया संमागी आयरन पर जंग नहीं लगता है।

संक्षारण से सुरक्षा

धात्विक वस्तुओं को संक्षारण से सुरक्षा के लिए दो सामान्य विधियाँ होती हैं।

- ऐनोडिक प्रक्रम को रोकने के लिए सुरक्षात्मक परत लगाई जाती है
- कैथोडिक सुरक्षा

(a) सुरक्षात्मक परत का प्रयोग करके

संक्षारण को रोकने या सीमित करने के लिए बहुत से पदार्थों की परत का प्रयोग किया जाता है।

- मशीनरी, औजारों और ऑटोमोबाइल इंजिन के भागों पर ग्रीस या तेल की पतली परत चढ़ाई जाती है।
- संक्षारण रोकने के लिए धात्विक दरवाजों खिड़कियों, कुलों को उचित पेन्ट से पेन्टकृत कर दिया जाता है।
- आटोमोबाइल उद्योग में वाहनों की चैसिस को फॉस्फोरिक अम्ल द्वारा पेन्ट कर दिया जाता है जो कि आयरन से अभिक्रिया करके अविलेय आयरन (III) फास्फेट की परत बना देता है।
- आयरन के बर्तन टिन प्लेट चार्जों से बनाए जाते हैं। टिन आयरन की अपेक्षा कम क्रियाशील होती है और सुरक्षात्मक परत बनाती है। यदि टिन की परत टूट जाती है तो जंग (रस्टिंग) शुरू हो जाती है क्योंकि टिन की अपेक्षा आयरन अधिक विद्युत धनात्मक होता है ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0.44\text{V}$ और $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} = -0.14\text{V}$) एक दूसरे और वातावरण के सम्पर्क में आने पर आयरन एनोड और टिन कैथोड हो जाता है और जंग लगना शुरू हो जाता है।

(b) कैथोडिक सुरक्षा

कम इलेक्ट्रोड विभव वाले अधिक क्रियाशील या अधिक धनात्मक वाले धातु की परत चढ़ाके धातु की कैथोडिक सुरक्षा करते हैं।

- यशदलेपन

गलित जिंक में डुबोकर या विद्युत अपघटन का प्रयोग करके आयरन की चार्जों या अन्य वस्तुओं पर जिंक की परत चढ़ाई जाती है। ZnO की मजबूत परत बनने कारण जिंक की परत यदि जिंक की परत टूट भी जाती है तो भी संक्षारण से सुरक्षा करती है। जिंक आयरन की अपेक्षा अधिक विद्युत धनात्मक के कारण जिंक एनोड और आयरन

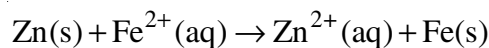


टिप्पणियाँ



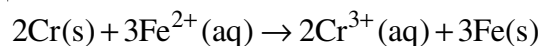
टिप्पणियाँ

($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$; $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$) कैथोड की तरह कार्य करेंगे, यह सेल अभिक्रिया होती है

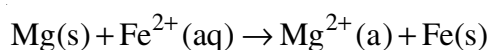


यदि वायुमण्डलीय ऑक्सीकरण के कारण Fe^{2+} बनता भी है तो भी जिंक की कीमत पर यह वापिस आयरन में अपचयत हो जाता है। इसलिए जिंक की परत उत्सर्ग एनोड बन जाती है।

(ii) क्रोमियम प्लेटिंग (विद्युत प्लेटिंग) केवल सजावटी ही नहीं है लेकिन आयरन को जंग लगने से बचाती है। जिंक जैसे क्रोमियम भी आयरन की अपेक्षा अधिक विद्युत धनात्मक होता है ($E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\circ} = -0.74 \text{ V}$; $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$) क्रोमियम स्वयं वायुमण्डलीय आक्सीजन से प्रभावित नहीं होता है यदि यह परत टूट भी जाए तो भी इसकी परत आयरन को सुरक्षा देती है, क्रोमियम एनोड और आयरन कैथोड बन जाते हैं और निम्नलिखित अभिक्रिया होती है।



(iii) कैथेडिक सुरक्षा परत चढ़ाने की बजाय आकर्षण से कि जा सकती है। अधिक क्रियाशील धातु पानी के जहाजों, पानी की पाइपों, आयरन टैंकों, आदि को सुरक्षा देता है। इनकी संक्षारण से सुरक्षा प्रायः मैग्नीशियम से सीधे या तार के द्वारा जोड़ दिया जाता है। मैग्नीशियम आयरन की अपेक्षा अधिक क्रियाशील होता है ($E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ} = -2.36 \text{ V}$; $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$) और उत्सर्ग एनोड बन जाता है। बनने वाली सेल में निम्नलिखित अभिक्रिया होती है।



पाठगत प्रश्न 13.4

- लोहे के संचारण की क्रिया विधि में प्रमुक्त रासायनिक समीकरण को लिखें।
- निम्न सेलों में प्रयुक्त रासायनिक समीकरण को लिखें।
 - मूल सेल
 - लेड संचित बैटरी
 - फ्यूल सेल



आपने क्या सीखा

- ऑक्सीकरण वह प्रक्रम है जिसमें कोई परमाणु या आयन इलेक्ट्रॉनों को खोता है।
- अपचयन वह प्रक्रम है जिसमें कोई परमाणु या आयन इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करता है।
- वे परमाणु या आयन जिनका ऑक्सीकरण होता है अपचायक कारक होते हैं और वे परमाणु या आयन जिनका अपचयन होता है ऑक्सीकारक होते हैं।



टिप्पणियाँ

- किसी यौगिक में किसी तत्व की ऑक्सीकरण संख्या ऑक्सीकरण की वह अवस्था होती है जो कि एक निश्चित नियमों के द्वारा परिकल्पित की जाती है। यह इस धारणा पर आधारित है कि सहसंयोजी आबंधों में इलेक्ट्रॉन अधिक विद्युतऋणी तत्व से अधिक संबंधित होते हैं।
- तात्विक रूप में एक परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या शून्य के रूप में होती है। अन्यथा संख्या को हमेशा धनात्मक या ऋणात्मक चिह्न के साथ लिखा जाता है।
- एक पदार्थ यदि गलित अवस्था या जलीय विलयन में धारा को प्रवाहित करता है तो विद्युत अपघट्य कहलाता है। और यदि विद्युत धारा को प्रभावित नहीं करता है तो इसे अनअपघट्य कहते हैं।
- विद्युत अपघट्य में आयन आवेश को एक बिन्दु से दूसरे बिन्दु तक वहन करते हैं। विद्युत की चालकता ओम के नियम का पालन करती है।
- प्रतिरोध और प्रतिरोधी के विपरीत को क्रमशः चालकत्व और चालकता कहते हैं।
- विलयन का तनुकरण करने पर, इसकी चालकता कम होती है जबकि मोलर चालकता में वृद्धि होती है।
- विद्युत अपघटन एक प्रक्रम है जिसमें कि विद्युत ऊर्जा का विद्युत अपघट्य को अपघटित करने में उपयोग होता है।
- अपनी अर्ध-सेलों में ऑक्सीकरण या अपचयन होने के कारण विद्युत रासायनिक या गैल्वानिक सेल विद्युत उत्पन्न करते हैं।
- गैल्वानिक सेल को सांकेतिक रूप में व्यक्त किया जा सकता है जैसे—एनोड | विद्युत अपघट्य || विद्युत अपघट्य | कैथोड |
- सेल का emf एक खुले परिपथ में दो इलेक्ट्रोडों के बीच का विभवांतर होता है।
- जब एक धातु को उसके अपने लवण के विलयन में डुबोया जाता है तो धातु विलयन के सापेक्ष में धातु के विभव को इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं। विभव को संदर्भ इलेक्ट्रोड जिसे मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड कहते हैं, के सापेक्ष मापते हैं।
- विद्युत-रासायनिक श्रेणी इलेक्ट्रोड विभव को उनके बढ़ते क्रम में व्यवस्थित करती है।
- सेल का emf इलेक्ट्रोड विभव (अपचयन) से इस प्रकार संबंधित होता है

$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{कैथोड}} - E_{\text{एनोड}}$$

- नर्स्ट समीकरण निम्नलिखित रूप में है

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[\text{अपचयन}]}{[\text{ऑक्सीकरण}]}$$

- मानक गिब्स ऊर्जा ΔG^0 सेल के मानक emf से ऐसे सम्बंधित होती है

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$



टिप्पणियाँ



पाठांत प्रश्न

- उन तत्वों की ऑक्सीकरण संख्या को परिकलित कीजिए जो मोटे अक्षरों में हैं:
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, HCO_3^- , Pb_3O_4
- निम्नलिखित अभिक्रियाओं को ऑक्सीकरण संख्या विधि द्वारा संतुलित कीजिए।
 (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \longrightarrow \text{Fe} + \text{CO}$
 (b) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- निम्नलिखित समीकरणों को आयन-इलेक्ट्रॉन विधि से संतुलित कीजिए:
 (i) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 (ii) $\text{ClO}_3^- + \text{Mn}^{2+} \longrightarrow \text{MnO}_2 + \text{Cl}^-$ (अम्लीय माध्यम में)
 (iii) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ (क्षारीय माध्यम में)
- निम्नलिखित को परिभाषित कीजिए और उनके मात्रक दीजिए:
 (i) चालकता (ii) मोलर चालकता
- एक आलेख खींचिए जिसमें दुर्बल वैद्युत अपघट्यों और प्रबल वैद्युत अपघट्यों की सांद्रता के साथ मोलर चालकता के परिवर्तन को प्रकट किया गया हो।
- तनुकरण पर वैद्युत अपघट्य की मोलर चालकता बढ़ती है जबकि चालकता घटती है, व्याख्या कीजिए।
- एक चालकत्व सेल, जिसमें 25°C पर $7.5 \times 10^{-3}\text{ M KCl}$ विलयन लिया गया है, का मापित प्रतिरोध 1005 ओम है। विलयन की (क) चालकता और (ख) मोलर चालकता परिकलित कीजिए। दिया है - सेल स्थिरांक = 1.25 cm^{-1}
- 0.05 M वाले विलयन के एक वैद्युत अपघट्य की 298 K पर चालकता 0.0025 cm^{-1} है। इसकी मोलर चालकता परिकलित कीजिए।
- मानक इलैक्ट्रोड विभव पद की व्याख्या कीजिए। प्रयोग द्वारा इसे किस प्रकार निर्धारित किया जाता है?
- उस सेल का चित्र बनाइए जिसकी निम्नलिखित सेल अभिक्रिया है

$$\text{Zn}(s) + 2\text{Ag}^+(aq) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{Ag}(s)$$
- सेल के लिए

$$\text{Mg} | \text{Mg}^{2+} || \text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$$

 (i) सेल का चित्र बनाइए।
 (ii) एनोड तथा कैथोड को पहचानिए।
 (iii) सेल अभिक्रिया लिखिए।
 (iv) सेल के लिए नर्स्ट समीकरण लिखिए।
 (v) सारणी 15.2 में दिए गए आंकड़ों के उपयोग से E^0 परिकलित कीजिए।



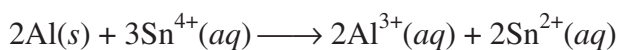
टिप्पणियाँ

12. साल्ट ब्रिज के कार्य क्या हैं?
13. वैद्युत-रासायनिक श्रेणी का उपयोग कर बताइए कि क्या निम्नलिखित अभिक्रिया होने की संभावना है अथवा नहीं?



14. वैद्युत-रासायनिक श्रेणी के उपयोग से व्याख्या कीजिए कि क्या कोई अभिक्रिया होगी जबकि
- (i) गर्म Cu पर भाप गुजारी जाए।
- (ii) टिन को हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में डुबाया जाए।

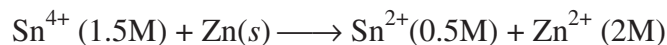
15. निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए ΔG^0 परिकलित कीजिए:



16. सेल का emf परिकलित कीजिए



17. 298 K पर दी गई सेल अभिक्रिया का emf परिकलित कीजिए



18. CuSO_4 का नीला रंग उड़ जाता है जब उसमें एक जिंक की छड़ को डुबोया जाता है। व्याख्या कीजिए।

19. ऑक्सीकरण अपचयन के बिना क्यों नहीं होता?

20. यह जानते हुए कि,



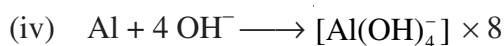
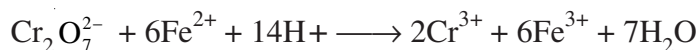
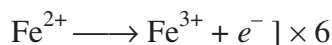
कारण बताइए कि क्या 1M सिल्वर नाइट्रेट विलयन को तांबे के पात्र में रखा जा सकता है अथवा 1M कॉपर सल्फेट विलयन को चांदी के पात्र में रखा जा सकता है।



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

13.1

- ऑक्सीकरण संख्या
-4, -3, +3, +2, +7, +5, 0, +5
- ऑक्सीकरण में ऑक्सीकरण संख्या बढ़ती है।
अपचयन में ऑक्सीकरण संख्या घटती है।
- ऑक्सीकारक HNO_3
अपचायक H_2S



13.2

1. वैद्युत अपघट्य विलयन में आयन देते हैं और ये आयन इलेक्ट्रोडों की ओर अर्थात् धनायन कैथोड की तरफ तथा ऋणायन एनोड की तरफ गति कर उसे विद्युत चालन कर देते हैं।
2. एक सेल जिसमें दोनों इलेक्ट्रोड 1cm की दूरी पर तथा जिनमें प्रत्येक का पृष्ठ क्षेत्रफल 1cm^2 हो, में रखे विलयन की चालकता को विशिष्ट चालकता कहते हैं।
3. किसी विद्युत अपघट्य के एक तुल्यांक द्वारा बनाए गए सभी आयनों की चालकता को उसकी तुल्यांकी चालकता कहते हैं।
4. वैद्युत अपघट्य का स्वभाव (प्रबल अथवा दुर्बल), इसके आयनों की संयोजकता, आयनों की गति, सान्द्रता और तापमान।
5. चित्र 15.2. देखिए।
6. $\lambda_m^\infty \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\lambda_m^\infty \text{Al}^{3+} + 3\lambda_m^\infty \text{SO}_4^{2-}$

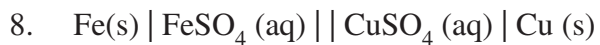
13.3

1. वैद्युत अपघट्य सेल में विद्युत ऊर्जा का उपयोग अपापचय अभिक्रिया को करने में होता है जबकि एक वैद्युत रासायनिक सेल में उपापचय अभिक्रिया का उपयोग विद्युत ऊर्जा के निर्माण के लिए होता है।
2. 15.6.2 भाग देखिए
3. 15.8 भाग देखिए
4. $\text{Mg} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ag}$.
5. (क) अस्वतः प्रवर्तित
(ख) स्वतः प्रवर्तित
6. $1.12 \times 10^{-3} \text{ g/C}$
7. खण्ड 123.8.2 देखें।





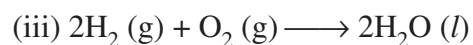
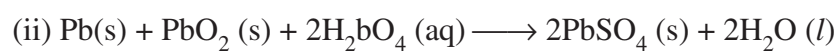
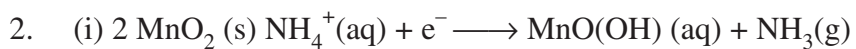
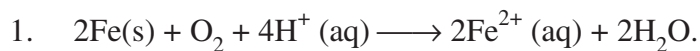
टिप्पणियाँ



9. स्वतः होगी क्योंकि

$$E^0 = -1.10 \text{ V है।}$$

13.4





टिप्पणियाँ

14

रासायनिक बलगतिकी

आप जानते हैं किसी प्रक्रिया में गिब्स ऊर्जा परिवर्तन के ज्ञान से आप बता सकते हैं कि वह प्रक्रिया होगी अथवा नहीं। लेकिन गिब्स ऊर्जा की कमी अभिक्रिया की गति के बारे में कोई संकेत नहीं देती है। उदाहरण के लिए, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के बीच की अभिक्रिया से जल का बनना बहुत ही संभावित है परन्तु यह अभिक्रिया अत्यन्त धीमी है। यहाँ तक कि हाइड्रोजन और ऑक्सीजन को मिला करके एक ही पात्र में बहुत दिनों तक भी रखा जाए तो भी इसमें जल का बनना दिखाई नहीं देता है। दूसरी ओर, ऐसी अभिक्रियाएँ भी हैं जो तत्काल होती हैं। उदाहरण के लिए, जब HCl को AgNO_3 में मिलाया जाए तो AgCl का अवक्षेप तत्काल बनता है। इस पाठ में हम अभिक्रियाओं की गति अथवा उनके होने की दर के बारे में अध्ययन करेंगे जो न तो बहुत धीमी और न ही बहुत तेज गति से होती हैं। हम उन कारकों का भी अध्ययन करेंगे जो अभिक्रिया की दर को प्रभावित करते हैं।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- रासायनिक अभिक्रिया के दर की व्याख्या कर सकेंगे,
- औसत दर और तात्कालिक दर में अंतर कर सकेंगे,
- विभिन्न अभिकारकों और उत्पादों की सांद्रता में परिवर्तन होने के साथ औसत तथा तात्कालिक दरों में संबंध बता सकेंगे,
- अभिक्रिया की दर प्रभावित करने वाले कारकों की व्याख्या कर पायेंगे,
- अभिक्रिया की कोटि और अणुसंख्यता को परिभाषित कर पायेंगे,
- कोटि तथा अणुसंख्यता में भेद कर पायेंगे,
- प्रथम कोटि की अभिक्रिया के नियमों की व्युत्पत्ति कर पायेंगे और प्रथम कोटि की अभिक्रिया की अर्ध आय को परिभाषित कर सकेंगे,



टिप्पणियाँ

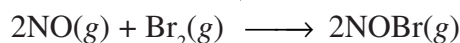
- प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्ध आयु एवं दर स्थिरांक के संबंधों की व्युत्पत्ति कर पायेंगे,
- संबंधों पर गणितीय प्रश्न हल कर सकेंगे,
- अभिक्रिया दर के संघटन सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे,
- अभिक्रिया की दर पर ताप के प्रभाव की व्याख्या कर पायेंगे, और
- अर्हेनियस समीकरण और सक्रियण ऊर्जा की व्याख्या कर पायेंगे।

14.1 रासायनिक अभिक्रिया की दर

जब अभिकारकों को अभिक्रिया कराने के लिए मिलाया जाता है, प्रारंभ में उत्पाद नहीं होता है, जैसे-जैसे समय बीतता है उत्पादों की सांद्रता बढ़ने लगती है और अभिकारकों की सांद्रता घटने। किसी अभिक्रिया दर को उसमें होने वाले अभिकारकों (या उत्पादों) की सांद्रता में परिवर्तन की दर से प्रकट किया जाता है।

$$\begin{aligned} \text{रासायनिक अभिक्रिया की दर} &= \frac{\text{सांद्रता में परिवर्तन}}{\text{बीता हुआ समय}} = \frac{\text{मोल प्रति लीटर}}{\text{सेकण्ड}} \\ &= \frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} \end{aligned}$$

आइए निम्नलिखित रासायनिक अभिक्रिया पर विचार करें



इस अभिक्रिया की दर विभिन्न समय अंतरालों में NOBr की मोलर सांद्रता में वृद्धि का मापन करके ज्ञात की जा सकती है।

आइए देखें, हम इस अभिक्रिया को कैसे प्रकट कर सकते हैं? आप जानते हैं कि किसी पदार्थ की मोलर सांद्रता उस पदार्थ को वर्गाकार कोष्ठक में रखकर प्रकट की जाती है।

उदाहरण के लिए, [NOBr], NOBr की मोलर सांद्रता प्रकट करता है।

मान लीजिए कि [NOBr]₁, t₁ समय पर सांद्रता है और [NOBr]₂, t₂ समय के बाद सांद्रता है तब, मोलर सांद्रता में परिवर्तन = [NOBr]₂ - [NOBr]₁ = Δ[NOBr]

परिवर्तन के लिए आवश्यक समय = t₂ - t₁ = Δt

यहाँ, Δ का अर्थ है अमुक मात्रा में परिवर्तन

$$\text{इसलिए, NOBr निर्माण की दर} = \frac{\Delta[\text{NOBr}]}{\Delta t}$$

यह व्यंजक NOBr के पदों में अभिक्रिया की दर देता है।

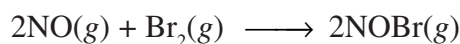
यदि NO या Br₂ की मोलर सांद्रता के घटने का मापन किया जाता है तो अभिक्रिया की दर NO के सापेक्ष में ऐसे लिख सकते हैं

$$\text{दर} = \frac{-\Delta[\text{NO}]}{\Delta t}$$

$$\text{और Br}_2 \text{ के सापेक्ष में ऐसे, दर} = \frac{-\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

इसलिए, अभिक्रिया की दर को या तो अभिकारकों या उत्पादों के पदों में दर्शाया जा सकता है। हमने उपरोक्त अभिक्रिया में पाया कि NO के दो मोल, Br₂ के एक मोल से अभिक्रिया करते हैं। इसलिए NO की सांद्रता एक निश्चित समय में Br₂ की अपेक्षा दोगुनी होगी। इसलिए, विभिन्न अभिकारकों या उत्पादों की दरों को समान करने के लिए दर व्यंजक को संतुलित रासायनिक समीकरण में स्टॉकियोमिति गुणांक से भाग करते हैं।

उदाहरण के लिए, समीकरण में



अभिकारकों और उत्पादों के सापेक्ष अभिक्रिया दर इस प्रकार लिखी जाती है

$$\text{अभिक्रिया की दर} = +\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NOBr}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

14.2 औसत दर और तात्कालिक दर

किसी अभिक्रिया की दर उसके अभिकारकों की सांद्रता पर निर्भर करती है। जैसे-जैसे अभिक्रिया आगे बढ़ती है, अभिकारकों का व्यय होता है और उनकी सांद्रता समय के साथ घटती है। इसलिए, पूरी अभिक्रिया के दौरान अभिक्रिया की दर स्थिर नहीं रहती।

अभिक्रिया दर को इस प्रकार, $\frac{\Delta[\text{सांद्रता}]}{\Delta t}$ देने पर यह औसत दर प्राप्त होती है।

उदाहरण के लिए, $\frac{\Delta[\text{NOBr}]}{\Delta t}$ अभिक्रिया की औसत दर देती है। किसी विशेष समय पर अभिक्रिया की दर तात्कालिक कहलाती है, तात्कालिक दर को दर्शाने के लिए हम Δt को शून्य के करीब या बहुत ही छोटा दर्शाते हैं।

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{[\text{NOBr}]}{\Delta t} = \frac{d[\text{NOBr}]}{dt}$$

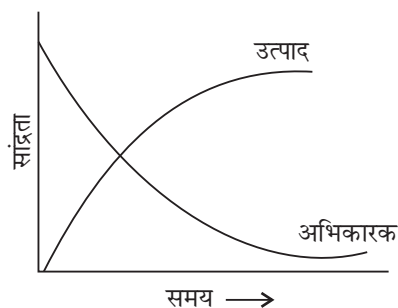
जब, अभिकारकों या उत्पादों की सांद्रता का समय के साथ ग्राफ खींचा जाता है तो वह नीचे दिये चित्र के अनुसार बनता है।



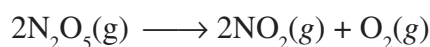
टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ



अभिक्रिया के लिए,



$$\text{औसत अभिक्रिया दर} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{और तात्कालिक दर} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

14.3 अभिक्रिया की दर को प्रभावित करने वाले कारक

रासायनिक अभिक्रिया की दर निम्नलिखित कारकों द्वारा प्रभावित होती है:

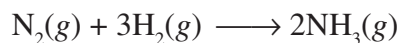
- अभिकारकों की सांद्रता:** साधारणतया अभिक्रिया की दर अभिकारकों की सांद्रता बढ़ने से बढ़ती है।
- ताप:** अभिक्रिया तेजी से होती है जब ताप बढ़ता है।
- उत्प्रेरक की उपस्थिति:** एक उत्प्रेरक स्वयं न खर्च होते हुए अभिक्रिया की दर बढ़ाता है।

उदाहरण

- (i) हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन अभिक्रिया करके पानी बनाते हैं और यह अभिक्रिया अत्यंत धीमी है। किन्तु जब प्लेटिनम को उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त करते हैं तो अभिक्रिया बहुत तेज होती है।

आप इस पाठ के निम्न अनुच्छेदों में उत्प्रेरक के प्रभाव को विस्तार से पढ़ेंगे।

उदाहरण 14.1: नीचे दी गई अभिक्रिया की औसत और तात्कालिक दर प्रकट कीजिए



- इन पदों में (i) NH_3 के निर्माण की दर (ii) N_2 लोप होने की दर
(iii) H_2 के लोप होने की दर

विभिन्न व्यंजकों को लिखिए।

हल: तीन दरों के लिए व्यंजक इस प्रकार हैं:

$$\text{NH}_3 \text{ की औसत निर्माण दर} = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

$$\text{N}_2 \text{ की लोप होने की औसत दर} = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{H}_2 \text{ की लोप होने की औसत दर} = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{NH}_3 \text{ की तात्कालिक निर्माण दर} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

$$\text{N}_2 \text{ की तात्कालिक लोप पर} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt}$$

$$\text{H}_2 \text{ की तात्कालिक लोप पर} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

तीनों दरों को बराबर करने के लिए समीकरण में तत्संबंधी पदार्थों के गुणांकों द्वारा विभाज्य कीजिए

$$\text{औसत दर} = +\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{तात्कालिक दर} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$



पाठगत प्रश्न 14.1

1. मैग्नीशियम और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के बीच की अभिक्रिया की दर को प्रकट करने के लिए निम्नलिखित इकाइयों में से कौन सी इकाई प्रयुक्त की जा सकती है?

(a) $\text{cm}^{-3} \text{ s}$

(b) $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$

(c) $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$

(d) $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$

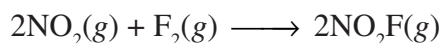


टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

2. निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए,



पदों में अभिक्रिया की औसत दर के लिए व्यंजक लिखिए:

(क) NO_2F की निर्माण दर

(ख) NO_2 के लोप होने की दर

(ग) F_2 के लोप होने की दर

(घ) उत्पाद के निर्माण की तुल्यांक दर और अभिकारकों के लोप होने की तुल्यांक दर।

3. उपरोक्त अभिक्रिया में अभिकारकों के लोप और उत्पादों के निर्माण की तात्कालिक दर को प्रकट कीजिए।

4. जब तंत्र का आयतन बढ़ाया जाता है तो अभिक्रिया $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ बहुत धीरे-धीरे होती है क्यों? समझाइए।

14.4 सांद्रता पर अभिक्रिया दर की निर्भरता

यदि हम किसी रासायनिक अभिक्रिया का अधिक समय तक अवलोकन करें तो हम पाते हैं कि इसकी दर अभिकारकों की खपत के साथ कम होती जाती है। हम कह सकते हैं कि अभिक्रिया की दर अभिकारकों की सांद्रता से संबंधित है। दर अभिकारकों की सांद्रता पर लगाये गये किसी घात के सीधे समानुपाती होती है।

उदाहरण के लिए, अभिक्रिया पर विचार करें



जहाँ a और b संतुलित समीकरण में क्रमशः A और B के गुणांक हैं:

$$\text{दर} \propto [\text{A}]^x [\text{B}]^y$$

$$\text{या दर} = k [\text{A}]^x [\text{B}]^y$$

जहाँ पर k समानुपाती स्थिरांक है।

उपरोक्त समीकरण अभिक्रिया के लिए 'दर नियम' के रूप में जाना जाता है।

अभिक्रिया की दर और अभिकारकों की सांद्रता के बीच के गणितीय संबंध को दर नियम परिभाषित किया जाता है।

यह ध्यान देना आवश्यक है कि x और y कोई जरूरी नहीं है कि वे अभिक्रिया में A और B के इस रससमीकरणमितीय गुणांक के बराबर ही हों। स्थिरांक k दर नियम में स्थिरांक है। आंकिक

दृष्टि से यह अभिक्रिया के दर के बराबर होगा यदि सभी सांद्रताओं का मान एक लिया गया हो।

$$\text{दर} = k [1]^x [1]^y$$

$$\therefore \text{दर} = k$$

इसका अर्थ यह है कि k को बड़ा मान अभिक्रिया के तेज होने और छोटा मान अभिक्रिया के धीमा होने का संकेत करता है। प्रत्येक अभिक्रिया का अपना विशिष्ट दर स्थिरांक होता है, उसका मान ताप पर निर्भर करता है परन्तु अभिकारकों की सांद्रता से स्वतंत्र है।



टिप्पणियाँ

14.5 अभिक्रिया की कोटि

14.5.1 अभिक्रिया की कोटी

दर व्यंजक में सांद्रता पद पर जिन घातों को उठाया जाता है वह एक विशिष्ट अभिकारक के सापेक्ष उस अभिक्रिया की कोटि बताता है।

दर नियम में,

$$\text{दर} = k [A]^x [B]^y$$

x और y के मान क्रमशः अभिकारकों A और B के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि हैं। घातों का योग $x + y$ अभिक्रिया की सम्पूर्ण कोटि को दर्शाता है।

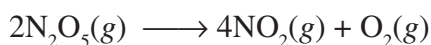


प्रयोग से दर नियम इस प्रकार पाते हैं:

$$\text{दर} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]^1$$

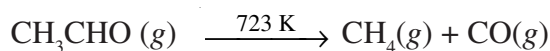
यहाँ पर NO के सापेक्ष अभिक्रिया कोटि 2 और O_2 के सापेक्ष 1 है। घातों के योग को अभिक्रिया की सम्पूर्ण कोटि माना जाता है। उपरोक्त उदाहरण में यह $2+1=3$ है।

यह याद रखना चाहिए कि अभिक्रिया की दर प्रयोग द्वारा निकाली जानी चाहिए और केवल संतुलित समीकरण में गुणांकों से इसे नहीं निकाला जा सकता।



सम्पूर्ण कोटि एक है और यह प्रथम कोटि की अभिक्रिया है।

अभिक्रिया की कोटि 0, 1, 2, 3 हो सकती है इन्हें क्रमशः शून्य कोटि, प्रथम कोटि, द्वितीय कोटि, तृतीय कोटि कहा जाता है। अभिक्रिया की कोटि भिन्न भी हो सकती है, उदाहरण के लिए इथेनाल का मीथेन और कार्बन मोनोऑक्साइड में वियोजन।



प्रयोग से निम्नलिखित दर नियम मिलता है:

$$\text{दर} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$



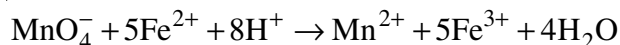
टिप्पणियाँ

14.5.2 अभिक्रिया की दर और दर स्थिरांक के बीच अंतर

अभिक्रिया की दर	दर स्थिरांक
1. यह एक गति है जिस पर अभिकारकों का उत्पादों में परिवर्तन होता है। इसको अभिकारकों की सांद्रता में कमी की गति या उत्पादों की सांद्रता में वृद्धि की गति के रूप में मापा जाता है।	यह दर नियम में समानुपाती स्थिरांक है और यह अभिक्रिया की गति दर के बराबर होता है जब प्रत्येक अभिकारक की सांद्रता 1 है।
2. यह अभिकारकों की प्रारंभिक सांद्रता पर निर्भर करती है।	यह अभिकारकों की प्रारंभिक सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है और स्वतंत्र होता है।

14.5.3 अभिक्रिया की आणविकता

जब अभिकर्मकों को आणविक स्तर पर मिश्रित किया जाता है तो अभिक्रिया होती है। यह मिश्रण आणविक टकराव से होता है। संतुलित रासायनिक समीकरण, आणविक स्तर पर किस प्रकार अभिक्रिया हुई है का, सदैव सही तस्वीर नहीं देती है। निम्नलिखित अभिक्रिया में



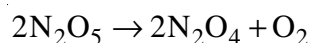
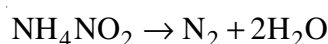
प्रत्यक्ष में 14 आयोनिक स्पशीजो को टकराना चाहिए। लेकिन, प्रयोगिक रूप में 3 कणों से अधिक का टकराना प्रयोगात्मक शून्य होता है। इसलिए यह अभिक्रिया बहुत से चरणों में होती है प्रत्येक में 3 स्पशीज से अधिक में टकराव नहीं होता है एसी अभिक्रियायें संकुल अभिक्रिया कहलाती है और प्रत्येक चरण प्रारम्भिक अभिक्रिया चरण कहलाता है। कुछ अभिक्रियायें एकल चरण में होती हैं और ऐसी अभिक्रियाओं साधारण अभिक्रियायें कहलाती है।

प्रारम्भिक अभिक्रिया चरण में भाग लेने वाले अणुओं, परमाणुओं या आयनों की संख्या आणविकता होती है।

आणविकता अभिक्रिया की अभिलाक्षणिक गुणधर्म होते हैं और अभिक्रियायों का उनकी आणविकता के अनुसार वर्गीकरण किया जाता है।

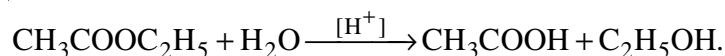
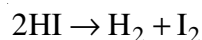
(i) एक आणविक अभिक्रियाएं

ये वो अभिक्रियाएं होती हैं जिनकी आणविकता एक होती है। उदाहरण के लिए



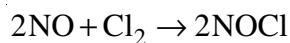
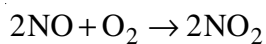
(ii) द्वि आणविक अभिक्रियाएं

ये वे अभिक्रियाएं होती हैं जिनकी आणविकता दो के बराबर होती हैं उदाहरण के लिए



(iii) त्रि आणविक अभिक्रियाएं

ये वे अभिक्रियाएं होती हैं जिनकी आणविकता तीन बराबर होती है। उदाहरण के लिए



आणविक अभिक्रियाएं विरले होती हैं क्योंकि तीन अणुओं के टकराने की सम्भावना बहुत कम होती है। अधिकांश अभिक्रियाएं एक आणविकता पूर्ण संख्या 1, 2 या 3 होती हैं। यह कभी शून्य, अंश या 3 से अधिक नहीं होती है।



टिप्पणियाँ

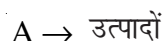
14.5.4 आणविकता एवं कोटि के बीच अंतर

कोटि	आणविकता
1. किसी अभिक्रिया की कोटि 0, 1, 2, 3 या 2.5 भी हो सकती है।	1. आणविकता केवल 1, 2 या 3 हो सकती है। यह शून्य या भिन्नात्मक नहीं हो सकता।
2. यह प्रायोगिक मात्रा है।	2. यह सैद्धांतिक मात्रा है जो अभिक्रिया क्रियाविधि पर निर्भर करता है।
3. यह सामान्य एवं जरूरत अभिक्रियाओं के लिए प्रयुक्त होता है।	3. यह केवल सामान्य अभिक्रिया के लिए प्रकृति होता है।

14.5.5 शून्य कोटि अभिक्रियाएं

शून्य कोटि की अभिक्रियाएं वे होती हैं जिनका पर सांद्रता की शून्य घात के अनुपातिक होता है। अर्थात् दर अभिकर्मक की सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है।

निम्न अभिक्रिया के सोचे



क्योंकि अभिक्रिया की कोटि शून्य है, इसके अवकलन समीकरण होगा

$$\text{वेग} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^0$$

यदि किसी को घात को शून्य तक बढ़ाया जाए वह 1 के बराबर होता है।

$$\text{दर} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k \quad (1)$$

चरों को अलग करने के बाद

$$d[\text{A}] = -kdt \text{ हमें प्राप्त होता है}$$



टिप्पणियाँ

दो तरफ समाकलित करने पर

$$\int d[A] = -k \int dt$$

$$[A] = -kt + I \quad (2)$$

यहाँ पर $[A]$ समय t पर A की सांद्रता है और I समाकलित का स्थिरांक है। इसे प्रारम्भिक शर्तों से निकाला जा सकता है। जब $t = 0$, $[A] = [A]_0$, यहाँ पर $[A]_0$ अभिकर्मक की प्रारम्भिक सांद्रता है। समीकरण (2) में प्रतिस्थापित करने पर

$$[A]_0 = -k \times 0 + I = 0 + I$$

$$\therefore [A]_0 = I \quad (3)$$

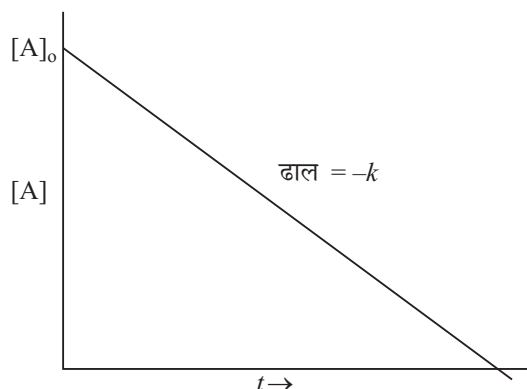
I का मान समीकरण (2) में प्रतिस्थापित करने पर

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (4)$$

यह समीकरण शून्य अभिक्रिया के लिए समाकलित पर समीकरण है। यह समीकरण एक रेखीय समीकरण के रूप में होती है।

$$y = mx + c$$

यदि $[A]$ को t के फलन के रूप में निरूपित किया जाए तो यह निरूपण एक सरल रेखा आरेख जिसमें समान अंतःखंड $[A]_0$ तथा दलान $-k$ के बराबर होता है।



चित्र 14.1 शून्य फलन के लिए सांद्रता तथा समय के बीच आरेख

k की इकाई

समीकरण (4) को इस प्रकार पुनः व्यवस्थित करने पर

$$kt = [A]_0 - [A]$$

या

$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{t} = \frac{\text{सांद्रता}}{\text{समय}} \quad (5)$$

$$= \text{सांद्रता} \text{ समय}^{-1} = \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

अर्धआयु काल

इस समय के दौरान अभिकर्मक की प्रारम्भिक मात्रा का आधा अभिक्रिया करता है। इसे $t_{1/2}$ या $t_{0.5}$ दर्शाते हैं। यह अर्ध परिवर्तन काल भी कहलाता है। इसे समीकरण (4) के द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। इसे पुनः व्यवस्थित करने पर, हमें प्राप्त होता है।

$$kt = [A]_0 - [A]$$

$$t = \frac{[A]_0 - [A]}{k} \quad (6)$$

जब $t = t_{1/2}$, $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$

अर्थात् अर्ध आयु काल के बाद आधा अन्य अभिकर्मक क्षय हो जाता है। आधा अभिकर्मक भी बिना अभिक्रिया के शेष रह जाता है या $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$.

समीकरण (6) में रखने पर

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0 - \frac{1}{2}[A]_0}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (7)$$

इस प्रकार शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए अर्ध आयु काल अभिकर्मक की प्रारम्भिक सांद्रता $[A]_0$ पर निर्भर करता है और ऊपर दी गई समीकरण से

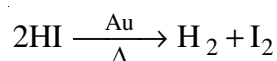
$$t_{1/2} \propto [A]_0$$

अर्ध आयु काल सीधे रूप में अभिकर्मक की प्रारम्भिक सांद्रता के अनुपातिक होता है।

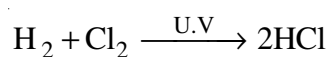
आइए, शून्य कोटि अभिक्रियाओं के उदाहरण द्वारा समझें

कुछ अभिक्रियायें निश्चित शर्तों के साथ शून्य कोटि दर्शाती हैं

(1) उच्च दाब पर स्वर्ण उत्प्रेरक के पृष्ठ पर HI का विघटन



(2) H_2 और Cl_2 के प्रकाशकीय रासायनिक संयोजन से HCl का बनना जब पानी के ऊपर एकत्र किया जाता है।



(3) जब एन्जाइम अभिक्रियाएं की सांद्रता एन्जाइम की सांद्रता की तुलना में उच्च होती है।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

उदाहरण 14.2: शून्य कोटि अभिक्रिया का दर स्थिरांक 2.4×10^{-3} मोल $L^{-1}s^{-1}$ है। यदि अभिकर्मक की प्रारम्भिक सांद्रता 1.2×10^{-2} मोल L^{-1} हो तो अभिक्रिया की अर्ध आयु क्या होगी।

हल

शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

अभिकर्मक की प्रारम्भिक सांद्रता $[A]_0 = 1.2 \times 10^{-2}$ मोल L^{-1} और $k = 2.4 \times 10^{-3}$ मोल $L^{-1}s^{-1}$ दी हुई है

$$\begin{aligned} \therefore t_{1/2} &= \frac{1.2 \times 10^{-2} \text{ mol } L^{-1}}{2 \times 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}s^{-1}} \\ &= 2.5 \text{ s.} \end{aligned}$$

14.6 दर स्थिरांक की इकाइयाँ

शून्य कोटि के लिए:

$$\text{दर} = k [A]^0$$

$$\text{दर} = k$$

अभिक्रिया की दर की इकाई $\text{mol } L^{-1} s^{-1}$ है। शून्य कोटि के लिए k की इकाई वही होती है जो k की है।

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए

$$\text{दर} = k [A]^1$$

$$\frac{\text{mol } L^{-1}}{s} = k \text{ mol } L^{-1}$$

$$k = s^{-1}$$

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक की इकाई s^{-1} है।

द्वितीय कोटि अभिक्रिया के लिए

$$\text{दर} = k [A]^2$$

$$\frac{\text{mol } L^{-1}}{s} = k (\text{mol } L^{-1})^2$$

इसलिए

$$k = \text{mol}^{-1} L s^{-1}$$

सामान्यतया किसी n कोटि के लिए दर स्थिरांक, k की इकाई इस प्रकार दी जाती है,

$$k = (\text{mol } L^{-1})^{1-n} s^{-1}$$



टिप्पणियाँ

14.6.1 शून्य कोटि की अभिक्रिया

शून्य कोटि अभिक्रियाएँ वे होती हैं जिनमें $n = 0$ होता है। यहाँ दर, अभिकारकों की सांद्रता पर निर्भर नहीं होती है। ऐसी अभिक्रियाएँ बहुत असामान्य हैं। इसका एक उदाहरण है अमोनिया का प्लेटिनम अथवा टंगस्टन धातु सतह पर विघटन। अमोनिया के उच्च दाब पर अमोनिया जिस दर से विघटित होती है वह उसकी सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है, विघटन दर समान रहती है।

14.6.2 प्रथम कोटि की अभिक्रिया

हम इस पर विचार करेंगे कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक कैसे ज्ञात किया जाता है। प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए यह समीकरण हमें बतलायेगा कि समय के साथ कैसे सांद्रता परिवर्तन होता है। फिर प्रागुक्ति की गई विभिन्नता को प्रायोगिक आंकड़ों से तुलना करके अभिक्रिया की कोटि प्राप्त कर ली जाती है।

आइए इस, अभिक्रिया $A \longrightarrow$ उत्पाद, के लिए

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए

$$\text{दर} = \frac{-d[A]}{dt} = k_1[A]$$

यहाँ पर k_1 दर स्थिरांक है,

दर व्यंजक को पुनः व्यवस्थित करने पर, हम पाते हैं

$$\frac{-d[A]}{[A]} = k_1 dt$$

दोनों तरफ का समाकलन करने पर, हम पाते हैं

$$-1 \ln [A] = k_1 t + \text{स्थिरांक}$$

यहाँ प्रारंभिक स्थितियों से स्थिरांक ज्ञात किया जा सकता है मान लीजिए $[A]_0, [A]$ की सांद्रता है जब $t = 0$ या दर $= -1 \ln [A] = -1 \ln [A]_0$

या स्थिरांक $= -1 \ln [A]_0$

स्थिरांक का मान समीकरण में रखने पर

$$-1 \ln [A] = k_1 t - 1 \ln [A]_0$$

या $-1 \ln [A] + 1 \ln [A]_0 = k_1 t$

या $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 t$

$$\text{दर स्थिरांक, } k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$



टिप्पणियाँ

हम इसको आधार $\log 10$ में परिवर्तित कर सकते हैं

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$\frac{k_1 t}{2.303} = \log [A]_0 - \log [A]$$

$$-\frac{k_1 t}{2.303} = \log [A] - \log [A]_0$$

$$\log [A] = -\left(\frac{k_1}{2.303}\right)t + \log [A]_0$$

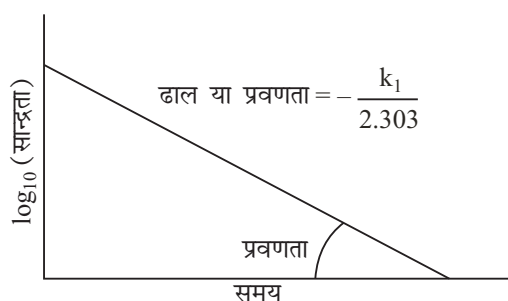
k_1 की इकाई = समय⁻¹

इस समीकरण का वही रूप है जो एक सीधी रेखा के समीकरण का होता है।

$$y = mx + c$$

जहाँ m ढलान है और c अंत खंड है। यदि हम $\log_{10} [A]$ vs t , को आरेखित करें तो यह एक सीधी रेखा देगा जिसका ढलान $-\frac{k_1}{2.303}$ के बराबर होगा। तब स्थिरांक k_1 को ढलान से परिकलित

किया जा सकता है जैसा कि चित्र 14.2 में दर्शाया गया है।



चित्र 14.2: प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए समय के विरुद्ध \log (सांद्रता) का ग्राफ

14.6.3 अर्ध-आयु काल

किसी अभिक्रिया को अर्ध-चरण अवस्था तक पहुंचने में जो समय लगता है यानी जब अभिकारक की प्रारंभिक मात्रा का आधा अभिक्रिया कर चुकता है तो उसको अभिक्रिया का **अर्ध-आयु** काल कहते हैं। इसका $t_{1/2}$ अथवा $t_{0.5}$ से संकेतन किया जाता है। अब आइए देखें कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया की अर्ध-आयु कैसे परिकलित की जाती है।

आप जानते हैं कि

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t$$

जहाँ $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$ (अभिकारको की प्रारंभिक सांद्रता आधी हो जाती है)

तब $t = t_{1/2}$ (अर्ध-आयु काल)

अतः हम पाते हैं:

$$\ln \left\{ \frac{[A]_0}{2} \right\} = \ln[A]_0 - k_1 t_{1/2}$$

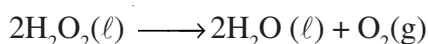
या $\ln \left\{ \frac{[A]_0}{2} \right\} - \ln[A]_0 = -k_1 t_{1/2}$

या $\ln \frac{1}{2} = -k_1 t_{1/2}$

या $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1}$

आप देखेंगे कि अर्ध-आयु काल सांद्रता से अप्रभावित है।

उदाहरण 14.3: हाइड्रोजन पर ऑक्साइड का पानी और ऑक्सीजन में विघटन



प्रथम कोटि की अभिक्रिया है जिसका दर स्थिरांक 0.0410 प्रति मिनट है यदि हम 0.20 M H_2O_2 के विलयन से प्रारंभ करें तो 10 मिनट बाद इसकी सांद्रता क्या होगी?

हल: प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए हमारे पास यह समीकरण है

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

इसको \log_{10} में परिवर्तन करने पर

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

यदि 10 मिनट के बाद $[A] = x$, हो तो k और t के मानों को प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

$$0.0410(\text{min}^{-1}) = \frac{2.303}{10(\text{min})} \log \frac{0.20}{x}$$

या

$$\log \frac{0.20}{x} = \frac{10(\text{min})(0.0410 \text{ min}^{-1})}{2.303} = 0.178$$

प्रतिलघुगुणक (Anti log) लेने पर

$$\frac{0.20}{x} = \text{antilog } 0.178 = 1.51$$

हल करने पर

$$x = \frac{0.20}{1.51} = 0.132 \text{ मोल प्रति लीटर}$$

उदाहरण 14.4: उदाहरण 16.2 में यदि हम 0.50 M की प्रारंभिक सांद्रता से प्रारंभ करें तो सांद्रता को गिरकर 0.10 M होने में कितना समय लगेगा?

हल: हमें वह समय निकालना है जिसमें H_2O_2 की सांद्रता को 0.5M से 0.1 M तक आने में लगेगा। हम समीकरण पाते हैं,

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

k , $[A]_0$ और $[A]$ के मानों को प्रतिस्थापित करने पर हमें मिलता है

$$0.0410 \text{ प्रति मिनट} = \frac{2.303}{t} \log \frac{0.50}{0.10}$$

$$t = \log 5 \times \frac{2.303}{0.0410 \text{ मिनट}^{-1}} = \frac{0.699 \times 2.303}{0.041} \text{ मिनट}$$

या

$$t = 39 \text{ मिनट}$$

उदाहरण 14.5: उदाहरण 14.3 में प्रतिदर्श को विघटित होकर 50% होने में कितना समय लगेगा।

हल: जब आधा प्रतिदर्श विघटित होता है तो हमें मिलता है

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$k = 0.0414 \text{ min}^{-1}$ के मान को रखने पर हमें मिलता है।

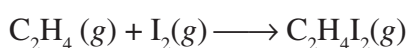
$$t = \frac{0.693}{0.0414} \text{ मिनट} = 16.9 \text{ मिनट}$$



पाठगत प्रश्न 14.2

1. किसी अभिक्रिया, $A \longrightarrow$ उत्पाद की दर 1.0×10^{-3} मोल प्रति लीटर है। यदि A की सांद्रता = 0.020M हो तो दर स्थिरांक k क्या है, यदि अभिक्रिया
- (क) शून्य कोटि की हो
- (ख) प्रथम कोटि की हो

2. नीचे दी हुई अभिक्रिया



के दर समीकरण इस प्रकार हैं

$$\text{दर} = k [C_2H_4(g)] [I_2(g)]^{3/2}$$

- (क) प्रत्येक अभिकारकों के संबंध में अभिक्रिया की कोटि क्या है?
- (ख) अभिक्रिया की सम्पूर्ण कोटि क्या है?
- (ग) यदि सांद्रता का मापन $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ में किया जाए तो k की क्या इकाई है?
3. C_2H_5Cl के अपघटन के लिए 700K पर प्रथम कोटि का दर स्थिरांक 2.5×10^{-3} प्रति मिनट है। यदि प्रारंभिक सांद्रता 0.01 मोल प्रति लीटर हो तो C_2H_5Cl की सांद्रता प्रारंभिक की आधी हो जाने में कितना समय लगता है उसको परिकलित कीजिए।



टिप्पणियाँ

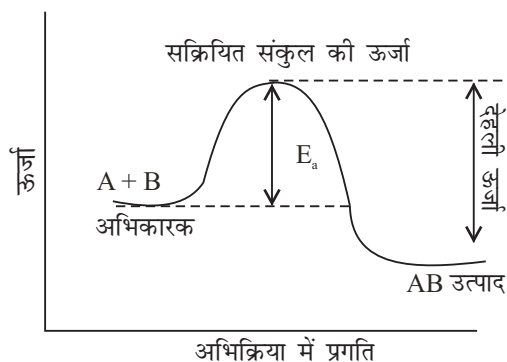
14.7 ताप पर अभिक्रिया दर की निर्भरता

आपने पहले सीखा है कि ताप के बढ़ने से अभिक्रिया की दर बढ़ती है। 10 डिग्री ताप के बढ़ने से बहुत-सी अभिक्रियाओं की दर दोगुनी हो जाती है। इस व्यवहार की हम कैसे व्याख्या कर सकते हैं।

किसी अभिक्रिया के होने के लिए यह जरूरी है कि अभिक्रिया करने वाले अणु आपस में संघट्ट करें। केवल तीव्र गतिमान अणु अर्थात्, जिन अणुओं की उच्च ऊर्जा हो वही अभिक्रिया करने में सक्षम होते हैं। संघट्टन में अभिकारी अणुओं को अभिक्रिया करने के लिए आवश्यक है कि उनकी कुछ न्यूनतम ऊर्जा हो। इसे हम **देहली ऊर्जा** कहते हैं। सभी अणु जिनकी ऊर्जा देहली ऊर्जा से अधिक होती है अभिक्रिया करने में सक्षम होते हैं। क्या होगा यदि हम उच्च ऊर्जा वाले अणुओं की संख्या में वृद्धि कर दें? अधिक अणु अभिक्रिया करेंगे। दूसरे शब्दों में अभिक्रिया की दर बढ़ेगी। इसलिए यदि हम ताप बढ़ाते हैं तो हम अभिक्रिया की दर भी बढ़ाते हैं। आइए देखें कि क्या हम इसे परिमाणात्मक ढंग से प्रकट कर सकते हैं।



टिप्पणियाँ



चित्र 14.3: एक अभिक्रिया के लिए ऊर्जा आरेख

चित्र 14.3 में एक अभिक्रिया के दौरान ऊर्जा परिवर्तन को दर्शाया गया है। क्षैतिज अक्ष अभिक्रिया की प्रगति को दर्शाता है और यह संकेत करता है कि अभिकारक अणुओं A और B के पास काफी ऊर्जा होनी चाहिए। यह सक्रियण ऊर्जा कहलाती है और स्थितिज ऊर्जा हिल पर चढ़ने के लिए सक्रिय संकुल बनाती है। सभी अभिकारी अणुओं की अपनी साधारण अवस्था में ऊर्जा देहली ऊर्जा के बराबर नहीं होती है। इसलिए कुछ निश्चित मात्रा में अतिरिक्त ऊर्जा देने की आवश्यकता होती है ताकि उनकी ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर हो जाए। सक्रिय संकुल की स्थितिज ऊर्जा अधिकतम होती है। (अर्थात् AB के निर्माण में)। E_a सक्रियण ऊर्जा अग्र अभिक्रिया की है तथा E_a' पश्च अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा है।

आप जानते हैं कि अभिक्रिया की दर $= k$ [सांद्रता] है। यदि सांद्रता का मान एक है तब अभिक्रिया की दर स्थिरांक k के बराबर है। दर स्थिरांक, k सक्रियण ऊर्जा E_a , के परिमाण तथा परम ताप (T) पर भी निर्भर करता है, k का मान बहुत कम होता है जब E_a का मान बहुत अधिक या ताप कम होता है।

इस संबंध को हम गणितीय समीकरण से प्रकट कर सकते हैं। इस समीकरण को *अर्हेनियस समीकरण* (खोजकर्ता के नाम पर) कहते हैं। एस. अर्हेनियस समीकरण इस प्रकार है:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

जिसमें A समानुपाती स्थिरांक है और आवृत्ति कारक के नाम से भी जाना जाता है। R गैस स्थिरांक है। k , E_a और T के बीच हम इस संबंध को कैसे उपयोग में ला सकते हैं? हम सक्रियण ऊर्जा को परिकलित कर सकते हैं, यदि हम दो भिन्न-भिन्न तापों पर दर स्थिरांक को माप सकें।

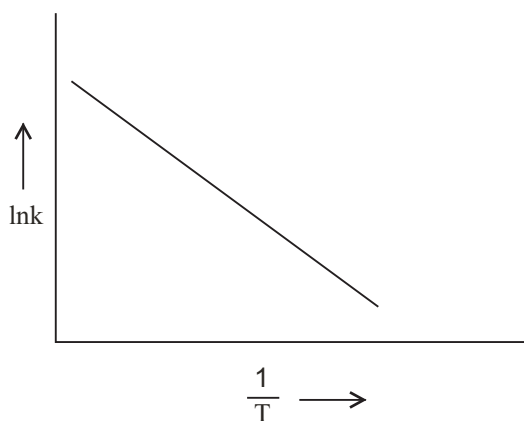
समीकरण का स्वाभाविक लघुगुणक लेने पर हम पाते हैं।

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

इस समीकरण की तुलना हम सीधी रेखा $y = mx + c$ से कर सकते हैं; जैसे

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$

इस प्रकार $\ln k$ का $1/T$ के विरुद्ध आलेख एक सीधी रेखा देता है जिसका ढलान बराबर है $-E_a/R$ के जिसका अंतःखंड $\ln A$ है (चित्र 14.4)।



चित्र 14.4: E_a का ग्राफीय ज्ञातन

हम सीधे परिकलन से दो तापों पर k से E_a को ज्ञात कर सकते हैं।
तापमान T_1 , पर समीकरण हो जाता है

$$k_1 = Ae^{-E_a/RT_1}$$

T_2 , पर हम लिख सकते हैं

$$k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}$$

k_1 को k_2 से भाग देने पर हम पाते हैं

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Ae^{-E_a/RT_1}}{Ae^{-E_a/RT_2}}$$

प्राकृतिक लघुगुणक लेने पर

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

इसे आधार 10 के लघुगुणक में परिवर्तन करने पर

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{-E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

दोनों ओर -1 से गुणा करें और प्रभाज को उलटने पर

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

यदि E_a और k अन्य ताप पर ज्ञात हों तो इस समीकरण को किसी विशिष्ट ताप पर स्थिरांक के परिकलन में प्रयुक्त किया जा सकता है।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

उदाहरण 14.5: किसी अभिक्रिया का ताप 300K से 310 K करने पर इसका दर स्थिरांक दुगुना हो जाता है तो इसके E_a का मान क्या होना चाहिए?

हल: दिया गया है $\frac{k_2}{k_1} = 2$, $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}$

$$T_2 = 310 \text{ K}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

$$E_a = ?$$

हमें प्राप्त समीकरण है

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

मानों को प्रतिस्थापित करने पर हमें मिलता है

$$\log 2 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.31 \text{ JK}^{-1}} \frac{(310 - 300)\text{K}}{(310\text{K} \times 300\text{K})}$$

हल करने पर हम पाते हैं

$$E_a = 53.5 \text{ kJ}$$

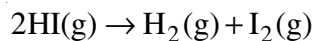
14.8 अभिक्रिया दर संघटन (टकराव) का सिद्धांत

संघटन (टकराने) सिद्धांत को गैस प्रवस्था में होने वाली अभिक्रियाओं की दरों का वर्णन करने के लिए प्रस्तुत किया। यह मुख्यतया गैसों की गणित आणविक सिद्धांत पर आधारित है। इस सिद्धांत के अनुसार

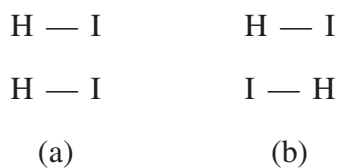
(1) एक अभिक्रिया तभी होती है जब अभिकर्मक अणुयें एक दूसरे से टकराते हैं। इसलिए अभिक्रिया की दर टकराने की आवृत्ति पर Z_{AB} (संघटन आवृत्ति) निर्भर करती है। Z_{AB} संघटन की संख्या है जिसमें दो अभिकर्मकों A और B का प्रत्येक अणु गैसीयस अभिक्रिया मिश्रण के इकाई आयतन और इकाई समय में पाये जाते हैं।

(2) सभी आणविक संघटन के रासायनिक अभिक्रिया में भाग नहीं लेते हैं। केवल प्रभावित संघटन ही रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेते हैं। प्रभावित संघटन वे होते हैं जिनकी आणविक टकराने की संयुक्त गतिज ऊर्जा अभिक्रिया की सक्रीयता ऊर्जा E_a के बराबर या अधिक होती है। एक विशेष तापमान पर अणुओं के अंश की सक्रीयण ऊर्जा E_a सबसे कम होती है उसे इस प्रकार दिया जाता है $e^{-\frac{E_a}{RT}}$

(3) अभिक्रिया के लिए केवल संघटन ही ऊर्जीय प्रभावित नहीं होता है। टकराने वाले अणुओं का दिक्विन्यास भी ऐसा होना चाहिए कि नये आवंधों को बनने में प्रोत्साहन दें। HI की विघटन अभिक्रिया पर विचार करें



उत्पाद तभी बनेगा जब दो हाइड्रोजन परमाणु एक दूसरे के पास होंगे और इसी प्रकार I के परमाणु (चित्र 14.5(a))। यह दो हाइड्रोजन और जो I के बीच नये आवंध बनने में सहायक होंगे। यदि दिक्विन्यास उचित नहीं है (चित्र 14.5(b) तो क्योंकि दो I परमाणु एक दूसरे से काफी दूर है तो नये आवंध नहीं बनेंगे। संघटन के बाद HI आणु वापिस बिना अभिक्रिया के पुनः बंध जायेगे। केवल एक निश्चित अंश ही उचित दिक्विन्यास वाले ऊर्जीय प्रभावित संघटन होंगे जिसके परिमाण स्वरूप रासायनिक अभिक्रिया होगी। इस अंश को प्राथमिकता P से दर्शाया जाता है जिन अणुओं का संघटन के समय उचित दिक्विन्यास होता है, P को प्राथमिकता कारक या त्रिविमविन्यास कारक कहते हैं।



चित्र 14.5

इन तीन कारकों को ध्यान में रखते हुए अभिक्रिया की दर को इस सम्बन्ध के द्वारा दिया जाता है।

$$\text{दर} = Z_{\text{AB}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot P$$



पाठगत प्रश्न 14.3

1. मोटे तौर पर बहुत सी अभिकारकों की दरें 10°C ताप बढ़ाने से दुगुनी हो जाती है। व्याख्या कीजिए।
2. 288 K पर एक अभिक्रिया का दर स्थिरांक 1.3×10^{-5} लीटर प्रति मोल है जबकि 323 K पर इसका दर स्थिरांक 8.0×10^{-3} लीटर प्रति मोल है। अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा E_a क्या है?
3. जब ताप 293 K से 323 K में परिवर्तित हो जाता है तो अभिक्रिया की दर तीन गुनी हो जाती है। ऐसी अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा को परिकलित कीजिए।
4. $\text{H}_2(\text{g})$ और $\text{O}_2(\text{g})$ संघटित होकर $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ बनाती हैं जो कि ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है। वे संघटित क्यों नहीं होते? जब किसी भी अवधिकाल के लिए साथ-साथ रखे जाते हैं।
5. प्रभावित संघटन क्या होता है?

टिप्पणियाँ





टिप्पणियाँ



आपने क्या सीखा

- किसी अभिक्रिया की दर को अभिकारक या उत्पाद की सांद्रता में परिवर्तन की दर से प्रकट किया जा सकता है।
- किसी अभिक्रिया की दर को प्रभावित करने वाले कारक हैं—सांद्रता, ताप और उत्प्रेरक।
- अभिक्रिया की दर के साथ अभिकारक की सांद्रता के बीच गणितीय संबंध के रूप में दर नियम को परिभाषित किया जाता है।
- दर नियम में स्थिरांक k को दर स्थिरांक कहा जाता है। आंकिक दृष्टि से यदि सांद्रता इकाई एक हो तो यह अभिक्रिया की दर के बराबर होता है।
- दर व्यंजक में सांद्रता पदों को जिन घातों तक उठाया जाता है उनका योग अभिक्रिया की कोटि का वर्णन करता है।
- प्रथम कोटि की अभिक्रिया का दर स्थिरांक k ऐसे प्रकट किया जाता है।

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

- किसी अभिक्रिया के अर्ध-स्थिति तक पहुंचने में जो समय लगता है अर्थात् जितने समय में अभिकारक की आधी मात्रा अभिक्रिया कर जाती है, अभिक्रिया की अर्ध-आयु कहलाती है।
- संघटन सिद्धांत के अनुसार अभिक्रिया अभिक्रमको के अणुओं के टकराव के कारण होती है जब कि इनकी उचित ऊर्जा और उचित दिक्विन्यास हो।
- सक्रियण ऊर्जा E_a परिमाण और परम ताप T पर दर स्थिरांक का निर्भर होना अर्हेनियस समीकरण, $k = Ae^{-E_a/RT}$ द्वारा दिया जाता है।
- एक यौगिक के विघटन के लिए सक्रियण ऊर्जा संबंधित होती है उस अंतर के जो अभिकारकों की ऊर्जा और ऊर्जा वक्र पर अधिकतम ऊर्जा में होता है।



पाठांत प्रश्न

1. अभिक्रिया की प्रगति के विरुद्ध ऊर्जा के आरेख को आलेखित कीजिए। अग्र (E_a) और पश्च (E'_a) दोनों अभिक्रियाओं के लिए सक्रियण ऊर्जा का संकेत कीजिए।
2. अभिक्रिया $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$, के लिए यह पाया जाता है कि N_2O_5 का विघटन 0.02 मोल प्रति लीटर की दर से हो रहा है। अभिक्रिया की दर का परिकलन कीजिए जो Δt सेकेण्डों में के साथ परिभाषित किया जाता है $\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$.



टिप्पणियाँ

- किसी प्रथम कोटि की विघटन अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक 673 K पर 0.23 सेकेन्ड है। इस अभिक्रिया के लिए अर्ध समय परिवर्तन का परिकलन कीजिए।
- एक निश्चित प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए 298 K पर दर स्थिरांक 1.00×10^{-3} प्रति सेकेन्ड है। अभिक्रिया के लिए 323 K पर स्थिरांक 1.4×10^{-2} है। इस अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा का परिकलन कीजिए।
- अभिक्रिया की दर 3.0×10^{-4} मोल प्रति लीटर सेकेन्ड पायी जाती है। दर क्या होगी यदि इसे मोल प्रति लीटर मिनट में प्रकट किया जाता है?
- तीन कारकों को सूचीबद्ध कीजिए जो कि रासायनिक अभिक्रिया को प्रभावित करते हैं।
- एक निश्चित प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए अभिकारक की सांद्रता 64 मिनट में 2.00 मोल प्रति लीटर से घटकर 1.50 मोल प्रति लीटर हो जाती है। इस अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक का परिकलन कीजिए।
- एक निश्चित प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक 298 K पर 1.0×10^{-3} प्रति मिनट है। यदि सक्रियण ऊर्जा 10.0 k Cal. हो तो 323K पर स्थिरांक क्या है?
- (a) अभिक्रिया $A_2 + B_2 \longrightarrow C + D$
निम्नलिखित चरणों में होती है
(i) $A_2 \longrightarrow 2A$
(ii) $A + B \longrightarrow X$
(iii) $A + X \longrightarrow C + D$
(b) अभिक्रिया की कोटि एक है। इसकी अणुसंख्यता क्या होगी? निम्नलिखित में से अभिक्रिया की दर को पहचान तीन चरणों के लिए सबसे धीमी अभिक्रिया है।



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

14.1

1. (d)

2. (क) $\frac{\Delta[\text{NO}_2\text{F}]}{\Delta t}$

(ख) $\frac{-\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$

(ग) $\frac{-\Delta[\text{F}_2]}{\Delta t}$

(घ) $\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2\text{F}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{F}_2]}{\Delta t}$



टिप्पणियाँ

$$3. \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{F}_2]}{dt}$$

4. आयतन में बढ़ोतरी से दाब कम होगा जिससे कि अभिक्रिया की दर कम होगी।

14.2

1. (क) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(ख) $5.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

2. (क) C_2H_4 के सापेक्ष प्रथम कोटि और I_2 के सापेक्ष 1.5

(ख) अभिक्रिया की सम्पूर्ण कोटि 2.5 है।

(ग) $k = \frac{\text{s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^{3/2}} = \text{mol}^{-3/2} \text{ dm}^{9/2} \text{ s}^{-1}$.

3. (क) $2.5 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1}) = \frac{2.303}{10 \text{ min}} \log_{10} \frac{0.01 \text{ mol L}^{-1}}{x}$

(ख) जब आधा नमूना विघटित होता है

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{2.5 \times 10^{-3}} \text{ min} = 0.277 \times 10^3 \text{ min} = 2.77 \times 10^2 \text{ min}$$

14.3

1. 10

2. $34.0 \text{ K cal mol}^{-1}$

3. 28.82 kJ

4. अणुओं की ऊर्जा काफी नहीं होती है जो कि देहली ऊर्जा के बराबर हो।



टिप्पणियाँ

15

अधिशोषण और उत्प्रेरण

ठोसों की सतह (पृष्ठ) बहुत सी होने वाली भौतिक और रासायनिक घटनाओं में एक निर्णायक भूमिका निभाती है। इस निर्णायक भूमिका के दो मुख्य कारण हैं। पहला, पदार्थों का पृष्ठ पहले इसके परिवेश को प्रभावित करता है तथा स्वयं परिवेश से प्रभावित होता है। दूसरा ठोस के पृष्ठ अणु उसके भीतरी अणुओं की तुलना में भिन्न-भिन्न अवस्था में होते हैं। पृष्ठ के अणु पास आने वाले दूसरे पदार्थों को अधिक तेजी से प्रभावित करते हैं और बहुत से विशेष गुणधर्मों के लिए जिम्मेदार होते हैं। इस पाठ में हम इस प्रकार के दो गुणधर्मों—अधिशोषण तथा उत्प्रेरण के विषय में पढ़ेंगे।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप :

- अधिशोषण को परिभाषित कर सकेंगे;
- भौतिक अधिशोषण तथा रासायनिक शोषण में अंतर कर सकेंगे;
- अधिशोषणों को प्रभावित करने वाले कारकों की सूची बना कर व्याख्या कर सकेंगे;
- फ्रॉयन्डलिक समतापी वक्र को गणितीय रूप में बता सकेंगे तथा इसकी व्याख्या कर सकेंगे;
- लैंगम्यूर समतापी वक्र की व्याख्या कर सकेंगे;
- उत्प्रेरण को परिभाषित कर सकेंगे;
- समांगी एवं विषमांगी उत्प्रेरण में अंतर कर सकेंगे; तथा
- उत्प्रेरण में सक्रियण ऊर्जा की भूमिका की व्याख्या कर सकेंगे।



टिप्पणियाँ

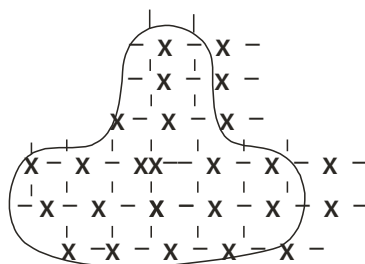
15.1 अधिशोषण

ठोस के पृष्ठ इसके सम्पर्क में आने वाले गैसीय अणुओं या घुले हुए पदार्थ के अणुओं को अपनी ओर आकर्षित कर उन्हें स्थापित करते हैं। ये अणु केवल पृष्ठ पर ही रहते हैं और बहुत अधिक गहराई में नहीं जाते हैं चित्र 15.2 (क)।

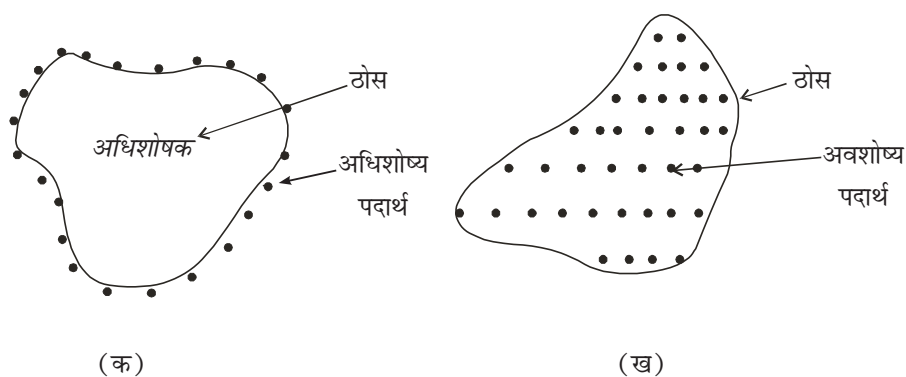
ठोस की सतह द्वारा गैसीय अणुओं अथवा घुलनशील पदार्थ के अणुओं को आकर्षित कर अपने पास ही रखने के परिणामस्वरूप उनकी पृष्ठ पर उच्चतम सांद्रता होने की घटना अधिशोषण कहलाती है।

अधिशोषित होने वाला पदार्थ **अधिशोष्य** कहलाता है और अधिशोषित करने वाला ठोस पदार्थ **अधिशोषक** कहलाता है।

ठोस के अंतरंग में एक अणु सभी दिशाओं में अन्य अणुओं के द्वारा घिरा रहता है (चित्र 15.1)। हालाँकि पृष्ठ के पास का एक अणु ठोस प्रावस्था के अन्दर स्थित अन्य अणुओं से घिरा रहता है बल्कि बाहर से नहीं। इसलिए, इन पृष्ठीय अणुओं में कुछ असंतुलित बल या अवशिष्ट बल होते हैं।



चित्र 15.1: ठोस के अंतरंग तथा पृष्ठ पर अणु



चित्र 15.2 : (क) अधिशोषण

(ख) अवशोषण

15.1.1 अधिशोषण और अवशोषण

अधिशोषण की घटनाएं अवशोषण से भिन्न होती हैं। अवशोषण क्रिया में एक पदार्थ एकसमान रूप से ठोस के अन्दर वितरित हो जाता है, चित्र 15.2 (ख)। यदि हम खुले में कैल्सियम क्लोराइड



टिप्पणियाँ

का एक छोटा टुकड़ा छोड़ दें, तो यह हवा से जलवाष्प (नमी) को अवशोषित कर लेता है और कुछ समय के बाद तो वह इसमें घुलना शुरू कर देता है। दूसरी तरफ यदि हम सिलिका जैल के नमूने को खुले में रखें, तो यह जलवाष्पों को अपने पृष्ठ पर अधिशोषित करता है जैसा कि चित्र 15.2 (क) में दिखाया गया है।

15.1.2 अधिशोषण को प्रभावित करने वाले कारक

लगभग सभी ठोसों के पृष्ठ पर अधिशोषण होता है। लेकिन एक गैस की ठोस की सतह पर अधिशोषण की सीमा निम्नलिखित कारकों पर निर्भर करती है:

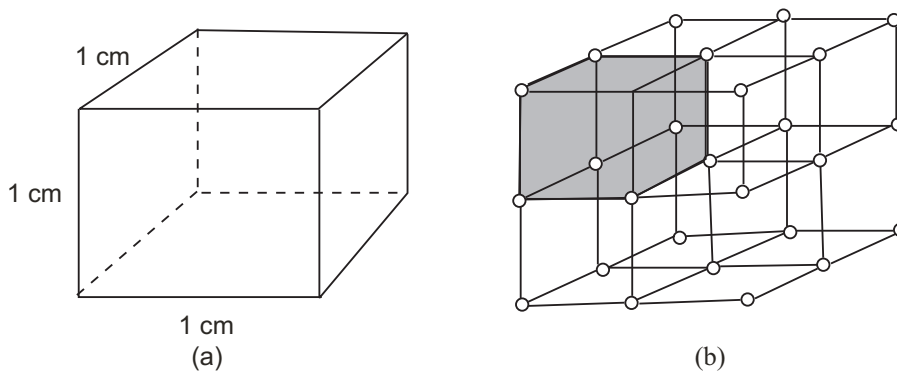
- (i) अधिशोषित की प्रकृति और पृष्ठ क्षेत्रफल
- (ii) अधिशोषण गैस की प्रकृति
- (iii) तापमान
- (iv) गैस का दाब

आइए अब इन कारकों पर संक्षिप्त रूप से विचार करें।

(i) अधिशोषक की प्रकृति और पृष्ठ क्षेत्रफल

एकसमान स्थितियों में भी विभिन्न ठोस एकसमान गैस विभिन्न मात्रा में अधिशोषण करेंगे। पदार्थ, जैसे चारकोल और सिलिका जैल उत्कृष्ट अधिशोषक हैं। पदार्थ जो स्वभाव में सरंध्री होते हैं और जिनकी सतह खुरदरी होती है उत्तम अधिशोषक होते हैं।

अधिशोषण की सीमा ठोस के पृष्ठ क्षेत्र पर भी निर्भर करती है। यदि पृष्ठ क्षेत्र बड़ा है तब अधिशोषण के लिए अधिक पृष्ठ (सतह) उपलब्ध है और अधिक अधिशोषण होता है। पृष्ठ क्षेत्र पदार्थ के कण के आकार पर निर्भर करता है। एक घन जिसकी प्रत्येक भुजा एक सेंटीमीटर के बराबर है और इसके छह फलक हैं। प्रत्येक फलक का पृष्ठ क्षेत्रफल 1 वर्ग सेंटीमीटर होता है। इसलिए इस घन का सम्पूर्ण पृष्ठ क्षेत्रफल 6 (सेटी)² है (चित्र 15.3 a)। यदि इसकी



चित्र 15.3 : एक घन का विभाजन

प्रत्येक भुजा को दो बराबर भागों, $\frac{1}{2}$ सेंटीमीटर लम्बी, में बांटा जाए और घन को सांकेतिक पंक्तियों की दिशा में काटा जाए तो घन आठ (8) छोटे घनों में जिसकी प्रत्येक भुजा 0.5 सेंटीमीटर है, में बंट जायेगा (चित्र 15.b)। प्रत्येक छोटे घन का पृष्ठ क्षेत्रफल $(6 \times 0.5) = 1.5$ (सेमी)² होगा और 8 छोटों घनों का कुल पृष्ठ क्षेत्रफल 12 (सेमी)² होगा जो कि प्रारंभिक घन के पृष्ठ



टिप्पणियाँ

क्षेत्रफल से दुगुना है। यदि यह और छोटे घनों में बांटा जाए जिसकी प्रत्येक भुजा 1×10^{-6} सेंटीमीटर हो तो पृष्ठ क्षेत्रफल बढ़कर 6×10^6 (सेमी)² या 600 (मी)² हो जायेगा। पृष्ठ क्षेत्रफल में वृद्धि के परिणामस्वरूप अधिक अधिशोषण होगा।

अब हम इसकी व्याख्या कर सकते हैं कि ऐसे ठोस जिनकी प्रकृति सरंघी हो और जिनकी सतह खुरदरी हों, वे अच्छे अधिशोषक क्यों होते हैं। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि ये सभी कारण पृष्ठ क्षेत्रफल को बढ़ा देते हैं।

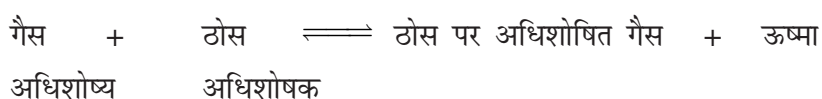
(ii) अधिशोषित गैस की प्रकृति

अधिशोषण की सीमा गैस की प्रकृति पर भी निर्भर करती है। वे गैसों जो अधिक आसानी से द्रवीकृत हो जाती हैं या जल में अधिक घुलनशील होती हैं, वे अन्य गैसों की अपेक्षा अधिक तेजी से अधिशोषित होती हैं। उदाहरण के लिए समान परिस्थितियों में SO_2 या NH_3 की चारकोल द्वारा अधिशोषित मात्रा H_2 या O_2 गैसों की अपेक्षा बहुत अधिक होती है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि आसानी से द्रवीकृत होने वाली गैसों में अंतरा-अणुक बल प्रबल होते हैं, अतः वे अधिक प्रबलता से अधिशोषित होते हैं।

(iii) तापमान

तापमान के बढ़ने पर अधिशोषण की सीमा कम होती जाती है। उदाहरण के लिए, एक एट्मास्फियर दाब (1 बार) पर एक ग्राम चारकोल 273 K पर N_2 गैस का लगभग 10 cm^3 तथा 248 K पर 20 cm^3 तथा 195K पर 45 cm^3 अधिशोषित करता है।

अधिशोषण एक ऊष्माक्षेपी प्रक्रम है। जब एक मोल पदार्थ अधिशोषित होता है तो ऐन्थल्पी में परिवर्तन को अधिशोषण की ऐन्थल्पी कहा जाता है। अधिशोषण प्रक्रम संघनन प्रक्रम के समरूप है। जबकि इसके विपरीत प्रक्रम को विशोषण कहते हैं और यह प्रकृति में ऊष्माशोषी होता है। यह वाष्पन प्रक्रम के समरूप है। जब एक गैस को एक बंद पात्र में ठोस अधिशोषक के सम्पर्क में रखा जाता है तो समय के साथ एक गतिक साम्य स्थापित हो जाता है।



चूँकि अग्र प्रक्रम (अधिशोषण) स्वभाव में ऊष्माक्षेपी होता है, ला-शातैलिए के सिद्धान्त के अनुसार यह कम तापमान पर अनुकूल होगा। इसलिए, अधिशोषण की सीमा तापमान को कम करने से बढ़ जायेगी और तापमान को बढ़ाने पर कम होगी।

(iv) गैस का दाब

एक निश्चित तापमान पर गैस का दाब (अधिशोषण) बढ़ाने के साथ अधिशोषण की सीमा बढ़ जायेगी। थोड़ी देर बाद हम दोनों के बीच के संबंध को विस्तार से पढ़ेंगे।

15.1.3 भौतिक और रासायनिक अधिशोषण

अधिशोषण को दो मुख्य भागों में बांटा जा सकता है—भौतिक और रासायनिक अधिशोषण



टिप्पणियाँ

(i) भौतिक अधिशोषण

यह सामान्य प्रकार का अधिशोषण है। **भौतिक अधिशोषण** के साधारण लक्षण हैं कि दुर्बल वान-डर-वाल्स बलों के द्वारा अधिशोष्य अणुओं को अधिशोषक की सतह पर रोक लिया जाता है। ये बल हैं जो सभी द्रव्यों के कणों के बीच होते हैं। क्योंकि इनका स्वभाव सार्वभौमिक होता है, ये बल किसी भी अधिशोषक और अधिशोष्य युग्म के बीच संपादित होते हैं। इसलिए, भौतिक अधिशोषण की सीमा अधिशोषक और अधिशोष्य के स्वभाव के अनुसार भिन्न होती है जैसा की पहले व्याख्या की जा चुकी है।

भौतिक अधिशोषण को अधिशोषण की कम एन्थैल्पी द्वारा अभिलक्षित किया जाता है जो कि लगभग $10-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ होती है।

गैस का ठोस द्वारा भौतिक अधिशोषण का एक अन्य लक्षण यह है कि यह स्वभाव में उत्क्रमणीय है और अधिशोषक तथा अधिशोष्य के बीच साम्य स्थापित हो जाता है जैसा कि पहले वर्णन किया गया है। दाब की सीमा बढ़ाने पर अधिशोषण बढ़ता है और दाब छोड़ने पर गैस का विशोषण होता है। जब तापमान बढ़ाते हैं, भौतिक अधिशोषण कम हो जाता है और जब इसे कम करते हैं, अधिशोषण बढ़ता है (चित्र 15.4 क)। बहुत से भौतिक अधिशोषण में अधिशोषण की बहुत सी परतें एक दूसरे के ऊपर अधिशोषित हो जाती हैं।

(ii) रासायनिक शोषण अथवा रासायनिक अधिशोषण

हम पहले देख चुके हैं कि कुछ असंतृप्त संयोजकता ठोस की सतह के ऊपर होती है। जब भी अधिशोषक और अधिशोष्य के बीच रासायनिक संबंध होता है अधिशोषण बहुत प्रबल हो जाता है। इस प्रकार का अधिशोषण उन बलों के कारण होता है जो अधिशोषक और अधिशोष्य के बीच बनने वाले रासायनिक आबंधों के समान होते हैं और इन्हें **रासायनिक शोषण** या **रासायनिक अधिशोषण** कहते हैं।

अधिशोषण की एन्थैल्पी रासायनिक आबंधों (आबंध एन्थैल्पी) जैसी उच्च होती है और इसका विस्तार $40 - 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। रासायनिक अधिशोषण अति विशेष होता है और यह विशेष अधिशोषक-अधिशोष्य युग्म के बीच संभव होता है। बहुत से रासायनिक परिवर्तनों के समान यह अनुत्क्रमणीय होता है। अधिशोषित गैसों को निकालने की कोशिश करने पर गैस और कुछ मात्रा निश्चित यौगिक की मिलती है। उदाहरण के लिए, ऑक्सीजन गैस टंगस्टन के ऊपर रासायनिक शोषित होती है। यह टंगस्टन की सतह से ऑक्सीजन तथा टंगस्टन ऑक्साइड के मिश्रण के रूप में निकलती है। भौतिक अधिशोषण के विपरीत रासायनिक अधिशोषण तापमान के बढ़ने से पहले बढ़ता है और फिर कम होता है (चित्र 15.4 ख)। यह दर्शाता है कि रासायनिक अधिशोषण में सक्रियण* की ऊर्जा होती है। रासायनिक अधिशोषण के दौरान अधिशोष्य अणुओं की केवल एक परत ही अधिशोषित होती है। भौतिक अधिशोषण तथा रासायनिक अधिशोषण के बीच मुख्य अंतर सारणी 15.1 में दिये गये हैं।

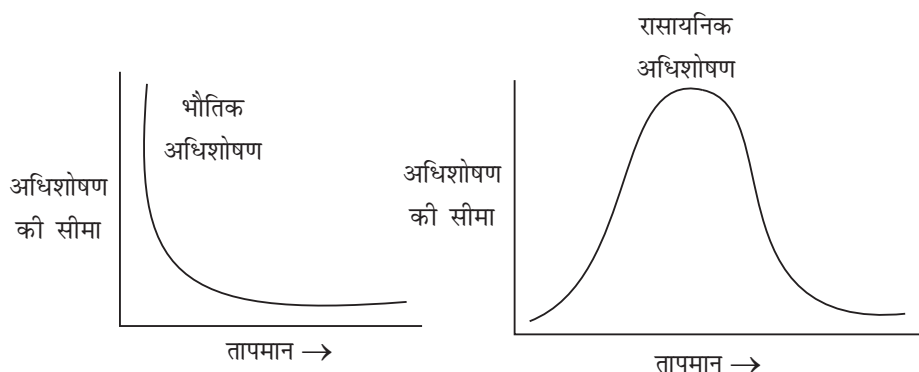
मॉड्यूल - 5

रासायनिक गतिकी



टिप्पणियाँ

अधिशोषण और उत्प्रेरण



चित्र 15.4: तापमान का प्रभाव (क) भौतिक अधिशोषण पर और (ख) रासायनिक अधिशोषण पर

सारणी 15.1 भौतिक अधिशोषण और रासायनिक अधिशोषण

भौतिक अधिशोषण	रासायनिक अधिशोषण
1. अधिशोष्य एवं अधिशोषक के बीच दुर्बल वान-डर-वाल्स बल कार्य करते हैं।	1. रासायनिक अधिशोषण में अधिशोष्य एवं अधिशोषक के बीच प्रबल बल कार्य करते हैं, जो रासायनिक आबंध के समान होते हैं।
2. अधिशोषण की एन्थैल्पी कम होती है और इसका विस्तार 10 से 40 kJ mol ⁻¹ है।	2. अधिशोषण की एन्थैल्पी उच्च होती है और इसका विस्तार 40 से 400 kJ mol ⁻¹ है।
3. सक्रियण ऊर्जा शामिल नहीं है।	3. महत्वपूर्ण सक्रियण ऊर्जा शामिल होती है।
4. अधिशोषण कम तापमान और उच्च दाब पर आसानी से होता है।	4. रासायनिक अधिशोषण तुलनात्मक उच्च तापमान और उच्च दाब पर होता है।
5. यह स्वभाव में विशेष नहीं होता है। समस्त गैसों समस्त ठोसों के ऊपर अधिशोषित होती हैं और कोई यौगिक नहीं बनता है।	5. यह स्वभाव में अति विशेष होता है और उन अधिशोषक और अधिशोष्य के बीच होता है जिनमें यौगिक बनाने की सम्भावना होती है।
6. यह स्वभाव में उत्क्रमणीय है। इस गैस का तापमान के बढ़ाने और दाब के कम करने से विशोषण होता है।	6. यह स्वभाव में अनुत्क्रमणीय होती है। विशोषण जो कुछ मात्रा में यौगिक बनता है उसे भी पृथक करता है।
7. बहुत सी परतों का बनना सामान्य है।	7. एक परत ही बनती है।

15.1.4 अधिशोषण समतापी वक्र

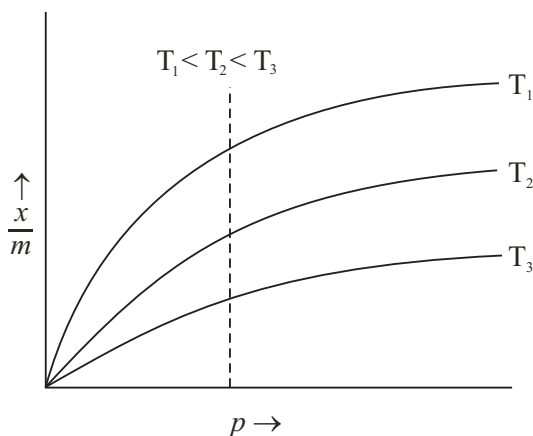
अधिशोषण की सीमा के परिमाण को $\frac{x}{m}$ पदों में मापा जाता है जहाँ पर x गैस (अधिशोष्य) का भार है जो कि साम्य पर अधिशोषक के भार m पर अधिशोषित होता है। $\frac{x}{m}$ अधिशोष्य का भार है जो कि अधिशोषक की प्रति इकाई भार पर अधिशोषित होता है। एक स्थिर तापमान p पर दाब के साथ $\frac{x}{m}$ में परिवर्तन को ग्राफ में दर्शाया गया है। इसे **अधिशोषण समतापी वक्र** कहते हैं। आइए हम देखते हैं कि गैसों और विलेयक की अपने विलयनों में किस सीमा तक अधिशोषण में भिन्नता होती है।



टिप्पणियाँ

(i) गैसों का अधिशोषण

गैसों का अधिशोषण समतापी वक्र जो कि ठोस के ऊपर अधिशोषित होता है, को चित्र 17.5 में दर्शाया गया है। यह दर्शाता है कि गैस के ठोस पर अधिशोषण की सीमा गैस का दाब (p) बढ़ाने पर तीन विभिन्न निश्चित तापमानों पर बढ़ती है। वक्र यह भी दर्शाता है कि अधिशोषण की सीमा, जैसे ही तापमान बढ़ता है, एक निश्चित दाब पर कम होती है (बिन्दुकित रेखा को देखें)।



चित्र 15.5 : गैस का अधिशोषण समतापी वक्र

फ्रायन्डलिक समतापी वक्र

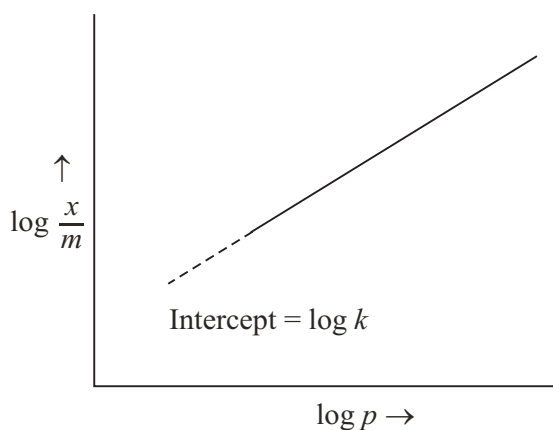
फ्रायन्डलिक ने अधिशोषण की सीमा $\left(\frac{x}{m}\right)$ और गैस के दाब के बीच एक आनुभविक गणितीय संबंध दिया जो इस प्रकार है:

$$\frac{x}{m} = k p^n \quad \text{जहाँ } n > 1$$

इस संबंध में k एक दिये गये तापमान पर स्थिरांक है और अधिशोष्य तथा अधिशोषक के स्वभाव पर निर्भर करता है। n का मान दाब बढ़ाने से बढ़ता है। यह संबंध केवल स्थिर ताप पर ही मान्य है। इसलिए इसे फ्रायन्डलिक समतापी वक्र कहते हैं। उपरोक्त समीकरण का लघुगुणक लेने पर, हम पाते हैं

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log p$$

यह समीकरण एक सीधी रेखा के लिए है और $\log \frac{x}{m}$ का आलेख $\log p$ के विरुद्ध ढलान $\frac{1}{n}$ के साथ सीधी रेखा होना चाहिए जैसा कि चित्र 15.6 में दर्शाया गया है। वास्तव में अभ्यास में एक सीधी रेखा मिलती है, यदि पूर्व निर्दिष्ट कम और उच्च दाब के उत्पादों की उपेक्षा कर दी जाए।



चित्र 15.6 : $\log \frac{x}{m}$ का $\log p$ के विरुद्ध आलेख



टिप्पणियाँ

15.1.5 लैंगम्यूर अधिशोषण समतापी वक्र

अधिशोषण समतापी वक्र: फ्रॉयन्डलिक समतापी वक्र की एक कमी यह है कि यह गैस के उच्च दाब पर होने पर असफल हो जाता है। लैंगम्यूर ने एक अधिशोषण समतापी वक्र को गैसों के गतिज सिद्धान्त के आधार पर अनुमानित सैद्धान्तिक विचार के रूप में प्रस्तुत किया। यह लैंगम्यूर अधिशोषण स्थल समतापी वक्र कहलाता है। यह समतापी वक्र इस संकल्पना पर आधारित है कि प्रत्येक अधिशोषण स्थल तुल्य होता है और किसी कण की इस स्थल से बँधने की क्षमता इस बात पर निर्भर नहीं होती कि आसपास के स्थल भरे हैं अथवा नहीं। अपनी इस व्युत्पत्ति में लैंगम्यूर ने यह विचार किया कि अधिशोषण निम्नलिखित दो विपरीत प्रक्रमों से मिलकर होता है:

- गैस-अणुओं का ठोस की सतह पर अधिशोषण
- अधिशोषित अणुओं का ठोस की सतह से विशोषण होना।

लैंगम्यूर ने विचार किया कि उपरोक्त दो विपरीत प्रक्रमों के बीच एक गतिक साम्य स्थापित हो जाता है। उसने यह भी कल्पना की कि अधिशोषित स्तर पर अणुओं की एक ही सतह होती है। चूँकि इस प्रकार का अधिशोषण, **रासायनिक शोषण** की स्थिति में मिलता है, लैंगम्यूर अधिशोषण समतापी वक्र विशेषतया रासायनिक शोषण में अच्छी प्रकार कार्य करता है।

लैंगम्यूर अधिशोषण समतापी वक्र निम्न संबंध द्वारा दर्शाया जाता है:

$$\frac{x}{m} = \frac{a p}{1 + b p} \quad \dots 15.1$$

जहाँ a और b दो लैंगम्यूर चर हैं। बहुत उच्च दाब पर उपरोक्त समतापी वक्र सीमित रूप ग्रहण कर लेता है।

$$\frac{x}{m} = \frac{a}{b} \quad (\text{बहुत उच्च दाब पर}) \quad \dots 15.2$$

बहुत कम दाब पर समीकरण (15.1) इस प्रकार होती है:

$$x/m = ap \quad (\text{बहुत कम दाब पर}) \quad \dots 15.3$$

a तथा b , चरों को ज्ञात करने के लिए समीकरण (15.1) को विपरीत रूप में लिखा जा सकता है:

$$\frac{m}{x} = \frac{1 + b p}{a p} = \frac{b}{a} + \frac{1}{a p} \quad \dots 15.4$$

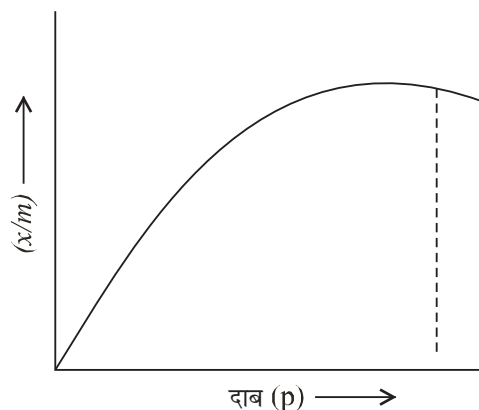
m/x का $1/p$ के विरुद्ध आरेख एक सीधी रेखा, जिसकी ढलान तथा अंतःखंड क्रमशः $1/a$ तथा b/a होते हैं, में प्राप्त होता है। इस प्रकार दोनों चर प्राप्त कर लिए जाते हैं।

लैंगम्यूर समतापी वक्र, फ्रॉयन्डलिक समतापी वक्र की तुलना में समीकरण (15.1) के रूप में आंकड़ों के निरूपण में साधारणतया अधिक सफल है, जबकि एक अणु सतह बनती है।



टिप्पणियाँ

x/m तथा दाब p के विरुद्ध एक आरेख चित्र (15.7) में दिखाया गया है। समीकरण (15.3) के अनुसार कम दाब पर, x/m , दाब p के साथ रेखीय रूप में बढ़ता है। उच्च दाब पर समीकरण (15.2) के अनुसार x/m स्थिर हो जाता है अर्थात् सतह पूरी तरह ढक गई है और दाब परिवर्तन का कोई प्रभाव नहीं होता तथा कोई आगे अधिशोषण नहीं होता जैसा कि चित्र 15.7 से सिद्ध होता है।



चित्र 15.7: लैंगम्यूर अधिशोषण समतापी वक्र

(ii) विलयनों से अधिशोषण

विलयनों से भी अधिशोषण होता है। विलेय पदार्थ ठोस अधिशोषक की सतह पर अधिशोषित होता है। एक अच्छा अधिशोषक, चारकोल, अक्सर एसिटिक अम्ल, ऑक्जेलिक अम्ल तथा रासायनिक रंजकों को उनके जलीय विलयनों से अधिशोषित करने के उपयोग में लाया जाता है।

अधिशोषण की सीमा, $\frac{x}{m}$ विलेय पदार्थ की सान्द्रता c पर निर्भर करती है। फ्रॉयन्डलिक समतापी वक्र विलयनों से अधिशोषण में लागू होता है जब दाब के स्थान पर सान्द्रता का उपयोग होता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है,

$$\frac{x}{m} = k c^n$$

और लघुगणकीय रूप में इस प्रकार,

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

$\log \frac{x}{m}$ का c के विरुद्ध खींचा गया आरेख भी एक सीधी रेखा ही होता है, यदि बहुत कम और बहुत अधिक सान्द्रताओं को छोड़ दिया जाए।



टिप्पणियाँ

15.1.6 अधिशोषण के अनुप्रयोग

अधिशोषण की प्रतिक्रिया के बहुत अनुप्रयोग होते हैं, जिनमें से कुछ को नीचे दिखाया गया है:

1. सक्रियित चारकोल का गैस नकाब में उपयोग किया जाता है जिसमें विषैली गैसों का अधिशोषण हो जाता है और इससे हवा प्रवाहित हो जाती है।
2. सीलिका जैल को छोटे कपड़ों के थैलों में बांधकर औषधियों की बोतलों में से नमी को अधिशोषित करने में उपयोग किया जाता है।
3. जांतव चारकोल का उपयोग बहुत से यौगिकों को उनके निर्माण करते समय रंगहीन करने में होता है।
4. क्रोमेटोग्राफी में, विभिन्न विलयों का ठोस अधिशोषक की सतह पर चयनित अधिशोषण उनको पृथक करने में सहायता करता है।
5. रँगने की प्रतिक्रिया के दौरान बहुत से रँजकों के साथ रंगबंधक उपयोग में लाए जाते हैं। इन स्थितियों में रंगबंधक रंजक को कपड़े पर अधिशोषण द्वारा स्थिर कर देता है।



पाठगत प्रश्न 15.1

1. निम्नलिखित वाक्यों में सत्य या असत्य को संकेत कीजिए (T/F):
 - (i) अधिक आसानी से द्रवीकृत होने वाली गैसों अधिक प्रबलता से अधिशोषित होती हैं।
 - (ii) असरंध्री अधिशोषक सरंध्री अधिशोषक की तुलना में एक गैस की समान परिस्थितियों में अधिक मात्रा अधिशोषित करती हैं।
 - (iii) तापमान में वृद्धि अधिशोषण की सीमा में वृद्धि करती है।
 - (iv) रासायनिक शोषण स्वभाव में अति विशिष्ट होता है।
 - (v) अधिशोषण विलयनों द्वारा से हो सकता है।

15.2 उत्प्रेरण

जब हाइड्रोजन और ऑक्सीजन को एक दूसरे के सम्पर्क में लाया जाता है तो कोई दृश्य अभिक्रिया नहीं होती है। लेकिन जब इन गैसों के मिश्रण में थोड़ा सा प्लेटिनम गेज का टुकड़ा डाला जाता है तो अभिक्रिया तत्काल होती है। यहाँ प्लेटिनम गेज अभिक्रिया की गति को बढ़ा देता है और उत्प्रेरक कहलाता है।

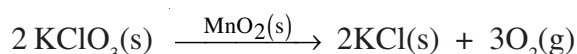
उत्प्रेरक ऐसे पदार्थ होते हैं जो कि अभिक्रिया की दर को बदल देते हैं परन्तु रासायनिक रूप से अभिक्रिया के अंत में बिना बदले रहते हैं।



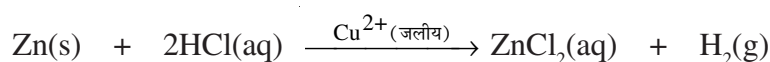
टिप्पणियाँ

किसी पदार्थ के मिलाने पर, जो कि स्वयं रासायनिक रूप से अपरिवर्तित रहता है, के कारण अभिक्रिया दर में परिवर्तन की प्रक्रिया **उत्प्रेरण** कहलाती है। उत्प्रेरण के कुछ और उदाहरण निम्नलिखित हैं:

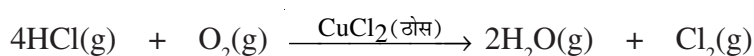
- (i) पोटेशियम क्लोरेट उच्च तापमान पर विघटित होता है यदि इसमें थोड़ी सी मात्रा में मैगनीज डाइऑक्साइड मिलाया जाए तो विघटन काफी कम तापमान पर हो जाता है। यहाँ मैगनीज डाइऑक्साइड उत्प्रेरक की तरह कार्य करता है।



- (ii) जिंक और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया जलीय कॉपर (II) आयनों की उपस्थिति में उत्प्रेरित होकर हाइड्रोजन देती है।

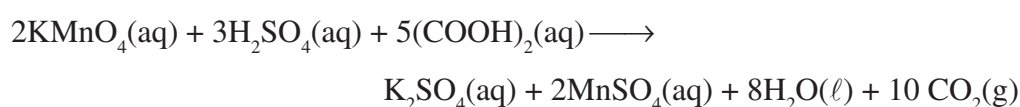


- (iii) हाइड्रोक्लोरिक गैस का ऑक्सीजन द्वारा आक्सीकरण अधिक तीव्रता से होता है यदि ये गैसें क्यूप्रिक क्लोराइड के ऊपर से प्रवाहित की जाएँ



स्व-उत्प्रेरण

कुछ अभिक्रियाओं में उत्पादों में से एक अभिक्रिया में उत्प्रेरक की तरह कार्य करता है। उदाहरण के लिए, ऑक्जेलिक अम्ल का अम्लीकृत पोटेशियम परमेगनेट द्वारा आक्सीकरण इस प्रकार होता है:



कक्ष तापमान पर शुरू में अभिक्रिया बहुत धीरे होती है। धीरे-धीरे यह Mn^{2+} आयनों की उत्प्रेरक क्रिया के कारण तेज हो जाती है जो कि अभिक्रिया में एक उत्पाद MnSO_4 के रूप में होते हैं। Mn^{2+} उत्प्रेरक की तरह कार्य करता है यह अभिक्रिया स्व-उत्प्रेरण कहलाती है।

ऋणात्मक उत्प्रेरण

कुछ उत्प्रेरक अभिक्रिया दर की तीव्रता को बढ़ाने की बजाय मंद कर देते हैं। इन्हें ऋणात्मक उत्प्रेरक कहते हैं। उदाहरण के लिए:

- (i) गिलसरोल हाइड्रोजन परऑक्साइड के विघटन को मंद कर देता है।
 (ii) फीनोल सल्फ्यूरस अम्ल के ऑक्सीकरण को मंद कर देता है।

वर्धक और विष

कुछ पदार्थ उत्प्रेरक की सक्रियता में वृद्धि या कमी कर देते हैं यद्यपि स्वयं ये कोई उत्प्रेरक सक्रियता नहीं दर्शाते हैं।

मॉड्यूल - 5

रासायनिक गतिकी

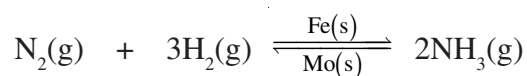


टिप्पणियाँ

अधिशोषण और उत्प्रेरण

पदार्थ जो कि उत्प्रेरक की सक्रियता में वृद्धि करते हैं उन्हें **वर्धक** कहते हैं और वे पदार्थ जो कि उत्प्रेरक सक्रियता को कम करते हैं उन्हें **विष** कहते हैं। उदाहरण के लिए:

- (i) अमोनिया के निर्माण के लिए हावर प्रक्रम में, लोहे की उत्प्रेरक सक्रियता मोलिब्डेनम द्वारा बढ़ा दी जाती है जो कि वर्धक का कार्य करता है।



- (ii) तेलों के हाइड्रोजिनेशन के दौरान कॉपर निकिल की उत्प्रेरक सक्रियता को बढ़ा देता है।
(iii) हावर प्रक्रम में आयरन उत्प्रेरक हाइड्रोजन सल्फाइड द्वारा विषैला हो जाता है।
(iv) सल्फ्यूरिक अम्ल निर्माण के कोन्टेक्ट प्रक्रम में As_2O_3 की लेश मात्रा भी प्लेटिनम उत्प्रेरक को विषैला कर देती है।

15.2.1 उत्प्रेरक के सामान्य अभिलक्षण

उत्प्रेरक के निम्नलिखित सामान्य अभिलक्षण होते हैं:

(i) उत्प्रेरक अभिक्रिया के अंत में अपरिवर्तनशील रहता है

उत्प्रेरक अभिक्रिया में उत्प्रेरक की मात्रा और रासायनिक संघटन अपरिवर्तनशील रहते हैं, हालाँकि उत्प्रेरक में भौतिक परिवर्तन हो सकता है। उदाहरण के लिए, मैग्नीज डाइऑक्साइड जिसका पोटेशियम क्लोरेट के तापीय विघटन में उपयोग होता है, अभिक्रिया के दौरान पाउडर हो जाता है।

(ii) सामान्यतया उत्प्रेरक की अल्प मात्रा ही पर्याप्त होती है

अधिकतर अभिक्रियाओं में उत्प्रेरक की बहुत थोड़ी मात्रा ही आवश्यक होती है। केवल एक ग्राम Cu^{2+} आयन 10^9 लीटर सोडियम सल्फाइड विलयन के ऑक्सीकरण में उत्प्रेरक के रूप में पर्याप्त होता है। कुछ स्थितियों में अभिक्रिया दर उपस्थित उत्प्रेरक की सांद्रता के अनुक्रमानुपाती होता है। इस प्रकार का उत्प्रेरण आमतौर पर अम्लों या क्षारों में होता है।

(iii) उत्प्रेरक उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं की साम्य अवस्था की स्थिति में कोई बदलाव नहीं करता

उत्प्रेरक साम्य को तीव्र पहुंचाने में सहायता करता है। हालाँकि यह अभिक्रिया के साम्य संघटन में कोई परिवर्तन नहीं करता है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि उत्प्रेरक अग्र तथा पश्च अभिक्रिया की दर को बराबर बढ़ाता है।

(iv) उत्प्रेरक सामान्यतया अपने कार्य में विशिष्ट होते हैं

सामान्यतः एक उत्प्रेरक केवल एक अभिक्रिया की दर में परिवर्तन करता है। उदाहरण के लिए, मैग्नीज डाइऑक्साइड पोटेशियम क्लोरेट के विघटन को उत्प्रेरित करता है परन्तु पोटेशियम परक्लोरेट को नहीं।



टिप्पणियाँ

(v) उत्प्रेरक एक अभिक्रिया को प्रारंभ नहीं कर सकता

उत्प्रेरक एक अभिक्रिया दर को परिवर्तित कर सकता है जो कि उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में भी हो सकती है। यह अभिक्रिया को प्रारंभ नहीं कर सकती है।

(vi) उत्प्रेरक की सक्रियता वर्धकों की उपस्थिति द्वारा बढ़ाई जा सकती है और विष की उपस्थिति द्वारा घटाई जा सकती है

वर्धक की उपस्थिति उत्प्रेरक की सक्रियता बढ़ाती है जबकि एक विष की उपस्थिति इसे घटाती है।

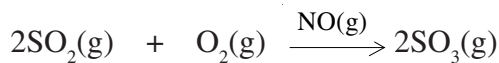
15.2.2 समांगी और विषमांगी उत्प्रेरक

अभिक्रिया मिश्रण में उपस्थित प्रावस्थाओं की संख्याओं के आधार पर उत्प्रेरण की प्रक्रिया को दो मुख्य प्रकारों में बांटा जा सकता है—समांगी और विषमांगी उत्प्रेरण। (निकाय का समांगी भाग प्रावस्था है)।

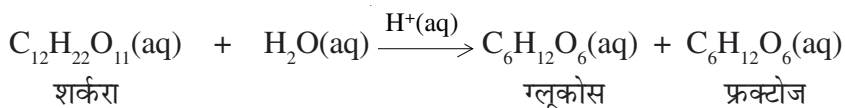
(क) समांगी उत्प्रेरण

जब उत्प्रेरक और अभिकारक समान प्रावस्था में उपस्थित हो, तो यह प्रक्रिया **समांगी उत्प्रेरण** कहलाती है। उदाहरण के लिए:

- (i) लैड चेम्बर प्रक्रम में सल्फर डाइऑक्साइड के ऑक्सीकरण को सल्फर डाइऑक्साइड के बनने में नाइट्रिक आक्साइड उत्प्रेरित करती है।



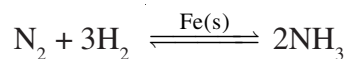
- (ii) हाइड्रोजन आयन शर्करा के प्रतिलोमन को उत्प्रेरित करता है।



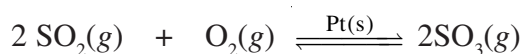
(b) विषमांगी उत्प्रेरण

जब उत्प्रेरक अभिकारकों की प्रावस्थायों से भिन्न अवस्था में उपस्थित हो तो यह प्रक्रिया **विषमांगी उत्प्रेरण** कहलाती है। उदाहरण के लिए:

- (i) लोहा अमोनिया गैस के निर्माण को उत्प्रेरित करता है



- (ii) सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण के लिए कोन्टेक्ट प्रक्रम में प्लेटिनीकृत एसवैस्टॉस का उत्प्रेरक की तरह उपयोग किया जाता है।





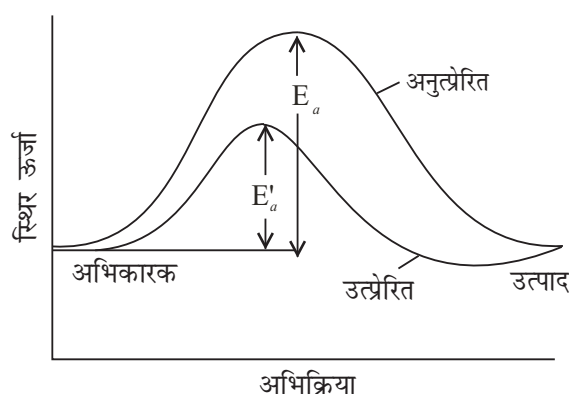
टिप्पणियाँ

15.2.3 उत्प्रेरण और सक्रियण ऊर्जा

हमने देखा है कि उत्प्रेरक किसी अभिक्रिया की दर को बढ़ाता है। चित्र 15.8 पर विचार करके हम इसकी व्याख्या करेंगे।

इस चित्र में E_a अनुप्रेरित अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा है और E'_a उत्प्रेरित अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा है। जैसा कि आप चित्र से समझते हैं एक उत्प्रेरक सक्रियण ऊर्जा को कम कर देता है ($E'_a < E_a$)। सक्रियण ऊर्जा में यह कमी अभिक्रिया के लिए कम ऊर्जा का वैकल्पिक मार्ग देकर प्राप्त होती है।

आप इस चित्र में यह भी देखेंगे कि अभिकारकों और उत्पादों की सापेक्षित ऊर्जाएँ परिवर्तित नहीं होती हैं। उत्प्रेरित या अनुप्रेरित अभिक्रियाओं के लिए ऐन्थैल्पी परिवर्तन समान है।



चित्र 15.8: एक अभिक्रिया पर उत्प्रेरक के प्रभाव को आलेखित के रूप में दर्शाना



पाठगत प्रश्न 15.2

- उत्प्रेरक के किन्हीं दो अभिलक्षणों की सूची बनाइए।
- जब अल्प मात्रा में ऐल्कोहॉल को सोडियम सल्फाइड में मिलाया जाता है तो यह इसके सोडियम सल्फेट में आक्सीकरण की दर को कम कर देता है। ऐल्कोहॉल किस प्रकार का उत्प्रेरक है?
- उपरोक्त अभिक्रिया (प्रश्न 2 में दिया गया है) में ऐल्कोहॉल को मिलाने पर सक्रियण ऊर्जा कैसे प्रभावित होती है।
- हावर प्रक्रम द्वारा अमोनिया के निर्माण में मोलिब्डेनम के मिलाने से लोहे की उत्प्रेरक सक्रियता बढ़ती है। मोलिब्डेनम जैसे पदार्थ को क्या कहते हैं?



आपने क्या सीखा

- गैस के अणुओं को आकर्षित या घुलनशील पदार्थ को ठोस की सतह पर रोक कर रखने की प्रक्रिया को अधिशोषण कहते हैं।
- पदार्थ जो अधिशोषित होते हैं अधिशोष्य और जो कि अधिशोषण करते हैं अधिशोषक कहलाते हैं।
- पदार्थ जो स्वभाव में सरंध्री और जिनकी सतह खुरदरी होती है, उत्तम अधिशोषक होते हैं।
- आसानी से द्रवीकृत होने वाली गैसों अधिक शीघ्र अधिशोषित हो जाती हैं।
- अधिशोषण की सीमा तापमान के बढ़ने से कम होती है और गैस का दाब बढ़ाने से बढ़ती है।
- भौतिक अधिशोषण वान-डर-वाल्स बलों के कारण और रासायनिक अधिशोषण बल जो रासायनिक आबंधों के समान हैं के कारण होते हैं।
- स्थिर तापमान पर गैस के दाब पर निर्भर अधिशोषण को फ्रायन्डलिक अधिशोषण समतापी वक्र के द्वारा दिया गया है।

$$\frac{x}{m} = k p^n$$

- एक उत्प्रेरक वह पदार्थ है जो स्वयं में किसी प्रकार का रासायनिक परिवर्तन न होते हुए अभिक्रिया की दर को परिवर्तित कर देता है।
- एक उत्प्रेरक जो अभिक्रिया की दर को तीव्र करता है, धनात्मक उत्प्रेरक जबकि जो उत्प्रेरक अभिक्रिया की गति मंद करता है ऋणात्मक उत्प्रेरक कहलाता है।
- स्वयं उत्प्रेरित वे अभिक्रियाएँ हैं जिनमें एक उत्पाद उत्प्रेरक के रूप में कार्य करता है।
- वर्धक उत्प्रेरक की कार्यक्षमता को बढ़ाता है लेकिन विष कम करता है।
- एक उत्प्रेरक अभिक्रिया आरम्भ नहीं कर सकता और न ही वह उत्क्रमणीय अभिक्रिया की साम्यवस्था की स्थिति को परिवर्तित कर सकता है।
- जब उत्प्रेरक और अभिकारकों की प्रावस्थाएँ एकसमान होती हैं तो उसे समांगी उत्प्रेरक कहते हैं।
- जब उत्प्रेरक अभिकारकों की प्रावस्थाओं से अलग प्रवस्था में उपस्थित होता है तो उसे विषमांगी उत्प्रेरक कहते हैं।
- एक उत्प्रेरक अभिक्रिया की दर में उसका मार्ग और सक्रियण ऊर्जा बदलकर परिवर्तन कर देता है।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ



पाठांत प्रश्न

- अधिशोषण और अवशोषण के बीच भेद कीजिए।
- भौतिक और रासायनिक अधिशोषणों के बीच भेद कीजिए।
- अभिकारकों को जो अधिशोषण को प्रभावित करते हैं, सूचीबद्ध कीजिए।
- किस प्रकार के ठोस अच्छे अधिशोषक होते हैं?
- आसानी से द्रवीकृत होने वाली गैसों अधिक शीघ्र अधिशोषित हो जाती है। व्याख्या कीजिए।
- 'अधिशोषण की सीमा' क्या है?
- (i) भौतिक अधिशोषण और (ii) रासायनिक शोषणों में तापमान के साथ अधिशोषण कैसे भिन्न होता है? आलेख द्वारा समझाइए।
- अधिशोषण की एन्थैल्पी क्या होती है?
- ला-शातैलिए सिद्धान्त की सहायता से भौतिक अधिशोषण की सीमा पर तापमान के प्रभाव की व्याख्या कीजिए।
- अधिशोषण समतापी वक्र क्या है?
- फ्रायन्डलिक समतापी वक्र को गणितकीय रूप में लिखिए और आलेख द्वारा समझाइए कि किन परिस्थितियों में यह मान्य है।
- विलयनों से विलेयों के अधिशोषण के लिए गणितीय फ्रायन्डलिक समतापी दीजिए।
- अधिशोषण की कोई तीन उपयोगितायें दीजिए।
- (i) उत्प्रेरक, और (ii) ऋणात्मक उत्प्रेरक क्या होते हैं?
- वर्धक और विष क्या हैं? प्रत्येक का उदाहरण दीजिए।
- स्वयं उत्प्रेरक क्या है? एक उदाहरण दीजिए।
- उत्प्रेरक के कोई पांच अभिलक्षण दीजिए।
- समांगी और विषमांगी उत्प्रेरकों के बीच भेद कीजिए।
- समांगी और विषमांगी उत्प्रेरक के दो उदाहरण दीजिए।
- अभिक्रिया की दर को उत्प्रेरक कैसे परिवर्तित करता है? उचित उदाहरण देकर इसकी व्याख्या कीजिए।



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

15.1

(i) T, (ii) F, (iii) F, (iv) T, (v) T

15.2

1. पाठ का भाग 15.2.1 देखें
2. ऋणात्मक उत्प्रेरक
3. बढ़ती है
4. वर्धक

मॉड्यूल - 5

रासायनिक गतिकी



टिप्पणियाँ

