

स्वाध्याय

स्वमन्थन

स्वावलम्बन

उ० प्र० राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

(उत्तर प्रदेश सरकार द्वारा निर्मित अधिनियम संख्या 10, 1989 द्वारा स्थापित)



इन्दिरा गाँधी राष्ट्रीय भवन विश्वविद्यालय



उत्तर प्रदेश राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-04

भौतिक रसायन - I

प्रथम खण्ड : द्रव्य की अवस्थाएँ

द्वितीय खण्ड : रासायनिक ऊष्मागतिकी

तृतीय खण्ड : विलयन तथा प्रावस्था नियम

शान्तिपुरम् (सेक्टर-एफ), फाफामऊ, इलाहाबाद - 211013



उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-04

भौतिक रसायन-I

खंड

1

द्रव्य की अवस्थाएँ

इकाई 1

मात्रक एवं विमाएँ 7

इकाई 2

गैसों का अणुगति सिद्धांत 17

इकाई 3

वास्तविक गैसों व उनका द्रवण 36

इकाई 4

द्रव 55

इकाई 5

ठोस अवस्था 67

द्रव्य की अवस्थाएँ

द्रव्य साधारणतया तीन अवस्थाओं, गैस, द्रव तथा ठोस में से किसी एक अवस्था में पाया जाता है। इनको द्रव्य की अवस्थाओं से संबोधित किया जाता है। इस खंड में हम द्रव्य के तीन अवस्थाओं के मुख्य अभिलक्षणों का वर्णन करेंगे।

प्रथम इकाई में SI मात्रकों के प्रयोग का वर्णन किया गया है। इस इकाई में भौतिक राशियों को SI मात्रकों में व्यक्त करने में आपको मदद मिलेगी। दूसरी इकाई में हमने बायल, चार्ल्स तथा डाल्टन द्वारा प्रतिपादित प्रयोगों पर आधारित गैस के नियमों का वर्णन किया है। फिर, गैसों के अणुगति सिद्धांत के अभिधारणाओं की व्याख्या की गयी है। दाब, आयतन तथा तापमान के मध्य समीकरण के व्युत्पत्ति के लिए उनका प्रयोग किया गया है। इस इकाई में हमने इस बात की व्याख्या की है कि गैसों के गुणों के प्रायोगिक एवं सैद्धांतिक प्रकरण किस प्रकार एक दूसरे से सम्बन्धित होते हैं। तीसरी इकाई में, गैसों के आदर्श व्यवहार से विचलन के कारणों की व्याख्या की गयी है। फिर वान डर वाल्स समीकरण की व्युत्पत्ति बताई गयी है तथा क्रांतिक नियतांकों का परिकलन के लिए भी उनका प्रयोग किया गया है। गैसों के द्रवण की विधियों तथा अंतराअणुक बलों के प्रकारों का वर्णन किया गया है।

चौथी इकाई द्रवों पर आधारित है। इस इकाई में, द्रवों की संरचना उनके अभिलक्षण विभिन्न प्रकार के द्रव क्रिस्टल तथा उनके महत्व का भी वर्णन किया गया है। अंतिम इकाई ठोस अवस्था के बारे में है। इसमें क्रिस्टल की ज्यामिति तथा क्रिस्टल द्वारा X-किरण के विवर्तन का सामान्य विवेचन प्रस्तुत किया गया है।

इस खंड के अध्ययन के बाद आप :

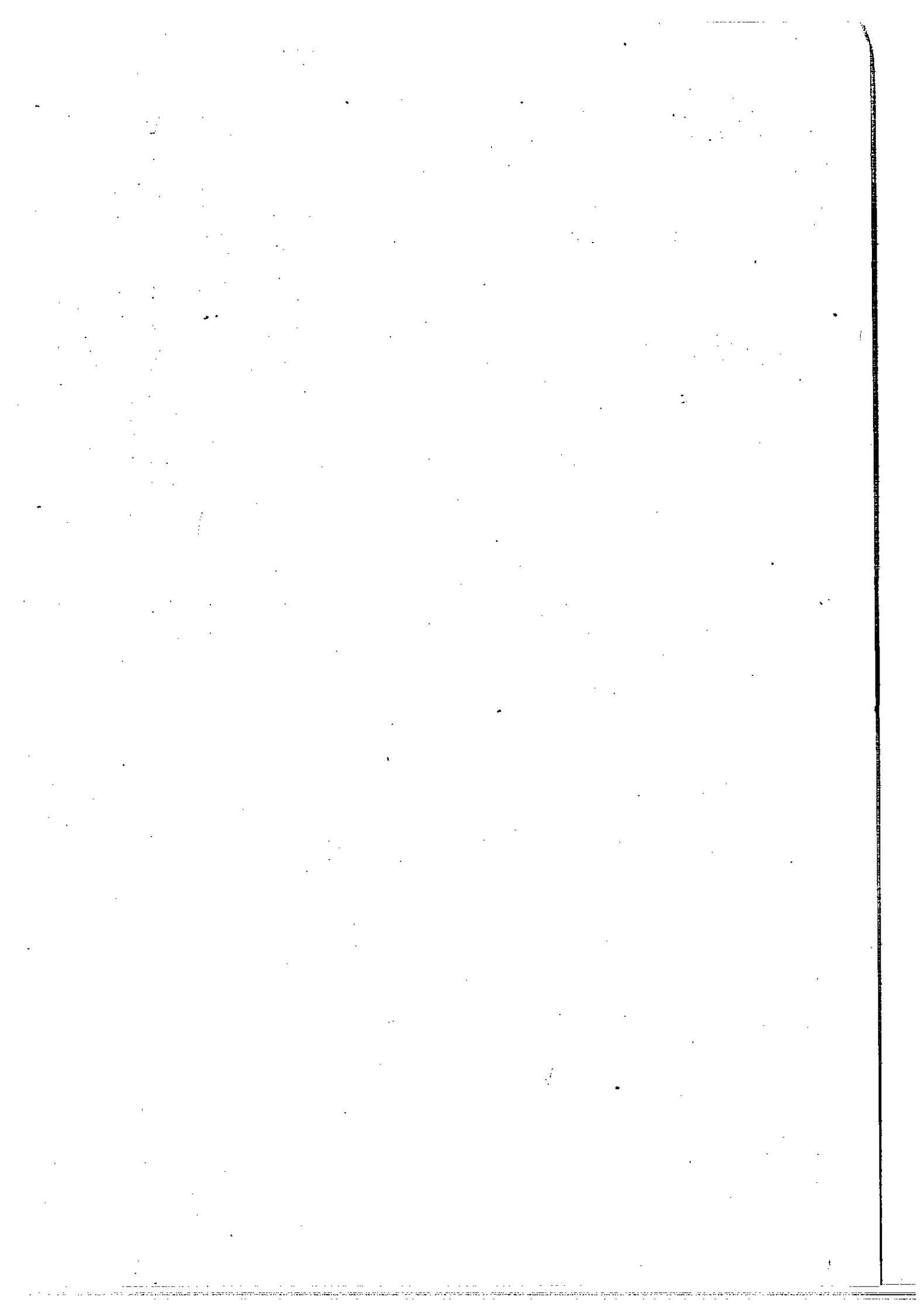
- कुछ मूल एवं व्युत्पन्न SI मात्रकों का वर्णन कर सकेंगे,
- गैस नियमों के कथन की व्याख्या कर सकेंगे,
- गैसों के अणुगति सिद्धांत का वर्णन कर सकेंगे,
- गैसों के आदर्श गैस व्यवहार में विचलन की व्याख्या कर सकेंगे,
- वान डर वाल्स समीकरण का निगमन कर सकेंगे,
- द्रवण की विधियों के नियमों का वर्णन कर सकेंगे,
- अंतराअणुक बलों की प्रकृति का वर्णन कर सकेंगे,
- द्रवों के विभिन्न अभिलक्षणों की व्याख्या कर सकेंगे,
- द्रव क्रिस्टलों के प्रकार व उनके अनुप्रयोग की चर्चा कर सकेंगे, तथा
- X-किरण विधि द्वारा क्रिस्टल संरचना के निर्धारण का वर्णन कर सकेंगे।

अध्ययन निर्देश

यद्यपि आप रसायन विज्ञान के कुछ मौलिक प्रकरणों से भली-भांति परिचित हैं, फिर भी जहां तक संभव हो सका है, हमने इस खंड में अगले खंडों के अध्ययन के लिए आवश्यक सामग्री दी है। इस प्रकार प्रथम दो इकाइयों में दी गई सामग्री उन्हीं चीजों को पुनरावर्तित करती है, जिनका आप अध्ययन पहले कर चुके हैं। प्रत्येक स्थान पर SI मात्रकों का प्रयोग किया गया है। यहां आपको यह सुझाव दिया जाता है कि आप इस पाठ्यक्रम के इकाई 1 तथा परमाणु और अणु पाठ्यक्रम के इकाई 6 (खंड 2) के परिशिष्ट का सावधानीपूर्वक अध्ययन करें क्योंकि वहां हमने वैद्युत् तथा चुंबकीय राशियों के SI मात्रकों का वर्णन किया है। इससे किसी विशिष्ट राशि के लिए उपयुक्त SI मात्रक के चयन में आपको मदद मिलेगी।

कलन (calculus) का सामान्य ज्ञान होने पर आप इस सामग्री का अध्ययन बिना किसी कठिनाई के कर सकेंगे। इस संबंध में हम आपको यह सुझाव देना चाहेंगे कि आप अपने ऐच्छिक पाठ्यक्रमों में से गणितीय विधियों के पाठ्यक्रम का चुनाव करें। फिर भी, यहां हमने समीकरणों की व्युत्पत्ति को चरण-बद्ध ढंग से किया है। ऐसा विशेष रूप से उनके लिए किया गया है, जो गणित को रसायन में नहीं देखना चाहते हैं, यद्यपि गणित के प्रयोग से विज्ञान के कथनों का यथार्थ तथा तर्क संगत रूप प्राप्त होता है।

जहां तक संभव हो सका है, हमने विभिन्न प्रकार के राशियों के संकेतों के लिए IUPAC के सुझावों का प्रयोग किया है। आपको ऊष्मागतिकी तथा भौतिक राशियों के लिए प्रयोग किए जाने वाले चिन्हों का ज्ञान होना चाहिए। पाठ्यपुस्तक में विभिन्न आंकिक उदाहरण हल किए गए हैं। इनमें अधिकांश, समीकरणों में आंकिक आंकड़ों के प्रतिस्थापन से संबंधित हैं। यहां आपको विशेष रूप से यह सुझाव दिया जाता है कि आप बोध प्रश्नों तथा अंत में कुछ प्रश्न को हल करें, क्योंकि ऐसे अभ्यास से आप विभिन्न प्रकार के भौतिक राशियों के परिमाण के बारे में ज्ञान प्राप्त कर सकेंगे। इससे दूसरा लाभ यह है कि आप विभिन्न राशियों के लिए उपयुक्त SI मात्रकों का प्रयोग कर सकेंगे। जब भी आप किसी व्यंजक के व्युत्पत्ति का अध्ययन करें, आप उनके महत्व को भी जानने की इच्छा रखें। इस खंड के अंत में आपके लिए कुछ उपयोगी पुस्तकों की सूची दी गई है।



भौतिक रसायन

विज्ञान में स्नातक उपाधि-कार्यक्रम के लिए भौतिक रसायन एक ऐच्छक पाठ्यक्रम है। भौतिक रसायन के पाठ्यक्रम में रासायनिक रूपांतरणों को नियंत्रित करने वाले मौलिक सिद्धांतों की व्याख्या की जाती है। भौतिक रसायन में, रासायनिक अभिक्रियाओं पर ताप, दाब, सांद्रता, प्रकाश, विद्युत् जैसे भौतिक कारकों के प्रभाव की भी विस्तृत व्याख्या की जाती है। इसमें उन सैद्धांतिक नियमों तथा प्रायोगिक तकनीकों का प्रयोग किया जाता है, जिनसे रासायनिक रूपांतरणों तथा उनके दौरान होने वाले भौतिक परिवर्तनों की जांच की जा सकती है।

भौतिक रसायन में द्रव्य की अवस्थाओं से लेकर अभिक्रियाओं के दर तक विभिन्न प्रकरणों की व्याख्या की जाती है। भौतिक रसायन का आधुनिक उद्देश्य द्रव्य से संबंधित उन तीन प्रकरणों का वर्णन है जो निम्नलिखित हैं :

संरचना

साम्य गुण

परिवर्तन की योग्यता

संरचना से संबंधित कुछ प्रकरणों की व्याख्या परमाणु और अणु के पाठ्यक्रम में की गई है। इसी पाठ्यक्रम में हमने विस्तृत रूप से इससे संबंधित कुछ सैद्धांतिक विचार—जैसे क्वांटम सिद्धांत, तरंग यांत्रिकी, अणु कक्षक सिद्धांत तथा संयोजकता आबंध सिद्धांत की भी व्याख्या की है। वैद्युत्, चुंबकीय, स्पेक्ट्रमी तथा प्रकाशीय अभिलाक्षणिकों पर आधारित संरचना निर्धारण की विधियों का भी वर्णन किया गया है।

भौतिक विज्ञान के पाठ्यक्रम में हम यहां उन शेष दो प्रकरणों का वर्णन करेंगे, जिनको साम्य गुण तथा परिवर्तन की योग्यता कहते हैं। इस पाठ्यक्रम में पांच खंड हैं। प्रथम खंड का आरंभ द्रव्य की अवस्थाओं के वर्णन से किया गया है क्योंकि गैस, द्रव तथा ठोस के रूपों में, द्रव्य के गुणों का अध्ययन आवश्यक है, तथा रासायनिक अभिक्रियाओं में भाग लेने वाले पदार्थ इन्हीं में से किसी एक रूप में रहते हैं।

दूसरे खंड में रासायनिक ऊष्मागतिकी के विभिन्न प्रकरणों की व्याख्या की गई है जिसमें रासायनिक अभिक्रियाओं के दौरान होने वाले ऊर्जा परिवर्तनों के कारणों का वर्णन किया गया है। यह अधिकतम कार्य के परिकलन के लिए उपयोगी है जो किसी निकाय में घटने वाले परिवर्तन के दौरान उत्पन्न किया जाता है। इससे हम इस बात का भी पूर्वानुमान लगा सकते हैं कि कोई विशिष्ट रासायनिक परिवर्तन संभव है अथवा नहीं।

तीसरे खंड में विलयनों तथा प्रावस्था साम्यों के ऊष्मागतिकी का वर्णन किया गया है। द्रव-द्रव, ठोस-द्रव, तथा गैस-द्रव जैसे विभिन्न निकायों के अभिलाक्षणिकों का भी विस्तृत वर्णन किया गया है। चौथे खंड में, हमने रासायनिक साम्य तथा विद्युत् रसायन का वर्णन किया है। रासायनिक साम्य का अध्ययन उन अभिलक्षणों के निर्धारण में उपयोगी है, जिनका संबंध किसी रासायनिक अभिक्रिया के साम्य दशाओं से होता है। यह उन दशाओं को भी निर्धारित करने में उपयोगी होता है जो किसी विशेष उत्पाद के अनुकूल होते हैं। वैद्युत् रसायन में हम रासायनिक ऊर्जा तथा विद्युत् ऊर्जा के मध्य सह संबंध पर विचार करेंगे।

अंतिम खंड में हम रासायनिक बलगतिकी (chemical kinetics), प्रकाश रसायन (photochemistry), पृष्ठ रसायन (surface chemistry) तथा कोलाइडों (colloids) का अध्ययन करेंगे। रासायनिक बलगतिकी में रासायनिक अभिक्रियाओं के दर का अध्ययन किया जाता है। सांद्रता तथा ताप जैसे कारकों पर रासायनिक अभिक्रियाओं के दर को निर्भरता रासायनिक बलगतिकी के मुख्य अवयव हैं।

पृष्ठ रसायन संपर्क-परिघटना (contact phenomena) की व्याख्या करता है। पृष्ठ विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं को त्वरित अथवा मंदित कर सकते हैं। प्रकाश रसायन में प्रकाश ऊर्जा तथा रासायनिक ऊर्जा के मध्य अन्योन्यक्रियाओं का अध्ययन किया जाता है। कोलाइड इकाई में हमने कोलाइडों, इमल्शनों (emulsions) तथा जेलों (gels) के अभिलक्षणों का वर्णन किया है।

रासायनिक अभिक्रियाओं को समझने के लिए, भौतिक रसायन का अध्ययन अत्यंत ही महत्वपूर्ण है। भौतिक रासायनिक अध्ययन से बड़े पैमाने पर किये जाने वाले औद्योगिक प्रचालनों, जैसे गैसों का द्रवण, प्रशीतन तथा रसायनों के निर्माण इत्यादि में मदद मिलती है। अकार्बनिक, कार्बनिक तथा वैश्लेषिक रसायनज्ञ संरचनात्मक समस्याओं के अध्ययन के लिए भौतिक रासायनिक विधियों का प्रयोग करते हैं। भौतिक रासायनिक सिद्धांतों का अनुप्रयोग कृषि, इंजीनियरी, धातुकर्म (metallurgy), दवाइयों तथा पेट्रोलियम औद्योगिकी जैसे सम्बद्ध क्षेत्रों में होता है।

भौतिक-रसायन पाठ्यक्रम के अध्ययन के बाद आप :

- गैस, द्रव तथा ठोस अवस्थाओं के मुख्य लक्षणों की व्याख्या कर सकेंगे,
- संरचना निर्धारण के लिए X-किरण विवर्तन के महत्व की व्याख्या कर सकेंगे,
- ऊष्मागतिकी के नियमों के कथन तथा उसकी व्याख्या कर सकेंगे,

- किसी अभिक्रिया के होने की संभावना के निर्धारण हेतु उस अभिक्रिया के दौरान होने वाले मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन के महत्व का वर्णन कर सकेंगे,
- भौतिक तथा रासायनिक साम्य के मुख्य लक्षणों का वर्णन कर सकेंगे,
- किसी अभिक्रिया के दर की सांद्रता, पृष्ठ तथा ताप पर निर्भरता की व्याख्या कर सकेंगे,
- किसी प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया के मुख्य प्रकरणों की सूची बना सकेंगे,
- कोलॉइड, जेल तथा इमल्शन के अभिलक्षणों तथा महत्व का वर्णन कर सकेंगे।

इकाई 1 मात्रक एवं विमाएँ

इकाई की रूपरेखा

- 1.1 प्रस्तावना
- उद्देश्य
- 1.2 मूल मात्रक
- 1.3 व्युत्पन्न मात्रक
- 1.4 SI पूर्वलग्न
- 1.5 SI मात्रकों को दर्शाने के व्याकरणिक नियम
- 1.6 गैर SI मात्रकों का SI मात्रकों में रूपांतरण
- 1.7 सारांश
- 1.8 अंत में कुछ प्रश्न
- 1.9 उत्तर

1.1 प्रस्तावना

समस्या का हल किसी भी वैज्ञानिक अध्ययन, विशेष तौर पर भौतिक रसायन, का एक महत्वपूर्ण पहलू है। ऐसा सम्भव है कि हम में से कुछ, भौतिक राशि वाली समीकरणों से डबराते हैं। ऐसा विचार इन समीकरणों के गणितीय स्वरूप के कारण है। इस डर को दूर करने के लिए हमें सबसे पहले यह समझना होगा कि हम किसी भौतिक राशि को उसके परिमाण एवं मात्रक के रूप में कैसे प्रदर्शित करते हैं। यह हमें ऐसी समीकरणों को आसान व विश्वसनीय तरीके से उपयोग करने में भी सहायक होगा जिनमें कई भौतिक राशियाँ होती हैं। इस इकाई में हम भौतिक राशियों के मात्रकों को प्रदर्शित करने के नियमों का अध्ययन करेंगे।

लगभग कुछ समय पहले तक वैज्ञानिक जगत में सामान्यतः मात्रकों की दो पद्धतियाँ उपयोग में लाई जा रही थी। इनमें से एक c.g.s (सेन्टीमीटर ग्राम सेकंड) है जो कि यूरोपीय महाद्वीप में प्रचलित थी तथा दूसरी, f.p.s. (फुट पाउंड सेकंड) है जिसका इंग्लैंड में प्रचलन था। मात्रकों की एक सर्वमान्य पद्धति विभिन्न देशों में उत्पन्न होने वाले वैज्ञानिक तथ्यों एवं धारणाओं के आदान-प्रदान में सहायक होती है। बेहतर हो कि ऐसी पद्धति वैज्ञानिक सूत्रों एवं मूल स्थिरांकों से व्युत्पन्न की गई हो। सन् 1960 में तौल एवं माप पर सामान्य सम्मेलन (General Conference on Weights and Measures) में वैज्ञानिक मात्रकों की एक सर्वमान्य पद्धति की आवश्यकता को पूरा किया गया। इस गोष्ठी में अंतर्राष्ट्रीय स्तर पर वैज्ञानिक जन समूह मापन के लिए एक सर्वमान्य मात्रकों की पद्धति को अपनाने के लिए सहमत हुआ तथा इस पद्धति को मात्रकों की अंतर्राष्ट्रीय पद्धति (International System of Units) कहा गया। इसे संक्षिप्त में SI मात्रक के रूप में जाना जाता है जो फ्रांसीसी नाम सिस्टेम इंटरनेशनल (Système Internationale) पर आधारित है।

इस इकाई में पहले हम कुछ मूल (basic) एवं व्युत्पन्न राशियों (derived quantities) के लिए SI मात्रक बताएंगे। फिर हम SI मात्रकों के परिमाण को बदलने के लिए उपयोग में आने वाले पूर्वलग्नों की चर्चा करेंगे। इसके अलावा हम SI मात्रकों को प्रदर्शित करने तथा गैर SI मात्रकों को SI मात्रकों में परिवर्तन करने के नियमों का भी वर्णन करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप :

- SI मात्रकों की आवश्यकता की व्याख्या कर सकेंगे,
- मूल एवं व्युत्पन्न SI मात्रकों का वर्णन कर सकेंगे,
- उपयुक्त समीकरण का उपयोग करके किसी भौतिक राशि की विमाओं एवं SI मात्रकों को व्युत्पन्न कर सकेंगे,
- SI मात्रकों के अपवर्तकों एवं अपवर्तकों को प्राप्त करने की विधि की व्याख्या कर सकेंगे,
- SI मात्रकों को लिखने के नियमों की व्याख्या कर सकेंगे, और
- गैर SI मात्रकों को SI मात्रकों में परिवर्तित कर सकेंगे।

1.2 मूल मात्रक

सभी भौतिक राशियों, सात मूल भौतिक राशियों से व्युत्पन्न की जा सकती है। इन मूल भौतिक राशियों (basic physical quantities) के मात्रकों को मूल मात्रक (basic units) कहा जाता है। इनमें नाम, चिन्ह, SI मात्रक

एवं SI मात्रकों के चिन्ह सारणी 1.1 में दिए गए हैं। इन सात राशियों में प्रत्येक की अपनी एक विमा (dimension) होती है। मूल राशियों की विमाएँ व्युत्पन्न भौतिक राशियों (derived physical quantities) को परिभाषित करने में सहायक होती हैं। इनका अध्ययन हम उपभाग 1.3 में करेंगे। मूल राशियों की विमाओं के उल्लेख के लिए हम सारणी 1.1 के कॉलम (column) ii में दिए गए चिन्हों का उपयोग करेंगे।

सारणी 1.1 : मूल भौतिक राशियाँ तथा उनके SI मात्रक

भौतिक राशि (i)	राशि का चिन्ह (ii)	SI मात्रक का नाम (iii)	SI मात्रक का चिन्ह (iv)
लंबाई (Length)	l	मीटर	m
द्रव्यमान (Mass)	m	किलोग्राम	kg
समय (Time)	t	सेकंड	s
विद्युत् धारा (Electric current)	I	ऐम्पियर	A
तापमान (Temperature)	T	केल्विन	K
ज्योति तीव्रता (Luminous intensity)	I_v	कैंडेला	cd
पदार्थ की मात्रा (Amount of substance)	n	मोल	mol

ध्यान दीजिए कि m (तिर्यकित, italicised) किसी वस्तु के द्रव्यमान का चिन्ह है, जबकि m (रोमन, Roman) SI मात्रक, मीटर, का चिन्ह है।

हम यहाँ किलोग्राम, मीटर, इत्यादि को परिभाषित नहीं करेंगे क्योंकि हमारा लक्ष्य इन मात्रकों का उपयोग करना है। इनका आधार स्थापित करना नहीं।

1.3 व्युत्पन्न मात्रक

सभी भौतिक राशियाँ ऊपर दी गई सात मूल राशियों से व्युत्पन्न मानी जाती हैं। यह मूल राशियों के गुणन (multiplication), विभाजन (division), अवकलन (differentiation) एवं समाकलन (integration) द्वारा परिभाषित की जाती है। ऐसी राशियाँ तथा उनके मात्रकों को क्रमशः व्युत्पन्न भौतिक राशि तथा व्युत्पन्न मात्रक (derived units) कहा जाता है।

व्युत्पन्न SI मात्रकों को उनके विशेष नामों के बिना तथा उनके साथ क्रमशः सारणी 1.2 व 1.3 में दिया गया है। रसायन विज्ञान के अपने संपूर्ण अध्ययन के दौरान जब भी आपको किसी भौतिक राशि को अभिव्यक्त करना होगा, यह सारणियाँ आपके लिए सहायक होंगी। कुछ चुंबकीय (magnetic) तथा विद्युतीय (electrical) राशियों के मात्रकों की चर्चा परमाणु और अणु पाठ्यक्रम की इकाई 6 में की गई थी। चूंकि इस पाठ्यक्रम के खंड 4 में विद्युत् रसायन का अध्ययन किया जाएगा, कुछ उपयोगी विद्युतीय राशियों को भी सारणी 1.3 में सम्मिलित किया गया है।

सारणी 1.2 : बिना विशेष नामों के व्युत्पन्न SI मात्रक

भौतिक राशि (i)	परिभाषा (ii)	विमीय सूत्र (Dimensional formula) (iii)	SI मात्रक का नाम (iv)	SI मात्रक का चिन्ह (v)
क्षेत्रफल* (Area)	लंबाई × लंबाई	l^2	वर्ग मीटर	m^2
आयतन* (Volume)	लंबाई × लंबाई × लंबाई	l^3	घन मीटर	m^3
घनत्व (Density)	द्रव्यमान/आयतन	ml^{-3}	किलोग्राम प्रति घन मीटर	$kg\ m^{-3}$
वेग (Velocity)	$\frac{\text{विस्थापन (लंबाई)}}{\text{समय}}$	$l\ t^{-1}$	मीटर प्रति सेकंड	$m\ s^{-1}$
त्वरण (Acceleration)	$\frac{\text{वेग में परिवर्तन}}{\text{समय}}$	$l\ t^{-2}$	मीटर प्रति वर्ग सेकंड	$m\ s^{-2}$
मोलर द्रव्यमान (Molar mass)	$\frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{पदार्थ की मात्रा}}$	mn^{-1}	किलोग्राम प्रति मोल	$kg\ mol^{-1}$

* क्षेत्रफल तथा आयतन की सामान्य परिभाषाएँ दी गई हैं यद्यपि सतह या वस्तु के आकार के अनुरूप विशिष्ट सूत्र का प्रयोग करना होता है।

भौतिक राशि (i)	परिभाषा (ii)	विमीय सूत्र (iii)	SI मात्रक का नाम (iv)	SI मात्रक का चिन्ह (v)
बल (Force) दाब (Pressure)	द्रव्यमान × त्वरण बल क्षेत्रफल	mlt^{-2} $\frac{mlt^{-2}}{l^2} = ml^{-1}t^{-2}$	न्यूटन पास्कल	N या $kg\ m\ s^{-2}$ Pa या $N\ m^{-2}$ या $kg\ m^{-1}\ s^{-2}$
ऊर्जा या कार्य (Energy or work)	बल × दूरी	$mlt^{-2} \cdot l = ml^2t^{-2}$	जूल	J या $N\ m$ या $Pa\ m^3$ या $kg\ m^2\ s^{-2}$
विद्युत् आवेश (Electric charge)	विद्युत् धारा × समय	It	कूलॉम	C या $A\ s$
विद्युत् विभवान्तर (Electric potential difference)	$\frac{\text{विद्युत् ऊर्जा}}{\text{विद्युत् आवेश}}$	$\frac{ml^2t^{-2}}{It} = ml^2t^{-1}t^{-3}$	वोल्ट	V या $J\ C^{-1}$ या $kg\ m^2\ A^{-1}\ s^{-3}$
विद्युत् प्रतिरोध (Electric resistance)	$\frac{\text{विद्युत् विभवान्तर}}{\text{विद्युत् धारा}}$	$\frac{ml^2t^{-1}t^{-3}}{I} = ml^2t^{-2}t^{-3}$	ओम	Ω या $V\ A^{-1}$ या $kg\ m^2\ A^{-2}\ s^{-3}$
विद्युत् चालकता (Electric conductance)	$\frac{I}{\text{विद्युत् प्रतिरोध}}$	$\frac{I}{ml^2t^{-2}t^{-3}} = I^2t^3m^{-1}t^{-2}$	सोमेन्ज़	S या $A\ V^{-1}$ या $A^2\ s^3\ kg^{-1}\ m^{-2}$
आवृत्ति (Frequency)	$\frac{\text{तलों या चक्रों की संख्या}}{\text{समय}}$	$\frac{1}{t}$	हर्ट्स	Hz या s^{-1}

ध्यान दीजिए कि इस सारणी में SI मात्रकों के नाम उचित नामों (proper names) से व्युत्पन्न किए गए हैं।

सारणी 1.1, 1.2 और 1.3 में आप देख सकते हैं कि किसी भौतिक राशि की विमा तथा उसके SI मात्रक के चिन्ह में एक सीधा संबंध है। उदाहरण के तौर पर, देखें कि त्वरण की विमाओं से उसका SI मात्रक कैसे प्राप्त किया जाता है :

त्वरण की विमाएँ = lt^{-2} (सारणी 1.2 में कॉलम (iii))

त्वरण के मात्रक = $m\ s^{-2}$ (सारणी 1.1 के कॉलम (ii) व (iv))

आइए, देखें कि सारणी 1.1 – 1.3 का उपयोग करते हुए किसी भौतिक राशि की विमाएँ एवं मात्रक कैसे ज्ञात करते हैं।

भौतिक राशि के SI मात्रक का निगमन

हम किसी भौतिक राशि की विमाओं एवं मात्रकों को व्युत्पन्न कर सकते हैं बशर्ते कि हमें दी गई भौतिक राशि एवं ज्ञात विमाओं वाली अन्य भौतिक राशियों के बीच गणितीय संबंध उपलब्ध हो। माना कि हम गैस स्थिरांक, R , की विमाएँ एवं मात्रक ज्ञात करना चाहते हैं। यहां प्रयुक्त गणितीय संबंध आदर्श गैस समीकरण है (समीकरण 1.1, जिसे हम इकाई 2 में पढ़ेंगे) :

$$\text{दाब} \times \text{आयतन} = \text{पदार्थ की मात्रा} \times \text{गैस स्थिरांक} \times \text{तापमान} \quad \dots (1.1)$$

इसे पुनर्व्यवस्थित करते हुए,

$$\text{गैस स्थिरांक} = R = \frac{\text{दाब} \times \text{आयतन}}{\text{पदार्थ की मात्रा} \times \text{तापमान}} \quad \dots (1.2)$$

समीकरण 1.2 में बायाँ ओर दी गई राशियों की विमाएँ सारणी 1.1 – 1.3 में दी गई हैं। हम इन राशियों की विमाओं का उपयोग R की विमाओं और मात्रकों को व्युत्पन्न करने के लिए निम्न तरीके से करते हैं :

$$\begin{aligned} R \text{ की विमाएँ} &= \frac{\text{दाब} \times \text{आयतन}}{\text{पदार्थ की मात्रा} \times \text{तापमान}} \text{ की विमाएँ} \\ &= \frac{ml^{-1}t^{-2} \cdot l^3}{n \cdot T} = (ml^2t^{-2}) (n^{-1}) (T^{-1}) \end{aligned}$$

इसलिए R के मात्रक = जूल मोल⁻¹ केल्विन⁻¹

(सारणी 1.1 – 1.3 में दी गई विमाओं के अनुरूप मात्रकों का उपयोग करते हुए)

इस प्रकार R की विमाएँ (ऊर्जा) (पदार्थ की मात्रा)⁻¹ (तापमान)⁻¹ हैं तथा इसके मात्रक $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ है।

सामान्यतः निम्नलिखित संकेत किसी राशि के मात्रक के निगमन में उपयोगी होंगे (जिसे हम परीक्षण राशि — test quantity — का नाम देंगे) :

- परीक्षण राशि की ज्ञात विमाओं वाली अन्य राशियों से संबंध दर्शाने वाला समीकरण लिखें।
- इस समीकरण को इस प्रकार पुनर्व्यवस्थित करें कि सिर्फ परीक्षण राशि बायीं ओर हो तथा अन्य सभी राशियों दायीं ओर हों।
- दायीं ओर की राशियों की विमाओं को प्रतिस्थापित करें एवं समीकरण को सरल बनाएँ।
- सारणी 1.1 – 1.3 का उपयोग करते हुए सरल की गई विमाओं के संगत मात्रक लिखें।

ऊपर दिए गए संकेतों का उपयोग करके निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करें।

बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित समीकरण का उपयोग करते हुए किसी गैस की वर्ग - माध्य - मूल - चाल (u_{rms}) की विमाएँ एवं मात्रकों को व्युत्पन्न करें :

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3 \times \text{गैस स्थिरांक} \times \text{तापमान}}{\text{मोलर द्रव्यमान}}}$$

मोलर द्रव्यमान की विमाएँ mn^{-1} हैं।

बोध प्रश्न 2

समीकरण, गतिज ऊर्जा = $1/2 \times \text{द्रव्यमान} \times (\text{वेग})^2$, से गतिज ऊर्जा के मात्रक व्युत्पन्न करें।

SI मात्रकों के पूर्वलग्न, बड़ी अथवा छोटी, किसी भी भौतिक राशि को एक सुविधाजनक अंक द्वारा दर्शाने में सहायता करता है।

$$\begin{aligned} \text{उदाहरणार्थ: } & 7.4 \times 10^{-11} \text{ m} \\ & = 74 \times 10^{-12} \text{ m} \\ & = 74 \text{ pm} \end{aligned}$$

1.4 SI पूर्वलग्न

अब हम उन भौतिक राशियों के मात्रकों की अभिव्यक्ति में आने वाली कठिनाइयों को दूर करने के तरीकों के बारे में चर्चा करेंगे जो मात्रक SI मात्रकों की तुलना में काफी बड़े या काफी छोटे होते हैं। हम SI मात्रक से पहले एक पूर्वलग्न जोड़ते हैं जिससे किसी पदार्थ की भौतिक राशि के परिमाण (magnitude) को एक सुविधाजनक अंक के रूप में दर्शाया जा सके।

उदाहरण के तौर पर, हाइड्रोजन अणु का आबंध दूरी (bond distance) $7.4 \times 10^{-11} \text{ m}$ है। इसे हम सरलता से 74 pm (74 पीकोमीटर) लिखते हैं जिसमें पीको एक SI पूर्वलग्न है तथा इसका चिन्ह p है। SI पूर्वलगनों की सूची सारणी 1.4 में दी गई है जिसकी सहायता से किसी भी मात्रक के परिमाण की घात (order) को बदलना संभव है।

अपवर्तक (Submultiple)	पूर्वलग्न	चिन्ह	अपवर्तक (Multiple)	पूर्वलग्न	चिन्ह
10^{-1}	डेसी (deci)	d	10	डेका (deca)	da
10^{-2}	सेन्टी (centi)	c	10^2	हेक्टो (hecto)	h
10^{-3}	मिली (milli)	m	10^3	किलो (kilo)	k
10^{-6}	माइक्रो (micro)	μ	10^6	मेगा (mega)	M
10^{-9}	नैनो (nano)	n	10^9	गिगा (giga)	G
10^{-12}	पिको (pico)	p	10^{12}	टेरा (tera)	T
10^{-15}	फेमटो (femto)	f	10^{15}	पेटा (peta)	P
10^{-18}	ऐटो (atto)	a	10^{18}	एक्सा (exa)	E

पूर्वलग्नों के उपयोग के कुछ और उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

$$10^3 \text{ m} = 1 \text{ km}; 10^{-9} \text{ s} = 1 \text{ ns}$$

द्रव्यमान का मात्रक kg है जो पहले से ही पूर्वलग्नित है। हम दो पूर्वलग्नों का उपयोग नहीं करते हैं बल्कि ग्राम मात्रक पर केवल एक पूर्वलग्न का उपयोग करते हैं। इस प्रकार 10^{-9} ग्राम को हम ng (नैनोग्राम) से प्रदर्शित करते हैं न कि pkg (पिको किलोग्राम) से। 10^{-3} ग्राम के लिए mg (मिलीग्राम) का उपयोग होता है, $\mu \text{ kg}$ (माइक्रोकिलोग्राम) का नहीं।

बोध प्रश्न 3

निम्नलिखित को उपयुक्त SI मात्रक चिन्हों तथा पूर्वलग्नों के रूप में लिखें :

(क) 10^{-9} मीटर (ख) 10^{-12} सेकंड (ग) 10^3 पास्कल

बोध प्रश्न 4

अणुओं तथा परमाणुओं के व्यास जो लगभग 10^{-10} m के आसपास होते हैं के लिए कोई सुविधाजनक SI मात्रक सुझाएं।

1.5 SI मात्रकों को दर्शाने के व्याकरणिक नियम

SI मात्रकों के उपयोग में अधोलिखित नियम आपके लिए काफी सहायक होंगे :

- किसी मात्रक के चिन्ह के लिए बहुवचन का प्रयोग कभी नहीं किया जाता है, 10 किलोग्राम को 10 kg लिखना सही है न कि 10 kgs.
- जब दो या दो से अधिक मात्रकों का संयोजन होता है तब उनके चिन्हों के बीच में रिक्त स्थान छोड़ा जाता है। यदि मात्रकों को बिना रिक्त स्थान के लिखा जाता है तब पहले अक्षर को पूर्वलग्न माना जाता है। इस प्रकार m s मीटर सेकंड दर्शाता है तथा ms मिलीसेकंड।
- भौतिक राशि के परिमाण तथा मात्रक चिन्ह के बीच हमेशा एक रिक्त स्थान छोड़ें। उदाहरणार्थ, 0.51 kg लिखना सही है, 0.51kg नहीं।
- किसी विशिष्ट नाम से व्युत्पन्न मात्रक के चिन्ह को अंग्रेजी में (capital letter) द्वारा दर्शाया जाता है परंतु मात्रक के नाम को नहीं (सारणी 1.3)। उदाहरण के लिए, 100 newton (न्यूटन) या 100 N लिखना सही है पर 100 Newton या 100 n नहीं।
- एक से कम संख्या के लिए, दशमलव से पहले शून्य लिखना जरूरी है इस प्रकार 0.23 kg लिखना सही है पर .23 kg नहीं।

cm (सेन्टी, 10^{-2}), m (मीटर)
इकाई का प्रयोग है।

- vi) पांच अंकों से बड़ी संख्या के लिए, प्रत्येक तीन अंकों के बाद (दायों ओर से गिनते हुए) एक रिक्त स्थान छोड़ना जरूरी है। संख्याओं में अंकों के रिक्त स्थान को दर्शाने के लिए अल्प विराम (comma ,) का उपयोग नहीं करना चाहिए। उदाहरण के लिए, 15 743 231 N सही है मगर 15, 743, 231 N नहीं। उपयुक्त SI पूर्वलगनों का उपयोग करना बेहतर होगा।
- vii) तापमान को दर्शाने के लिए K से पहले डिग्री का चिन्ह ($^{\circ}$) नहीं लिखना चाहिए। उदाहरण के लिए, 298 K सही है परन्तु 298 $^{\circ}$ K नहीं।
- viii) SI मात्रकों को दर्शाने के लिए शब्दों तथा चिन्हों का मिश्रित इस्तेमाल नहीं करना चाहिए। उदाहरण के लिए, N m $^{-2}$ या न्यूटन प्रति वर्ग मीटर लिखना सही है परन्तु N प्रति वर्ग मीटर नहीं।
- ix) घातांक (exponent) पूर्वलगनों पर भी लागू होता है। आइए, हम 1 cm = 10 $^{-2}$ m संबंध का उपयोग करते हुए cm 3 तथा m 3 के बीच संबंध व्युत्पन्न करें।

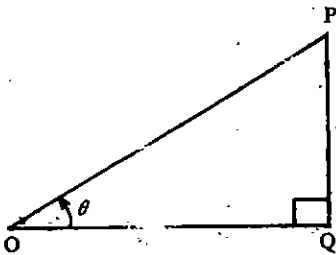
$$1 \text{ cm}^3 = (1 \text{ cm})^3 = (10^{-2}\text{m})^3 = 10^{-6}\text{m}^3$$

इस प्रकार, 1 cm 3 , 10 $^{-6}$ m 3 के बराबर है परन्तु 10 $^{-2}$ m 3 या 10 $^{-3}$ m 3 के नहीं।

अब तक हमने SI मात्रकों को लिखने के नियमों का अध्ययन किया है। आइए, अब हम इस पाठ्यक्रम में उपयोगी गणितीय फलनों की विभाओं की चर्चा करें।

पदार्थों की विभिन्न भौतिक राशियों के बीच संबंधों को दर्शाते हुए हम अक्सर $\sin \theta$, e^x तथा $\ln x$ जैसे गणितीय फलनों का इस्तेमाल करते हैं। यह ध्यान में रखने योग्य बात है कि त्रिकोणमितीय (trigonometric, $\sin \theta$, $\cos \theta$ इत्यादि), चरघातांकी (exponential, e^x या e^{-x}) तथा लघुगणकीय फलन (logarithmic, $\ln x$ या $\log x$) विभाहीन राशियाँ होती हैं और इसलिए इनका कोई मात्रक नहीं होता। यदि आप इन फलनों की परिभाषा का पुनरावर्तन करें तो आप इस कथन को मान्यता समझ सकते हैं। हम इसे $\sin \theta$ व e^x फलनों के लिए उल्लेखित करेंगे।

समकोण त्रिभुज (right angled triangle) PQO से



$$\sin \theta = \frac{\text{PQ की लंबाई}}{\text{OP की लंबाई}}$$

तदनुसार $\sin \theta$ विभाहीन है तथा इसका कोई मात्रक नहीं है। अन्य त्रिकोणमितीय फलनों के लिए भी यही सत्य है। चरघातांकी श्रेणी को समझने के लिए, आइए हम e^x का प्रसार करें।

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots$$

चूँकि योग (addition) व घटाना (subtraction) एक समान विभाओं वाली राशियों का ही किया जा सकता है, ऊपर लिखी श्रेणी में 1, x, x 2 , x 3 , आदि सभी की विभाएँ समान होंगी। यह दर्शाता है कि x तथा e^x विभाहीन और मात्रकहीन हैं। यही e^{-x} तथा $\ln x$ अथवा $\log x$ के लिए भी सत्य है।

बोध प्रश्न 5

इस खंड की इकाई 5 में आप पढ़ेंगे कि ब्रैग समीकरण (Bragg equation), $n\lambda = 2d \sin \theta$ क्रिस्टल द्वारा X- किरणों के विवर्तन (diffraction) के अध्ययन में उपयोगी है। यह मानते हुए कि n विभाहीन है तथा λ की विभा लंबाई है, d की विभा व मात्रक ज्ञात कीजिए।

.....

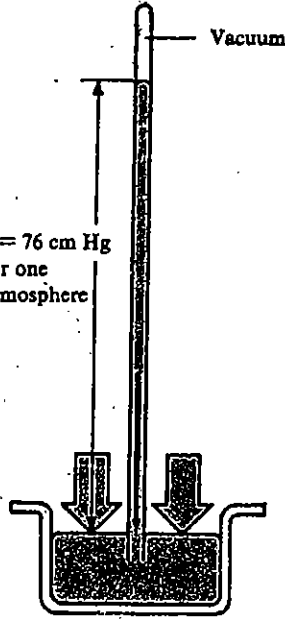
.....

.....

1.6 गैर SI मात्रकों का SI मात्रकों में रूपांतरण

पाठ्य पुस्तकों में हम अक्सर देखते हैं कि विभिन्न राशियों को गैर मात्रकों के रूप में अभिव्यक्त किया जाता है, जैसे c.g.s और f.p.s. ऐसी स्थिति में हमें यह मालूम होना चाहिए कि गैर SI मात्रकों को SI मात्रकों में कैसे रूपांतरित किया जाता है। इसके लिए एक सरल विधि उपलब्ध है। इसे एकांक खंड विधि (unit factor method) कहते

हैं। इस विधि को नीचे दिए गए उदाहरण द्वारा समझाया जा सकता है। ऐटमोस्फियर (atm) दाब का एक महत्वपूर्ण व्यावहारिक मात्रक है। सही तौर पर, 298.2 K के ताप पर पारे (mercury) का 76 cm लंबा कॉलम ($h = 76 \text{ cm}$) 1 atm का दाब लगाता है (चित्र 1.1)।



चित्र 1.1 : कॉलम की नलिका के अंदर 76 cm लंबे पारे का कॉलम का दाब (काला बाण), पारे की बाकी सतह पर वायु के दाब (लाल बाण) को संतुलित करता है

1 atm दाब के तुल्य (equivalent) SI मात्रक, निम्नलिखित सूत्र में h , g (गुरुत्वीय त्वरण) तथा ρ (पारे का घनत्व) के SI मात्रकों के मानों को रखकर प्राप्त कर सकते हैं :

$$p = h\rho g \quad \dots (1.3)$$

c.g.s. मात्रकों में g तथा ρ के मान क्रमशः 980.66 cm s^{-2} तथा 13.595 g cm^{-3} हैं। हमें h , g तथा ρ के मानों को समीकरण 1.3 में रखने से पहले SI मात्रकों में रूपांतरित करना होगा। ऐसा करने के लिए हमारा यह जानना आवश्यक है कि एकांक खंड कैसे बनाया जाता है।

एकांक खंड की रचना.

एकांक खंड एक ऐसा अनुपात है जो 1 के बराबर होता है। यह किसी भौतिक राशि के SI तथा गैर SI मात्रकों के बीच संबंध दर्शाता है। इसकी रचना दोनों मात्रकों में संबंध दर्शाने वाले तुल्यता कथन (equivalence statement) द्वारा की जाती है। उदाहरण के लिए, h के c.g.s. मात्रक को SI मात्रकों में रूपांतरित करने के लिए निम्न तुल्यता कथन है।

$$100 \text{ cm} = 1 \text{ m}$$

इस तुल्यता कथन से, रूपांतरण के लिए एकांक खंड की रचना दोनों तरफ 100 cm अर्थात्, गैर SI मात्रक में तुल्य मान से विभाजित करके की जा सकती है।

$$\frac{100 \text{ cm}}{100 \text{ cm}} = 1 = \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} \quad \dots (1.4)$$

सामान्यतः किसी भौतिक राशि के SI मात्रक में रूपांतरण के लिए एकांक खंड को निम्न संबंध द्वारा दिया जाता है :

$$\text{एकांक खंड} = \frac{\text{भौतिक राशि का SI मात्रक}}{\text{भौतिक राशि की गैर SI मात्रक में तुल्यमान}}$$

आइए, अब हम देखें कि एकांक खंड, मात्रक रूपांतरण में किस प्रकार उपयोगी है।

SI मात्रक में रूपांतरण

SI मात्रक प्राप्त करने के लिए एकांक खंड को भौतिक राशि के गैर SI मात्रक में वास्तविक मान से गुणा किया जाता है। उदाहरण के लिए, h के घनत्व (वास्तविक मान = 76 cm) को एकांक खंड, $1 \text{ m}/100 \text{ cm}$ से गुणा करके ही हमें इसका मान मीटर मात्रक में प्राप्त होगा।

$$\text{SI मात्रक} = 76 \text{ cm} \times \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} = 0.76 \text{ m}$$

h , g तथा ρ के मात्रकों को SI मात्रकों में रूपांतरण सारणी 1.5 में दर्शाया गया है।

सारणी 1.5 : h , g तथा ρ के मात्रकों का रूपांतरण

भौतिक राशि (i)	चिह्न (ii)	तुल्यता कथन (iii)	एकांक खंड (iv)	गैर SI मात्रक में राशि की वास्तविक मान (v)	SI मात्रक में राशि (vi)=(v)×(iv)
पारे के कॉलम की ऊंचाई	h	$100 \text{ cm} = 1 \text{ m}$	$\frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}}$	76 cm	$76 \text{ cm} \times \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}}$ $= 0.76 \text{ m}$
गुरुत्वीय त्वरण		$100 \text{ cm s}^{-2} = 1 \text{ m s}^{-2}$	$\frac{1 \text{ m s}^{-2}}{100 \text{ cm s}^{-2}}$	980.66 cm s^{-2}	$980.66 \text{ cm s}^{-2} \times \frac{1 \text{ m s}^{-2}}{100 \text{ cm s}^{-2}}$ $= 9.8066 \text{ m s}^{-2}$
पारे का घनत्व*	ρ	$10^3 \text{ g} = 1 \text{ kg}$ और $10^6 \text{ cm}^3 = 1 \text{ m}^3$	$\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \div \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3}$ $= \frac{10^3 \text{ kg cm}^3}{1 \text{ g m}^3}$	13.595 g cm^{-3}	$13.595 \text{ g cm}^{-3} \times \frac{10^3 \text{ kg cm}^3}{1 \text{ g m}^3}$ $= 1.3595 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$

घनत्व* = द्रव्यमान/आयतन और $1 \text{ m}^3 = (10^2 \text{ cm})^3 = 10^6 \text{ cm}^3$

घनत्व के रूपांतरण के लिए एकांक खंड = $\frac{\text{द्रव्यमान के रूपांतरण के लिए एकांक खंड}}{\text{आयतन के रूपांतरण के लिए एकांक खंड}}$

1 atm दाब के तुल्य SI मात्रक को प्राप्त करने के लिए सारणी 1.5 के अंतिम कॉलम में दिए गए h , g तथा ρ के मानों को समीकरण 1.3 में प्रतिस्थापित करना होगा।

अर्थात् $p = 0.76 \text{ m} \times 9.8066 \text{ m s}^{-2} \times 1.3595 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$
 $= 1.0132 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 1.0132 \times 10^5 \text{ Pa}$

इस प्रकार, 1 atm दाब का तुल्य SI मात्रक $1.0132 \times 10^5 \text{ Pa}$ है। ऊपर दिए गए उदाहरण का उपयोग करते हुए, हम किसी भौतिक राशि के गैर SI मात्रक के SI मात्रक में रूपांतरण के विभिन्न चरणों को संक्षेप में निम्न प्रकार से लिख सकते हैं :

- i) SI तथा गैर SI मात्रक में संबंध दर्शाने वाला तुल्यता कथन ज्ञात करें।
- ii) एकांक खंड की रचना करें।
- iii) भौतिक राशि के वास्तविक मान (गैर SI मात्रकों में) को एकांक खंड से गुणा करें। ऊपर दी गई विधि का उपयोग करके निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश करें।

बोध प्रश्न 6

गैस स्थिरांक R का मान अक्सर $1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ दिया जाता है। इसका मान SI मात्रकों $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ में ज्ञात करें। $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$.

.....

.....

.....

1.7 सारांश

भौतिक रसायन विज्ञान के अध्ययन के दौरान हम कई भौतिक राशियों से परिचित होते हैं। किसी दी गई राशि के लिए मात्रक चुनने में कई बार भ्रम उत्पन्न हो जाता है। SI मात्रकों का उपयोग करके हम हमेशा इस कठिनाई से उभर सकते हैं। इस इकाई में हमने SI निकाय के मूल तथा व्युत्पन्न मात्रकों की व्याख्या की है। भौतिक राशियों की विमाओं तथा मात्रकों को व्युत्पन्न करने के लिए विभिन्न चरणों को उदाहरण सहित समझाया गया है। SI मात्रकों को लिखने के नियम भी बताए गए हैं। गैर SI मात्रकों को SI मात्रकों में रूपांतरण की विधि भी उदाहरण सहित समझाई गई है।

1.8 अंत में कुछ प्रश्न

- निम्नलिखित कथनों का अध्ययन करें तथा सही के लिए "स" व गलत के लिए "ग" लिखकर उनकी मान्यता (validity) को दर्शाएं, यदि उत्तर "ग" है तो कारण बताएं।
 - द्रव्यमान का SI मात्रक ग्राम है।
 - तापमान के SI मात्रक का चिन्ह k है।
 - दाब का SI मात्रक पास्कल है।
 - $1 \text{ N} = 1 \text{ kg ms}^{-2}$ ।
 - $10^{-6} \text{ g} = 1 \mu\text{g}$ ।
- यदि किसी पदार्थ का द्रव्यमान 25.3 g और आयतन 23 cm^3 हो तो उसका घनत्व SI मात्रकों में परिकलित करें।
- किसी आदर्श गैस का मोलर द्रव्यमान M_m उसके दाब (p), घनत्व (ρ) तथा तापमान T से निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबंधित है, $M_m = \frac{\rho RT}{p}$
इस समीकरण में R गैस स्थिरांक है। मोलर द्रव्यमान का SI मात्रक ज्ञात कीजिए।
- m_1 तथा m_2 द्रव्यमान वाली दो वस्तुओं का समानीत द्रव्यमान (reduced mass, μ) निम्नलिखित सूत्र द्वारा दिया जाता है:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)}$$

समानीत द्रव्यमान का मात्रक क्या होगा?

- निम्नलिखित रूपांतरणों को पूरा कीजिए।
 - $1 \text{ mg} = \dots \text{ kg} = \dots \text{ g}$
 - $1 \text{ s} = \dots \text{ ms} = \dots \text{ ns}$
 - $1 \text{ km} = \dots \text{ m} = \dots \text{ mm}$

1.9 उत्तर

बोध प्रश्न

- u_{rms} की विमाएँ = $\left\{ \sqrt{\frac{\text{गैस स्थिरांक} \times \text{तापमान}}{\text{मोलर द्रव्यमान}}} \right\}$ की विमाएँ (चूंकि 3 एक संख्या है, इसलिए यह विचारित है)

$$= \sqrt{\frac{m l^2 t^{-2} n^{-1} T^{-1} T}{m n^{-1}}} = \sqrt{l^2 t^{-2}} = l t^{-1}$$

इस प्रकार u_{rms} की विमाएँ $l t^{-1}$ हैं तथा मात्रक m s^{-1}

- गतिज ऊर्जा का मात्रक J हैं।

- 3) क) nm ख) ps ग) kPa ।
 4) $10^{-10} \text{ m} = 10^2 \text{ pm}$; इसलिए pm मात्रक का उपयोग कर सकते हैं।
 5) चूंकि n तथा $\sin \theta$ विमाहीन हैं, d की विमा तथा मात्रक वही है जो λ की है, इसकी विमा l तथा मात्रक मीटर (m) है।
 6) SI मात्रकों में R का मान = (R का मान गैर SI मात्रक में) \times (एकांक खंड)

$$= 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \frac{4.184 \text{ J}}{1 \text{ cal}}$$

$$= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

अंत में कुछ प्रश्न

- 1) i) ग, (द्रव्यमान का SI मात्रक किलोग्राम है) ।
 ii) ग, (तापमान के SI मात्रक का चिन्ह K है) ।
 iii) स ।
 iv) ग, $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$; m तथा s^{-2} के बीच एक रिक्त स्थान की आवश्यकता है ।
 v) स ।

2) SI मात्रक में द्रव्यमान = $25.3 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} = 2.53 \times 10^{-2} \text{ kg}$
 SI मात्रक में आयतन = $23 \text{ cm}^3 \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} = 2.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3$
 घनत्व = $\frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{आयतन}} = \frac{2.53 \times 10^{-2} \text{ kg}}{2.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3} = 1.1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

- 3) ρ , p , R तथा T की विमाएँ क्रमशः
 ml^{-3} , $\text{ml}^{-1} \text{t}^{-2}$, $\text{ml}^2 \text{t}^{-2} \text{n}^{-1} \text{T}^{-1}$ तथा T हैं।

$$M_m \text{ की विमाएँ} = \frac{pRT}{p} \text{ की विमाएँ} = \frac{(\text{ml}^{-3})(\text{ml}^2 \text{t}^{-2} \text{n}^{-1} \text{T}^{-1})(T)}{\text{ml}^{-1} \text{t}^{-2}}$$

$$= \text{mn}^{-1}.$$

इसलिए, मोलर द्रव्यमान के SI मात्रकों की विमाएँ व चिन्ह क्रमशः mn^{-1} व kg mol^{-1} हैं।

- 4) समानीत द्रव्यमान का मात्रक kg है।
 5) क) $1 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ kg} = 10^{-3} \text{ g}$
 ख) $1 \text{ s} = 10^3 \text{ ms} = 10^9 \text{ ns}$
 ग) $1 \text{ km} = 10^3 \text{ m} = 10^6 \text{ mm}$.

इकाई 2 : गैसों का अणुगति सिद्धांत

इकाई की रूपरेखा

- 2.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 2.2 गैस नियमों का पुनरावर्तन
बॉयल का नियम
चार्ल्स का नियम
आवोगाद्रो का नियम
- 2.3 आदर्श गैसों के लिए अवस्था समीकरण
- 2.4 डाल्टन का आंशिक दाब का नियम
- 2.5 ग्रैहम का निःसरण का नियम
- 2.6 गैसों का अणुगति सिद्धांत
आणविक वेगों का वियोजन
चाल वर्ग माध्य
- 2.7 दाब के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति
- 2.8 आदर्श गैस समीकरण
औसत गतिज ऊर्जा का परिकलन
संख्या घनत्व तथा सांद्रता का परिकलन
चाल वर्ग माध्य एवं वर्ग-माध्य-मूल चाल का परिकलन
- 2.9 आणविक चाल वितरण
- 2.10 ऊर्जा-समविभाजन का नियम
- 2.11 अंतराअणुक संघट्टन
- 2.12 औसत मुक्त पथ
- 2.13 सारांश
- 2.14 अंत में कुछ प्रश्न
- 2.15 उत्तर

2.1 प्रस्तावना

द्रव्य, ताप तथा दाब पर निर्भर करते हुए ठोस, द्रव अथवा गैसीय अवस्था में पाया जाता है। एक सुपरिचित उदाहरण जल, H_2O , है जो बर्फ, जल अथवा भाप के रूप में पाया जाता है। गैसीय अवस्था का अध्ययन सबसे सरल है क्योंकि निम्न दाब व उच्च ताप पर गैस के नियम काफी सरल रूप धारण कर लेते हैं। लेकिन ये नियम सब तापों व दाबों पर वैध नहीं होते हैं। वैधता-परिसर पदार्थ की प्रकृति पर भी निर्भर करता है। किसी गैस में अणु औसतन एक दूसरे से काफी दूर होते हैं तथा इन दूरियों पर इन अणुओं के बीच अन्योन्यक्रियाएँ (interactions) अत्यधिक दुर्बल होती हैं। ठोस तथा द्रव अवस्था में ऐसा नहीं है। इसलिए, गैस में अणुओं को गति की काफी स्वतंत्रता होती है। परिणामस्वरूप, यह अनियमित रूप से इधर-उधर गति करते हैं तथा उपलब्ध जगह को ज्यादा से ज्यादा घेरने की प्रवृत्ति रखते हैं। इसलिए, गैसों का कोई विशेष आकार या आयतन नहीं होता है। अनियमित गति का एक और परिणाम यह होता है कि गैस के अणु एक दूसरे से तथा पात्र की दीवारों से टकराते रहते हैं। पात्र की दीवारों से लगातार टकराना, गैस द्वारा लगाए गए दाब के रूप में अभिव्यक्त होता है।

यह इकाई गैसों के गुणों की आणविक व्याख्या (molecular interpretation) करती है। हम गैस नियमों की पुनरावर्तन से शुरुआत करेंगे। उसके बाद हम गैस के दाब, आयतन, ताप व मात्रा के परिकलन में आदर्श गैस समीकरण का उपयोग का वर्णन करेंगे। गैसों के अणुगति सिद्धांत के अभिगृहीत (postulate) का वर्णन किया जाएगा तथा इनका उपयोग एक ऐसी समीकरण व्युत्पन्न करने के लिए किया जाएगा जो गैस के अणुओं के दाब, औसत गतिज ऊर्जा इत्यादि के परिकलन में उपयोगी होगी। ऊर्जा-समविभाजन (equipartition of energy) के सिद्धांत की व्याख्या की जाएगी।

आणविक चाल वितरण तथा आणविक चाल की ताप पर निर्भरता की भी चर्चा की जाएगी। अंत में, संघट्टन संख्या (collision number) तथा औसत मुक्त पथ (mean free path) के लिए समीकरणों को व्युत्पन्न किया जाएगा।

इस इकाई में आदर्श गैसों के व्यवहार की चर्चा की जाएगी। अगली इकाई में आदर्श व्यवहार से विचलन (deviation) तथा वास्तविक गैसों के व्यवहार की चर्चा की जाएगी। इस इकाई में व्युत्पन्न किए गए कई व्यंजक विन्यास (equations) साम्य व रासायनिक बलगतिकी की इकाइयों के अध्ययन में भी सहायक होंगे।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप :

- गैस नियमों का वर्णन कर सकेंगे तथा आदर्श गैस समीकरण व्युत्पन्न कर सकेंगे,
- आदर्श गैस समीकरण का उपयोग करके गैस के दाब, आयतन, ताप या मात्रा में से किसी एक अज्ञात के मान का परिकलन कर सकेंगे,
- डाल्टन के आंशिक दाब तथा ग्रेहम के निःसरण (Graham's law of effusion) के सिद्धांत का वर्णन कर सकेंगे,
- समीकरण, $pV = \frac{1}{3} mNu^2$, को व्युत्पन्न कर सकेंगे,
- आणविक चालों के वितरण की व्याख्या कर सकेंगे,
- प्रायिकतम चाल (most probable speed), औसत चाल (average speed) तथा वर्ग-माध्य-मूल चाल (root mean square speed) का परिकलन कर सकेंगे,
- ऊर्जा-समविभाजन (equipartition of energy) के नियम का वर्णन कर सकेंगे,
- गैस अणुओं के बीच संघट्टन संख्या (collision number) के परिकलन के लिए व्यंजक व्युत्पन्न कर सकेंगे, और
- अणुओं के औसत मुक्त पथ (mean free path) का परिकलन कर सकेंगे।

2.2 गैस नियमों का पुनरावर्तन

वायु के दाब, आयतन तथा ताप (p - V - T) के कुछ प्रारंभिक मापन वायुमंडलीय दाब (atmospheric pressure) व सामान्य ताप (room temperature) पर किए गए। इन परिस्थितियों में वायु आदर्श व्यवहार दर्शाती है। इससे गैस नियमों के सूत्रीकरण में काफी सहायता प्राप्त हुई। आपने अपनी पिछली कक्षाओं में बॉयल नियम, चार्ल्स नियम तथा आब्रोगाद्रो के नियम का अध्ययन किया होगा। दाब, आयतन तथा ताप के मात्रकों के वर्णन के बाद हम इन गैस नियमों का पुनरावर्तन करेंगे।

दाब

दाब का SI मात्रक पास्कल (Pa) है। इसके तुल्य दाब के अन्य मात्रक निम्न हैं :

$$1 \text{ मानक ऐटमोस्फियर} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr}$$

$$1.0132 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.0132 \text{ bar}$$

आयतन

आयतन का SI मात्रक घन मीटर (m^3) है। अन्य तुल्य मात्रक निम्न हैं :

$$1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ L} = 10^6 \text{ cm}^3$$

ऊपर दिए व्यंजक में "L" लीटर के लिए है।

तापमान

तापमान का SI मात्रक केल्विन (K) है। ताप के मान को सेल्सियस स्केल से केल्विन स्केल में बदलने के लिए उसमें 273.15 जोड़ दिया जाता है। उदाहरण के लिए,

$$25^\circ\text{C} = (25 + 273.15)\text{K} = 298.15\text{K}$$

आइए, अब हम गैस नियमों का वर्णन करें।

2.2.1 बॉयल का नियम

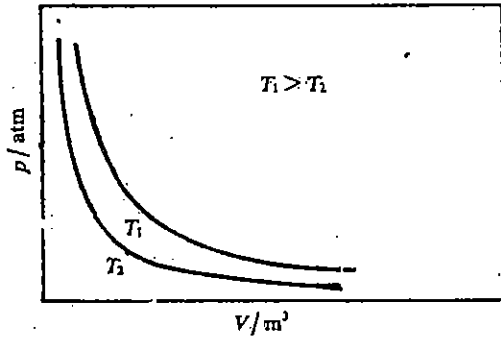
इसके अनुसार स्थिर ताप पर किसी गैस के निश्चित द्रव्यमान का आयतन, V , इसके दाब, p , के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

$$\text{अर्थात्, } V \propto \frac{1}{p} \quad \dots (2.1)$$

$$\text{अथवा } pV = K_1 \quad \dots (2.2)$$

दिए गए ताप पर गैस की निश्चित मात्रा के लिए K_1 एक स्थिरांक है। दो भिन्न तापों पर गैस का ऐसा व्यवहार चित्र 2.1 में दर्शाया गया है। किसी स्थिर ताप पर ऐसा आलेख समताप रेखा (isotherm) कहलाता है तथा यह एक हाइपरबोला (hyperbola) के समान होता है।

ऐसी गैस जो बॉयल का नियम का पालन करती है, आदर्श गैस (ideal gas) कहलाती है।



चित्र 2.1 : T_1 तथा T_2 पर समताप रेखाएँ

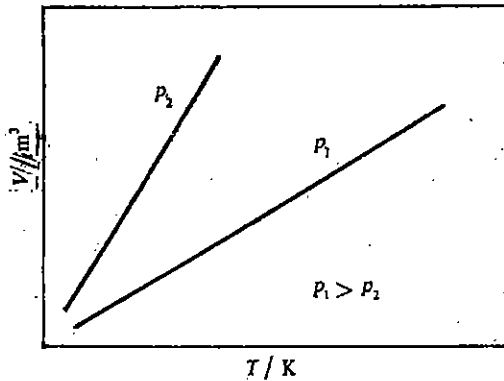
2.2.2 चार्ल्स का नियम

इसके अनुसार स्थिर दाब पर किसी गैस की निश्चित मात्रा का आयतन (V) इसके परम ताप (absolute temperature, T) के समानुपाती होता है।

$$\text{अर्थात् } V \propto T \quad \dots (2.3)$$

$$\text{अथवा } V = K_2 T \quad \dots (2.4)$$

यहाँ गैस की दी गई मात्रा एवं दाब पर K_2 एक स्थिरांक है। इस नियम को गै-लुसैक का नियम भी कहते हैं। चित्र 2.2 में स्थिर दाब पर ताप के प्रति आयतन में परिवर्तन दर्शाया गया है। ऐसा आलेख एक सरल रेखा होता है तथा समदाब रेखा कहलाता है।



चित्र 2.2 : p_1 तथा p_2 पर समदाब रेखाएँ

2.2.3 आवोगाद्रो का नियम

इसके अनुसार ताप तथा दाब की समान परिस्थितियों में सभी गैसों के समान आयतन में अणुओं की संख्या बराबर होती है। दूसरे शब्दों में,

$$V \propto N \quad \dots (2.5)$$

जिसमें N , V आयतन में अणुओं की संख्या है। लेकिन मोल संख्या (n) अणुओं की संख्या (N) से निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबंधित है।

$$n = \frac{N}{N_A} \quad \dots (2.6)$$

जहाँ, N_A आवोगाद्रो स्थिरांक है ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)। समीकरण 2.5 तथा 2.6 का उपयोग करके हम कह सकते हैं कि स्थिर ताप व दाब पर,

$$V \propto n \quad \dots (2.7)$$

अर्थात्, स्थिर ताप व दाब पर किसी गैस का आयतन उसकी मोल संख्या के समानुपाती होता है। दूसरे शब्दों में, दो गैसों की समान मात्रा, समान ताप व दाब पर समान आयतन धरेगी।

ऊपर दिए गए गैस नियमों का उपयोग करके हम आदर्श गैस समीकरण को व्युत्पन्न कर सकते हैं।

आवोगाद्रो संख्या 6.022×10^{23} होती है। यह मात्रकहीन है। आवोगाद्रो स्थिरांक का मान $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ होता है।

2.3 आदर्श गैसों के लिए अवस्था समीकरण

समीकरण 2.1, 2.3 तथा 2.7 के संयोजन से हमें संयोजित गैस नियम प्राप्त होता है,

$$\text{अर्थात्, } V \propto \frac{nT}{p} \quad \dots (2.8)$$

$$\text{अथवा } pV = nRT \quad \dots (2.9)$$

यहाँ R गैस स्थिरांक है।

समीकरण 2.9 को आदर्श गैस की अवस्था समीकरण कहते हैं। किसी दिए गए समय में गैस की दिशा उसकी अवस्था कहलाती है। गैस की किसी विशिष्ट अवस्था का वर्णन उसके दाब, आयतन, ताप तथा मात्रा द्वारा दिया जाता है। इनमें से किन्हीं तीन गुणों के बारे में जानकारी गैस की अवस्था का पूर्ण वर्णन देने के लिए पर्याप्त है क्योंकि चौथे गुण को समीकरण 2.9 का उपयोग करके निर्धारित किया जाता है। आइए, अब हम R के मात्रकों की चर्चा करें।

R के मात्रक

इकाई 1 के भाग 1.3 में आपने पढ़ा था कि R की विमाएँ (ऊर्जा) \times (पदार्थ की मात्रा) $^{-1} \times$ (तापमान) $^{-1}$ हैं।

SI मात्रकों में, R का मान $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ है और हम इस पाठ्यक्रम में R का यही मान इस्तेमाल करेंगे।

भिन्न-भिन्न मात्रकों में R का मान नीचे दिया गया है :

$$\begin{aligned} R &= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 8.314 \times 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

आदर्श गैस समीकरण पर आधारित परिकलन

समीकरण 2.9, गैसों के दाब, आयतन, ताप अथवा मात्रा में से किसी एक के अज्ञात मान का अन्य तीन के ज्ञात मानों से परिकलन के लिए उपयोगी है। आइए, हम इसे एक उदाहरण द्वारा समझें जिसमें कार्बन डाइऑक्साइड को आदर्श गैस मानते हुए इसके 0.0660 kg द्रव्यमान के 300.2 K ताप तथा $9.41 \times 10^4 \text{ Pa}$ दाब पर आयतन का परिकलन किया गया है।

$$\begin{aligned} \text{कार्बन डाइऑक्साइड के मोल की संख्या } (n) &= \frac{\text{कार्बन डाइऑक्साइड का द्रव्यमान}}{\text{कार्बन डाइऑक्साइड का मोलर द्रव्यमान}} \\ &= \frac{0.0660 \text{ kg}}{0.044 \text{ kg mol}^{-1}} \end{aligned}$$

भिन्न-भिन्न राशियों के मानों को आदर्श गैस समीकरण में रखकर हमें निम्न मान प्राप्त होगा,

$$\begin{aligned} \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ Pa}} &= \frac{1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}}{1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}} \\ &= 1 \text{ m}^3 \\ \text{और } \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ m}^3} &= 1 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} \\ &= \frac{\left(\frac{0.0660}{0.044} \text{ mol} \right) \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (300.2 \text{ K})}{9.41 \times 10^4 \text{ Pa}} \\ &= 0.0398 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

ऊपर दिए गए विचार का उपयोग करते हुए, निम्न बोध प्रश्नों को हल करने की कोशिश करें।

बोध प्रश्न 1

ऑक्सीजन गैस को आदर्श गैस व्यवहार मानते हुए 273.2 K तथा $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ पर इसके घनत्व का परिकलन कीजिए।

(संकेत : i) मोल की संख्या = द्रव्यमान/मोलर द्रव्यमान

ii) घनत्व = द्रव्यमान/आयतन

बोध प्रश्न 2

ऑक्सीजन गैस के 0.0032 kg में उसके कितने अणु होंगे?

.....

.....

.....

2.4 डाल्टन का आंशिक दाब का नियम

डाल्टन के आंशिक दाब के नियम के अनुसार स्थिर ताप पर, आदर्श गैस व्यवहार दर्शाने वाली गैसों के मिश्रण द्वारा लगाया गया दाब उसमें उपस्थित प्रत्येक गैस द्वारा अलग-अलग से उसी समान आयतन में लगाए दाब के योग के बराबर होता है। गैसों के किसी मिश्रण में एक गैस द्वारा लगाया गया दाब उसका आंशिक दाब कहलाता है। इसके लिए यह अनिवार्य है कि गैसों आपस में रासायनिक अभिक्रिया न करें।

डाल्टन के नियम का गणितीय रूप

आइए, अब हम तीन आदर्श गैसों A, B और C लें। मान लें कि ताप T, तथा आयतन V पर इन गैसों को अलग-अलग रखने पर इनके दाब क्रमशः p_A , p_B , और p_C हैं। हम इन तीन गैसों को समान ताप पर एक V आयतन के पात्र में डाल देते हैं। डाल्टन का आंशिक दाब के नियम के अनुसार कुल दाब (p_t) को निम्न तरीके से दिया जा सकता है,

$$p_t = p_A + p_B + p_C \quad \dots (2.10)$$

प्रत्येक गैस के लिए समीकरण 2.9 का उपयोग करके हम लिख सकते हैं कि,

$$p_A = \frac{n_A RT}{V} \quad \dots (2.11)$$

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad \dots (2.12)$$

$$\text{और } p_C = \frac{n_C RT}{V} \quad \dots (2.13)$$

समीकरण 2.10 – 2.13 का उपयोग करके हम लिख सकते हैं कि,

$$\begin{aligned} p_t &= (n_A + n_B + n_C) \frac{RT}{V} \\ &= \frac{n_t RT}{V} \quad \dots (2.14) \end{aligned}$$

इसमें, n_t = गैसों के मिश्रण में कुल मोल संख्या

$$= n_A + n_B + n_C$$

समीकरण 2.11 – 2.13 को समीकरण 2.14 से विभाजित करके तथा पुनर्विन्यसित करके हमें निम्न समीकरण प्राप्त होंगे,

$$p_A = \frac{n_A}{n_t} \cdot p_t \quad \dots (2.15)$$

$$p_B = \frac{n_B}{n_t} \cdot p_t \quad \dots (2.16)$$

$$\text{और } p_C = \frac{n_C}{n_t} \cdot p_t \quad \dots (2.17)$$

पद, $\frac{n_A}{n_t}$, $\frac{n_B}{n_t}$ तथा $\frac{n_C}{n_t}$ क्रमशः A, B व C गैसों के मोल अंश कहलाते हैं और x_A , x_B तथा x_C द्वारा दर्शाए जाते हैं।

इस प्रकार समीकरण 2.15 – 2.17 को दोबारा निम्न तरीके से लिखा जा सकता है,

$$p_A = x_A p_t \quad \dots (2.18)$$

$$p_B = x_B p_t \quad \dots (2.19)$$

$$p_C = x_C p_t \quad \dots (2.20)$$

डाल्टन का नियम द्रव-वाष्प साम्यों के अध्ययन में उपयोगी होगा जिसकी चर्चा द्रव के विषय में लिखी इकाई में की गई है।

दूसरे शब्दों में, किसी गैसीय मिश्रण में गैस का आंशिक दाब उसके मोल अंश तथा कुल दाब के गुणनफल के बराबर होता है।

ऊपर दिए गए नियमों का प्रयोग करके निम्नलिखित बोध प्रश्नों को हल करने का प्रयास करें।

बोध प्रश्न 3

2.00 mol नाइट्रोजन, 1.00 mol ऑक्सीजन और 2.00 mol मेथेन गैस को 250.2 K पर 0.0600 m³ आयतन के एक पात्र में रखा गया है। डाल्टन के आंशिक दाब के नियम का उपयोग करके गैसों के मिश्रण का कुल दाब तथा प्रत्येक गैस के आंशिक दाब का परिकलन कीजिए।

.....

.....

.....

बोध प्रश्न 4

वायु में उपस्थित सबसे अधिक आंशिक दाब वाली गैस का नाम बताइए।

.....

.....

.....

2.5 ग्रैहम का निःसरण का नियम

कुछ लेखक इस नियम को विसरण (diffusion) का नियम कहते हैं जो कि पूरी तरह से सही नहीं है क्योंकि, विसरण, सांद्रता में अंतर के कारण होने वाले पदार्थ का पारगमन होता है।

एक छोटे से छिद्र से एक निर्वात कक्ष (evacuated chamber) में किसी गैस का पारगमन निःसरण (effusion) कहलाता है। ग्रैहम के नियम के अनुसार गैसों के निःसरण की दर समान ताप व दाब पर उनके घनत्व अथवा मोलर द्रव्यमान के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती होती है।

यदि r , ρ तथा M_m किसी गैस के क्रमशः निःसरण दर, घनत्व तथा मोलर द्रव्यमान हों तो,

$$r \propto \frac{1}{\sqrt{\rho}} \quad \dots (2.21)$$

$$\text{या } r \propto \frac{1}{\sqrt{M_m}} \quad \dots (2.22)$$

यदि M_{m_1} तथा M_{m_2} मोलर द्रव्यमान वाली दो गैसों का घनत्व क्रमशः ρ_1 तथा ρ_2 हो तब उनकी निःसरण दरें r_1 तथा r_2 समान ताप व दाब पर निम्न रूप से संबंधित हैं,

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_{m_2}}{M_{m_1}}} \quad \dots (2.23)$$

समीकरण 2.23 का उपयोग करके निम्न बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 5

हाइड्रोजन व ऑक्सीजन की निःसरण दरों में क्या अनुपात है?

.....

.....

.....

2.6 गैसों का अणुगति सिद्धांत

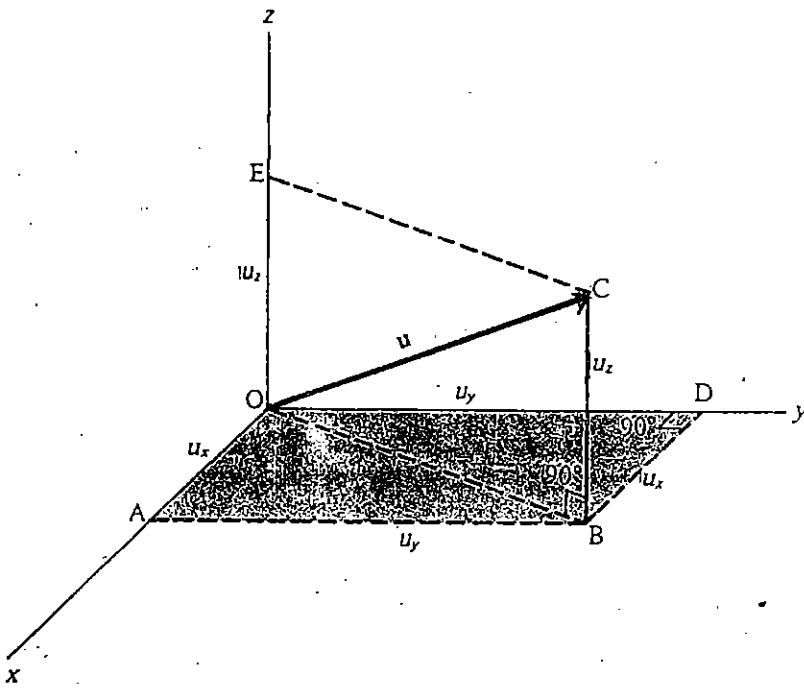
अभी तक हमने जिन गैस नियमों की चर्चा की है, वे सब प्रायोगिक कार्य पर आधारित हैं। मैक्सवेल (1860) और बोल्त्स्मान (1867) द्वारा दिया गया गैसों का अणुगति सिद्धांत, गैसों के गुणों की सैद्धांतिक व्याख्या करता है। आइए, पहले हम गैसों के अणुगति सिद्धांत की अभिधारणाओं का अध्ययन करें।

- 1) गैसों बहुत सारे छोटे-छोटे अणुओं से बनी होती हैं। गैस के अणु अपने आकार की तुलना में एक दूसरे से काफी दूरी पर होते हैं। अणुओं को छोटे से सख्त गोलक (small hard spheres) के समान माना जाता है। उनका अपना आयतन गैस के कुल आयतन की तुलना में नगण्य होता है।
- 2) गैस के अणु लगातार अनियमित गति की अवस्था में रहते हैं, अर्थात् वे हर संभव दिशा में अलग-अलग चाल से गति करते हैं।
- 3) अपनी गति के समय गैस के अणु प्रायः परस्पर तथा पात्र की दीवार से संघट्टन (collision) करते रहते हैं। यह संघट्टन पूर्ण रूप से प्रत्यास्थ (elastic) होते हैं जिसका अर्थ है कि संघट्टन से पूर्व व उपरान्त अणुओं की गतिज ऊर्जा समान होती है।
- 4) अणुओं के बीच कोई अंतराअणुक बल नहीं होता है, अर्थात् उनके बीच कोई आकर्षण अथवा प्रतिकर्षण नहीं होता है।
- 5) गैस का दाब, अणुओं द्वारा पात्र की दीवारों पर निरंतर होने वाले संघट्टन से उत्पन्न बल के कारण होता है।
- 6) गैस का परम ताप उसमें उपस्थित अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा के समानुपाती होता है।

हम इन धारणाओं का उपयोग अगले भाग में करेंगे। आइए, अब हम आणविक वेग की विशेषताओं की चर्चा करें जो गैसों की अवस्था समीकरण को व्युत्पन्न करने के लिए आवश्यक होंगी।

2.6.1 आणविक वेगों का वियोजन

वेग (\mathbf{u}) एक सदिश राशि (vector quantity) है। वेग \mathbf{u} के क्रमशः x , y तथा z दिशाओं में u_x , u_y तथा u_z नामक घटक होते हैं। सदिश राशि \mathbf{u} का परिमाण चाल u होता है जिसे चित्र 2.3 में OC द्वारा दर्शाया गया है। OA , OD और OE की लंबाइयाँ, u_x , u_y और u_z वेग घटकों को दर्शाती हैं। इस प्रकार $OC = u$



चित्र 2.3 : वेग \mathbf{u} के घटक

$$\begin{aligned} OA &= DB = u_x \\ OD &= AB = u_y \\ OE &= BC = u_z \end{aligned}$$

BC , xy तल (छायांकित) पर लंब है। चूंकि OB , xy तल पर है, BC , OB पर लंब है। इसलिए $\angle OBC = 90^\circ$ । समकोण $\triangle OBC$ से,

$$u^2 = OC^2 = OB^2 + BC^2 = u_y^2 + u_x^2$$

आप चित्र 2.3 में देख सकते हैं कि OD , y अक्ष पर है। चूंकि DB , x के अक्ष के समांतर (parallel) है, DB , OD पर लंब है, अर्थात् $\angle ODB = 90^\circ$

समकोण $\triangle ODB$ में, $OB^2 = OD^2 + DB^2 = u_y^2 + u_z^2$
 $\therefore u^2 = OB^2 + u_x^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$... (2.24)

यहाँ पर यह जानना महत्वपूर्ण है कि u एक सदिश है। चाल u और वेग घटक u_x, u_y, u_z अदिश राशियाँ (scalars) हैं। वेग घटक, घनात्मक, ऋणात्मक अथवा शून्य हो सकता है (घनात्मक x दिशा में गति, ऋणात्मक x दिशा में गति अथवा x दिशा में गतिहीनता के संगत)। परन्तु u का मान केवल घनात्मक या शून्य ही हो सकता है।

2.6.2 चाल वर्ग माध्य

सभी अणु एक ही चाल से नहीं चलते हैं। इसलिए विभिन्न अणुओं के वेग के x घटक भिन्न-भिन्न होते हैं। यही y तथा z के घटकों के लिए भी सही है। यदि $u_{1x}, u_{2x}, u_{3x}, \dots, u_{Nx}$ क्रमशः अणु 1, 2, 3, ..., N के वेगों के x घटकों के वर्ग हों, तब इन मानों का औसत, $\overline{u_x^2}$, निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है:

$$\overline{u_x^2} = \frac{u_{1x}^2 + u_{2x}^2 + u_{3x}^2 + \dots + u_{Nx}^2}{N}$$
 ... (2.25)

u^2 में u_x^2 के ऊपर की रेखा दर्शाती है कि यह एक औसत मान है।

$\overline{u_x^2}$ और $\overline{u_z^2}$ के लिए भी समीकरण 2.25 के समान समीकरण लिखी जा सकती है। समीकरण 2.24 के समान, आणविक चालों के वर्ग-माध्य, $\overline{u^2}$, को $\overline{u_x^2}$, $\overline{u_y^2}$ तथा $\overline{u_z^2}$ से निम्नलिखित तरीके से संबंधित किया जाता है:

$$\overline{u^2} = \overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2}$$
 ... (2.26)

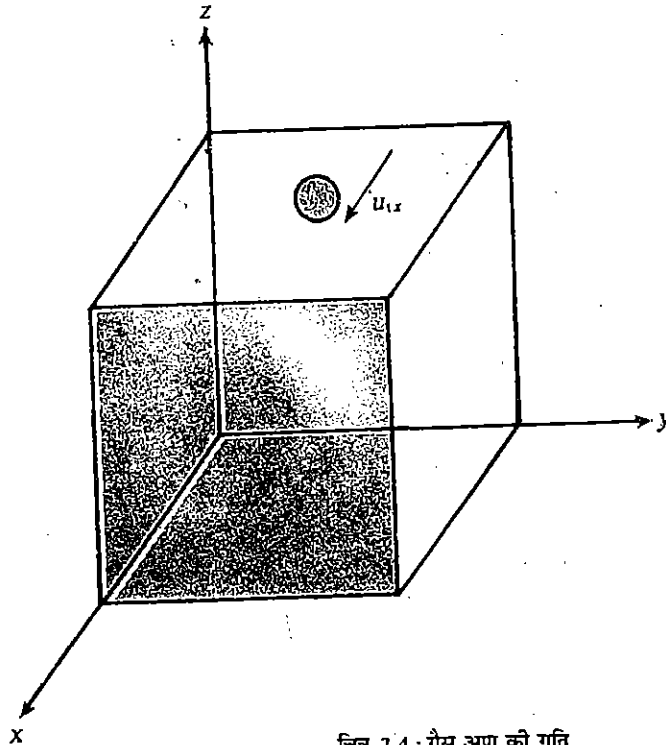
$\overline{u^2}$ चाल वर्ग माध्य कहलाता है। चूँकि गैस के अणु अनियमित गति दर्शाते हैं, उनकी कोई विशेष दिशा नहीं होती है। $\overline{u_x^2}$, $\overline{u_y^2}$ तथा $\overline{u_z^2}$ राशियाँ बराबर होती हैं। इसलिए,

$$\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} = \frac{\overline{u^2}}{3}$$
 ... (2.27)

उपरोक्त समीकरण आपको अगले भाग में व्यंजक को व्युत्पन्न करने में सहायक होंगी।

2.7 दाब के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति

आइए, हम एक घनाकार पात्र लें जिसकी भुजा " l " है और जो गैस के " m " द्रव्यमान के N अणुओं से भरा हुआ है। मान लें कि अणुओं में से एक x दिशा में गति करता है तथा उसका x दिशा में वेग घटक u_x है (चित्र 2.4)।



चित्र 2.4 : गैस अणु की गति

यह yz तल (छायांकित फलक) पर mu_{1x} संवेग (momentum) के साथ दीवार से टकराएगा, चूँकि यह संघट्टन प्रत्यास्थ (elastic) होता है, अणु $-mu_{1x}$ संवेग के साथ वापिस आ जाता है।

एक संघट्टन में अणु के संवेग में परिवर्तन, $mu_{1x} - (-mu_{1x}) = 2mu_{1x}$ है। इस अणु को दोबारा छायांकित फलक से टकराने के लिए $2l$ की दूरी तय करनी होगी। अगले संघट्टन के लिए आवश्यक समय को निम्न तरीके से परिकलित किया जा सकता है:

अणु एक सेकंड में u_{1x} दूरी तय करता है। इसलिए $2l$ दूरी तय करने के लिए आवश्यक समय $= \frac{2l}{u_{1x}}$ सेकंड। अर्थात्, छायांकित फलक में दो लगातार संघट्टनों के बीच का समय $\frac{2l}{u_{1x}}$ सेकंड के बराबर हो। इस प्रकार, अणु तथा छायांकित फलक के बीच प्रति सेकंड होने वाले संघट्टनों की संख्या $\frac{u_{1x}}{2l}$ होगी।

$$\left. \begin{array}{l} \text{संवेग में प्रति सेकंड} \\ \text{प्रति अणु परिवर्तन} \\ \text{(अथवा संवेग परिवर्तन की दर प्रति अणु)} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{संवेग में प्रति अणु} \\ \text{प्रति संघट्टन} \\ \text{परिवर्तन} \end{array} \right\} \times \left\{ \begin{array}{l} \text{अणु द्वारा प्रति सेकंड} \\ \text{किए जाने वाले संघट्टन} \end{array} \right\}$$

$$= 2mu_{1x} \times \frac{u_{1x}}{2l} = \frac{mu_{1x}^2}{l}$$

न्यूटन के गति के दूसरे नियम के अनुसार,

बल = संवेग परिवर्तन की दर

$$\text{इस प्रकार एक अणु द्वारा किए जाने वाले संघट्टनों का बल} = \frac{mu_{1x}^2}{l} \quad \dots (2.28)$$

इसी प्रकार हम दूसरे, तीसरे, N अणु द्वारा छायांकित फलक पर लगने वाले बल के लिए व्यंजक व्युत्पन्न कर सकते हैं।

N अणुओं द्वारा छायांकित फलक पर लगने वाला संपूर्ण बल निम्न प्रकार से परिकलित किया जा सकता है:

$$F = \frac{m}{l} [u_{1x}^2 + u_{2x}^2 + u_{3x}^2 + \dots + u_{Nx}^2] \quad \dots (2.29)$$

$$= \frac{m}{l} N \overline{u_x^2} \quad (\text{समीकरण 2.25 का उपयोग करके})$$

समीकरण 2.27 का उपयोग करके,

$$F = \frac{mN\overline{u^2}}{3l}$$

परन्तु दाब (p), बल प्रति इकाई क्षेत्रफल (A) होता है। छायांकित फलक का क्षेत्रफल l^2 है।

$$\therefore p = \frac{F}{A} = \frac{F}{l^2} = \frac{mN\overline{u^2}}{3l \cdot l^2} = \frac{mN\overline{u^2}}{3l^3}$$

चूँकि, घन का आयतन (V) = l^3 ,

$$p = \frac{mN\overline{u^2}}{3V} \quad \dots (2.30)$$

$$pV = \frac{1}{3} mN\overline{u^2} \quad \dots (2.31)$$

इस समीकरण का हम अगले भाग में गैस अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा, संख्या घनत्व, सांद्रता इत्यादि के परिकलन में उपयोग करेंगे।

2.8 आदर्श गैस समीकरण

यद्यपि समीकरण 2.31 द्वारा सभी गैस नियम व्युत्पन्न किए जा सकते हैं, हम केवल आदर्श गैस समीकरण को व्युत्पन्न करेंगे तथा विभिन्न अणु-प्राचलों (molecular parameters) का परिकलन करेंगे।

समीकरण 2.31 को निम्न प्रकार से भी लिखा जा सकता है,

$$pV = \frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}m\overline{u^2}\right) \quad \dots (2.32)$$

R व k क्रमशः एक मोल व एक अणु के लिए आदर्श गैस स्थिरांक है।

गैसों के अणुगति सिद्धांत (अभिगृहीत 6) द्वारा, हम यह जानते हैं कि किसी गैस का परम ताप (absolute temperature) उसकी औसत गतिज ऊर्जा के समानुपाती होता है, अर्थात्, $T \propto \frac{1}{2}m\overline{u^2}$

$$\text{अथवा } \frac{1}{2}m\overline{u^2} = K_1 T \quad \dots (2.33)$$

जिसमें K_1 , एक स्थिरांक है।

इसे समीकरण 2.32 में प्रतिस्थापित करते हुए,

$$pV = \frac{2}{3}NK_1 T \quad \dots (2.34)$$

इसे निम्न प्रकार भी लिखा जा सकता है :

$$pV = NkT \quad \dots (2.35)$$

जिसमें $k, \frac{2}{3}K_1$, के बराबर है तथा बोल्ट्स्मान नियतांक के नाम से जाना जाता है।

k का मान $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ है। समीकरण 2.35 N अणुओं के लिए आदर्श गैस समीकरण है। किसी गैस के n मोलों के लिए अणुओं की संख्या,

$$N = nN_A \quad \dots (2.36)$$

जिसमें N_A आवोगाद्रो स्थिरांक है तथा यह एक मोल पदार्थ में अणुओं की संख्या के बराबर होता है। इसका मान $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ है। इस प्रकार हम समीकरण 2.35 तथा 2.36 का उपयोग करके गैस के मोलों के लिए समीकरण लिख सकते हैं।

$$pV = nN_A kT = nRT \quad \dots (2.37)$$

जहाँ $R, N_A k$ के बराबर है। समीकरण 2.37 तथा भाग 2.3 में व्युत्पन्न समीकरण 2.9 एक समान है।

आइए, अब हम समीकरण 2.31, 2.33, 2.35 और 2.37 का उपयोग करके गैस के अणुओं के कुछ प्राचलों का परिकलन करें।

2.8.1 औसत गतिज ऊर्जा का परिकलन

यह जानते हुए कि $K_1 = \frac{3}{2}k$, हम समीकरण 2.33 का उपयोग करके प्रति अणु औसत गतिज ऊर्जा का परिकलन कर सकते हैं।

$$\text{प्रति अणु औसत गतिज ऊर्जा} = \frac{1}{2}m\overline{u^2} = \frac{3}{2}kT \quad \dots (2.38)$$

$$\begin{aligned} \text{इसी प्रकार प्रति मोल औसत गतिज ऊर्जा} &= (N_A) \left(\frac{1}{2}m\overline{u^2} \right) \\ &= (N_A) \left(\frac{3}{2}kT \right) \\ &= \frac{3}{2}N_A kT \\ &= \frac{3}{2}RT \quad (\because R = N_A k) \quad \dots (2.39) \end{aligned}$$

इस समीकरण द्वारा परिकलित ऊर्जा को हम स्थानांतरीय ऊर्जा (translational energy) भी कहते हैं, यह ऊर्जा अणुओं की त्रिविम (space) में गति के कारण होती है।

आइए, हम समीकरण 2.38 और 2.39 का उपयोग नाइट्रोजन गैस के लिए 300 K पर औसत स्थानांतरीय गतिज ऊर्जा (average translational kinetic energy) के परिकलन द्वारा समझें।

समीकरण 2.38 का उपयोग करते हुए नाइट्रोजन की 300 K पर प्रति अणु स्थानांतरीय ऊर्जा

$$\begin{aligned} &= \frac{3}{2} kT \\ &= \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 300 \text{ K} \\ &= 6.21 \times 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

इसी प्रकार समीकरण 2.39 का उपयोग करते हुए 300 K पर नाइट्रोजन की प्रति मोल स्थानांतरीय ऊर्जा

$$\left. \begin{aligned} &= \frac{3}{2} RT \\ &= \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K} \\ &= 3.74 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned} \right\}$$

किसी गैस की गतिज ऊर्जा उसके अणुओं की अनियमित गति के कारण होती है। इसे ऊष्मीय (thermal) ऊर्जा भी कहते हैं। तापमान गतिज (या ऊष्मीय) ऊर्जा का माप होता है।

2.8.2 संख्या घनत्व तथा सांद्रता का परिकलन

संख्या घनत्व (n_0) को प्रति इकाई आयतन में उपस्थित गैस के अणुओं की संख्या के रूप में परिभाषित किया जाता है। समीकरण 2.35 को पुनर्विन्यासित करके इसे परिकलित किया जा सकता है।

$$\text{किसी गैस का संख्या घनत्व } (n_0) = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} \quad \dots (2.40)$$

इसी प्रकार, सांद्रता (C) को गैस के प्रति इकाई आयतन में उपस्थित मोलों की संख्या द्वारा परिभाषित किया जाता है और इसका परिकलन समीकरण 2.37 को पुनर्विन्यासित करके किया जा सकता है।

$$\text{किसी गैस का सांद्रता } (C) = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} \quad \dots (2.41)$$

आइए, हम समीकरण 2.40 तथा 2.41 का उपयोग करके नाइट्रोजन गैस की 298.2 K और $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ पर संख्या घनत्व एवं सांद्रता का परिकलन करें।

$$\begin{aligned} \text{नाइट्रोजन के अणुओं का 298.2 K पर संख्या घनत्व } (n_0) &= \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298.2 \text{ K}} \\ &= 2.462 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

समीकरण 2.41 का उपयोग हम अभिकारकों (reactants) एवं उत्पादों की सांद्रताओं के परिकलन के लिए रासायनिक साम्य (chemical equilibrium) की इकाई में करेंगे।

$$\begin{aligned} \text{नाइट्रोजन की 298.2 K पर सांद्रता } (C) &= \frac{p}{RT} \\ &= \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298.2 \text{ K}} \\ &= 40.86 \text{ mol m}^{-3} \end{aligned}$$

ध्यान दीजिए कि किसी गैस का संख्या घनत्व अथवा सांद्रता, गैस दाब के समानुपाती तथा इसके ताप के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

2.8.3 चाल वर्ग माध्य एवं वर्ग-माध्य-मूल चाल का परिकलन

उपभाग 2.6.2 में हमने चाल वर्ग माध्य ($\overline{u^2}$) को परिभाषित किया है। इसके मान का वर्गमूल, वर्ग-माध्य-मूल चाल कहलाता है तथा u_{rms} द्वारा दर्शाया जाता है। गैस के एक मोल के लिए, समीकरण 2.31 तथा 2.37 का योग करके हम लिख सकते हैं कि,

$$pV = RT = \frac{M_m \overline{u^2}}{3} \left\{ \begin{array}{l} \because n = 1 \text{ और} \\ Nm = M_m = \text{मोलर द्रव्यमान} \end{array} \right\}$$

$$\text{अर्थात् चाल वर्ग माध्य } (\overline{u^2}) = \frac{3RT}{M_m} \quad \dots (2.42)$$

$$\text{वर्ग-माध्य-मूल चाल } (\sqrt{\overline{u^2}}) = u_{\text{rms}}$$

$$= \sqrt{\frac{3RT}{M_m}} \quad \dots (2.43)$$

द्रव्य की अवस्थाएँ

वायु का औसत मोलर द्रव्यमान $0.029 \text{ kg mol}^{-1}$ है। सामान्य ताप (300 K) पर वायु की u_{rms} 510 m s^{-1} है। ध्वनि तरंगों वायु के अणुओं के दोलन (oscillations) के कारण उत्पन्न होती है। इसलिए ध्वनि तरंगों की चाल वायु के अणुओं की u_{rms} से अधिक नहीं हो सकती है। वायु में ध्वनि की चाल 340 m s^{-1} है (अर्थात्, वायु के अणुओं की u_{rms} का लगभग दो तिहाई होती है)

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg}}} &= \sqrt{\frac{1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}}{1 \text{ kg}}} \\ &= \sqrt{1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}} \\ &= 1 \text{ m s}^{-1} \end{aligned}$$

आइए, समीकरण 2.43 का उपयोग करते हुए हम मेथेन के अणुओं की 515 K पर u_{rms} का परिकलन करें।

$$\begin{aligned} u_{\text{rms}} &= \sqrt{\frac{3RT}{M_m}} \\ &= \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 515 \text{ K}}{0.016 \text{ kg mol}^{-1}}} \\ &= 8.96 \times 10^2 \text{ m s}^{-1} \end{aligned}$$

ऊपर दिए गए उदाहरण का उपयोग करके निम्न बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 6

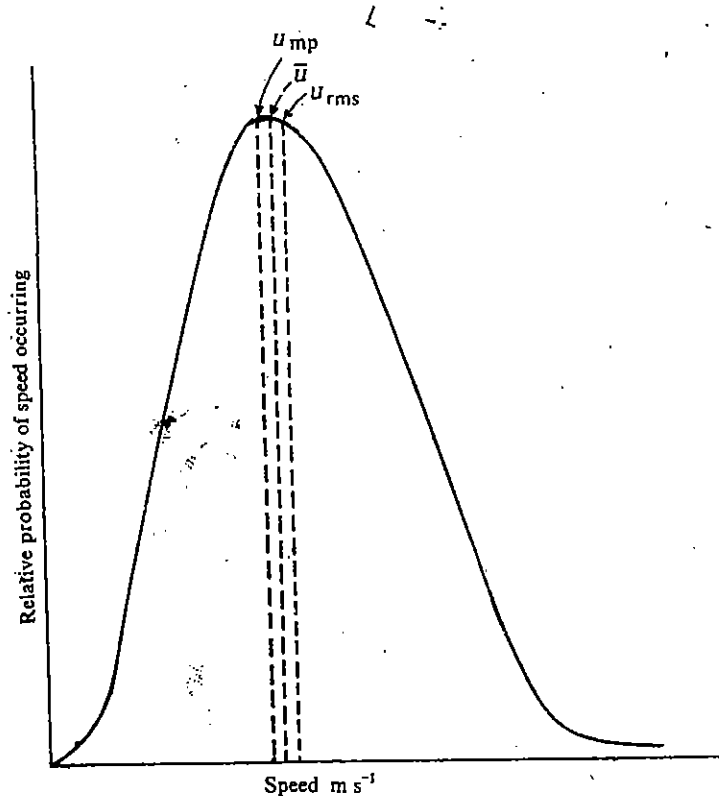
हाइड्रोजन अणुओं के लिए 500 K पर वर्ग-माध्य-मूल चाल का परिकलन कीजिए। (हाइड्रोजन का मोलर द्रव्यमान = $0.002 \text{ kg mol}^{-1}$)

2.9 आणविक चाल वितरण

गैसों के अणु गति सिद्धांत की एक मूलभूत अभिधारणा यह है कि गैस के अणु अनियमित तथा लगातार गति करते हैं। लेकिन गैस के अणुओं की चाल सभी दिशाओं में समान नहीं होती है। अधिक संख्या में होने वाले संघट्टनों के कारण ये भिन्न-भिन्न वेगों से चलते हैं। चूंकि वेग एक सदिश (vector) राशि है तथा अणु अनियमित गति करते हैं, इनका औसत वेग शून्य होता है। परन्तु अणुओं की चाल (speed of the molecules) एक सदिश राशि नहीं है इसलिए चाल एक परिमित (finite) राशि है। गैस के किसी भी नमूने में अणुओं की एक बड़ी संख्या होती है। उसमें विभिन्न चालों वाले अणुओं की संख्या भी भिन्न-भिन्न होती है।

नाइट्रोजन गैस के लिए 273 K पर, एक प्रारूपिक वितरण चित्र 2.5 में दर्शाया गया है। इसमें किसी चाल की आपेक्षिक प्रायिकता (relative probability) तथा चाल के बीच ग्राफ (graph) खींचा जाता है।

Relative probability of speed occurring = किसी चाल की आपेक्षिक प्रायिकता



चित्र 2.5 : नाइट्रोजन के अणुओं की 273 K पर चालों का वितरण

यह वक्र सममित (symmetrical) नहीं है और दर्शाता है कि उच्च चाल वाले अणुओं की संख्या, निम्न चाल वालों से अधिक है। अत्यधिक निम्न व अत्यधिक उच्च चाल वाले अणुओं की संख्या काफी कम है।

प्रायिकतम चाल (most probable speed, u_{mp}), औसत चाल (mean speed, \bar{u}) तथा वर्ग-माध्य-मूल चाल (root mean square speed, u_{rms}) इस वितरण के अभिलक्षण हैं। इनको निम्न प्रकार से परिभाषित किया जाता है :

i) प्रायिकतम चाल, u_{mp} , अणुओं के सबसे बड़े अंश द्वारा दर्शाई जाने वाली चाल होती है। यह चालों के वितरण वक्र में उच्चतम बिन्दु द्वारा जानी जाती है (चित्र 2.5)।

ii) औसत चाल (इसे माध्य चाल भी कहते हैं) को निम्नलिखित समीकरण द्वारा परिभाषित किया जाता है :

$$\bar{u} = \frac{1}{N} (u_1 + u_2 + u_3 + \dots + u_N) \quad \dots (2.44)$$

यहाँ \bar{u} , 1 से N तक के अणुओं की चालों का औसत है।

iii) वर्ग-माध्य-मूल चाल, u_{rms} , को निम्न समीकरण द्वारा परिभाषित किया गया है :

$$u_{rms} = \sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{1}{N} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_N^2)} \quad \dots (2.45)$$

मैक्सवेल तथा बोल्त्स्मान ने आणविक चालों के वितरण के लिए एक समीकरण व्युत्पन्न किया। इस व्यंजक का उपयोग करके मोलर द्रव्यमान तथा तीन प्रकार की चालों में निम्नलिखित संबंध व्युत्पन्न करना संभव है :

$$u_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M_m}} \quad \dots (2.46)$$

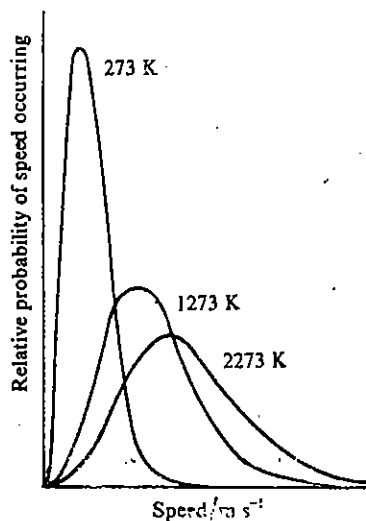
$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_m}} \quad \dots (2.47)$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}} \quad \dots (2.48)$$

आइए, हम समीकरण 2.47 का उपयोग करके, नाइट्रोजन के अणुओं के लिए 298.2 K पर औसत चाल का परिकलन करें।

$$\begin{aligned} \text{नाइट्रोजन के अणुओं की } 298.2 \text{ K पर औसत चाल } (\bar{u}) &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_m}} \\ &= \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298.2 \text{ K}}{3.142 \times 0.028 \text{ kg mol}^{-1}}} = 474.8 \text{ m s}^{-1} \end{aligned}$$

तापमान में परिवर्तन, आणविक चाल वितरण वक्र को प्रभावित करता है। नाइट्रोजन गैस के लिए 273, 1273 और 2273 K के तापमान पर वितरण वक्रों को चित्र 2.6 में दर्शाया गया है।



चित्र 2.6 : तीन भिन्न-भिन्न तापमानों पर नाइट्रोजन गैस के लिए चालों का वितरण

ऊपर दिए गए वक्रों से यह देखा जा सकता है कि उच्च तापमानों पर (i) प्रायिकतम चाल अधिक होती है (ii) प्रायिकतम चाल वाले अणुओं का अंश कम हो जाता है, तथा (iii) आणविक चालों के वितरण वक्र में ऐसा परिवर्तन आता है कि उसका विस्तार (spread) कम तापमान वाले वितरण वक्र से अधिक हो जाता है।

उपरोक्त नियमों का उपयोग करके निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 7

किसी M_m मोलर द्रव्यमान वाली गैस के लिए $u_{mp} : u : u_{rms}$ का अनुपात परिकलित कीजिए। क्या इस अनुपात का मान ताप पर निर्भर करता है।

अभिक्रिया दर में ताप-आणविक चाल के संबंधों के महत्व की व्याख्या रासायनिक बलगतिकी (chemical kinetics) की इकाई में की जाएगी।

2.10 ऊर्जा-समविभाजन का नियम

उपभाग 2.8.1 में हमने बताया कि प्रति मोल स्थानांतरीय गतिज ऊर्जा $\frac{3}{2}RT$ होती है। इसी प्रकार हम अणुओं की ऊर्जा में घूर्णन (rotation) तथा कंपन (vibration) के योगदान का भी परिकलन कर सकते हैं। गति का प्रत्येक रूप (each mode of motion) स्वातंत्र्य कोटि (degree of freedom) कहलाता है। प्रत्येक गैसीय अणु की तीन स्वातंत्र्य कोटियाँ होती हैं। ऐसा इसलिए है क्योंकि स्थानांतरीय गति को तीन स्वतंत्र निर्देशांकों (independent coordinates) द्वारा दर्शाया जाता है। स्थानांतरीय स्वातंत्र्य कोटियों (translational degree of freedom) के अलावा एक रैखिक अणु के लिए दो घूर्णन स्वातंत्र्य कोटियाँ (rotational degree of freedom) भी होती हैं क्योंकि अणु अक्ष पर लंबित दो अक्षों पर ही घूर्णन हो सकता है। एक अरैखिक अणु एक दूसरे पर लंबित तीनों अक्षों पर घूर्णन करता है और इसलिए इसकी तीन घूर्णन स्वातंत्र्य कोटियाँ होती हैं।

एक F परमाणुओं वाले अणु (अर्थात्, परमाणुकता F है) की कुल $3F$ स्वातंत्र्य कोटियाँ होती हैं क्योंकि उनके परमाणु के नाभिकों को त्रिविम में दर्शाने के लिए $3F$ निर्देशांकों की आवश्यकता होती है। अर्थात्, स्थानांतरीय, घूर्णन तथा कंपन की स्वातंत्र्य कोटियों का योग $3F$ होता है। रैखिक व अरैखिक अणुओं की कंपन स्वातंत्र्य कोटियाँ (vibrational degree of freedom) निम्नलिखित व्यंजक का उपयोग करके परिकलित की जा सकती हैं।

F परमाणुओं वाले अणु की कंपन स्वातंत्र्य कोटियाँ = $3F - (\text{स्थानांतरीय व घूर्णन स्वातंत्र्य कोटियों का योग})$

इस प्रकार एक रैखिक अणु की $3F - (3+2) = 3F - 5$ कंपन स्वातंत्र्य कोटियाँ होती हैं। लेकिन एक अरैखिक अणु के लिए $3F - (3+3) = 3F - 6$ कंपन स्वातंत्र्य कोटियाँ होती हैं। उदाहरण के लिए, कार्बन डाइऑक्साइड ($F = 3$, रैखिक अणु) के लिए $(3 \times 3) - 5 = 4$ कंपन स्वातंत्र्य कोटियाँ तथा जल ($F = 3$, अरैखिक अणु) के लिए $(3 \times 3) - 6 = 3$ कंपन स्वातंत्र्य कोटियाँ होती हैं।

अब तक हमें प्रत्येक प्रकार की गति के लिए स्वातंत्र्य कोटियों का परिकलन किया है। चिरसम्मत भौतिकी (classical physics) के समविभाजन प्रमेय (equipartition theorem) का उपयोग करके हम हर प्रकार की गति से उत्पन्न अणु की ऊर्जा का परिकलन कर सकते हैं। इस प्रमेय को निम्न तरीके से लिखा जा सकता है:

“गति के भिन्न प्रकारों में प्रत्येक के लिए एक मोल अणु की औसत ऊर्जा $\frac{1}{2}RT$ है।”

इस प्रकार स्थानांतरण तथा घूर्णन की प्रत्येक स्वातंत्र्य कोटि एक मोल अणुओं की कुल ऊर्जा में $\frac{1}{2}RT$ के बराबर ऊर्जा का योगदान करती है। परन्तु कंपन की प्रत्येक स्वातंत्र्य कोटि का योगदान RT होना चाहिए। ऐसा इसलिए है कि कंपन गति में स्थितिज (potential) एवं गतिज (kinetic) दोनों ऊर्जाएँ सम्मिलित होती हैं तथा प्रत्येक, कुल ऊर्जा में, $\frac{1}{2}RT$ का योगदान करती है। इस नियम का उपयोग करके गैसीय अणुओं की संपूर्ण ऊर्जा (U) का परिकलन किया जा सकता है। भिन्न-भिन्न तापमानों पर U के मानों से, निम्नलिखित व्यंजकों का उपयोग करके (जिनको हम इस पाठ्यक्रम के खंड 2 की इकाई 6 में व्युत्पन्न करेंगे) अचर आयतन पर मोलीय ऊष्माधारिता (molar heat capacity at constant volume, \bar{C}_V) तथा अचर दाब पर मोलीय ऊष्माधारिता (molar heat capacity at constant pressure, \bar{C}_P) का परिकलन किया जा सकता है:

$$\bar{C}_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\bar{C}_P = \bar{C}_V + R$$

मोलीय ऊष्माधारिता, ऊष्मा की वह मात्रा होती है जो किसी पदार्थ के एक मोल का तापमान एक डिग्री केल्विन बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है।
मोलीय ऊष्माधारिता = मोलर द्रव्यमान \times

विशिष्ट ऊष्मा
 \bar{C}_P, \bar{C}_V, R के एक समान मात्रक, अर्थात्, $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ होते हैं।

ऊर्जा में प्रत्येक कंपन स्वातंत्र्य कोटि का RT का योगदान केवल उच्च तापों पर ही महत्वपूर्ण होता है। सामान्य ताप पर हमें केवल स्थानांतरीय तथा घूर्णन स्वातंत्र्य कोटियों के योगदान पर ध्यान देने की आवश्यकता है। यह सारणी 2.1 में दिए गए कुछ गैसों के 298 K पर मोलीय ऊष्माधारिता के मानों तथा \bar{C}_p/\bar{C}_v अनुपातों से विदित है। कंपन स्वातंत्र्य कोटियों के कारण मोलीय ऊष्माधारिता में योगदान के केवल उच्च तापों पर महत्वपूर्ण होने की व्याख्या हम चिरसम्मत भौतिकी द्वारा नहीं कर सकते हैं। परमाणु और अणु पाठ्यक्रम की पहली इकाई में बताया गया था कि क्वांटम यांत्रिकी किस प्रकार इसकी व्याख्या करती है।

सारणी 2.1 : 298 K पर \bar{C}_p तथा \bar{C}_v के मान

अणु का प्रकार	उदाहरण	स्वातंत्र्य कोटियाँ	$\frac{U^*}{J mol^{-1}}$	$\frac{\bar{C}_v}{J mol^{-1} K^{-1}}$	$\frac{\bar{C}_p}{J mol^{-1} K^{-1}}$	$\frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v}$
एकपरमाणुक गैस	हीलियम	3 (स्थानांतरीय)	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	1.66
द्विपरमाणुक गैस	कार्बन मोनोक्साइड	3 (स्थानांतरीय) 2 (घूर्णन)	$\frac{3}{2}RT$ $2 \times \frac{1}{2}RT$	$\frac{5}{2}RT$	$\frac{7}{2}R$	1.40
और्ध्विक त्रिपरमाणुक गैस	जल	1 (कंपन - 298 K पर सक्रिय नहीं) 3 (स्थानांतरीय) 3 (घूर्णन) 3 (कंपन - 298 K पर सक्रिय नहीं)	$\frac{3}{2}RT$ $3 \times \frac{1}{2}RT$			

ऊपर दिए गए विचारों का उपयोग करके निम्न बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए :

बोध प्रश्न 8

किसी गैस की अचर आयतन व 298 K पर विशिष्ट ऊष्मा $692 J kg^{-1} K^{-1}$ है तथा इसका मोलर द्रव्यमान $0.018 kg mol^{-1}$ है। इस गैस के लिए \bar{C}_p/\bar{C}_v के अनुपात का मान क्या है?

(संकेत : \bar{C}_v = अचर आयतन पर विशिष्ट ऊष्मा \times मोलर द्रव्यमान)

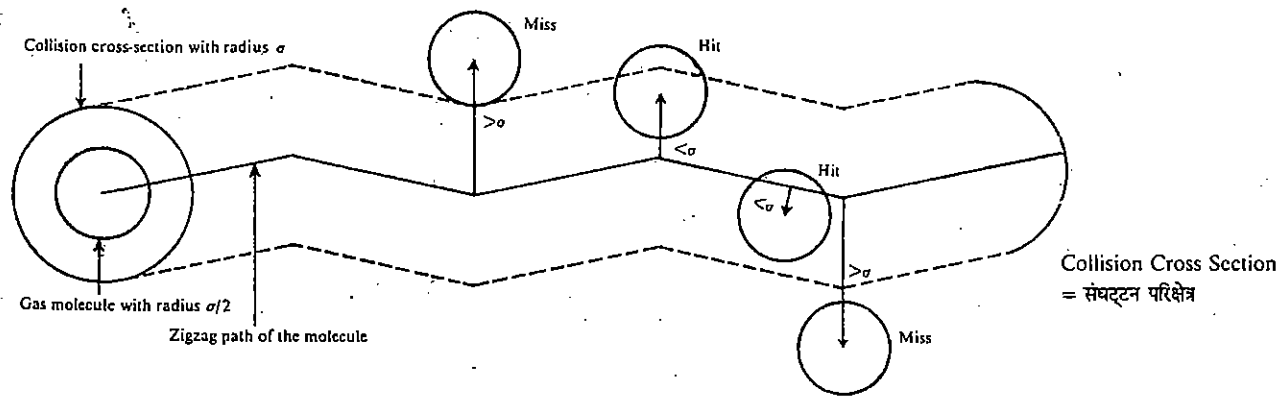
.....

.....

.....

2.11 अंतराअणुक संघट्टन

सामान्य ताप तथा दाब पर नाइट्रोजन गैस के एक घन मीटर आयतन में लगभग 2.462×10^{25} अणु होते हैं (उपभाग 2.8.2) जिनकी औसत चाल $474.8 m s^{-1}$ होती है (भाग 2.9)। किसी गैस में अणु केवल निरंतर गति ही नहीं करते अपितु आपस में संघट्टन भी करते हैं। संघट्टनों के कारण अणु कई बार अपनी दिशा बदलते हैं तथा टेढ़े-मेढ़े (zig-zag) तरीके से गति करते हैं। ऐसे अणु के पथ की कल्पना एक व्यावर्तित सिलिंडर (twisted cylinder) के बीच में हो रही गति से की जा सकती है (चित्र 2.7)। आणविक आकार की संकल्पना (concept of molecular size) के आधार पर इकाई आयतन में प्रति सेकंड होने वाले संघट्टनों की संख्या (जो संपूर्ण संघट्टन आवृत्ति total



चित्र 2.7 : अणु की टेढ़ी-मेढ़ी गति

collision frequency द्वारा जाना जाता है) का आकलन किया जा सकता है। सरलता के लिए, अणुओं को σ व्यास (diameter) वाले ठोस गोले के समान माना जाता है। इस प्रकार, दो अणु आपस में टकराएंगे ('hit') यदि उनके बीच की दूरी σ से कम है। यदि दूरी σ से अधिक है तब संघट्टन नहीं होगा (चूकना, 'miss')। चित्र 2.7 में एक अणु की गति को दर्शाया गया है तथा यह वह स्थिति बताता है जहाँ पर एक अणु दूसरे से "टकराता" या "चूक जाता" है।

चूँकि किसी अणु की औसत चाल \bar{u} है, यह एक सेकंड में \bar{u} दूरी तय करता है। इसकी टेढ़ी-मेढ़ी गति के कारण $\pi\sigma^2$ आधार वाले व्यावर्तित सिलिंडर में उपस्थित सभी अणु इससे संघट्टन करते हैं। यदि सिलिंडर में कम घुमाव हों तब उसका आयतन समीकरण 2.49 द्वारा दिया जाता है।

$$\begin{aligned} \text{अणु द्वारा एक सेकंड में तय किया गया आयतन} &= \text{सिलिंडर का आधार} \times \text{ऊँचाई} \\ &= \pi\sigma^2\bar{u} \end{aligned} \quad \dots (2.49)$$

प्रति इकाई आयतन में उपस्थित अणुओं की संख्या (संख्या घनत्व) n_0 होती है। एक अणु की संघट्टन आवृत्ति (Z_{11}) उसके द्वारा प्रति सेकंड होने वाले संघट्टनों के बराबर होती है। इसे अणु द्वारा प्रति सेकंड तय किया गया आयतन तथा संख्या घनत्व के गुणनफल के रूप में दर्शाया जाता है।

$$Z_{11} = \pi\sigma^2\bar{u}n_0 \quad \dots (2.50)$$

समीकरण 2.50 को व्युत्पन्न करने में हमने यह माना कि केवल एक अणु गति करता है, अन्य सभी स्थिर हैं। वास्तव में, सभी अणु गति करते हैं। इस वास्तविकता को समझने के लिए समीकरण 2.50 में \bar{u} के स्थान पर आपेक्षिक औसत चाल (relative average speed, $\bar{u}\sqrt{2}$) का उपयोग होना चाहिए। इसलिए एक अणु की संघट्टन आवृत्ति,

$$Z_{11} = \sqrt{2}\pi\sigma^2\bar{u}n_0 \quad \dots (2.51)$$

समीकरण 2.51, एक अणु द्वारा प्रति इकाई समय में होने वाले संघट्टनों की संख्या देता है। किसी इकाई आयतन में अणुओं द्वारा इकाई समय में होने वाले संघट्टनों की संख्या (अर्थात्, संपूर्ण संघट्टन आवृत्ति, Z_{11}) समीकरण 2.52 से दर्शाया जाता है।

$$Z_{11} = \frac{1}{2}Z_{11}n_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\pi\sigma^2\bar{u}n_0^2 \quad \dots (2.52)$$

1/2 का गुणांक इसलिए जोड़ा गया है कि किन्हीं दो अणुओं के बीच संघट्टनों को दो बार न गिना जाए।

अभिक्रिया दर के निर्धारण के लिए, संपूर्ण संघट्टन आवृत्ति एक महत्वपूर्ण प्राचल है। इसका अध्ययन हम रासायनिक बलगतिकी (chemical kinetics) की इकाई में करेंगे।

आइए, हम समीकरण 2.52 के उपयोग से नाइट्रोजन के लिए 298.2 K तथा 1.013×10^5 Pa पर संघट्टन आवृत्ति के परिकलन की व्याख्या करें। नाइट्रोजन का संघट्टन व्यास 3.740×10^{-10} m है। संघट्टन आवृत्ति के परिकलन में निम्नलिखित चरणों का उपयोग किया जाता है:

चरण (i) : नाइट्रोजन के संख्या घनत्व (n_0) का परिकलन :
इसे उपभाग 2.8.2 में पहले ही किया जा चुका है।
 $n_0 = 2.462 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$

चरण (ii) : नाइट्रोजन की औसत चाल का परिकलन :
इसे भाग 2.9 में किया जा चुका है।
 $\bar{u} = 474.8 \text{ m s}^{-1}$

चरण (iii) : संपूर्ण संघट्टन आवृत्ति का परिकलन :
समीकरण 2.52 का उपयोग करके,

$$\begin{aligned} Z_{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\pi\sigma^2\bar{u}n_0^2 \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \times 3.142 \times (3.740 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \times 474.8 \text{ m s}^{-1} \times (2.462 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})^2 \\ &= 8.945 \times 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

2.12 औसत मुक्त पथ

गैसों के अणुगत सिद्धांत में औसत मुक्त पथ (mean free path, λ) एक महत्वपूर्ण राशि है। यह एक गैस अणु द्वारा दो क्रमागत (consecutive) संघट्टनों के बीच तय की गई औसत दूरी है। औसत मुक्त पथ के परिकलन में सहायक समीकरण को इस प्रकार व्युत्पन्न किया जा सकता है:

$$\begin{aligned} \text{किसी अणु द्वारा एक सेकंड में तय की गई औसत दूरी} &= \bar{u} \\ \text{प्रति अणु प्रति सेकंड संघट्टनों की संख्या} &= z_{11} \\ \text{औसत मुक्त पथ } (\lambda) &= \text{दो क्रमागत संघट्टनों के बीच तय की गई दूरी} \\ &= \frac{\bar{u}}{z_{11}} \quad \dots(2.53) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\bar{u}}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{u} n_0} \quad (\text{समीकरण 2.51 का उपयोग करके}) \\ \text{अर्थात् } \lambda &= \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0} \quad \dots (2.54) \end{aligned}$$

यह देखा जा सकता है कि $\lambda, 1/n_0$ के व्युत्क्रमानुपाती है तथा इसलिए यह दाब के भी व्युत्क्रमानुपाती होना चाहिए (उपभाग 2.8.2)। उच्च दाब पर λ का कम मान समझ में आता है क्योंकि उच्च दाब पर एक अणु के संघट्टनों की संख्या अधिक होगी। यह भी ध्यान देने योग्य है कि औसत मुक्त पथ σ^2 के व्युत्क्रमानुपाती है। इसका अर्थ है कि एक बड़े अणु के संघट्टन की संभावना अधिक होगी। वास्तव में, गैसीय अणुओं के लिए प्रस्तावित ठोस गोले के प्रतिरूप (model) में राशि $\pi \sigma^2$ को अणु का संघट्टन परिक्षेत्र (collision cross-section) कहा जाता है। ऊपर दिए गए नियमों का उपयोग करके निम्न बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 9

नाइट्रोजन के अणु के लिए 298.2 K तथा 1.013×10^5 Pa पर औसत मुक्त पथ का परिकलन कीजिए। इसका संघट्टन व्यास 3.740×10^{-10} m है।

.....

2.13 सारांश

इस इकाई में हमने गैसों के कुछ विशिष्ट अभिलक्षणों की चर्चा की है। कम दाब तथा उच्च ताप पर गैसों के व्यवहार का नियंत्रण करने वाले सिद्धांतों का वर्णन तथा व्याख्या की गई है। यह बताया गया है कि किस प्रकार गैस के एक साधारण गतिज अणु मॉडल का उपयोग करके, गैसों द्वारा लगाये गए दाब के परिकलन के लिए उपयोगी समीकरण को व्युत्पन्न किया जा सकता है। इस समीकरण का उपयोग आदर्श गैस समीकरण को व्युत्पन्न करने के लिए भी किया जा सकता है। यह मॉडल यह दर्शाने के लिए उपयोगी है कि अणुओं के बीच लगातार संघट्टन किस प्रकार अणुओं की चाल के वितरण के लिए उत्तरदायी है। इसके अतिरिक्त यह मॉडल विभिन्न प्रकार की चालों के लिए व्यंजक व्युत्पन्न करने में सहायक है। हमने अणुओं के लिए ठोस गोले के मॉडल को मानते हुए संपूर्ण संघट्टन आवृत्ति तथा औसत मुक्त पथ के परिकलन के लिए भी एक विधि प्राप्त की है।

2.14 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) एक गैस, जिसका तापमान 273.2 K तथा दाब 1.013×10^5 Pa पर घनत्व 1.250×10^3 kg m⁻³ है, के लिए मोलर द्रव्यमान परिकलित कीजिए।
- 2) आर्गन के 1.000×10^{-3} m³ को किसी दिए गए दाब व ताप पर एक सरंभ रोध (porous barrier) में से निःसरण के लिए 151 s का समय लगा। ऑक्सीजन के समान आयतन के, समान परिस्थितियों में, निःसरण

में कितना समय लगेगा?

(संकेत : किसी गैस के निःसरण के लिए लगा समय उसकी निःसरण दर के व्युत्क्रमानुपाती होता है।)

- 3) 0.00200 kg H₂ तथा 0.00200 kg He के मिश्रण का दाब 1.50×10^5 Pa है। H₂ तथा He के आंशिक दाब क्या होंगे?
- 4) ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन के लिए 300 K पर \bar{u}^2 मानों के अनुपात का परिकलन कीजिए।
- 5) ऑक्सीजन के लिए 1.013×10^5 Pa तथा 300 K पर संख्या घनत्व और सांद्रता का परिकलन कीजिए।
- 6) एक अदृढ़ द्विपरमाणुक गैस के लिए \bar{C}_p/\bar{C}_v का मान क्या होगा?
(संकेत : एक अदृढ़ अणु के लिए कैंपन स्वातंत्र्य कोटियाँ भी होती हैं।)

2.15 उत्तर

बोध प्रश्न

$$\frac{1 \text{ Pa kg}}{1 \text{ J}}$$

$$= \frac{1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} \text{ kg}}{1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}}$$

$$= 1 \text{ kg m}^{-3}$$

$$1) pV = nRT = \frac{W}{M_m} RT$$

$$\text{घनत्व} = \frac{W}{V} = \frac{pM_m}{RT}$$

$$= \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.032 \text{ kg mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 273.2 \text{ K}}$$

$$= 1.427 \text{ kg m}^{-3}$$

$$2) 6.022 \times 10^{22} \text{ अणु।}$$

$$3) \text{ कुल मोलों की संख्या } (n_t) = n_{N_2} + n_{O_2} + n_{CH_4}$$

$$= 5.00 \text{ mol}$$

$$\text{कुल दाब } (p_t) = \frac{n_t RT}{V}$$

$$= \frac{5.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 250.2 \text{ K}}{0.0600 \text{ m}^3}$$

$$= 1.73 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{N_2} = 6.92 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{O_2} = 3.46 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{CH_4} = 6.92 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$4) \text{ नाइट्रोजन।}$$

$$5) 4$$

$$6) \text{ हाइड्रोजन के लिए } 500 \text{ K पर वर्ग-माध्य-मूल चाल}$$

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 500 \text{ K}}{0.002 \text{ kg mol}^{-1}}}$$

$$= 2.50 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

$$7) u_{mp} : \bar{u} : u_{rms}$$

$$= \sqrt{\frac{2RT}{M_m}} : \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_m}} : \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}$$

$$= 1.000 : 1.128 : 1.225$$

$$\left(\sqrt{\frac{2RT}{M_m}} \text{ से विभाजित करके } \right)$$

उपरोक्त अनुपात ताप के साथ परिवर्तित नहीं होता है क्योंकि इसमें ताप पद आता ही नहीं है।

गैसों का अपव्युत्ति सिद्धांत

$$8) \bar{C}_V = 692 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 0.018 \text{ kg mol}^{-1} \\ = 12.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{चूँकि } \bar{C}_p = \bar{C}_V + R$$

$$\bar{C}_p = 20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_V} = 1.66$$

$$9) \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0}$$

उपभाग 2.8.2 में परिकल्पित n_0 का उपयोग करके,

$$\lambda = \frac{1}{1.414 \times 3.142 \times (3.740 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \times 2.462 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}} \\ = 6.536 \times 10^{-8} \text{ m}$$

अंत में कुछ प्रश्न

$$1) \text{ गैस का मोलर द्रव्यमान} = 28.02 \text{ kg mol}^{-1}$$

2) कम मोलर द्रव्यमान वाली गैस तेजी से निःसरण करती है, जिसका अर्थ है कि यह दी गई मात्रा के लिए कम समय में निःसरण करती है। अर्थात्, गैस द्वारा निःसरण के लिए लिया गया समय (t) इसकी निःसरण दर (r) के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

$$\therefore t \propto \frac{1}{r}$$

$$\text{लेकिन ग्रैहम के नियम के अनुसार, } r \propto \frac{1}{\sqrt{\text{मोलर द्रव्यमान}}}$$

$$\therefore t \propto \sqrt{\text{मोलर द्रव्यमान}}$$

$$\frac{t_{\text{ऑक्सीजन}}}{t_{\text{आर्गन}}} = \sqrt{\frac{\text{ऑक्सीजन का मोलर द्रव्यमान}}{\text{आर्गन का मोलर द्रव्यमान}}}$$

$$t_{\text{ऑक्सीजन}} = t_{\text{आर्गन}} \times \sqrt{\frac{32}{40}} = 151 \times \sqrt{\frac{32}{40}} \text{ s} = 135 \text{ s}$$

$$3) p_{\text{H}_2} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}; p_{\text{He}} = 5.00 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$4) \frac{u_{\text{ऑक्सीजन}}^2}{u_{\text{नाइट्रोजन}}^2} = \frac{7}{8}$$

$$5) \text{ संख्या घनत्व} = 2.447 \times 10^{25} \text{ m}^{-3};$$

$$\text{संद्रता} = 40.61 \text{ mol m}^{-3}$$

$$6) U = \left(3 \times \frac{RT}{2}\right) + \left(2 \times \frac{RT}{2}\right) + (1 \times RT)$$

$$= \frac{7}{2} RT$$

$$\bar{C}_V = \frac{7}{2} R \text{ और } \bar{C}_p = \frac{9}{2} R$$

$$\text{इसलिए, } \bar{C}_p / \bar{C}_V = \frac{9}{7}$$

इकाई 3 वास्तविक गैसों व उनका द्रवण

इकाई की रूपरेखा

- 3.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 3.2 आदर्श गैस व्यवहार से विचलन
- 3.3 वान डर वाल्स समीकरण
- 3.4 क्रांतिक परिघटना
- 3.5 क्रांतिक बिंदु तथा क्रांतिक नियतांक
क्रांतिक नियतांक तथा वान डर वाल्स नियतांक
क्रांतिक नियतांकों का निर्धारण
वान डर वाल्स समीकरण का परीक्षण
- 3.6 संगत अवस्थाओं का समीकरण
- 3.7 गैसों का द्रवण
लिंडे की विधि
क्लॉड की विधि
- 3.8 अंतराअणुक बल
वान डर वाल्स बल
कुल अन्योन्यक्रिया ऊर्जा
हाइड्रोजन आबंधन
आणविक अन्योन्यक्रियाओं का भौतिक गुणों पर प्रभाव
- 3.9 सारांश
- 3.10 अंत में कुछ प्रश्न
- 3.11 उत्तर

3.1 प्रस्तावना

इकाई 2 में विकसित गैस के नियम अणुओं तथा उनकी एक दूसरे से अन्योन्यक्रिया के बारे में कुछ अभिधारणाओं पर आधारित हैं। इनमें से कुछ अभिधारणाएँ सभी परिस्थितियों में प्रमाणिक नहीं होती हैं, गैसों, आदर्श गैस नियमों का पालन केवल कम दाब एवं उच्च ताप पर ही करती हैं। इस इकाई के आरंभ में हम वास्तविक गैसों के आदर्श गैस व्यवहार में विचलन की व्याख्या करेंगे। भिन्न तापमानों पर समतापियों (isotherms) की विशेषताओं का वर्णन करेंगे। उसके बाद वान डर वाल्स समीकरण (van der waals equation) का निगमन (deduce) करेंगे। इसके उपरांत क्रांतिक परिघटना (critical phenomena) तथा क्रांतिक नियतांकों (critical constants) की चर्चा करेंगे। क्रांतिक नियतांकों तथा वान डर वाल्स नियतांकों के बीच के संबंध को व्युत्पन्न किया जाएगा। संगत अवस्थाओं के नियम की व्याख्या की जाएगी। इसके उपरांत गैसों के द्रवण (liquefaction) की विधियों की रूपरेखा प्रस्तुत की जाएगी। अंत में, अंतराअणुक बलों की प्रकृति तथा उनके गैसों पर प्रभाव की चर्चा की जाएगी। अंतराअणुक बलों का अध्ययन आपके लिए द्रवों तथा ठोसों के गुणों को समझने में सहायक होगा जिनकी चर्चा हम क्रमशः इकाई 4 तथा 5 में करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप :

- वास्तविक तथा आदर्श गैसों के व्यवहार में अंतर बता सकेंगे,
- वान डर वाल्स समीकरण का निगमन कर सकेंगे,
- क्रांतिक ताप, क्रांतिक दाब एवं क्रांतिक आयतन को परिभाषित कर सकेंगे,
- क्रांतिक नियतांकों तथा वान डर वाल्स नियतांकों के बीच संबंधों को व्युत्पन्न कर सकेंगे,
- संगत अवस्थाओं के नियम की चर्चा कर सकेंगे,
- द्रवण की विधियों के नियमों का वर्णन कर सकेंगे,
- अंतराअणुक बलों की प्रकृति की व्याख्या कर सकेंगे, तथा
- गैसों के द्रवों एवं ठोसों के संघनन (condensation) पर अंतराअणुक बलों के प्रभाव की चर्चा कर सकेंगे।

3.2 आदर्श गैस व्यवहार से विचलन

आदर्श गैस एक परिकल्पित संकल्पना है। वास्तविक गैसों आदर्श गैस नियमों का पालन केवल कम दाब एवं उच्च ताप पर ही करती हैं। आदर्श गैस व्यवहार से विचलन के कारणों की चर्चा से पहले, आइए, हम भिन्न-भिन्न दाबों व तापों पर गैसों के व्यवहार का अध्ययन करें।

वास्तविक गैसों का व्यवहार

प्रायोगिक तौर पर किसी गैस के व्यवहार का अध्ययन उसके दाब, आयतन, ताप तथा मोलों की संख्या के मापन द्वारा किया जा सकता है। यदि यह आदर्श व्यवहार दर्शाती है तो इसका संपीड्यता गुणांक (compressibility factor), z , जिसे समीकरण 3.1 द्वारा परिभाषित किया जाता है, एक के बराबर ($z=1$) होगा।

$$z = \frac{pV}{nRT} \quad (3.1)$$

यदि z का मान एक से विचलित होता है तो गैस का आदर्श व्यवहार से विचलन होता है। चित्र 3.1 में कई विभिन्न गैसों के लिए z तथा दाब के बीच आलेख दिया गया है। हम यह देख सकते हैं कि निम्न दाबों पर सभी गैसों आदर्श व्यवहार की तरफ अभिसर होती हैं। यह निष्कर्ष इस तथ्य पर आधारित है कि सभी गैसों के लिए निम्न दाबों पर z के मान एक ($z=1$) के करीब पहुँचते हैं।

तापमान का प्रभाव दर्शाने के लिए चित्र 3.2 में नाइट्रोजन गैस के लिए तीन तापों पर z तथा p के बीच आलेख दिया गया है। ध्यान दीजिए कि यह वक्र निम्न तापों (203 K तथा 293 K) की तुलना में उच्च ताप (673 K) पर आदर्श गैस व्यवहार के ज्यादा नज़दीक आता है। यह सभी गैसों के लिए सत्य है। संक्षेप में, हम कह सकते हैं कि गैसों निम्न दाबों व उच्च तापों पर आदर्श गैस व्यवहार दर्शाती हैं।

वान डर वाल्स ने गैसों के व्यवहार की प्रयोगात्मक तथ्यों की व्याख्या के लिए एक अवस्था समीकरण व्युत्पन्न किया। इसका अध्ययन हम अगले भाग में करेंगे।

3.3 वान डर वाल्स समीकरण

आदर्श गैस व्यवहार से विचलन का स्रोत गैसों के अणुगति सिद्धांत की दो गलत अभिधारणाओं में है (जिनकी चर्चा हमने इकाई 2 में की थी)। पहली, अणु का आयतन कभी नगण्य नहीं होता है और इसे हर स्थिति में छोड़ा नहीं जा सकता है। दूसरी, कम दूरी पर अणुओं के बीच कुछ अंतराअणुक बल अवश्य विद्यमान होते हैं। वान डर वाल्स ने इन दो कमियों को ध्यान में रखकर आदर्श गैस समीकरण में सुधार किया।

आयतन संशोधन

वान डर वाल्स ने यह महसूस किया कि वास्तविक गैस के अणुओं का एक निश्चित आयतन होता है। इसलिए पात्र का संपूर्ण आयतन (V) गैस के अणुओं की मुक्त गति के लिए उपलब्ध नहीं होता है। अणुओं की गति के लिए उपलब्ध आयतन ($V-nb$) द्वारा दिया जा सकता है, जिसमें n , गैस के मोलों की संख्या तथा " b ", एक मोल गैस के लिए आयतन में संशोधन है। राशि, " b " को सह-आयतन (co-volume) कहा जाता है।

$$\text{इस प्रकार, संशोधित आयतन} = V_{\text{corr}} = V - nb \quad \dots (3.2)$$

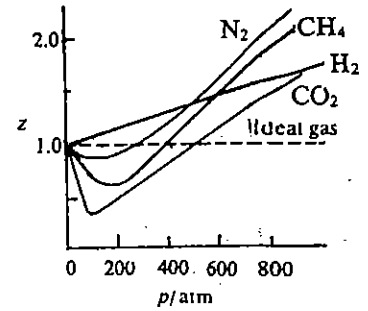
दाब संशोधन

वान डर वाल्स ने अंतराअणुक बलों को ध्यान में रखते हुए दाब संशोधन अनुप्रयुक्त किया। गैस का दाब, गैस के अणुओं द्वारा पात्र की दीवारों पर होने वाले संघट्टनों के कारण होता है। किसी गैस में हम दो समान अणु लें जिनमें से एक पात्र के बीच में कहीं स्थित है तथा दूसरा दीवार को छू रहा है (चित्र 3.3)।

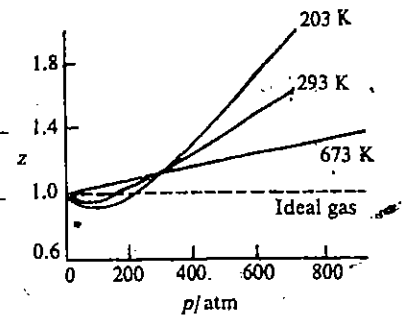
हम यह देख सकते हैं कि पात्र के बीच में एक अणु प्रत्येक दिशा में दूसरे अणु द्वारा आकर्षित होता है। लेकिन जो अणु दीवार को केवल छू रहा है वह विपरीत दिशा में एक निश्चित खिंचाव महसूस करता है तथा यह दीवार पर कुछ कम प्रभाव से टकराएगा। इसलिए, गैस को प्रेक्षित दाब (p), आदर्श गैस द्वारा लगाए गए दाब से कम होता है। इस कारण से दाब संशोधन प्रयुक्त करना आवश्यक हो जाता है। दाब में संशोधन पद (Δp) दो कारकों के समानुपातिक होता है, अर्थात्,

- दीवार पर प्रति इकाई क्षेत्रफल में टकराने वाले अणुओं की संख्या के, और
- किसी अणु को उसके पीछे से आकर्षित करने वाले अणुओं की संख्या।

वास्तविक गैसों के लिए z का मान एक से अधिक या कम होता है।

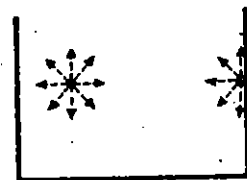


चित्र 3.1 : विभिन्न गैसों के लिए z तथा p के बीच आलेख



चित्र 3.2 : नाइट्रोजन गैस के लिए तीन तापों पर z तथा p के बीच आलेख

वान डर वाल्स नियतांक, ' b ' एक मोल गैस के अपवर्जित आयतन (excluded volume) के बराबर होता है। यह सिद्ध किया जा सकता है कि अपवर्जित आयतन, वास्तविक आयतन के चार गुना होता है। नियतांक ' b ' के मात्रक $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ है।



चित्र 3.3 : गैस के अणुओं द्वारा महसूस किया गया आकर्षण

गैसों का द्रवण (भाग 3.7) गैस के अणुओं के बीच आकर्षण की उपस्थिति को स्पष्ट दर्शाता है।

की अवस्थाएँ

ऊपर दिए गए कारकों में प्रत्येक, गैस सांद्रता के समानुपातिक होता है।

$$\text{अर्थात्: } \Delta p \propto (\text{सांद्रता})^2$$

$$\text{लेकिन, गैस की सांद्रता} = \frac{\text{मोलों की संख्या } (n)}{\text{घात का आयतन } (V)}$$

इसलिए हम लिख सकते हैं कि,

$$\Delta p \propto \frac{n^2}{V^2}$$

नियतांक 'a' के मात्रक Pa m⁶ mol⁻² हैं।

$$\therefore \Delta p = \frac{n^2 a}{V^2} \quad \dots (3.3)$$

जिसमें "a", गैस का अभिलाक्षणिक प्राचल (parameter) होता है। इसलिए संशोधित दाब (p_{corr}) को इस प्रकार लिखा जाता है:

$$p_{\text{corr}} = p + \frac{n^2 a}{V^2} \quad \dots (3.4)$$

यदि हम संशोधित दाब एवं संशोधित आयतन को आदर्श गैस समीकरण (समीकरण 2.9) में प्रतिस्थापन करें तो हमें निम्न समीकरण प्राप्त होगा:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad \dots (3.5)$$

इस समीकरण को वान डर वाल्स समीकरण कहते हैं। चूँकि एक मोल गैस के लिए V = V_m (अर्थात् मोलर आयतन) और n = 1, इसलिए समीकरण 3.5 से निम्न समीकरण प्राप्त होता है,

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT \quad \dots (3.6)$$

वान डर वाल्स समीकरण (समीकरण 3.5 अथवा 3.6) काफी महत्वपूर्ण है तथा आदर्श गैस समीकरण की तुलना में काफी विस्तृत p - V - T आँकड़ों के लिए लागू होती है। राशियाँ "a" तथा "b" वान डर वाल्स नियतांक अथवा प्राचल कहलाती हैं। "a" तथा "b" के मान, प्रायोगिक p - V - T आँकड़ों को समीकरण 3.5 में रखकर आनुभविक (empirically) तरीके से प्राप्त किए जा सकते हैं। यहाँ आपको यह बताना है कि "b" अणु के आकार का माप है तथा "a" अंतराअणु अन्वोन्यक्रिया (interaction) से संबंधित है। कुछ गैसों के लिए "a" तथा "b" प्राचलों के मान सारणी 3.1 में दिए गए हैं। यह देखा जा सकता है कि जैसे-जैसे अणु का आकार बढ़ता है "b" का मान बढ़ता जाता है, जबकि आसानी से द्रवित होने वाली गैस के लिए "a" का मान अधिक होता है। क्रान्तिक नियतांकों, p_c, V_c तथा T_c के मान भी सारणी 3.1 में दिए गए हैं तथा उनके महत्व की चर्चा भाग 3.5 में की जाएगी।

सारणी 3.1: कुछ गैसों के वान डर वाल्स प्राचल तथा क्रान्तिक नियतांक

सारणी 3.1 के उपयोग में आपकी सहायता के लिए, मेथेन के लिए वास्तविक प्राचलों के मान नीचे दिए गए हैं:

$$\begin{aligned} a &= 0.2283 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}; \\ b &= 42.78 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}; \\ p_c &= 46.41 \times 10^5 \text{ Pa} \\ V_c &= 99.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}; \\ T_c &= 191.1 \text{ K}. \end{aligned}$$

गैस	a / Pa m ⁶ mol ⁻²	10 ⁶ b / m ³ mol ⁻¹	10 ⁻⁵ × p _c / Pa	10 ⁶ × V _c / m ³ mol ⁻¹	T _c / K
He	0.003457	23.70	2.20	57.8	5.21
Ar	0.1373	32.19	48.64	73.3	150.7
H ₂	0.02476	26.61	12.97	65.0	33.2
O ₂	0.1378	31.83	50.76	78.0	154.8
N ₂	0.1408	39.13	33.94	90.1	126.3
CO ₂	0.3639	42.67	73.66	94.0	304.2
H ₂ O	0.5536	30.49	220.89	55.3	647.4
NH ₃	0.4225	37.07	112.5	72.5	405.5
CH ₄	0.2283	42.78	46.41	99.0	191.1

वान डर वाल्स समीकरण का उपयोग करके गैसों के व्यवहार की व्याख्या:

कई बार, एक या दोनों प्राचल नगण्य हो सकते हैं। आइए, ऐसी स्थितियों का अध्ययन करें।

जब “ b ” नगण्य होता है

यदि “ b ” का मान नगण्य हो तब समीकरण 3.6 का निम्न रूप होता है,

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) V_m = RT \quad \dots (3.7)$$

$$\text{अर्थात् } pV_m = RT - \frac{a}{V_m}$$

$$\text{अथवा } z = \frac{pV_m}{RT} = 1 - \frac{a}{RTV_m} \quad \dots (3.8)$$

यह दर्शाता है कि इन स्थितियों में, pV_m , RT से कम होता है, अथवा z का मान एक से कम होता है। समीकरण 3.8 उन पदार्थों के लिए प्रमाणिक होता है जिनके लिए “ a ” का मान अधिक तथा तुलना में “ b ” का मान कम होता है जैसे जल वाष्प (सारणी 3.1 देखें)। N_2 , CH_4 तथा CO_2 जैसी गैसों के लिए (चित्र 3.1) साधारण कम दाब पर, V_m का मान अधिक होता है तथा $(V_m - b)$ लगभग V_m के बराबर होता है। इसलिए, ऐसी गैस के लिए दाबों में साधारण कमी पर समीकरण 3.8 लागू होती है।

जब “ a ” नगण्य होता है

यदि “ a ” नगण्य है, तब

$$p(V_m - b) = RT \quad \dots (3.9)$$

$$\text{अर्थात् } pV_m = RT + Pb$$

$$\text{अथवा } z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{pb}{RT} \quad \dots (3.10)$$

इसलिए pV_m , RT से अधिक होगा या z का मान एक से अधिक होगा। यह विशेष रूप से हाइड्रोजन (चित्र 3.1) तथा उल्कष्ट गैसों (noble gases) के लिए सही है जिनके लिए “ a ” का मान कम होता है। यह सब गैसों के लिए उच्च दाबों पर भी सही होता है क्योंकि तब p की तुलना में $\frac{a}{V_m^2}$ नगण्य होता है।

जब a और b दोनों नगण्य होते हैं

जब दाब बहुत कम तथा ताप बहुत अधिक हो तब p कम लेकिन V_m बहुत अधिक होता है। इस स्थिति में $\frac{a}{V_m^2}$ तथा b दोनों संशोधन पद क्रमशः p तथा V_m की तुलना में नगण्य होते हैं। इसलिए, अत्यधिक निम्न दाबों या उच्च तापों पर गैसों आदर्श गैस समीकरण का पालन करती हैं तथा z का मान लगभग एक के बराबर होता है।

• आइए, हम $1.000 \times 10^3 \text{ K}$ ताप पर $5.000 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ का आयतन घेरे हुए 2.000 mol मेथेन गैस का दाब परिकलित करने में समीकरण 3.5 के उपयोग की व्याख्या करें।

समीकरण 3.5 को पुनर्व्यवस्थित करके हम निम्न प्रकार से लिख सकते हैं,

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2a}{V^2}$$

$$\begin{aligned} \text{सारणी 3.1 से, } a &= 0.2283 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} \\ b &= 4.278 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

प्राचलों का मान रखते हुए,

$$p = \frac{2.000 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1.000 \times 10^3 \text{ K}}{(5.000 \times 10^{-2} \text{ m}^3 - 2.000 \text{ mol} \times 4.278 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})} - \frac{(2.000 \text{ mol})^2 \times (0.2283 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2})}{(5.000 \times 10^{-2} \text{ m}^3)^2}$$

$$p = 3.328 \times 10^5 \text{ Pa}$$

मेथेन के लिए $1.000 \times 10^3 \text{ K}$ पर वान डर वाल्स समीकरण का उपयोग करके, परिकलित दाब $3.328 \times 10^5 \text{ Pa}$ है।

आइए, अब हम मेथेन के लिए आदर्श व्यवहार मानते हुए n , T तथा V के समान मानों का उपयोग करके, इसका दाब का परिकलन करें।

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{2.000 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1.000 \times 10^3 \text{ K}}{5.000 \times 10^{-2} \text{ m}^3}$$

$$= 3.326 \times 10^5 \text{ Pa}$$

यह काफी दिलचस्प है कि मेथेन के लिए वान डर वाल्स समीकरण तथा आदर्श गैस समीकरण द्वारा $1.000 \times 10^3 \text{ K}$ पर दाब के मान लगभग समान हैं। यह दर्शाता है कि मेथेन $1.000 \times 10^3 \text{ K}$ पर आदर्श गैस व्यवहार दर्शाती है।

अवस्था की वीरियल समीकरण

वास्तविक गैसों के लिए अवस्था-समीकरण को प्रस्तावित करने के कई प्रयास किए जा चुके हैं। p - V - T आंकड़ों का अधिक से अधिक परिसर पर निरूपण इन समीकरणों से अपेक्षित है। लेकिन, अवस्था समीकरण में केवल कुछ समेजनीय (adjustable) प्रचिंनों का होना ही व्यवहारिक तौर पर अनुकूल है। गणितीय दृष्टि से भी यह सरल होनी चाहिए।

सबसे सामान्य अवस्था समीकरण कामर्लिंग-ऑननेस (Kammerlingh-Onnes) द्वारा प्रतिपादित की गयी थी तथा यह अवस्था की वीरियल समीकरण के नाम से जानी जाती है। इस समीकरण में, दाब को $\frac{1}{V_m}$ की घात श्रेणी (power series) द्वारा निम्न तरीके से दर्शाया जाता है:

$$p = \frac{RT}{V_m} + \frac{B(T)}{V_m^2} + \frac{C(T)}{V_m^3} + \dots$$

गुणांक $B(T)$, $C(T)$, इत्यादि को वीरियल गुणांक कहा जाता है। यह ध्यान दीजिए कि यह तापमान पर निर्भर करते हैं। इस समीकरण में पर्याप्त पदों की संख्या होने पर p - V - T आंकड़ों को वांछित परिशुद्धता में दर्शाया जा सकता है।

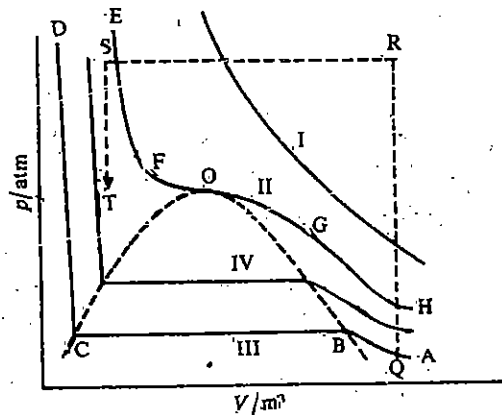
अगले भाग में हम क्रान्तिक परिघटना का परिचय करवाएंगे तथा वान डर वाल्स एवं क्रान्तिक नियतांकों के बीच संबंधों का अध्ययन करेंगे। इससे पहले निम्न बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 1

2.000 मोल मेथेन के लिए 298.2 K पर, ऊपर दिए उदाहरण के आंकड़ों का उपयोग करके तथा यह मानते हुए कि यह वान डर वाल्स समीकरण का पालन करती है, दाब परिकलित कीजिए। यदि मेथेन गैस 298.2 K पर आदर्श व्यवहार दर्शाती हो तो उसके दाब का मान क्या होगा?

3.4 क्रान्तिक परिघटना

ऐन्ड्रूज ने कार्बन डाइऑक्साइड के लिए कई प्रयोग किए तथा समताप रेखाएँ (isotherm, स्थिर ताप पर p तथा V के बीच आलेख) प्राप्त कीं। उसके द्वारा प्राप्त परिणाम चित्र 3.4 में दर्शाए गए हैं।



चित्र 3.4 : कार्बन डाइऑक्साइड की समताप रेखाएँ

बिंदु O (जहाँ दो वक्र, OGH तथा EFO मिलते हैं) गणितीय रूप में नतिपरिवर्तन बिंदु (inflection point) कहलाता है। इस बिंदु के आसपास वक्र क्षैतिज (horizontal) होते हैं। अर्थात्, इस बिंदु के आसपास, आयतन में परिवर्तन दाब में कोई परिवर्तन नहीं करता है।

उच्च तापों पर, समताप रेखा बॉयल के नियम (इकाई 2) के अनुसार एक हाइपरबोला (वक्र I) होता है। निम्न तापों पर समताप रेखाएँ (वक्र II, III तथा IV) आदर्श गैस व्यवहार से काफी विचलन दर्शाती हैं। 304.2 K पर समताप रेखा (वक्र II) दाब के विशेष मान के लिए क्षैतिज (horizontal) होती है। वक्र II के दो हिस्से EFO तथा OGH, बिंदु 'O' पर मिलते हैं। बिंदु 'O' क्रांतिक बिंदु कहलाता है। इस बिंदु पर ताप एवं दाब क्रमशः क्रांतिक ताप, T_c एवं क्रांतिक दाब, p_c कहलाते हैं।

OFE (अर्थात् बिंदु 'O' से अधिक दाबों पर), वक्र, द्रव अवस्था दर्शाता है जबकि OGH ('O' पर दाब से कम दाबों पर) वक्र, वाष्प अवस्था दर्शाता है। ध्यान दीजिए कि क्रांतिक ताप से कम ताप पर गैसीय अणुओं को वाष्प अवस्था में पाया जाता है। क्रांतिक ताप से नीचे (इस उदाहरण में, 304.2 K), समताप रेखाएँ (जैसे, वक्र III और IV) एक सामान्य रूप लिए होती हैं, जिनके निम्न क्षेत्र होते हैं : (i) निम्न दाब क्षेत्र, (AB) जहाँ केवल वाष्प होती है, (ii) एक सपाट स्थिर दाब हिस्सा, (BC), जो द्रव-वाष्प साम्यावस्था दर्शाता है तथा (iii) एक उच्च दाब हिस्सा (CD), जो द्रव कार्बन डाइऑक्साइड की समताप रेखा है। बिंदु B पर द्रव की पहली बूँद प्रकट होती है तथा BC के साथ-साथ वाष्प तथा द्रव दोनों अवस्थाएँ उत्पन्न होती हैं। BC क्षेत्र में दाब स्थिर रहता है तथा यह समताप रेखा के ताप पर कार्बन डाइऑक्साइड का वाष्प दाब (vapour pressure) कहलाता है। बिंदु C पर, वाष्प से द्रव की अंतिम बूँद बनती है। हम यह देख सकते हैं कि B से C को जाने पर, वाष्प के द्रव में रूपांतरण (दाब में परिवर्तन के बिना) के कारण आयतन में कमी आ जाती है। यह भी देखा जा सकता है कि वक्र CD की ढाल (slope), AB की तुलना में अत्यधिक सीधी होती है। ऐसा इसलिए है क्योंकि द्रव, गैसों की तुलना में कम संपीड्य (compressible) होते हैं तथा आयतन में थोड़े से परिवर्तन के लिए दाब में अत्यधिक परिवर्तन की आवश्यकता होती है। एक रोचक प्रेक्षण यह है कि यदि हम विभिन्न समताप रेखाओं (जैसे वक्र III व IV) के BC जैसे क्षैतिज हिस्सों के अंत बिंदुओं को आपस में मिला दें तब एक घंटाकार वक्र प्राप्त होता है जिसका शीर्ष (crest) बिंदु O पर होता है। यह भंग (discontinuity) क्षेत्र है जिसमें द्रव तथा वाष्प दोनों विद्यमान होते हैं। इस क्षेत्र के बाहर, केवल गैस (या वाष्प) अथवा केवल द्रव कार्बन डाइऑक्साइड ही होती है।

अब प्रश्न यह उत्पन्न होता है कि जब गैस द्रव में परिवर्तन होती है या इससे उल्टी प्रक्रिया होती है तब क्या इस भंग क्षेत्र को पार करना आवश्यक है? इसका उत्तर में में है। उदाहरण के लिए, मान लीजिए कि वाष्प की कुछ मात्रा है जिसका दाब व आयतन बिंदु 'Q' के संगत है। हम चाहते हैं कि वाष्प को, द्रव तथा वाष्प की एक साथ उपस्थिति की अवस्था के बिना सीधे द्रव में परिवर्तित कर सकें। इसके लिए घंटाकार क्षेत्र, BOC के बीच गमन से बचना होगा। सबसे पहले हम वाष्प को स्थिर आयतन पर बिंदु R तक गर्म कर सकते हैं। बिंदु R क्रांतिक दाब व ताप से ऊपर है। गैस को तब स्थिर दाब पर ठंडा किया जाता है जिसके परिणामस्वरूप आयतन, बिंदु S तक कम हो जाता है। अब आयतन को स्थिर रखकर गैस को फिर से तब तक ठंडा किया जाता है जब तक बिंदु T न आ जाए जो दाब में कमी करता है। हम देखते हैं कि इस प्रकार के परिवर्तनों से गैस बिना किसी भंग के द्रव अवस्था में परिवर्तित हो जाती है।

इस प्रकार, हम देख सकते हैं कि पथ QRST के साथ-साथ पदार्थ पूरी तरह से गैसीय अथवा द्रव अवस्था में रहता है। इसे अवस्था-सातत्य (continuity of state) कहते हैं। अर्थात्, गैस व द्रव एक ही अवस्था का संयोग है तथा उनके अंतरा रूपांतरण के लिए उन दोनों अवस्थाओं की एक साथ उपस्थिति वाली परिस्थिति से गुजरना आवश्यक नहीं है। गैसीय तथा द्रव अवस्थाओं को सामूहिक तौर पर तरल (fluids) कहते हैं।

3.5 क्रांतिक बिंदु तथा क्रांतिक नियतांक

अवस्था-सातत्य की प्रक्रिया में जाए बिना, ऐसा प्रतीत होता है कि यदि हम किसी गैस पर पर्याप्त दाब लगाएँ तब हम उसे द्रवित कर सकते हैं। लेकिन यह एक प्रायोगिक प्रेक्षण है कि गैस एक निश्चित ताप से ऊपर द्रवित नहीं होती चाहे जितना भी अधिक दाब लगाया जाए। वह विशिष्ट तापमान जिसके ऊपर कोई वाष्प द्रवित नहीं होता है, क्रांतिक ताप (T_c) कहलाता है।

क्रांतिक ताप पर द्रव के वाष्प दाब को क्रांतिक दाब (p_c) कहते हैं। यह क्रांतिक ताप पर वाष्प को द्रवित करने के लिए आवश्यक कम से कम दाब है। किसी तरल पदार्थ के एक मोल का उसके क्रांतिक ताप व दाब पर आयतन, उसका क्रांतिक आयतन (V_c) कहलाता है। आइए, अब हम देखें कि T_c , p_c तथा V_c वान डर वाल्स नियतांकों से किस प्रकार संबंधित हैं।

3.5.1 क्रांतिक नियतांक तथा वान डर वाल्स नियतांक

वान डर वाल्स समीकरण (समीकरण 3.6) को एक सैद्धांतिक आधार बनाया जा सकता है। चित्र 3.5 में दिए गए वक्र वान डर वाल्स समताप रेखाएँ कहलाते हैं तथा इस समीकरण के आधार पर परिकल्पित समतापी रेखाएँ हैं।

समीकरण 3.6 का विस्तार करके हमें निम्न समीकरण प्राप्त होता है,

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$\text{अर्थात् } pV_m - pb + \frac{a}{V_m} - \frac{ab}{V_m^2} = RT \quad \dots (3.11)$$

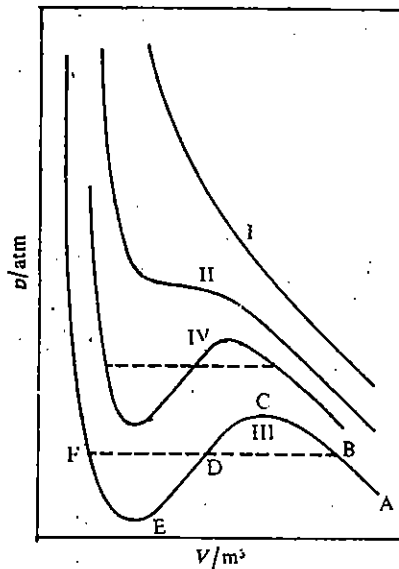
समीकरण को दोनों तरफ $\frac{V_m^2}{p}$ से गुणा करते हुए,

$$V_m^3 - bV_m^2 + \frac{aV_m}{p} - \frac{ab}{p} = \frac{RTV_m^2}{p} \quad \dots (3.12)$$

$$\text{अर्थात् } V_m^3 - V_m^2 \left(b + \frac{RT}{p}\right) + \frac{a}{p} V_m - \frac{ab}{p} = 0 \quad \dots (3.13)$$

इस त्रिघातीय (cubic) समीकरण से किसी दिए गए दाब तथा ताप के संगत V_m के तीन मान प्राप्त होंगे। V_m के तीनों मान वास्तविक हो सकते हैं या एक मान वास्तविक तथा बाकी दो सम्मिश्र संयुग्मी (complex conjugate) हो सकते हैं। समताप रेखाएँ III तथा IV, p तथा V के कुछ परिसर में V_m के तीन मान देते हैं। यह क्रान्तिक ताप से नीचे की सभी समताप रेखाओं के लिए सत्य है। वक्र II क्रान्तिक ताप के संगत है। उच्च तापों पर भिन्न-भिन्न वक्र बॉयल के नियम दर्शाने वाली समताप रेखा (वक्र I) के लगभग करीब हो जाते हैं। ये सैद्धांतिक वक्र ऐंड्रूज द्वारा CO_2 के लिए प्राप्त वक्रों के समान हैं लेकिन एक बड़ा अंतर सैद्धांतिक वक्रों में तरंग जैसे हिस्से, BCDEF का होना है। यदि किसी क्षोभ (perturbance) के बिना प्रयोग किए जाएँ तब BC तथा EF हिस्से भी प्राप्त किए जा सकते हैं, ये हिस्से क्रमशः अतिसंतृप्त (supersaturated) वाष्प तथा अतितृप्त (superheated) द्रव दर्शाते हैं।

जैसे-जैसे ताप बढ़ता है, तरंग जैसा हिस्सा कम होता जाता है। क्रान्तिक ताप पर यह कम होकर एक बिंदु रह जाता है जिसका अर्थ है कि समीकरण 3.13 के तीनों मूल (roots) एकसमान (identical) हैं तथा ये क्रान्तिक आयतन, V_c , के बराबर हैं।



चित्र 3.5 : वान डर वाल्स समताप रेखाएँ

$$\text{अर्थात् } V_m = V_c \text{ या } V_m - V_c = 0$$

हम इसकी घात तीन करके, एक त्रिघातीय समीकरण प्राप्त कर सकते हैं, अर्थात्

$$(V_m - V_c)^3 = 0 \quad \dots (3.14)$$

$$\text{या } V_m^3 - 3V_c V_m^2 + 3V_c^2 V_m - V_c^3 = 0 \quad \dots (3.15)$$

यह समीकरण क्रांतिक ताप के दाब पर, जॉन डर वाल्स समीकरण के विस्तृत रूप (समीकरण 3.13) के समान होनी चाहिए।

वास्तविक गैसों व उनके द्रवण

$$V_m^3 - V_m^2 \left(b + \frac{RT_c}{P_c} \right) + \frac{a}{P_c} V_m - \frac{ab}{P_c} = 0 \quad \dots (3.16)$$

अब समीकरण 3.15 तथा 3.16 में V_m की समान घात वाले पदों के गुणांकों की तुलना करते हुए,

$$-3 V_c = - \left(b + \frac{RT_c}{P_c} \right) \text{ या } 3 V_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad \dots (3.17)$$

$$3 V_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad \dots (3.18)$$

$$\text{और } - V_c^3 = \frac{-ab}{P_c}$$

$$\text{या } V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \quad \dots (3.19)$$

समीकरण 3.18 तथा 3.19 से,

$$\frac{V_c}{3} = b \text{ or } V_c = 3b \quad \dots (3.20)$$

समीकरण 3.18 में V_c का मान रखते हुए,

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad \dots (3.21)$$

समीकरण 3.17 तथा 3.20 से, $\frac{RT_c}{P_c} = (3V_c - b) = 8b$

$$\begin{aligned} \text{या } T_c &= 8b \frac{P_c}{R} \\ &= 8b \cdot \frac{a}{27b^2} \cdot \frac{1}{R} \text{ (समीकरण 3.21 का प्रयोग करके)} \end{aligned}$$

$$\therefore T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad \dots (3.22)$$

इस प्रकार, p_c , V_c तथा T_c के मान जॉन डर वाल्स नियतांकों द्वारा परिकलित किए जा सकते हैं।

3.5.2 क्रांतिक नियतांकों का निर्धारण

आइए, हम क्रांतिक नियतांकों के प्रायोगिक निर्धारण की विधि का अध्ययन करें।

क्रांतिक ताप

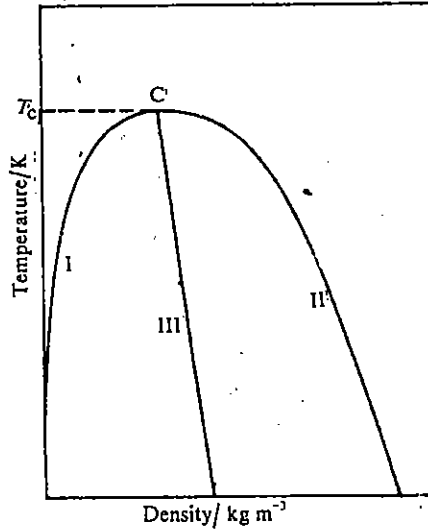
एक उच्च दाब सहने वाली केशनली (capillary tube) को निर्वातित किया जाता है तथा उसे द्रव से भरकर बंद कर दिया जाता है। इसे फिर एक भ्रामिका (window) वाले ऐलुमिनियम के गुटके में रखा जाता है। इस निकाय को फिर गर्म किया जाता है तथा भ्रामिका की सहायता से द्रव के मेनिस्कस (meniscus) का प्रेक्षण किया जाता है। शुरू में द्रव तथा वाष्प के बीच साम्य होती है तथा उनके बीच एक स्पष्ट परिसीमा (boundary) देखी जा सकती है। जैसे ही ताप क्रांतिक ताप पर पहुँचता है, यह परिसीमा लुप्त हो जाती है। इस प्रयोग को कई बार दोनों दिशाओं में तापमान बदलकर दोहराया जाता है। इन मानों का औसत क्रांतिक ताप का प्रायोगिक मान कहा जाता है।

क्रांतिक दाब

गैस को एक उच्च दाब पात्र में क्रांतिक ताप पर लिया जाता है। शुरू में गैस के दाब को कम रखा जाता है। धीरे-धीरे गैस को स्थिर ताप पर संपीड़ित (compressed) किया जाता है। जैसे ही पात्र के अंदर कुहासे (mist) की उपस्थिति होती है, यह द्रव के बनने का संकेत करती है तथा इस अवस्था में दाब p_c के संगत होता है। चूँकि दाब सामान्यतः एक साधारण मैनोमीटर (manometer) द्वारा मापे जा सकने वाले दाब से कहीं अधिक होता है इसलिए इसे मापने के लिए विशेष दाब प्रमापी (gauge) का उपयोग करना होता है।

क्रांतिक आयतन

काये तथा माथाइअस (Cailletet and Mathies) के निष्कर्षों पर आधारित क्रांतिक आयतन का निर्धारण अप्रत्यक्ष रूप से किया जाता है। उनके अनुसार किसी द्रव तथा उसके संतृप्त वाष्प के घनत्वों के औसत मान तथा तापमान के बीच आलेख एक सीधी रेखा होता है (चित्र 3.6)।



चित्र 3.6 : वाष्प (I), द्रव (II) के घनत्व व उनके घनत्वों के औसत मान (III) तथा तापमान के बीच आलेख

यह स्पष्ट है कि तापमान की वृद्धि के साथ-साथ वाष्प के घनत्व (वक्र I) में भी वृद्धि होती है क्योंकि उच्च तापमान पर वाष्पीकरण अधिक होता है। लेकिन जब तापमान बढ़ता है तब द्रव का घनत्व कम हो जाता है (वक्र II)। क्रांतिक ताप पर दोनों घनत्वों का मान बराबर होना चाहिए। लेकिन, उतार-चढ़ाव (fluctuation) के कारण, T_c पर घनत्व का माप बहुत कठिन है। इसलिए दो वक्रों, I व II को बहिर्वेशित (extrapolate) करके एक संतत वक्र (continuous curve) प्राप्त कर लिया जाता है। औसत घनत्व को आलेखित करके वक्र III प्राप्त किया जाता है तथा इसे बहिर्वेशित किया जाता है जिससे कि यह वक्र I व II के संयोजित वक्र को C पर प्रतिच्छेदित (intersect) करें। C पर घनत्व, जिसे क्रांतिक घनत्व कहते हैं, T_c पर घनत्व दर्शाता है। इससे क्रांतिक आयतन का परिकलन निम्नलिखित संबंध द्वारा किया जाता है,

$$V_c = \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{\text{क्रांतिक घनत्व}}$$

क्रांतिक नियतांकों के कुछ प्रायोगिक मान पहले ही सारणी 3.1 में दिए जा चुके हैं।

3.5.3 वान डर वाल्स समीकरण का परीक्षण

p_c , V_c तथा T_c के प्रायोगिक मानों पर आधारित क्रांतिक बिंदु पर संपीड्यता-गुणांक (compressibility factor, z_c) के परिकलन द्वारा वान डर वाल्स समीकरण का परीक्षण हो सकता है। सैद्धांतिक तौर पर z_c का मान निम्न तरीके से व्युत्पन्न किया जा सकता है :

$$\begin{aligned} z_c &= \frac{p_c V_c}{RT_c} \quad \dots (3.23) \\ &= \left(\frac{a}{27b^2}\right) \cdot (3b) \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{27Rb} \\ &= \frac{3}{8} = 0.375 \end{aligned}$$

अधिकतर गैसों के लिए, क्रांतिक नियतांकों के प्रायोगिक मानों से प्राप्त z_c का मान 0.2–0.4 के बीच रहता है। 0.375 के सैद्धांतिक मान से यह विभिन्नता वान डर वाल्स समीकरण की सन्निकट (approximate) प्रकृति दर्शाती है। क्यों न आप इन नियमों का उपयोग करके निम्न बोध प्रश्नों को हल करने की कोशिश करें?

बोध प्रश्न 2

गृहकार्य में उपयोग के लिए दी जाने वाली इण्डेन गैस अधिकतर प्रोपेन तथा ब्यूटेन का मिश्रण होती है। क्या इन दो गैसों के क्रांतिक ताप 298 K से अधिक होते हैं।

बोध प्रश्न 3

सारणी 3.1 से मेथेन के लिए p_c , V_c तथा T_c के मानों का उपयोग करके z_c का मान परिकल्पित करें। क्या मेथेन क्रांतिक बिंदु पर वान डर वाल्स समीकरण का पालन करती है?

3.6 संगत अवस्थाओं का समीकरण

किसी गैस के दाब, आयतन तथा ताप को जब क्रांतिक नियतांकों के रूप में अभिव्यंजित किया जाता है तब उन्हें समानीत राशियाँ (reduced quantities) कहा जाता है। गणितीय तरीके से समानीत प्राचलों को निम्न प्रकार परिभाषित किया जाता है:

$$\text{इस प्रकार, समानीत दाब} = \pi = \frac{P}{p_c} \quad \text{या} \quad p = \pi p_c \quad \dots (3.24)$$

$$\text{समानीत आयतन} = \phi = \frac{V_m}{V_c} \quad \text{या} \quad V_m = \phi V_c \quad \dots (3.25)$$

$$\text{समानीत ताप} = \theta = \frac{T}{T_c} \quad \text{या} \quad T = \theta T_c \quad \dots (3.26)$$

ये राशियाँ वान डर वाल्स द्वारा इस आशा में दी गई थीं कि सभी पदार्थों के लिए मान्य एक अकेला समीकरण प्राप्त किया जा सके। समीकरण 3.6, 3.24, 3.25 तथा 3.26 का उपयोग करके,

$$(\pi p_c + \frac{a}{\phi^2 V_c^2}) (\phi V_c - b) = R \theta T_c \quad \dots (3.27)$$

अब समीकरण 3.20-3.22 से p_c , V_c तथा T_c के मान रखते हुए,

$$\left(\pi \cdot \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{\phi^2 \cdot 9b^2} \right) (3\phi b - b) = R \theta \frac{8a}{27Rb} \quad \dots (3.28)$$

$$\frac{a}{27b^2} \left(\pi + \frac{3}{\phi^2} \right) (3\phi - 1) b = \frac{8\theta a}{27b} \quad \dots (3.29)$$

दोनों तरफ $\frac{a}{27b}$ से विभाजित करके,

$$\text{अथवा} \left(\pi + \frac{3}{\phi^2} \right) (3\phi - 1) = 8\theta \quad \dots (3.30)$$

इसे संगत अवस्थाओं का समीकरण कहते हैं। इसे सभी गैसों के लिए मान्य होना चाहिए। सामान्यतः यदि किन्हीं दो गैसों के लिए किन्हीं दो समानीत राशियों (π , ϕ तथा θ) का मान बराबर है, तब तीसरी राशि का मान भी बराबर होगा और दोनों पदार्थों को संगत अवस्थाओं में कहा जाता है। इसे संगत अवस्थाओं का नियम (Principle of corresponding states) भी कहते हैं। यह बताता है कि यदि समताप रेखाओं को समानीत राशियों (π और ϕ , स्थिर θ पर) के रूप में आलेखित करें तब सब गैसों के लिए समान वक्र प्राप्त होने चाहिए।

समीकरण 3.30 का उपयोग करके निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 2

यदि मेथेन गैस 3.328×10^5 Pa पर $5.000 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ आयतन घेरती है तो सारणी 3.1 से p_c तथा V_c के मानों का उपयोग करके मेथेन का समानीत ताप परिकल्पित करें।

(संकेत : पहले π तथा ϕ का मान ज्ञात कीजिए, फिर समीकरण 3.30 का उपयोग करके θ का मूल्यांकन कीजिए।)

3.7 गैसों का द्रवण

क्रांतिक परिघटना तथा क्रांतिक नियतांकों का ज्ञान गैसों के द्रवण में व्यावहारिक तौर पर उपयोगी होता है। वायु का द्रवण नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन के निर्माण में महत्वपूर्ण होता है जो महत्वपूर्ण औद्योगिक रासायन हैं। द्रवित पेट्रोलियम गैस (प्रोपेन तथा ब्यूटेन का मिश्रण) का घरेलू ईंधन के रूप में उपयोग होता है। द्रव हीलियम व नाइट्रोजन पदार्थों को अतिचालक (superconducting) बनाने के लिए विशेष रूप से महत्वपूर्ण हैं। सरलता से द्रवित होने वाली गैसों जैसे अमोनिया तथा डाइक्लोरोडाइफ्लुओरोमेथेन (फ्रैऑन, freon) का प्रशीतन (refrigeration) तथा वातानुकूलन (air-conditioning) में उपयोग होता है।

अतिचालक पदार्थ बिना किसी प्रतिरोध के विद्युत् का चलन करते हैं। ऐसे विद्युत् चलन में ऊष्मा के रूप में ऊर्जा का कोई क्षय नहीं होता है। अतिचालक पदार्थ (विद्युत्) शक्ति संचरण (power transmission), अभिकलित्रों (computers), नाभिकीय संलयन शक्ति (nuclear fusion power) तथा अति तीव्र रेल्गाडियों के विकास, रोग निदान (disease diagnosis) इत्यादि में अत्यधिक उपयोगी होते हैं।

आइए, अब हम द्रवण की कुछ विधियों का अध्ययन करें। यह पहले ही बताया जा चुका है कि किसी गैस को उसके क्रांतिक ताप के ऊपर द्रवित नहीं किया जा सकता है। कई पदार्थ जैसे, जल, एथिल ऐल्कोहॉल, इत्यादि का क्रांतिक ताप उच्च होता है इसलिए ये सामान्य ताप पर भी द्रव होते हैं। अमोनिया, सल्फर डाइऑक्साइड, इत्यादि अन्य पदार्थ, सामान्य परिस्थितियों में अपने क्रांतिक ताप से ऊपर होते हैं लेकिन साधारण दाब पर हिमकारी मिश्रण (freezing mixture) का उपयोग करके सरलता से द्रवित किए जा सकते हैं। इसका तात्पर्य यह है कि जब हिमकारी मिश्रण गैस के ताप को क्रांतिक ताप से नीचे ले आता है तब साधारण दाब, गैस को द्रवित करने के लिए पर्याप्त होता है। दूसरी तरफ ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, हाइड्रोजन तथा हीलियम ऐसी गैसों हैं जिनका क्रांतिक ताप काफी कम होता है। इन गैसों को उनके क्रांतिक ताप से नीचे तक शीतल करने के लिए विशेष विधियों का प्रयोग करना होता है। आइए, हम द्रवण की दो सामान्य विधियों के नियमों का अध्ययन करें।

3.7.1 लिंडे की विधि

गैस का व्युत्क्रम ताप (T_i) वान डर वाल्स नियतांकों से निम्न समीकरण द्वारा संबंधित है :

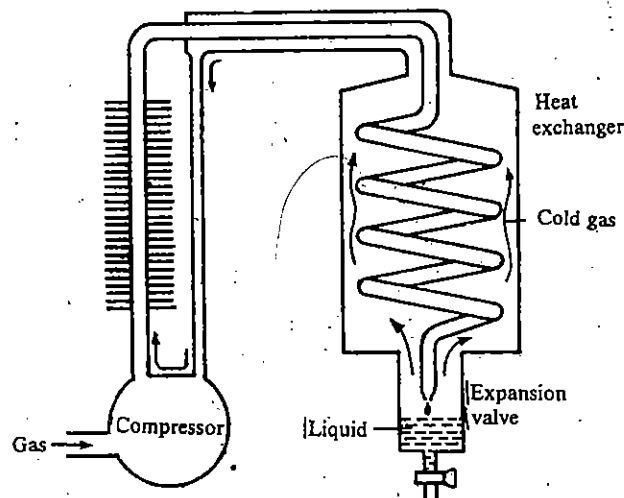
$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

इस समीकरण द्वारा परिकल्पित हाइड्रोजन गैस का व्युत्क्रम ताप 223.8 K है।

यह विधि जूल-टामसन प्रभाव पर आधारित है। इस प्रभाव के अनुसार, जब उच्च दाब पर किसी गैस का कम दाब के क्षेत्र में प्रसार किया जाए तब इसका ताप कम हो जाता है। गैस कोई बाह्य कार्य नहीं करती है लेकिन उसकी गतिज ऊर्जा और ताप कम हो जाती है। ऐसा अणुओं को उनके अंतराअणुक आकर्षण बल के विपरीत एक-दूसरे से अलग करने में होने वाले कार्य के कारण होता है। इस प्रक्रम में एक पूर्वविधान (precaution) की आवश्यकता है। शीतलन प्रभाव (cooling effect) प्राप्त करने के लिए गैस को इसके प्रसार से पहले एक विशिष्ट ताप से नीचे लाना होता है जिसे व्युत्क्रम ताप (inversion temperature) कहते हैं। यदि गैस का ताप व्युत्क्रम ताप से अधिक होता है तो जूल-टामसन प्रसार के कारण गैस गर्म हो जाती है।

उपयोग में आने वाले उपस्कर का व्यवस्था चित्र, चित्र 3.7 में किया गया है।

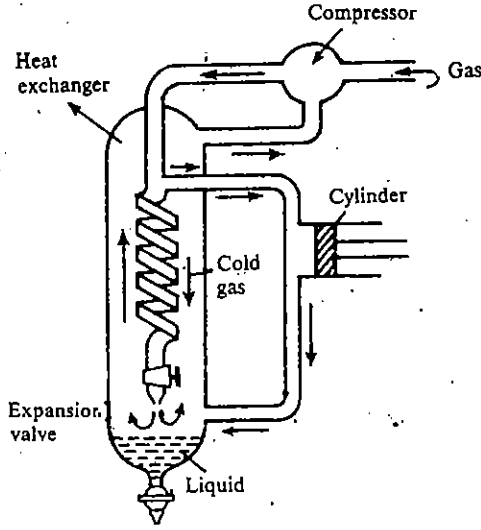
व्युत्क्रम ताप से कम ताप पर गैस को संपीडनी (compressor) की सहायता से संपीडित किया जाता है। फिर इस गैस का एक वाल्व (valve) में से प्रसार होने दिया जाता है जिसके परिणामस्वरूप गैस का शीतलन हो जाता है। शीतल गैस का उपयोग ऊष्मा विनिमयक (heat exchanger) में उच्च दाब वाली गैस के शीतलन में किया जाता है तथा संपीडनी में इसका पुनः संचरण किया जाता है। प्रसार करने पर यह और अधिक शीतल हो जाती है। यह चक्र तब तक चलता रहता है जब तक अपरोधक (throttle) में से द्रवित गैस न गिरने लग जाए।



चित्र 3.7 : लिंडे की विधि द्वारा द्रवण

3.7.2 क्लॉड की विधि

क्लॉड की विधि (चित्र 3.8), लिंडे की विधि की तुलना में अधिक दक्ष (efficient) है। ऊष्मारोधी (insulated) पात्र में (अर्थात्, रुद्धोष्म —adiabatic—परिस्थितियों में) संपीड़ित गैस के एक हिस्से का सिलिंडर में पिस्टन के विपरीत कार्य के लिए उपयोग किया जाता है तथा दूसरे हिस्से का वाल्व में से प्रसार किया जाता है। रुद्धोष्म प्रसार द्वारा प्राप्त शीतल गैस को ऊष्मा विनिमयक में अंदर आने वाली गैस के शीतलन के उपयोग में लाया जाता है। इस प्रक्रिया को तब तक दोहराया जाता है जब तक गैस द्रवित न हो जाए।



चित्र 3.8 : द्रवण की क्लॉड विधि

वास्तविक गैसों व उनका द्रवण

यदि किसी प्रक्रिया में प्रयुक्त पात्र परिस्थान (surroundings) से ऊष्मा स्थानांतरण (heat transfer) नहीं होने देता है तब उसे रुद्धोष्म (adiabatic) कहते हैं। रुद्धोष्म प्रसार (adiabatic expansion) के लिए आवश्यक ऊर्जा अणुओं द्वारा उपलब्ध करवाई जाती है। गैस अणुओं के ऊर्जा क्षय (loss) के कारण गैस का शीतलन होता है।

लिंडे की विधि के नियम का उपयोग करके निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 5

यदि हाइड्रोजन गैस का सामान्य ताप पर जूल-टामसन प्रसार किया जाए तो यह गर्म हो जाती है मगर शीतल नहीं। व्याख्या कीजिए।

3.8 अंतराअणुक बल

भाग 3.3 में हमने अध्ययन किया कि वास्तविक गैसों अंतराअणुक बलों की उपस्थिति के कारण आदर्श गैस व्यवहार से विचलित होती हैं। अंतराअणुक बल गैसों के द्रवण व ठोस में रूपांतरण के लिए भी उत्तरदायी होते हैं। वान डर वाल्स ने न केवल वास्तविक गैसों के व्यवहार की व्याख्या के लिए समीकरण व्युत्पन्न की अपितु द्रवों के व्यवहार की व्याख्या के लिए भी एक मॉडल विकसित करने की कोशिश की। उनके कार्य को मान्यता देते हुए द्रवों तथा ठोसों में क्षीण अंतराअणुक बलों को प्रायः वान डर वाल्स बल कहा जाता है।

अनावेशित परमाणुओं व अणुओं के बीच आकर्षण बल, वान डर वाल्स बल कहलाते हैं।

3.8.1 वान डर वाल्स बल

वान डर वाल्स बल एक सामान्य पद है तथा इसके अंतर्गत निम्नलिखित अन्योन्यक्रियाएँ आती हैं:

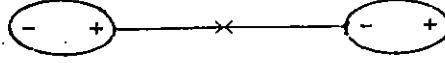
- द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रियाएँ (dipole-dipole interactions)
- द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्यक्रियाएँ (dipole-induced dipole interactions)
- लंडन अथवा परिक्षेपण बल (London or dispersion forces)

आइए, इनका विस्तृत अध्ययन करें।

HCl के दो अणुओं के बीच द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया HCl के अणु की आबंध ऊर्जा से 130 गुणा क्षीण होती है।

द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया

ध्रुवीय अणु एक-दूसरे को स्थिरवैद्युतीय (electrostatically) तरीके से आकर्षित करते हैं। आकर्षण की इस प्रक्रिया के समय एक अणु का धनात्मक सिरा पास के किसी दूसरे अणु के ऋणात्मक सिरे के करीब होता है जैसा चित्र 3.9 में दर्शाया गया है।



चित्र 3.9 : दो ध्रुवीय अणुओं के बीच स्थिर वैद्युत् आकर्षण, --- आकर्षण दर्शाता है

ऐसे आकर्षण को द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया कहते हैं। द्रव अवस्था में यद्यपि अणु अविरत (continuous) गति करते हैं फिर भी वे अपने आप को संरेखित (align) करने की प्रवृत्ति रखते हैं जिससे कि औसत अंतराअणुक आकर्षण अधिक से अधिक हो।

एक-दूसरे से r दूरी पर स्थित दो ध्रुवीय अणुओं के बीच अन्योन्यक्रिया ऊर्जा ($V_{\mu\mu}$)

- दो अणुओं के द्विध्रुव आघूर्णों (dipole moments) के गुणनफल के वर्ग के समानुपाती होती है।
- ताप के व्युत्क्रमानुपाती होती है।
- r^6 के व्युत्क्रमानुपाती होती है।

$$\text{(अर्थात्, } V_{\mu\mu} \propto \frac{1}{r^6}\text{)}$$

द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया

द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया सामान्य ताप पर ध्रुवीय अणुओं के बीच के आकर्षण बलों की व्याख्या कर सकती है लेकिन उच्च ताप पर नहीं। यह विचार किया गया कि ऐसे में प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्यक्रियाएँ भी महत्वपूर्ण हो सकती हैं। एक ध्रुवीय अणु अपने पास के किसी ध्रुवणीय परमाणु अथवा अणु में द्विध्रुव आघूर्ण प्रेरित कर सकता है। आइए हम "ध्रुवणीय" (polarisable) तथा ध्रुवणता (polarisability) पदों की व्याख्या करें। यदि किसी परमाणु या अणु के इलेक्ट्रॉन अन्न (electron cloud) को विरूपित (distorted) किया जा सकता हो तब ऐसे परमाणु या अणु को ध्रुवणीय कहा जाता है। किसी स्पीशीज़ के इलेक्ट्रॉनिक विरूपण की क्षमता को ध्रुवणता के रूप में वर्णित किया जाता है। किसी बड़े परमाणु (जिसकी परमाणु संख्या अधिक हो) के इलेक्ट्रॉन आवेश अन्न को निम्न कारणों से सरलतापूर्वक विरूपित किया जा सकता है :

- इलेक्ट्रॉन की संख्या ज्यादा हो,
- दूरी अधिक होने के कारण नाभिक का प्रभाव कम हो।

इसलिए एक बड़े परमाणु की ध्रुवणता छोटे परमाणु से अधिक होती है। उदाहरण के लिए, आर्गन की ध्रुवणता हीलियम से अधिक होती है। इसी प्रकार से बड़े अणुओं (इलेक्ट्रॉनों की अधिक संख्या के कारण) की ध्रुवणता छोटे अणुओं से अधिक होती है। उदाहरण के लिए, एथेन और प्रोपेन की ध्रुवणता क्रमशः मेथेन और एथेन से अधिक होती है।

किसी ध्रुवीय अणु तथा उसके पास के ध्रुवणीय अणु (जिसमें द्विध्रुव प्रेरित होता है) के बीच द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया से ऊर्जा कम हो जाती है। अर्थात् इस प्रकार का आकर्षण स्थिरता को बढ़ावा देता है। एक दूसरे से r की दूरी पर किसी द्विध्रुव व प्रेरित द्विध्रुव के बीच अन्योन्यक्रिया ($V_{\mu d}$).

- ध्रुवीय अणु के द्विध्रुव आघूर्ण के वर्ग के समानुपाती होती है
- किसी अणु (जिसमें द्विध्रुव प्रेरित होता है) की ध्रुवणता के समानुपाती होती है
- r की छठी घात के व्युत्क्रमानुपाती होती है, अर्थात्,

$$(V_{\mu d}) \propto \frac{1}{r^6}$$

द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया के विपरीत, द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया ताप पर निर्भर नहीं करती है।

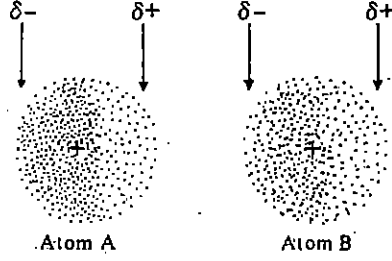
प्रेरित द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव या लंडन या परिक्षेपण अन्योन्यक्रिया

पहले दी गई दो अन्योन्यक्रियाएँ अध्रुवी गैसों, जैसे हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, क्लोरीन, हीलियम तथा आर्गन के द्रवण की व्याख्या नहीं कर सकती है। लंडन ने अध्रुवी अणुओं के बीच उपस्थित आकर्षण बलों की मात्रात्मक व्याख्या की,

अध्रुवी अणुओं के बीच आकर्षण के लिए केवल लंडन बल ही होते हैं। ध्रुवीय अणुओं के लिए द्विध्रुव-द्विध्रुव, द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव तथा लंडन बल भी होते हैं।

इसलिए इन बलों को लंडन बल कहा जाता है। इन बलों को परिक्षेपण बल (dispersion forces) भी कहा जाता है क्योंकि आकर्षण बल उत्पन्न करने वाले दोलन (oscillations) अणुओं द्वारा प्रकाश के परिक्षेपण के लिए भी उत्तरदायी होते हैं।

इस अन्योन्यक्रिया की उत्पत्ति को समझने के लिए, आइए, हम हीलियम परमाणुओं का एक युग्म लें। औसतन, हीलियम परमाणु पर सममित (symmetrical) आवेश अभ्र होता है। लेकिन हीलियम नाभिक के आसपास इलेक्ट्रॉन सतत् गति में होते हैं। इस कारण से हीलियम के परमाणु पर क्षणिक असममित (momentary unsymmetrical) इलेक्ट्रॉन वितरण विकसित हो सकता है। इसके परिणामस्वरूप आवेश की एक अस्थायी द्विध्रुवीय व्यवस्था उत्पन्न हो जाती है जिसे तात्क्षणिक ध्रुवण (instantaneous polarity) कहते हैं। तात्क्षणिक ध्रुवण वाला हीलियम परमाणु अपने पास के दूसरे परमाणु में द्विध्रुव प्रेरित कर सकता है, चित्र 3.10।



चित्र 3.10 : परमाणु "A" पर-तात्क्षणिक ध्रुवण, परमाणु "B" पर द्विध्रुव प्रेरित करता है। δ^- तथा δ^+ द्विध्रुवीय आवेश तथा + नाभिक को दर्शाते हैं

इससे प्राप्त प्रेरित द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव आकर्षण काफी क्षीण तथा क्षणिक होता है। लेकिन यह बड़े परमाणुओं (या अणुओं) के लिए महत्वपूर्ण हो सकता है जिनकी ध्रुवणता काफी अधिक होती है। ठोस या द्रव बनाने के लिए इन अन्योन्यक्रियाओं को पर्याप्त प्रबल करने हेतु तापीय गति (thermal motion) को कम करना अनिवार्य है। यह बताता है कि उत्कृष्ट गैसों के लिए द्रवण ताप कम क्यों होता है। ऊपर वर्णित अन्योन्यक्रियाएँ अध्रुवीय अणुओं जैसे, H_2 , CH_4 , CCl_4 तथा CO_2 के द्रवण के लिए भी उत्तरदायी हैं।

एक दूसरे से r की दूरी पर उत्कृष्ट गैस के किन्हीं दो परमाणुओं अथवा दो अध्रुवीय अणुओं के बीच अन्योन्यक्रिया ऊर्जा (V_{dis}):

- दो स्पीशीज़ (species) की ध्रुवणताओं के गुणांक के समानुपाती होती है
- r की छठी घात के व्युत्क्रमानुपाती होती है, अर्थात्,

$$V_{dis} \propto \frac{1}{r^6}$$

3.8.2 कुल अन्योन्यक्रिया ऊर्जा

उपरोक्त वर्णित तीनों अन्योन्यक्रियाओं की आकर्षण की प्रकृति होती है तथा ये गैसों के द्रवण के लिए संसंजक बलों (cohesive forces) का कारण बता सकती हैं। यह याद रहे कि जब दो अणु एक दूसरे के काफी करीब लाए जाएँ तब उनके बीच प्रतिकर्षण बल भी कार्य करते हैं। यह आकलित किया गया है कि प्रतिकर्षण की अन्योन्यक्रिया ऊर्जा (V_{rep}), r की बारहवीं घात के व्युत्क्रमानुपाती होती है। अर्थात्,

$$V_{rep} \propto \frac{1}{r^{12}}$$

संपूर्ण अन्योन्यक्रिया ऊर्जा (V_i), आकर्षण तथा प्रतिकर्षण ऊर्जाओं का योग होता है।

$$V_i = V_{\mu\mu} + V_{\mu d} + V_{dis} + V_{rep} \quad \dots (3.31)$$

इस समीकरण को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है,

$$V_i = \frac{p}{r^{12}} - \frac{q}{r^6} \quad \dots (3.32)$$

जिसमें दायीं तरफ का पहला पद प्रतिकर्षण अन्योन्यक्रिया (V_{rep} ; घनात्मक चिन्ह) दर्शाता है तथा दूसरा पद सभी आकर्षण अन्योन्यक्रियाओं अर्थात् $V_{\mu\mu}$, $V_{\mu d}$ तथा V_{dis} (ऋणात्मक चिन्ह) का योग दर्शाता है। p तथा q पद अध्ययन किए जाने वाले अणुओं के लिए विशिष्ट होते हैं। समीकरण 3.32 का तात्पर्य यह है कि अणुओं के लिए आकर्षण बल (r^{-6} के समानुपाती) तथा प्रतिकर्षण बल (r^{-12} के समानुपाती) होते हैं।

संसंजक बल किसी गैस के, द्रव या ठोस में संघनन (condensation) के लिए उत्तरदायी होता है। उपभाग 3.8.1 में दिए गए वान डर वाल्स बलों की भी संसंजक प्रकृति होती है।

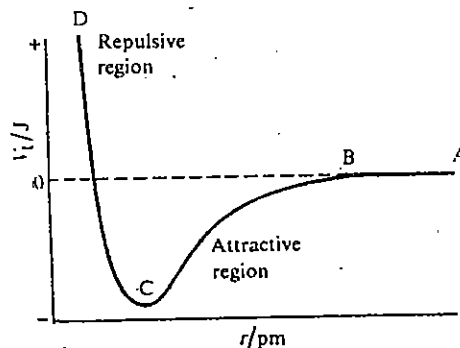
मेथेन के अणुओं के लिए V , तथा r के बीच आलेख (चित्र 3.11) द्वारा आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बलों का निकाय की ऊर्जा पर प्रभाव समझा जा सकता है। परंपरागत तौर पर, दो मेथेन अणुओं के बीच अपरिमित (infinite) दूरी (बिंदु A द्वारा दर्शाई गई) होने पर उनकी अन्योन्यक्रिया ऊर्जा शून्य होती है।

आकर्षण बलों के कारण अन्योन्यक्रिया ऊर्जा में कमी होती है। प्रतिकर्षण बल अन्योन्यक्रिया ऊर्जा में बढ़ोतरी करते हैं।

जब दो अणुओं को पास लाया जाता है तब वह एक दूसरे को आकर्षित करने लगते हैं तथा उनकी संपूर्ण अन्योन्यक्रिया ऊर्जा कम हो जाती है। यह वक्र के कम होते हुए हिस्से, ABC, द्वारा दर्शाया गया है। बिंदु C पर दो अणुओं के लिए ऊर्जा न्यूनतम होती है। यदि इन दो अणुओं को और पास लाया जाए तो प्रतिकर्षण बल आकर्षण बलों से अधिक हो जाते हैं तथा संपूर्ण अन्योन्यक्रिया ऊर्जा बढ़ने लग जाती है। यह वक्र के बढ़ते हुए हिस्से, CD, द्वारा दर्शाया गया है। ध्यान दीजिए कि V , में आकर्षण बलों के कारण कमी (ABC के साथ-साथ) धीरे-धीरे होती है लेकिन प्रतिकर्षण बलों के कारण V , में बढ़ोतरी (CD के साथ-साथ) काफी तीव्र है (कारण सोचें!)।

Attractive region
= आकर्षण क्षेत्र

Repulsive region
= प्रतिकर्षण क्षेत्र

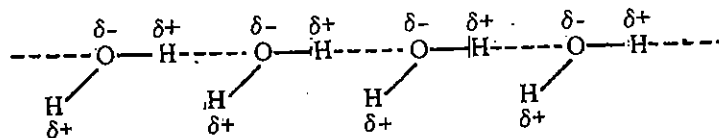


चित्र 3.11 : संपूर्ण अन्योन्यक्रिया ऊर्जा और अंतराअणुक दूरी के बीच का संबंध

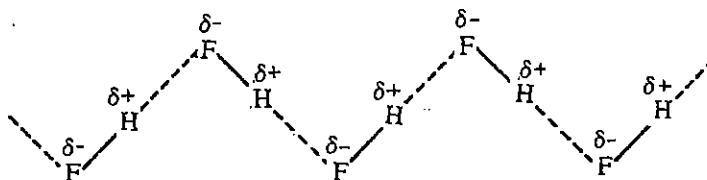
3.8.3 हाइड्रोजन आबंधन

विभिन्न प्रकार के अणुओं के बीच कई विशिष्ट प्रकार की अन्योन्यक्रियाएँ होती हैं। इनमें, धात्विक तथा हाइड्रोजन आबंधन (metallic and hydrogen bonding) बहुत महत्वपूर्ण हैं। धात्विक आबंधन का अध्ययन हम इकाई 5 में करेंगे। आइए, यहाँ हम हाइड्रोजन आबंधन का विस्तृत अध्ययन करें। जब हाइड्रोजन का परमाणु किसी प्रबल विद्युत् ऋणात्मक (electronegative) परमाणु जैसे, ऑक्सीजन, फ्लुओरीन अथवा नाइट्रोजन के साथ सहसंयोजक (covalent) आबंध बनाता है तब आबंध काफी ध्रुवीय होता है। ऐसे हाइड्रोजन परमाणु में दूसरे ऑक्सीजन, नाइट्रोजन या फ्लुओरीन परमाणु के अनाबंधी (non-bonding) इलेक्ट्रॉनों के लिए बंधुता होती है। दूसरा परमाणु उसी अणु या पास के किसी अणु का हिस्सा हो सकता है। इस बंधुता के कारण उत्पन्न अन्योन्यक्रिया को हाइड्रोजन आबंध कहते हैं। यह एक विशेष प्रकार का द्विध्रुव-द्विध्रुव आकर्षण होता है। उदाहरण के लिए, जल में एक अणु के हाइड्रोजन परमाणु (द्विध्रुव का धनात्मक सिरा) तथा दूसरे के ऑक्सीजन परमाणु (द्विध्रुव का ऋणात्मक सिरा) के बीच हाइड्रोजन आबंध उत्पन्न होता है (चित्र 3.12 क)। हाइड्रोजन फ्लुओराइड एक अन्य ऐसा अणु है जिसमें हाइड्रोजन आबंधन होता है (चित्र 3.12 ख)।

हाइड्रोजन आबंधन की प्रबलता लगभग $10-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ होती है।



(क)



(ख)

चित्र 3.12 : हाइड्रोजन आबंधन : क) जल में ख) हाइड्रोजन फ्लुओराइड में।

δ^+ , δ^- हाइड्रोजन और ऑक्सीजन या फ्लुओरीन के ऊपर आंशिक आवेश दिखाते हैं

फ्लूओरीन, ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन की उच्च विद्युत् ऋणात्मकता के कारण HF, H₂O तथा NH₃ में हाइड्रोजन आबंधन अन्य हाइड्रोजनों की तुलना में अधिक प्रबल होता है। प्रबल हाइड्रोजन आबंधन के कारण इन यौगिकों के अणुओं में आकर्षण अन्योन्यक्रियाएँ अधिक होती हैं।

वास्तविक गैसों व उनका द्रवण

आइए, हम ऊपर दी गई अन्योन्यक्रियाओं का यौगिकों के भौतिक गुणों पर प्रभाव का अध्ययन करें।

3.8.4 आणविक अन्योन्यक्रियाओं का भौतिक गुणों पर प्रभाव

गलनांक (melting point), क्वथनांक (boiling point), विलेयता (solubility), पृष्ठ तनाव (surface tension), श्यानता (viscosity), घनत्व (density), इत्यादि भौतिक गुणों पर अंतराअणुक बलों का महत्वपूर्ण प्रभाव होता है। इनमें से कुछ पहलुओं का अध्ययन हम इकाई 4 में करेंगे। लेकिन यहाँ हम अंतराअणुक बलों के गलनांकों तथा क्वथनांकों पर प्रभाव का ही अध्ययन करेंगे क्योंकि ये दोनों अवस्था परिवर्तन से संबंधित हैं।

- i) अधुवीय अणुओं की तुलना में समान आणविक आकार के ध्रुवीय अणुओं के गलनांक व क्वथनांक अधिक होते हैं। ऐसा इसलिए है कि ध्रुवीय अणुओं में लंडन बलों के अतिरिक्त द्विध्रुवीय अन्योन्यक्रियाएँ भी उपस्थित होती हैं। सामान्यतः यदि द्विध्रुव आघूर्ण अधिक है तो गलनांक व क्वथनांक भी अधिक होंगे। सारणी 3.2 में दिए गए कुछ उदाहरण देखें।

सारणी 3.2 : गलनांकों व क्वथनांकों पर द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया का प्रभाव

यौगिक	सापेक्ष आणविक द्रव्यमान	द्विध्रुव आघूर्ण/10 ⁻³⁰ C m	गलनांक/ K	क्वथनांक/ K
C ₂ H ₆	30.1	0	89.7	184.4
CH ₃ F	34.0	6.17	131.2	194.6
SiH ₄	32.1	0	88	161.2
PH ₃	34.0	1.93	140	185.3
H ₂ S	34.1	3.24	187.5	212.3

- ii) उत्कृष्ट गैसों में क्वथनांक, परमाणु क्रमांक (atomic number) के साथ-साथ बढ़ता है (सारणी 3.3)। जैसाकि पहले बताया गया है, बड़े परमाणुओं में अधिक ध्रुवणता के कारण लंडन बल अधिक प्रभावी होते हैं।
- iii) एक समान अधुवीय अणुओं की श्रेणी जैसे हाइड्रोकार्बन में आणविक आकार के साथ-साथ क्वथनांक बढ़ता है (सारणी 3.3)। फिर कारण यह है कि बड़े अणु के लिए अधिक ध्रुवणता तथा अधिक लंडन बल होते हैं।

सारणी 3.3 : क्वथनांक पर लंडन बलों का प्रभाव

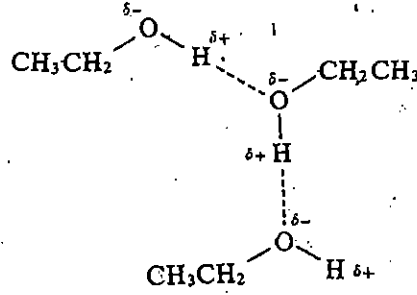
उत्कृष्ट गैस	परमाणु क्रमांक	क्वथनांक/ K
He	2	4.1
Ne	10	27.0
Ar	18	87.3
Kr	36	120.7
यौगिक	सापेक्ष आणविक द्रव्यमान	क्वथनांक/ K
CH ₄	16	111.5
C ₂ H ₆	30	184.4
C ₃ H ₈	44	231
C ₄ H ₁₀ (ब्यूटेन)	58	272.4

परमाणु और अणु पाठ्यक्रम की इकाई 6 में आपने पढ़ा था कि द्विध्रुव-आघूर्ण का मात्रक C m है।

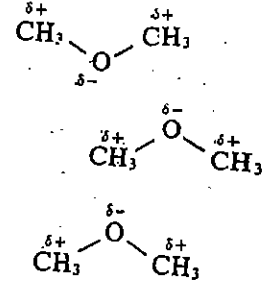
सापेक्ष आणविक द्रव्यमान (relative molecular mass) को सामान्यतः आणविक भार (molecular weight) कहा जाता है।

- iv) आवर्त सारणी के समूह 15, 16 तथा 17 के तत्वों के हाइड्राइडों में सबसे अधिक क्वथनांक क्रमशः NH₃, H₂O तथा HF के हैं। यह इन यौगिकों में प्रबल हाइड्रोजन आबंधन के कारण है।

- v) समावयवी (isomeric) यौगिकों एथनॉल (351 K) तथा डाइमेथिल एथर (249 K) के क्वथनांकों में आश्चर्यजनक विपर्यास (contrast) है। एथनॉल के अणुओं के बीच हाइड्रोजन आबंधन (चित्र 3.13) इसके अत्यधिक उच्च क्वथनांक के लिए उत्तरदायी है। दूसरी तरफ डाइमेथिल एथर के अणु आपस में क्षीण द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया द्वारा जुड़े होते हैं (चित्र 3.14)।



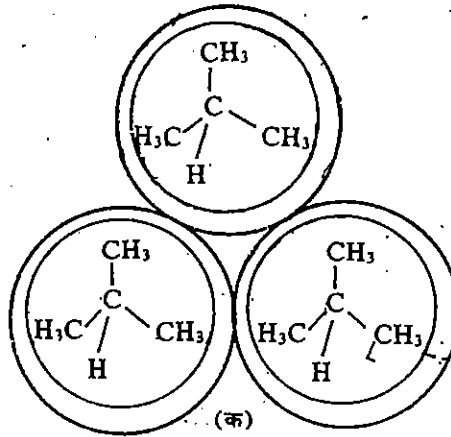
चित्र 3.13 : एथनॉल में हाइड्रोजन आबंधन



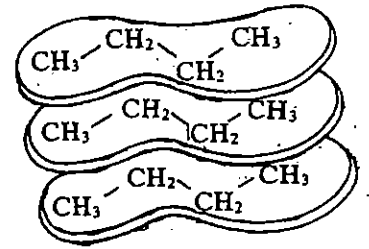
चित्र 3.14 : डाइमेथिल एथर में द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया

दिए गए आयतन के लिए एक गोलक का पृष्ठीय क्षेत्रफल अन्य ज्यामितय आकृतियों के तुलना में सबसे कम होता है।

- vi) लंडन बल आणविक आकार (geometry) पर भी निर्भर करते हैं। उदाहरण के लिए समावयवी हाइड्रोकार्बनों में ऋजु-शृंखला (straight chain) वाले समावयवी का क्वथनांक शाखित-शृंखला समावयवी (branched chain isomer) से अधिक होता है। आइए, इन्हें विशेष उदाहरण द्वारा समझें। ऋजु शृंखला समावयवी, ब्यूटेन, 272.4 K पर उबलता है जबकि शाखित शृंखला समावयवी, 2-मेथिलप्रोपेन, 263 K पर उबलता है। 2-मेथिल प्रोपेन के अणु लगभग गोलाकार होते हैं जबकि ब्यूटेन के अणु विकृत-बेलनाकार (distorted rod-like—चित्र 3.15 क तथा ख) होते हैं। इसलिए अन्योन्यक्रिया के लिए ब्यूटेन के अणुओं में 2-मेथिल प्रोपेन की तुलना में अधिक पृष्ठीय क्षेत्रफल (surface area) उपलब्ध होता है। ब्यूटेन में अधिक प्रबल अन्योन्यक्रियाओं के कारण उसका क्वथनांक अधिक होता है।



(क)



(ख)

चित्र 3.15 : (क) 2-मेथिल प्रोपेन के लगभग गोलाकार अणुओं के बीच अन्योन्यक्रियाएँ
(ख) ब्यूटेन के विकृत बेलनाकार अणुओं के बीच अन्योन्यक्रियाएँ

एक से अधिक तरह से भिन्न अणुओं के भौतिक गुणों की तुलना ध्यानपूर्वक करनी चाहिए। ये अणु सापेक्ष आणविक द्रव्यमान, ध्रुवणता तथा आकृति (geometrical shape) इत्यादि में भिन्नता दर्शाते हैं। ऊपर दिए गए नियमों पर आधारित निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 6

Cl_2 , Br_2 तथा I_2 के गलनांक क्रमशः 172 K, 266 K तथा 386 K हैं। इस अंतर की व्याख्या कीजिए।

3.9 सारांश

इस इकाई में हमने वास्तविक गैसों के व्यवहार की चर्चा की है। आदर्श गैस व्यवहार से उनके विचलन की व्याख्या अंतराअणुक बलों के रूप में की गई है। वान डर वाल्स समीकरण को व्युत्पन्न किया गया है तथा उसका उपयोग

आदर्श गैस व्यवहार से विचलन की व्याख्या में किया गया है। गैसों के द्रवण के लिए आवश्यक परिस्थितियों की चर्चा की गई है। क्रांतिक नियतांकों को परिभाषित किया गया है। वान डर वाल्स प्राचलों से उनका संबंध भी स्थापित किया गया है। संगत अवस्थाओं के नियम का वर्णन तथा उसकी व्याख्या की गई है। गैसों के द्रवण की विधियों को निरूपित किया गया है। अंतराअणुक बलों की प्रकृति, प्रकार तथा भौतिक गुणों पर उनके प्रभाव की चर्चा की गई है।

3.10 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) सारणी 3.1 में नाइट्रोजन के लिए दिए गए वान डर वाल्स प्राचलों का उपयोग करके क्रांतिक नियतांकों का आकलन कीजिए तथा सारणी 3.1 में दिए उनके वास्तविक मानों से तुलना कीजिए।
- 2) यदि भाप के दो मोल, जो $5.000 \times 10^2 \text{ K}$ पर 0.03000 m^3 आयतन घेरते हैं, को स्थिर आयतन पर $1.000 \times 10^3 \text{ K}$ तक गर्म करें तब दाब में कितना परिवर्तन होगा? यह मान लीजिए कि भाप एक वान डर वाल्स गैस के समान व्यवहार दर्शाती है।
 $a = 0.5536 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ तथा
 $b = 3.049 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
- 3) सारणी 3.1 में दिए पदार्थों में से किन पदार्थों को 298 K पर द्रवित कर सकते हैं?
- 4) अधिक से अधिक संभव तरीकों से संगत अवस्थाओं के नियम का वर्णन कीजिए।
- 5) गैसों का द्रवण निम्न ताप व उच्च दाब पर सरल क्यों है?
- 6) यद्यपि ब्यूटेन का सापेक्ष आणविक द्रव्यमान अधिक है फिर भी, इसकी तुलना में एथानॉल का क्वथनांक अधिक है। व्याख्या कीजिए।
- 7) एक पात्र में, जिसका आयतन $1.000 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ है, 0.01800 kg आर्गन 300.0 K पर है। आदर्श गैस तथा वान डर वाल्स समीकरण का उपयोग करके इसके दाब का परिकलन करें। सारणी 3.1 का उपयोग कीजिए।
- 8) ऑक्सीजन गैस के लिए 273.2 K तथा $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ पर समानीत दाब व समानीत ताप का परिकलन कीजिए। सारणी 3.1 का उपयोग कीजिए।

3.11 उत्तर

बोध प्रश्न

- 1) वान डर वाल्स गैस के जैसे :

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2} = 9.898 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\text{आदर्श गैस के जैसे : } p = 9.917 \times 10^4 \text{ Pa}$$

इस प्रकार वान डर वाल्स समीकरण तथा आदर्श गैस समीकरण द्वारा परिकलित दाब का मान थोड़ा भिन्न है।

- 2) सिलिंडर के अंदर इंडेन गैस द्रव अवस्था में है, इसलिए प्रोपेन तथा ब्यूटेन के क्रांतिक ताप 298 K से अधिक होने चाहिए। (उनके क्रांतिक ताप क्रमशः 370 तथा 425 K हैं।)
- 3) सारणी 3.1 से p_c , V_c तथा T_c का उपयोग करके,
 $z_c = 0.2892$
समीकरण 3.20 – 3.22 से p_c , V_c तथा T_c के व्यंजकों को समीकरण 3.23 में प्रतिस्थापित करते हुए,
 $z_c = 0.375$
इसलिए, क्रांतिक बिंदु पर, मेथेन वान डर वाल्स समीकरण से विचलन दर्शाती है।

$$4) \pi = \frac{p}{p_c} = 7.171 \times 10^{-2}$$

$$\phi = \frac{V}{V_c} = 50.51$$

इन राशियों को समीकरण 3.30 में प्रतिस्थापित करके, θ का मान = 1.37।

- 5) हाइड्रोजन का व्युत्क्रम ताप सामान्य ताप की तुलना में काफी कम होता है। इसलिए, सामान्य ताप पर जूल-टामसन प्रसार से ऊष्मा उत्पन्न होती है।
- 6) लंडन बल Cl_2 , Br_2 तथा I_2 में मुख्य अंतराणुक अन्योन्यक्रियाएँ हैं। चूंकि घुवणता और इसलिए लंडन बल सापेक्ष आणविक द्रव्यमान के साथ-साथ बढ़ते हैं, इसलिए गलनांकों का यह क्रम है।

अंत में कुछ प्रश्न

- 1) समीकरण 3.20-3.22 द्वारा परिकलित क्रांतिक नियतांक :

$$V_c = 1.174 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$p_c = 3.400 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$T_c = 128.2 \text{ K}$$

- 2) वान डर वाल्स समीकरण का उपयोग करके, $5.000 \times 10^2 \text{ K}$ तथा $1.000 \times 10^3 \text{ K}$ पर दाब के मान क्रमशः $2.752 \times 10^5 \text{ Pa}$ तथा $5.530 \times 10^5 \text{ Pa}$ हैं।

$$\begin{aligned} \text{दाब में परिवर्तन} &= (5.530 - 2.752) \times 10^5 \text{ Pa} \\ &= 2.778 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

- 3) CO_2 , H_2O तथा NH_3 को 298 K पर द्रवित किया जा सकता है क्योंकि उनके क्रांतिक ताप 298 K से अधिक हैं।
- 4) जैसा कि भाग 3.6 में दिया गया है।
- 5) पर्याप्त कम ताप पर तापीय गति कम हो जाती है तथा अणुओं के बीच आकर्षण बलों को प्रभावित नहीं करती है। इसलिए, कम ताप पर अणु एक-दूसरे के पास आकर द्रव रूप में आ जाते हैं। उच्च दाब पर द्रवण सरल है क्योंकि तब अंतराणुक दूरी औसतन कम होती है तथा आकर्षण अन्योन्यक्रियाएँ अधिक होती हैं।
- 6) लंडन बलों के अतिरिक्त एथनॉल अणुओं में प्रबल हाइड्रोजन आबंधन भी होते हैं। लेकिन ब्यूटेन में लंडन बल ही उपस्थित होते हैं। प्रबल अंतराणुक बलों के कारण एथनॉल का क्वथनांक ब्यूटेन से अधिक होता है।
- 7) वान डर वाल्स समीकरण के अनुसार परिकलित दाब = $2.440 \times 10^6 \text{ Pa}$, जबकि आदर्श गैस समीकरण के अनुसार यह $2.494 \times 10^6 \text{ Pa}$ है।
- 8) $\theta = 1.765$; $\pi = 1.996 \times 10^{-2}$.

इकाई 4 द्रव

इकाई की रूपरेखा

- 4.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 4.2 गैसों और ठोसों से द्रवों की तुलना
- 4.3 द्रवों की संरचना
- 4.4 पृष्ठ तनाव तथा श्यानता
- 4.5 वाष्पन
वाष्प दाब
क्वथनांक
- 4.6 ट्राउटन नियम
- 4.7 द्रव क्रिस्टल
- 4.8 सारांश
- 4.9 अंत में कुछ प्रश्न
- 4.10 उत्तर

4.1 प्रस्तावना

इकाई 2 में हमने आदर्श गैसों के अभिलक्षणों की चर्चा की थी। हमने वहाँ यह माना था कि अणुओं में कोई पारस्परिक आकर्षण अथवा प्रतिकर्षण की अन्योन्यक्रिया नहीं होता है। इकाई 3 में, निम्न ताप व उच्च दाब पर वास्तविक गैसों के व्यवहार तथा गैसों के द्रवण की व्याख्या के लिए पिछले विवेचन को संशोधित किया गया था। गैसीय अणुओं के परिमित (finite) आकार तथा उनके बीच क्षीण अन्योन्यक्रिया को मान्यता दी गई। इकाई 5 में हम ठोस क्रिस्टलों में प्रबल अन्योन्यक्रिया तथा उनमें कणों की क्रमबद्ध व्यवस्था का अध्ययन करेंगे। इस इकाई में हम गैसों व ठोसों की तुलना में द्रवों के अभिलक्षणों की चर्चा करेंगे। हमारा उद्देश्य द्रवों के गुणों की सूची बनाना नहीं है अपितु इनका अंतराअणुक (intermolecular) अन्योन्यक्रियाओं से सह संबंध दिखाना है।

हम द्रवों की संरचना के लिए प्रतिपादित मॉडल के लक्षणों का वर्णन करेंगे। हम अंतराअणुक बलों तथा द्रवों के गुणों जैसे, पृष्ठ तनाव (surface tension), श्यानता (viscosity), वाष्प दाब (vapour pressure), क्वथनांक (boiling point), तथा वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्मा (molar enthalpy of vaporization) के बीच सह संबंध की व्याख्या करेंगे। अंत में हम द्रव क्रिस्टलों, उनके प्रकार तथा उनके अनुप्रयोगों का संक्षेप में अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप :

- द्रवों की संरचना की व्याख्या कर सकेंगे,
- द्रवों के पृष्ठ तनाव व श्यानता के महत्व को बता सकेंगे,
- वाष्प दाब, क्वथनांक तथा वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्मा की आणविक अन्योन्यक्रियाओं पर गुणात्मक निर्भरता की चर्चा कर सकेंगे,
- ट्राउटन नियम का वर्णन तथा व्याख्या कर सकेंगे, तथा
- द्रव क्रिस्टलों के प्रकार व उनके अनुप्रयोग की चर्चा कर सकेंगे।

4.2 गैसों और ठोसों से द्रवों की तुलना

हम ठोस को गर्म करके अथवा गैस के (निश्चित परिस्थितियों में) शीतलन से द्रव प्राप्त कर सकते हैं। इसलिए, द्रव अवस्था, ठोस तथा गैसीय अवस्थाओं के बीच की है। किसी ठोस के कण अपनी साम्यावस्था के आस-पास केवल कंपनिक गति (vibrational motion) ही कर सकते हैं। ठोस क्रिस्टल में उपस्थित प्रबल अंतराअणुक बल, कणों की प्रतिबंधित (restricted) गति व उनकी क्रमबद्ध व्यवस्था के लिए उत्तरदायी हैं।

इसके परिणामस्वरूप ठोस की निश्चित आकृति होती है। इसके विपरीत गैस के अणु अनियमित गति दर्शाते हैं तथा उनकी अनियमित व्यवस्था होती है। गैसों पात्र के आयतन को पाने के लिए अपना प्रसार या संकुचन कर सकती हैं। इसलिए गैसों के लिए कोई निश्चित आकृति या आयतन नहीं होता है। द्रवों के अभिलक्षण गैस व ठोस के चरम

(extremes) के बीच के होते हैं। द्रव के कण एक स्थान से दूसरे स्थान तक गति करने के लिए स्वतंत्र होते हैं। इस गुण में द्रव गैस से समानता दर्शाते हैं। द्रव की बहने की क्षमता के कारण यह पात्र की आकृति को धारण कर सकता है परंतु फिर भी यह पात्र को भरने के लिए अपना प्रसार या संकुचन नहीं कर सकता है और इसलिए ठोस से समानता दर्शाता है। आइए, अब हम द्रव के संरचनात्मक पहलू का अध्ययन करें।

4.3 द्रवों की संरचना

द्रव में कण, ठोस के समान सुव्यवस्थित नहीं होते हैं, और गैस के समान अव्यवस्थित भी नहीं। इस तथ्य को स्थापित करने के लिए हम तीन प्रमाण प्रस्तुत करते हैं।

संगलन तथा वाष्पन में आयतन परिवर्तन

अधिकतर द्रव अपनी ठोस अवस्था की तुलना में अधिक आयतन घेरते हैं। परंतु अपवाद के रूप में बर्फ की तुलना में जल कम आयतन घेरता है। यह गुण कुछ अन्य द्रवों में भी पाया जाता है। इसके बारे में चर्चा हम प्रावस्था साम्य (phase equilibria) नामक इकाई में करेंगे।

शुद्ध ठोस एक निश्चित ताप पर पिघल कर द्रव देता है। इस प्रक्रिया को संगलन (fusion) कहते हैं। सामान्यतया यह देखा गया है कि संगलन के समय आयतन 10 प्रतिशत बढ़ जाता है। इसका तात्पर्य है कि संगलन के समय पदार्थ अपनी सुव्यवस्थित संरचना को काफी सीमा तक बनाए रखता है। इसके विपरीत, क्वथनांक पर द्रव के वाष्प में परिवर्तन से (जिसे वाष्पन vaporization कहते हैं) आयतन 100-1000 गुणा बढ़ जाता है। वाष्पन के समय आयतन में अत्यधिक बढ़ोतरी यह दर्शाती है कि कण अधिक अव्यवस्थित अवस्था में परिवर्तित हो गए हैं।

संगलन तथा वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्माएँ

दिए गए ताप और दाब पर किसी पदार्थ की अवस्था उसमें उपस्थित अंतराणुक बलों द्वारा निर्धारित की जाती है। संगलन, वाष्पन, इत्यादि, पदार्थ पर लगने वाले बाह्य बलों (जैसे, दाब) पर निर्भर करते हैं।

स्थिर दाब पर एक मोल ठोस को उसके गलनांक पर द्रव में रूपांतरण के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा को संगलन की मोलीय पूर्ण ऊष्मा (ΔH_{fus}°) कहते हैं। इसी प्रकार, स्थिर दाब पर एक मोल द्रव को उसके क्वथनांक पर वाष्प में रूपांतरण के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा को वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्मा (ΔH_{vap}°) कहते हैं। सारणी 4.1 में कुछ पदार्थों के लिए ΔH_{fus}° , ΔH_{vap}° तथा क्वथनांक (BP) के मान दिए गए हैं। यह देखा गया है कि सभी पदार्थों के लिए ΔH_{vap}° , ΔH_{fus}° से अधिक है। द्रव के वाष्प में रूपांतरण के लिए आवश्यक ऊष्मा, ठोस के द्रव में रूपांतरण के लिए आवश्यक ऊष्मा से अधिक होती है। यह मानना तर्क संगत है कि अवस्था परिवर्तन के समग्र अधिक ऊष्मा का अवशोषण, अव्यवस्था में बढ़ोतरी से संबंधित है। इस धारणा पर हम सोच सकते हैं कि द्रव में गैस की अपेक्षा अधिक क्रमबद्ध व्यवस्था होती है।

सारणी 4.1 : कुछ पदार्थों की संगलन (ΔH_{fus}°) व वाष्पन (ΔH_{vap}°) की मोलीय पूर्ण ऊष्माएँ तथा क्वथनांक (BP)

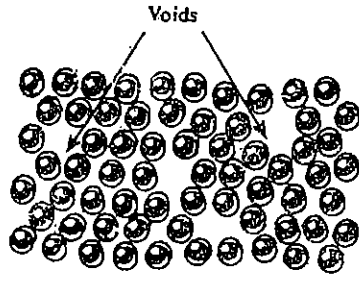
पदार्थ	$\Delta H_{fus}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{vap}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	BP/K
मेथेन	1.0	8.2	111.5
एथेन	2.9	14.5	184.4
प्रोपेन	3.5	19.0	231
डाईएथिल ईथर	7.6	26.9	308
एथानॉल	5.1	39.1	351
जल	6.1	40.7	373
बेन्ज़ीन	10.1	31.1	353
मर्करी	2.5	59.2	630
सिल्वर	12.2	259	2430
ऐलुमिनियम	10.9	292	2720

द्रवों द्वारा X-किरणों का विवर्तन

अगली इकाई में हम अध्ययन करेंगे कि ठोस क्रिस्टल द्वारा X-किरणों का विवर्तन (diffraction) एक स्पष्ट विवर्तन चित्र उत्पन्न करता है। विवर्तन चित्र की स्पष्टता क्रिस्टल जालक (lattice) में परमाणुओं या आयनों की क्रमबद्ध व्यवस्था का सूचक है। दूसरी ओर, गैसों में X-किरणों के साथ विवर्तन रेखाएँ नहीं उत्पन्न करती हैं। यह गैस में अणुओं की अनियमित व्यवस्था तथा गति के कारण है। द्रव, X-किरणों के साथ विवर्तन चित्र देते हैं, यद्यपि रेखाएँ विसरित (diffuse — अर्थात् अत्यंत स्पष्ट नहीं) होती हैं। विसरित विवर्तन चित्र यह स्पष्ट करता है कि द्रवों में कणों की व्यवस्था आंशिक रूप से क्रम में है, पूर्ण रूप से नहीं। प्रायोगिक आंकड़े यह दर्शाते हैं कि द्रव में किसी कण के कुछ नजदीकी कण स्पष्ट व निश्चित दूरी पर हैं, अधिक दूरी वाले कण अनियमित रूप से वितरित हैं। इसका तात्पर्य है कि द्रव में कणों की व्यवस्था लघु परास व्यवस्था (short-range order) तथा दीर्घ परास अव्यवस्था (long-range

X-किरणों का परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों के नियमित ब्यूह द्वारा प्रकीर्णन (scattering), X-किरण विवर्तन कहलाता है।

disorder) दोनों दर्शाती है। द्रवों में कणों के निकटतम पड़ोसी कणों की संख्या विभिन्न क्षेत्रों में समान नहीं होती है। द्रवों की संरचना का एक मॉडल चित्र 4.1 में दर्शाया गया है।



चित्र 4.1 : द्रवों की संरचना का मॉडल

इस मॉडल के मुख्य पहलू यहाँ संक्षेप में दिए गए हैं :

- द्रव में कण काफी नजदीक होते हैं।
- इन कणों की गतिज ऊर्जा (और इसलिए, कणों की चाल) ठोस के कणों की तुलना में अधिक होती है।
- अधिक चाल के कारण प्रत्येक कण अधिक स्थान घेरता है और द्रव संगत ठोस से कम सघन (dense) होता है।
- द्रवों व ठोसों के सापेक्ष घनत्व को समझाने के लिए यह माना जाता है कि द्रव के अणुओं के बीच कुछ रिक्त स्थान (voids) होते हैं।
- ये रिक्त स्थान द्रव के बहने में सहायक होते हैं।
- रिक्त स्थान के निकट का कण गैस के कण के समान व्यवहार दर्शाता है।

ऊपर दिए गए तथ्यों के आधार पर निम्न बोध प्रश्न हल कीजिए।

बोध प्रश्न 1

गैसों की तुलना में द्रव कम संपीडनीय (compressible) होते हैं। कारण बताइए।

4.4 पृष्ठ तनाव तथा श्यानता

द्रवों की संरचना के अध्ययन के बाद, अब हम द्रव के गुणों का अध्ययन करेंगे। द्रवों के तीन अभिलाक्षणिक गुण इस प्रकार हैं :

- स्पष्ट व निश्चित सतह धारण करना,
- बहने की क्षमता रखना,
- सतह से ऊपर के स्थान में वाष्पित होने की प्रवृत्ति दिखाना तथा वाष्प दाब लगाना।

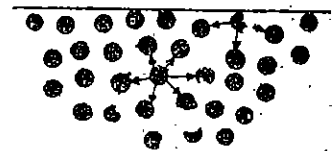
ये गुण द्रव में अंतराअणुक बलों की प्रबलता से संबंधित हैं। अब हम द्रवों के पृष्ठ तनाव तथा श्यानता की चर्चा करेंगे।

पृष्ठ तनाव

द्रव की सतह की उपस्थिति से पृष्ठ तनाव उत्पन्न होता है। आइए, देखें, यह कैसे उत्पन्न होता है। बाह्य बलों की अनुपस्थिति में द्रव स्वतः गोलाकार बूँदे बनाते हैं। यह इस तथ्य से भी जाहिर होता है कि एक दिए हुए आयतन के लिए गोले का पृष्ठीय क्षेत्रफल अन्य किसी भी आकृति के क्षेत्रफल से कम होता है। यह आकर्षक परिघटना, पृथ्वी, सूर्य, चंद्रमा, इत्यादि की गोलाकार आकृति का एक कारण है। आइए, अब हम पृष्ठीय क्षेत्रफल को न्यूनतम करने वाले बलों की उत्पत्ति की व्याख्या करें।

किसी द्रव के अंतःस्थित (interior) एक अणु उसके परिस्थान में उपस्थित सभी अणुओं द्वारा आकर्षित होता है। यह हर दिशा में समान रूप से खिंचता है। परंतु द्रव की सतह पर उपस्थित अणु केवल उसके नीचे वाले अणुओं द्वारा ही आकर्षित होता है (चित्र 4.2)।

गुरुत्व-विहीन वातावरण में द्रव की बूँद की आकृति केवल पृष्ठ तनाव द्वारा संचालित होती है। यदि पृथ्वी पर गुरुत्वीय बल अनुपस्थित हो तब नदियाँ तथा सागरों में जल की समतल सतह गोलाकार बूँदों के ब्यूह (समूह) जैसी दिखाई देगी।



चित्र 4.2 : द्रव के समष्टि (bulk) और सतह पर स्थित अणुओं तथा उनके समीप स्थित अणुओं के बीच आकर्षण

इसलिए, द्रव की सतह के अणु पृष्ठ क्षेत्रफल को न्यूनतम करने की कोशिश करते हुए अंदर की तरफ खिंचते हैं। सतह की संकुचित होने की इस प्रवृत्ति के कारण सतह के प्रत्येक बिंदु पर रबर की तनी हुई झिल्ली जैसा एक बल होता है। द्रव द्वारा उसके पृष्ठ क्षेत्रफल को बढ़ाने के प्रतिरोध का तात्पर्य उसके पृष्ठ तनाव से है। इसे उस ऊर्जा के रूप में परिभाषित किया जाता है जो द्रव के अणु को अंतःस्थिति से सतह पर लाकर एक इकाई पृष्ठ क्षेत्रफल बढ़ाने के लिए आवश्यक है। इसे प्रति इकाई लंबाई के बल (द्रव की सतह पर लंब) के रूप में भी परिभाषित किया जाता है। इन दो परिभाषाओं के संगत पृष्ठ तनाव के SI मात्रक $J m^{-2}$ तथा $N m^{-1}$ है (जो निःसंदेह तुल्य हैं)। इसे यूनानी अक्षर γ द्वारा दर्शाया जाता है। तापमान में वृद्धि द्रव के अणुओं की तापीय गति को बढ़ा देती है, यह अंतराअणुक बलों के प्रभाव का प्रतिरोध करता है। इस प्रकार जब तापमान बढ़ाया जाता है, पृष्ठ तनाव कम हो जाता है।

कुछ द्रवों के पृष्ठ तनाव के मान सारणी 4.2 में दिए गए हैं।

सारणी 4.2 : कुछ द्रवों के 293 K पर पृष्ठ तनाव के मान

द्रव	$10^2 \times \gamma / N m^{-1}$
जल	7.28
केन्जिन	2.89
कार्बन टेट्राक्लोराइड	2.64
क्लोरोफार्म	2.67
मर्करी	46.5

सारणी 4.2 में दिए गए पृष्ठ तनाव के मान तब प्राप्त किए गए हैं जब द्रव अपने वायु तथा वायु के संपर्क में होते हैं।

यदि वायु के स्थान पर किसी और गैस के संपर्क में मापन किया जाए तब इनका मान भिन्न होगा।

पृष्ठ तनाव के परिमाण को प्रभावित करने वाले कुछ कारक नीचे दिए गए हैं :

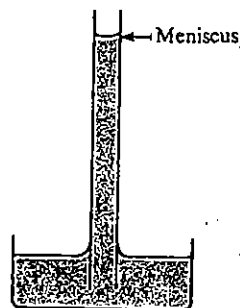
- प्रबल हाइड्रोजन आबंध वाले अणुओं का पृष्ठ तनाव अधिक होता है। उदाहरण के लिए, जल का पृष्ठ तनाव कार्बन टेट्राक्लोराइड जैसे अध्रुवीय द्रवों से लगभग तीन गुणा अधिक होता है।
- धात्विक आबंधन भी उच्च पृष्ठ तनाव पैदा करता है। उदाहरणार्थ, मर्करी का पृष्ठ तनाव जल के पृष्ठ तनाव से छः गुणा अधिक होता है।
- बड़े परमाणुओं वाले अणुओं में परिक्षेपण बल (dispersion forces) काफी महत्वपूर्ण होता है और द्विध्रुव-द्विध्रुव बलों से अधिक महत्वपूर्ण होता है। वास्तव में, कार्बन टेट्राक्लोराइड का पृष्ठ तनाव क्लोरोफार्म के पृष्ठ तनाव से थोड़ा सा ही कम होता है; CCl_4 में लंडन बलों का प्रभाव, $CHCl_3$ में लंडन तथा द्विध्रुव-द्विध्रुव बलों के संयोजित प्रभाव के बराबर होता है।
- अंतराअणुक बलों से केशिका क्रिया (capillary action) उत्पन्न होती है। यह केशिका (काँच की पतली नली) में द्रव के स्तर का बढ़ना है (चित्र 4.3 क)। इस गुण के लिए दो प्रकार के बल उत्तरदायी हैं—संसंजक (cohesive) तथा आसंजक (adhesive)। जैसा कि इकाई 3 में बताया गया था द्रव के अणुओं के बीच अंतराअणुक बलों को संसंजक बल कहते हैं। आसंजक बल द्रव तथा केशिका की दीवार के अणुओं के बीच विद्यमान होते हैं। उदाहरण के लिए, काँच में कई ऑक्सीजन के परमाणु होते हैं; प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु (आंशिक ऋणात्मक आवेश के साथ) किसी ध्रुवीय अणु जैसे, जल के धनात्मक सिरे को आकर्षित करता है।

एक अथवा एक से अधिक द्रवों के अणुओं के बीच आकर्षण के कारण संसंजक (cohesion) उत्पन्न होता है, जबकि आसंजक (adhesion) द्रव तथा केशिका की दीवार के अणुओं के बीच आकर्षण के कारण उत्पन्न होता है।

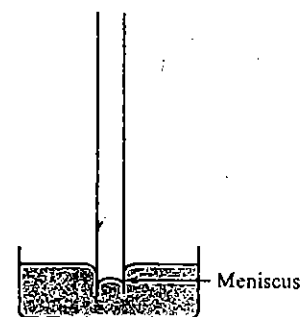
पृष्ठ तनाव की परिघटना, वर्णलेखन (chromatography), कोलाइड (colloids), उत्प्रेरण (catalysis), साबुन की अपमार्जक क्रिया (detergent action of soaps) इत्यादि को समझने के लिए महत्वपूर्ण है।

केशिका क्रिया के कुछ परिचित उदाहरण निम्न हैं :

- मृदा में जल का संचलन (movement)
- पोषक पदार्थ से घुले हुए जल का जड़ों से पेड़ के ऊपर तक बढ़ना
- सीमेंट की संरचना में जल का प्रवेश



(क)



(ख)

चित्र 4.3 : (क) जल जैसा ध्रुवीय द्रव केशिका में ऊपर बढ़ता है—काँच की नली में जल का अवतल मेनिस्कस होता है

(ख) मर्करी जैसा धात्विक द्रव स्तर का अवनमन (depression) दर्शाता है—मर्करी का उत्तल मेनिस्कस होता है

आसंजक बल के कारण जल काँच को "गीला" (wet) करता है। जब केशिका जल के संपर्क में होती है तो ऊपरी ओर कार्य करने वाले आसंजक बलों के कारण जल-स्तंभ (water column) ऊपर की ओर खिंच जाता है। केशिका

में जल-स्तंभ की ऊँचाई इस प्रकार होती है कि ऊपर की ओर कार्य करने वाले आसंजक बल नीचे की ओर लगने वाले संसंजक बलों को (जो जल-स्तंभ के भार के रूप में होते हैं) संतुलित करते हैं। केशिका में जल-स्तंभ की ऊँचाई नली की त्रिज्या (radius) के व्युत्क्रमानुपाती होती है। इसलिए केवल कम त्रिज्या वाली नली में ही केशकीय उन्नयन (capillary rise) अर्थपूर्ण होता है।

काँच की नली में जल का अवतल मेनिस्कस (concave meniscus) यह दर्शाता है कि काँच की ओर जल के आसंजक बल इसके संसंजक बल से अधिक प्रबल होते हैं। लेकिन मर्करी जैसा धात्विक द्रव केशिका के संपर्क में नीचा स्तर तथा उत्तल मेनिस्कस (convex meniscus) दर्शाता है (चित्र 4.3 ख)। यह व्यवहार उस द्रव के लिए अभिलाक्षणिक होता है जिसमें इसके अणुओं के बीच संसंजक बल अणु तथा काँच के बीच आसंजक बलों की अपेक्षा अधिक प्रबल होते हैं।

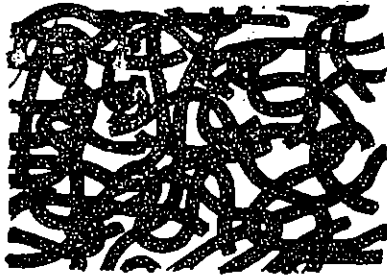
श्यानता

श्यानता (viscosity) द्रव का एक और ऐसा गुण है जो उसके अंतराअणुक बलों पर निर्भर करता है; यह प्रवाह के प्रति प्रतिरोध (resistance) का माप है। द्रव, जिसकी श्यानता अधिक होती है वह धीमे प्रवाहित होता है। इसे यूनानी अक्षर η (ईटा) द्वारा दर्शाया गया है। इसका मात्रक Pa s है। यह ताप बढ़ने के साथ कम होती है। कुछ द्रवों की श्यानताएं सारणी 4.3 में दी गई हैं।

सारणी 4.3 : कुछ द्रवों की 298 K पर श्यानता (η)

द्रव	η /Pa s
जल	8.90×10^{-4}
बेन्ज़ीन	6.0×10^{-4}
ग्लिसरॉल	0.945
क्लोरोफॉर्म	4.7×10^{-4}

अधिक अंतराअणुक बलों वाले द्रव धीरे-धीरे प्रवाहित होते हैं तथा श्यान (viscous) द्रव कहलाते हैं। हाइड्रोजन आबंधन इस संदर्भ में विशेष रूप से महत्वपूर्ण है क्योंकि इसके द्वारा निकटवर्ती अणु प्रबलता से बंधे रह सकते हैं। यह उस तथ्य को दर्शाता है कि जल की श्यानता बेन्ज़ीन तथा क्लोरोफॉर्म, जिनमें कोई हाइड्रोजन आबंधन नहीं होता है, की तुलना में अधिक है। ग्लिसरॉल की उच्च श्यानता भी मुख्य रूप से इसके द्वारा बनाए जाने वाले बहुत से हाइड्रोजन आबंधनों के कारण है। आणविक व्यवस्था के कारण भी अधिक श्यानता हो सकती है। गुरु हाइड्रोकार्बन तेल (heavy hydrocarbon oil) तथा ग्रीज़ (grease) हाइड्रोजन आबंधित नहीं हैं परन्तु अत्यधिक श्यान (viscous) हैं। उनकी अधिक श्यानता आंशिक रूप से लंबन बलों के कारण होती है तथा आंशिक रूप से दीर्घ श्रृंखला अणुओं (long-chain molecules) के आपस में उलझने के कारण होती है। यह प्लेट में रखे पके हुए नूडल के समान दिखाई देता है (चित्र 4.4)।



चित्र 4.4 : आपस में उलझे हुए गुरु हाइड्रोकार्बन तेल के अणु

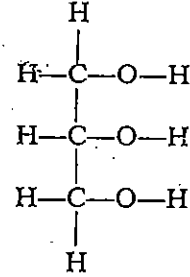
पृष्ठ तनाव तथा श्यानता के बारे में ऊपर दी गई चर्चा का उपयोग करके निम्न बोध प्रश्नों को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 2

लकड़ी के जलसह (water-proof) विलेपन (coating) के लिए पैराफिन मोम का उपयोग होता है। कारण की व्याख्या कीजिए।

(संकेत : पैराफिन मोम ठोस हाइड्रोकार्बनों का मिश्रण होता है।)

किसी नली में द्रव की ऊपरी सतह मेनिस्कस कहलाती है।



ग्लिसरॉल

श्यानता का मापन बहुलकों (polymers) के आणविक आणविक द्रव्यमान (relative molecular mass) के मूल्यांकन में सहायक होता है।

बोध प्रश्न 3

ऑक्टेन (C_8H_{18}), नोनेन (C_9H_{20}) तथा डेकेन ($C_{10}H_{22}$) में से किस ऐल्केन की श्यानता सबसे अधिक होती है?

.....

.....

.....

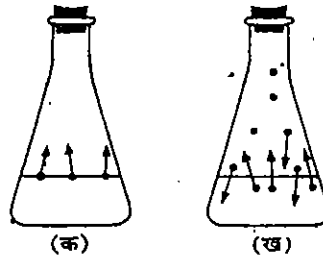
4.5 वाष्पन

द्रव की सतह से वाष्प के रूप में अणुओं का पलायन (escape) वाष्पन अथवा वाष्पीकरण कहलाता है। इस प्रक्रिया को समझने के लिए यह जानना आवश्यक है कि वाष्प दाब, क्वथनांक तथा वाष्पन की पूर्ण ऊष्मा परस्पर तथा अंतराअणुक बलों से किस प्रकार संबंधित है।

4.5.1 वाष्प दाब

द्रव के अणु निरंतर गति करते हैं। इस गति के समय, पर्याप्त गतिज ऊर्जा वाले अणु द्रव की सतह से निकलकर वाष्प के रूप में बाहर आ सकते हैं। यदि हम द्रव को किसी खुले पात्र में रखें तब अणु वायुमंडल में प्रवेश करते हैं तथा द्रव का वाष्पन होता रहता है। लेकिन यदि द्रव को किसी बंद पात्र में रखें, तब द्रव के अणुओं की वाष्प अवस्था में संख्या पहले तो बढ़ती है (चित्र 4.5 क)। फिर यह अणु द्रव की सतह पर वापिस आना शुरू कर देते हैं जिसे द्रवण (condensation) कहते हैं। द्रवण की दर तब तक बदलती रहती है जब तक वह वाष्पन की दर के बराबर न हो जाए तथा द्रव के ऊपर का स्थान वाष्प से संतृप्त (saturate) न हो जाए (चित्र 4.5 ख)। किसी दिए गए ताप पर अपने द्रव के संपर्क में वाष्प जो दाब लगाता है उसे वाष्प दाब कहते हैं।

किसी विलायक में अवाष्पशील विलेय को डालने से उसका वाष्प दाब कम हो जाता है। इस तथा संबंधित प्रभावों की चर्चा अग्रसूत्र गुणधर्म (colligative properties) की इकाई में की जाएगी।

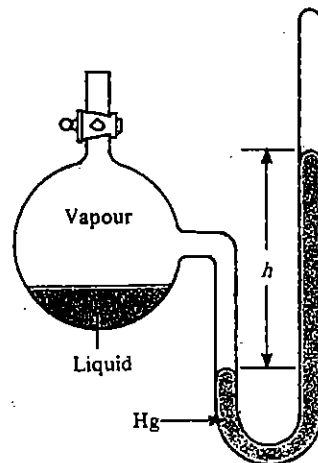


चित्र 4.5 : (क) शुरू में अणु द्रव से वाष्प प्रावस्था में जाते हैं, (ख) साम्यावस्था पर वाष्पन की दर द्रवण की दर के बराबर होती है।

किसी द्रव के वाष्प दाब को मापने के लिए उसे किसी पात्र में डाला जाता है तथा उसे बंद करके एक 'U' आकार की नली, जिसमें मर्करी भरा हो (चित्र 4.6), से जोड़ दिया जाता है। मर्करी स्तंभ (mercury column) की ऊँचाई के अंतर (h) को mm Hg मात्रक में माप लिया जाता है। SI मात्रकों में वाष्प दाब का परिकलन निम्न तुल्यता व्यंजक द्वारा किया जा सकता है:

$$760 \text{ mm Hg} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(इकाई 1 के भाग 1.6 में किए गए मात्रक रूपांतरणों का पुनः स्मरण करें)



चित्र 4.6 : वाष्प दाब का मापन

कुछ द्रवों के वाष्प दाब के मान सारणी 4.4 में दिए गए हैं।

द्रव

सारणी 4.4 : कुछ द्रवों के 298 K पर वाष्प दाब

पदार्थ	वाष्प दाब/Pa
मर्करी	0.227
जल	3.17×10^3
एथानॉल	7.85×10^3
डाईएथिल ईथर	5.90×10^4
बेन्ज़ीन	1.26×10^4

सारणी 4.4 से यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि जिन द्रवों में प्रबल अंतराअणुक बल कार्य करते हैं वह आसानी से वाष्पित नहीं होते हैं और उनका वाष्प दाब कम होता है। प्रबल हाइड्रोजन आबंधन के कारण जल का वाष्प दाब एथानॉल से कम तथा एथानॉल का डाईएथिल ईथर से कम होता है। धात्विक आबंधन परमाणुओं के बीच प्रबल अन्योन्यक्रिया दर्शाता है; इसके परिणामस्वरूप मर्करी का वाष्प दाब कम होता है।

तापमान के साथ-साथ द्रव के अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा भी बढ़ती जाती है। वाष्प के रूप में पलायन करने वाले अणुओं की संख्या भी बढ़ती जाती है। इसलिए, वाष्प दाब, ताप के साथ-साथ बढ़ जाता है। इसे समझाने के लिए सारणी 4.5 में जल के वाष्प दाब भिन्न-भिन्न तापों पर दिए गए हैं।

सारणी 4.5 : भिन्न-भिन्न तापों पर जल का वाष्प दाब

ताप/K	वाष्प दाब/Pa
283	1.226×10^3
293	2.330×10^3
323	1.233×10^4
348	3.850×10^4
373	1.013×10^5

किसी द्रव के वाष्प दाब तथा ताप के बीच एक मात्रात्मक संबंध होता है जिसे क्लॉसियस-क्लैपरॉन समीकरण कहते हैं। इसकी चर्चा हम इकाई 8 में करेंगे। आइए, अब हम द्रव के क्वथनांक को परिभाषित करें।

4.5.2 क्वथनांक

वह ताप जिस पर द्रव का वाष्प दाब, बाह्य दाब के बराबर होता है उसे क्वथनांक (boiling point) कहते हैं। इस ताप पर द्रव के अंतरंग (interior) में उत्पन्न वाष्प के कारण लगातार बुलबुले बनते हैं जो क्वथन (boiling) का विशिष्ट लक्षण है। जब तक सारा द्रव वाष्पित न हो जाए, उबलते हुए द्रव का ताप (ऊष्मा अवशोषण होते हुए भी) स्थिर रहता है।

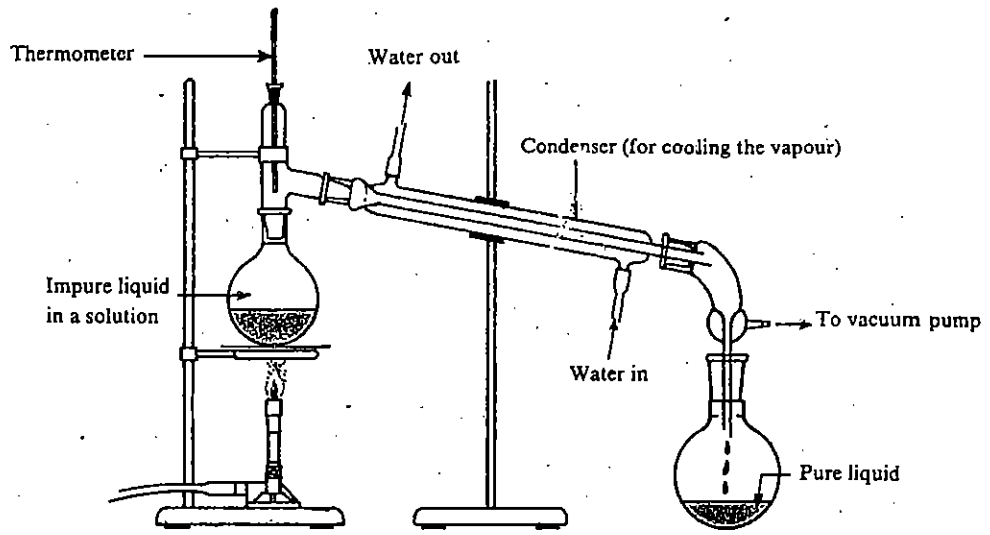
किसी द्रव का 1.013×10^5 Pa (1 atm) दाब पर, क्वथनांक उसका प्रसामान्य क्वथनांक (normal boiling point) कहलाता है। इस पाठ्यक्रम में दिए गए क्वथनांक, प्रसामान्य क्वथनांक हैं। एक कम वाष्पशील द्रव (अर्थात् सामान्य ताप पर जिस द्रव का निम्न वाष्प दाब हो) के वाष्प दाब को वायुमंडलीय दाब के बराबर लाने के लिए अधिक ताप तक गर्म करना होता है। अर्थात् एक कम वाष्पशील द्रव का क्वथनांक अधिक होता है। इसके विपरीत एक अधिक वाष्पशील द्रव (अर्थात् वह द्रव जिसका सामान्य ताप पर वाष्प दाब अधिक हो) के वाष्प दाब को वायुमंडलीय दाब के बराबर प्राप्त करने के लिए कम गर्म करने की आवश्यकता होती है। जल तथा डाईएथिल ईथर के क्वथनांकों (सारणी 4.1) तथा वाष्प दाब (सारणी 4.4) के निरीक्षण से पता चलता है कि जल कम वाष्पशील है तथा इसका उच्च क्वथनांक है; जबकि डाईएथिल ईथर ज्यादा वाष्पशील है और इसका निम्न क्वथनांक है।

आइए, अब क्वथनांक पर बाह्य दाब के प्रभाव का अध्ययन करें।

बाह्य दाब बढ़ाने पर क्वथनांक बढ़ता है और बाह्य दाब कम करने पर क्वथनांक कम होता है। इस नियम का उपयोग समानीत दाब (reduced pressure) पर आसवन (distillation) के लिए किया जाता है (चित्र 4.7)। इसका अर्थ है कि हम किसी द्रव को वायुमंडलीय दाब से कम दाब पर उबाल सकते हैं। यदि किसी द्रव का क्वथनांक अधिक है तथा वह गर्म करने पर अपघटित (decompose) हो जाता है तब हम दाब को कम करके उस द्रव को कम ताप पर उबाल सकते हैं। दाब को कम करने के लिए एक निर्वात चूषण पंप (vacuum suction pump) का उपयोग किया जाता है।

जल का एक अणु चार हाइड्रोजन आबंध बना सकता है; दो, ऑक्सीजन के दो एकाकी युग्मों के साथ तथा दो हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ। एथानॉल का एक अणु केवल तीन हाइड्रोजन आबंध बना सकता है, दो, ऑक्सीजन परमाणु के साथ तथा एक हाइड्रोजन परमाणु के साथ। जल का हाइड्रोजन आबंधन एथानॉल से अधिक प्रबल होता है।

किसी विलयन में से वाष्पन तथा द्रवण द्वारा शुद्ध पदार्थों को पृथक करने की प्रक्रिया आसवन कहलाती है।



चित्र 4.7 : समानीत दाब पर आसवन

समानीत दाब पर आसवन का उपयोग प्रायः कार्बनिक तथा अकार्बनिक यौगिकों के पृथक्करण व शोधन (purification) में किया जाता है। इसका एक वाणिज्य अनुप्रयोग यह है कि कई खाद्य उत्पादों में से आधिक्य (excess) जल को समानीत दाब पर उबाल कर निकाल दिया जाता है। सारणी 4.5 को हम एक दूसरे दृष्टिकोण से भी देख सकते हैं, अर्थात् यह भिन्न-भिन्न बाह्य दाबों पर जल के क्वथनांक देती है। इस प्रकार $1.226 \times 10^3 \text{ Pa}$ (0.0121 atm) के समानीत दाब पर जल 283 K पर उबलता है, इस दाब पर जल का क्वथनांक 90 K कम हो जाता है।

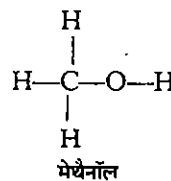
जल के कई अपसामान्य परंतु उपयोगी अभिलक्षण होते हैं। सबसे विचित्र इसके वाष्पन की पूर्ण ऊष्मा उच्च है जिसके कारण जल हमारे ग्रह तथा हमारे शरीर के लिए प्रभावकारी शीतलक (coolant) का कार्य करता है। पृथ्वी की सतह तथा मनुष्य के शरीर, दोनों में लगभग 70% जल होना एक दिलचस्प तथ्य है।

इकाई 3 में हमने क्वथनांकों व अंतराअणुक बलों के सहसंबंधों का अध्ययन किया था। यदि हम मिलते-जुलते यौगिकों की तुलना करें तब एक रोचक बात सामने आती है कि अंतराअणुक बलों का क्वथनांकों व वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्माओं पर प्रभाव एक समान है। आइए, हम सारणी 4.1 का अध्ययन इस दृष्टिकोण से करें। जल का हाइड्रोजन आबंधन एथानॉल से प्रबल है, जल का क्वथनांक व वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्मा भी एथानॉल से अधिक है। ऐल्केनों में लंडन बलों की बढ़ती तीव्रता के कारण क्वथनांक तथा वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्मा भी बढ़ जाते हैं। मर्करी, सिल्वर, तथा ऐलुमिनियम के उच्च क्वथनांकों तथा वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्माओं के मामलों में धात्विक आबंधन का प्रभाव स्पष्ट देखा जा सकता है।

द्रवों के क्वथनांकों व वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्माओं में समांतरता ने ट्राउटन को दोनों दृष्टियों के बीच संबंध प्रस्तावित करने के लिए प्रेरित किया। ट्राउटन नियम के अध्ययन से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्नों का उत्तर देकर अपने विचारों को व्यवस्थित कर लीजिए।

बोध प्रश्न 4

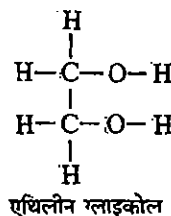
300 K पर मेथेनॉल का वाष्प दाब एथानॉल से अधिक है। कारण सुझाएँ।



बोध प्रश्न 5

निम्न यौगिकों को क्वथनांकों के बढ़ते क्रम में लिखें :

एथानॉल, ग्लिसरॉल तथा एथिलीन ग्लाइकोल



4.6 ट्राउटन नियम

ट्राउटन नियम का वर्णन निम्न प्रकार से किया जा सकता है :

किसी द्रव के वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्मा तथा उसके क्वथनांक (BP) का अनुपात लगभग $85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ होता है।

$$\text{अर्थात् } \frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{\text{BP}} = 85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \dots (4.1)$$

जिन द्रवों में हाइड्रोजन आबंधन अनुपस्थित है, उनके लिए ट्राउटन नियम लागू होता है। $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}/\text{BP}$ के अनुपात को वाष्पन एंट्रॉपी (entropy of vaporization) भी कहा जाता है। यह किसी पदार्थ की वाष्पन द्वारा अर्जित अव्यवस्था का माप है। वाष्पन के समय, हाइड्रोजन आबंधित द्रव गैर हाइड्रोजन आबंधित द्रव की तुलना में अधिक अर्जित करता है, इस प्रकार हाइड्रोजन आबंधित द्रवों के लिए $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}/\text{BP}$ का मान $85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ से अधिक होता है। उदाहरण के लिए, जल व एथानॉल के लिए $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}/\text{BP}$ का मान क्रमशः 109 तथा $112 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ।

अधुवीय द्रवों के लिए यदि क्वथनांक व वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्मा में से कोई एक ज्ञात हो तब समीकरण 4.1 का उपयोग करके दूसरे का मान परिकलित किया जा सकता है। आइए, हम बेन्ज़ीन की वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्मा का परिकलन करें, इसका क्वथनांक 353 K है। समीकरण 4.1 का उपयोग करके,

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} &= 353 \text{ K} \times 85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 30 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

सारणी 4.1 में दिया गया प्रायोगिक मान = 31.1 kJ mol^{-1}

अब तक हमने द्रवों के अभिलक्षणों का अध्ययन किया। यौगिकों का एक वर्ग ऐसा भी होता है जो द्रवों की तरह प्रवाहित होते हैं तथा जिनकी संरचना ठोसों के समान होती है, इन्हें द्रव क्रिस्टल कहते हैं। द्रव क्रिस्टलों का अध्ययन हम अगले भाग में करेंगे। अगले भाग में जाने से पहले आप निम्न बोध प्रश्न हल करने का प्रयत्न कीजिए।

बोध प्रश्न 6

कार्बन टेट्राक्लोराइड 350 K पर उबलता है। उसके लिए वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्मा का परिकलन कीजिए।

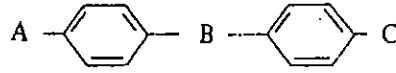
4.7 द्रव क्रिस्टल

गैस व द्रव समदैशिक (isotropic) होते हैं। इसका तात्पर्य यह है कि किसी गैस या द्रव के लिए किसी भौतिक गुण जैसे, अपवर्तनांक (refractive index), तापीय प्रसार गुणांक (coefficient of thermal expansion), वैद्युत चालकता (electrical conductivity), ध्वनि वेग (speed of sound) इत्यादि का मान प्रत्येक दिशा में एक समान होता है। इसके विपरीत यदि हर किसी क्रिस्टलीय ठोस का अकेले क्रिस्टल (एकल क्रिस्टल) के रूप में निरीक्षण करें तब वह भिन्न व्यवहार दर्शाता है। ऊपर दिए गए भौतिक गुणों का मान इस बात पर निर्भर करता है कि क्रिस्टल को मापन के समय किस दिशा में रखा गया है। ऐसा एकल क्रिस्टल विषमदैशिक (anisotropic) कहलाता है। कुछ स्थितियों में किसी क्रिस्टल के भिन्न फलक (faces) भिन्न उत्प्रेरक क्रियाशीलता (catalytic activity) दर्शाते हैं। पदार्थों का एक और वर्ग जो विषमदैशिक है, द्रव क्रिस्टल कहलाता है। आइए, पहले हम "द्रव क्रिस्टल" को परिभाषित करें और फिर हम देखेंगे कि इसकी विषमदैशिकता से किस प्रकार दिलचस्प अनुप्रयोग उत्पन्न होते हैं।

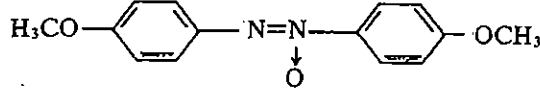
कुछ कार्बनिक यौगिकों के प्रायः दो गलनांक होते हैं। ऐसे क्रिस्टल को गर्म करने पर यह पहले एक निश्चित ताप पर पिघलकर आविल द्रव (turbid liquid) देता है, तद्उपरांत और गर्म करने पर आविल द्रव एक अलग ताप पर साफ द्रव में परिवर्तित हो जाता है। यह आविल द्रव "द्रव क्रिस्टल" कहलाता है।

एक हाइड्रोजन आबंधित द्रव अपनी आणविक व्यवस्था में गैर हाइड्रोजन आबंधित द्रव की तुलना में अधिक व्यवस्थित होता है। वाष्पन के समय हाइड्रोजन आबंधित द्रव की अव्यवस्था में गैर-हाइड्रोजन आबंधित द्रव की तुलना में ज्यादा वृद्धि होती है।

निम्न प्रकार के कई यौगिक द्रव क्रिस्टलों के रूप में पाए जाते हैं :



A, B तथा C प्रतिस्थायी (substituents) या कार्बन श्रृंखलाएं हैं। *p*-ऐज़ाक्सीऐनिसोल इसका एक उदाहरण है।



p-Azoxyanisole

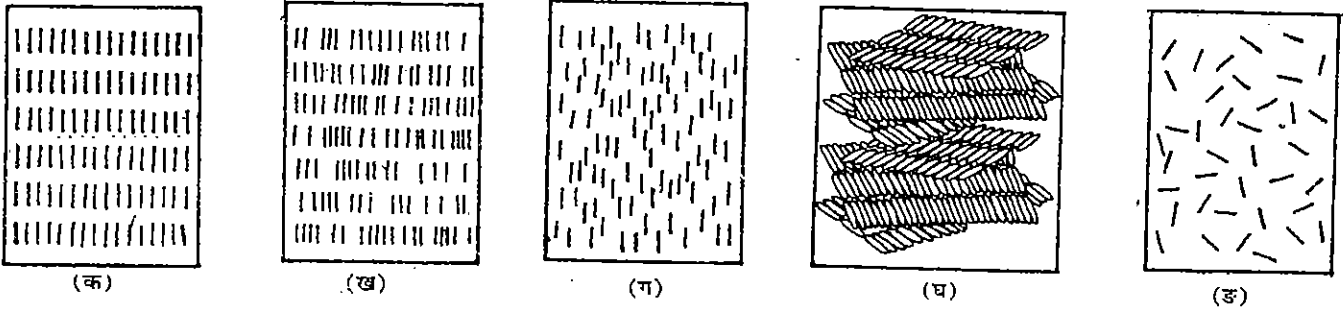
ऐसे अणुओं की लंबाई, चौड़ाई से अधिक होती है। सामान्यतः द्रव क्रिस्टलों में अणुओं की व्यवस्था सिगारों के पुंज के समान होती है। अणुओं के संरचना प्रतिरूप पर निर्भर करते हुए, द्रव क्रिस्टलों को निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया जा सकता है :

स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टलों में अणु समांतर परतों अथवा तलों में व्यवस्थित होते हैं। ये तल बराबर-बराबर दूरियों पर होते हैं। प्रत्येक तल के अणु एक ही दिशा में होते हैं। अर्थात् अणुओं का समान अभिविन्यास (orientation) होता है। ठोस क्रिस्टल (चित्र 4.8 क) तथा स्मेक्टिक क्रिस्टल (चित्र 4.8 ख) में केवल एक ही अंतर होता है कि ठोस क्रिस्टल में कणों के किसी तल में व्यवस्था नियमित अंतरालों में होती है, जबकि स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टल में ऐसा नहीं होता है।

नेमटिक द्रव क्रिस्टलों की प्रकाशिक प्रकृति अणुओं की अभिविन्यास पर निर्भर करती है।

नेमटिक द्रव क्रिस्टलों के सभी अणुओं का समान अभिविन्यास होता है (चित्र 4.8 ग)। स्मेटिक के विपरीत नेमटिक द्रव क्रिस्टलों के अणु तलों में व्यवस्थित नहीं होते हैं। नेमटिक द्रव क्रिस्टल पर विद्युत क्षेत्र लगाने पर उसके अणुओं का अभिविन्यास बदल जाता है। आणविक अभिविन्यास में परिवर्तन से प्रकाशिक गुणों (optical properties) में परिवर्तन होता है। नेमटिक द्रव क्रिस्टल अपने इसी विषमदैशिक व्यवहार के कारण LCD (द्रव क्रिस्टल प्रदर्श—liquid crystal display), घड़ियों तथा परिकल्पनों (calculators) में उपयोग किए जाते हैं।

कोलेस्टेरी द्रव क्रिस्टलों की बहुपरतीय संरचना होती है, परंतु प्रत्येक उत्तरोत्तर परत थोड़ी सी नत या ऐंठन युक्त होती है। चित्र 4.8 घ कोलेस्टेरी द्रव क्रिस्टल संरचना दर्शाता है। तुलना के लिए, द्रव में अणुओं की अव्यवस्थित व्यवस्था (समदैशिकता के लिए उत्तरदायी) चित्र 4.8 ड में दिखाई गई है।

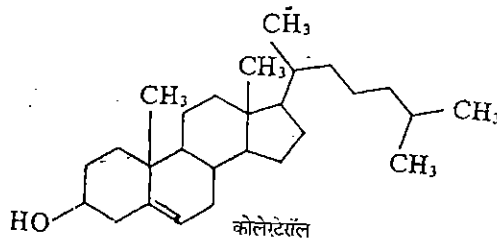


चित्र 4.8 : एकल क्रिस्टल, द्रव क्रिस्टल तथा द्रव की संरचना

(क) समदूरस्थ तलों में व्यवस्था; तलों के अंतर्गत नियमितता — एक एकल क्रिस्टल; (ख) समान अभिविन्यास, समदूरस्थ तलों में व्यवस्था, तलों के अंतर्गत कोई नियमितता नहीं — स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टल; (ग) समान अभिविन्यास, तलीय व्यवस्था अनुपस्थिति — नेमटिक द्रव क्रिस्टल; (घ) उत्तरोत्तर ऐंठन (successive twist) के साथ बहुपरतीय व्यवस्था; एकल परत के अंतर्गत समान अभिविन्यास — कोलेस्टेरी द्रव क्रिस्टल; (ड) न अभिविन्यास न ही तलीय व्यवस्था — द्रव

कोलेस्टेरी द्रव क्रिस्टल का रंग उसकी संरचना में परतों के ऐंठन पैटर्न (twist pattern) में परिवर्तन के साथ बदलता है।

संरचना में उत्तरोत्तर ऐंठन के फलस्वरूप क्रिस्टल की बहुपरतीय व्यवस्था में अंतर आ जाता है। इसी कारण कोलेस्टेरी द्रव क्रिस्टल रंगीन हो जाते हैं। तापमान में तनिक परिवर्तन भी ऐंठन की मात्रा को बदल देता है। इसके परिणामस्वरूप दृश्य प्रकाश की अलग-अलग तरंग दैर्ध्य का परावर्तन (reflection) होता है, अर्थात् ताप के साथ वर्ण परिवर्तन होता है। इस विषमदैशिक प्रकृति के कारण कोलेस्टेरी द्रव क्रिस्टलों का उपयोग तापमापी (thermometer) तथा त्वचा या विद्युत उपकरणों का ताप दर्शाने वाले उपकरण में किया जाता है। सुग्राही (sensitive) कोलेस्टेरी द्रव क्रिस्टलों का उपयोग करते हुए 0.001 K जितना कम ताप परिवर्तन भी मापा जा सकता है। द्रव क्रिस्टलों के इस वर्ग का नाम इस तथ्य पर आधारित है कि कोलेस्टेरॉल के कई व्युत्पन्न ऐसी प्रकृति दर्शाते हैं।



हम देखते हैं कि अणुओं के अभिविन्यास में अंतर के कारण नेमटिक अथवा कोलेस्टेरी द्रव क्रिस्टल के प्रकाशिक गुणों में अंतर होता है, इस प्रकार यह उसकी विषमदैशिक प्रकृति दर्शाता है। अब तक आपने जो अध्ययन किया है उसके आधार पर निम्न बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 7

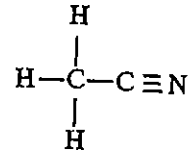
समदैशिक पदार्थ, विषमदैशिक पदार्थ से किस प्रकार भिन्न होता है?

4.8 सारांश

इस इकाई में हमने द्रवों के अभिलक्षणों का अध्ययन किया है। द्रव संरचना के लिए प्रतिपादित मॉडल की चर्चा की गई है। द्रवों के पृष्ठ तनाव व श्यानता की व्याख्या तथा इन अभिलक्षणों की अंतराअणुक बलों पर निर्भरता दर्शाई गई है। हमने द्रवों के गुणों जैसे, वाष्प दाब, वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्मा तथा क्वथनांक की चर्चा की है। ट्राउटन नियम का वर्णन व व्याख्या की गई है। समदैशिक तथा विषमदैशिक पदों को परिभाषित किया गया है। द्रव क्रिस्टलों के विषमदैशिक व्यवहार के अनुप्रयोगों को उदाहरण सहित व्याख्या की गई है।

4.9 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) इस तथ्य पर टिप्पणी कीजिए कि ठोस, द्रव तथा गैसीय नाइट्रोजन का घनत्व क्रमशः 1.026, 0.8081 तथा $1.251 \times 10^3 \text{ kg dm}^{-3}$ है।
- 2) पॉलिथीन की नली में जल का उत्तल मेनिस्कस होता है। व्याख्या कीजिए।
- 3) नेमटिक तथा कोलेस्टेरी द्रव क्रिस्टलों के प्रकाशिक गुणों में विषमदैशिकता की व्याख्या कीजिए।
- 4) बेन्जीन तथा नैफ्थलीन के लिए वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्माएँ क्रमशः 31.1 तथा 44 kJ mol^{-1} है। व्याख्या कीजिए।
- 5) सामान्य ताप पर, जल, मेथिल सायनाइड तथा मेथेनॉल में से किसका पृष्ठ तनाव सबसे अधिक होगा? कारण बताइए।
- 6) 373 K पर जल की श्यानता इसकी 273 K पर श्यानता की 1/6 क्यों होती है?
- 7) अमोनिया के वाष्पन की मोलीय पूर्ण ऊष्मा तथा क्वथनांक क्रमशः 23.3 kJ mol^{-1} तथा 240 K है। क्या यह ट्राउटन नियम का पालन करता है?



Methyl cyanide

4.10 उत्तर

बोध प्रश्न

- 1) गैसों में द्रवों की तुलना में अधिक खाली स्थान होता है इसलिए गैसों का आसानी से संपीडन अथवा प्रसार किया जा सकता है।
- 2) जल के अणुओं के बीच संसंजक बल, जल तथा मोम के हाइड्रोकार्बन अणुओं के बीच आसंजक बलों से अधिक होते हैं। इसलिए जल, मोम की सतह को "गीला" नहीं करता है।
- 3) शृंखला दीर्घता के साथ बढ़ते लंडन बलों के कारण डेकेन की अधिकतम श्यानता प्रत्याशित है।
- 4) यद्यपि मेथेनॉल व एथानॉल दोनों हाइड्रोजन आबंधित हैं, एथानॉल के उच्च मोलर द्रव्यमान के कारण इसमें उच्च लंडन बल होते हैं। एथानॉल के अधिक अंतराअणुक बलों के कारण इसका वाष्प दाब मेथेनॉल से कम होता है।
- 5) बढ़ती हुई हाइड्रोजन आबंध तथा लंडन बलों की प्रबलता के कारण क्वथनांक निम्न क्रमानुसार बढ़ते हैं :
एथानॉल < एथिलीन ग्लाइकोल < ग्लिसरॉल

- 6) $\Delta H_{\text{vap}}^\circ = 29.75 \text{ kJ mol}^{-1}$ ।
UGCHE-04(9A)

- 7) किसी समदैशिक पदार्थ में अणुओं की व्यवस्था अव्यवस्थित होती है; किसी भी भौतिक गुण का मान प्रत्येक दिशा में समान होता है। किसी विषमदैशिक पदार्थ में आणविक व्यवस्था व्यवस्थित होती है और कुछ भौतिक गुणों के मान दिशा पर निर्भर करते हैं।

अंत में कुछ प्रश्न

- 1) गैस में रिक्त स्थान सबसे अधिक, द्रव में उससे कम तथा ठोस में सबसे कम होता है।
- 2) जल तथा पॉलिथीन के हाइड्रोकार्बन अणुओं के बीच आसंजक बल, जल के अणुओं के बीच संसंजक बलों से कमजोर होते हैं।
- 3) नेमटिक तथा कोलेस्टेरी द्रव क्रिस्टलों के अणुओं की व्यवस्था में कुछ क्रमबद्धता होती है। इसके प्रकाशिक अभिलक्षण अणुओं की विशेष प्रकार की व्यवस्था पर निर्भर करते हैं। ताप विद्युत् के रूप से होने वाला कोई भी विक्षोभ (disturbance) द्रव क्रिस्टल के व्यवस्था पैटर्न को प्रभावित करता है तथा उसके प्रकाशिक अभिलक्षणों में परिवर्तन लाता है।
- 4) नैफ्थलीन का मोलर द्रव्यमान बेन्ज़ीन से अधिक होता है इसलिए इसमें लंडन बल भी अधिक होते हैं जैसा कि इसके उच्च $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ मान से विदित है।
- 5) प्रबल हाइड्रोजन आबंधन के कारण दिए गए तीन द्रवों में से जल का पृष्ठ तनाव अधिकतम होगा।
- 6) जैसे-जैसे ताप बढ़ता है, रिक्त स्थानों (voids) की संख्या भी बढ़ जाती है। अणु अब सरलता से गति कर सकते हैं जिससे द्रव की प्रवाह दर बढ़ जाती है और श्यानता कम हो जाती है।
- 7) अमोनिया के लिए $\Delta H_{\text{vap}}^\circ / BR = 97.1 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, यह हाइड्रोजन आबंधन के कारण ट्राउटन नियम का पालन नहीं करता है।

इकाई 5 ठोस अवस्था

इकाई की रूपरेखा

- 5.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 5.2 क्रिस्टल समुदाय में प्रयोग किए जाने वाले पदों की परिभाषाएं
जालक
आधारक
एकक सेल
- 5.3 ब्रेवे जालक तथा क्रिस्टल समुदाय
घनीय समुदाय की जड़मिति
ब्रेवे जालक
- 5.4 क्रिस्टल तल तथा मिलर सूचकांक
- 5.5 X-किरणों तथा क्रिस्टल संरचना
विवर्तन का सिद्धांत
ब्रैग नियम तथा ब्रैग समीकरण
- 5.6 क्रिस्टल संरचना के निर्धारण की प्रायोगिक विधि
पाउडर विधि
कुछ प्रायोगिक परिणाम
- 5.7 एकक सेल का निर्धारण
किसी घनीय एकक सेल में नेट परमाणुओं की संख्या
घनत्व की गणना
प्रायोगिक विधि
- 5.8 ठोसों में आबंधों की प्रकृति
- 5.9 आयनिक, सहसंयोजक तथा आणविक क्रिस्टल
आयनिक क्रिस्टल
सहसंयोजक क्रिस्टल
आणविक क्रिस्टल
- 5.10 सामान्य रूप से पाई जाने वाली धात्विक संरचनाएं
- 5.11 अर्धचालक
नैज अर्धचालक
अपद्रव्यी अर्धचालक
- 5.12 सारांश
- 5.13 अंत में कुछ प्रश्न
- 5.14 उत्तर

5.1 प्रस्तावना

पिछली इकाइयों में, हमने द्रव्य की तीन अवस्थाओं, ठोस द्रव तथा गैस का तुलनात्मक अध्ययन किया है। द्रव्य की इन अवस्थाओं का वर्णन कुछ भौतिक गुणों के पदों में किया गया है, जैसे ठोस, द्रव तथा गैसों की अपेक्षा अधिक सघन होते हैं अथवा इनको अपने कुल आयतन के छोटे से अंश से भी संपीडित करने के लिए अत्यंत दाब की आवश्यकता होती है। फिर भी द्रव्य की अवस्थाओं को भौतिक गुणों के पदों में परिभाषित करने के बजाय यदि इनको आबंध बलों (आयनिक, सहसंयोजक, वान डर वाल्स इत्यादि) के पदों में परिभाषित किया जाए तो वह अधिक उपयोगी होगा, क्योंकि यह आबंध किसी विशेष अवस्था में निहित होने पर ठोस, द्रव तथा गैस को भिन्न-भिन्न गुण प्रदान करते हैं। इस प्रकार, ठोस अवस्था को किसी पदार्थ के उस अवस्था से परिभाषित करते हैं जिसमें पड़ोसी कण (अणु, परमाणु अथवा आयन) इतने समीप होते हैं कि उनके मध्य वान डर वाल्स बल क्रियाशील हो जाते हैं। जिसके परिणामस्वरूप पड़ोसियों के सापेक्ष अणुओं की गति सीमित हो जाती है।

ठोस दो प्रकार के होते हैं — क्रिस्टलीय तथा अक्रिस्टलीय। आइए हम इस बात की व्याख्या करें कि क्रिस्टलीय ठोस क्या हैं। वे ठोस जो एक समान निर्माणकारी ब्लाकों के नियमित पुनरावृत्ति से बनते हैं, क्रिस्टल कहलाते हैं। यह प्रक्रिया उन एक समान ईंटों के संग्रह के समान है जो किसी दीवार को बनाने के लिए नियमित रूप से व्यवस्थित किये जाते हैं। दूसरी तरफ, कुछ ऐसे भी ठोस हैं जिनके अलग-अलग भागों की आंतरिक रचना भिन्न-भिन्न होती है इसलिए

उनका आकार नियमित नहीं होता है। इनको अक्रिस्टलीय (amorphous) ठोस कहते हैं। अक्रिस्टलीय ठोस ऐसे होते हैं जिनमें नियमित आकार का अभाव होता है। कांच, प्लास्टिक बैगों के रूप में पालिएथीलिन अक्रिस्टलीय पदार्थ के सामान्य उदाहरण हैं। यद्यपि अक्रिस्टलीय पदार्थों का अध्ययन अत्यन्त उपयोगी तथा रोचक है, फिर भी हम इस इकाई में अपने अध्ययन को क्रिस्टलीय ठोस तक ही सीमित रखेंगे।

विभिन्न प्रकार के क्रिस्टलीय संरचनाओं के भौतिक गुण भिन्न-भिन्न होते हैं। इसलिए हम इस इकाई में विभिन्न प्रकार के क्रिस्टल तथा उनके संरचना निर्धारण की विधियों का वर्णन करेंगे। आगे, हम धात्विक आबंधन तथा अर्धचालकों के सिद्धांतों की भी व्याख्या विशेषतौर पर वैद्युत चालक के संदर्भ में करेंगे। क्रिस्टल संरचना के अध्ययन से प्राप्त ज्ञान से हमें ठोस के भौतिक एवं रासायनिक गुणों को समझने में सुविधा मिलेगी।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप :

- जालक, आधारक, एकक सेल, अभाज्य तथा भाज्य सेल को परिभाषित कर सकेंगे,
- सात प्रकार के क्रिस्टल समुदाय तथा चौदह प्रकार के ब्रेवे जालक का वर्णन कर सकेंगे,
- किसी घन के फलक, कोने, फलक केंद्र तथा कायकेंद्र की पहचान कर सकेंगे,
- मिलर सूचकांक तथा ब्रैग नियम के पदों में क्रिस्टल तल के कथन को समझ सकेंगे,
- X-किरण विधि द्वारा क्रिस्टल संरचना के निर्धारण का वर्णन कर सकेंगे,
- घनत्व के प्रायोगिक तथा कलित मानों के आधार पर एकक सेलों के प्रकार का निर्धारण कर सकेंगे,
- ठोसों में विभिन्न प्रकार के बंधों की व्याख्या कर सकेंगे,
- कुछ आयनिक, सहसंयोजक तथा धात्विक क्रिस्टलों का वर्णन कर सकेंगे, तथा
- विभिन्न प्रकार के अर्धचालकों का वर्णन कर सकेंगे।

5.2 क्रिस्टल समुदाय में प्रयोग किए जाने वाले पदों की परिभाषाएं

इस इकाई में परमाणु का प्रयोग सामान्य अर्थ में किया गया है। यह परमाणु, आयन अथवा अणु तीनों के लिए आता है।

हमें पहले से ही यह ज्ञात है कि क्रिस्टल को दिक्स्थान में कणों (परमाणुओं/अणुओं/आयनों) के नियमित तथा पुनरावृत्त व्यवस्था के पदों में परिभाषित किया जाता है। क्रिस्टल तथा उनकी संरचना को समझने के लिए हम कुछ नए पदों का प्रयोग करते हैं। ये पद एक प्रकार की क्रिस्टलीय भाषा का निर्माण करते हैं। आइए, हम ऐसे कुछ पदों की परिभाषा पर ध्यान दें।

5.2.1 जालक

दिक्स्थान में बिंदुओं के समानांतर जाल जैसी व्यवस्था को जालक कहते हैं।

दिक्स्थान में ज्यामितीय बिंदुओं की एक ऐसी व्यवस्था को जो किसी निश्चित पैटर्न में होती है, उसे जालक कहते हैं (चित्र 5.1 क)। यह पैटर्न दिक्स्थान में नियमित रूप से आवृत्त होता है। यह किसी मकान के निर्माण हेतु बनाये गये एक ढांचे के समरूप होता है।

5.2.2 आधारक

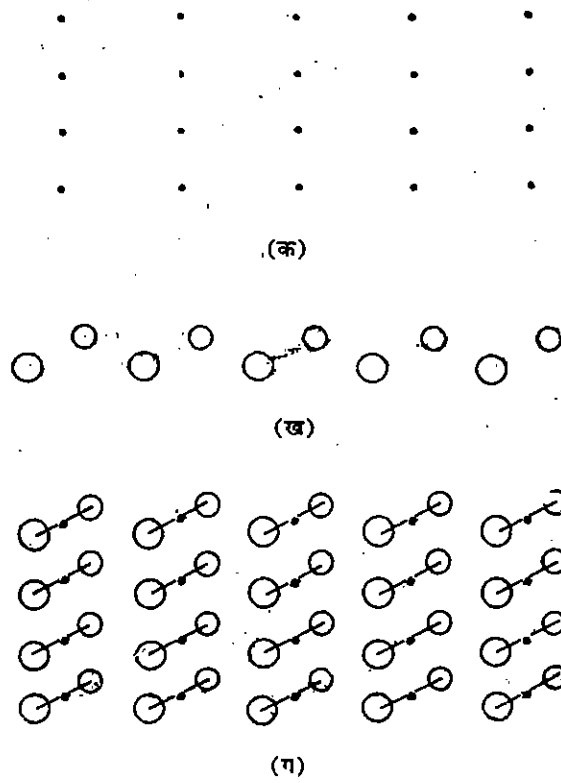
जालक बिंदुओं के आस-पास परमाणुओं के समूह को आधारक कहते हैं।

जब परमाणुओं को प्रत्येक जालक बिंदु से नियमित रूप से जोड़ा जाता है तो क्रिस्टल बनता है। जब हमारे पास प्रत्येक जालक बिंदु से जुड़ने वाले परमाणु के स्थान पर परमाणुओं का समूह हो, तो ऐसे समूह को आधारक कहते हैं (चित्र 5.1 ख)। आधारक में कई परमाणु, उनके मध्य का दिक्स्थान तथा आंतरिक बंध कोण आ जाते हैं। प्रत्येक आधारक संघटन, व्यवस्था तथा अभिविन्यास की दृष्टि से समान होते हैं। चित्र 5.1 ग में एक क्रिस्टल संरचना दिखायी गई है, जिसमें आधारक को पहचान सकते हैं और जालक की कल्पना कर सकते हैं। अधिकांश क्रिस्टलों के लिए आधारक में परमाणुओं की संख्या बहुत कम होती है। परंतु कभी-कभी आधारकों में 1000 से भी ज्यादा परमाणु होते हैं। उदाहरणार्थ, आयोडीन क्रिस्टल में आधारक I_2 अणु है, जबकि बर्फ के क्रिस्टल में आधारक H_2O है।

5.2.3 एकक सेल

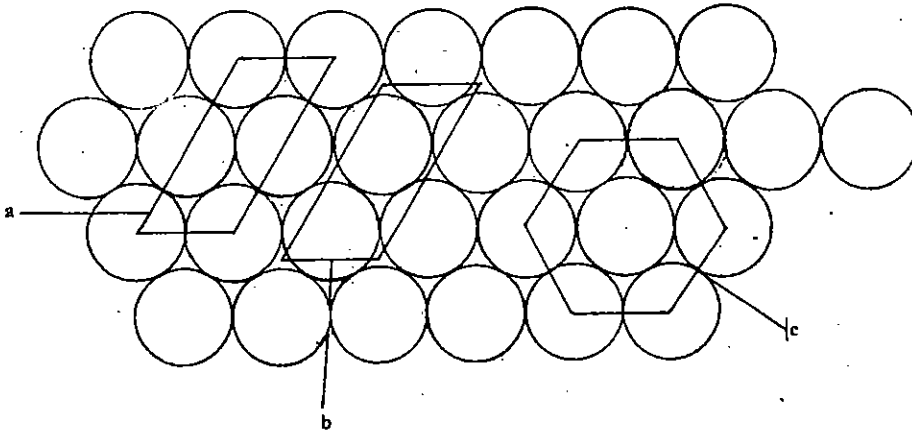
प्रत्येक जालक बिंदु के इर्द-गिर्द आधारक के एक समान पुनरावृत्ति से क्रिस्टल संरचना बनती है।

एकक सेल क्रिस्टल की मौलिक इकाई है। एकक सेलों की पुनरावृत्ति व्यवस्था से ठीक उसी प्रकार क्रिस्टल बनता है, जिस प्रकार एक समान ईंटों से दीवार बनती है। दूसरे शब्दों में, एक एकक सेल किसी क्रिस्टल की लघुतम इकाई है, जिसके त्रिविम में स्थानांतरीय विस्थापन से क्रिस्टल बनता है। किसी क्रिस्टल को निरूपित करने के लिए चुना गया एकक सेल दूसरे उस एकक सेल के आकार तथा आकृति में बिल्कुल भिन्न हो सकता है जो उसी क्रिस्टल को समान रूप से निरूपित करता है। यहां मुख्य बात यह है कि एकक सेल किसी भी प्रकार का हो सकता है परंतु शर्त यह है कि उस एकक सेल द्वारा प्रदर्शित होने वाला निरूपण सबसे सरल होना चाहिए तथा जब उनकी पुनरावृत्ति त्रिविम व्यवस्था में की जाए, तो क्रिस्टल बनना चाहिए।



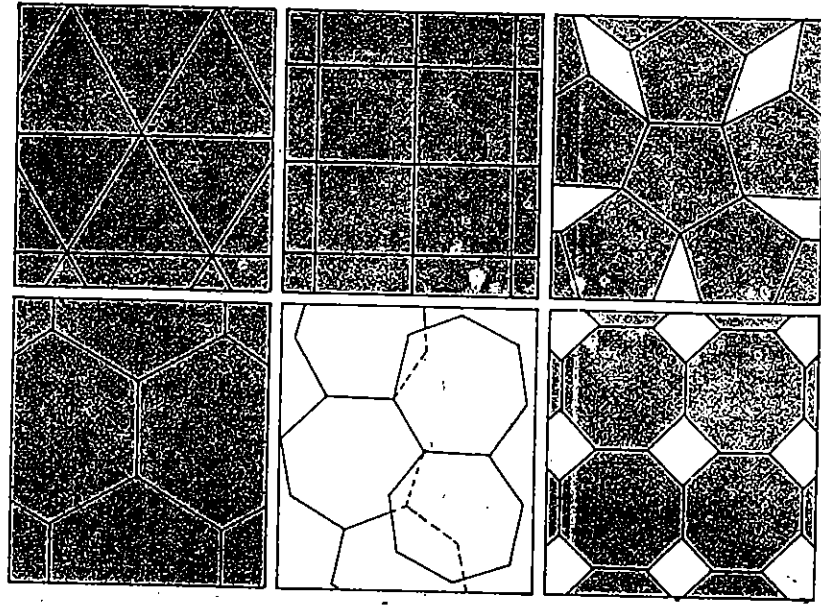
चित्र 5.1 : (क) द्विविम जालक; (ख) आधारक (दो परमाणुओं के साथ); ग) अधिक परमाणुओं के आधारक वाले क्रिस्टल संरचना का निरूपण।

चित्र 5.2 में गोलों की चार पंक्तियाँ दिखायी गयी है, ये गोलें उन परमाणुओं को दिखाते हैं, जो घने संकुलित संरचना में व्यवस्थित हैं। यदि हम केंद्रों अथवा किसी दूसरे बिंदुओं जैसे उत्तरोत्तर तीन पंक्तियों के विभिन्न परमाणुओं के गोलों के मध्य के रिक्त स्थानों को मिलाएँ तो हमें a , b अथवा c सेल प्राप्त होते हैं। परमाणुओं की सभी दूसरी पंक्तियाँ प्रथम तीन पंक्तियों की पुनरावृत्ति हैं। यहां यह बात महत्वपूर्ण नहीं है कि चुना गया एकक सेल a , b अथवा c है, बल्कि महत्व की बात यह है कि ये लघुतम निरूपण हैं, जिनके द्विविम पुनरावृत्ति से चित्र 5.2 जैसी संरचना बनती है। क्रिस्टलों की संरचना इससे मिलती-जुलती है, अंतर सिर्फ यह होता है कि एकक सेल तथा परिणामी क्रिस्टल त्रिविम होता है। इस प्रकार, हम यह कह सकते हैं कि क्रिस्टल के सबसे सरल पुनरावृत्तीय इकाई को एकक सेल से जाना जाता है।



चित्र 5.2 : एकक सेल का चुनाव

यह सत्य है कि संरचना की दृष्टि से एकक सेलों में नियमितता रहती है। क्या किसी प्रकार के नियमित आकृति से एक एकक सेल बन सकता है? उत्तर होगा नहीं। इसको समझने के लिए आइए हम किसी फर्श के ऊपर के दिक्स्थान को टाइलों द्वारा इस प्रकार ढकें जिससे खाली स्थान न बचे। क्या हम किसी प्रकार के टाइल जैसे त्रिकोणीय, वर्गीय, पंचभुजी षटभुजीय, सप्तभुजीय, अथवा अष्टभुजीय का प्रयोग कर सकते हैं? इसका उत्तर फिर से "नहीं" है। आप फर्श दिक्स्थान को केवल त्रिकोणीय, वर्गीय तथा षटभुजीय टाइलों से ही ढक सकते हैं। इनको पंचभुजीय, सप्तभुजीय तथा अष्टभुजीय टाइलों से नहीं ढक सकते (चित्र 5.3)। आप खाली स्थानों पर ध्यान दें, जो पंचभुजीय, सप्तभुजीय तथा अष्टभुजीय टाइलों के प्रयोग करने पर बनेंगे।



चित्र 5.3 : सभी नियमित बहुभुजीय टाइलों में, केवल त्रिकोणीय, वर्गीय तथा षट्भुजीय टाइल ही फर्श के दिक्स्थान को इस प्रकार ढक सकते हैं, जिसमें खाली स्थान नहीं बचेगा। दिक्स्थान में भरे हुए स्थान को लाल क्षेत्र से प्रदर्शित किया गया है।

इसी प्रकार विशिष्ट आकृति वाले टाइल फर्श के दिक्स्थान को पूर्ण रूपेण ढकने में उपयोगी हैं तथा विशिष्ट सममित गुण वाले एकक सेल क्रिस्टल जालक की रचना करते हैं।

स्पेक्ट्रमिति के पाठ्यक्रम में सममित गुणों का वर्णन विस्तारपूर्वक किया गया है।

बोध प्रश्न 1

एकक सेल के आवश्यक अभिलक्षण कौन-कौन से हैं?

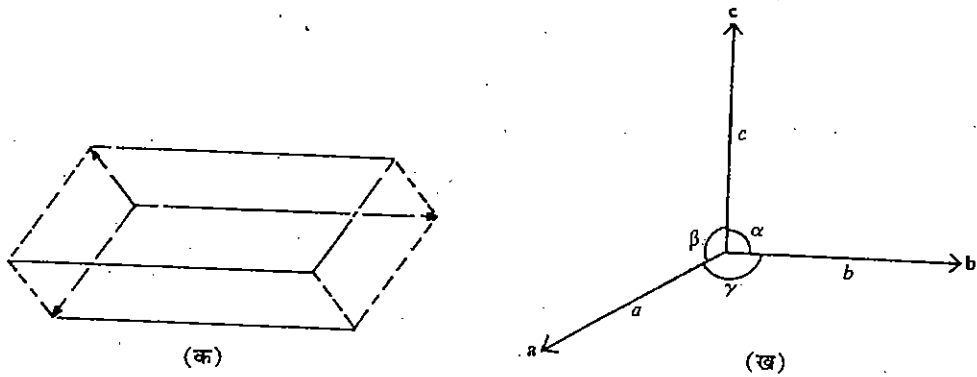
.....

.....

.....

5.3 ब्रेवे जालक तथा क्रिस्टल समुदाय

किसी एकक सेल की आधारभूत आकृति की व्याख्या समांतर षट्फलक 5.4 क से की जा सकती है।



चित्र 5.4 : क) समांतर षट्फलक; ख) तीन निर्देशक अक्ष, लंबाई तथा अक्षों के मध्य कोण

किसी एकक सेल में तीन निर्देशक अक्ष a , b , c (गाढ़े अक्षरों पर ध्यान दें) होते हैं। तीन अक्षों के अनुदिश सेल कोर की लंबाइयाँ क्रमशः a , b तथा c हैं (तिर्यकित अक्षरों पर ध्यान दें—चित्र 5.4 ख)। a तथा b , b तथा c , एवं c तथा a अक्षों के मध्य कोण क्रमशः γ , α तथा β हैं। a , b तथा c राशियों को जालक पैरामीटर अथवा एकक सेल पैरामीटर कहते हैं।

अक्षीय कोणों तथा सेल कोरों की लंबाइयों के मध्य संबंध के आधार पर सात प्रकार के क्रिस्टल समुदाय (crystal systems) होते हैं। इसे सारणी 5.1 में दिखाया गया है।

सिस्टम	जालक पैरामीटर	कोण	उदाहरण
घनीय (Cubic)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	NaCl, CsCl
द्विसमलंबाक्ष (Tetragonal)	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	TiO ₂ (rutile)
विषमलंबाक्ष (Orthorhombic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	CdSO ₄ , HgBr ₂
त्रिसमलंबाक्ष (Rhombohedral)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	CaCO ₃ (calcite)
षट्कोणीय (Hexagonal)	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$	SiO ₂
एकनताक्ष (Monoclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$	KIO ₃ , NaHCO ₃
त्रिनताक्ष (Triclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	NaHSO ₄ , CuF ₂

5.3.1 घनीय समुदाय की ज्यामिति

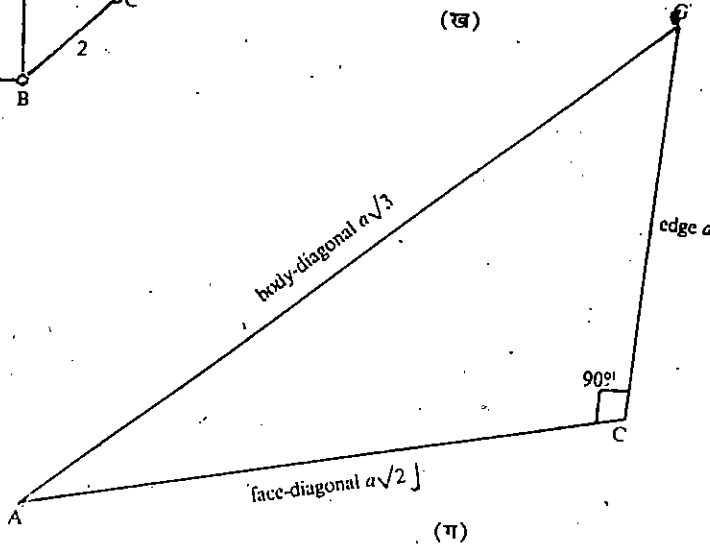
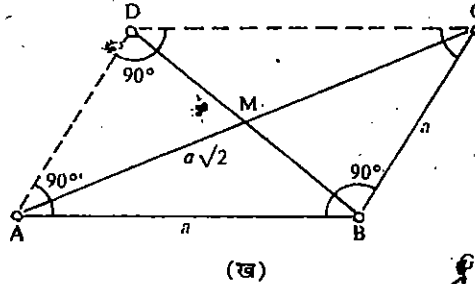
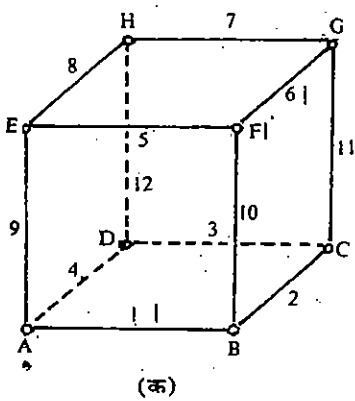
सात क्रिस्टल समुदायों में घनीय समुदाय सबसे सरल होता है तथा इसमें सममिता पाई जाती है। इन्हीं कारणों से हम यहां आपका ध्यान घनीय समुदाय पर केंद्रित करेंगे। किसी घन में तीनों जालक पैरामीटरों का मान समान ($a=b=c$) होता है। हमें किसी घन के ज्यामिति को समझना चाहिए। इस उद्देश्य के लिए यह कल्पना करें कि आप एक घनीय कमरे में बैठे हैं। कमरे के प्रत्येक दीवार को फलक कहेंगे। इसमें फर्श तथा अंतश्छद भी शामिल है। एक घनीय कमरे में छह फलक-चार दीवार एक अंतश्छद तथा एक फर्श होगा। आप अंतश्छद तथा फर्श को क्षैतिज दीवार के तौर पर मान सकते हैं।

प्रत्येक बिंदु जहां किसी घन के तीन फलक (अथवा आपके कमरे की तीन दीवारें) मिलते हों, कोना कहलाता है। किसी घन में आठ कोने होते हैं, जिनको चित्र 5.5 क में A से H तक के अक्षरों से दिखाया गया है।

प्रत्येक फलक में चार कोने हैं। फलक के कोनों को विकर्णतः मिलाने पर, दो फलक विकर्ण प्राप्त होते हैं। उदाहरणार्थ चित्र 5.5 ख में, AC तथा BD रेखाएं (ये A तथा C अथवा B तथा D को क्रमशः मिलाने पर प्राप्त होती हैं) किसी घन के बारह फलक विकर्णों में से दो हैं। किसी फलक का वह केंद्र बिंदु जहां दो फलक विकर्ण मिलते हैं, फलक केंद्र कहलाता है। चित्र 5.5 ख में छह फलक केंद्रों में से एक को M द्वारा इंगित किया गया है।

सेल कोरों की लंबाइयों (a, b तथा c) किसी एकक सेल में पुनरावृत्त दूरियां हैं। किसी एकक सेल में किसी भी बिंदु को उन निर्देशांकों से प्रदर्शित किया जा सकता है, जो a, b तथा c के अंश हैं।

किसी घनीय क्रिस्टल के लिए, सेल कोर की लंबाई तीनों अक्षों के अनुदिश समान होती है तथा यहाँ उनको a से दिखाया गया है।



चित्र 5.5 : क) किसी घन के आठ कोने। इनको A से H तक के अक्षरों द्वारा दिखाया गया है। प्रत्येक कोने को लाल बिंदु से दिखाया गया है। बारह कोरों को 1 से 12 तक की संख्याओं से दिखाया गया है।

ख) पेंदी फलक को ABCD से प्रदर्शित किया गया है। AC तथा BD फलक विकर्ण हैं तथा M फलक केंद्र है।

ग) सयकोण त्रिभुज ACG।

$$\Delta ABC \text{ में, } \angle ABC = 90^\circ$$

$$\text{फलक विकर्ण की लंबाई} = AC$$

$$= \sqrt{AB^2 + BC^2}$$

$$= a\sqrt{2}$$

$$\Delta ACG \text{ में, } \angle ACG = 90^\circ$$

(चित्र 5.5 ग)

अंतः विकर्ण (body diagonal) की लंबाई

$$= AG = \sqrt{AC^2 + CG^2}$$

$$= \sqrt{2a^2 + a^2}$$

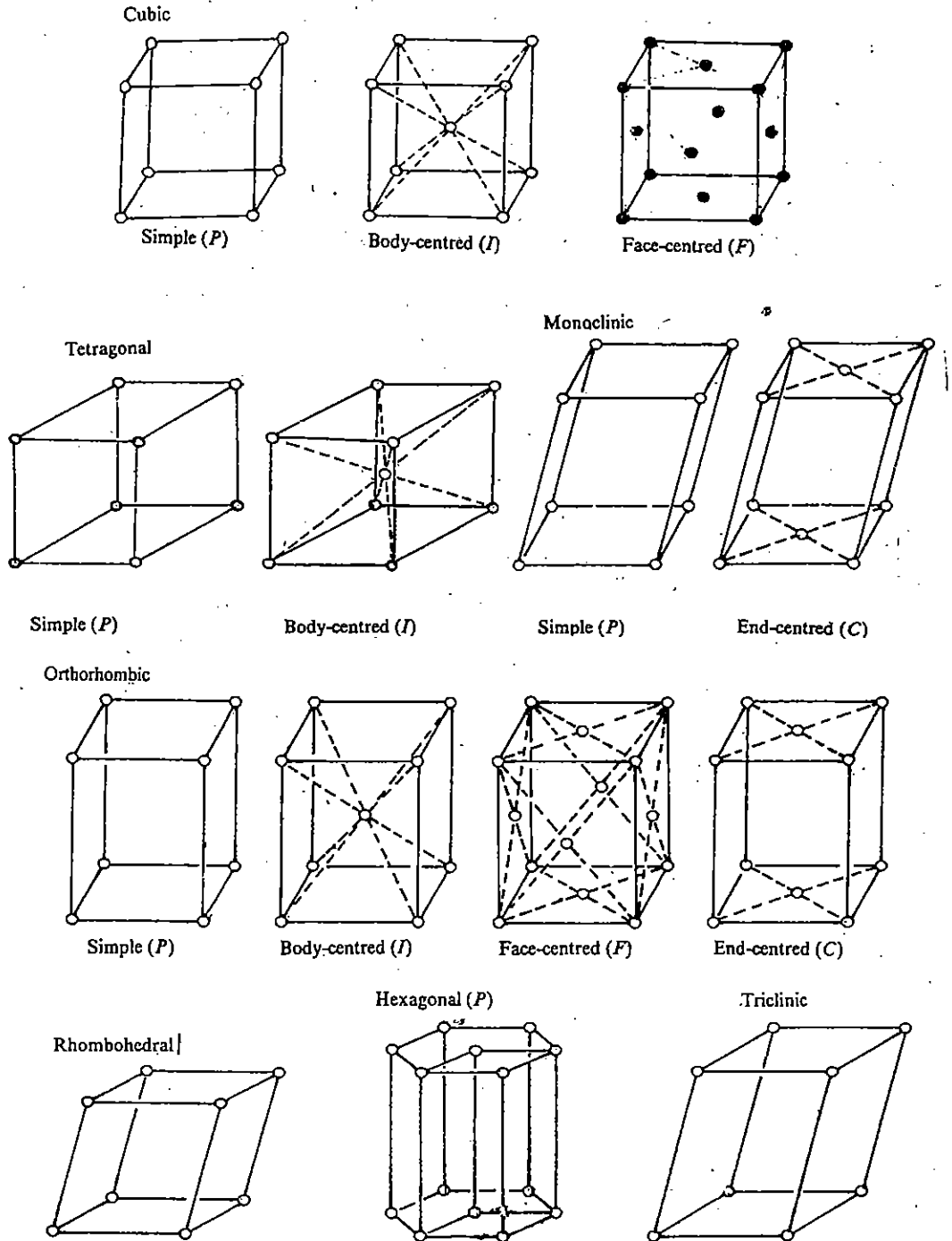
$$= a\sqrt{3}$$

किन्हीं दो कोनों (जो एक ही फलक में न हों) को मिलाने से एक अंतः विकर्ण (body diagonal) प्राप्त होता है। किसी घन में चार अंतः विकर्ण होते हैं। चित्र 5.5 क में ये AG, BH, FD तथा EC हैं। सभी अंतः विकर्ण,

कायकेंद्र पर मिलते हैं। फलक, कोना, कोर, फलक केंद्र तथा कायकेंद्र की ये परिभाषाएँ दूसरे क्रिस्टल समुदायों के लिए भी उपयुक्त हैं।

5.3.2 ब्रेवे जालक

बिंदुओं की संख्या पर निर्भर करते हुए, क्रिस्टल समुदाय में एक अथवा एक से अधिक प्रकार के जालक होते हैं। यदि किसी एकक सेल के आठ कोनों पर ही जालक बिंदु हों, तो ऐसे सेल को अभाज्य सेल (P , primitive or simple cell) कहते हैं। ऐसे सेल जिसमें आठ कोनों पर जालक बिंदु हों तथा छह जालक बिंदु फलक केंद्रों पर हों, तो वह फलक केंद्रित सेल (F , face centered cell) कहलाता है। एक सेल जिसमें आठ जालक बिंदु कोनों पर हों तथा अतिरिक्त दो जालक बिंदु किन्हीं दो विपरीत फलक युग्म के केंद्रों पर हों, तो ऐसा सेल अंत्य केंद्रित (C , end centered cell) कहलाता है। यदि एक सेल में आठ जालक बिंदु कोनों पर हों तथा एक जालक बिंदु कायकेंद्र पर हों तो वह कायकेंद्रित सेल (I , body centered cell) कहलाता है। F , C तथा I जैसे एकक सेल अविभाज्यतर (non-primitive) सेल कहलाते हैं। सात क्रिस्टल समुदायों में जालक बिंदुओं की उपस्थिति के आधार पर, चौदह ब्रेवे जालक (Bravais lattices) होते हैं; ये चित्र 5.6 में दिए गए हैं।



चित्र 5.6 : चौदह ब्रेवे जालक

इन त्रैज्जिक जालकों में से हम केवल साधारण घनीय (sc) कायकेंद्रित घनीय (bcc) तथा फलक केंद्रित घनीय जालक (fcc) का अध्ययन करेंगे। अगले भाग में आइए हम यह देखें कि क्रिस्टल तल को कैसे दिखाया जाता है।

किस अवस्था में एक अत्रैज्जिक संरचना दो अथवा दो से अधिक उप जालकों से मिलकर बनती है।

बोध प्रश्न 2

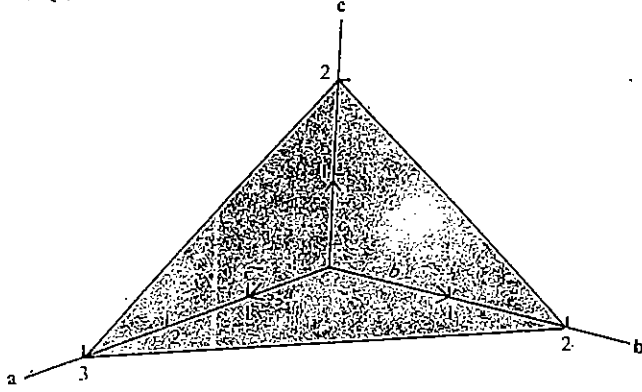
निम्नलिखित का वर्णन कीजिए :

साधारण घनीय, कायकेंद्रित घनीय तथा फलक केंद्रित घनीय क्रिस्टल

5.4 क्रिस्टल तल तथा मिलर सूचकांक

क्रिस्टल तल को कुछ निश्चित संख्याओं द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। इन संख्याओं को मिलर सूचकांक कहते हैं। ऐसे सूचकांकों को निम्न प्रकार से निर्धारित किया जाता है :

- 1) सेल कोर की लंबाइयाँ a , b तथा c के पदों में a , b तथा c अक्षों पर क्रिस्टल तल का अंतःखंड (intercepts) प्राप्त कीजिए। मान लीजिए कि क्रिस्टल तल का अंतःखंड $3a$, $2b$, $2c$ प्राप्त होता है जैसा कि चित्र 5.7 में दिखाया गया है।



चित्र 5.7 : मिलर सूचकांक

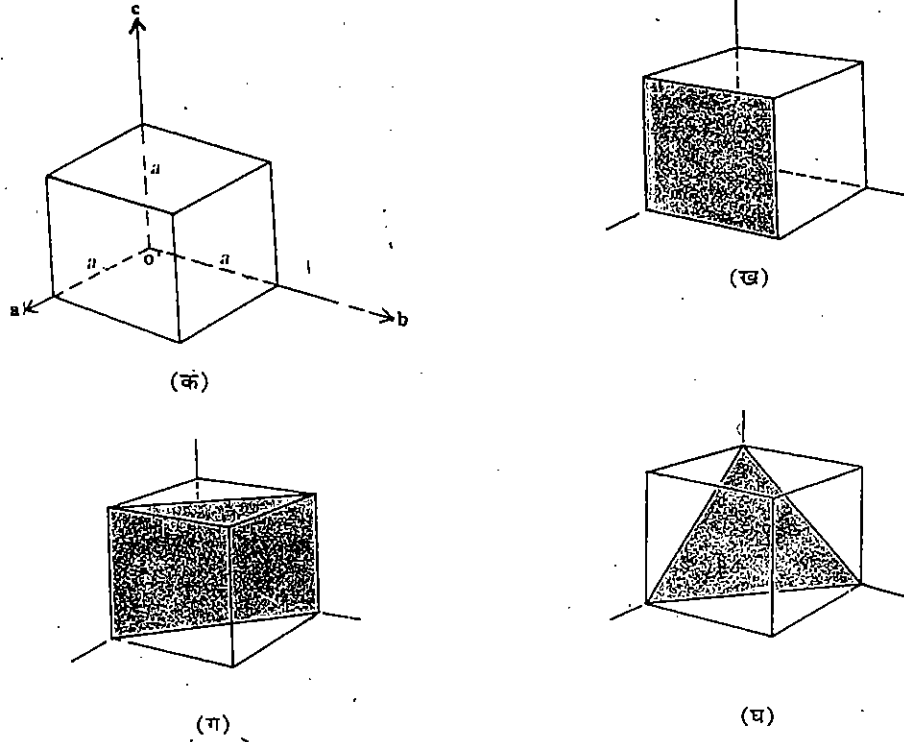
- 2) मिलर सूचकांक को क्रमशः सेल कोर की लंबाइयाँ (a , b तथा c) से विभाजित कीजिए। चित्र 5.7 में प्रदर्शित क्रिस्टल तल के लिए इस चरण से उत्तर के रूप में $\frac{3a}{a}$, $\frac{2b}{b}$, $\frac{2c}{c}$ अर्थात् 3, 2, 2 मिलता है।
- 3) उपर्युक्त संख्याओं का व्युत्क्रम (reciprocal) प्राप्त कीजिए। चित्र 5.7 के संगत, इस चरण से उत्तर के रूप में $\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}$ मिलता है।
- 4) अंत में उपर्युक्त अंश (fraction) को उन छोटे-छोटे पूर्णांकों के रूप में प्राप्त कीजिए जिनके मध्य वही अनुपात होता हो। इन संख्याओं को कोष्ठक में बिना अर्द्धविराम का चिन्ह लगाए लिखिए। यह दिए गए क्रिस्टल तल का मिलर सूचकांक होगा। चित्र 5.7 के लिए, मिलर सूचकांक (233) होगा। इसका उच्चारण दो, तीन, तीन तल होगा।

मिलर सूचकांक को सामान्यतया (hkl) से दिखाया जाता है। आप ध्यान दीजिए कि मिलर सूचकांक को इस प्रकार परिभाषित किया जाता है कि सभी समान एवं समानांतर तल एक ही सेट के मिलर सूचकांक से प्रदर्शित हो जाए।

इस प्रकार, वे तल जिनके अंतःखंड $3a$, $2b$, $2c$ अथवा a , $\frac{2b}{3}$, $\frac{2c}{3}$ अथवा $9a$, $6b$, $6c$ हैं, मिलर सूचकांक के सेट (233) से प्रदर्शित किए जाते हैं।

यदि एक फलक किसी अक्ष के समानांतर है, तो सैद्धांतिक रूप से संगत अंतःखंड ∞ के बराबर होगा। इसको दिखाने के लिए, आइए हम उस घनीय सेल के क्रिस्टल तल का चित्र खींचें, जिसमें अंतःखंड a , ∞ , ∞ बनता हो। यह तल b तथा c अक्षों के समानांतर होगा।

उपरोक्त चरणों को क्रमगत ढंग से प्रयोग करने पर हम ऐसे तल के लिए मिलर सूचकांक (100) पाते हैं। याद रखिए $\frac{1}{\infty}$ शून्य के बराबर होता है। चित्र 5.8 क में मूल बिंदु (0) तथा अक्षों की दिशाएं प्रदर्शित की गयी हैं। चित्र 5.8 ख में (100) तल प्रदर्शित है। इसी प्रकार अंतःखंड a , a , ∞ तथा a , a , a वाले तलों के संगत, मिलर सूचकांक क्रमशः (110) तथा (111) हैं। ये क्रमशः चित्र 5.8 ग तथा घ में दिखाए गए हैं।



चित्र 5.8 : क) किसी घनीय सेल में मूल बिंदु O, अक्ष तथा सेल कोर की लंबाई a; ख) (100) तल; ग) (110) तल; घ) (111) तल

हम एक समान मिलर सूचकांक (hkl) से चिह्नित निकटवर्ती तलों के मध्य दूरी की गणना कर सकते हैं, परन्तु हम इससे संबंधित किसी प्रकार का सामान्य सूत्र नहीं लिख सकते। किसी घनीय जालक के (hkl) तलों के मध्य दूरी d_{hkl} को निम्न सूत्र से व्यक्त किया जाता है।

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \dots (5.1)$$

जहाँ a सेल कोर की लंबाई है तथा hkl मिलर सूचकांक हैं। उदाहरणार्थ सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल में, सेल कोर की लंबाई $5.63 \times 10^{-10} \text{ m}$ है। (111) तलों के मध्य दूरी को समीकरण 5.1 से व्यक्त किया जाता है।

$$d_{111} = \frac{5.63 \times 10^{-10} \text{ m}}{\sqrt{1^2+1^2+1^2}} = \frac{5.63 \times 10^{-10} \text{ m}}{\sqrt{3}} \\ = 3.25 \times 10^{-10} \text{ m.}$$

समीकरण 5.1 का प्रयोग केवल घनीय क्रिस्टलों के लिए किया जा सकता है। विषमलंबाक्ष सेल के लिए d_{hkl} का समीकरण निम्न प्रकार परिवर्तित हो जाता है :-

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad \dots (5.2)$$

समीकरण 5.2 का प्रयोग करके, निम्नलिखित सरल उत्तर वाले प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 3

एक विषमलंबाक्ष क्रिस्टल के पैरामीटर निम्न हैं :

$$a = 8.2 \times 10^{-10} \text{ m};$$

$$b = 9.4 \times 10^{-10} \text{ m};$$

$$c = 7.5 \times 10^{-10} \text{ m}$$

(123) तलों के मध्य दूरी क्या है?

.....

.....

.....

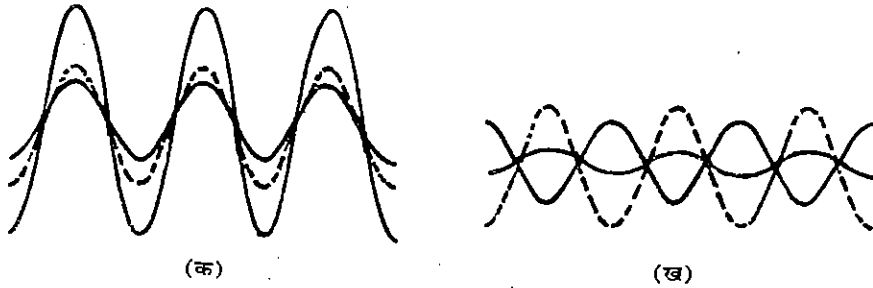
5.5 X-किरणों तथा क्रिस्टल संरचना

क्रिस्टल संरचना को प्रायः X-किरणों की सहायता से निर्धारित किया जाता है। X-किरणों के अतिरिक्त कुछ दूसरे विकिरणों जिनके गुण X-किरणों के समान होते हैं, जैसे, न्यूट्रॉन अथवा इलेक्ट्रॉन के पुंज को भी प्रयोग में लाया जा सकता है। परंतु यहां हम अपने को X-किरणों के वर्णन तक ही सीमित रखेंगे। हम जानते हैं कि X-किरणों वैद्युत चुंबकीय विकिरण हैं जिनका तरंग दैर्ध्य दृश्य तथा पराबैंगनी प्रकाश से कम होता है। 1911 में इवाल ने यह दिखाया कि जब भी विकिरण के तरंग दैर्ध्य का मान किसी पदार्थ के कणों के आकार के समान होता है, कणों द्वारा उस विकिरण का विवर्तन होता है। 1912 में लावे ने यह सुझाव दिया कि X-किरणों के तरंग दैर्ध्य के मान की कोटि तथा क्रिस्टल जालक की दूरियां समान हैं, इसलिए हमें यह मानना चाहिए कि किरणों का क्रिस्टल द्वारा विवर्तन होगा। इसके तुरंत बाद फ्रीडरिच तथा निपिंग ने इसको प्रायोगिक तौर पर निश्चित किया। आइए हम सामान्य तौर पर विवर्तन के सिद्धांत तथा विशेष रूप से क्रिस्टलों द्वारा X-किरणों के विवर्तन की व्याख्या करें।

5.5.1 विवर्तन का सिद्धांत

विवर्तन पैटर्न तरंगों के व्यतिकरण (interference) से बनता है। जब तरंगों की कलाएं एक समान होती हैं तो तीव्रता बढ़ जाती है इसको संपोषी व्यतिकरण (constructive interference) से जाना जाता है (चित्र 5.9 क)। जब कलाएं विपरीत होती हैं, तो तीव्रता घट जाती है। इसको विनाशी व्यतिकरण (destructive interference) से जाना जाता है (चित्र 5.9 ख)। यदि दो तरंगें एक ही सामान्य स्रोत से निकलती हों, तो उनके मध्य कलान्तर (phase difference) उनके पथांतराल के समानुपाती होता है।

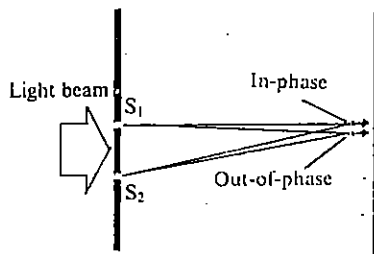
आयाम, पुंज के तीव्रता के सीधा समानुपाती होता है।



चित्र 5.9 : दो तरंगें (विद्युत तथा ठोस रेखाओं द्वारा प्रदर्शित) जो परिणामी तरंग उत्पन्न करती हैं (परिणामी तरंग को लाल रंग द्वारा प्रदर्शित किया गया है)।

क) संपोषी व्यतिकरण (समान कला वाले तरंग-वृहत् आयाम); ख) विनाशी व्यतिकरण (विपरीत कला वाले तरंग-लघु आयाम)

किसी रुकावट के कोरों से होकर प्रकाश का मुड़ना विवर्तन कहलाता है। किसी एक पर्दे पर पास-पास दो छिद्रों (S_1, S_2) से होकर गुजरने वाले प्रकाश पुंज पर विचार करें। यह प्रकाश पुंज दूसरे पर्दे पर पड़ता है। दूसरा पर्दा छिद्रों से दूर रखा जाता है (चित्र 5.10)।



चित्र 5.10 : कलायुक्त तरंग तथा कला विहीन तरंग

पर्दे पर अदीप्त तथा दीप्त बैंड श्रेणीबद्ध क्रम में प्रेक्षित किए जाते हैं, ऐसा दो छिद्रों से होकर गुजरने वाले दो पुंजों के संपोषी तथा विनाशी व्यतिकरण के कारण होता है। जब उनके आयाम कला में होते हैं, तो तीव्रता बढ़ जाती है तथा जब उनके आयाम कला में नहीं होते, तब उनकी तीव्रता घट जाती है। पुंज कब कला में होंगे तथा कब कला में नहीं होंगे, यह बात दो किरणों के पथान्तराल (path difference) पर निर्भर करती है।

5.5.2 ब्रैग नियम तथा ब्रैग समीकरण

यदि दो किरणों के मध्य पथांतराल X-किरणों के तरंगदैर्ध्य का पूर्णांक गुणज ($n=1, 2, 3, \dots$) हो, तो दोनों किरणें कला में होंगी तथा विवर्तन पैटर्न दीप्त होगा (अर्थात् तीव्रता बढ़ जाएगी)। इसको ब्रैग नियम (Bragg law) कहते हैं। गणित की भाषा में दीप्त विवर्तन पैटर्न के लिए, हम कह सकते हैं कि:

$$\text{पथांतराल} = n\lambda$$

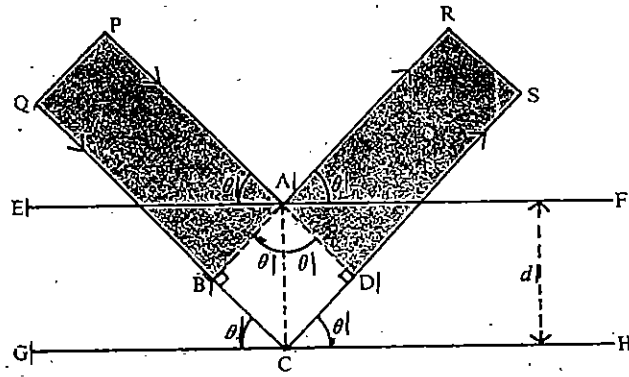
$$\dots (5.3)$$

फोटोग्राफिक प्लेट पर प्रकट होने वाले दीप्त तथा अदीप्त बिंदुएं विवर्तन पैटर्न कहलाती हैं। यहां विवर्तन की परिघटना से गलतफहमी नहीं होनी चाहिए, जिसमें किसी रुकावट के किनारों से होकर प्रकाश की किरणें मुड़ जाती हैं।

ब्रैग ने क्रिस्टल द्वारा X-किरणों के विवर्तन के लिए एक समीकरण (समीकरण 5.9) की व्युत्पत्ति की। इस समीकरण का नाम उन्हीं के नाम पर रखा गया है। समीकरण 5.9 की व्युत्पत्ति के लिए ब्रैग द्वारा की गई अभिधारणाएँ निम्नलिखित हैं:

- क्रिस्टल में परमाणुओं के समानांतर तल से आपतित तरंगें तब परावर्तित होती हैं, जब वे ब्रैग की शर्तों का पालन करती हैं तथा आपतन-कोण परावर्तन-कोण के बराबर होता है। ऐसे परावर्तन को दर्पण के परावर्तन के समान कहते हैं।
- प्रत्येक तल आपतित विकिरण के एक अंश को ही परावर्तित करता है।
- जब समानांतर तलों से परावर्तन का व्यतिकरण संपोषी होता है तब विवर्तन पैटर्न बनता है।
- X-किरणों का तरंगदैर्घ्य परावर्तन पर परिवर्तित नहीं होता है, अर्थात् X-किरण जालक तल पर प्रत्यास्थ विवर्तन उत्पन्न करती हैं। ज्यामितीय संरचनाओं के प्रयोग द्वारा ब्रैग समीकरण की व्युत्पत्ति आसानी से की जा सकती है।

दो समानांतर तलों EF तथा GH पर दो समानांतर पुंज PA तथा QC, θ कोण बनाते हुए आपतित होते हैं (चित्र 5.11)। तब दोनों तलों के मध्य अभिलंबवत् दूरी (AC), d होती है। पुंज θ कोण बनाते हुए AR तथा CS के अनुदिश परावर्तित होता है। दो आपतित तथा परावर्तित पुंजों (PAR तथा QCS) के मध्य पथांतराल PAR की तुलना में QCS द्वारा तय की गई अतिरिक्त दूरी है। पथांतराल की गणना करने के लिए $AB \perp QC$ तथा $AD \perp CS$ की रचना कीजिए।



चित्र 5.11 : आपतित तथा परावर्तित पुंज तथा दो समानांतर जालक तल

$$\begin{aligned} \text{पथांतराल} &= (QC+CS)-(PA+AR) \\ &= (QB+BC)+(CD+DS)-(PA+AR) \\ &= BC+CD \end{aligned} \quad \dots (5.4)$$

(\because $QB = PA$ तथा $DS = AR$; ये चित्र 5.11 में छायांकित भाग से प्रदर्शित आयत के विपरीत फलक हैं।)

$$\begin{aligned} \text{क्योंकि } AC \perp GH, \angle ACG = 90^\circ = \angle ACB + \angle BCG = \angle ACB + \theta \\ \therefore \angle QCG \text{ और } \angle BCG, \theta \text{ के समान है।} \\ \therefore \angle ACB = 90^\circ - \theta \end{aligned} \quad \dots (5.5)$$

$$\begin{aligned} \text{समकोण त्रिभुज } \angle ABC \text{ में } \angle BAC + \angle ACB + \angle CBA = 180^\circ \\ \text{समीकरण 5.5 के प्रयोग से, } \angle BAC + (90^\circ - \theta) + 90^\circ = 180^\circ \\ \text{i.e., } \angle BAC = 180^\circ - (180^\circ - \theta) = \theta \end{aligned}$$

$$\text{तथा } \frac{BC}{AC} = \sin \theta \text{ अथवा } BC = AC \sin \theta \quad \dots (5.6)$$

$$\begin{aligned} \text{क्योंकि } AC = d, BC = d \sin \theta \\ \text{इसी प्रकार हम सिद्ध कर सकते हैं कि} \\ CD = d \sin \theta \end{aligned} \quad \dots (5.7)$$

$$\begin{aligned} \text{समीकरण 5.4, 5.6 तथा 5.7 के प्रयोग से} \\ \text{पथांतराल} = 2d \sin \theta \end{aligned} \quad \dots (5.8)$$

$$\begin{aligned} \text{समीकरण 5.3 में पुनः प्रतिस्थापित करने पर, हम पाते हैं कि,} \\ n\lambda = 2d \sin \theta \end{aligned} \quad \dots (5.9)$$

समीकरण 5.9 को ब्रैग समीकरण (Bragg equation) से जाना जाता है। यह क्रिस्टल संरचना के निर्धारण में उपयोगी होता है। इस समीकरण में λ , प्रयोग किए गए X-किरणों का तरंग दैर्घ्य है, d दूरी अथवा तलों के मध्य का अलगाव है। n के मान से परावर्तन की कोटि प्राप्त होती है।

यदि $n=1$ हो तो ऐसा परावर्तन प्रथम कोटि का होता है। यदि $n=2$ हो तो परावर्तन द्वितीय कोटि का होता है तथा इसी प्रकार उच्च कोटि के भी परावर्तन होते हैं।

उपर्युक्त भाग के अध्ययन के पश्चात आप निम्नलिखित प्रश्न को हल कर सकेंगे।

बोध प्रश्न 4

यदि किसी क्रिस्टल में जालक परतों के मध्य दूरी 404 pm हो तथा प्रयोग किए गए X-किरणों का तरंग दैर्घ्य 154 pm हो तो उस आपतन-कोण का मान बताइए जिस पर परावर्तन होगा? मान लीजिए कि $n=1$

.....

.....

.....

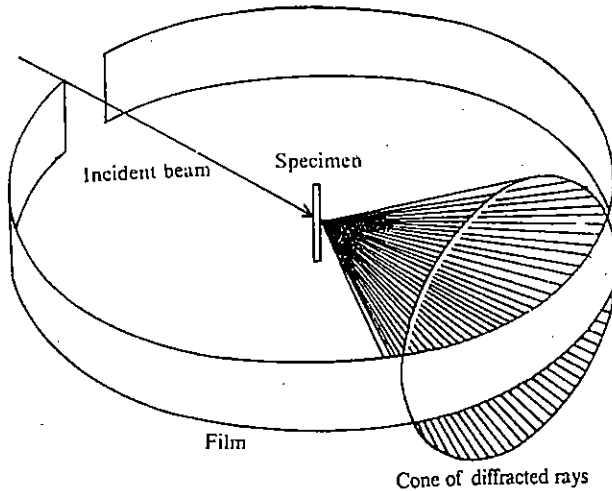
ब्रैग समीकरण से यह ज्ञात किया जाता है कि क्रिस्टल से X-किरणों का परावर्तन उसी प्रकार होता है जिस प्रकार प्रकाश का परावर्तन दर्पण से होता है। इस प्रकार के परावर्तन में आपतन कोण परावर्तन कोण के बराबर होता है। यह अभिधारणा विश्वसनीय है, क्योंकि इससे प्रायोगिक परिणामों की व्याख्या होती है।

5.6 क्रिस्टल संरचना के निर्धारण की प्रायोगिक विधि

क्रिस्टल संरचना के निर्धारण के किसी भी विधि में हमें θ तथा विवर्तित पुंज की तीव्रता निश्चित रूप से ज्ञात करनी पड़ती है। इनको ज्ञात करने की तीन विधियाँ हैं : लावे, पाउडर तथा घूर्णनकारी-क्रिस्टल। इनका प्रयोग उपर्युक्त राशियों के निर्धारण के लिए किया जाता है। इस खंड में हम केवल पाउडर विधि की रूपरेखा का वर्णन करेंगे।

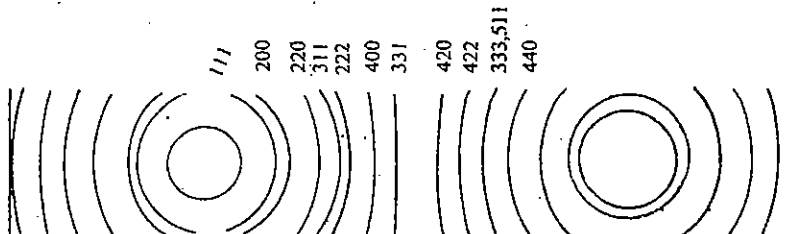
5.6.1 पाउडर विधि

इस विधि में हम उस पाउडर प्रतिदर्श का प्रयोग करते हैं, जिसमें अनियमित रूप से अभिविन्यस्त सूक्ष्म क्रिस्टल होते हैं। ऐसे प्रतिदर्श में पर्याप्त ऐसे सूक्ष्म क्रिस्टल होते हैं, जिनका अभिविन्यास विवर्तन के लिए उपयुक्त होता है। प्रत्येक प्रकीर्णन के संगत विवर्तन पुंज एक शंकु के रूप में विस्तारित हो जाता है जिसका अक्ष आपतित पुंज के अनुरूप अनुदिष्ट होता है। जैसा कि चित्र 5.12 में दिखाया गया है।



चित्र 5.12 : पाउडर विधि

इससे वृत्तीय फोटोग्राफी प्लेट पर दीप्त वलय बन जाते हैं, जिनको पाउडर पैटर्न कहते हैं। सोडियम क्लोराइड के X-किरण पाउडर पैटर्न को चित्र 5.13 में दिखाया गया है। पाउडर विधि का प्रयोग करके, अंतर तल की दूरी को ज्ञात किया जा सकता है क्योंकि λ तथा θ दोनों ही ज्ञात हैं।



चित्र 5.13 : सोडियम क्लोराइड का X-किरण पाउडर पैटर्न

5.6.2 कुछ प्रायोगिक परिणाम

X-किरण विवर्तन विधि से क्रिस्टल संरचना के निर्धारण के निम्नलिखित लक्षण ऐसे होते हैं, जिन पर ध्यान देना आवश्यक है :

- यह स्पष्ट है कि तलों के सेट से X-किरण पुंज का परावर्तन होता है।
- परावर्तन केवल θ के उन्हीं निश्चित मानों के लिए होता है, जो ब्रैग समीकरण (समीकरण 5.9) को संतुष्ट करते हैं।
- समीकरण 5.9 में सामान्यतया: $n=1$ रखते हैं। यदि कोई विशिष्ट मान दिया गया हो, तो उसका प्रयोग करते हैं। उच्च कोटि का परावर्तन ($n>1$) दुर्बल होता है।

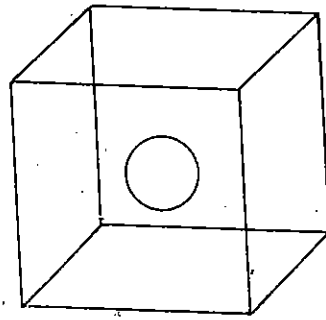
X-किरण विवर्तन विधि से सेल कोर की लंबाई का मान प्राप्त किया जाता है, जिसका प्रयोग क्रिस्टल का घनत्व ज्ञात करने के लिए किया जाता है।

5.7 एकक सेल का निर्धारण

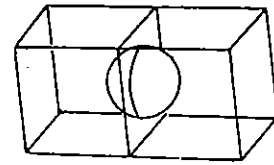
घनत्व के प्रायोगिक तथा सैद्धांतिक मानों के तुलनात्मक अध्ययन से यह ज्ञात करने में मदद मिलती है कि दिया गया घनीय सेल किस प्रकार का है। सर्वप्रथम, हम विभिन्न प्रकार के घनीय सेल में परमाणुओं की संख्या की गणना करते हैं।

5.7.1 किसी घनीय एकक सेल में नेट परमाणुओं की संख्या

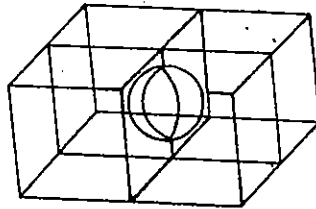
किसी एकक सेल के कायकेंद्र पर स्थित परमाणु का संबंध केवल उसी सेल से होता है (चित्र 5.14 क)। किसी एकक सेल के फलक केंद्र पर स्थित परमाणु की साझेदारी दो एकक सेलों के मध्य होती है (चित्र 5.14 ख) इसलिए,



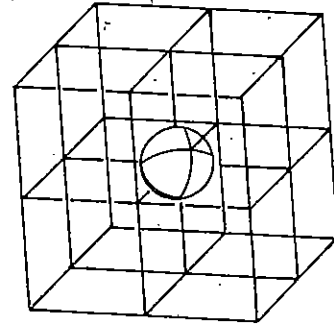
(क)



(ख)



(ग)



(घ)

- चित्र 5.14 : क) किसी एकक सेल का कायकेंद्रित परमाणु
 ख) किसी एकक सेल में फलक केंद्रित परमाणु की साझेदारी दो एकक सेलों के मध्य होती है
 ग) कोर-केंद्रित परमाणु की साझेदारी चार एकक सेलों के मध्य होती है
 घ) कोने पर स्थित परमाणु आठ एकक सेलों के साथ साझेदारी में रहता है

ऐसे परमाणु के केवल आधे भाग का संबंध एक एकक सेल से होता है। किसी एकक सेल के कोर केंद्र पर स्थित परमाणु की साझेदारी चार एकक सेलों से होती है। कोर केंद्र पर स्थित परमाणु का केवल एक चौथाई भाग ही एक एकक सेल से संबंधित होता है (चित्र 5.14 ग)। परंतु किसी एकक सेल के कोने के परमाणु की साझेदारी आठ एकक सेलों के साथ होती है। चित्र 5.14 घ में दिखाया गया है। इसलिए, हम कह सकते हैं कि कोने पर

स्थित परमाणु का केवल $1/8$ वां भाग ही एक एकक सेल से संबंधित रहता है। अइए इस भूमिका का प्रयोग करके हम साधारण घनीय, फलक केंद्रित अथवा कायकेंद्रित घनीय संरचनाओं के एक एकक सेल में उपस्थित नेट परमाणुओं की संख्या की गणना करें।

एक साधारण घनीय सेल में, केवल 8 कोनों पर ही परमाणु होंगे, इसलिए एक सरल घनीय संरचना में प्रति एकक सेल केवल एक नेट परमाणु ($8 \times \frac{1}{8} = 1$) होता है।

दूसरी तरफ, कायकेंद्रित संरचना में सेल के आठ कोनों पर एक-एक परमाणु तथा केंद्र पर एक परमाणु होगा। इसलिए कायकेंद्रित संरचना में प्रति एकक सेल 2 नेट परमाणु $[(8 \times \frac{1}{8}) + 1 = 2]$ होते हैं।

अंत में, फलक केंद्रित संरचना के लिए, आठ कोनों तथा छह फलक केंद्रों पर एक-एक परमाणु होता है। फलक केंद्रित संरचना में प्रति एकक सेल 4 नेट परमाणु $[(8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 1 + 3 = 4]$ होते हैं।

किसी क्रिस्टल का घनत्व, एकक सेल में परमाणुओं की संख्या, उनके द्रव्यमान तथा आयतन पर निर्भर करता है। अइए अब हम इन तीन प्रकार के एकक सेलों के घनत्व की गणना को समझें।

प्रति एकक सेल नेट परमाणुओं की संख्या घन में 1, कायकेंद्रित घन में 2 तथा फलक केंद्रित घन में 4 होंगे।

5.7.2 घनत्व की गणना

यह ज्ञात है कि घनत्व = द्रव्यमान/आयतन ... (5.10)

X-किरण मापन से हमें सेल कोर की लंबाई प्राप्त हो जाती है।

यदि सेल कोर की लंबाई a m (अर्थात् a मीटर) हो तो एकक सेल का आयतन = $a^3 \text{ m}^3$... (5.11)

किसी पदार्थ के एक परमाणु का द्रव्यमान ज्ञात करने के लिए, एक मोल परमाणु के द्रव्यमान (अर्थात् किलोग्राम मोल⁻¹ में परमाणु द्रव्यमान- w) को आवोगाद्रो नियतांक (N_A —जिसका मान 6.022×10^{23} मोल⁻¹ के बराबर होता है) से भाग देते हैं।

$$\begin{aligned} \text{एक परमाणु का द्रव्यमान} &= \frac{w \text{ kg mol}^{-1}}{N_A \text{ mol}^{-1}} \\ &= \frac{w}{N_A} \text{ kg} \end{aligned} \quad \dots (5.12)$$

एक साधारण घनीय संरचना के एक एकक सेल में केवल एक परमाणु होता है, अर्थात् एक साधारण घनीय क्रिस्टल में एकक सेल का द्रव्यमान समीकरण 5.12 से व्यक्त किया जाता है। समीकरण 5.11 तथा 5.12 से प्राप्त उपयुक्त मानों को समीकरण 5.10 में रखने पर हम पाते हैं कि,

$$\text{एक साधारण घनीय सेल का घनत्व} = \frac{w}{N_A a^3} \text{ kg m}^{-3} \quad \dots (5.13)$$

किसी एक घनीय सेल का आयतन सर्वदा $a^3 \text{ m}^3$ होता है। क्योंकि साधारण घन, कायकेंद्रित घन तथा फलक केंद्रित घन में प्रति एकक सेल एक, दो तथा चार परमाणु होते हैं, अतः कायकेंद्रित घन तथा फलक केंद्रित घन के घनत्व को निम्न प्रकार से व्यक्त कर सकते हैं:

$$\text{कायकेंद्रित सेल का घनत्व} = \frac{2w}{N_A a^3} \text{ kg m}^{-3} \quad \dots (5.14)$$

$$\text{फलक केंद्रित घनीय सेल का घनत्व} = \frac{4w}{N_A a^3} \text{ kg m}^{-3} \quad \dots (5.15)$$

$$\text{सामान्य तौर पर, किसी घनीय एकक सेल का घनत्व} = \rho = \frac{n w}{N_A a^3} \text{ kg m}^{-3} \quad \dots (5.16)$$

जहां n प्रति एकक सेल नेट परमाणुओं की संख्या है।

समीकरण 5.16 को पुनः विन्यासित करने पर हम पाते हैं कि

$$n = \frac{\rho N_A a^3}{w} \quad \dots (5.17)$$

इस इकाई में सेल कोर की लंबाई तथा तलों के मध्य दूरी को मीटर अथवा पीकोमीटर में व्यक्त किया गया है। परंतु ऐसे आँकड़ों को आंग्स्ट्रॉम मात्रक (\AA) में भी व्यक्त किया जा सकता है।

$$1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ मीटर}$$

5.7.3 प्रायोगिक विधि

किसी क्रिस्टल के सेल कोर की लंबाई (a) तथा घनत्व (ρ) को प्रायोगिक रूप से निर्धारित किया जाता है। इन मानों को समीकरण 5.17 में प्रतिस्थापित करके n की गणना की जा सकती है। n के विभिन्न मानों 1, 2 अथवा 4 पर निर्भर करते हुए, एकक सेल, साधारण घन, कायकेंद्रित घन अथवा फलक केंद्रित घन होता है। आइए अब हम एक उदाहरण देखें।

निकेल धातु उस घनीय एकक सेल में संकुलित होते हैं, जिसके सेल कोर की लंबाई (a) 3.524×10^{-10} m है। निकेल का घनत्व (ρ) 8.90×10^3 kg m⁻³ है। अब हम यह ज्ञात करते हैं कि निकेल का एकक सेल किस प्रकार का है। निकेल का परमाणु द्रव्यमान 58.7 होता है, अतः $w = 0.0587$ kg mol⁻¹

सर्वप्रथम समीकरण 5.17 का प्रयोग कर हम n की गणना करते हैं,

$$\begin{aligned} n &= \frac{\rho N_A a^3}{w} \\ &= \frac{8.90 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (3.524 \times 10^{-10} \text{ m})^3}{0.0587 \text{ kg mol}^{-1}} \\ &= 4 \text{ (केवल निकटतम पूर्णांक संख्या)} \end{aligned}$$

इसमें प्रति एकक सेल केवल चार परमाणु हैं, अतः निकेल में फलक केंद्रित घनीय जालक पाया जाता है।

निम्नलिखित भाग में, हम उन बंधों की प्रकृति का अध्ययन करेंगे जो ठोस को एक साथ बांधते हैं। उसके पहले निम्न प्रश्न को हल करने का प्रयास कीजिए।

बोध प्रश्न 5

टंगस्टन कायकेंद्रित घनीय क्रिस्टल बनाता है, इसके सेल कोर की लंबाई 3.16×10^{-10} m है, टंगस्टन का घनत्व ज्ञात कीजिए।

5.8 ठोसों में आबंधों की प्रकृति

ठोसों में आबंधों की प्रकृति की व्याख्या करने के लिए आधारभूत तौर पर केवल दो सिद्धांत अथवा मॉडल हैं। एक को आबंध मॉडल से जाना जाता है तथा दूसरे को बैंड मॉडल से जाना जाता है। ये दोनों नाम नए हैं, परन्तु वही दो सिद्धांत हैं, जिनका अध्ययन हम पहले ही दो अथवा दो से अधिक परमाणुओं से मिलकर अणु की रचना के संदर्भ में कर चुके हैं (परमाणु और अणु पाठ्यक्रम की इकाई 4 तथा 5 में इसकी व्याख्या की गई है)। इस प्रकार आबंध मॉडल संयोजकता आबंध सिद्धांत के समान है। यहां हम क्रिस्टल में परमाणुओं के त्रिविम व्यवस्था पर विचार करते हैं, जिसमें प्रत्येक के पास संयोजक इलेक्ट्रॉन होते हैं तथा ये पड़ोसी परमाणुओं के साथ बंध बना सकते हैं। इन बंधों के लक्षण आयनिक, सहसंयोजक अथवा वान डर वाल्स होते हैं। दूसरे सिद्धांत में हम, आणविक कक्षक सिद्धांत को मानते हैं तथा इसको बैंड मॉडल कहते हैं। कोर इलेक्ट्रॉन सहित सभी नाभिकों को उस रिश्ता आवर्ती समूह के रूप में समझा जा सकता है, जिसके ऊपर संयोजक इलेक्ट्रॉन फैले रहते हैं। यह नाभिकीय ईंटों के स्थायी व्यवस्था के ऊपर इलेक्ट्रॉन सीमेंट गिराने के समान हैं (आप पहले ही इकाई 3 में परमाणु तथा अणु के आयनिक, सहसंयोजक, हाइड्रोजन आबंध इत्यादि के बारे में पढ़ चुके हैं)। आप अब उपरोक्त दो मॉडलों के पदों में धात्विक बंध का अध्ययन करेंगे।

धात्विक आबंधन

आबंध सिद्धांत के अनुसार ऐसा माना जा सकता है कि धात्विक ठोसों के निकटवर्ती परमाणुओं के मध्य सामान्य सहसंयोजक बंध बनता है। परन्तु इनमें आबंध बनाने के लिए उपलब्ध इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या उपलब्ध कक्षकों की संख्या से कम होती है। इसलिए जब ऐसे पदार्थ किसी वैद्युत क्षेत्र में रखे जाते हैं, तो भरे कक्षकों से इलेक्ट्रॉन खाली कक्षकों में आसानी से प्रवाहित होने लगते हैं। इस प्रकार वे उच्च चालक हो जाते हैं।

धातुओं के बैंड सिद्धांत के अनुसार क्रिस्टलीय धात्विक ठोस को एक एकक वृहद अणु के रूप में माना जा सकता है। सभी परमाणुओं के परमाणु कक्षकों के रैखिक संयुग्मन से ठोस के आणविक कक्षक बनते हैं। ऐसा ठीक उसी प्रकार होता है जिस प्रकार एक सामान्य द्विपरमाणविक अणु में होता है।

यह भी माना जाता है कि परमाणु कक्षकों के आंतरिक कोश के बीच अतिव्यापन नगण्य होता है तथा इनकी ऊर्जाएं प्रायोगिक तौर पर अलग-अलग परमाणुओं के परमाणु कक्षकों के समान होती हैं। परन्तु बाह्य कक्षकों के संयुग्मन से आबंधन (bonding) तथा प्रति-आबंधन (antibonding) आणविक कक्षक बनते हैं। मान लीजिए कि सोडियम

के किसी क्रिस्टल में N परमाणु हैं, जहाँ N की कोटि 10^{23} है। आंतरिक कक्षकों को नगण्य मानने पर क्रिस्टल के सभी परमाणुओं में $3s$ कक्षकों की संख्या N होगी, जिनके संयुग्मन से N आणविक कक्षक या विस्थानित (delocalised) क्रिस्टल कक्षक बनते हैं। प्रत्येक आणविक कक्षक में दो इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं, अतः इन कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या $2N$ होगी। इलेक्ट्रॉनों की वास्तविक संख्या N है, क्योंकि प्रत्येक आणविक केवल एक ही $3s$ इलेक्ट्रॉन देता है। इसलिए कुल आणविक कक्षकों में से केवल आधे में ही इलेक्ट्रॉन होंगे तथा आधे खाली रहेंगे।

इस प्रकार इनमें N आणविक कक्षक हैं तथा उच्चतर कक्षक एवं निम्नतर कक्षक के मध्य कुल ऊर्जा अंतराल बहुत ही कम होता है, इसलिए निकटवर्ती आणविक कक्षकों के मध्य भी ऊर्जा अंतराल बहुत ही कम होगा। सभी प्रायोगिक उद्देश्यों के लिए हम इन आणविक कक्षकों को समझ सकते हैं कि ये ऊर्जा की संतत बैंड बनाती है न कि अलग-अलग ऊर्जा स्तर। इस प्रकार हम ऐसी स्थिति पाते हैं कि इनमें खाली ऊर्जा स्तरों का बैंड भरे हुए ऊर्जा स्तरों के बैंड के निकट होते हैं। इसलिए भरे हुए निम्नतर ऊर्जा स्तरों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन खाली बैंडों में आसानी से प्रवाहित हो सकते हैं। धातुओं के विद्युत को अच्छा चालक होने का यही कारण है। अगले भाग में आप आयनिक, सहसंयोजक तथा आणविक क्रिस्टलों का अध्ययन करेंगे।

5.9 आयनिक, सहसंयोजक तथा आणविक क्रिस्टल

इस भाग में हम उन क्रिस्टलों के संरचना पर विचार करेंगे जिनमें या तो आयनिक बंध होता है या सहसंयोजक बंध। ऐसे क्रिस्टलों के भी उदाहरण प्रस्तुत हैं, जिनमें सहसंयोजक बंध के साथ-साथ या तो वान डर वाल्स आकर्षण होता है या हाइड्रोजन बंध उपस्थित होता है।

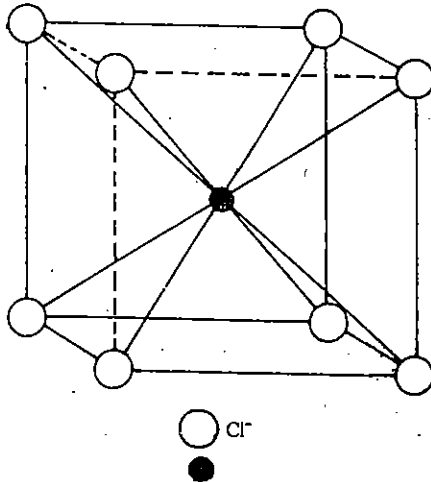
5.9.1 आयनिक क्रिस्टल

आयनिक क्रिस्टलों के उदाहरण के रूप में, हम सीजियम क्लोराइड तथा सोडियम क्लोराइड को ले सकते हैं, जो क्रमशः कायकेंद्रित घनीय तथा फलक केंद्रित घनीय संरचना वाले होते हैं।

कायकेंद्रित घनीय संरचना

कायकेंद्रित घनीय क्रिस्टल के संरचना को एकक सेल कोर की लंबाई तथा सेल के दो अद्वितीय स्थानों के पदों में परिभाषित कर सकते हैं। आइए CsCl जैसे किसी क्रिस्टल पर विचार करें। इसकी संरचना कायकेंद्रित घनीय होती है तथा इसमें जालक केंद्रों पर दो विभिन्न आयन होते हैं। मान लीजिए कि घन के केंद्र पर Cs^+ आयन है, तो यह स्थान एक क्रिस्टल में एकल होगा। इस स्थान को एकल इसलिए कहते हैं कि कोई भी दूसरा बिंदु ऐसा नहीं है, जिसकी दूरी सेल कोर की लंबाई के बराबर हो तथा उस पर दूसरा Cs^+ आयन स्थित हो। यदि घन के एक कोने पर क्लोराइड आयन को रखा जाए तो घन के आठों कोनों पर भी क्लोराइड ही होंगे। ऐसा इसलिए होता है कि प्रत्येक कोना अपने नजदीकी पड़ोसी से एक एकक सेल कोर की दूरी पर होता है तथा यदि एक कोने पर Cl^- आयन स्थित होता है तो इसके तुरंत बाद वाले पड़ोसी बिंदु पर अवश्य ही दूसरा Cl^- आयन होगा। इस प्रकार दोनों बिंदुओं के मध्य दूरी एक एकक सेल कोर के लंबाई के बराबर होती है। अतः हम कह सकते हैं कि कोई भी कोना तब एकल होगा जब-उस पर कोई परमाणु स्थित होता है। क्योंकि इससे और सभी कोनों पर भी समान परमाणु आ जाते हैं। इस प्रकार एक बार ये दोनों स्थान परिभाषित हो जाएं तो संपूर्ण क्रिस्टल परिभाषित हो जाता है (चित्र 5.15)।

एकक सेल कोर की लंबाई समान बिंदुओं को जोड़ती है। यदि किसी एकक सेल के कोने पर एक परमाणु है, तो और सभी कोनों पर भी समान परमाणु होंगे। यदि कोई परमाणु फलक केंद्र पर हो तो विपरीत फलक केंद्र पर भी समान परमाणु होगा।



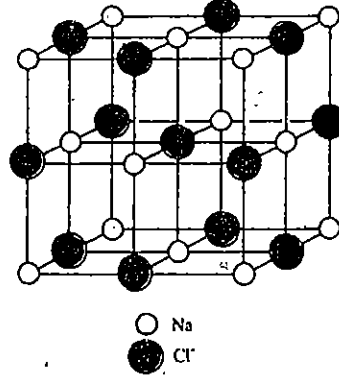
चित्र 5.15 : CsCl की संरचना

CsCl क्रिस्टल में एक Cs^+ आयन केंद्र पर होता है तथा आठ Cl^- आयन कोनों पर होते हैं, इस प्रकार इसमें एक Cs^+ आयन तथा एक Cl^- आयन ($8 \times \frac{1}{8} = 1$) का संबंध एक एकक सेल से होता है जैसा कि उपभाग 5.7.1 में वर्णन किया गया है। प्रत्येक सीजियम क्लोराइड एकक सेल में एक सूत्र इकाई (CsCl) होती है।

फलक केंद्रित घनीय संरचना

फलक केंद्रित घनीय संरचना में, चार एकल स्थान होते हैं। एक बार ये स्थान परिभाषित हो जाए, तो शेष क्रिस्टल स्वतः ही परिभाषित हो जाता है। यह स्थान तीन निकटवर्ती फलक तथा एक कोना है। एक बार एक कोने पर एक परमाणु आ जाए, तो दूसरे सभी कोनों पर भी समान परमाणु आएगा। आगे यदि एक परमाणु किसी एक फलक के केंद्र पर स्थान ग्रहण करता है तो विपरीत फलक के केंद्र पर भी समान परमाणु आता है। इस प्रकार, निकटवर्ती तीनों फलकों के केंद्रों पर भी समान परमाणु आते हैं। इस प्रकार, निकटवर्ती तीनों फलकों के केंद्रों पर स्थान ग्रहण करने वाले परमाणुओं के वर्णन से हम जान जाते हैं कि सभी छह फलकों के केंद्रों पर कैसे परमाणु आएंगे। इसी प्रकार सभी आठ कोनों का तब वर्णन हो जाता है जब हम किसी एक कोने पर स्थान ग्रहण करने वाले परमाणु के बारे में जाने। इस प्रकार पूरे क्रिस्टल की व्याख्या हो जाती है। सोडियम क्लोराइड इसका एक उदाहरण है। इसमें दो अंतर्वेधी फलक जालक होते हैं जिसमें एक Cl^- आयन से तथा दूसरा Na^+ आयन से बनता है (चित्र 5.16)।

सोडियम क्लोराइड के एक एकल सेल को निम्नलिखित से बना हुआ मानते हैं:
 * सोडियम आयन का एक फलक केंद्रित घन
 * क्लोराइड आयन का एक फलक केंद्रित घन
 चूंकि प्रत्येक फलक केंद्रित घनीय एकल सेल में चार परमाणु होते हैं, इसलिए सोडियम क्लोराइड के प्रति एकल सेल में चार $NaCl$ सूत्र इकाई होती हैं।

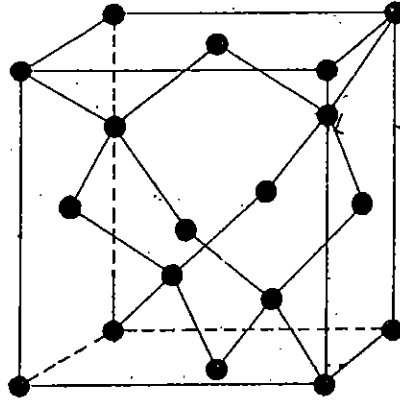


चित्र 5.16 : सोडियम क्लोराइड की संरचना

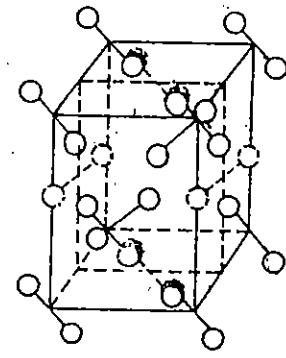
सोडियम आयन जालक तथा क्लोराइड आयन जालक की त्रिविम में ऐसी व्यवस्था होती है कि दोनों के मध्य दूरी सेल कोर के लंबाई के आधे के बराबर होती है।

5.9.2 सहसंयोजक क्रिस्टल

सहसंयोजक क्रिस्टल में इनके सभी परमाणु सहसंयोजक बंध से जुड़े होते हैं। सहसंयोजक क्रिस्टल की संरचना संयोजक इलेक्ट्रॉनों की संख्या, बंध रचना में भाग लेने वाले कक्षकों की प्रकृति तथा उनके अभिविन्यास से संबंधित होती है। ऐसे क्रिस्टल का सामान्य उदाहरण हीरा है (चित्र 5.17)। हीरे में प्रत्येक कार्बन परमाणु चार पड़ोसी कार्बन परमाणुओं से चतुष्फलकीय रूप में बंधा होता है। ऐसा इसलिए होता है कि कार्बन में चार sp^3 संकरित कक्षक होते हैं, जो किसी नियमित चतुष्फलक के चार कोनों के तरफ इंगित होते हैं। ये कक्षक पड़ोसी परमाणुओं के समान सेट वाले कक्षकों के साथ अतिव्यापन करते हैं। इस प्रकार बना क्रिस्टल कठोर तथा अक्रियाशील होता है।



चित्र 5.17 : हीरे की संरचना



चित्र 5.18 : आयोडीन क्रिस्टल की संरचना-आधारक I_2 अणु है

आइए अब हम कुछ दूसरे प्रकार के सहसंयोजक क्रिस्टलों की जानकारी प्राप्त करें जिनको आणविक क्रिस्टल कहते हैं।

5.9.3 आणविक क्रिस्टल

आणविक क्रिस्टल में अणु वान डर वाल्स अन्योन्यक्रिया से बंधे रहते हैं। इन क्रिस्टलों की संरचना ऐसी होती है जिसकी ऊर्जा निम्नतम हो, तथा विविक्त अणुओं का मौलिक आकार बना रहे। आयोडीन (चित्र 5.18) तथा कार्बन डाइऑक्साइड इस प्रकार के क्रिस्टल हैं।

क्रिस्टलों का एक वर्ग ऐसा भी होता है जिनमें अणुओं के मध्य हाइड्रोजन बंध पाया जाता है जैसे बर्फ। बर्फ में प्रत्येक ऑक्सीजन चार हाइड्रोजन परमाणुओं से चतुष्फलकीय रूप में घिरा होता है जिसमें उसी अणु के दो हाइड्रोजन परमाणुओं

के साथ सहसंयोजक बंध से बंधे होते हैं तथा शेष दो विभिन्न जल अणुओं के साथ हाइड्रोजन बंध से बंधे रहते हैं। दूसरे भाग में, हम धातुओं में पाये जाने वाले चार प्रमुख क्रिस्टल संरचनाओं की व्याख्या करेंगे।

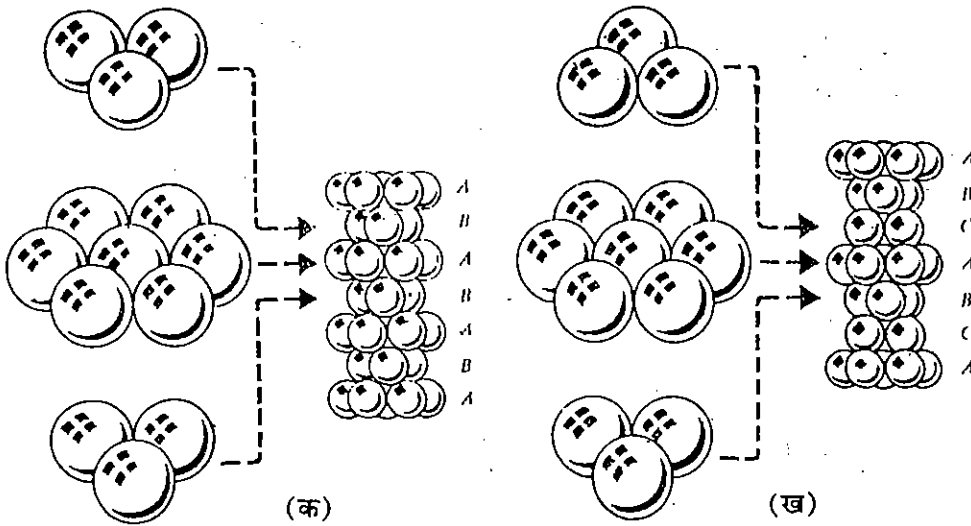
बोध प्रश्न 6

पोटैशियम ब्रोमाइड का घनत्व $2.826 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ है। इसके सेल कोर की लंबाई $6.54 \times 10^{-10} \text{ m}$ है। इसकी संरचना घनीय है। आप यह ज्ञात कीजिए कि इसकी संरचना निम्नलिखित में से किस प्रकार की है: CsCl अथवा NaCl।

5.10 सामान्य रूप से पाई जाने वाली धात्विक संरचनाएं

अधिकांश धातु निम्न चार संरचनाओं में से किसी एक संरचना में क्रिस्टलीय कृत होते हैं। साधारण घनीय, कायकेंद्रित घनीय, षट्कोणीय घना संकुलन (hexagonal close packing-hcp) तथा फलक केंद्रित घनीय (अथवा घन सुसंकुलित-cubic close packing-ccp)।

साधारण घनीय संरचना बहुत सामान्य नहीं है केवल पोलोनियम धातु इस संरचना के अनुसार संकुलित होता है। क्षार धातु, Ba, V, Cr, Mo इत्यादि कायकेंद्रित संरचना में क्रिस्टलीय कृत होते हैं। कायकेंद्रित घनीय व्यवस्था में निकटवर्ती पड़ोसी परमाणुओं की संख्या (समन्वय संख्या) 8 होती है। षट्कोणीय घने संकुलन तथा घन सुसंकुलित में प्रत्येक परमाणु ऊपरी तल के तीन परमाणु निचले तल के तीन परमाणु तथा अपने तल के 6 परमाणुओं के संपर्क में रहता है। इस प्रकार दोनों संरचनाओं में समन्वय संख्या 12 होती है। आगे, घन सुसंकुलित तथा षट्कोणीय घने संकुलन में कुल स्थान का 74% भाग भरा रहता है। घन सुसंकुलित तथा षट्कोणीय घने संकुलित संरचनाओं में विभेद प्रथम परत के सापेक्ष तीसरी परत के परमाणुओं की व्यवस्था में होता है (चित्र 5.19 क तथा ख)। Be, Mg, Co, Zn जैसी धातुएं षट्कोणीय संरचना बनाती हैं, जबकि Ag, Au, Cu, Ni जैसी धातु घन सुसंकुलित संरचना में पाए जाते हैं।



चित्र 5.19 : क) षट्कोणीय घने संकुलित व्यवस्था में तीसरे परत के परमाणु प्रथम परत के परमाणुओं के सीधे ऊपर होते हैं; ख) घन सुसंकुलित संरचना में तीसरे परत में परमाणु प्रथम परत के परमाणुओं से भिन्न रूप से व्यवस्थित रहते हैं

षट्कोणीय घने संकुलित तथा घन सुसंकुलित संरचनाओं में, परमाणुओं की प्रत्येक परत ब. संकुलन घना होता है, जैसा कि इनके नाम से स्पष्ट है।

घन सुसंकुलित व्यवस्था वाले एकक सेल फलक केंद्रित घनीय एकक सेल कहलाते हैं।

5.11 अर्धचालक

अर्धचालक वे ठोस हैं जो सामान्य दशाओं में वैद्युत् के लिए कुचालक होते हैं परंतु गर्म करने अथवा उनमें अशुद्धि मिलाने पर चालक हो जाते हैं। किसी अर्धचालक की वैद्युत् चालकता ताप बढ़ाने पर बढ़ती है। अर्धचालकों को दो वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है। आइए उन पर विचार करें।

5.11.1 नैज अर्धचालक

नैज अर्धचालक (Intrinsic semiconductors) ऐसे शुद्ध पदार्थ हैं जो गर्म करने पर वैद्युत् चालन करते हैं। किसी नैज अर्धचालक में पूर्णरूप से भरे हुए उच्च ऊर्जा वाले बैंड तथा दूसरे खाली बैंड के मध्य ऊर्जा अंतराल बहुत

अर्धचालक में अशुद्धि मिलाने की प्रक्रिया को यादन अथवा अपमिश्रण कहते हैं।

ही कम होता है। शुद्ध जर्मेनियम, शुद्ध भूरा टिन इत्यादि नैज चालक है। परम शून्य ताप पर ये कुचालक होते हैं, परंतु ताप बढ़ाने पर इलेक्ट्रॉन की प्रोन्नति भरे हुए कक्षक से दूसरे खाली कक्षक में हो जाती है जो धातुओं की चालकता की गुण प्रदान करती है। ताप बढ़ने के साथ-साथ उत्तेजित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ जाती है, इसलिए ताप बढ़ने के साथ नैज अर्धचालकों की विद्युत चालकता भी बढ़ जाती है।

5.11.2 अपद्रव्यी अर्धचालक

अशुद्धि मिले हुए अर्धचालक अपद्रव्यी चालक (extrinsic semiconductors) कहलाते हैं। इनको n तथा p वर्ग में वर्गीकृत किया जा सकता है।

n वर्ग अर्धचालक

जब किसी अर्धचालक में ऐसी अशुद्धियाँ अपमिश्रित की जाती हैं, जिनके संयोजक कोश में इलेक्ट्रॉनों की संख्या अर्धचालकों के संयोजक कोश के इलेक्ट्रॉनों की संख्या से अधिक होती है, तो n वर्ग के अर्धचालक बनते हैं। इस प्रकार की अशुद्धि, अर्धचालक के संयोजक बैंड को इलेक्ट्रॉन दे सकते हैं तथा ये दाता (donor) कहलाते हैं। फास्फोरस, आर्सेनिक अथवा एंटीमनी (प्रत्येक में पाँच संयोजक इलेक्ट्रॉन होते हैं) उस प्रकार के दाता अशुद्धियों के उदाहरण हैं, जिनको जर्मेनियम अथवा सिलिकन (प्रत्येक अर्धचालक में चार संयोजक इलेक्ट्रॉन होते हैं) में मिलाया जाता है। अर्धचालक में दाता अशुद्धि को मिलाने से अतिरिक्त ऊर्जा स्तर बनते हैं। यदि वे उपयुक्त रूप से अर्धचालक के बैंड से संबंधित हों, तो परिणामतः चालकता उत्पन्न हो जाती है, अर्थात् यदि अशुद्धि में परिपूर्ण ऊर्जा स्तर हों तथा ये अर्धचालक के खाली बैंड के ठीक नीचे पड़ते हों, तो अशुद्धि से इलेक्ट्रॉन अर्धचालक के खाली बैंड में चले जाते हैं। इसलिए यह ऋणावेशित (n वर्ग) हों जाता है। n वर्ग के अर्धचालकों की चालकता एक निश्चित सीमा तक ताप बढ़ाने पर बढ़ती है।

p वर्ग अर्धचालक

जब अपमिश्रण के लिए प्रयोग की गई अशुद्धि के संयोजक कोश में इलेक्ट्रॉनों की संख्या अर्धचालक की अपेक्षा कम होती है, तो अशुद्धि अर्धचालक के संयोजक बैंड से इलेक्ट्रॉनों को स्वीकार कर सकते हैं। ऐसी अशुद्धि, ग्राही (acceptor) कहलाता है। बोरान, ऐल्युमिनियम, गैलियम अथवा इंडियम (प्रत्येक में तीन संयोजक इलेक्ट्रॉन हैं) को सिलिकन अथवा जर्मेनियम (प्रत्येक अर्धचालक में चार संयोजक इलेक्ट्रॉन हैं) के साथ मिलाने से इस प्रकार के अर्धचालक बनते हैं। ऐसे अर्धचालकों के निश्चित लक्षण यह है कि अर्धचालक के ऊर्जा स्तर के ठीक ऊपर अशुद्धि में अवश्य रूप से खाली ऊर्जा स्तर हो तो अर्धचालक के परिपूर्ण बैंड से इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह अशुद्धि के खाली स्तर में होता है। अर्धचालक से अशुद्धि की तरफ इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह के फलस्वरूप अर्धचालक धनावेशित (p वर्ग) हो जाते हैं। p वर्ग अर्धचालकों पर ताप का प्रभाव n वर्ग अर्धचालकों पर ताप के प्रभाव के समान होता है।

p तथा n वर्ग अर्धचालकों का संयुग्म $p-n$ संधि कहलाता है। $p-n$ संधि का प्रयोग दिष्टकारी (rectifier), सौर सेल, प्रकाश उत्सर्जित करने वाले डायोड तथा दूसरे इलेक्ट्रॉनिक युक्तियों में किया जाता है।

बोध प्रश्न 7

नैज तथा अपद्रव्यी अर्धचालकों के मध्य विभेदन स्पष्ट कीजिए।

.....

5.12 सारांश

इस इकाई में, हमने ऐसे ठोस पदार्थों का संक्षिप्त वर्णन किया है जो क्रिस्टलों के रूप में वर्गीकृत किए जा सकते हैं। हमने क्रिस्टलों के अध्ययन के महत्वपूर्ण उपयोगों का भी वर्णन किया है। अब तक के अध्ययन का सारांश निम्नलिखित है :

- जालक, आधारक तथा एकक सेल जैसे पदों की व्याख्या की गई है।
- सात क्रिस्टल समुदाय तथा चौदह ब्रेवे जालकों का वर्णन किया गया है।
- विवर्तन विधि तथा क्रिस्टल संरचना के निर्धारण में उसकी उपयोगिता का वर्णन तथा तत्पश्चात् एक प्रायोगिक तकनीक का वर्णन किया गया है।
- धात्विक आवंध के संदर्भ में क्रिस्टल में आवंध की प्रकृति का संक्षिप्त वर्णन किया गया है।
- विभिन्न प्रकार के अर्धचालकों के विषय में बताया गया तथा उनको परिभाषित किया गया है।

5.13 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) एक सरल घनीय सेल में यह प्रदर्शित कीजिए कि घिरे हुए आयतन तथा एकक सेल के आयतन का अनुपात 0.52 है।
(संकेत : मान लीजिए कि (i) परमाणु गोलीय है, तथा (ii) वे सेल कोर के अनुदिश स्पर्श करते हैं। अर्थात्, त्रिज्या = $\frac{a}{2}$)।
- 2) निम्न में से सही कथन के लिए "✓" तथा गलत कथन के लिए "×" का चिन्ह लगाइए :
i) अंतःखंड $2a, 3b, 2c$ वाले क्रिस्टल तल का मिलर सूचकांक (232) होगा।
ii) बर्फ क्रिस्टल में आधारक H_2O अणु है।
iii) एक घन में 12 कोर होते हैं।
iv) सीजियम क्लोराइड क्रिस्टल के एकक सेल में CsCl के दो सूत्र इकाई हैं।
- 3) मिलर सूचकांक (111), (211) तथा (100) वाले उस घनीय क्रिस्टल में तलों के मध्य दूरी ज्ञात कीजिए, जिसके सेल कोर की लंबाई 432 pm है।
- 4) किसी फलक केंद्रित घनीय तथा कायकेंद्रित घनीय एकक सेल में कितने नेट परमाणु होते हैं? ज्यामितीय तर्कों के आधार पर निष्कर्ष निकालिए।
- 5) उन विभिन्न प्रकार के आकर्षण बलों (अथवा आबंध) की पहचान कीजिए जो निम्नलिखित में क्रिस्टल बंध बनाते हैं :
i) हीरा
ii) पोटैशियम ब्रोमाइड
iii) ऐलुमिनियम
iv) हीलियम
- 6) सोडियम उस कायकेंद्रित घनीय जालक में क्रिस्टलीकृत होता है, जिसके सेल कोर की लंबाई $4.23 \times 10^{-10} \text{ m}$ है। सोडियम धातु के घनत्व की गणना कीजिए।
- 7) सोडियम क्लोराइड के घनत्व तथा सेल कोर की लंबाई क्रमशः $2.163 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ तथा $5.63 \times 10^{-10} \text{ m}$ है। इन आंकड़ों का प्रयोग करते हुए, सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल के एक एकक सेल में सूत्र इकाइयों की संख्या ज्ञात कीजिए।

5.14 उत्तर

बोध प्रश्न

- 1) एक एकक सेल चुनी गयी सबसे छोटी इकाई है, जो त्रिविम संरचना में स्वयं को परावर्तित करती है।
- 2) साधारण घनीय — केवल आठ कोनों पर जालक बिंदु; कायकेंद्रित घनीय — आठ कोनों तथा कायाकेंद्र पर जालक बिंदु; फलक केंद्रित घनीय — आठ कोनों पर तथा छह फलक केंद्रों पर जालक बिंदु।
- 3) $d_{123} = 2.132 \times 10^{-10} \text{ m}$
- 4) समीकरण 5.9 के प्रयोग से,
 $\sin \theta = 0.191$
 $\theta = \sin^{-1} 0.191$
 $= 11^\circ$
- 5) समीकरण 5.14 के प्रयोग से, टंगस्टन का घनत्व $= 1.936 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$ ।
- 6) आइए हम समीकरण 5.17 का प्रयोग करके एक एकक सेल में उपस्थित KBr के सूत्र इकाइयों की संख्या ज्ञात करें।

$$w = \text{KBr का मोलर द्रव्यमान} = 0.119 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$n = \frac{\rho a^3 N_A}{w}$$

$$= \frac{2.826 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times (6.54 \times 10^{-10} \text{ m})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{0.119 \text{ kg mol}^{-1}}$$

$$= 4$$

इसमें प्रति एकक सेल चार सूत्र इकाई हैं अतः इसकी संरचना NaCl के समान है न कि CsCl के समान।

- 7) किसी नैज अर्धचालक की चालकता उन खाली चालन बैंड के अस्तित्व के कारण होती है जिनकी ऊर्जा संयोजक बैंड के ऊर्जा से थोड़ा ज्यादा होती है।

एक अपद्रवी अर्धचालक में वैद्युत चालकता उपयुक्त ऊर्जा स्तरों वाली अशुद्धि के कारण होती है।

अंत में कुछ प्रश्न

- 1) गोले कोर के अनुदिश स्पर्श करते हैं, इसलिए सेल कोर की लंबाई (a) गोले के त्रिज्या (r) की दूनी होगी अर्थात्

$$r = \frac{a}{2}; \text{ गोले का आयतन} = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{\pi a^3}{6}$$

एक साधारण घनीय जालक में प्रति एकक सेल केवल एक ही नेट गोला होता है (उपभाग 5.7.1)। इसलिए,

$$\text{किसी एकक सेल में घिरा हुआ आयतन} = \frac{\pi a^3}{6}$$

$$\text{परन्तु एकक सेल का आयतन} = a^3$$

$$\text{आयतन का अंश जो भरा हुआ है} = \frac{\text{घिरा हुआ आयतन}}{\text{एकक सेल का आयतन}} = \frac{\pi a^3}{6a^3} = 0.52$$

- 2) i) × ii) ✓ iii) ✓ iv) ×

- 3) $2.49 \times 10^{-10} \text{ m}$; $1.76 \times 10^{-10} \text{ m}$ तथा $4.32 \times 10^{-10} \text{ m}$.

- 4) एक फलक केंद्रित घनीय एकक सेल में चार परमाणु होते हैं जबकि एक कायकेंद्रित घनीय एकक सेल में दो परमाणु होते हैं (उपभाग 5.7.1 देखें)।

- 5) i) सहसंयोजक आबंध
ii) स्थिर वैद्युत् बल (आयनिक आबंध)
iii) धात्विक आबंधन
iv) वान डर वाल्स अन्योन्यक्रिया।

- 6) $1.01 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

- 7) सोडियम क्लोराइड के घनत्व (ρ) सेल कोर की लंबाई (a) तथा मोलर द्रव्यमान (w) को समीकरण 5.17 में प्रतिस्थापित करने पर, हम पाते हैं,

$$n = \frac{2.163 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times (5.63 \times 10^{-10} \text{ m})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{0.05845 \text{ kg mol}^{-1}}$$

$$= 4$$

कुछ उपयोगी पुस्तकें

- 1) भौतिक रसायन—बी.एस. बहल तथा जी.डी.तुली, एस. चांद एण्ड कम्पनी।
2) द्वितीय वर्ष भौतिक रसायन—वाई. के. गुप्त, ए.पी.भार्गव एवं एस.के. मिश्र, रमेश बुक डिपो, जयपुर।
3) तृतीय वर्ष भौतिक रसायन—वाई.के. गुप्त, ए.पी. भार्गव एवं एस. के. मिश्र, रमेश बुक डिपो, जयपुर।



उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-04

भौतिक रसायन-I

खंड

2

रासायनिक ऊष्मागतिकी

इकाई 6

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम

5

इकाई 7

ऊष्मरसायन

25

इकाई 8

ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम

38

इकाई 9

मुक्त ऊर्जा फलन

59

रासायनिक ऊष्मागतिकी

खंड 1 में हमने पदार्थ की विभिन्न अवस्थाओं की चर्चा की है। इस खंड में हम ऊष्मागतिकी के नियमों का अध्ययन करेंगे। इससे साम्यावस्था के विभिन्न पहलुओं को समझने के लिए आवश्यक आधार प्राप्त होगा जिसका खंड 3 और खंड 4 में विस्तार से उल्लेख किया जाएगा।

ऊष्मागतिकी का संबंध ऊष्मा और ताप की सुविदित संकल्पनाओं से है। यह विभिन्न प्रकार की ऊर्जाओं (जैसे ऊष्मा, यांत्रिकी ऊर्जा, विद्युत ऊर्जा और रासायनिक ऊर्जा) का एक दूसरे में रूपांतरण संबद्ध है। ऊष्मागतिकी के सभी नियम अनुभव पर आधारित हैं। इन नियमों के आधार पर अन्य समीकरणों का तर्कसंगत निगमन किया जा सकता है। ऊष्मागतिकी के अनेक अनुप्रयोग हैं और उसके प्रभाव में रसायन, भौतिकी, जीव विज्ञान, इंजीनियरी और भूविज्ञान जैसे विविध विषय आते हैं। उसका संबंध साम्यावस्था पर किसी तंत्र की व्याख्या से है और उससे यह ज्ञात हो सकता है कि जब कोई तंत्र एक साम्यावस्था से दूसरी साम्यावस्था में गमन करता है तो तंत्र के गुणधर्मों में किस प्रकार परिवर्तन होता है। ऊष्मागतिकी द्वारा यह बताया जा सकता है कि किसी अभिक्रिया के होने की संभावना है अथवा नहीं और यदि है तो वह किस हद तक होगी।

इन विस्तृत क्षमताओं के बावजूद ऊष्मागतिकी की अनेक परिसीमायें हैं। इस प्रकार जो तंत्र पूरी साम्यावस्था पर न हो, उसकी पूरी व्याख्या नहीं की जा सकती है। उससे यह भी ज्ञात नहीं हो सकता है कि किसी तंत्र में परिवर्तन कैसे होता है और वह किस पथ का अनुसरण करता है। उससे यह भी मालूम नहीं हो सकता है कि किसी प्रक्रम के पूरा होने में कितना समय लगेगा। ऊष्मागतिकी का समय के साथ कोई संबंध नहीं होता है। उसका संबंध द्रव्य अंबुद्ध (matter in bulk) से होता है किन्तु द्रव्य के घटकों अथवा संरचना से उसका कोई अभिप्राय नहीं होता है।

द्रव्य की संरचना पर ऊष्मागतिकी का निर्भर न होना उसकी शक्ति भी है और दुर्बलता भी। यद्यपि द्रव्य की संरचना के बारे में, हमारे विचारों में क्रान्तिकारी परिवर्तन हुए हैं, किन्तु ऊष्मागतिकी की व्याख्या में कोई परिवर्तन नहीं हुआ है। उससे तंत्र का पूर्ण विवरण नहीं दिया जा सकता है। सांख्यिकीय ऊष्मागतिकी (statistical thermodynamics) नामक एक नई शाखा का विकास भी हुआ है जिसमें अणुओं की ज्ञात संरचना और उनकी पारस्परिक अभिक्रिया के आधार पर ऊष्मागतिकीय गुणधर्मों को परिकल्पित किया जाता है। जो विद्यार्थी ऊष्मागतिकी का विस्तार से अध्ययन करना चाहते हैं, उन्हें ऊष्मागतिकी और सांख्यिकीय यांत्रिकी ऐच्छिक पाठ्यक्रम लेने का परामर्श दिया जाता है।

इस खंड में चार इकाइयां हैं। इकाई 6 में ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम की चर्चा की जायेगी। उसमें आंतरिक ऊर्जा और एन्थैल्पी इन दो ऊष्मागतिक फलनों का परिचय भी दिया जाएगा। इकाई 7 में ऊष्मीय ऊर्जा और रासायनिक ऊर्जा के पारस्परिक संबंध की चर्चा की जाएगी। ऊष्मरासायनिक परिकल्पनों के अनुप्रयोगों को उदाहरण देकर समझाया जाएगा। इकाई 8 में ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम की व्याख्या की जाएगी। कानों चक्र की मदद से एन्ट्रॉपी (entropy) के बारे में बताया जाएगा जो एक अन्य ऊष्मागतिक फलन है। उल्लरमणीय और अनुल्लरमणीय प्रक्रमों अथवा चक्रों में भेद करने के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन का संकेत के रूप में प्रयोग किया जाएगा। इकाई 9 में किसी प्रक्रम की स्वतः प्रवृत्ति का निर्णय करने में दो अन्य ऊष्मागतिक फलनों, हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा फलन और गिब्स मुक्त ऊर्जा फलन के महत्व पर प्रकाश डाला जाएगा। ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम की व्याख्या विशेषतः एन्ट्रॉपी परिकल्पन के संदर्भ में की जाएगी।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

- ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को बता सकते हैं और उसकी व्याख्या कर सकते हैं,
- आंतरिक ऊर्जा और एन्थैल्पी की परिभाषा दे सकते हैं,
- ऊष्माधारिताओं का आंतरिक ऊर्जा और एन्थैल्पी के साथ संबंध स्थापित कर सकते हैं,
- हेस नियम को बता सकते हैं और उसका ऊष्मरासायनिक परिकल्पनों में उपयोग कर सकते हैं,
- आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन और एन्थैल्पी परिवर्तन को ताप निर्भरता की व्याख्या कर सकते हैं,
- जूल-टामसन गुणांक और व्युत्क्रम ताप की परिभाषा दे सकते हैं,
- ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम को बता सकते हैं,
- एन्ट्रॉपी, हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा और गिब्स मुक्त ऊर्जा की परिभाषा दे सकते हैं तथा कुछ विशेष प्रक्रमों में इन फलनों में होने वाले परिवर्तनों का परिकल्पन कर सकते हैं,
- ऊष्मागतिक मात्राओं में परिवर्तनों के शब्दों में किसी प्रक्रम की संभाव्यता की कसौटी की व्याख्या कर सकते हैं,
- रासायनिक विभव की परिभाषा दे सकते हैं, और
- ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम को बता सकते हैं और उसकी व्याख्या कर सकते हैं।

इकाई 6 ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम

इकाई की रूपरेखा

- 6.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 6.2 ऊष्मागतिक शब्दावली
- 6.3 ऊष्मागतिकी का शून्यकोटि नियम
- 6.4 मात्राश्रित और मात्रा स्वतंत्र चर
- 6.5 प्रक्रमों की किस्में
- 6.6 कार्य, ऊष्मा और ऊष्मा धारिता
- 6.7 ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम
- 6.8 समतापी प्रसार
- 6.9 स्थिर आयतन पर ऊष्मा परिवर्तन
- 6.10 एन्थैल्पी और एन्थैल्पी परिवर्तन
- 6.11 आदर्श गैस के C_p और C_v में संबंध
- 6.12 रुद्धोष्म प्रसार
- 6.13 जूल-टामसन प्रभाव
- 6.14 सारांश
- 6.15 अंत में कुछ प्रश्न
- 6.16 उत्तर

6.1 प्रस्तावना

इस इकाई में हम आपका परिचय ऊष्मागतिकी में प्रयुक्त कुछ पदों से कराएंगे। कार्य, ऊष्मा और ऊष्मा धारिता की परिभाषायें दी जाएंगी। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम की व्याख्या, विशेष रूप से समतापी (isothermal) और रुद्धोष्म (adiabatic) प्रक्रमों के संदर्भ में, की जाएगी। उल्लमणीय और अनुल्लमणीय (reversible and irreversible) प्रक्रमों में कार्य, आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन और अवशोषित अथवा उत्सर्जित ऊष्मा के परिकलन की रूपरेखा प्रस्तुत की जाएगी। किसी तंत्र की एन्थैल्पी और एन्थैल्पी परिवर्तन के महत्व पर प्रकाश डाला जाएगा। इकाई के अंत में आप जूल-टामसन प्रभाव के महत्व के बारे में पढ़ेंगे। अगली इकाई में ऊष्मासायनिक परिकलनों में ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुप्रयोगों का अध्ययन किया जाएगा।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप,

- तंत्र (system), परिवेश (surroundings) और ऊष्मागतिक चरों (thermodynamic variables) की व्याख्या कर सकते हैं,
- ऊष्मागतिकी के शून्यकोटि नियम (Zeroth law) को बता सकते हैं,
- मात्राश्रित (extensive) और मात्रा स्वतंत्र (intensive) चरों में भेद कर सकते हैं,
- समतापी (isothermal), रुद्धोष्म (adiabatic) और चक्रीय (cyclic) प्रक्रमों की परिभाषा कर सकते हैं,
- कार्य, ऊष्मा और ऊष्मा धारिता (heat capacity) पदों की व्याख्या कर सकते हैं,
- ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को बता सकते हैं,
- किसी तंत्र की आंतरिक ऊर्जा पद की व्याख्या कर सकते हैं,
- समतापी और रुद्धोष्म प्रक्रमों में आदर्श गैस पर किए गए कार्य का परिकलन कर सकते हैं,
- किसी तंत्र की एन्थैल्पी और एन्थैल्पी परिवर्तन का महत्व बता सकते हैं,
- किसी आदर्श गैस के C_p और C_v में संबंध स्थापित कर सकते हैं, और
- जूल-टामसन प्रभाव की व्याख्या कर सकते हैं।

6.2 ऊष्मागतिक शब्दावली

इस भाग में ऊष्मागतिकी में आमतौर पर प्रयुक्त अनेक पदों की परिभाषा और व्याख्या दी जाएगी, आगे बढ़ने से पहले इन पदों को स्पष्ट रूप से समझ लेना चाहिए।

प्रावस्था (phase) द्रव्य की एक अवस्था है जो न केवल रासायनिक संघटन में बल्कि भौतिक अवस्था में भी पूर्णतया एक समान रहती है। इसका विस्तृत अध्ययन आप आगामी खंड में करेंगे।

तंत्र (System)

विश्व का कोई भी भाग जिसका अध्ययन किया जा रहा हो, तंत्र कहलाती है। वह सरलतम रूप में किसी पात्र में बंद गैस अथवा जटिलतम रूप में चन्द्रमा की ओर जा रहा रॉकेट हो सकता है। अंतर्वस्तुओं (contents) और अवस्थाओं के अनुसार कोई तंत्र समांगी (homogeneous) अथवा विषमांगी (heterogeneous) हो सकता है। कोई तंत्र समांगी होता है यदि पूरे तंत्र में भौतिक गुणधर्म और रासायनिक संघटन समान हों। ऐसे तंत्र को एकल प्रावस्था तंत्र (single phase system) कहते हैं। विषमांगी तंत्र में भौतिक सीमाओं द्वारा पृथक्कृत दो अथवा अधिक प्रावस्थाएं होती हैं।

परिवेश (Surroundings)

किसी तंत्र के चारों ओर विद्यमान शेष विश्व को उसका परिवेश माना जाता है। किसी तंत्र और उसके परिवेश को संदैव सीमाओं द्वारा पृथक् किया जाता है। सीमाओं द्वारा तंत्र और उसके परिवेश में द्रव्य और ऊर्जा का विनिमय हो सकता है। ये सीमायें वास्तविक (स्थिर अथवा चल) अथवा काल्पनिक हो सकती हैं।

तंत्र और परिवेश के बीच द्रव्य और ऊर्जा के विनिमय के आधार पर किसी तंत्र को निम्नलिखित तीन वर्गों में विभाजित किया जा सकता है :

- विलगित तंत्र (Isolated system)
- संवृत तंत्र (Closed system)
- विवृत तंत्र (Open system)

आइए इन शब्दों की व्याख्या करें।

विलगित तंत्र वह है जो अपने परिवेश के साथ न तो ऊर्जा और न द्रव्य का विनिमय करता है। कोई भी तंत्र पूर्णतया विलगित नहीं होता है। किन्तु जो तंत्र उत्तम ऊष्मारोधी होता है (अर्थात् जिसमें से ऊष्मा प्रवाहित नहीं हो सकती है) और द्रव्य के अंतर्वाह (inflow) तथा बहिर्वाह (outflow) के लिए मोहरबंद (sealed) रहता है, उसे विलगित तंत्र माना जा सकता है। मोहरबंद थर्मस फ्लास्क, जिसमें कोई द्रव्य रखा हो, लगभग विलगित तंत्र होता है।

संवृत तंत्र में परिवेश के साथ ऊर्जा ऊष्मा अथवा कार्य का विनिमय हो सकता है किन्तु द्रव्य न तो प्रवेश कर सकता है और न बाहर निकल सकता। सीमाओं के आरपार द्रव्य के गमन को रोकने के लिए समुचित रूप से मोहरबंद तंत्र को संवृत तंत्र माना जा सकता है।

विवृत तंत्र में परिवेश के साथ द्रव्य और ऊर्जा दोनों का विनिमय हो सकता है। यह दैनिक जीवन में पाया जाने वाला आम किस्म का तंत्र है। सभी जीवित वस्तुएं विवृत तंत्र के उदाहरण हैं क्योंकि वे अपने परिवेश के साथ ऊर्जा और द्रव्य का मुक्त रूप से विनिमय कर सकती हैं। पारगम्य झिल्ली वाले अभिक्रिया पात्र विवृत तंत्र के उदाहरण हैं।

आइए अब, अवस्था चर (state variables) और तंत्र अवस्था (state of system) शब्दों की व्याख्या करें।

अवस्था चर (State Variables)

ऊष्मागतिक तंत्र को स्थूल (macroscopic) अर्थात् पर्याप्त बड़े आमाप का होना चाहिए। इससे उसके दाब, आयतन, ताप, संघटन और घनत्व आदि गुणधर्मों को मापने में सुविधा रहती है। इसलिये इन गुणधर्मों को स्थूल अथवा असूक्ष्म गुणधर्म कहते हैं। इन्हें अवस्था चर अथवा ऊष्मागतिक चर भी कहते हैं। ये तंत्र के पिछले गुणों पर निर्भर नहीं करते हैं। वह अवस्था चर जो अन्य चरों पर निर्भर करता है, परतंत्र चर (dependent variables) कहलाते हैं। अन्य चर, जिन पर परतंत्र चर निर्भर करता है, स्वतंत्र चर (independent variables) कहलाते हैं।

उदाहरण के लिए यदि आदर्श गैस समीकरण को इस प्रकार लिखें

$$V = \frac{nRT}{p}$$

तो V परतंत्र चर है जबकि n , T और p स्वतंत्र चर हैं। हम जानते हैं कि R गैस नियतांक है। दूसरी ओर यदि उपर्युक्त समीकरण को इस प्रकार लिखें,

$$p = \frac{nRT}{V}$$

तो p परतंत्र चर है जबकि n , T और V स्वतंत्र चर हैं। इस प्रकार परतंत्र और स्वतंत्र चरों का चयन, सुविधा पर निर्भर करता है।

तंत्र अवस्था (State of a System)

किसी तंत्र की अवस्था तब परिभाषित होती है जब अवस्था चरों के निश्चित मान होते हैं। सभी अवस्था चरों को स्पष्ट (specify) करना आवश्यक नहीं है क्योंकि वे परस्पर एक दूसरे पर निर्भर करते हैं। उदाहरण के लिए यदि तंत्र के

रूप में कोई आदर्श गैस हो तो गैस का दाब, आयतन, ताप और गैस की मात्रा (मोलों की संख्या) गैस समीकरण द्वारा परस्पर संबंधित रहते हैं। इस प्रकार यदि इनमें से तीन चरों को विनिर्दिष्ट कर दें तो चौथे का मान स्वतः नियत हो जाता है। उसी प्रकार, घनत्व, ऊष्मा धारिता आदि अनेक अन्य गुणधर्मों के मान भी नियत हो जाते हैं, यद्यपि वे अधिक जटिल संबंधों के द्वारा नियत होते हैं।

बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित उदाहरणों में से प्रत्येक में तंत्र की किस्म बताइये :

- ढक्कन से आच्छादित बीकर।
- बंद थर्मस फ्लास्क।
- बिना ढक्कन का बीकर।

6.3 ऊष्मागतिकी का शून्यकोटि नियम

ऊष्मागतिकी का शून्यकोटि नियम (Zeroth Law of Thermodynamics) तापीय साम्य (thermal equilibrium) पर निर्भर करता है। वह ताप की परिभाषा करने में सहायक होता है। यदि दो संवृत तंत्रों को साथ-साथ रखा जाए जिससे कि वे तापीय संपर्क में रहें तो दोनों तंत्रों के गुणधर्मों में परिवर्तन होते हैं। किन्तु अंततः ऐसी स्थिति आ जाती है जब किसी भी तंत्र में कोई परिवर्तन नहीं होता है। यही तापीय साम्य की स्थिति होती है। इस स्थिति में दोनों तंत्रों का समान ताप होता है। यह ज्ञात करने के लिए कि दो तंत्रों का समान ताप है या नहीं उन्हें तापीय संपर्क में रखा जाता है और तब दोनों के गुणधर्मों में होने वाले परिवर्तनों को देखा जाता है। यदि कोई परिवर्तन न हो तो वे समान ताप पर होते हैं।

ऊष्मागतिकी के शून्यकोटि नियम के अनुसार यदि कोई तंत्र A, अन्य तंत्र C के साथ तापीय साम्य पर हो और तंत्र B भी तंत्र C के साथ तापीय साम्य पर हो, तंत्र A और तंत्र B भी परस्पर तापीय साम्य पर होते हैं। यह एक प्रायोगिक तथ्य है। इसे स्पष्ट करने के लिए माना A और B दो पात्र हैं जिनमें भिन्न भिन्न द्रव रखे हैं और C पारे का साधारण थर्मामीटर है। यदि A, C के साथ तापीय साम्य पर हों तो थर्मामीटर में पारे के तल की ऊंचाई स्थिर रहेगी। इससे तंत्र A और तंत्र C के ताप का पता चलता है। अब यदि A भी B के साथ तापीय साम्य पर हो तो थर्मामीटर में पारे की ऊंचाई उतनी ही रहेगी जितनी पहले थी और B का भी वही ताप होगा जो A का है। A और B दोनों में तापीय साम्य होगा अथवा वे समान ताप पर होंगे। यहां हमने केवल ताप की संकल्पना की व्याख्या की है। तापक्रम की चर्चा इकाई 8 में की जाएगी।

ऊष्मागतिकी के शून्यकोटि नियम को इस प्रकार कह सकते हैं :
दो वस्तुएं, जो किसी तीसरी वस्तु के साथ तापीय साम्य पर होती हैं, वे परस्पर एक दूसरे के साथ भी तापीय साम्य पर रहती हैं।

6.4 मात्राश्रित और मात्रा स्वतंत्र चर

भाग 6.2 में हमने समांगी और विषमांगी तंत्रों की परिभाषा दी है। आइए अब, कुछ चरों के मान के संदर्भ में दोनों की भिन्नता की चर्चा करें। इस संबंध में हम पहले मात्राश्रित (extensive) और मात्रा स्वतंत्र (intensive) चरों की परिभाषा देंगे। किसी समांगी तंत्र का मात्राश्रित गुणधर्म उसे कहते हैं जो तंत्र में प्रावस्था की मात्रा पर निर्भर करता है। विषमांगी तंत्र के लिए, जो अनेक प्रावस्थाओं का बना होता है, मात्राश्रित गुणधर्म का कुल मान विभिन्न प्रावस्थाओं के अंश दान के योग के बराबर होता है। द्रव्यमान, आयतन और ऊर्जा मात्राश्रित गुणधर्मों के उदाहरण हैं। इस प्रकार यदि साम्यावस्था पर किसी तंत्र में 273.15 K पर 0.100 kg बर्फ और 0.100 kg द्रव पानी हो तो तंत्र का कुल आयतन, दो आयतनों का योग होगा, जिनमें से प्रत्येक अपने द्रव्यमान के अनुक्रमानुपाती (directly proportional) होगा।

$$\begin{aligned} 0.100 \text{ kg बर्फ का आयतन} &= \frac{\text{बर्फ का द्रव्यमान}}{\text{बर्फ का घनत्व}} \\ &= \frac{0.100 \text{ kg}}{917 \text{ kg m}^{-3}} \\ &= 1.09 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{इसी प्रकार, } 0.100 \text{ kg पानी का आयतन} &= \frac{\text{पानी का द्रव्यमान}}{\text{पानी का घनत्व}} \\ &= \frac{0.100 \text{ kg}}{1.00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}} \\ &= 1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{कुल आयतन} &= (1.09 + 1.00) \times 10^{-4} \text{ m}^3 \\ &= 2.09 \times 10^{-4} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

किसी प्रावस्था का मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म, प्रावस्था की मात्रा पर निर्भर नहीं करता है। इस प्रकार अपवर्तनांक (refractive index), घनत्व और दाब मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म हैं। यदि किसी तंत्र में अनेक प्रावस्थाएँ हों तो मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म अलग अलग हो सकते हैं। उदाहरण के लिए घनत्व एक मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है किन्तु 273.15 K पर साम्यावस्था में स्थित बर्फ और द्रव पानी के लिए उसका मान अलग अलग होता है। तापीय साम्य के लिए मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म, ताप, को पूरे तंत्र में समान रहना चाहिए अन्यथा ऊष्मा, तंत्र में एक स्थान से दूसरे स्थान को प्रवाहित होगी। इसी प्रकार यांत्रिक साम्य (mechanical equilibrium) के लिए मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म, दाब, को पूरे तंत्र में समान होना चाहिए। मात्राश्रित गुणधर्म को यदि तंत्र के द्रव्यमान अथवा मोलीय द्रव्यमान (molar mass) से भाग दिया जाए तो वह मात्रा स्वतंत्र हो जाता है।

श्लेष प्रश्न 2

नीचे दिए गए चरों से मात्राश्रित और मात्रा स्वतंत्र चरों की पहचान कीजिए :

- आपके भोजन को पकाने के लिए आवश्यक ऊर्जा।
- दूध के इकाई द्रव्यमान का आयतन।
- आपके शरीर का तापमान।

6.5 प्रक्रमों की किस्में

जब किसी तंत्र की अवस्था में परिवर्तन होता है तो कहा जाता है कि उसका प्रक्रमण हो गया है। इस प्रकार किसी प्रक्रम का अर्थ हुआ कि तंत्र के कम से कम एक अवस्था चर में परिवर्तन होना। प्रक्रम में तंत्र और परिवेश के बीच द्रव्य और ऊर्जा का विनिमय हो सकता है। कुछ ऐसे प्रक्रम भी हैं जिनमें कोई विशिष्ट चर (तंत्र का ऊष्मागतिकीय गुणधर्म) अपरिवर्तित रहता है। ऐसे प्रक्रमों की किस्में निम्नलिखित हैं :

किसी समतापी प्रक्रम (isothermal process) में तंत्र का ताप स्थिर रहता है। जब किसी तंत्र का समतापी प्रक्रमण होता है तो वह किसी बड़े स्थिरतापी कुंड (constant temperature bath) के साथ तापीय संपर्क में रहता है जिसे तापस्थापी (thermostat) कहते हैं। यह तंत्र तापस्थापी के साथ ऊष्मा विनिमय द्वारा अपने ताप को बनाए रखता है।

रुद्धोष्म प्रक्रम (adiabatic process) में न तो ऊष्मा को तंत्र में प्रविष्ट होने दिया जाता है और न उससे निकलने दिया जाता। जिन तंत्रों में ऐसे प्रक्रम होते हैं वे परिवेश के साथ ऊष्मारोधी होते हैं। रुद्धोष्म प्रक्रम में तंत्र का ताप बढ़ भी सकता है और घट भी सकता है। इन दो प्रक्रमों का विस्तारपूर्वक अध्ययन भाग 6.8 और 6.12 में किया जाएगा।

समदाबी प्रक्रम (isobaric process) वह है जिसमें तंत्र का दाब अपरिवर्तित रहता है। खुले बीकर में हो रही अभिक्रिया सदैव वायुमंडलीय दाब पर होती है इसलिये वह समदाबी प्रक्रम है।

समायतनिक प्रक्रम (isochoric process) में तंत्र का आयतन स्थिर रहता है। इस प्रकार नियत आयतन के मोहरबंद फ्लास्क में होने वाली रासायनिक अभिक्रिया समायतनिक प्रक्रम है।

चक्रीय प्रक्रम (cyclic process) वह है जिसमें तंत्र कतिपय मध्यवर्ती परिवर्तनों के बाद अपनी आरंभिक अवस्था में लौट आता है। चक्रीय प्रक्रम के बाद प्रत्येक ऊष्मागतिक चर के आरंभिक और अंतिम मान समान होते हैं। प्रयुक्त प्रेरक बल (driving force) के मान के आधार पर प्रक्रमों को दो किस्मों में विभाजित किया जा सकता है — उल्लमणीय (reversible) और अनुल्लमणीय (irreversible)।

उत्क्रमणीय प्रक्रम वह है जिसमें किसी भी समय विरोधी बल (opposing force) की अपेक्षा प्रेरक बल किंचित अधिक होता है; इसलिये ताप और दाब जैसे चरों में बहुत थोड़ा परिवर्तन करने से प्रक्रम की दिशा को उल्टा जा सकता है। निम्नलिखित उदाहरण से उत्क्रमणीय प्रक्रम की धारणा स्पष्ट हो जाएगी।

माना किसी वायुरोधी (air tight) पिस्टन युक्त सिलिंडर में विद्यमान गैस का दाब p है। यदि गैस पर लगने वाला बाहरी दाब (p_{ext}), गैस के दाब (p) के बराबर हो तो न तो गैस का प्रसार (expansion) होगा और न संपीडन (compression) और पिस्टन अपने स्थान पर ही रहेगा। किन्तु बाहरी दाब अत्यणुतः बढ़ाने पर गैस को संपीडित किया जा सकता है। दूसरी ओर बाहरी दाब को किंचित कम करने पर गैस का प्रसार हो सकता है। इस प्रकार

$$\text{यदि } \begin{cases} p_{ext} = p & \text{तंत्र स्थिर रहता है} \\ & \text{और पिस्टन नहीं चलता} \\ p_{ext} = p + dp & \text{गैस संपीडित हो जाती है और पिस्टन अंदर} \\ & \text{की ओर अत्यणुतः धीरे धीरे चलता है।} \\ p_{ext} = p - dp & \text{गैस का प्रसार होता है और पिस्टन बाहर} \\ & \text{की ओर अत्यणुतः धीरे धीरे चलता है।} \end{cases}$$

किसी गुणधर्म में होने वाले बहुत थोड़े परिवर्तन को अत्यणु (infinitesimal) परिवर्तन कहते हैं।

ध्यान दें कि 'यदि' का प्रयोग तंत्रों कथनों के लिये किया गया है।

इसलिए आप देख सकते हैं कि उत्क्रमणीय प्रक्रम में प्रेरक बल में किंचित मात्र परिवर्तन करने से प्रक्रम की दिशा बदल जाती है। खंड 4 में आप पढ़ेंगे कि विद्युत-रासायनिक सेलों (electrochemical cells) को बनाने में उत्क्रमणीय अवस्था का किस प्रकार उपयोग किया जाता है।

कोई प्रक्रम जो उत्क्रमणीय नहीं होता है, अनुत्क्रमणीय कहलाता है। सभी प्राकृतिक प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होते हैं। उच्च ताप वाली वस्तु से निम्न ताप वाली वस्तु की ओर ऊष्मा का प्रवाह एक प्राकृतिक प्रक्रम है इसलिए अनुत्क्रमणीय है। इसी प्रकार निर्वात में गैस का प्रसार भी अनुत्क्रमणीय है जिसे मुक्त प्रसार (free expansion) कहते हैं। अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों को स्वतः प्रक्रम (spontaneous process) भी कहते हैं। उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों का विस्तृत अध्ययन भाग 6.8 और 6.12 में किया जाएगा।

6.6 कार्य, ऊष्मा और ऊष्मा धारिता

कार्य, ऊष्मा और ऊर्जा का समान मात्रक, जूल है। इसे J द्वारा व्यक्त किया जाता है। ऊर्जा, तंत्र का ऊष्मागतिक गुणधर्म होता है जबकि कार्य और ऊष्मा नहीं हैं। किसी प्रक्रम के होने पर ही कार्य और ऊष्मा का महत्व है। आइए, पहले ऊष्मा की व्याख्या करें।

ऊष्मा एक प्रकार की ऊर्जा है। ऊष्मा, तंत्र का गुणधर्म नहीं होता किन्तु यदि तंत्र और परिवेश के बीच तापान्तर हो तो किसी प्रक्रमण के समय उन दोनों में परस्पर ऊष्मा विनिमय होता है। आइए अब कार्य और उसके विभिन्न किस्मों की व्याख्या करें।

कार्य की परिभाषा इस प्रकार की जाती है — कार्य (w) प्रयुक्त बल (F) और बल की दिशा में तय की गई दूरी (x) के गुणनफल के बराबर होता है।

$$w = F \cdot x \quad \dots (6.1)$$

बलों के अनेक भौतिक स्रोत हैं और कार्य अनेक प्रकार से किया जा सकता है।

- **गुरुत्वीय कार्य** : जब m द्रव्यमान की किसी वस्तु को गुरुत्व के विरुद्ध h ऊंचाई तक ले जाते हैं तो बल का मान mg और किये गये कार्य की मात्रा mgh होती है।
- **विद्युत कार्य** : यदि विद्युत् विभव E को प्रतिरोध R के आरपार प्रयुक्त करने से उसमें i धारा प्रवाहित हो प्रति सेकंड किया गया कार्य Ei होता है और t सेकंड में Eit कार्य होता है।
- **दाब-आयतन कार्य** : यह एक प्रकार का यांत्रिक कार्य है और यह उस स्थिति में होता है जब विरोधी दाब की उपस्थिति में तंत्र के आयतन में परिवर्तन होता है। इसे प्रसार कार्य अथवा संपीडन कार्य भी कहते हैं। इसका विस्तारपूर्वक अध्ययन बाद के भागों में किया जाएगा।

तंत्र और परिवेश के बीच ऊष्मा विनिमय के दौरान प्राप्त अथवा लुप्त ऊर्जा की मात्रा को ऊष्मा धारिता (heat capacity) के मान के रूप में व्यक्त किया जाता है। आइये, अब ऊष्मा धारिता पद की व्याख्या करें।

मोलिय ऊष्मा धारिता = विशिष्ट ऊष्मा \times मोलिय द्रव्यमान

किसी वस्तु के ताप को $1K$ बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊष्मा को ऊष्मा धारिता कहते हैं। यदि प्रक्रम के दौरान तंत्र का आयतन स्थिर रहे तो उसे स्थिर आयतन पर ऊष्मा धारिता (C_V) कहते हैं और यदि दाब अपरिवर्तित रहे तो उसे स्थिर

ध्यान दें कि C_p और C_v क्रमशः स्थिर दाब और स्थिर आयतन पर पदार्थ की दी गई मात्रा के लिए ऊष्मा धारिताएँ हैं। \bar{C}_p और \bar{C}_v क्रमशः स्थिर दाब और स्थिर ताप पर मोलीय ऊष्मा धारिताएँ हैं। \bar{C}_p और \bar{C}_v में ऊपर की रेखा (bar) पर ध्यान दें।

दाब पर ऊष्मा धारिता (C_p) कहते हैं। शुद्ध पदार्थ के एक मोल के लिए इन्हें स्थिर दाब पर मोलीय ऊष्मा धारिता, \bar{C}_p और स्थिर आयतन पर मोलीय ऊष्मा धारिता \bar{C}_v कहते हैं। प्रति इकाई द्रव्यमान ऊष्मा धारिता को विशिष्ट ऊष्मा (specific heat) कहते हैं। ताप परिवर्तन के साथ ऊष्मा धारिता में भी परिवर्तन होता है। इसका अर्थ यह हुआ कि 1K ताप बदलने के लिए आवश्यक ऊष्मा अलग-अलग तापों पर अलग-अलग होती है। किन्तु अल्प परासों पर उन्हें सामान्यतया स्थिर मान लिया जाता है। मोलीय ऊष्मा धारिता और विशिष्ट ऊष्मा, मात्रा-स्वतंत्र गुणधर्म हैं जबकि ऊष्मा धारिता मात्राश्रित गुणधर्म हैं। (कारण का अनुमान लगाइए)।

यदि किसी तंत्र का ताप dT बदलने के लिए स्थिर आयतन पर dq_v ऊष्मा की अथवा स्थिर दाब पर dq_p ऊष्मा की आवश्यकता हो, तो,

$$C_v = n\bar{C}_v = \frac{dq_v}{dT} \quad \dots (6.2)$$

$$C_p = n\bar{C}_p = \frac{dq_p}{dT} \quad \dots (6.3)$$

जबकि n तंत्र के घटक पदार्थ की मात्रा (अर्थात् मोलों की संख्या) है।

इन समीकरणों से ताप-परास T_1 और T_2 पर समाकलन (integration) द्वारा प्रक्रम के लिये आवश्यक ऊष्मा को ज्ञात करना संभव है। इसलिए

$$q_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \int_{T_1}^{T_2} n\bar{C}_v dT \quad \dots (6.4)$$

$$q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} n\bar{C}_p dT \quad \dots (6.5)$$

आगामी भागों में हम ऊर्जा-परिवर्तनों के परिकलन में C_p और C_v के उपयोग का अध्ययन करेंगे। आइए, q_p के परिकलन के लिये एक उदाहरण लें, जबकि n , \bar{C}_p , T_1 और T_2 के मान ज्ञात हों।

उदाहरण 1

ब्यूटेन की मोलीय ऊष्मा धारिता का समीकरण $\bar{C}_p = (19.41 + 0.233 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ है। स्थिर दाब पर 3.00 मोल ब्यूटेन का ताप 298 K से 573 K बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा को परिकलित कीजिए। हमें समीकरण 6.5 के अनुसार q_p का मान परिकलित करना है।

आपको इस पाठ्यक्रम में अवकलन (differentiation) और समाकलन (integration) के अनेक सूत्र मिलेंगे। समाकलन एक सतत संकलन (summation) प्रक्रम है। समाकलन का प्रतीक \int है। इसके पाद और \int पर अंकित संख्याएँ अथवा अक्षर चरों को परिभाषित और अंतिम सीमाओं को व्यक्त करते हैं। यहाँ दिए गए उदाहरण 1 में ताप चर है और उसकी आरंभिक और अंतिम सीमाएँ क्रमशः 298 K और 573 K हैं। यह ध्यान देने की बात है कि समीकरण 6.5 में n जैसे स्थिरांक समाकलन चिह्न के बाहर लिए जाते हैं।

पद I और II के सरलीकरण को समझने के लिए अगले पृष्ठ पर दिए गए कोष्ठ को देखिए।

$$q_p = \int_{T_1}^{T_2} n\bar{C}_p dT$$

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 573 \text{ K}$$

$$n = 3.00 \text{ mol}$$

$$\bar{C}_p = (19.41 + 0.233 T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$q_p = \int_{298}^{573} 3.00 (19.41 + 0.233 T) dT$$

$$= \boxed{3.00 \times 19.41 \int_{298}^{573} dT} + \boxed{3.00 \times 0.233 \int_{298}^{573} T dT}$$

$$= [3.00 \times 19.41 (573 - 298) + \frac{3.00 \times 0.233 (573^2 - 298^2)}{2}] \text{ J}$$

$$= 9.97 \times 10^4 \text{ J}$$

$$= 99.7 \text{ kJ.}$$

इसलिए 3.00 मोल ब्यूटेन का ताप 298K से 573K तक बढ़ाने के लिए 99.7 kJ ऊष्मा की आवश्यकता होती है।

नीचे समाकलन के दो सामान्य सूत्र दिए गए हैं। ये दो सूत्र पूरे पाठ्यक्रम में प्रश्नों को हल करने में उपयोगी होंगे। इस इकाई में सूत्र 1 का प्रयोग उदाहरण 1 में और सूत्र 2 का प्रयोग उदाहरण 3 में किया गया है।

सूत्र 1

यदि $m, -1$, के बराबर न हो :

$$\int_{x_1}^{x_2} ax^m dx = a \int_{x_1}^{x_2} x^m dx$$

$$= \frac{a}{(m+1)} \left[x^{m+1} \right]_{x_1}^{x_2} = \frac{a}{m+1} (x_2^{m+1} - x_1^{m+1})$$

जिसमें a स्थिरांक है। इस सूत्र का प्रयोग उदाहरण 1 के पद II में किया गया है, जिसमें $a = 3.00 \times 0.233$; $x=T$, $m=1$, $x_1=298$ और $x_2=573$ ।

ध्यान देने की बात है कि उदाहरण 1 में पद I भी सूत्र 1 की विशेष अवस्था है। यदि $m=0$ तो $x^m = 1$ और सूत्र 1 इस प्रकार हो जाता है,

$$\int_{x_1}^{x_2} a dx = \frac{a}{(0+1)} (x_2 - x_1) = a(x_2 - x_1)$$

उदाहरण 1 के पद I में, $a = 3.00 \times 19.41$, $x=T$, $x_1=298$ और $x_2=573$

सूत्र 2

यदि $m, -1$, के बराबर हो :

सूत्र 2 का हमारे पूरे पाठ्यक्रम में उपयोग किया गया है (यद्यपि इस उदाहरण में नहीं किया गया है)।

$$\int_{x_1}^{x_2} a \frac{dx}{x} = a \ln \frac{x_2}{x_1}$$

पुनः a स्थिरांक है। ध्यान दें कि \ln का अर्थ आधार e पर लघुगणक (logarithm) से है। हम अपने परिकलनों में प्राकृतिक लघुगणक (अर्थात् आधार 10 पर लघुगणक) का प्रयोग करते हैं। अतः सूत्र 2 को इस प्रकार संशोधित करना ठीक होगा :

$$\int_{x_1}^{x_2} a \frac{dx}{x} = 2.303 a \log \frac{x_2}{x_1}$$

ध्यान दें कि $\ln x = 2.303 \log x$ ।

लघुगणकीय निरूपण से बहुत बड़ी अथवा बहुत छोटी संख्या में व्यक्त करने में सहायता मिलती है :

उदाहरण के लिए

i) आवोगाद्रो संख्या, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$
 $\log N_A = 23.78$
 (चार अंकों तक)

ii) ऐसीटिक अम्ल का वियोजन स्थिरांक,
 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$
 $-\log K_a = 4.74$
 (तीन अंकों तक)

\log निरूपण (representation) संख्या को 10 की घात में व्यक्त करता है। उसी प्रकार \ln निरूपण संख्या को 'e' की घात में व्यक्त करता है।

$$e = 1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \dots$$

$$= 2.718 \text{ (चार अंकों तक)}$$

ऊर्जा स्तरों, रेडियोऐक्टिव क्षय आदि संख्याओं को व्यक्त करने में 'ln' बहुत उपयोगी होता है।

अब हम ऊष्मागतिकी के अध्ययन में प्रयुक्त विभिन्न पदों से परिचित हो राये हैं। अगले भाग में हम ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम की चर्चा करेंगे। अगला भाग आरंभ करने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 3

स्थिर दाब पर एथेन की मोलीय ऊष्मा धारिता $52.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ है। स्थिर दाब पर एथेन के 3.00 mol को 305 K से 405 K तक गरम करने के लिए आवश्यक ऊर्जा का परिकलन कीजिए।

संकेत: i) समीकरण 6.5 का प्रयोग कीजिए।

ii) सूत्र 1 और उदाहरण 1 के पहले पद के अनुसार समाकलन करें।

.....

.....

.....

.....

6.7 ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को सबसे पहले 1840 में मेयर और हेल्महोल्ट्स ने जर्मनी में, जूल ने इंग्लैंड में और कोलिंग ने डेनमार्क में प्रस्तुत किया। इस नियम को ऊर्जा संरक्षण नियम (law of conservation of energy) भी कहते हैं।

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को नीचे दिए गए किसी भी प्रकार से कहा जा सकता है :

- विलगित तंत्र की ऊर्जा स्थिर रहती है,
- ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है और न नष्ट किया जा सकता। यद्यपि उसे एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है।
- ऐसी सतत गति मशीन को बनाना संभव नहीं जो ऊर्जा-व्यय किए बिना लगातार काम कर सकती हो (इस प्रकार की मशीन को पहले प्रकार की सतत गति मशीन कहते हैं)।

उपर्युक्त सभी कथन, ऊर्जा संरक्षण नियम के समतुल्य हैं। ये सभी कथन यह बतलाते हैं कि यदि किसी तंत्र को शान्त छोड़ दिया जाए तो उसकी ऊर्जा स्थिर रहेगी। दूसरी ओर यदि, तंत्र, परिवेश के साथ क्रिया करे तो उसकी ऊर्जा में परिवर्तन हो सकता है। किन्तु उस अवस्था में परिवेश की ऊर्जा में भी बराबर और विपरीत परिवर्तन होगा। क्योंकि कार्य भी एक प्रकार की ऊर्जा है, अतः मशीन के लिए यह संभव नहीं कि वह लगातार काम करती रहे। जैसे ही उसकी अपनी ऊर्जा व्यय हो जाए, उसे काम करते रहने के लिए एक ऊर्जा स्रोत की आवश्यकता होगी। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का कोई सैद्धांतिक प्रमाण नहीं है। यह प्रेक्षण पर आधारित नियम है। क्योंकि इस नियम का कभी खंडन नहीं हुआ अतः उसकी सत्यता को स्वीकृत कर लिया गया है।

1905 में आइंस्टाइन ने यह प्रमाणित किया कि द्रव्य और ऊर्जा परस्पर रूपांतरणीय है जिसे इस समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है,

$$E = mc^2 \quad \dots (6.6)$$

इसका यह अर्थ हुआ कि जब द्रव्यमान m नष्ट होता है तो ऊर्जा E उत्पन्न होती है जबकि c प्रकाश का वेग है। इसमें कोई विरोध नहीं है क्योंकि द्रव्यमान को भी एक प्रकार की ऊर्जा माना जा सकता है।

हम शीघ्र ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय रूप ज्ञात करेंगे। उसके लिए पहले हम आंतरिक ऊर्जा पद का परिचय प्राप्त करते हैं।

आंतरिक ऊर्जा

किसी तंत्र की आंतरिक ऊर्जा U , उसके घटक परमाणुओं और अणुओं की संपूर्ण ऊर्जा होती है जिसके अंतर्गत सभी प्रकार की गतिज ऊर्जा स्थानांतरण, कंपन और घूर्णन के कारण उत्पन्न तथा अणुओं और उपकणों (subparticles) के परस्पर सभी प्रकार की क्रियाओं के फलस्वरूप उत्पन्न ऊर्जा सम्मिलित है। यह अवस्था चर (state variable) और मात्राश्रित गुणधर्म है और इसका निरपेक्ष मान निर्धारित नहीं किया जा सकता है। किन्तु ऊष्मागतिकी में हमारी रूचि किसी प्रक्रम में होने वाले आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन से होती है न कि U के निरपेक्ष मान से। आंतरिक ऊर्जा में इन परिवर्तनों को परिवेश के साथ तंत्र की पारस्परिक क्रिया द्वारा लाया जा सकता है। आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन (ΔU) केवल आरंभिक और अंतिम अवस्थाओं पर निर्भर करता है और अपनाए गए पथ का उस पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।

किसी तंत्र की कुल ऊर्जा उसकी आंतरिक ऊर्जा और तंत्र की गति अथवा स्थिति के कारण उत्पन्न ऊर्जा का योग होता है। उदाहरण के लिए किसी इमारत में भू-तल (ground floor) पर पानी की ऊर्जा, सबसे ऊपरी तल पर उसकी ऊर्जा से भिन्न होती है। कुल ऊर्जा में mgh अंतर होता है (m पानी का द्रव्यमान, h इमारत की ऊंचाई और g गुरुत्वीय त्वरण—(acceleration due to gravity) है जबकि दोनों स्थानों पर आंतरिक ऊर्जा समान है। इसी प्रकार गतिशील गोली की कुल ऊर्जा उसकी आंतरिक ऊर्जा और गतिज ऊर्जा (kinetic energy), $\frac{1}{2}mv^2$ का योग होता है जिसमें m गोली का द्रव्यमान और v उसका वेग है।

ऊष्मा परिवर्तन, dq , और किए गए कार्य dW , से तंत्र की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन हो सकता है। हम इस परंपरा को मानते हैं कि आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन, तंत्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा और उस पर किए गए कार्य के योग के बराबर होता है।

यदि dq धनात्मक हो (तंत्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा धनात्मक होती है) तो तंत्र की आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि होती है। ऋणात्मक dq का अर्थ हुआ तंत्र से ऊष्मा की हानि जिससे तंत्र की आंतरिक ऊर्जा कम हो जाती है।

यदि तंत्र पर किया गया कार्य (dW) धनात्मक हो तो उससे तंत्र की आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि हो जाती है।

dW के ऋणात्मक मान का अर्थ हुआ कि तंत्र द्वारा कार्य किया गया है जिससे उसकी आंतरिक ऊर्जा कम हो जाती है।

आइए, ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के गणितीय रूप को व्युत्पन्न करें।

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के गणितीय रूप

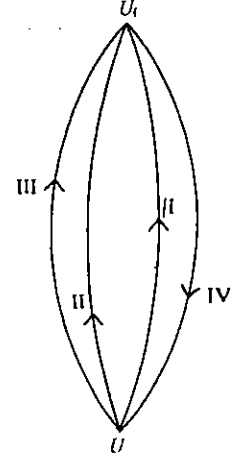
जैसा कि पहले बताया गया है कार्य और ऊष्मा से तंत्र की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन आ जाते हैं। यदि तंत्र, dq , ऊष्मा का अवशोषण करेगा तो उसकी आंतरिक ऊर्जा में इतनी ही मात्रा में वृद्धि हो जायेगी। इसके अतिरिक्त यदि तंत्र पर dw कार्य किया जायेगा तो भी आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि होगी। इसलिए आंतरिक ऊर्जा में होने वाले कुल परिवर्तन को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$dU = dq + dw \quad \dots (6.7)$$

यह समीकरण अत्यणु परिवर्तनों के लिए है। किन्तु यदि तंत्र, किसी प्रक्रम द्वारा उसकी आरंभिक अवस्था से अन्य अवस्था में परिवर्तित हो जाए जिसमें अवशोषित ऊर्जा की मात्रा q और तंत्र पर किया गया कार्य w हो तो आंतरिक ऊर्जा में होने वाले कुल परिवर्तन को इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं :

$$\Delta U = U_f - U_i = q + w \quad \dots (6.8)$$

जिसमें U_i और U_f तंत्र की आरंभिक और अंतिम आंतरिक ऊर्जाएँ हैं तथा ΔU कुल परिवर्तन है। स्पष्ट है कि ΔU के ऋणात्मक अथवा धनात्मक मान हो सकते हैं जो q और w पर निर्भर करेगा। किन्तु एक बार तंत्र की आरंभिक और अंतिम अवस्थाएँ निश्चित हो जाने के बाद ΔU स्वतः निश्चित हो जाता है, भले ही प्रक्रम को पूरा करने में किसी भी पथ (path) का अनुसरण किया जाए। दूसरे शब्दों में आंतरिक ऊर्जा, अवस्था फलन है जबकि ऊष्मा और कार्य नहीं है। उदाहरण के रूप में, माना किसी तंत्र में उसकी आरंभिक अवस्था से अंतिम अवस्था तक पहुंचने में I, II और III भिन्न-भिन्न पथों को अपनाया गया जबकि आरंभिक अवस्था की ऊर्जा U_i और अंतिम अवस्था की ऊर्जा U_f है (चित्र 6.1)। इन सभी मामलों में ΔU समान है। यदि ऐसा न होता तो उच्च ऊर्जा परिवर्तन पथ (माना III) द्वारा अंतिम अवस्था तक पहुंच कर और न्यून ऊर्जा परिवर्तन पथ (IV) द्वारा लौटकर सतत गति मशीन को बनाना संभव होता जिसके द्वारा कार्य के लिए ऊर्जा अंतर मुक्त किया जाता। समीकरण 6.7 और 6.8 ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के गणितीय व्यंजक हैं।



चित्र 6.1 : भिन्न-भिन्न आगमन पथों I, II, और III तथा प्रतिगमन पथ IV द्वारा ऊर्जा परिवर्तन।

बोध प्रश्न 4

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को इस प्रकार कहिए कि संहति-संरक्षण-नियम (law of conservation of mass) का उल्लंघन न हो।

6.8 समतापी प्रसार

इस भाग में किसी समतापी प्रक्रम में गैस पर किए गए कार्य का परिकलन किया जाएगा। इसके लिए पहले हमें किसी अत्यणु प्रक्रम में किए गए दाब-आयतन कार्य के लिए एक व्यापक समीकरण को ज्ञात करना चाहिए। माना कोई गैस एक सिलिंडर में बंद है जिसमें एक वायुरुद्ध पिस्टन लगा है जिसका क्षेत्रफल A है। माना गैस का दाब p है और बाहरी दाब p_{ext} है जो गैस के दाब से कुछ कम है। गैस, विरोधी बल के प्रतिकूल प्रसार करेगी जिसे इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं।

$$F = p_{ext} A \quad \dots (6.9)$$

यदि प्रसार के दौरान पिस्टन dx दूरी तय करे तो तंत्र द्वारा किया गया अल्प कार्य (dw') इस प्रकार होगा :

$$dw' = Fdx = p_{ext} A dx \quad \dots (6.10)$$

किन्तु $A dx$ गैस के आयतन में अंतर dV के बराबर होता है, इसलिए

$$dw' = p_{ext} dV \quad \dots (6.11)$$

इस प्रकार तंत्र (अर्थात् गैस) द्वारा किया गया कार्य dw' होगा। इसलिए गैस पर किया गया कार्य $-dw'$ होगा। जिसे dw से व्यक्त किया जाएगा। इसलिए तंत्र पर किया गया कार्य dw इस प्रकार होगा,

$$dw = -p_{ext} dV \quad \dots (6.12)$$

समीकरण 6.12 एक व्यापक व्यंजक है जो समतापी और रुद्धोष्म दोनों प्रकार के प्रक्रमों के लिए दाब-आयतन कार्य को परिकलित करने के लिए उपयोगी है। यह देखा जा सकता है कि जब गैस का प्रसार होता है तो dw का मान ऋणात्मक और जब गैस का संपीडन होता है तो वह धनात्मक होता है (dV प्रसार में धनात्मक और संपीडन में ऋणात्मक)।

ध्यान दें कि गैस पर किये गये कार्य के मान (dw) को प्राप्त करने के लिए गैस द्वारा किए गए कार्य (dw') के चिन्ह को उल्टा कर देते हैं अथवा

$$dw = -dw'$$

अब हम समतापी अवस्थाओं में प्रसार के (और संपीडन के भी) कार्य का परिकलन करेंगे। आइए, पहले समतापी अनुत्क्रमणीय अवस्थाओं में किए गए कार्य को लें।

समतापी अनुत्क्रमणीय प्रक्रम (Isothermal Irreversible Process)

माना सिलिंडर में रखी गैस, स्थिर दाब के विरुद्ध समतापी और अनुत्क्रमणीय रूप से प्रसार करती है। इसका अर्थ हुआ कि (1) गैस स्थिर बाह्य दाब के विरुद्ध प्रसार करती है ($p_{ext} = \text{स्थिर}$), (2) सिलिंडर के अंदर मौजूद गैस के दाब और बाह्य दाब के बीच बहुत अंतर होता है, (3) प्रक्रम के दौरान ताप में परिवर्तन नहीं होता है।

ध्यान दें कि अनुत्क्रमणीय प्रक्रम में सिलिंडर में मौजूद गैस के दाब और बाहरी दाब में बहुत भिन्नता होती है।

समीकरण 6.13 में प्रयुक्त समाकलन प्रक्रिया वैसी ही है जैसी उदाहरण 1 में चर्चा की गई पद 1 की थी। पुनः, यह भाग 6.6 में चर्चा किए गए सूत्र 1 का अनुप्रयोग है।

ध्यान दें कि dx और Δx क्रमशः x में अत्यणु और परिमित (finite) (पर्याप्त अथवा अधिक मात्रा में) परिवर्तनों की ओर संकेत करते हैं।

यदि dx अथवा Δx

- धनात्मक हो तो x में वृद्धि होती है।
- ऋणात्मक हो तो x कम हो जाय है।
- शून्य हो तो x में कोई परिवर्तन नहीं होता है अर्थात् x स्थिर रहता है।

माना आरंभिक और अंतिम आयतन क्रमशः V_1 और V_2 हैं। तंत्र पर किए गए कुल कार्य W को समीकरण 6.12 के समाकलन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।

$$\left. \begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV = -p_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV \\ &= -p_{ext} (V_2 - V_1) = -p_{ext} \Delta V \end{aligned} \right\} \dots (6.13)$$

ΔV , प्रक्रम के दौरान आयतन में हुए कुल परिवर्तन को व्यक्त करता है।

समीकरण 6.13 के उपयोग को समझने के लिए आइए एक उदाहरण लें।

उदाहरण 2

किसी गैस 298 K ताप पर 1 bar स्थिर दाब के विरुद्ध 10 m^3 से 12 m^3 तक प्रसारित होती है। बताइए, गैस पर कितना कार्य किया गया।

हमें समीकरण 6.13 का उपयोग कर स्थिर दाब पर किए गए कार्य को परिकलित करना है।

$$\begin{aligned} W &= -p_{ext}(V_2 - V_1) = -1 \times 10^5 \text{ Pa} \times (12 \text{ m}^3 - 10 \text{ m}^3) \\ &= -2 \times 10^5 \text{ Pa m}^3 \left\{ \begin{array}{l} \text{क्योंकि } 1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa} \\ \text{और } 1 \text{ Pa m}^3 = 1 \text{ J} \end{array} \right. \\ &= -2 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

यह देखा जा सकता है कि तंत्र पर किया गया कार्य ऋणात्मक है। इसका यह अर्थ हुआ कि तंत्र ने प्रसार के दौरान वास्तव में $2 \times 10^5 \text{ J}$ कार्य किया।

अनुत्क्रमणीय समतापी अवस्थाओं में किए गए कार्य को परिकलित करना भी संभव है जबकि बाह्य दाब लगातार बदलता रहता है। किंतु उस स्थिति में संबंधित समीकरण, समीकरण 6.13 की अपेक्षा अधिक जटिल (complex) होता है। आइए, अब समतापी उत्क्रमणीय प्रक्रम के दौरान किए गए कार्य का परिकलन करें।

समतापी उत्क्रमणीय प्रक्रम (Isothermal Reversible Process)

यह बताया जा चुका है कि उत्क्रमणीय प्रक्रम केवल तब किया जा सकता है जब बाह्य दाब (p_{ext}), सिलिंडर के अंदर गैस-दाब (p) से अत्यणु भिन्न हो। ऐसी अवस्था में $p_{ext} = p$, और समीकरण 6.12 को इस प्रकार लिखा जा सकता है,

$$dw = -pdV \dots (6.14)$$

ध्यान दें कि समीकरण 6.13 और समीकरण 6.15 में यह अंतर है कि समीकरण 6.15 में p , आयतन पर निर्भर करता है जबकि समीकरण 6.13 में p_{ext} स्थिर रहता है। इसलिए p_{ext} को समीकरण 6.13 में समाकलन चिह्न के बाहर लिया जाता है जबकि समीकरण 6.15 में p को आयतन के फलन के रूप में व्यक्त किया जाता है।

जब गैस समतापी और उत्क्रमणीय रूप से आयतन V_1 से आयतन V_2 तक प्रसार करती है तो किए गए कुल कार्य, W , को प्राप्त करने के लिए समीकरण 6.14 का V_1 और V_2 सीमाओं के अंदर समाकलन किया जाता है।

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \dots (6.15)$$

माना गैस आदर्श व्यवहार करती है। इसलिए

$$p = \frac{nRT}{V}$$

इसका समीकरण 6.15 में प्रयोग करने से,

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\ W &= -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \dots (6.16) \end{aligned}$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \dots (6.17)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{इसलिए } W &= -2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1} \\ &= 2.303 nRT \log \frac{V_1}{V_2} \end{aligned} \right\} \quad \dots (6.18)$$

यह देखा जा सकता है कि यदि V_1 से V_2 कम हो तो गैस संपीडित हो जाती है और W धनात्मक होता है। साथ ही उस स्थिति में W का मान न्यूनतम होता है। अर्थात् उस स्थिति में गैस को V_1 से V_2 तक संपीडित करने के लिए न्यूनतम कार्य करने की आवश्यकता होती है।

इसी प्रकार, यदि V_1 से V_2 अधिक हो तो गैस का प्रसार होता है और W ऋणात्मक हो जाता है। इसका अर्थ हुआ कि गैस कार्य करती है। $-W$ प्रसार के कारण उपलब्ध अधिकतम कार्य को प्रदर्शित करता है।

समीकरण 6.18 को आदर्श गैस के आरंभिक और अंतिम दाब (p_1 और p_2) के रूप में भी व्यक्त किया जा सकता है।

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \dots (6.19)$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \quad \dots (6.20)$$

समीकरण 6.18 और 6.20 का उपयोग करने से

$$\left. \begin{aligned} W &= -2.303 nRT \log \frac{p_1}{p_2} \\ &= 2.303 nRT \log \frac{p_2}{p_1} \end{aligned} \right\} \quad \dots (6.21)$$

आइए, समीकरण 6.21 के उपयोग को उदाहरण देकर स्पष्ट करें।

उदाहरण 3

एक आदर्श गैस जिसका आरंभिक ताप $3.00 \times 10^2 \text{ K}$ और दाब $3.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ है, 0.831 m^3 स्थान घेरती है। बताइये गैस को समतापी और उत्क्रमणीय रूप से संपीडित करने के लिए कम से कम कितना कार्य करने की आवश्यकता होगी ताकि अंतिम दाब $6.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ हो जाये?

$$\begin{aligned} p_1 &= 3.00 \times 10^5 \text{ Pa} \\ p_2 &= 6.00 \times 10^6 \text{ Pa} \\ R &= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ T &= 3.00 \times 10^2 \text{ K} \end{aligned}$$

समीकरण 6.21 का प्रयोग करने के लिए हमें n (गैस की मात्रा) परिकल्पित करनी है। n का मान, आदर्श गैस समीकरण द्वारा आरंभिक अवस्थाओं से ज्ञात किया जा सकता है।

$$\begin{aligned} n &= \frac{pV}{RT} = \frac{3.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.831 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 3.00 \times 10^2 \text{ K}} \\ n &= 1.00 \times 10^2 \text{ mol} \end{aligned}$$

मानों को समीकरण 6.21 में प्रतिस्थापित करने पर,

$$W = 2.303 \times 1.00 \times 10^2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 3.00 \times 10^2 \text{ K}$$

$$\times \log \frac{6.00 \times 10^6 \text{ Pa}}{3.00 \times 10^5 \text{ Pa}} \quad \dots \text{ चरण (i)}$$

$$= 2.303 \times 1.00 \times 10^2 \times 8.314 \times 3.00 \times 10^2 \times (6.7782 - 5.4771) \text{ J} \dots \text{ चरण (ii)}$$

$$= 2.303 \times 1.00 \times 10^2 \times 8.314 \times 3.00 \times 10^2 \times 1.3011 \text{ J} \dots \text{ चरण (iii)}$$

$$W = 7.47 \times 10^5 \text{ J}$$

ध्यान दें कि n , R और T स्थिरांक हैं और उन्हें समीकरण 6.16 में समकालन चिन्ह से बाहर लिया गया है। यह भी उल्लेखनीय है कि यहाँ पर भाग 6.6 के सूत्र 2 का प्रयोग किया गया है।

सूत्र 2 को तुलना में

$$n = nRT;$$

$$x_1 = V_1;$$

$$x_2 = V_2 \text{ and}$$

$$x = V$$

ध्यान दें कि समीकरण 6.18 और 6.21 केवल आदर्श गैस के लिए लागू होते हैं जिसका समतापी उत्क्रमणीय प्रसार अथवा संपीडन हो रहा हो। यदि गैस आदर्श व्यवहार न करे तो उपयुक्त अवस्था समीकरण का प्रयोग करना चाहिये।

$$\text{ध्यान दें कि } -\log \frac{p_1}{p_2} = \log \frac{p_2}{p_1}$$

यह इस गणितीय सिद्धांत पर आधारित है कि बाहरी चिन्ह को उलटने से \log पद के अंदर के अंश और हर को परस्पर बदला जा सकता है।

ध्यान दें कि उदाहरण 3 के चरण (i) में

$$\text{लघुगणकीय पद } \log \frac{6.00 \times 10^6 \text{ Pa}}{3.00 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

है। जब आपको कोई लघुगणकीय पद मिले तो पहले यह देखें कि लघुगणकीय पद के अंदर की संख्या एक से बड़ी है, अथवा छोटी यहाँ पर $\frac{6.00 \times 10^6}{3.00 \times 10^5}$ एक से बड़ी है। अतः

निम्नलिखित चरणों में आगे बढ़िये:

चरण (ii): अंश के लघुगणक से हर के लघुगणक को घटाइये। उदाहरण 3 में यह चरण इस प्रकार होगा —
(6.7782 - 5.4771)

चरण (iii): चरण (ii) का उत्तर लिखा जाता है (उदाहरण 3 में वह 1.3011 है) गुणन सामान्य विधि से किया जाता है।

यदि लघुगणकीय पद 1 से कम हो (अथवा लघुगणकीय पद के अंदर हर की अपेक्षा अंश छोटा हो) तो अंत में कुछ प्रश्न 2 के उत्तर के अनुसार हल कीजिए।

ऊपर दिए गए सिद्धांतों के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 5

एक गैस, निर्वात के विरुद्ध प्रसारित होती है। बताइए उस पर कितना कार्य किया गया?

6.9 स्थिर आयतन पर ऊष्मा परिवर्तन

अभिक्रियायें स्थिर आयतन अथवा स्थिर दाब की अवस्थाओं में की जाती हैं। आइए ऐसा व्यंजक ज्ञात करें जो स्थिर आयतन की अवस्थाओं में तंत्र में ऊष्मा परिवर्तन के परिकलन में उपयोगी हो। अगले भाग में स्थिर दाब अवस्थाओं में ऊष्मा-परिवर्तन की चर्चा करेंगे।

आइए, समीकरण 6.7 की जाँच करें। माना तंत्र पर किया गया कार्य केवल दाब-आयतन कार्य है और वैद्युत, चुंबकीय अथवा अन्य प्रकार के कार्य शामिल नहीं हैं। तो समीकरण 6.7 और 6.14 से

$$dU = dq - pdV \quad \dots (6.22)$$

अथवा $dq = dU + pdV \quad \dots (6.23)$

यदि प्रक्रम स्थिर आयतन पर किया जाए, तो

$$dV = pdV = 0$$

इसलिए $dq_V = dU \quad \dots (6.24)$

आंतरिक ऊर्जा में परिमित, परिवर्तनों के लिये, समीकरण 6.24 इस प्रकार हो जाता है

$$q_V = \Delta U \quad \dots (6.25)$$

अर्थात् स्थिर आयतन पर तंत्र द्वारा अवशोषित ऊर्जा ठीक उसके आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन के बराबर होती है।

यह मानते हुए कि तंत्र में कोई भी प्रावस्था परिवर्तन अथवा रासायनिक अभिक्रिया नहीं होती है आइए, आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन का स्थिर आयतन पर ऊष्मा धारिता के साथ संबंध स्थापित करें। समीकरण 6.2 और 6.24 से

$$dU = C_V dT = n \bar{C}_V dT \quad \dots (6.26)$$

यह आदर्श गैस के n मोलों के लिए लागू होता है।

समीकरण 6.26 को दुबारा इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \dots (6.27)$$

अर्थात् स्थिर आयतन पर ऊष्मा धारिता, स्थिर आयतन और प्रति 1 K ताप-वृद्धि पर आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन के बराबर होती है।

जब स्थिर आयतन पर किसी आदर्श गैस को T_1 से T_2 ताप तक गरम किया जाता है तो ΔU का मान ज्ञात करने के लिए समीकरण 6.26 के समाकलित (integrated) रूप का प्रयोग किया जाता है। अर्थात्

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} n \bar{C}_V dT \quad \dots (6.28) \end{aligned}$$

इसलिये T_1 से T_2 ताप पर \bar{C}_V ज्ञात होने से ΔU का मान प्राप्त किया जा सकता है।

समीकरण 6.27 द्वारा हमने C_V की परिभाषा कर दी है। C_p के बारे में क्या किया जाय? क्या ऐसा कोई ऊष्मागतिकीय गुणधर्म है जिसके साथ C_p का उसी प्रकार का संबंध हो सकता है। इसके लिए हम अगले भाग में एन्थैल्पी शब्द की परिभाषा देंगे।

$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ को स्थिर आयतन पर ताप के संबंध में आंतरिक ऊर्जा का आंशिक अवकल (partial diff. rental) कहते हैं। इसका अर्थ यह हुआ कि किसी गैस के लिए U का माप V और T पर निर्भर करता है किन्तु स्थिर आयतन पर T के संबंध में U में विवरण को नापा जाता है। उल्लेखनीय है कि आदर्श गैस में U केवल T पर निर्भर करता है, V पर नहीं करता,

अर्थात् $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

बोध प्रश्न 6

- i) जैसा कि उदाहरण 3 में बताया गया है जिस गैस का सम्बन्धी इकाई- ताप संवेदन का उदा हो उसके आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन को परिष्कृत कीजिए।
- ii) उपर्युक्त उदाहरण में q का मान क्या होगा?

6.10 एन्थैल्पी और एन्थैल्पी परिवर्तन

क्रिया तंत्र की एन्थैल्पी की परिभाषा इस संबंध की सहायता से दी जा सकती है :

$$H = U + pV \quad \dots (6.29)$$

जिसमें U , p और V तंत्र की आंतरिक ऊर्जा, दाब और आयतन है। क्योंकि U , p और V अवस्था चर है अतः

H भी एक अवस्था फलन है। इसका अर्थ हुआ कि किसी विशेष अवस्था में तंत्र की एन्थैल्पी उस रीति से पूर्णतया स्वतंत्र होती है जिसके द्वारा उसे प्राप्त किया गया हो। यदि H_1 और H_2 तंत्र की आरंभिक और अंतिम अवस्थाओं की एन्थैल्पी हों तो प्रक्रम में होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन को इस प्रकार लिखा जा सकता है।

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad \dots (6.30)$$

$$= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$$

$$\Delta H = \Delta U + (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad \dots (6.31)$$

स्थिर दाब प्रक्रम में ($p_1 = p_2 = p$), इसलिये समीकरण 6.31 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$\Delta H = \Delta U + p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \quad \dots (6.32)$$

समीकरण 6.23 को द्वारा परिमित परिवर्तन के लिए लिखने पर,

$$dq_p = \Delta U + p \Delta V \quad \dots (6.33)$$

इस समीकरण का, समीकरण 6.32 में प्रयोग करने पर

$$dq_p = \Delta H \quad \dots (6.34)$$

q_p में पादाक्षर p स्थिर दाब अवस्था को व्यक्त करता है।

दूसरे शब्दों में एन्थैल्पी परिवर्तन स्थिर दाब पर तंत्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा के बराबर होता है।

एन्थैल्पी में अल्प परिवर्तन को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$dq_p = dH \quad \dots (6.35)$$

समीकरण 6.3 का प्रयोग करते हुए और यह मानते हुए कि कोई भी प्रावस्था परिवर्तन अथवा रासायनिक परिवर्तन नहीं हुआ है, हम देखते हैं कि

$$dH = C_p dT = n \bar{C}_p dT \quad \dots (6.36)$$

ΔH का मान प्राप्त करने के लिए जब स्थिर दाब पर किसी आदर्श गैस को T_1 से T_2 ताप तक गरम किया जाता है तो समीकरण 6.36 के समाकलित रूप का प्रयोग करना होता है।

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} n \bar{C}_p dT \quad \dots (6.37)$$

समीकरण 6.36 का प्रयोग कर C_p की परिभाषा इस प्रकार कर सकते हैं,

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

उसका अर्थ हुआ कि स्थिर दाब पर ऊष्मा धारिता, ताप के सापेक्ष H के आंशिक अवकल के बराबर होता है।

आदर्श गैस के लिये H केवल T पर निर्भर करता है, p पर नहीं अर्थात् आदर्श गैस

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

क्योंकि अनेक प्रयोगशाला प्रक्रम, स्थिर दाब (त्रायुमंडलीय दाब) पर संपन्न किये जाते हैं, इसलिये तंत्र के एन्थैल्पी परिवर्तन का बहुत महत्व है। किसी तंत्र की आंतरिक ऊर्जा का निरपेक्ष मान ज्ञात नहीं रहता है, इसलिये तंत्र के निरपेक्ष एन्थैल्पी को ज्ञात करना भी असंभव होता है। भाग्यवश अधिकांश प्रक्रमों के लिए हमारा तात्पर्य केवल एन्थैल्पी परिवर्तनों से होता है जिन्हें तत्वों की उपयुक्त संदर्भ अवस्थाओं द्वारा मापा जा सकता है।

जिन प्रक्रमों में तंत्र को ऊष्मा दी जाती है, उन्हें ऊष्माशोषी (endothermic) प्रक्रम कहते हैं और ΔH को धन चिन्ह द्वारा व्यक्त किया जाता है। ऊष्माक्षेपी (exothermic) प्रक्रमों में ऊष्मा उत्पन्न होती है और ΔH को ऋण चिन्ह द्वारा व्यक्त किया जाता है।

कुछ विशेष प्रक्रमों से संबंधित एन्थैल्पी परिवर्तनों को विशेष नाम दिये गये हैं। उदाहरण के लिए वाष्पन की एन्थैल्पी, किसी द्रव के एक मोल को, द्रव अवस्था से वाष्प अवस्था में परिवर्तित करने में होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन को कहते हैं। उसी प्रकार गलन और ऊर्ध्वपातन (sublimation) की एन्थैल्पी, एक मोल पदार्थ के गलन अथवा ऊर्ध्वपातन में होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तनों को कहते हैं। किसी रासायनिक अभिक्रिया के लिये, अभिक्रिया की एन्थैल्पी, रासायनिक समीकरण में दी गई रस समीकरणमिति (stoichiometry) के अनुसार उत्पादों और अभिकारकों की एन्थैल्पी के अंतर को कहते हैं। एन्थैल्पी परिवर्तनों के बारे में विस्तारपूर्वक अगले इकाई में पढ़ेंगे। अगले भाग में किसी आदर्श गैस की \bar{C}_p और \bar{C}_v मानों के बीच संबंध का अध्ययन करेंगे।

6.11 आदर्श गैस के \bar{C}_p और \bar{C}_v में संबंध

किसी आदर्श गैस की आंतरिक ऊर्जा केवल उसके ताप पर निर्भर करती है तथा दाब और आयतन पर निर्भर नहीं करती। यह स्वाभाविक भी है क्योंकि आदर्श गैस में अंतरा-अणुक पारस्परिक अभिक्रियायें नहीं होती हैं और न प्रसार के दौरान आकर्षी अथवा प्रतिकर्षी बलों का सामना करना होता है। किन्तु जब किसी गैस का प्रसार अथवा संपीडन होता है तो गैस की एन्थैल्पी में पर्याप्त परिवर्तन होता है।

आदर्श गैस के एक मोल के लिये

$$H = U + pV = U + RT \quad \dots (6.38)$$

अवकलन करने पर,

$$dH = dU + RdT \quad (\text{क्योंकि } R \text{ स्थिरांक है})$$

समीकरण 6.26 और 6.36 का प्रयोग करने पर (आदर्श गैस के एक मोल के लिये)

$$\bar{C}_p dT = \bar{C}_v dT + RdT \quad \dots (6.39)$$

$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + R$$

$$\text{इसलिये } \bar{C}_p - \bar{C}_v = R \quad \dots (6.40)$$

$$n \text{ मोल के लिये } C_p - C_v = nR \quad \dots (6.41)$$

इसका अर्थ हुआ कि आदर्श गैस के लिये \bar{C}_p से \bar{C}_v हमेशा बड़ा होता है। इसका कारण यह है कि जब स्थिर दाब पर किसी गैस के ताप में वृद्धि की जाती है तो गैस का प्रसार होता है (स्थिर आयतन की अवस्थाओं में किसी आदर्श गैस को गरम करने की अपेक्षा) इसके लिये अतिरिक्त ऊष्मा की आवश्यकता होगी। इसलिए स्थिर आयतन की अपेक्षा स्थिर दाब पर गैस का ताप 1K बढ़ाने के लिए अधिक ऊष्मा की आवश्यकता होगी।

6.12 रुद्धोष्म प्रसार

भाग 6.8 में हमने समतापी प्रक्रम में किए गए कार्य के बारे में चर्चा की। आइये अब पढ़ें कि किसी रुद्धोष्म प्रक्रम (adiabatic process) में कार्य का परिकलन कैसे किया जाता है।

रुद्धोष्म प्रक्रम में अवशोषित ऊष्मा शून्य होती है अर्थात् $dq=0$ । इसलिये समीकरण 6.7 से

$$dU = 0 + dw = dw \quad \dots (6.42)$$

किन्तु आदर्श गैस के एक मोल के लिये समीकरण 6.26 के अनुसार dU का मान इस प्रकार होता है,

$$dU = \bar{C}_v dT$$

प्रसार के दौरान dw और इसलिये dU ऋणात्मक होते हैं। अर्थात् जैसे तंत्र प्रसार कार्य करता है उसकी आंतरिक ऊर्जा कम हो जाती है। समीकरण 6.26 के अनुसार dT ऋणात्मक है अर्थात् ताप घट जाता है। दूसरे शब्दों में रुद्धोष्म

प्रकार के समय तंत्र का ताप घट जाता है। इस सिद्धांत का उपयोग क्लॉड विधि द्वारा गैसों के द्रवण (liquefaction) में किया जाता है।

आइए, अब उत्क्रमणीय रुद्धोष्म प्रक्रम में ताप-आयतन संबंध का अध्ययन करें। इससे जिस तंत्र का रुद्धोष्म प्रसार अथवा संपीडन हो रहा हो उसका अंतिम ताप ज्ञात करने में सहायता मिलती है।

उत्क्रमणीय रुद्धोष्म प्रक्रम में ताप-आयतन संबंध

समीकरण 6.42 के अनुसार $dU = dw$

समीकरण 6.14 और 6.26 से dw और dU का मान रखते हुए आदर्श गैस के एक मोल के लिये,

$$\bar{C}_V dT = -pdV \quad \dots (6.43)$$

आदर्श गैस के एक मोल के लिये

$$p = \frac{RT}{V}$$

इस संबंध का समीकरण 6.43 में उपयोग करने पर

$$\bar{C}_V dT = \frac{-RTdV}{V} \quad \dots (6.44)$$

पुनर्व्यवस्थित करने पर,

$$\bar{C}_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \quad \dots (6.45)$$

ताप सीमाओं T_1 और T_2 तथा आयतन सीमाओं V_1 और V_2 के बीच समीकरण 6.45 का समाकलन करने पर

$$\bar{C}_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \dots (6.46)$$

$$\bar{C}_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$= (\bar{C}_p - \bar{C}_V) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

(समीकरण 6.40 के प्रयोग से)

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_V} - 1 \right) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$= (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \dots (6.47)$$

जिसमें γ मोलीय ऊष्मा धारिताओं, \bar{C}_p/\bar{C}_V का अनुपात है। समीकरण 6.47 को पुनर्व्यवस्थित करने पर,

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

दोनों ओर प्रतिलघुगणक लेने पर,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \dots (6.48)$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

अथवा $TV^{\gamma-1} = \text{स्थिरांक}$

इस समीकरण से उत्क्रमणीय रुद्धोष्म प्रक्रम में आयतन-ताप संबंध प्राप्त होता है।

भाग 6.6 में दिए गए सूत्र 2 का प्रयोग कर समीकरण 6.46 के बाई और दाई ओर के समाकलों (integrals) को हल किया जाता है। ध्यान रहे कि ताप परास T_1 और T_2 के बीच \bar{C}_V को स्थिर माना जाता है। R तो स्थिरांक है ही।

\ln पद के अंदर, अंश और हर की अदलावदली और उसके बाहर के चिन्ह को उलटने के बारे में हम पहले ही भाग 6.8 में पढ़ चुके हैं। सामान्य सूत्र $m \ln x = \ln x^m$ अथवा $m \log x = \log x^m$ का प्रयोग कर समीकरण 6.47 को पुनर्व्यवस्थित किया जा सकता है। निम्नलिखित मामलों में लघुगणकीय सारणियों का प्रयोग कर आप सूत्र को प्रमाणित कर सकते हैं। आप 10, 100, 2 और 8 का लघुगणक ज्ञात करें और जांच करें कि निम्नलिखित सत्य है या नहीं।

$$2 \log 10 = \log 10^2 = \log 100$$

$$3 \log 2 = \log 2^3 = \log 8$$

इसी प्रकार हम दाब-ताप संबंध भी ज्ञात कर सकते हैं। हम जानते हैं कि आदर्श गैस के लिये

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2 T_1}{P_1 T_2} \quad \dots (6.49)$$

इसे समीकरण 6.48 में प्रतिस्थापित करने पर

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2 T_1}{P_1 T_2} \right)^{\gamma-1}$$

$$T_2 (P_1 T_2)^{\gamma-1} = T_1 (P_2 T_1)^{\gamma-1}$$

अर्थात् $T_2^\gamma P_1^{\gamma-1} = T_1^\gamma P_2^{\gamma-1}$

अथवा $\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^\gamma = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\gamma-1} \quad \dots (6.50)$

उत्क्रमणीय रुद्धोष्म प्रसार के लिए समीकरण 6.48 अथवा 6.50 की मदद से T_2 ज्ञात किया जा सकता है।

समीकरण 6.49 के पुनर्व्यवस्थित रूप के द्वारा किसी उत्क्रमणीय रुद्धोष्म प्रक्रम में दाब-आयतन संबंध को भी ज्ञात किया जा सकता है।

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$$

यदि किसी आदर्श गैस का समतापी उत्क्रमणीय प्रसार (अथवा संपीडन) हो रहा हो तो उसका दाब-आयतन संबंध इस प्रकार होता है,

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

जब कि रुद्धोष्म उत्क्रमणीय प्रक्रम में वह इस प्रकार होता है

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

यहां पादांक 1 और 2 आरंभिक और अंतिम अवस्थाओं को व्यक्त करते हैं।

समीकरण 6.48 में प्रतिस्थापित करने पर,

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

पदों के वज्र गुणन से

$$P_2 V_2 V_2^{\gamma-1} = P_1 V_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$\text{अथवा } P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad \dots (6.51)$$

अथवा $P V^\gamma = \text{स्थिरांक}$

समीकरण 6.51 में उस आदर्श गैस का दाब-आयतन संबंध दिखाया गया है जिसका उत्क्रमणीय रुद्धोष्म प्रसार (अथवा संपीडन) हो रहा हो।

उत्क्रमणीय रुद्धोष्म प्रक्रम में ΔU और W

किसी रुद्धोष्म प्रक्रम के लिए dU और dw मात्राएँ समीकरण 6.42 द्वारा संबंधित है। इस समीकरण और समीकरण 6.26 का उपयोग करने से आदर्श गैस के 1 मोल के लिए

$$dU = dw = \bar{C}_V dT$$

आदर्श गैस के n मोलों के लिए

$$dU = dw = n\bar{C}_V dT \quad \dots (6.52)$$

समीकरण 6.52 का T_1 और T_2 ताप सीमाओं में समाकलन करके रुद्धोष्म प्रसार के दौरान गैस पर किये गये कार्य (W) और आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन (ΔU) को परिकलित किया जा सकता है।

$$\Delta U = W = n\bar{C}_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$= n\bar{C}_V (T_2 - T_1)$$

$$= n\bar{C}_V \Delta T \quad \dots (6.53)$$

स्मरणीय है कि समीकरण 6.53 में T_1 और T_2 ताप-परास के अंदर \bar{C}_V को स्थिर माना गया है।

जब n , \bar{C}_V , T_1 और T_2 ज्ञात हों तो ΔU और W को परिकलित किया जा सकता है।

अनुक्रमणीय रुद्धोष्म प्रसार

यदि कार्य अनुक्रमणीय और रुद्धोष्म रूप से किया जाए तो तंत्र पर किया गया कार्य समीकरण 6.13 द्वारा प्राप्त होता है,

$$W = -p_{\text{ext}} \Delta V \quad \dots (6.54)$$

जैसा कि अनुक्रमणीय समतापी प्रक्रम में होता है।

रुद्धोष्म अनुक्रमणीय प्रक्रम के लिये ताप-आयतन संबंध इस प्रकार प्राप्त किया जा सकता है :

समीकरण 6.53 में समीकरण 6.13 का उपयोग करने से,

$$-p_{\text{ext}} \Delta V = n\bar{C}_V \Delta T$$

$$\text{इसलिये } \Delta T = (T_2 - T_1) = \frac{-p_{\text{ext}} \Delta V}{n\bar{C}_V} \quad \dots (6.55)$$

समीकरण 6.55 उस आदर्श गैस के अंतिम ताप के परिकलन के लिये उपयोगी है जिसका रुद्धोष्म अनुक्रमणीय प्रसार हो रहा हो जब कि समीकरण 6.48 अथवा 6.50 रुद्धोष्म उत्क्रमणीय प्रक्रम में सहायक होती है।

समीकरण 6.55 की सहायता से निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिये।

बोध प्रश्न 7

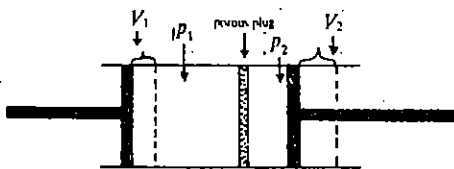
प्रमाणित कीजिए कि शून्य वाह्य दाब के विरुद्ध प्रसार एक साथ रुद्धोष्म भी होता है और समतापी भी है।

6.13 जूल-टामसन प्रभाव

अब तक हमारी चर्चा आदर्श गैसों तक ही केन्द्रित थी। यह पहले बताया गया था कि किसी आदर्श गैस की ऊर्जा पर दाब और आयतन का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है। किन्तु वास्तविक गैसों के लिए यह बात सही नहीं है क्योंकि उनके अणुओं के बीच अंतरा-अणुक बल काम करते हैं। इसलिए जब किसी वास्तविक गैस का प्रसार किया जाता है तो इन बलों का प्रभाव समाप्त करने के लिए कार्य करना होता है। यदि बाहरी स्रोत से ऊर्जा नहीं दी जाए तो इस कार्य को करने के लिए गैस की आंतरिक ऊर्जा का उपयोग किया जाता है। इसके फलस्वरूप गैस का ताप कम हो जाता है। किन्तु देखा गया कि कुछ गैसों का ताप बढ़ जाता है। ताप-परिवर्तन की इस परिघटना को, जबकि गैस को उच्च दाब क्षेत्र से निम्न दाब क्षेत्र तक रुद्धोष्म रूप से प्रसारित होने दिया जाता है, जूल-टामसन प्रभाव कहते हैं। चित्र 6.2 में दिए गए उपकरण को देखने से इस परिघटना को समझा जा सकता है। इसमें एक ऊष्मारोधी नली के अंदर संरंध डाट (porous plug) लगा रहता है। डाट के दोनों ओर एक-एक वायुरुद्ध पिस्टन लगा रहता है। दो कक्षों (compartments) में गैस का दाब p_1 और p_2 रहता है। ध्यान दें कि p_2 से p_1 बड़ा है। बाईं ओर के पिस्टन को धीरे-धीरे अंदर की ओर धकेलते हैं ताकि p_1 का मान बिना बदले, गैस का V_1 आयतन डाट से होते हुए दूसरे कक्ष में प्रविष्ट कर जाए। इससे दूसरा पिस्टन बाहर की ओर जाता है और दूसरे कक्ष में आयतन भी बढ़ जाता है। माना अंतिम आयतन V_2 है। दोनों कक्षों में ताप को ठीक-ठीक माप लिया जाता है।

अंतरा अणुक बलों और द्रवण, वाष्पन और गलन पर उनके प्रभावों की विस्तृत चर्चा इस पाठ्यक्रम की इकाई 3 में की गई थी।

संरंध डाट में छोटे-छोटे छिद्र होते हैं जिनमें से गैस एक ओर से दूसरी ओर को जा सकती है।



चित्र 6.2 : जूल-टामसन प्रयोग

तंत्र पर किया गया कुल कार्य इस प्रकार होगा,

$$W = -(p_2 V_2 - p_1 V_1) = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad \dots (6.56)$$

स्मरणीय है कि p_2V_2 तंत्र द्वारा किया गया कार्य है जबकि p_1V_1 तंत्र पर किया गया कार्य है। क्योंकि अवस्थायें रुद्धोष्म हैं, इसलिए $q=0$ । परिमित प्रक्रम के समीकरण 6.42 को इस प्रकार लिखा जा सकता है,

$$\Delta U = \dot{W} = (p_1V_1 - p_2V_2) \quad \dots (6.57)$$

$$\text{अथवा } \Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1) = 0 \quad \dots (6.58)$$

समीकरण 6.31 से

$$\Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1) = \Delta H$$

समीकरण 6.31 और 6.58 से हम देखते हैं कि

$$\Delta H = 0 \quad \dots (6.59)$$

इसलिये जूल-टामसन प्रयोग में $\Delta H=0$ अथवा एन्थैल्पी स्थिर होती है।

जूल-टामसन प्रयोग में हम स्थिर एन्थैल्पी पर दाब में परिवर्तन के साथ ताप-परिवर्तन मापते हैं, इसलिये जूल-टामसन गुणांक, μ_{JT} , की परिभाषा इस प्रकार की जा सकती है,

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad \dots (6.60)$$

यदि μ_{JT} धनात्मक हो तो प्रसार से शीतलन होता है और यदि μ_{JT} ऋणात्मक हो तो प्रसार से तापन होता है। किन्तु μ_{JT} शून्य के बराबर हो तो जूल-टामसन प्रसार के कारण न शीतलन होता है और न तापन। जिस ताप पर $\mu_{JT} = 0$ होता है उसे गैस का व्युत्क्रम ताप (inversion temperature, T_i) कहते हैं। यदि गैस को उसके व्युत्क्रम ताप से ऊपर प्रसारित किया जाए तो वह गरम होती है और यदि व्युत्क्रम ताप से नीचे प्रसारित किया जाए तो वह ठंडी हो जाती है। गैस का ताप कम करने और फिर जूल-टामसन प्रक्रम द्वारा द्रवण करने के लिए, यह आवश्यक है कि उसका ताप, व्युत्क्रम ताप से नीचे लाया जाय। गैसों के द्रवण में जूल-टामसन प्रभाव के अनुप्रयोग की चर्चा इस पाठ्यक्रम में इकाई 3 में की गई थी। जूल-टामसन प्रभाव का विस्तृत अध्ययन ऊष्मागतिकी और सांख्यिकीय यांत्रिकी (Thermodynamics and Statistical Mechanics) पाठ्यक्रम के खंड 2 में किया गया है।

हाइड्रोजन गैस का व्युत्क्रम ताप, सामान्य ताप से बहुत कम होता है। इसलिये वायुमंडलीय अवस्थाओं में संपीड़ित हाइड्रोजन गैस सिलिंडर को खोलना खतरनाक होता है। जब हाइड्रोजन गैस सिलिंडर से मुक्त की जाती है तो वह प्रसारित होती है तथा गरम हो जाती है और हवा में मौजूद ऑक्सीजन से संयुक्त हो जाती है। इस अभिक्रिया से विस्फोट होता है।

6.14 सारांश

इस इकाई में आपको ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का परिचय दिया गया। इस इकाई के प्रमुख पहलु नीचे दिए गए हैं।

- ऊष्मागतिकी के शून्य कोटि नियम और प्रथम नियम का उल्लेख किया गया है।
- मात्राश्रित और मात्रा स्वतंत्र चरों की व्याख्या, उदाहरण सहित की गई है।
- ऊष्माधारिता, आंतरिक ऊर्जा और एन्थैल्पी पदों की परिभाषा दी गई है और उन पर विचार विमर्श किया गया है।
- समतापी और रुद्धोष्म प्रक्रमों में कार्य, ऊष्मा विनिमय और आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन के परिकलन के लिए सूत्र व्युत्पन्न किए गए हैं। इन सूत्रों की व्याख्या करने के लिए प्रश्न हल किए गए हैं।
- जूल-टामसन प्रभाव की व्याख्या की गई है और गैसों के द्रवण में उसके महत्व के बारे में बताया गया है।

6.15 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) एक गैस को 1.00×10^5 Pa के स्थिर दाब के विरुद्ध $4.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ से $8.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ तक प्रसारित किया गया और उसका उपयोग 0.010 kg पानी को गरम करने के लिए किया गया। पानी का अंतिम ताप परिकल्पित कीजिए। दिया है :

पानी का आरंभिक ताप = 296.2 K और पानी का $\bar{C}_p = 75.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ।

- 2) किसी आदर्श गैस के 1.00 mol का ताप $3.00 \times 10^2 \text{ K}$ और दाब $2.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ था। उसे उत्क्रमणीय और समतापी रूप से $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ दाब तक प्रसारित किया गया। ΔU , q और w के मान परिकलित कीजिए।
- 3) समविभाजन सिद्धांत के अनुसार हीलियम गैस के n मोल की आंतरिक ऊर्जा $3/2 n RT$ है। उसके C_p और C_v मान ज्ञात कीजिए। मान लीजिए की हीलियम आदर्श गैस की भांति व्यवहार करता है।
- 4) स्थिर दाब पर 1.00 mol मेथेन का ताप 298 K से 398 K तक बढ़ाने में आवश्यक ऊष्मा का परिकलन कीजिए। मेथेन का $\bar{C}_p = 35.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ।
- 5) 0.200 mol आर्गन रुद्धोष्म और उत्क्रमणीय रूप से प्रसारित होती है जिससे ताप 298 K से गिर कर 188 K हो जाता है। यदि स्थिर आयतन पर आर्गन की मोलीय ऊष्मा धारिता $12.48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ हो तो आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन और गैस पर किए गए कार्य को परिकलित कीजिए।

6.16 उत्तर

बोध प्रश्न

- 1) i) संवृत तंत्र
ii) विलगित तंत्र
iii) विवृत तंत्र
- 2) i) मात्राश्रित
ii) मात्रा स्वतंत्र (ध्यान दें कि आयतन मात्राश्रित गुणधर्म है किन्तु आयतन प्रति इकाई द्रव्यमान, मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है)।
iii) मात्रा स्वतंत्र।
- 3) $\bar{C}_p = 52.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $n = 3.00 \text{ mol}$
 $T_1 = 305 \text{ K}$; $T_2 = 405 \text{ K}$

समीकरण 6.5 का प्रयोग करते हुए

$$q_p = \int_{T_1}^{T_2} n \bar{C}_p dT = \int_{305}^{405} 3.00 \times 52.6 dT$$

$$= 3.00 \times 52.6 (405-305) \text{ J}$$

$$= 15.8 \text{ kJ.}$$

- 4) यदि तंत्र का द्रव्यमान स्थिर हो तो न तो ऊर्जा उत्पन्न की जा सकती है और न नष्ट की जा सकती है।
- 5) समीकरण 6.13 के अनुसार निर्वात के विरुद्ध गैस पर किया गया कार्य शून्य है।
- 6) i) आदर्श गैस के लिए समीकरण 6.26 के अनुसार समतापी प्रक्रम में $\Delta U = 0$.
ii) समीकरण 6.8 का प्रयोग करते हुए $q = -w$, इसलिए उदाहरण 3 के अनुसार,
 $W = 7.47 \times 10^5 \text{ J}$
 $q = -7.47 \times 10^5 \text{ J}$
- 7) क्योंकि p_{ext} शून्य है, समीकरण 6.55 के अनुसार $\Delta T = 0$; इसलिए शून्य बाह्य दाब के विरुद्ध प्रसार, एक साथ रुद्धोष्म भी है और समतापी भी।

अंत में कुछ प्रश्न

$$1) W = -p_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

$$= -4.00 \times 10^2 \text{ J}$$

$$W = 4.00 \times 10^2 \text{ J} = -q_p = - \int_{T_1}^{T_2} n \bar{C}_p dT$$

$$= -n \bar{C}_p (T_2 - T_1) \text{ (n और } \bar{C}_p \text{ स्थिरांक है)}$$

$$n = \text{पानी के मोलों की संख्या} = \frac{0.010 \text{ kg}}{0.018 \text{ kg mol}^{-1}}$$

$$(T_2 - T_1) = \frac{4.00 \times 10^2 \text{ J}}{75.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \times \frac{0.018 \text{ mol}^{-1}}{0.010}$$

$$\text{इसलिए } T_2 = 306 \text{ K}$$

अंत में कुछ प्रश्नों के अंतर्गत दूसरे प्रश्न के उत्तर के चरण (i) में एक पद

$$\log \frac{2 \times 10^5 \text{ Pa}}{2 \times 10^6 \text{ Pa}} \text{ है। यह ध्यान देने}$$

योग्य है कि इसमें हमें जिस पद का लघु-

$$\text{गुणक लेना है वह } \frac{2.00 \times 10^5 \text{ Pa}}{2.00 \times 10^6 \text{ Pa}}$$

है जो एक से कम है। ऐसे उदाहरणों में निम्नलिखित चरणों का उपयोग कीजिए:

चरण (ii): लघुगणक पद के अंदर, अंश और हर को परस्पर बदलिए। समीकरण के दाईं ओर के पद का चिन्ह भी बदलिए। फलस्वरूप

$$\frac{2.00 \times 10^6}{2.00 \times 10^5} \text{ पद प्राप्त होता है}$$

और दाईं ओर के आरंभ में ऋण चिन्ह भी प्राप्त होता है।

चरण (iii): अब हमें अंश के लघुगणकीय मान में से हर का लघुगणकीय मान को घटाना है। उपर्युक्त उदाहरण में लघुगणकीय पद के सरलीकरण से (6.3010 - 5.3010) प्राप्त होता है।

चरण (iv): चरण (iii) का उत्तर लिखकर सामान्य विधि से गुणन किया जाता है।

उपर्युक्त प्रक्रिया को वैकल्पिक विधि से अधिक मान्यता दी जाती है जिसमें पूर्णांश (characteristic) से अपूर्णांश को घटा कर फिर चिन्ह बदला जाता है।

2) आदर्श गैस के समतापी प्रसार के लिये $\Delta U = 0$

$$W = 2.303 nRT \log \frac{P_2}{P_1}$$

$$= 2.303 \times 1.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 3.00 \times 10^2 \text{ K} \times$$

$$\log \frac{2.00 \times 10^5 \text{ Pa}}{2.00 \times 10^6 \text{ Pa}} \text{ चरण (i)}$$

$$= -(2.303 \times 8.314 \times 3.00 \times 10^2 \log \frac{2.00 \times 10^6}{2.00 \times 10^5}) \text{ J चरण (ii)}$$

$$= -2.303 \times 8.314 \times 3.00 \times 10^2 \times (6.3010 - 5.3010) \text{ J चरण (iii)}$$

$$= -(2.303 \times 8.314 \times 3.00 \times 10^2 \times 1.0000) \text{ J चरण (iv)}$$

$$= -5.74 \times 10^3 \text{ J}$$

$$q = -W = 5.74 \times 10^3 \text{ J}$$

$$3) U = \frac{3}{2} nRT; C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} nR$$

$$C_p = C_V + nR = \frac{5}{2} nR$$

$$4) q_p = \int_{298}^{398} n \bar{C}_p dT = 1 \times 35.3 \times (398 - 298) \text{ J}$$

$$= 3.53 \times 10^3 \text{ J}$$

$$5) \Delta U = \int_{298}^{188} n \bar{C}_V dT = n \bar{C}_V \int_{298}^{188} dT$$

$$= (0.200 \text{ mol} \times 12.48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (188 - 298))$$

$$= -(0.200 \times 12.48 \times 110) \text{ J}$$

$$= -275 \text{ J}$$

रुद्धोष्म प्रक्रम में $W = \Delta U$

$$\text{इसलिए } W = \Delta U = -275 \text{ J.}$$

इकाई 7 ऊष्मरसायन

इकाई की रूपरेखा

- 7.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 7.2 $\Delta_r U$ और $\Delta_r H$ के बीच संबंध
- 7.3 मानक संभवन एन्थैल्पी
- 7.4 हेस का स्थिर ऊष्मा-संकलन-नियम
- 7.5 विभिन्न प्रक्रमों और अभिक्रियाओं में एन्थैल्पी परिवर्तन
- 7.6 दहन-एन्थैल्पी का प्रायोगिक निर्धारण
- 7.7 किरखोफ़ समीकरण
- 7.8 आबंध-एन्थैल्पी और संभवन-एन्थैल्पी का आकलन
- 7.9 सारांश
- 7.10 अंत में कुछ प्रश्न
- 7.11 उत्तर

7.1 प्रस्तावना

ऊष्मरसायन, विज्ञान की वह शाखा है जिसका संबंध रासायनिक अभिक्रियाओं के दौरान ऊष्मा परिवर्तनों से होता है। इस इकाई में स्थिर आयतन अथवा स्थिर दाब पर की जाने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं से संबंधित ऊष्मा परिवर्तनों का अध्ययन किया जाएगा। मानक संभवन एन्थैल्पी (standard enthalpy of formation) और विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं में होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तनों की परिभाषा दी जाएगी। एन्थैल्पी परिवर्तनों के निर्धारण की प्रायोगिक विधि का उल्लेख किया जाएगा। हेस के स्थिर-ऊष्मा-संकलन नियम के कुछ अनुप्रयोगों की सूची दी जाएगी। अंत में किरखोफ़-समीकरण को ज्ञात कर उसके महत्व पर प्रकाश डाला जाएगा।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप :

- $\Delta_r U$ और $\Delta_r H$ में संबंध स्थापित कर सकते हैं और इस संबंध पर आधारित परिकलन कर सकते हैं,
- मानक संभवन (formation) एन्थैल्पी की परिभाषा दे सकते हैं,
- हेस के स्थिर-ऊष्मा-संकलन नियम को बता सकते हैं और उसके महत्व की व्याख्या कर सकते हैं,
- यौगिकों की संभवन एन्थैल्पी द्वारा किसी अभिक्रिया की एन्थैल्पी का परिकलन कर सकते हैं,
- दहन की एन्थैल्पी के निर्धारण के लिए प्रायोगिक विधि का वर्णन कर सकते हैं,
- किरखोफ़-समीकरण ज्ञात कर उसके महत्व पर प्रकाश डाल सकते हैं,
- आबंध-एन्थैल्पी की परिभाषा दे सकते हैं, और
- आबंध-एन्थैल्पी से अभिक्रियाओं की एन्थैल्पी परिकलित कर सकते हैं।

7.2 $\Delta_r U$ और $\Delta_r H$ के बीच संबंध

रासायनिक अभिक्रिया दो प्रकार से की जा सकती है :

- i) बंद पात्र में ताकि आयतन-परिवर्तन न हो।
- ii) दाब नियंत्रित पात्र में ताकि दाब-परिवर्तन न हो।

तदनुसार किसी रासायनिक अभिक्रिया में होने वाले ऊष्मा-परिवर्तन को भी दो प्रकार से नाप सकते हैं, अर्थात् स्थिर आयतन पर होने वाला ऊष्मा-परिवर्तन (q_v) और स्थिर दाब पर होने वाला ऊष्मा-परिवर्तन (q_p)। समीकरण 6.25 और 6.34 से, $q_v = \Delta U$ और $q_p = \Delta H$ । ऊष्म-रसायन में किसी रासायनिक अभिक्रिया के साथ होने वाले एन्थैल्पी-परिवर्तन को अभिक्रिया एन्थैल्पी कहते हैं तथा उसे $\Delta_r H$ प्रतीक (symbol) द्वारा व्यक्त किया जाता है। इसी प्रकार किसी रासायनिक अभिक्रिया के साथ होने वाले आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन को $\Delta_r U$ प्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है। Δ प्रतीक के बाद पादाक्षर r अभिक्रिया (reaction) को व्यक्त करता है। संभवन (formation), दहन (combustion) और वाष्पन (vaporisation) प्रक्रमों को व्यक्त करने के लिए क्रमशः f, c और vap पादाक्षरों का उपयोग किया जाता है।

समीकरण 6.25 और 6.34 के अनुसार हम इस प्रकार लिख सकते हैं —

$$q_v = \Delta_r U \quad \dots (7.1)$$

$$\text{और } q_p = \Delta_r H \quad \dots (7.2)$$

$\Delta_r U$ और $\Delta_r H$ के महत्व की व्याख्या निम्नलिखित समीकरणों द्वारा की जा सकती है :

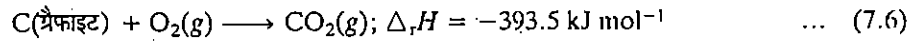
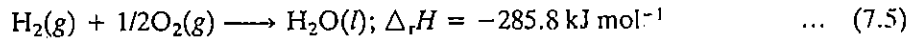
$$\Delta_r U = U_{\text{उत्पाद}} - U_{\text{अभिकारक}} \quad \dots (7.3)$$

$$\Delta_r H = H_{\text{उत्पाद}} - H_{\text{अभिकारक}} \quad \dots (7.4)$$

क्योंकि अधिकांश अभिक्रियाएँ स्थिर दाब पर की जाती हैं, इसलिए $\Delta_r U$ की अपेक्षा $\Delta_r H$ का अधिक उपयोग किया जाता है।

ऊष्मरासायनिक अभिक्रियाएँ

ऊष्मरासायनिक अभिक्रिया में, रासायनिक अभिक्रिया के अतिरिक्त, विभिन्न रासायनिक स्पीशीज की भौतिक अवस्थाओं और ऊर्जा-परिवर्तनों को भी विनिर्दिष्ट किया जाता है। उदाहरण के लिए,



ऊष्मरासायनिक समीकरण हैं। ऐसे समीकरणों में *s*, *l* और *g* क्रमशः ठोस, द्रव और गैसीय अवस्थाओं को निर्दिष्ट करते हैं। यदि कोई पदार्थ विभिन्न अपरूपों (allotropic forms) में पाया जाता है तो उनमें से विशिष्ट अपरूप का उल्लेख करना चाहिए।

$\Delta_r U$ और $\Delta_r H$ के बीच संबंध

यदि किसी रासायनिक अभिक्रिया में तंत्र की एन्थैल्पी H_1 से बदलकर H_2 हो जाए और U_1, p_1, V_1 और U_2, p_2, V_2 क्रमशः संगत आंतरिक ऊर्जाएँ दाब और आयतन हों, तो

$$H_1 = U_1 + p_1 V_1 \quad \dots (7.7)$$

$$\text{और } H_2 = U_2 + p_2 V_2 \quad \dots (7.8)$$

$$\Delta_r H = H_2 - H_1 = U_2 + p_2 V_2 - U_1 - p_1 V_1 = U_2 - U_1 + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$\text{इसलिए } \Delta_r H = \Delta_r U + (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad \dots (7.9)$$

स्थिर दाब पर ($p_1 = p_2 = p$)

$$\Delta_r H = \Delta_r U + (p V_2 - p V_1) = \Delta_r U + p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + p \Delta V \quad \dots (7.10)$$

समीकरण 7.1 और 7.2 का प्रयोग करने से

$$q_p = q_v + p \Delta V \quad \dots (7.11)$$

यदि यह मान लिया जाय कि (i) सभी गैसीय अभिकारक और उत्पाद आदर्श हैं (ii) गैसीय अभिकारकों और उत्पादों के क्रमशः n_1 और n_2 मोल हैं, तो

$$p_1 V_1 = n_1 RT$$

$$p_2 V_2 = n_2 RT$$

$$\text{इसलिए } p_2 V_2 - p_1 V_1 = (n_2 - n_1) RT$$

क्योंकि दाब स्थिर है,

$$p(V_2 - V_1) = p \Delta V = (n_2 - n_1) RT \quad \dots (7.12)$$

समीकरण 7.12 में गैसीय स्पीशीज के मोलों की संख्या में परिवर्तन को निरूपित करने के लिए $(n_2 - n_1)$ को Δn_g द्वारा प्रतिस्थापित करने से,

$$p \Delta V = \Delta n_g RT \quad \dots (7.13)$$

इसे समीकरण 7.11 में रखने पर

$$q_p = q_v + \Delta n_g RT \quad \dots (7.14)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g RT \quad \dots (7.15)$$

ठोसों और द्रवों के लिए $p \Delta V$ नगण्य होता है। इस प्रकार संघनित प्रावस्थाओं (condensed phases) में होने वाली अभिक्रियाओं के लिए $\Delta_r H = \Delta_r U$

Δn_g में पादाक्षर g बतलाता है कि Δn के परिकलन में केवल गैसीय अभिकारक और उत्पाद लिए जाते हैं। यह उल्लेखनीय है कि Δn_g का मान

- धनात्मक होगा, यदि गैसीय अभिकारकों की अपेक्षा गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या अधिक हो,
- ऋणात्मक होगा, यदि गैसीय उत्पादों की अपेक्षा, गैसीय अभिकारकों के मोलों की संख्या अधिक हो,
- शून्य होगा, यदि $n_1 = n_2$.

उदाहरण के लिए निम्नलिखित अभिक्रियाओं पर विचार करें :



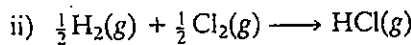
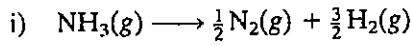
समीकरण 7.16 में $\Delta n_g = (0 - (1 + \frac{1}{2})) = -\frac{3}{2}$. कोई गैसीय उत्पाद नहीं है, किन्तु हाइड्रोजन का एक मोल और ऑक्सीजन का आधा मोल, गैसीय अभिकारकों के रूप में विद्यमान है।

समीकरण 7.17 में $\Delta n_g = (1 - 1) = 0$ क्योंकि गैसीय अभिकारक और गैसीय उत्पाद दोनों का एक-एक मोल है।

उपर्युक्त उदाहरणों के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 1

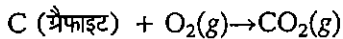
निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए Δn_g परिकलित कीजिए :



7.3 मानक संभवन एन्थैल्पी

किसी यौगिक की मानक संभवन एन्थैल्पी घटक तत्वों से उस यौगिक के एक मोल के बनने में होने वाला एन्थैल्पी परिवर्तन है जबकि घटक तत्व सर्वाधिक स्थायी अवस्था में हों और सभी पदार्थ मानक अवस्था (1 bar दाब और कोई विनिर्दिष्ट ताप) में हों। मानक संभवन एन्थैल्पी $\Delta_f H^\circ$ द्वारा व्यक्त की जाती है। मूर्धाक्षर '0' मानक अवस्था को बतलाता है और पादाक्षर 'f' संभवन अभिक्रिया को व्यक्त करता है। यद्यपि हम यौगिक की निरपेक्ष एन्थैल्पी (absolute enthalpy) के बारे में नहीं जानते हैं किन्तु घटक तत्वों के संबंध में उसकी आपेक्षिक एन्थैल्पी (relative entropy) के बारे में जानते हैं। इसलिए यह मान लेते हैं कि 1 bar दाब और किसी विनिर्दिष्ट ताप पर सभी तत्वों की मानक संभवन एन्थैल्पी शून्य होती है। जो तत्व अपररूपता (allotropy) प्रदर्शित करते हैं अथवा विभिन्न प्रावस्थाओं में पाए जाते हैं तो उनमें सबसे अधिक स्थायी अपररूप अथवा प्रावस्था की एन्थैल्पी शून्य मान ली जाती है।

फ्रॉस्फोरस इसका अपवाद है (पीले फ्रॉस्फोरस को मानक के रूप में लिया जाता है)। इसके फलस्वरूप मानक अवस्था में प्रत्येक पदार्थ की एन्थैल्पी, $\Delta_f H^\circ$ के बराबर होती है। यह अभिक्रिया का एन्थैल्पी परिवर्तन है जिसमें मानक अवस्था में तत्वों से पदार्थ का एक मोल बनता है। उदाहरण के लिए,



इस अभिक्रिया की एन्थैल्पी, $\Delta_r H^\circ = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। इस प्रकार,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{ग्रेफाइट}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - 0 - 0 = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) \end{aligned}$$

इसलिए CO_2 के लिए मानक संभवन एन्थैल्पी $\Delta_f H^\circ$ है जिसका मान $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। यदि ताप को भी बताना हो तो उसे कोष्ठक में दिया जाता है। इस प्रकार $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ का अर्थ हुआ 1 bar और 298.15 K पर मानक संभवन एन्थैल्पी। ऊष्मागतिक सारणियों में अधिकांश आंकड़ें 298.15 K पर उपलब्ध रहते हैं। कुछ पदार्थों की मानक संभवन एन्थैल्पी सारणी 7.1 में दी गई है।

पहले। ऐट्मोस्फियर (1 atm) दाब और किसी विनिर्दिष्ट ताप को मानक अवस्था निर्धारित किया गया था। किन्तु अब आई.यू.पी.ए.सी. (I.U.P.A.C.) ने 1 bar दाब और किसी विनिर्दिष्ट ताप को मानक अवस्था मान लिया है। क्योंकि 1 ऐट्मोस्फियर = 1.01325 bar. इसलिए इस परिवर्तन से $\Delta_f H^\circ$ में (विशेष रूप से द्रव और ठोस अवस्थाओं में $\Delta_f H^\circ$ के मान में) कोई विशेष परिवर्तन नहीं होता है।

पदार्थ	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ kJ mol ⁻¹	पदार्थ	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ kJ mol ⁻¹
H ₂ O(l)	-285.8	H ₂ O ₂ (l)	-187.8
H ₂ O(g)	-241.6	N ₂ H ₄ (l)	+ 50.6
CO ₂ (g)	-393.5	NO ₂ (g)	+ 33.2
NH ₃ (g)	- 46.1	N ₂ O ₄ (g)	+ 9.2
CH ₄ (g)	- 74.81	NaCl(s)	-411.2
C ₂ H ₆ (g)	- 84.68	KCl(s)	-436.8
CH ₃ OH(l)	-238.7	ग्लूकोस (s)	-1268.0
C ₆ H ₆ (l)	+ 49.0		

अभिक्रिया एन्थैल्पी का परिकलन

सारणी 7.1 जैसी ऊष्मागतिक सारणियों की मदद से मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी का परिकलन संभव है। सिद्धांत इस प्रकार है —

$$\Delta_r H^\circ = (\text{उत्पादों के } \Delta_f H^\circ \text{ मानों का योग}) - (\text{अभिकारकों के } \Delta_f H^\circ \text{ मानों का योग}) \quad \dots (7.18)$$

नीचे दिए गए प्रकार के सामान्य समीकरण के प्रयोग से इस संबंध की व्याख्या की जा सकती है :



जिसमें p, q, r और s रससमीकरणमितीय गुणांक और A, B, C और D अभिकारक और उत्पाद हैं।

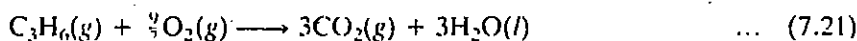
माना A, B, C और D की मानक संभवन एन्थैल्पी क्रमशः $\Delta_f H^\circ(A), \Delta_f H^\circ(B), \Delta_f H^\circ(C)$ और $\Delta_f H^\circ(D)$ हैं। समीकरण 7.19 में निर्दिष्ट अभिक्रिया की मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी इस प्रकार प्रदर्शित की जा सकती है —

$$\Delta_r H^\circ = [r \Delta_f H^\circ(C) + s \Delta_f H^\circ(D)] - [p \Delta_f H^\circ(A) + q \Delta_f H^\circ(B)] \quad \dots (7.20)$$

आइए, एक उदाहरण द्वारा $\Delta_r H^\circ$ का परिकलन करें।

उदाहरण 1

समीकरण 7.21 में दी गई अभिक्रिया के लिए 298.15 K पर $\Delta_r H^\circ$ का मान परिकलित करें।



दिया है कि 298.15 K पर प्रोपीन, कार्बन डॉइऑक्साइड और पानी के $\Delta_f H^\circ$ मान क्रमशः 20.42, -393.5 और -285.8 kJ mol⁻¹ हैं।

समीकरण 7.18 और 7.21 से

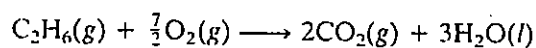
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= [3 \Delta_f H^\circ(CO_2) + 3 \Delta_f H^\circ(H_2O)] - [\Delta_f H^\circ(C_3H_8) \\ &\quad + \frac{5}{2} \Delta_f H^\circ(O_2)] \\ &= [3 \times (-393.5) + 3 \times (-285.8) - (1 \times 20.42) \text{ kJ}] \\ &\quad (\text{क्योंकि ऑक्सीजन की मानक संभवन एन्थैल्पी शून्य है।}) \\ \Delta_r H^\circ &= -2058 \text{ kJ} \end{aligned}$$

इसलिए $\Delta_f H^\circ$ मानों का उपयोग कर किसी अभिक्रिया के लिए $\Delta_r H^\circ$ परिकलित कर सकते हैं।

एन्थैल्पी एक अवस्था-गुणधर्म है। अभिकारकों से उत्पादों की प्राप्ति के लिए कोई भी पथ अपनाया जाए उसका मान समान मात्रा में बदलता है। इसलिए अभिक्रियाओं के अनुक्रम से किसी अभिक्रिया का $\Delta_r H^\circ$ परिकलित किया जा सकता है। इसे व्यापक रूप में हेस का स्थिर-ऊष्मा-संकलन-नियम कहते हैं। इस नियम का अध्ययन अगले भाग में, किया जाएगा।

बोध प्रश्न 2

निम्नलिखित अभिक्रिया की मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी की घटकों के मानक संभवन एन्थैल्पी मानों के रूप में व्यक्त कीजिए।

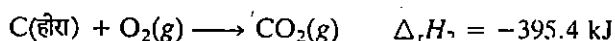
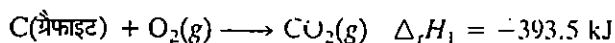


7.4 हेस का स्थिर-ऊष्मा-संकलन-नियम

किसी अभिक्रिया का मानक एन्थैल्पी परिवर्तन, समान ताप और दाब पर अभिक्रिया-अनुक्रम की मानक एन्थैल्पियों का योग होता है। समग्र अभिक्रिया को दी गई अभिक्रियाओं के निश्चित अनुक्रम द्वारा निरूपित करना संभव होना चाहिए।

हेस-नियम, ऊर्जा-संरक्षण-नियम का प्रत्यक्ष परिणाम है। यह आवश्यक नहीं है कि दिए गए अनुक्रम की प्रत्येक अभिक्रिया प्रयोगशाला में की जा सके। कोई विशेष अभिक्रिया, काल्पनिक भी हो सकती है। केवल मात्र आवश्यकता यह है कि अनुक्रम की पृथक रासायनिक अभिक्रियाओं के योग से किसी विशेष अभिक्रिया की समीकरण मिले। हेस-नियम से रासायनिक समीकरणों में भी अंकगणितीय संक्रियाओं (arithmetic operations) को कर सकते हैं। यह नियम उन अभिक्रियाओं की एन्थैल्पियों के परिकलन में सहायक होता है जिन्हें प्रयोग द्वारा ज्ञात नहीं किया जा सकता है। आवश्यकता इस बात की है कि अभिक्रियाओं के सही अनुक्रम का चयन किया जाए। नीचे ग्रैफाइट के हीरे में रूपांतरण की एन्थैल्पी को परिकलित करने में हेस-नियम की उपयोगिता दी गई है जिसे प्रयोग द्वारा मापना कठिन होता है।

उदाहरण 2

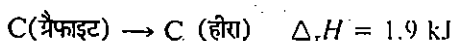


घटाने पर,



$$\Delta_r H = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 = -393.5 \text{ kJ} - (-395.4 \text{ kJ}) = 1.9 \text{ kJ}$$

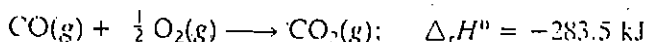
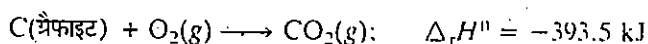
इसलिए हम इस प्रकार लिख सकते हैं,



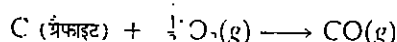
अगले भाग में हेस-नियम के उपयोग के अनेक उदाहरणों पर विचार किया जाएगा। अगला भाग आरंभ करने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 3

नीचे दो ऊष्मरासायनिक समीकरण दिए गए हैं :



इनका उपयोग करते हुए 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए $\Delta_r H^\circ$ परिकलित कीजिए :



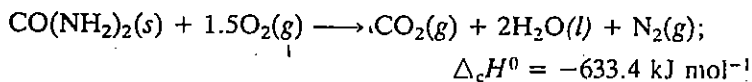
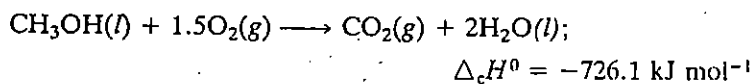
7.5 विभिन्न प्रक्रमों और अभिक्रियाओं में एन्थैल्पी परिवर्तन

एन्थैल्पी-परिवर्तन प्रायः सभी भौतिक और रासायनिक प्रक्रमों में होते हैं। विज्ञान और इंजीनियरी में उनके महत्व के कारण ऐसे कुछ प्रक्रमों के एन्थैल्पी-परिवर्तनों को विशेष नाम दिए गए हैं।

किसी पदार्थ के ऑक्सीजन के आधिक्य में जलने के प्रक्रम को दहन कहते हैं।

दहन एन्थैल्पी

एक मोल पदार्थ के ऑक्सीजन में हुए पूर्ण दहन के दौरान एन्थैल्पी-परिवर्तन को दहन एन्थैल्पी ($\Delta_c H^0$) कहते हैं। जिस यौगिक में C, H, O और N होते हैं उसके अंतिम उपचयन उत्पाद $\text{CO}_2(g)$, $\text{H}_2\text{O}(l)$ और $\text{N}_2(g)$ हैं। यदि यौगिक में Cl, Br, I, F, S और P भी हों तो अंतिम उत्पाद में HCl , HBr , HI , HF , H_2SO_4 और H_3PO_4 के अनन्ततः तनु जलीय विलयन भी होते हैं। इस प्रकार मेथेनॉल और यूरिया के दहन को एन्थैल्पियों को इन अभिक्रियाओं द्वारा निरूपित किया जा सकता है।

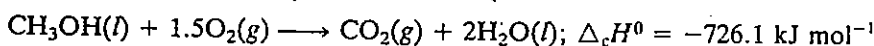


दहन एन्थैल्पी उन पदार्थों की संभवन-एन्थैल्पियों के निर्धारण में उपयोगी होती है जिन्हें प्रयोग द्वारा मापना कठिन होता है। इसमें भी हेस नियम का उपयोग किया जाता है।

उदाहरण 3

298.15 K पर मेथेनॉल के दहन की एन्थैल्पी $-726.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। उसकी संभवन एन्थैल्पी कितनी होगी? दिया है: $\Delta_f H^0(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ और $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

मेथेनॉल की दहन अभिक्रिया को इस प्रकार लिख सकते हैं:



समीकरण 7.18 का प्रयोग करने से,

$$\Delta_f H^0 = \Delta_c H^0(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{OH})$$

(क्योंकि $\Delta_f H^0(\text{O}_2) = 0$)

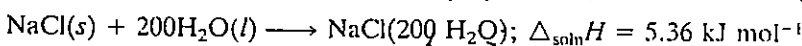
इसलिए,

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{OH}) &= \Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H^0(\text{CH}_3\text{OH}) \\ &= ((-393.5) + (2 \times (-285.8)) + 726.1) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -239.0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

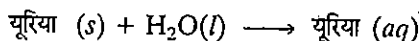
हम देखते हैं कि यह मान सारणी 7.1 में दिए गए मान के अनुरूप हैं।

विलयन एन्थैल्पी

विलयन के बनने (विलेय के विलायक में घुलने से) के साथ ऊष्मा परिवर्तन भी होता है, जो विलेय और विलायक के स्वभाव पर ही नहीं बल्कि विलयन के संघटन (composition) पर भी निर्भर करता है। इसलिए एक मोल विलेय के विलायक में पूरी तरह घुलने से (जिससे विनिर्दिष्ट सान्द्रता का विलयन प्राप्त होता है) होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन को समाकल विलयन एन्थैल्पी (अथवा समाकल विलयन ऊष्मा) कहते हैं। उदाहरण के लिए माना 1 मोल NaCl को 200 मोल पानी में घोला जाता है जिसे निचे दिए गए समीकरण द्वारा निरूपित कर सकते हैं —



जिसमें $\Delta_{\text{soln}} H = 5.36 \text{ kJ mol}^{-1}$ समाकल विलयन एन्थैल्पी को निरूपित करता है। विलेय और विलायक के स्वभाव के अनुसार यह धनात्मक अथवा ऋणात्मक हो सकता है। विलयन एन्थैल्पी की विशेष स्थिति तब प्राप्त होती है जब विलयन की बहुत अधिक मात्रा का उपयोग किया जाए ताकि अधिक तनु करने से अतिरिक्त ऊष्मा-परिवर्तन न हो। इसे अनंत तनुता विलयन एन्थैल्पी कहते हैं। जलीय विलयन के लिए इस अभिक्रिया को इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं:



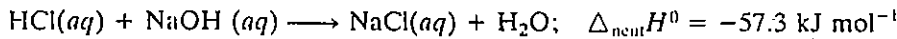
(aq) प्रतीक का उपयोग जलीय विलयन को व्यक्त करने के लिए किया जाता है जो इतना तनु हो कि अतिरिक्त तनु करने पर कोई ऊष्मा-परिवर्तन न हो सके।

अब हम समाकल विलयन एन्थैल्पी की तुलना में अवकल विलयन एन्थैल्पी (differential enthalpy of solution) की परिभाषा करेंगे। अवकल विलयन एन्थैल्पी वह एन्थैल्पी-परिवर्तन है जो c सान्द्रता के पर्याप्त आयतन वाले विलयन में 1 मोल विलेय के विलीन रहने पर प्राप्त होता है ताकि अंतिम सान्द्रता लगभग अपरिवर्तित रहे। अवकल विलयन एन्थैल्पी, विलयन की सान्द्रता पर निर्भर करती है। इसे समाकल विलयन एन्थैल्पी से परिकल्पित किया जा सकता है।

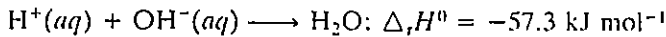
विलयनों में प्रयुक्त अन्य एन्थैल्पी पद (term) तनुता एन्थैल्पी (enthalpy of dilution) $\Delta_{\text{dil}} H$ है। यदि एक मोल युक्त c_1 सान्द्रता के विलयन में इतना विलायक मिलाया जाए कि उसकी सान्द्रता c_2 हो जाए तो प्राप्त एन्थैल्पी परिवर्तन को तनुता-एन्थैल्पी कहते हैं। स्पष्ट है कि तनुता-एन्थैल्पी c_1 और c_2 दोनों पर निर्भर करती है।

उदासीनीकरण एन्थैल्पी (Enthalpy of Neutralisation)

यदि एक मोल H^+ आयनों वाले अम्ल के जलीय विलयन को एक मोल OH^- आयनों वाले क्षारक के जलीय विलयन द्वारा पूर्णतया उदासीन किया जाए तो प्राप्त एन्थैल्पी परिवर्तन को अम्ल की उदासीनीकरण-एन्थैल्पी (neutralisation enthalpy) कहते हैं। एक उदाहरण नीचे दिया गया है :



प्रयोग द्वारा यह देखा गया है कि प्रबल अम्लों अथवा क्षारकों की (क्रमशः प्रबल क्षारकों अथवा अम्लों के साथ) उदासीनीकरण एन्थैल्पी मुख्यतः समान (अर्थात् -57 kJ mol^{-1}) होती है। इसका कारण यह है कि प्रबल अम्ल और क्षारक अपने जलीय विलयनों में पूर्णतया वियोजित हो जाते हैं। प्रबल अम्लों और क्षारकों का उदासीनीकरण प्रक्रम इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है :



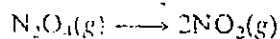
इस प्रकार प्रबल अम्लों और क्षारकों की उदासीनीकरण एन्थैल्पी, एक मोल H^+ आयनों और एक मोल OH^- आयनों के संयोग से एक मोल पानी की संभवन एन्थैल्पी के बराबर होती है।

जब किसी दुर्बल अम्ल अथवा क्षारक को उदासीन किया जाता है तो उदासीनीकरण एन्थैल्पी $-57.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ से भिन्न होती है। इसका कारण दुर्बल अम्लों अथवा क्षारकों का कम वियोजित होना है। दुर्बल अम्लों और क्षारकों के वियोजन में ऊर्जा का एक भाग प्रयुक्त होता है। अभी तक हमने कुछ प्रक्रमों की एन्थैल्पियों की परिभाषा प्रस्तुत की। आइए, अब यह पढ़ें कि एन्थैल्पी परिवर्तन का प्रयोग द्वारा कैसे निर्धारण किया जाता है।

उपर्युक्त अध्ययन कर चुकने के बाद निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए :

बोध प्रश्न 4

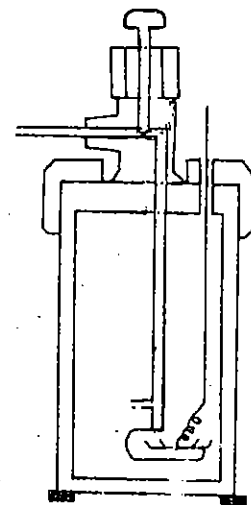
298 K पर $NO_2(g)$ और $N_2O_4(g)$ के संभवन की मानक एन्थैल्पियाँ क्रमशः 33.2 kJ mol^{-1} और 9.2 kJ mol^{-1} हैं। निम्नलिखित अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी परिकलित कीजिए :



7.6 दहन-एन्थैल्पी का प्रायोगिक निर्धारण

विभिन्न प्रक्रमों में एन्थैल्पी परिवर्तनों को निर्धारित करने के लिए कैलोरीमापियों (calorimeters) का उपयोग किया जाता है। सच तो यह है कि ऊष्मागतिकी में कैलोरीमिति (calorimetry) सबसे महत्वपूर्ण तकनीक है और उसे सुग्राही बनाने पर बहुत ध्यान दिया गया है। आजकल ऐसे कैलोरीमापी उपलब्ध हैं जो ऊष्मा और ताप परिवर्तनों को ठीक-ठीक नाप सकते हैं। आइए, दहन-एन्थैल्पी के प्रायोगिक निर्धारण के बारे में जानकारी प्राप्त करें। दहन एन्थैल्पी ज्ञात करने के लिए बम कैलोरीमापी का उपयोग किया जाता है (चित्र 7.1)

इस विधि में पदार्थ की निश्चित मात्रा का एक भीतरी पात्र में दहन किया जाता है, जिसे "बम" कहते हैं। इस बम को पानी की निश्चित मात्रा के अंदर रखा जाता है और पानी एक बाहरी पात्र में रखा होता है। बाहरी पात्र को पूर्णतया ऊष्मारुद्ध कर दिया जाता है। एक सुग्राही थर्मामीटर द्वारा दहन के पहले और बाद में पानी का ताप नाप लिया जाता है। कैलोरीमापी ऊष्मा धारिता, पदार्थ की मात्रा और पहले तथा बाद के तापों की सहायता से दहन की एन्थैल्पी परिकलित की जाती है। साधारण तौर पर रुद्धोष्म कैलोरीमापियों द्वारा अभिक्रिया एन्थैल्पी निर्धारित की जा सकती है।



चित्र 7.1 : बम कैलोरीमापी

7.7 किरखोफ़ समीकरण

किसी अभिक्रिया के लिए $\Delta_r H$ और $\Delta_r U$ मान ताप के साथ बदल जाते हैं। इन परिवर्तनों का मात्रात्मक अध्ययन अत्यंत उपयोगी है क्योंकि किसी ज्ञात ताप पर $\Delta_r H$ और $\Delta_r U$ के ज्ञात मानों की मदद से उन्हें किसी भी अन्य ताप पर परिकलित किया जा सकता है। ताप के साथ $\Delta_r H$ और $\Delta_r U$ के मानों में परिवर्तन को किरखोफ़ समीकरण (Kirchhoff's Equation) द्वारा व्यक्त कर सकते हैं।

यदि किसी पदार्थ की ऊष्मा धारिता, C_p हो तो dT ताप वृद्धि के लिए एन्थैल्पी वृद्धि को इकाई 6 के समीकरण 6.36 द्वारा इस प्रकार लिख सकते हैं —

$$dH = C_p dT \quad \dots (7.22)$$

अभिक्रिया एन्थैल्पी ($\Delta_r H$) के लिए, समीकरण 7.22 को इस प्रकार लिख सकते हैं —

$$d(\Delta_r H) = \Delta C_p dT \quad \dots (7.23)$$

जिसमें $\Delta C_p =$ (उत्पादों के C_p मानों का योग) - (अभिकारकों के C_p मानों का योग)
 $d(\Delta_r H)$, ताप-परिवर्तन dT के साथ अभिक्रिया का एन्थैल्पी परिवर्तन है।

समीकरण 7.23 के समाकलन से,

$$\Delta_r H_2 - \Delta_r H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \dots (7.24)$$

जिसमें $\Delta_r H_2$ और $\Delta_r H_1$ क्रमशः ताप T_2 और T_1 पर अभिक्रिया की एन्थैल्पी हैं। समीकरण 7.24 को किरखोफ़ समीकरण कहते हैं। इसी प्रकार निम्नलिखित व्यंजक भी प्राप्त किया जा सकता है —

$$\Delta_r U_2 - \Delta_r U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad \dots (7.25)$$

जिसमें $\Delta_r U_1$ और $\Delta_r U_2$ क्रमशः ताप T_1 और T_2 पर अभिक्रिया की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन हैं और ΔC_v स्थिर आयतन पर उत्पादों और अभिकारकों के बीच ऊष्मा धारिताओं में अंतर है। आइए, समीकरण 7.24 की तीन विशेष अवस्थाओं को लें:

i) यदि $\Delta C_p = 0$ तो $\Delta_r H_2 = \Delta_r H_1$ जिसका यह अर्थ हुआ कि अभिक्रिया का एन्थैल्पी नहीं बदलती है।

ii) यदि ΔC_p स्थिर हो, अर्थात् ताप के साथ उसके मान में कोई परिवर्तन नहीं होता हो, तो

$$\Delta_r H_2 = \Delta_r H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad \dots (7.26)$$

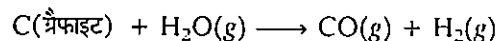
अर्थात् $\Delta_r H$ ताप के साथ नियमित रूप से घटता अथवा बढ़ता है। अधिकांश अभिक्रियाओं के लिए समीकरण 7.26 अल्प ताप परासों के लिए वैध है।

iii) यदि ΔC_p में ताप के साथ परिवर्तन हो तो \bar{C}_p को ताप के फलन के रूप में व्यक्त कर समीकरण 7.24 का समाकलन करना होता है। \bar{C}_p में भिन्नता को प्रायः इस प्रकार व्यक्त किया जाता है:

$$\bar{C}_p = a + bT + cT^2 + \dots; \text{ गुणांक } a, b, c \dots \text{ आदि किसी विशेष पदार्थ के अभिलक्षणिक (characteristic) होते हैं।}$$

समीकरण 7.26 के उपयोग को स्पष्ट करने के लिए आइए, एक उदाहरण लेकर उसे हल करें।

उदाहरण 4



298 K पर उपर्युक्त अभिक्रिया का $\Delta_r H$ मान 131.2 kJ है। 298 K से 348 K के ताप-परास के बीच \bar{C}_p मान नीचे दिए गए हैं —

पदार्थ	$\bar{C}_p / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ग्रेफाइट	15.93
$H_2O(g)$	30.04
$CO(g)$	26.51
$H_2(g)$	29.04

348 K पर $\Delta_r H$ परिकलित कीजिए।

ऊपर दिए गए \bar{C}_p मान, ताप पर आश्रित नहीं हैं इसलिए समीकरण 7.26 द्वारा हम 348 K पर $\Delta_r H$ का मान ज्ञात कर सकते हैं।

\bar{C}_p प्रायः $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ में दिया जाता है। यदि ΔH $kJ \text{ mol}^{-1}$ मात्रकों में दिया गया हो तो \bar{C}_p को 1000 से भाग देकर उसे $kJ \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ में परिवर्तित करना न भूलें।

आइए, पहले ΔC_p परिकलित करें।

$$\Delta C_p = [1 \times \bar{C}_p(\text{CO}) + 1 \times \bar{C}_p(\text{H}_2)] - [1 \times \bar{C}_p(\text{त्रैफाइड}) + 1 \times \bar{C}_p(\text{H}_2\text{O})] \text{ J K}^{-1}$$

(क्योंकि ऊष्मरसायनिक समीकरण में प्रत्येक घटक का एक मोल है।)

$$= [(26.51 + 29.04) - (15.93 + 30.04)] \text{ J K}^{-1}$$

$$= 9.58 \text{ J K}^{-1}$$

$$= 9.58 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ (याद रहे कि } 1 \text{ J} = 10^{-3} \text{ kJ)}$$

ΔC_p को kJ K^{-1} में व्यक्त किया गया है क्योंकि 298 K पर $\Delta_r H$ का मान kJ में दिया गया है।

समीकरण 7.26 का प्रयोग करने पर,

$$348 \text{ K पर } \Delta_r H = 298 \text{ K पर } \Delta_r H + \Delta C_p(348 - 298)$$

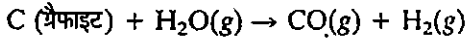
$$= (131.2 + 9.58 \times 10^{-3} \times 50) \text{ kJ}$$

$$= 131.7 \text{ kJ}$$

ऊपर विकसित विचारों के आधार पर नीचे दिए गए बोध प्रश्न को हल कीजिए

बोध प्रश्न 5

यदि स्थिर दाब पर विभिन्न स्पीशीज़ की मोलीय ऊष्मा धारिताएं, $\bar{C}_p = a + bT + cT^2$ समीकरण के अनुसार बदलती हों, तो



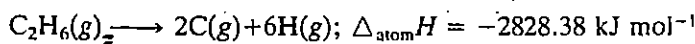
अभिक्रिया के लिए ΔC_p मान परिकलित कीजिए जबकि \bar{C}_p , $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ में है। प्रत्येक पदार्थ के a , b और c मान नीचे दिए गए हैं:

	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^7$
त्रैफाइड	15.93	6.52	0.0
$\text{H}_2\text{O}(g)$	30.04	9.92	8.71
$\text{CO}(g)$	26.51	7.68	11.71
$\text{H}_2(g)$	29.04	-0.836	20.09

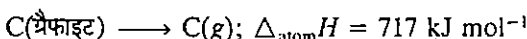
7.8 आबंध-एन्थैल्पी और संभवन-एन्थैल्पी का आकलन

ऊष्मरसायन में आबंध-एन्थैल्पी एक उपयोगी संकल्पना है। इसका अनुप्रयोग अनेक यौगिकों की मानक संभवन एन्थैल्पी और मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी के परिकलन में किया जाता है।

अणु में, परमाणु परस्पर रासायनिक आबंधों द्वारा जुड़े रहते हैं। जब अणु, घटक परमाणुओं में अपघटित होता है तो आबंध टूट जाते हैं और एन्थैल्पी में वृद्धि हो जाती है। इसे कणीकरण-एन्थैल्पी (enthalpy of atomisation) $\Delta_{\text{atom}}H$, भी कहते हैं। यह सदैव धनात्मक होती है। उदाहरण के लिए निम्नलिखित अभिक्रिया की एन्थैल्पी, एथेन गैस की कणीकरण-एन्थैल्पी है:



ऐसी अनेक अभिक्रियाओं के लिए $\Delta_{\text{atom}}H$ मानों का विश्लेषण करने पर पाया गया कि विभिन्न प्रकार के आबंधों के लिए विशिष्ट आबंध-एन्थैल्पी मान निर्धारित किए जा सकते हैं (सारणी 7.2)। ये आबंध-एन्थैल्पियां, गैसीय अवस्था में अणुओं के परमाणुओं में अपघटन के अनुरूप होती हैं। कुछ पदार्थ ऊर्ध्वपातन के फलस्वरूप ठोस अवस्था से सीधे गैसीय परमाणुओं में बदल जाते हैं। इस प्रकार त्रैफाइड गरम करने पर गैसीय परमाणुओं में परिवर्तित हो जाता है और उसे कणीकरण-एन्थैल्पी कहा जा सकता है जो 717 kJ mol^{-1} के बराबर होती है। यदि त्रैफाइड को कार्बन की संदर्भ अवस्था मान लिया जाए तो कणीकरण को इस प्रकार लिख सकते हैं:



कणीकरण एन्थैल्पी किसी अभिक्रिया के साथ होने वाला वह एन्थैल्पी परिवर्तन है जिसमें अणु अपने घटक परमाणुओं में खंडित हो जाता है।

त्रैफाइड की कणीकरण एन्थैल्पी, कार्बनिक यौगिकों के मानक संभवन एन्थैल्पी के परिकलन में उपयोगी होती है।

आबंध	B kJ mol ⁻¹	आबंध	B kJ mol ⁻¹	आबंध	B kJ mol ⁻¹
H-H	436	C-F	484	C≡C	813
O-H	463	C-Cl	338	N-N	163
C-H	412	C-Br	276	N=N	409
F-F	155	C-I	238	N≡N	945
Cl-Cl	242	C-C	348	O-O	146
Br-Br	193	C=C ^a	612	O=O	497
I-I	151	C=C ^b	518	F-H	565
		C-O	358	Cl-H	431
		C=O	745	Br-H	366
				I-H	299

a—एल्कीनों में

b—ऐरोमैटिक यौगिकों में

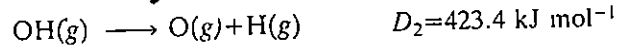
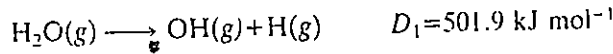
आबंध-सामर्थ्य (bond strength) को निश्चित करने में आबंध-एन्थैल्पी के महत्व की चर्चा परमाणु और अणु पाठ्यक्रम के अंतर्गत इकाई 3 में की गई है।

ऊर्ध्वपातन पर कणीकृत होने वाले कुछ अन्य तत्वों की कणीकरण एन्थैल्पियां सारणी 7.3 में दी गई हैं।

सारणी 7.3 : 298.15 K पर मानक कणीकरण एन्थैल्पी

पदार्थ	$\Delta_{\text{atom}}H^\ominus$ kJ mol ⁻¹
C(ग्रेफाइट)	717
Na(s)	108
K(s)	91
Ca(s)	339

यह स्पष्ट रूप से समझ लेना चाहिए कि आबंध-एन्थैल्पी (आबंध पूर्ण ऊष्मा), आबंध वियोजन-ऊर्जा (आबंध वियोजन पूर्ण ऊष्मा—जिसकी चर्चा परमाणु और अणु पाठ्यक्रम के अंतर्गत इकाई 3 में की गई है) नहीं होती है। पानी की वियोजन-ऊर्जा पर विचार करने से यह स्पष्ट हो जाएगा :



विभिन्न गैसीय यौगिकों में विद्यमान समान आबंधों के एक मोल को गैसीय परमाणुओं में तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा की औसत मात्रा को आबंध-एन्थैल्पी कहते हैं।

D_1 और D_2 प्रथम और द्वितीय आबंध वियोजन-ऊर्जाएँ हैं जो सारणी 7.2 में O-H के लिए दी गई आबंध एन्थैल्पी से भिन्न हैं। इसके अतिरिक्त आबंध-एन्थैल्पी अनेक प्रायोगिक आंकड़ों का औसत है। इनका, असंख्य संश्लेषित यौगिकों की मानक संभवन एन्थैल्पी के आकलन में तथा इन नए अणुओं से संबद्ध अभिक्रियाओं की मानक एन्थैल्पी के आकलन में अत्यधिक महत्व है।

आबंध-एन्थैल्पियों और तत्वों की कणीकरण-एन्थैल्पियों से मानक संभवन एन्थैल्पी के परिकलन में निम्नलिखित चरण सहायक होते हैं :

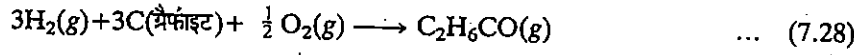
- पहले रससमीकरणमितीय समीकरण (stoichiometric equation) लिखिए। उसके बाद प्रत्येक अभिकारक और उत्पाद की सर्वाधिक मान्य लूइस-संरचना लिखिए।
- अभिकारकों में सभी आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊष्मा और परमाणुओं द्वारा उत्पाद बनाने में मुक्त ऊष्मा को परिकलित करने के लिए सारणी 7.2 से आबंध एन्थैल्पियों और सारणी 7.3 से कणीकरण एन्थैल्पियों का उपयोग कीजिए। अंकगणितीय व्यंजकों (arithmetic expressions) में X-X आबंध-एन्थैल्पी को $B(X-X)$ के रूप में व्यक्त किया जा सकता है।
- मानक संभवन एन्थैल्पी = (अभिकारकों में विद्यमान सभी आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊष्मा) (परमाणुओं से उत्पाद के निर्माण में मुक्त ऊष्मा) ... (7.27)
- यदि यौगिक गैसीय अवस्था में हों तो आबंध एन्थैल्पी मान प्रयुक्त हो सकते हैं। यदि यौगिक, ठोस अथवा द्रव अवस्था में हों तो ऊर्ध्वपातन अथवा वाष्पन की मोलीय एन्थैल्पियों का भी ध्यान रखना चाहिए।

ध्यान देने योग्य है कि कार्बन (ग्रेफाइट) और ठोस अवस्था में अन्य तत्वों के लिए आबंध एन्थैल्पी के स्थान में कणीकरण-एन्थैल्पी का उपयोग किया जाता है।

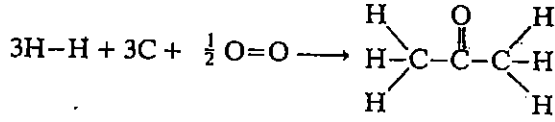
उदाहरण 5

ऐसीटोन वाष्प और ऐसीटोन द्रव की मानक संभवन एन्थैल्पी अंकलित कीजिए। (द्रव ऐसीटोन की वाष्पन एन्थैल्पी = 29 kJ mol⁻¹)

चरण i) ऐसीटोन वाष्प के संभवन का रससमीकरणमितीय समीकरण इस प्रकार है :



लुइस-संरचना के शब्दों में, समीकरण इस प्रकार है :



चरण ii) अभिकारकों के कणीकरण के लिए आवश्यक ऊष्मा

$$\begin{aligned} &= 3B(\text{H}-\text{H}) + 3\Delta_{\text{atom}}H(\text{ग्रेफाइट}) + \frac{1}{2}B(\text{O}=\text{O}) \\ &= [(3 \times 436) + (3 \times 717) + \frac{1}{2}(497)] \text{ kJ} \\ &= 3708 \text{ kJ} \end{aligned}$$

परमाणुओं से उत्पाद के बनने में मुक्त ऊष्मा

$$\begin{aligned} &= 6B(\text{C}-\text{H}) + 2B(\text{C}-\text{C}) + B(\text{C}=\text{O}) \\ &= [(6 \times 412) + (2 \times 348) + 745] \text{ kJ} \\ &= 3913 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

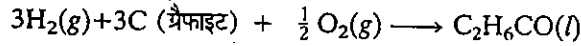
चरण iii) $\Delta_f H^\circ[\text{ऐसीटोन}(\text{g})] = (3708 - 3913) \text{ kJ mol}^{-1} = -205 \text{ kJ mol}^{-1}$. इसलिए ऐसीटोन वाष्प की मानक संभवन एन्थैल्पी -205 kJ mol^{-1} है और वास्तविक मान -216 kJ mol^{-1} है।

चरण iv) आइए, अब द्रव ऐसीटोन की मानक संभवन एन्थैल्पी परिकलित करें। ऐसीटोन (g) से ऐसीटोन (l) के द्रवण को समीकरण 7.29 द्वारा निरूपित कर सकते हैं।

$$\begin{aligned} \text{स्पर्णीय है कि ऐसीटोन (g) के द्रवण के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन} &= -\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{ऐसीटोन}) \\ &= -29 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$



समीकरण 7.28 और 7.29 के योग से



इसलिए,

$$\Delta_f H^\circ(\text{ऐसीटोन})(\text{l}) = \Delta_f H^\circ(\text{ऐसीटोन})(\text{g}) - \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{ऐसीटोन})$$

इसलिए, द्रव ऐसीटोन की मानक संभवन एन्थैल्पी -234 kJ mol^{-1} है।

उपर्युक्त सिद्धान्तों के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 6

सारणी 7.2 का उपयोग करते हुए हाइड्रोजन क्लोराइड गैस की मानक संभवन एन्थैल्पी परिकलित कीजिए।

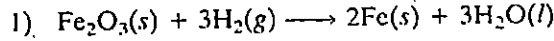
7.9 सारांश

इस इकाई में ऊष्मरसायन के कुछ पहलुओं पर विचार किया गया है।

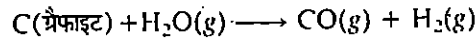
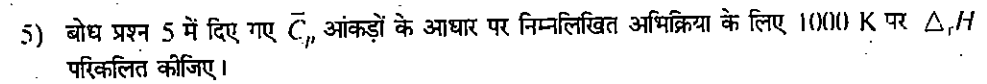
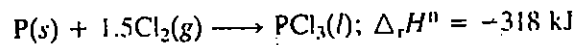
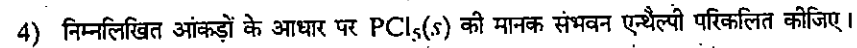
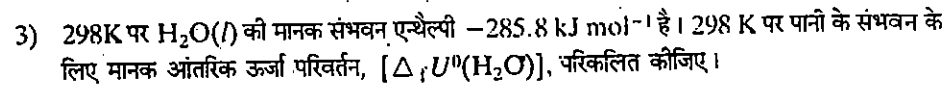
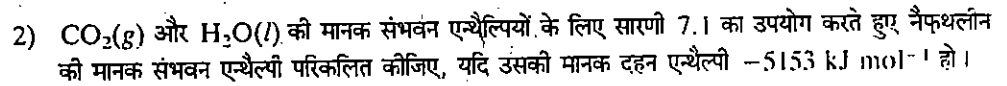
- $\Delta_r U$ और $\Delta_r H$ के बीच संबंध स्थापित किया गया है तथा आंतरिक ऊर्जा-परिवर्तन और एन्थैल्पी-परिवर्तन के परिकलन में उसके उपयोग के बारे में बताया गया है।
- मानक-संभवन-एन्थैल्पी की परिभाषा दी गई है। पदार्थों की मानक संभवन एन्थैल्पियों और अभिक्रियाओं की मानक एन्थैल्पियों के परस्पर संबंध की उदाहरण सहित व्याख्या की गई है।

- हेस के स्थिर-ऊष्मा-संकलन-नियम की परिभाषा दी गई है तथा ऊष्मरासायनिक परिकलन में उसके उपयोग की व्याख्या की गई है।
- किरखोफ़ समीकरण को व्युत्पन्न किया गया है और उसका उपयोग किसी दिए गए ताप पर $\Delta_r H$ के परिकलन के लिए किया गया है जबकि किसी अन्य ताप पर उसका मान ज्ञात हो।
- आबंध एन्थैल्पी मानों का उपयोग मानक संभवन एन्थैल्पियों के परिकलन में किया गया है।

7.10 अंत में कुछ प्रश्न



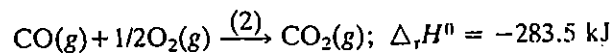
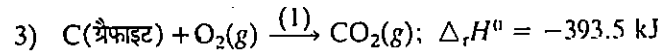
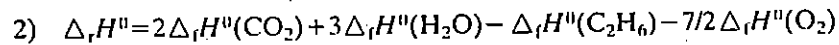
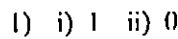
उपर्युक्त अभिक्रिया के लिए 298 K पर $\Delta_r H$ का मान -35.1 kJ है। बताइए 375 K पर अभिक्रिया एन्थैल्पी कितनी होगी, यदि उत्पादों और अभिकारकों की ऊष्मा धारिताओं के योग में 85.7 J K^{-1} का अंतर हो और वह ताप पर निर्भर न करे।



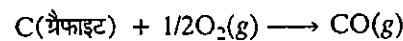
298 K पर $\Delta_r H$ का मान 131.2 kJ है। हल करने के लिए इकाई 6 के भाग 6.6 में दिए गए समाकलन सूत्रों का उपयोग कीजिए।

7.11 उत्तर

बोध प्रश्न

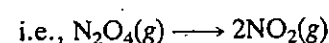
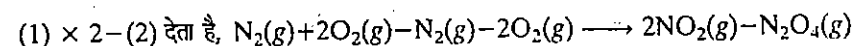
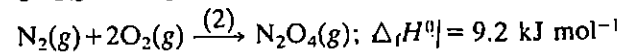
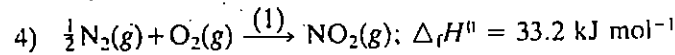


(1) से (2) को घटाने और पुनर्व्यवस्थित करने पर,



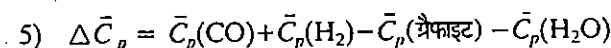
$$\Delta_r H^\circ = (-393.5 + 283.5) \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H^\circ = -110 \text{ kJ}$$

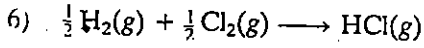


और $\Delta_r H^\circ = (2 \times 33.2) - 9.2 \text{ kJ}$

$$= 57.2 \text{ kJ}$$



$$= (9.58 - 9.60 \times 10^{-3}T + 23.09 \times 10^{-7}T^2) \text{ J K}^{-1}$$

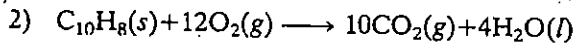


$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{HCl}) &= \frac{1}{2} B(\text{H-H}) + \frac{1}{2} B(\text{Cl-Cl}) - B(\text{H-Cl}) \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)(436) + \left(\frac{1}{2}\right)(242) - 431 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -92 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

अंत में कुछ प्रश्न

- 1) ΔC_p ताप पर निर्भर नहीं करता है, इसलिए 375 K पर $\Delta_f H$ परिकलित करने के लिए समीकरण 7.26 का उपयोग करते हैं,

$$\Delta_f H(375 \text{ K}) = \Delta_f H(298 \text{ K}) + \Delta C_p(375-298) = -28.5 \text{ kJ}$$



$$= \Delta_c H^0 = -5153 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_c H^0(\text{C}_{10}\text{H}_8) &= 10 \Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 4 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^0(\text{C}_{10}\text{H}_8) \\ &\text{(क्योंकि } \Delta_f H^0(\text{O}_2) = 0) \end{aligned}$$

उपर्युक्त समीकरणों को पुनर्व्यवस्थित करने और मानों को प्रतिस्थापित करने पर,

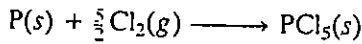
$$\Delta_f H^0(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 74.8 \text{ kJ}$$

- 3) $\Delta n_g = -1.5 \text{ mol}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ तथा $T = 298 \text{ K}$;

अंतिम मान को kJ mol^{-1} में प्राप्त करने के लिए $\Delta n_g RT$ को 1000 से भाग देना है। समीकरण 7.15 का उपयोग करने पर,

$$\Delta_f U^0(\text{H}_2\text{O}) = -282.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 4) दिए गए दो समीकरणों को जोड़ने पर,



$$\Delta_f H^0(\text{PCl}_5) = -455 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 5) समीकरण 7.24 में (बोध प्रश्न 5 में परिकलित) ΔC_p मान के उपयोग से,

$$\begin{aligned} \Delta_f H(1000 \text{ K}) &= \Delta_f H(298 \text{ K}) + \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT \\ &= [131.2 + \frac{1}{1000} \int_{298}^{1000} (9.58 - 9.60 \times 10^{-3} T + 23.09 \times 10^{-7} T^2) dT] \text{ kJ} \end{aligned}$$

(मान को kJ K^{-1} मात्रकों में प्राप्त करने के लिए ΔC_p को 1000 से भाग दिया जाता है)

$$\begin{aligned} &= [131.2 + \frac{1}{1000} (9.58 \int_{298}^{1000} dT - 9.60 \times 10^{-3} \int_{298}^{1000} T dT + \\ &\quad 23.09 \times 10^{-7} \int_{298}^{1000} T^2 dT)] \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$= [131.2 + \frac{1}{1000} (9.58(1000-298) - \frac{9.60}{2} \times 10^{-3}(1000^2-298^2)$$

$$+ \frac{23.09 \times 10^{-7}}{3} \times (1000^3 - 298^3)] \text{ kJ}$$

$$= [131.2 + 3.1] \text{ kJ} = 134.3 \text{ kJ}$$

इकाई 8 ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम

इकाई की रूपरेखा

- 8.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 8.2 उत्क्रमणीय, अनुत्क्रमणीय और चक्रीय प्रक्रम
- 8.3 कार्नो-चक्र
- 8.4 ऊष्मागतिक तापक्रम
- 8.5 एन्ट्रॉपी
- 8.6 विलगित तंत्रों में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन
- 8.7 ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के प्रकथन
- 8.8 प्रसरण और संपीडन के दौरान एन्ट्रॉपी-परिवर्तन
- 8.9 मिश्रण की एन्ट्रॉपी
- 8.10 प्रावस्था-संक्रमणों में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन
- 8.11 रासायनिक अभिक्रियाओं में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन
- 8.12 एन्ट्रॉपी का भौतिक अर्थ
- 8.13 सारांश
- 8.14 अंत में कुछ प्रश्न
- 8.15 उत्तर

8.1 प्रस्तावना

इकाई 6 में हमने पढ़ा कि किसी तंत्र और उसके परिवेश के बीच ऊर्जा का स्थानांतरण, ऊष्मा और कार्य द्वारा होता है। यह ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम द्वारा नियंत्रित होता है जिसके अनुसार किसी तंत्र की ऊर्जा में वृद्धि के साथ परिवेश की ऊर्जा में उतना ही ह्रास हो जाना चाहिए और विलोमतः। किन्तु उससे सुसंगतता (feasibility) और ऊर्जा प्रवाह की दिशा के बारे में कुछ पता नहीं चलता। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार वे सभी प्रक्रम संभव हैं जिनमें ऊर्जा संरक्षण होता है। उदाहरण के लिए यदि गरम चाय के प्याले को मेज़ पर रख दिया जाय तो वह परिवेश को ऊर्जा स्थानांतरित कर ठंडा हो सकता है अथवा परिवेश से ऊर्जा का अवशोषण कर गरम हो सकता है। किन्तु दैनिक अनुभव से हमें मालूम है कि प्याले की चाय हमेशा ठंडी होती जाती है जब तक उसका ताप परिवेश के ताप के बराबर न हो जाय। इसी प्रकार यदि इत्र की बोतल को कमरे में खोल दिया जाय तो पूरे कमरे में सुगंध फैल जाती है। किन्तु इसका विपरीत प्रक्रम नहीं होता है जिसमें कमरे में फैली सुगंध वाष्प बोतल में एकत्रित हो जाय। ये स्वतः प्रक्रम (spontaneous process) के उदाहरण हैं जो अनुत्क्रमणीय (irreversible) होते हैं और केवल एक दिशा में होते हैं। इसके अतिरिक्त ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार ऊष्मा और कार्य के बीच एक सीधा संबंध होता है। किन्तु वह यह नहीं बतलाता कि क्या ऊष्मा को पूर्ण रूप से कार्य में परिवर्तित कर सकते हैं। और, यदि कर सकते हैं तो उसका तंत्र और परिवेश पर क्या प्रभाव पड़ता है। इस इकाई में इन्हीं पहलुओं पर विचार किया जाएगा।

इस इकाई का आरम्भ कार्नो-चक्र (Carnot-cycle) से किया जाएगा और कार्नो-इंजन की दक्षता (efficiency) परिकलित की जाएगी। इस चर्चा से एन्ट्रॉपी और ऊष्मागतिक तापक्रम की धारणा बनाने में सहायता मिलेगी। हम यह भी दिखाएंगे कि उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय चक्रीय प्रक्रमों में भेद के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तनों का उपयोग कैसे किया जाता है। इस विचार-विमर्श के आधार पर ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम का विवरण दिया जाएगा। उसके बाद विभिन्न अवस्थाओं में होने वाले एन्ट्रॉपी परिवर्तन के परिकलन के लिए उपयोगी व्यंजकों की व्युत्पत्ति की जाएगी। अंत में एन्ट्रॉपी के भौतिक अर्थ की चर्चा की जाएगी। इस इकाई के आधार पर हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि सभी स्वतः परिवर्तनों में एन्ट्रॉपी वृद्धि होनी चाहिए। अगली इकाई में इस पहलू पर विस्तार से चर्चा की जाएगी।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

- q के मान के आधार पर उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों में अंतर कर सकते हैं,
- कार्नो-चक्र का वर्णन कर सकते हैं और कार्नो-इंजन की दक्षता के परिकलन के लिए उपयोगी व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकते हैं,
- ऊष्मागतिक तापक्रम पर चर्चा कर सकते हैं,
- एन्ट्रॉपी शब्द की परिभाषा दे सकते हैं,
- ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम का विवरण दे सकते हैं,

- समतापी और असमतापी (non-isothermal) प्रक्रमों के एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कर सकते हैं,
- मिश्रण-एन्ट्रॉपी को परिकलित करने के लिए उपयोगी व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकते हैं,
- प्रावस्था-संक्रमणों (phase transitions) और रासायनिक अभिक्रियाओं में एन्ट्रॉपी परिवर्तनों को परिकलित कर सकते हैं, और
- एन्ट्रॉपी के भौतिक अर्थ की व्याख्या कर सकते हैं।

8.2 उत्क्रमणीय, अनुत्क्रमणीय और चक्रीय प्रक्रम

जैसा कि इकाई 6 में बताया गया है कि सभी ऊष्मागतिक गुणधर्म, अवस्था-फलन (state function) होते हैं और तंत्र द्वारा अपनाये गए पथ पर निर्भर नहीं करते हैं। किसी तंत्र की आंतरिक ऊर्जा-परिवर्तन समीकरण 6.8 द्वारा इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है, $\Delta U = q + w$ । इसमें ΔU अपनाये गए पथ पर निर्भर नहीं करता है किन्तु q और w निर्भर करते हैं। इसलिए ΔU के एक ही मान के लिए प्रक्रम को अलग-अलग विधियों से करने पर q और w के अलग-अलग मान प्राप्त हो सकते हैं। यह भी बताया गया था कि यदि उत्क्रमणीय पथ को अपनाया जाय तो तंत्र द्वारा किया गया कार्य अधिकतम होता है जिसे तंत्र की आरंभिक और अंतिम अवस्थाओं से ज्ञात किया जा सकता है। आइए, एक उत्क्रमणीय और एक अनुत्क्रमणीय प्रक्रम पर विचार करें जिनका ΔU समान हो। प्रक्रम को हम चाहे जैसे भी करें, ΔU तंत्र की केवल आरंभिक और अंतिम अवस्थाओं पर निर्भर करता है।

इस प्रकार

$$\Delta U = q_{rev} + w_{rev} \quad \text{उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए} \quad \dots (8.1)$$

$$\text{और } \Delta U = q_{irrev} + w_{irrev} \quad \text{अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए} \quad \dots (8.2)$$

$$\text{इसलिए } q_{rev} + w_{rev} = q_{irrev} + w_{irrev} \quad \dots (8.3)$$

हम जानते हैं कि किसी तंत्र द्वारा अनुत्क्रमणीय अवस्थाओं में किए गए कार्य ($-w_{irrev}$) की अपेक्षा उत्क्रमणीय अवस्थाओं में किया गया कार्य ($-w_{rev}$) अधिक होता है।

$$\text{अर्थात् } -w_{rev} > -w_{irrev} \quad \dots (8.4)$$

$$\text{इसलिए } w_{rev} < w_{irrev} \quad \dots (8.5)$$

जब हम उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय अवस्थाओं में तंत्र पर किए गए कार्य की तुलना करते हैं तो यह सच होता है। माना, ऊपर बताई गई दो परिस्थितियों में प्रेरक बलों में बहुत भिन्नता है। और माना प्रक्रम रुद्धोष्म नहीं हैं जिससे q_{rev} अथवा q_{irrev} शून्य नहीं हैं। समीकरण 8.3 और 8.5 का उपयोग करने पर,

$$q_{rev} > q_{irrev} \quad \dots (8.6)$$

इसका अर्थ हुआ कि किसी अरुद्धोष्म प्रक्रम में तंत्र द्वारा परिवेश से अवशोषित ऊष्मा की मात्रा अनुत्क्रमणीय अवस्थाओं की अपेक्षा उत्क्रमणीय अवस्थाओं में अधिक होती है। भाग 8.6 में विलगित तंत्रों (isolated systems) के एन्ट्रॉपी परिवर्तनों को परिकलित करते समय इस संबंध का उपयोग किया जाएगा।

आइए, अब किसी चक्रीय प्रक्रम में तंत्र के ΔU , q और w मानों पर विचार करें। जैसा कि इकाई 6 के भाग 6.5 में स्पष्ट किया गया है, चक्रीय प्रक्रम वह है जिसमें तंत्र में कितने ही प्रक्रम हों, अंततः वह अपनी आरंभिक अवस्था में लौट आता है। इसका अर्थ हुआ कि $\Delta U = 0$ । इसलिए इन सभी प्रक्रमों में तंत्र द्वारा किया गया कार्य उसके द्वारा अवशोषित ऊष्मा के बराबर होना चाहिए।

$$\text{अर्थात् } q = q_1 + q_2 + \dots = -(w_1 + w_2 + \dots) = -w \quad \dots (8.7)$$

जिसमें q और w क्रमशः पूरे चक्रीय प्रक्रम में तंत्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा और उस पर किए गए कार्य को व्यक्त करते हैं। पूरे चक्रीय प्रक्रम में अनेक प्रक्रम होते हैं। अलग-अलग प्रक्रमों में q_1, q_2, \dots आदि तंत्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा और w_1, w_2, \dots आदि तंत्र पर किए गए कार्य को व्यक्त करते हैं।

नीचे दिए गए उदाहरण से आप समीकरण 8.5 और 8.6 की वैधता (validity) को समझ सकते हैं।

उदाहरण 1

1.00×10^2 मोल आदर्श गैस 3.00×10^2 K ताप और 6.00×10^6 Pa दाब पर आरंभ में 4.16×10^{-2} m^3 स्थान घेरती है। यदि गैस का प्रसार किया जाय ताकि अंतिम आयतन और दाब क्रमशः $0.832 m^3$ और 3.00×10^5 Pa हो जाय तो गैस पर

क) समतापी उत्क्रमणीय अवस्थाओं में

ख) समतापी अनुत्क्रमणीय अवस्थाओं में

किए गए कार्य और गैस द्वारा अवशोषित ऊष्मा को परिकलित कीजिए।

तंत्र पर किया गया कार्य w द्वारा व्यक्त किया जाता है। तंत्र द्वारा किए गए कार्य को ज्ञात करने के लिए तंत्र पर किए गए कार्य के चिन्ह को उल्टा कर देते हैं, इसलिए,

$$\text{तंत्र द्वारा किया गया कार्य} = -w$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{उत्क्रमणीय अवस्थाओं में} \\ \text{तंत्र द्वारा किया गया कार्य} \end{array} \right\} = -w_{rev}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{अनुत्क्रमणीय अवस्थाओं में} \\ \text{तंत्र द्वारा किया गया कार्य} \end{array} \right\} = -w_{irrev}$$

यदि हम संख्याओं के बीच निम्नलिखित संबंध को समझते हैं तो समीकरण 8.4 का 8.5 में रूपांतरण स्पष्ट हो जाएगा।

$$-3 > -4 \text{ और}$$

$$3 < 4$$

हल

समतापी प्रक्रम में, आदर्श गैस के लिए, $\Delta U = 0$

इसलिए समीकरण 6.8 से, $q = -w$

अर्थात् गैस द्वारा अवशोषित ऊष्मा = - (गैस पर किया गया कार्य) यह समीकरण नीचे दिए गए दोनों प्रक्रमों के लिए लागू होता है।

क) आइए, पहले समतापी उत्क्रमणीय प्रसार के लिए समीकरण 6.18 के द्वारा q_{rev} और w_{rev} परिकलित करें।

$$\begin{aligned} q_{rev} = -w_{rev} &= -2.303 nRT \log \frac{V_1}{V_2} \\ &= 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1} \\ &= 2.303 \times 1.00 \times 10^2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 3.00 \times 10^2 \text{ K} \times \\ &\quad \log \frac{0.832 \text{ m}^3}{4.16 \times 10^{-2} \text{ m}^3} \\ &= 7.47 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

इसलिए समतापी उत्क्रमणीय प्रसार (q_{rev}) के समय गैस द्वारा अवशोषित ऊष्मा = $7.47 \times 10^5 \text{ J}$ और गैस पर किया गया कार्य (w_{rev}) = $-7.47 \times 10^5 \text{ J}$

ख) आइए, अब समतापी अनुक्रमणीय प्रक्रम के लिए समीकरण 6.13 द्वारा q_{irrev} और w_{irrev} परिकलित करें। इस प्रक्रम में गैस का अंतिम दाब, बाहरी दाब (p_{ext}) के बराबर होता है।

इसलिए समीकरण 6.13 से

$$\begin{aligned} q_{irrev} = -w_{irrev} &= p_{ext} (V_2 - V_1) \\ &= 3.00 \times 10^5 \text{ Pa} (0.832 \text{ m}^3 - 0.0416 \text{ m}^3) \\ &= 3.00 \times 10^5 \times 0.7904 \text{ J} \\ &= 2.37 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

समीकरणों 8.5 और 8.6 की वैधता की जाँच करने के लिए आप उपर्युक्त दो उदाहरणों की तुलना कर सकते हैं।

$$w_{rev} = -7.47 \times 10^5 \text{ J}; w_{irrev} = -2.37 \times 10^5 \text{ J}$$

इसलिए, समीकरण 8.5 के अनुसार $w_{rev} < w_{irrev}$

$$q_{rev} = 7.47 \times 10^5 \text{ J}; q_{irrev} = 2.37 \times 10^5 \text{ J}.$$

इसलिए समीकरण 8.6 के अनुसार, $q_{rev} > q_{irrev}$

8.3 कार्नो-चक्र

कार्नो ने निम्नलिखित लक्षणों वाले इंजन की कार्य प्रणाली का अध्ययन किया :

- इंजन, चक्रों में कार्य करता है।
- वह एक भंडार से ऊष्मा अवशोषित करता है जिसे स्रोत (source) कहते हैं।
- अवशोषित ऊष्मा का कुछ अंश कार्य में लाता है।
- वह ऊष्मा के अप्रयुक्त अंश को दूसरे भंडार को लौटा देता है जिसे सिंक (sink) कहते हैं।
- अंत में वह अपनी आरंभिक अवस्था में लौट आता है।

ऐसे इंजन को कार्नो इंजन कहते हैं। सिंक के ताप (T_C) की अपेक्षा स्रोत का ताप (T_H) अधिक होता है। यह माना जाता है कि स्रोत और सिंक की अनंत ऊष्माधारिता होती है अर्थात् स्रोत और सिंक के ताप पर ऊष्मा विनिमय की अल्प मात्राओं का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।

कार्नो ने यह प्रदर्शित किया कि चक्रीय प्रक्रम में अवशोषित ऊष्मा की संपूर्ण मात्रा को कार्य में परिवर्तित नहीं कर सकते हैं भले ही ऊष्मा-इंजन कितना ही आदर्श क्यों न हो। उसने दिखाया कि कुल अवशोषित ऊष्मा का केवल एक अंश कार्य में परिवर्तित होता है जिसे कार्नो इंजन की दक्षता कहते हैं। आइए, अब कार्नो-इंजन की दक्षता के परिकलन के लिए उपयोगी समीकरण को ज्ञात करें।

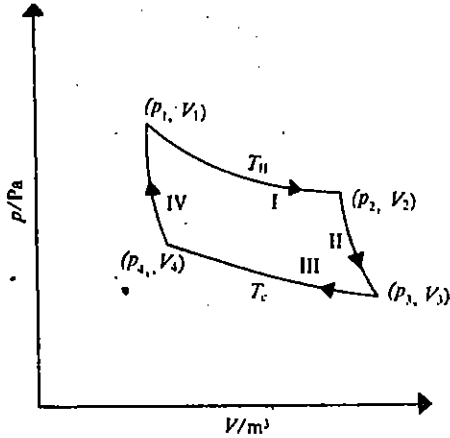
सरलता के लिए आइए, यह मान लें कि इंजन में एक सिलिंडर और एक पिस्टन है जिनके बीच में आदर्श गैस का एक मोल है। सिलिंडर की दीवारें पूर्णतया ऊष्मारुद्ध हैं और तल पूरी तरह चालक है। पिस्टन घर्षणहीन है। केवल सुविधा के लिए यह मान लिया गया है कि इंजन में आदर्श गैस है। वास्तव में कोई भी उपयुक्त तरल लिया जा सकता है। इस भाग में गैस के एक मोल के लिए हम इकाई 6 से निम्नलिखित व्यंजकों का प्रयोग करते हैं :

$$w_{समतली} = RT \ln \frac{V_{अधिक}}{V_{अल्प}} \quad \text{(समीकरण 6.17)}$$

$$w_{रुद्ध} = \bar{C}_V (T_{अल्प} - T_{अधिक}) \quad \text{(समीकरण 6.53)}$$

जिसमें w किया गया कार्य है और \bar{C}_V स्थिर आयतन पर गैस की मोलीय ऊष्माधारिता है।

दाब-आयतन आंकड़ों का आलेख चित्र 8.1 में दिखाया गया है।



चित्र 8.1 : कार्नो चक्र

कार्नो चक्र के प्रचालन का वर्णन निम्नलिखित चार चरणों में किया जा सकता है :

i) समतापी प्रसार, ii) रुद्धोष्म प्रसार, iii) समतापी संपीडन, और iv) रुद्धोष्म संपीडन। आइए, एक-एक करके इनकी चर्चा करें।

चरण i : समतापी प्रसार

आरंभ में गैस का दाब p_1 और आयतन V_1 है। सिलिंडर को एक ऊष्मा-स्रोत के ऊपर रखा गया है जिसका ताप T_H पर बना हुआ है। गैस का समतापीयतः और उत्क्रमणीयतः, V_2 आयतन और p_2 दाब तक प्रसारण किया गया। माना गैस पर w_1 कार्य किया गया और स्रोत से अवशोषित ऊष्मा q_H है। समतापी प्रक्रम में $\Delta U = 0$

इसलिए समीकरणों 6.8 और 6.17 से

$$w_1 = -q_H = RT_H \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \dots \quad (8.8)$$

$$\text{अथवा} \quad q_H = RT_H \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots \quad (8.9)$$

चरण ii : रुद्धोष्म प्रसार

अब सिलिंडर को ऊष्मारुद्ध स्टैंड पर रखकर उसको रुद्धोष्मतः और उत्क्रमणीयतः प्रसार किया जाता है ताकि उसका दाब p_3 , आयतन V_3 और ताप T_C हो जाय। इस अवधि में तंत्र द्वारा कोई ऊष्मा अवशोषित नहीं होती है। गैस का ताप T_H से घटकर T_C हो जाता है, अतः गैस पर किया गया कार्य, w_2 , समीकरण 6.53 द्वारा इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है,

$$w_2 = \bar{C}_V (T_C - T_H) \quad \dots \quad (8.10)$$

चरण iii : समतापी संपीडन

अब सिलिंडर को एक ऊष्मा — सिंक में रख दिया जाता है जिसका ताप T_C है। फिर गैस को समतापीयतः और उत्क्रमणीयतः V_4 आयतन तक संपीडित किया जाता है जबकि दाब p_4 हो जाता है। प्रक्रम के दौरान गैस पर किया गया कार्य w_3 और सिंक को दी गई ऊष्मा $-q_C$ है (अथवा q_C सिंक से अवशोषित ऊष्मा है)।

समीकरण 6.8 और 6.17 से,

$$w_3 = -q_C = RT_C \ln \frac{V_3}{V_4} \quad \dots \quad (8.11)$$

प्रसरण और संपीडन प्रक्रमों की चर्चा में w तंत्र पर किया गया कार्य है और q तंत्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा है।

p_1	V_1	
↓	↓	T_H
p_2	V_2	

p_2	V_2	T_H
↓	↓	↓
p_3	V_3	T_C

p_3	V_3
↓	↓
p_4	V_4

$$q_C = RT_C \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \dots (8.12)$$

चरण iv : रुद्धोष्म संपीडन

	p_4	V_4	T_C
	↓	↓	↓
आरंभिक अवस्था	p_1	V_1	T_H

अंतिम चरण में सिलिंडर को फिर से ऊष्मारोधी स्टैंड पर रखकर गैस को रुद्धोष्मतः और उत्क्रमणीयतः संपीडित किया जाता है ताकि पुनः आयतन V_1 , दाब p_1 और ताप T_H (आरंभिक अवस्था) हो जाए। इसलिए गैस पर किया गया कार्य, समीकरण 6.53 द्वारा व्यक्त किया जा सकता है :

$$w_4 = \bar{C}_V (T_H - T_C) \quad \dots (8.13)$$

तंत्र पर किया गया कुल कार्य

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4 \quad \dots (8.14)$$

$$\text{अथवा } w = RT_H \ln V_1/V_2 + \bar{C}_V (T_C - T_H) + RT_C \ln V_3/V_4 + \bar{C}_V (T_H - T_C) \quad \dots (8.15)$$

$$\text{अर्थात् } w = RT_H \ln V_1/V_2 + RT_C \ln V_3/V_4 \quad \dots (8.16)$$

चरण ii और iv में वर्णित दो रुद्धोष्म प्रक्रमों के आयतन और ताप के आरंभिक और अंतिम मानों के बीच संबंध स्थापित करने के लिए इकाई 6 के समीकरण 6.48 का प्रयोग किया जा सकता है।

चरण ii में समीकरण 6.48 लागू करने पर,

$$\frac{T_C}{T_H} = \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1}$$

इसी प्रकार चरण iv समीकरण 6.48 लागू करने पर,

$$\frac{T_H}{T_C} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad \text{or}$$

$$\frac{T_C}{T_H} = \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1}$$

समीकरण 8.18 के दाई ओर के दूसरे पद को और समीकरणों 8.9, 8.12 और 8.19 के दाई ओर के व्यंजकों को निम्नलिखित सामान्य सूत्र पर आधारित रूपांतरण द्वारा प्राप्त किया जाता है :

$$\ln \frac{a}{b} = - \ln \frac{b}{a}$$

$$\text{इसलिए, } \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1}$$

$$\text{अर्थात् } \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4}$$

$$\text{अथवा } \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad \dots (8.17)$$

$$\text{इसे समीकरण 8.16 में प्रयुक्त करने पर, } w = RT_H \ln \frac{V_1}{V_2} + RT_C \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w = RT_H \ln V_1/V_2 - RT_C \ln V_1/V_2 \quad \dots (8.18)$$

$$\text{इसलिए तंत्र पर किया गया कुल कार्य } = w = R(T_H - T_C) \ln V_1/V_2$$

$$\text{अथवा तंत्र द्वारा किया गया कुल कार्य, } w' = -w = R(T_H - T_C) \ln V_2/V_1 \quad \dots (8.19)$$

क्योंकि तंत्र द्वारा किया गया कार्य = - (तंत्र पर किया गया कार्य)

हम जानते हैं कि गैस और स्रोत अथवा सिंक के बीच ऊष्मा-विनिमय केवल समतापी प्रक्रमों में होता है (चरण 1 और 3)। रुद्धोष्म प्रक्रमों (चरण 2 और 4) में कोई ऊष्मा-विनिमय नहीं होता है। इसके अतिरिक्त q_H चरण i में स्रोत से अवशोषित ऊष्मा है और q_C चरण iii में सिंक से अवशोषित ऊष्मा है।

तंत्र द्वारा अवशोषित कुल ऊष्मा

$$q = q_H + q_C \quad \dots (8.20)$$

आशा के अनुसार, q , w' अथवा $-w$ के बराबर है क्योंकि समग्र (overall) चक्रीय प्रक्रम के लिए $\Delta U=0$.

$$\text{इसलिए, } q = q_H + q_C = w' = -w = R(T_H - T_C) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots (8.21)$$

यह ध्यान देने योग्य है कि स्रोत से अवशोषित ऊष्मा $q_H (= RT_H \ln V_2/V_1)$ समीकरण 8.9 के अनुसार) का कुछ भाग ही उपयोगी कार्य में परिवर्तित होता है और शेष सिंक में चला जाता है।

आइए, अब $\frac{w'}{q_H}$ अर्थात् एक चक्र में तंत्र द्वारा किए गए कुल कार्य और प्रथम चरण में अवशोषित ऊष्मा का अनुपात

परिकल्पित करें। इस मात्रा को कार्नो-इंजन की दक्षता, η , कहते हैं।

$$\text{दक्षता } (\eta) = \frac{\text{तंत्र द्वारा किया गया कुल कार्य}}{\text{उच्च ताप पर स्रोत से अवशोषित ऊष्मा}} = \frac{w}{q_H} \quad \dots (8.22)$$

समीकरण 8.9 और 8.21 के प्रयोग से,

$$\eta = \frac{q_H + q_C}{q_H} = \frac{R(T_H - T_C) \ln V_2/V_1}{R T_H \ln V_2/V_1} \quad \dots (8.23)$$

$$\eta = \frac{q_H + q_C}{q_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad \dots (8.24)$$

क्योंकि T_C और T_H हमेशा धनात्मक होते हैं और T_C/T_H एक से कम होता है, अतः समीकरण 8.24 को इस प्रकार पुनर्व्यवस्थित किया जा सकता है,

$$\left. \begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{T_C}{T_H} \\ &= 1 + \frac{q_C}{q_H} < 1 \end{aligned} \right\} \quad (8.25)$$

क्योंकि q_C ऋणात्मक और q_H धनात्मक होता है, इसलिए $\frac{q_C}{q_H}$ ऋणात्मक होगा, और $1 + \frac{q_C}{q_H}$ एक से कम होगा।

इसका अर्थ हुआ कि दक्षता हमेशा एक से कम होती है अर्थात् उच्च ताप पर अवशोषित संपूर्ण ऊष्मा, कार्य में परिवर्तित नहीं होती है। यह भी स्पष्ट है कि यदि T_C/T_H अनुपात कम होगा तो दक्षता अधिक होगी। इस प्रकार, दक्षतापूर्वक कार्य करने के लिए इंजन को यथासंभव उच्च ताप पर ऊष्मा अवशोषित करनी चाहिए, और यथासंभव निम्नतम ताप पर बाहर निकालना चाहिए। यह भी ध्यान देने योग्य है कि दक्षता, तरल के स्वभाव पर निर्भर नहीं करती है। इसे कार्नो-प्रमेय कहते हैं जिसे इस प्रकार कह सकते हैं:

स्रोत और सिंक के संग्रह तापों के बीच काम करने वाले सभी चक्रीय इंजनों की दक्षता समान होती है।

यह बताना आवश्यक है कि कार्नो-चक्र में सभी प्रक्रम उत्क्रमणीयतः होते हैं। इसलिए प्रसरण और संपीडन में कार्य की क्रमशः अधिकतम और न्यूनतम मात्राएं सम्मिलित रहती हैं। इसका अर्थ हुआ कि कार्नो इंजन से अधिक दक्ष इंजन नहीं हो सकता है। वास्तविक इंजनों में आकस्मिक प्रसरण और संपीडन के कारण और साथ ही पिस्टन के घर्षण के कारण अनुक्रमणीयता रहती है।

समीकरण 8.24 की उपयोगिता को बताने के लिए आइए, एक उदाहरण लेकर उसे हल करें।

उदाहरण 2

एक कार्नो-इंजन $3.00 \times 10^2 \text{ K}$ और $4.00 \times 10^2 \text{ K}$ के बीच कार्य करता है। उसकी दक्षता परिकल्पित कीजिए।

हल :

$$T_H = 4.00 \times 10^2 \text{ K}; \quad T_C = 3.00 \times 10^2 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \text{समीकरण 8.24 से, } \eta &= \frac{T_H - T_C}{T_H} \\ &= \frac{(4.00 \times 10^2 - 3.00 \times 10^2) \text{ K}}{4.00 \times 10^2 \text{ K}} \end{aligned}$$

इस उदाहरण में दिए गए आंकड़ों का प्रयोग कर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 1

यदि उदाहरण 2 में उल्लिखित कार्नो-इंजन, स्रोत से $8.00 \times 10^2 \text{ J}$ ऊष्मा अवशोषित करता है तो इंजन द्वारा किया गया कार्य और सिंक को दी गई ऊष्मा परिकल्पित कीजिए।

.....

.....

.....

8.4 ऊष्मागतिक तापक्रम

ऊपर बताए गए किस के इंजन के लिए कार्य और ऊष्मा-परिवर्तनों को मापने से इंजन की दक्षता और

$\frac{q_C}{q_H}$ अनुपात को आसानी से परिकल्पित किया जा सकता है। जैसा कि ऊपर दिखाया गया है, $\frac{q_C}{q_H}$ अनुपात केवल ताप T_C और T_H पर निर्भर करता है और किसी पदार्थ के गुणधर्मों पर बिल्कुल निर्भर नहीं करता। इस प्रकार एक ऐसा तापक्रम बनाया जा सकता है जो पदार्थ पर निर्भर न करे। उसे परम अथवा ऊष्मागतिक तापक्रम कहते हैं।

समीकरण 8.25 से हम देखते हैं कि यदि $T_C = 0$, $\eta = 1$ । इस प्रकार हम देख सकते हैं कि परम शून्य ताप, सिंक का वह ताप है जिस पर कार्नो-इंजन की दक्षता एक होगी। इस मापक्रम पर डिग्री का आमाप वही होता है जो सेंटीग्रेड पैमाने पर होता है। केल्विन मात्रक लार्ड केल्विन के सम्मान में रखा गया है जिसने उत्क्रमणीय ऊष्मा-इंजनों के गुणधर्मों पर आधारित ऊष्मागतिक तापक्रम प्रस्तुत किया था।

8.5 एन्ट्रॉपी

समीकरण 8.24 के समीकरण 8.26 में रूपांतरण को समझने में निम्नलिखित तुलना सहायक होगी :

समीकरण 8.24	समीकरण 8.26
q_H	q_2
q_C	q_1
T_H	T_2
T_C	T_1

कार्नो-चक्र के सिद्धांत पर काम करने वाले इंजन की दक्षता का इंजीनियरों के लिए अत्यधिक उपयोग है। किन्तु भौतिकी और रसायन में उसका प्रमुख उपयोग ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम पर विचार-विमर्श और उसकी व्याख्या करने में किया जाता है। उससे यह महत्वपूर्ण ऊष्मागतिक फलन की व्याख्या भी की जा सकती है जिसे एन्ट्रॉपी कहते हैं।

यदि कार्नो-चक्र में उच्च ताप T_2 पर q_2 ऊष्मा अवशोषित होती है और निम्न ताप T_1 पर q_1 ऊष्मा अवशोषित होती है (वास्तव में q_1 ऋणात्मक संख्या होगी क्योंकि ऊष्मा निष्कासित होती है) तो समीकरण 8.24 के अनुसार,

$$\frac{q_2 + q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad \dots (8.26)$$

$$\text{अथवा } 1 + q_1/q_2 = 1 - T_1/T_2 \quad \dots (8.27)$$

$$\text{अर्थात् } q_1/T_1 = -q_2/T_2 \quad \dots (8.28)$$

इसलिए,

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \quad \dots (8.29)$$

इस प्रकार पुरे कार्नो-चक्र में उत्क्रमणीयतः अवशोषित ऊष्मा को ताप से भाग करने से प्राप्त मात्राओं का योग शून्य होता है।

किसी भी उत्क्रमणीय चक्रीय प्रक्रम को अनेक अत्यणु (infinitesimal) कार्नो-चक्रों में विभाजित किया जा सकता है। (जैसा चित्र 8.2 में दिखाया गया है)। यदि ऐसे प्रत्येक छोटे कार्नो-चक्र में T_1 ताप पर dq_1 ऊष्मा और T_2 ताप पर dq_2 ऊष्मा अवशोषित होती है तो प्रत्येक छोटे कार्नो-चक्र के लिए,

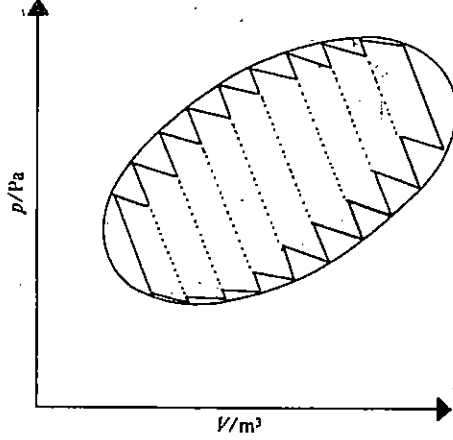
$$\frac{dq_1}{T_1} + \frac{dq_2}{T_2} = 0 \quad \dots (8.30)$$

$$\text{इन सभी चक्रों का योग करने पर हम लिख सकते हैं कि सभी चक्रों के } \frac{dq_i}{T_i} \text{ पदों का योग } = 0 \quad \dots (8.31)$$

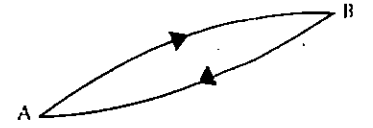
जिसमें i प्रत्येक चक्र में प्रसरण अथवा संपीडन के अलग-अलग प्रक्रम को व्यक्त करता है। संकलन, संतत होने के कारण, संकलन को समाकलन द्वारा प्रतिस्थापित कर सकते हैं। अतः

$$\oint dq_{rev}/T = 0 \quad \dots (8.32)$$

जिसमें dq_{rev} चक्रीय प्रक्रम में अत्यणु चरण में किसी ताप पर उत्क्रमणीयतः अवशोषित ऊष्मा है और \oint किसी पूरे चक्र का समाकल है।



चित्र 8.2 : अत्यणु कार्नों-चक्र



चित्र 8.3 : चक्रीय परिवर्तन

अब, माना कोई तंत्र उत्क्रमणीय रूप से, आरंभिक अवस्था A से मध्यवर्ती अवस्था B तक जाता है और फिर किसी अन्य पथ से होते हुए अवस्था A में वापिस लौट आता है (चित्र 8.3)। इस चक्रीय प्रक्रम को अनेक कार्नों-चक्रों में विभाजित किया जा सकता है। A से आरंभ करके और इन सभी चक्रों का अनुसरण करने के बाद हम पुनः A पर पहुंच जाते हैं। चित्र के अंदर के पथ एक दूसरे को निरसित कर देते हैं और केवल एक टेढ़ा-मेढ़ा पथ शेष रह जाता है। कार्नों-चक्रों की संख्या जितनी अधिक होगी, इस टेढ़े-मेढ़े पथ और समग्र पथ ABA के बीच समानता उतनी ही अधिक होगी।

इसलिए संपूर्ण चक्र में,

$$\frac{dq}{T} \text{ पदों का योग} = \sum \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad \dots (8.33)$$

जिसमें dq_{rev} किसी अत्यणु कार्नों-चक्र में T ताप पर उत्क्रमणीयतः अवशोषित ऊष्मा है। हम इसे दो भागों में विभाजित कर सकते हैं, अर्थात् पहला जिसमें हम A से B तक जाते हैं और दूसरा जिसमें B से A तक आते हैं, इस प्रकार

$$\sum_{\text{चक्र}} \frac{dq_{rev}}{T} = \sum_{A \rightarrow B} \frac{dq_{rev}}{T} + \sum_{B \rightarrow A} \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad \dots (8.34)$$

अथवा समाकलों के शब्दों में

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = \int_A^B \frac{dq_{rev}}{T} + \int_B^A \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad \dots (8.35)$$

इसलिए,

$$\int_A^B \frac{dq_{rev}}{T} = - \int_B^A \frac{dq_{rev}}{T} \quad \dots (8.36)$$

इस प्रकार, $\int_A^B \frac{dq_{rev}}{T}$ की मात्रा चुने गए पथ पर निर्भर नहीं करती बल्कि केवल तंत्र की आरंभिक

और अंतिम अवस्थाओं पर निर्भर करती है। इसका अर्थ हुआ कि वह किसी ऊष्मागतिक गुणधर्म में परिवर्तन को व्यक्त करती है। इस गुणधर्म को एन्ट्रॉपी (S) कहते हैं और हम लिखते हैं,

$$\frac{dq_{rev}}{T} = dS \quad \dots (8.37)$$

$\sum \frac{dq_{rev}}{T}$ प्रतीक का अर्थ है पूरे चक्र

चक्र में $\frac{dq_{rev}}{T}$ पदों का संकलन।

$\sum_{A \rightarrow B} \frac{dq_{rev}}{T}$ पद का अर्थ है A से B

तक परिवर्तन के लिए $\frac{dq_{rev}}{T}$ पदों का संकलन।

$$\text{इस प्रकार, } \oint dS = 0 \quad \dots (8.38)$$

यदि हम आरंभिक अवस्था A की एन्ट्रॉपी को S_A और अंतिम अवस्था B की एन्ट्रॉपी को S_B के रूप में व्यक्त करें, तो

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dq_{rev}}{T} \quad \dots (8.39)$$

आइए, आंतरिक ऊर्जा और एन्थैल्पी-परिवर्तनों का एन्ट्रॉपी-परिवर्तन के साथ संबंध मालूम करें।

यदि समीकरण 6.7 में, $dq = TdS$ (समीकरण 8.37 से), $dU = n\bar{C}_V dT$ (समीकरण 6.26 से), और $dw = -pdV$ (समीकरण 6.12 से) रखें तो समीकरण 8.40 प्राप्त होता है।

$$dU = dq + dw \quad \dots (6.7)$$

इसलिए,

$$dU = n\bar{C}_V dT = TdS - pdV \quad \dots (8.40)$$

इकाई 6 के समीकरण 6.29 के अनुसार,

$$H = U + pV$$

इसको अवकलन से

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

समीकरण 8.40 के प्रयोग से,

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad \dots (8.41)$$

समीकरण 8.40 और 8.41 ऊष्मागतिकी के प्रथम और द्वितीय नियमों के गणितीय प्रकथन (mathematical statements) हैं। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का संबंध ऊर्जा-संरक्षण से है और द्वितीय नियम में एन्ट्रॉपी की धारणा प्रस्तुत की गई है।

यह उल्लेखनीय है कि किसी तंत्र में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन को निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है,

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad \dots (8.42)$$

इसका अर्थ हुआ कि प्रक्रम को उत्क्रमणीय मानकर तंत्र में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन को परिकल्पित करना है भले ही प्रक्रम उत्क्रमणीय हो अथवा नहीं। इस तथ्य की अगले भाग में विशेष रूप से चर्चा की जाएगी।

उपर्युक्त विचारों के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 2

यदि 3.00×10^2 K ताप पर 2.40×10^4 J ऊष्मा को उत्क्रमणीयतः और समतापीयतः किसी तंत्र में स्थानांतरित किया जाय तो एन्ट्रॉपी-परिवर्तन परिकल्पित कीजिए :

8.6 विलगित तंत्रों में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन

अब हम विलगित तंत्र में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन के आकलन के बारे में पढ़ेंगे जिसमें समतापी प्रसरण और संपीडन के चक्रीय प्रक्रम होते हैं। ऐसे चक्रीय प्रक्रम, दो प्रकार से हो सकते हैं, पहला-जिसमें प्रसरण और संपीडन उत्क्रमणीय होते हैं और दूसरा जिसमें एक अनुत्क्रमणीय और दूसरा उत्क्रमणीय होता है। आइए, एक विलगित तंत्र पर विचार करें जिसमें एक सिलिंडर होता है और सिलिंडर तथा चिकने वायुरुद्ध पिस्टन के बीच गैस होती है। इसे किसी ऊष्मा-भंडार (heat reservoir) में रखा जाता है।

समतापी उत्क्रमणीय प्रसरण और उत्क्रमणीय संपीडन

माना गैस का T ताप पर V_1 से V_2 तक समतापी उत्क्रमणीय प्रसरण होता है। इस उत्क्रमणीय प्रक्रम में भंडार से गैस, q_{rev} ऊष्मा अवशोषित करती है। तंत्र में एन्ट्रॉपी परिवर्तन, ΔS_1 , इस प्रकार दिखाया जा सकता है,

$$\Delta S_1 = \frac{q_{rev}}{T} \quad \dots (8.43)$$

क्योंकि उत्क्रमणीय विधि में, भंडार से भी q_{rev} ऊष्मा की हानि होती है, भंडार का एन्ट्रॉपी-परिवर्तन, ΔS_2 , इस प्रकार होता है,

$$\Delta S_2 = \frac{-q_{rev}}{T} \quad \dots (8.44)$$

इस उत्क्रमणीय प्रसार प्रक्रम में, विलगित तंत्र के कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन को इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं,

$$\Delta S_a = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q_{rev}}{T} = 0 \quad \dots (8.45)$$

माना गैस का उसकी आरंभिक अवस्था में समतापी उत्क्रमणीय संपीडन हो जाता है। माना संपीडन के दौरान तंत्र में हुई ऊष्मा-हानि और भंडार में हुई ऊष्मा-वृद्धि दोनों उत्क्रमणीय हैं। उस अवस्था में उत्क्रमणीय संपीडन के दौरान ऊपर उल्लिखित विलगित तंत्र (isolated system) का कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन, ΔS_b , भी शून्य होता है:

$$\Delta S_b = 0 \quad \dots (8.46)$$

इसलिए, इस चक्रीय प्रक्रम में,

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = 0 \quad \dots (8.47)$$

इसका अर्थ हुआ कि उत्क्रमणीय चक्र में कुल एन्ट्रॉपी-परिवर्तन शून्य होता है। आइए, अब यह देखें कि अनुत्क्रमणीय अवस्था वाले चक्रीय प्रक्रम में एन्ट्रॉपी किस प्रकार बदलती है।

समतापी अनुत्क्रमणीय प्रसरण और उत्क्रमणीय संपीडन

माना गैस का T ताप पर V_1 से V_2 आयतन तक समतापी अनुत्क्रमणीय प्रसार होता है। इस प्रक्रम में माना गैस अनुत्क्रमणीयतः q ऊष्मा अवशोषित करती है जबकि भंडार से उतनी ही मात्रा में ऊष्मा की हानि उत्क्रमणीयतः हो जाती है। तो भी समीकरण 8.43 से परिभाषा के अनुसार तंत्र का एन्ट्रॉपी-परिवर्तन (ΔS_1) प्राप्त होता है।

$$\Delta S_1 = \frac{q_{rev}}{T} \quad \dots (8.48)$$

क्योंकि भंडार से ऊष्मा q की हानि उत्क्रमणीयतः होती है, भंडार का एन्ट्रॉपी-परिवर्तन, ΔS_2 , इस प्रकार दिया जाता है,

$$\Delta S_2 = \frac{-q}{T} \quad \dots (8.49)$$

अतः इस अनुत्क्रमणीय प्रसार प्रक्रम में विलगित तंत्र के कुल एन्ट्रॉपी-परिवर्तन को इस प्रकार दिया जा सकता है,

$$\Delta S_a = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q}{T} > 0 \quad \dots (8.50)$$

क्योंकि समीकरण 8.6 के अनुसार, $q_{rev} > q$

माना, अब गैस का समतापी उत्क्रमणीय संपीडन होता है ताकि तंत्र द्वारा ऊष्मा-हानि और परिवेश द्वारा ऊष्मा-वृद्धि दोनों उत्क्रमणीय हों। इस उत्क्रमणीय संपीडन प्रक्रम में विलगित तंत्र का कुल एन्ट्रॉपी-परिवर्तन, ΔS_b , इस प्रकार दिया जा सकता है,

$$\Delta S_b = 0 \quad \dots (8.51)$$

इसलिए पूरे चक्र में विलगित तंत्र का कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$$= \Delta S_a + \Delta S_b > 0 \quad \dots (8.52)$$

इसलिए किसी भी उत्क्रमणीय प्रक्रम अथवा चक्र के लिए,

$$\Delta S = 0 \quad \dots (8.53)$$

किसी अनुत्क्रमणीय प्रक्रम अथवा चक्र के लिए,

$$\Delta S > 0 \quad \dots (8.54)$$

दूसरे शब्दों में ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के अनुसार किसी अनुत्क्रमणीय अथवा स्वतः प्रक्रम (spontaneous process) में, एन्ट्रॉपी में वृद्धि होनी चाहिए। क्योंकि सभी प्राकृतिक प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होते हैं, इसलिए विश्व की एन्ट्रॉपी लगातार बढ़ती जा रही है। ऊष्मागतिकी के प्रथम और द्वितीय नियमों को संक्षेप में इस प्रकार कह सकते हैं,

प्रथम नियम: विश्व की ऊर्जा स्थिर है।

द्वितीय नियम: विश्व की एन्ट्रॉपी अधिकतम की ओर प्रवृत्त हो रही है।

किसी प्रक्रम का एन्ट्रॉपी-परिवर्तन परिवर्तित करने के लिए उत्क्रमणीय अवस्था में ऊष्मा-परिवर्तन को ताप द्वारा विभाजित किया जाता है, भले ही प्रक्रम उत्क्रमणीय हो या न हो।

किसी अनुक्रमणीय प्रक्रम में विलगित तंत्र की एन्ट्रॉपी बढ़ती है, इस तथ्य की व्याख्या उदाहरण 3 से की जा सकती है।

उदाहरण 3

माना किसी आदर्श गैस का समतापी अनुक्रमणीय प्रसार होता है और वह किसी विलगित तंत्र के अंदर ऊष्मा-भंडार के संपर्क में है। उदाहरण 1 में दिए गए आंकड़ों का प्रयोग करते हुए (क) गैस, (ख) ऊष्मा भंडार और (ग) संपूर्ण विलगित तंत्र का एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कीजिए।

हल

यह ठीक है कि गैस का अनुक्रमणीयतः प्रसार होता है और वह ऊष्मा-भंडार से अनुक्रमणीयतः ऊष्मा का अवशोषण करती है। किन्तु ऊष्मा भंडार (नियमानुसार परिवेश) से ऊष्मा की उत्क्रमणीयतः हानि (अथवा वृद्धि) होगी।

उदाहरण 1 (ख) के अनुसार गैस द्वारा समतापी अनुक्रमणीय अवस्थाओं में अवशोषित ऊष्मा = $2.37 \times 10^5 \text{ J}$ । अर्थात् गैस, ऊष्मा-भंडार से अनुक्रमणीयतः $2.37 \times 10^5 \text{ J}$ ऊष्मा अवशोषित करती है। किन्तु ऊष्मा-भंडार से उत्क्रमणीयतः $2.37 \times 10^5 \text{ J}$ की हानि हो जाती है।

यह स्मरणीय है कि एन्ट्रॉपी एक अवस्था फलन है और इसका मान प्राप्त करने के लिए उत्क्रमणीय अवस्थाओं में ऊष्मा-परिवर्तन को ताप से भाग दिया जाता है।

क) उदाहरण 1 से गैस के q मान के लिए हमें $7.47 \times 10^5 \text{ J}$ का प्रयोग करना चाहिए जो उत्क्रमणीय अवस्थाओं में अवशोषित ऊष्मा है किन्तु $2.37 \times 10^5 \text{ J}$ नहीं है। गैस का ताप $3.00 \times 10^2 \text{ K}$ है।

$$\begin{aligned} \text{समीकरण 8.43 से; गैस का एन्ट्रॉपी परिवर्तन } (\Delta S_{\text{gas}}) &= \frac{\text{उत्क्रमणीय अवस्थाओं में ऊष्मा परिवर्तन}}{\text{ताप}} \\ &= \frac{7.47 \times 10^5 \text{ J}}{3.00 \times 10^2 \text{ K}} \\ &= 2490 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

ख) ऊष्मा भंडार उत्क्रमणीयतः $2.37 \times 10^5 \text{ J}$ ऊष्मा खो देता है,

$$\begin{aligned} \text{समीकरण 8.37 से, ऊष्मा भंडार का एन्ट्रॉपी-परिवर्तन } (\Delta S_{\text{barr}}) &= \frac{-2.37 \times 10^5 \text{ J}}{3.00 \times 10^2 \text{ K}} \\ &= -790 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

ऋण चिह्न का कारण ऊष्मा-भंडार से ऊष्मा की हानि है।

ग) विलगित तंत्र का कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$$\begin{aligned} &= \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{barr}} \\ &= [2490 + (-790)] \text{ J K}^{-1} \\ &= +1700 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

इसलिए इस अनुक्रमणीय प्रसार में विलगित तंत्र की एन्ट्रॉपी 1700 J K^{-1} बढ़ जाती है।

किसी प्रक्रम के कारण विश्व में होने वाले एन्ट्रॉपी परिवर्तन का परिकलन करने के लिए तंत्र और परिवेश का एन्ट्रॉपी परिवर्तन जानना आवश्यक है। भाग 8.8 से 8.11 में किसी तंत्र में एन्ट्रॉपी-परिवर्तनों को परिकलित करने की विधियों का अध्ययन किया जाएगा। आइए, अब यह देखें कि किसी प्रक्रम में परिवेश का एन्ट्रॉपी-परिवर्तन कैसे परिकलित किया जाता है।

किसी तंत्र का परिवेश, विशाल ऊष्मा-भंडार होता है। इसलिए, परिवेश से ऊष्मा की हानि अथवा लाभ (q^{surr}) हमेशा उत्क्रमणीय माना जाता है। भले ही तंत्र उत्क्रमणीयतः व्यवहार करे अथवा अनुक्रमणीयतः, यह दोनों अवस्थाओं में सत्य होता है। माना परिवेश का ताप T^{surr} है।

$$\text{इसलिए परिवेश का एन्ट्रॉपी परिवर्तन} = \frac{q^{\text{surr}}}{T^{\text{surr}}}$$

यह सभी प्रकार के प्रक्रमों के लिए सत्य है। यदि कोई अभिक्रिया स्थिर दाब पर होती हो जिसमें ΔH एन्थैल्पी-परिवर्तन हो तो, $q^{\text{surr}} = -\Delta H$

$$\text{इसलिए परिवेश का एन्ट्रॉपी परिवर्तन} = \frac{q^{\text{surr}}}{T^{\text{surr}}} = \frac{-\Delta H}{T^{\text{surr}}}$$

बोध प्रश्न 3

298.15 K पर मानक अवस्था में हाइड्रोजन और ऑक्सीजन से एक मोल पानी के संभवन के लिए परिवेश में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन को परिकल्पित कीजिए। पानी की मानक संभवन एन्थैल्पी $-285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ है।

(सावधानी: परिवेश में इस एन्ट्रॉपी परिवर्तन का पानी की एन्ट्रॉपी अथवा पानी की संभवन एन्ट्रॉपी से कोई संबंध नहीं है)।

3.7 ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के प्रकथन

अभी तक इस इकाई में हमने जो कुछ पढ़ा है, उससे ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के प्रकथनों (statements) को प्राप्त किया जा सकता है। ऐसे तीन प्रकथन नीचे दिए गए हैं,

- 1) विलगित तंत्र की एन्ट्रॉपी बढ़ती जाती है और अधिकतम हो जाती है। इसका अर्थ हुआ कि किसी विलगित तंत्र की सर्वाधिक स्थायी अवस्था अधिकतम एन्ट्रॉपी की अवस्था होती है। विश्व को विलगित तंत्र माना जा सकता है। इसका अर्थ हुआ कि विश्व की एन्ट्रॉपी हमेशा बढ़ती जाती है।
- 2) बिना कार्य किए ठंडी वस्तु से गरम वस्तु को ऊष्मा का स्थानान्तरण संभव नहीं है। यह अभिधारणा क्लासियस ने प्रस्तुत की थी।
- 3) केल्विन के अनुसार किसी चक्रीय प्रक्रम में स्रोत (अर्थात् गरम ऊष्मा भंडार) से ऊष्मा लेकर उसकी संपूर्ण मात्रा को कार्य में परिणत करना संभव नहीं है क्योंकि कुछ मात्रा ठंडे भंडार में लुप्त हो जाती है।

3.8 प्रसरण और संपीडन के दौरान एन्ट्रॉपी-परिवर्तन

सामान्यतया किसी तंत्र के एन्ट्रॉपी-परिवर्तन का अर्थ है उसकी अंतिम अवस्था (B) और आरंभिक अवस्था (A) की एन्ट्रॉपी का अंतर। वह $\int_A^B dq_{\text{rev}}/T$ के तुल्य होती है जिसे स्थिर ताप पर इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$\frac{1}{T} \int_A^B dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \text{ जिसमें } q_{\text{rev}} \text{ प्रक्रम में उत्क्रमणीयतः अवशोषित ऊष्मा की कुल मात्रा है।}$$

समतापी प्रसार में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन

दि किसी आदर्श गैस के n मोल को समतापी और उत्क्रमणीय रूप से आरंभिक अवस्था, दाब p_1 और आयतन V_1 , से अंतिम अवस्था, दाब p_2 और आयतन V_2 , तक प्रसारित किया जाय तो जैसा कि पहले दिखाया गया है,

$$q_{\text{rev}} = -w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad \dots (8.55)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{इसलिए, } \Delta S &= \frac{q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= 2.303 nR \log \frac{V_2}{V_1} = 2.303 nR \log \frac{p_1}{p_2} \end{aligned} \right\} \dots (8.56)$$

इसलिए समतापी प्रसरण अथवा संपीडन के दौरान किसी आदर्श गैस के एन्ट्रॉपी परिवर्तन को परिकल्पित करने के n , V_1 , और V_2 अथवा p_1 और p_2 ज्ञात होने चाहिए।

दाहरण 4

कैसी आदर्श गैस के 1.00 मोल को समतापीयतः और उत्क्रमणीयतः $1.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ से $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ तक संपीडित किया गया। एन्ट्रॉपी-परिवर्तन परिकल्पित कीजिए।

हल

समीकरण 8.56 में चिह्न परिवर्तन के साथ अंश और हर को आपस में बदल दिया जाता है, क्योंकि $V_2 < V_1$ ।

समीकरण 8.56 के प्रयोग से,

$$\begin{aligned}\Delta S &= -2.303 nR \ln \frac{V_1}{V_2} \\ &= -2.303 \times 1.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \log \frac{1.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3}{1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \\ &= -19.2 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

रुद्धोष्म प्रसार के समय एन्ट्रॉपी-परिवर्तन

रुद्धोष्म प्रसार के दौरान कोई ऊष्मा-परिवर्तन नहीं होता है जिसका अर्थ है 'तंत्र के लिए $\Delta S = 0$

असमतापी प्रसार में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन

माना किसी आदर्श गैस के n मोल को आरंभिक अवस्था V_1 और T_1 से अंतिम अवस्था V_2 और T_2 तक प्रसारित किया गया। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार (समीकरण 6.23),

$$dq_{\text{rev}} = dU + pdV \quad \dots (8.57)$$

समीकरण 6.26 के प्रयोग से, $dU = n\bar{C}_V dT$

जिसमें \bar{C}_V स्थिर आयतन की अवस्थाओं में गैस की मोलीय ऊष्माधारिता है।

आदर्श गैस समीकरण के अनुसार $p = \frac{nRT}{V}$

उपर्युक्त दो व्यंजकों का समीकरण 8.57 में प्रयोग करने से,

$$dq_{\text{rev}} = n\bar{C}_V dT + nRT \frac{dV}{V} \quad \dots (8.58)$$

$$\text{अथवा } TdS = n\bar{C}_V dT + nRT \frac{dV}{V}$$

$$\text{इसलिए } dS = \frac{1}{T} \left[n\bar{C}_V dT + nRT \frac{dV}{V} \right] \quad \dots (8.59)$$

$$= n\bar{C}_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \dots (8.60)$$

$T_1 \rightarrow T_2$, $V_1 \rightarrow V_2$, और $S_1 \rightarrow S_2$ सीमाओं के बीच समाकलन करने पर,

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} n\bar{C}_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V} \quad \dots (8.61)$$

यह मानते हुए कि \bar{C}_V ताप पर निर्भर नहीं करता है

$$\begin{aligned}S_2 - S_1 = \Delta S &= n\bar{C}_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 2.303 n \left[\bar{C}_V \log \frac{T_2}{T_1} + R \log \frac{V_2}{V_1} \right] \quad \dots (8.62)\end{aligned}$$

यह वह अवस्था है जब हम T और V को चर मात्राएं मानते हैं। आदर्श गैस के लिए p , V , और T आदर्श गैस समीकरण द्वारा संबंधित रहते हैं। इसलिए उनमें केवल दो स्वतंत्र चर होते हैं।

माना हम T और p को चर मानते हैं। माना वे प्रक्रम के दौरान बदलकर T_1 से T_2 और p_1 से p_2 हो जाते हैं। इनका संबंध आरंभिक और अंतिम आयतनों V_1 और V_2 से इस प्रकार है,

$$V_2/V_1 = T_2 p_1 / T_1 p_2 \quad \dots (8.63)$$

इसलिए समीकरण 8.62 से,

$$\Delta S = n\bar{C}_V \ln T_2/T_1 + nR \ln T_2 p_1 / T_1 p_2 \quad \dots (8.64)$$

$$\Delta S = n\bar{C}_V \ln T_2/T_1 + nR \ln T_2/T_1 + nR \ln p_1/p_2 \quad \dots (8.65)$$

$$= (\bar{C}_V + R)n \ln T_2/T_1 + nR \ln p_1/p_2 \quad \dots (8.66)$$

क्योंकि $\bar{C}_p - \bar{C}_V = R$, $\bar{C}_p = R + \bar{C}_V$... (8.67)

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= n\bar{C}_p \ln T_2/T_1 + nR \ln p_1/p_2 \\ &= 2.303 n(\bar{C}_p \log T_2/T_1 + R \log p_1/p_2) \end{aligned} \right\} \quad \dots (8.68)$$

इसलिए समीकरण 8.62 अथवा 8.68 के प्रयोग से हम आदर्श गैस के एन्ट्रॉपी-परिवर्तन को परिकलित कर सकते हैं जबकि उसका दाब अथवा आयतन ताप परिवर्तन के कारण बदलता है। आइए, एक उदाहरण लेकर हल करें।

उदाहरण 5

किसी एक परमाणुक गैस के 1.00 मोल को, जिसका आरंभिक ताप 3.00×10^2 K और आयतन 2.00×10^{-3} m³ है, गरम किया गया और उसका अंतिम ताप 3.25×10^2 K और आयतन 4.00×10^{-3} m³ हो गया। यह मानते हुए कि गैस आदर्श व्यवहार करती है, प्रक्रम का एन्ट्रॉपी-परिवर्तन परिकलित कीजिए।

हल

एक परमाणुक गैस के लिए, $\bar{C}_V = 3/2 R = 3/2 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 $= 12.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

समीकरण 8.62 के प्रयोग से,

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2.303 n(\bar{C}_V \log T_2/T_1 + R \log V_2/V_1) \\ &= 2.303 \times 1.00 \left(12.47 \log \frac{3.25 \times 10^2}{3.00 \times 10^2} + 8.314 \log \frac{4.00 \times 10^{-3}}{2.00 \times 10^{-3}} \right) \text{ J K}^{-1} \\ &= 6.76 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

बोध प्रश्न 4

सिद्ध कीजिए कि समतापी अवस्थाओं में समीकरण 8.62 और 8.68 परिवर्तित होकर समीकरण 8.56 का रूप ले लेते हैं।

.....

8.9 मिश्रण की एन्ट्रॉपी

माना किसी आदर्श गैस के n_1 मोलों का आरंभिक दाब p है और अन्य आदर्श गैस के n_2 मोलों का आरंभिक दाब भी p है। स्थिर ताप पर इन दोनों को मिलाया गया जिसके बाद भी कुल दाब p ही रहा। उपयुक्त आयतन के पात्र का उपयोग करने से यह संभव है। माना मिश्रण में पहली गैस का आंशिक-दाब p_1 है और दूसरी गैस का p_2 है। समीकरण 8.56 से पहली गैस का एन्ट्रॉपी-परिवर्तन,

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln p/p_1 \quad \dots (8.69)$$

इसी प्रकार दूसरी गैस के लिए,

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln p/p_2 \quad \dots (8.70)$$

मिश्रण की कुल एन्ट्रॉपी

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln p/p_1 + n_2 R \ln p/p_2 \quad \dots (8.71)$$

यदि मिश्रण में गैसों के मोल अंश क्रमशः x_1 और x_2 हों तो डॉल्टन के आंशिक दाब नियम के अनुसार,

$$\Delta S_{\text{mix}} = n_1 R \ln p/x_1 p + n_2 R \ln p/x_2 p \quad \dots (8.72)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = n_1 R \ln 1/x_1 + n_2 R \ln 1/x_2 \quad \dots (8.73)$$

$$= 2.303 n_1 R \log 1/x_1 + 2.303 n_2 R \log 1/x_2$$

$$\text{इसलिए, } \Delta S_{\text{mix}} = 2.303 R (n_1 \log 1/x_1 + n_2 \log 1/x_2) \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \quad \dots (8.74)$$

$$= -2.303 R [n_1 \log x_1 + n_2 \log x_2]$$

यदि n_1 और n_2 ज्ञात हों तो ΔS_{mix} परिकलित किया जा सकता है। मोल अंश x_1 और x_2 का मान एक से कम है क्योंकि $x_1 + x_2 = 1$ । इसलिए $\log \frac{1}{x_1}$ और $\log \frac{1}{x_2}$ धनात्मक हैं। अतः ΔS_{mix} भी धनात्मक है।

उदाहरण 6

गैस का आंशिक दाब
= कुल दाब \times गैस का मोल अंश
इसलिए $p_1 = p x_1$ और $p_2 = p x_2$

यह मानते हुए कि गैसों की परस्पर कोई अभिक्रिया नहीं होती है, 1.00 मोल H_2 की 2.00 मोल O_2 के साथ मिश्रण-एन्ट्रॉपी परिकलित कीजिए।

हल

$$n_{\text{H}_2} = 1.00 \text{ mol}; n_{\text{O}_2} = 2.00 \text{ mol}$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}} = \frac{1.00 \text{ mol}}{3.00 \text{ mol}} = 0.333$$

उसी प्रकार,

$$x_{\text{O}_2} = \frac{2.00 \text{ mol}}{3.00 \text{ mol}} = 0.667$$

समीकरण 8.74 के प्रयोग से,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mix}} &= 2.303 R (n_{\text{H}_2} \log \frac{1}{x_{\text{H}_2}} + n_{\text{O}_2} \log \frac{1}{x_{\text{O}_2}}) \\ &= 2.303 \times 8.314 (1.00 \log \frac{1}{0.333} + 2.00 \log \frac{1}{0.667}) \text{ J K}^{-1} \\ &= 15.88 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

इस भाग में आपने जो कुछ पढ़ा उसके आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 5

क्या आदर्श गैसों की मिश्रण-एन्ट्रॉपी ताप पर निर्भर करती है?

(संकेत: समीकरण 8.74 की जांच कीजिए।)

.....

.....

.....

8.10 प्रावस्था-संक्रमणों में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन

द्रव्य के एक प्रावस्था (ठोस, द्रव, गैस, अपररूप) से दूसरी प्रावस्था में परिवर्तन को प्रावस्था-संक्रमण (phase-transition) कहते हैं। किसी दिए गए दाब पर ऐसे परिवर्तन निश्चित तापों (गलानांक, क्वथनांक आदि) पर होते हैं जिन्हें संक्रमण-ताप कहते हैं। इन संक्रमणों के साथ ऊष्मा का अवशोषण अथवा उत्सर्जन होता है (जिसे गुप्त-ऊष्मा (latent heat) कहते हैं)। क्योंकि स्थिर ताप पर ऊष्मा के अवशोषण अथवा उत्सर्जन से एन्ट्रॉपी परिवर्तन होता है अतः संक्रमण की एन्ट्रॉपी को इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं,

$$\Delta S_{\text{trans}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T} \quad \dots (8.75)$$

समीकरण 8.75 केवल तब वैध होता है जब संक्रमण-उत्क्रमणीय रूप से हो अर्थात् जब दो प्रावस्थाएं साम्यावस्था पर हों।

इस प्रकार जब ठोस का एक मोल द्रव-प्रावस्था में पिघलता है तो संगलन-एन्ट्रॉपी को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है,

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_f} \quad \dots (8.76)$$

जिसमें T_f गलनांक है और ΔH_{fus} संगलन की मोलीय एन्थैल्पी है।

उसी प्रकार,

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_B} \quad \dots (8.77)$$

जिसमें T_B क्वथनांक है और ΔH_{vap} वाष्पन की मोलीय एन्थैल्पी है।

स्पष्ट है कि हिमीकरण (freezing) और द्रवण (वाष्प से द्रव) की एन्ट्रॉपी क्रमशः $-\Delta S_{\text{fus}}$ और $-\Delta S_{\text{vap}}$ होगी।

उसी प्रकार हम किसी पदार्थ के एक अपररूप से दूसरे अपररूप में संक्रमण के साथ होने वाले एन्ट्रॉपी-परिवर्तन की व्याख्या कर सकते हैं। यदि यह संक्रमण, ताप, T_{trans} , पर हो तथा ΔH_{trans} संक्रमण की मोलीय एन्थैल्पी हो तो संक्रमण के साथ होने वाला एन्ट्रॉपी-परिवर्तन इस प्रकार होगा,

$$\Delta S_{\text{trans}} = \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T_{\text{trans}}} \quad \dots (8.78)$$

इस प्रकार प्रावस्था संक्रमणों में, ΔS मानों को संगत ΔH मानों से परिकलित किया जा सकता है।

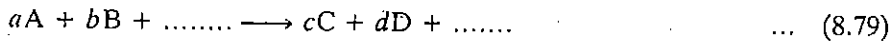
ऊपर दी गई पाठ्य सामग्री के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 6

यदि बेन्जीन ठोस का गलनांक 279 K और संगलन-एन्थैल्पी 10.6 kJ mol^{-1} हो तो उसकी संगलन एन्ट्रॉपी परिकलित कीजिए।

8.11 रासायनिक अभिक्रियाओं में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन

आइए, अब नीचे दी गई व्यापक रासायनिक अभिक्रिया के साथ होने वाले एन्ट्रॉपी-परिवर्तन का परिकलन करें।



किसी अभिक्रिया का एन्ट्रॉपी परिवर्तन ($\Delta_r S$) उत्पादों की कुल एन्ट्रॉपी और अभिकारकों की कुल एन्ट्रॉपी के बीच अंतर को कहते हैं। इस प्रकार यदि S_A, S_B, \dots अभिकारकों के एक मोल की एन्ट्रॉपी हों तथा S_C, S_D, \dots उत्पादों के एक मोल की एन्ट्रॉपी हों, तो

$$\Delta_r S = (cS_C + dS_D + \dots) - (aS_A + bS_B + \dots) \quad \dots (8.80)$$

जिसमें a, b, c, d, \dots आदि समीकरण 8.79 में रससमीकरणमितीय गुणांक हैं। ताप के साथ किसी अभिक्रिया के एन्ट्रॉपी-परिवर्तन की विविधता को समीकरण 8.80 से स्थिर दाब पर ताप के सापेक्ष अवकलन करने से ज्ञात किया जा सकता है। इसलिए,

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r S)}{\partial T} \right]_p = \left[c \left(\frac{\partial S_C}{\partial T} \right)_p + d \left(\frac{\partial S_D}{\partial T} \right)_p \dots \right] - \left[a \left(\frac{\partial S_A}{\partial T} \right)_p + b \left(\frac{\partial S_B}{\partial T} \right)_p \dots \right] \quad \dots (8.81)$$

समीकरण 8.41 के अनुसार

$$dH = TdS + Vdp$$

$$C_p dT = TdS + Vdp$$

स्थिर दाब पर ($dp = 0$),

$$C_p dT = TdS_p$$

$$\text{अथवा } \frac{dS_p}{dT} = \frac{C_p}{T}$$

$$\text{अथवा } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

C_p पदार्थ की स्थिर-दाब पर ऊष्माधारिता है। उपर्युक्त परिणाम को समीकरण 8.81 में प्रयुक्त करने पर,

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r S)}{\partial T} \right]_p = \frac{[cC_p(C) + dC_p(D) + \dots] - [aC_p(A) + bC_p(B) \dots]}{T} \quad \dots (8.82)$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r S)}{\partial T} \right]_p = \Delta C_p / T \quad \dots (8.83)$$

जिसमें C_p स्थिर दाब पर उत्पादों और अभिकारकों की ऊष्माधारिताओं के बीच अंतर है।

$$\text{अथवा } d(\Delta_r S)_p = \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad \dots (8.84)$$

माना $\Delta_r S_1$ और $\Delta_r S_2$ क्रमशः ताप T_1 और T_2 पर एन्ट्रॉपी परिवर्तन हैं और ΔC_p ताप पर निर्भर नहीं है। समीकरण 8.84 के समाकलन से,

$$\int_{\Delta_r S_1}^{\Delta_r S_2} d(\Delta_r S) = \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \quad \dots (8.85)$$

$$\text{अथवा } \Delta_r S_2 - \Delta_r S_1 = \Delta C_p \ln T_2/T_1 \quad \dots (8.86)$$

समीकरण 8.86 किसी विशेष ताप पर किसी अभिक्रिया का $\Delta_r S$ मान ज्ञात करने में उपयोगी होती है बशर्ते किसी अन्य ताप पर उसका $\Delta_r S$ मान और C_p मान ज्ञात हों।

ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम से पदार्थों के एन्ट्रॉपी मान ज्ञात किए जा सकते हैं। इसका अध्ययन अगली इकाई में किया जाएगा। 298.15 K पर मानक अवस्थाओं में कुछ पदार्थों के एन्ट्रॉपी-मान सारणी 8.1 में दिए गए हैं। उन्हें मानक एन्ट्रॉपी (S°) मान कहते हैं। समीकरण 8.80 के अनुसार $\Delta_r S$ के परिकलन के समान ही हम अभिकारकों और उत्पादों के मानक एन्ट्रॉपी मानों से $\Delta_r S^\circ$ परिकलित कर सकते हैं।

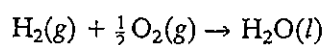
सारणी 8.1 : 298.15 K पर मानक एन्ट्रॉपी (S°) मान

पदार्थ	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	पदार्थ	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
C (ग्रेफाइट)	5.7	$\text{C}_6\text{H}_6(l)$	173.3
C (हीरा)	2.4	He(g)	126.2
AgCl(s)	96.2	$\text{H}_2(g)$	130.7
AgBr(s)	107.1	$\text{Cl}_2(g)$	223.1
Ag(s)	42.6	$\text{CO}_2(g)$	213.7
Hg(l)	76.0	$\text{O}_2(g)$	205.1
$\text{Br}_2(l)$	152.2	$\text{CH}_4(g)$	186.3
$\text{H}_2\text{O}(l)$	69.9		

उदाहरण 7

सारणी 8.1 की सहायता से 298.15 K पर $\text{H}_2\text{O}(l)$ मानक संभवन एन्ट्रॉपी परिकलित कीजिए।

हल



समीकरण 8.80 द्वारा पानी की मानक संभवन एन्ट्रॉपी, $\Delta_r S^\circ(\text{H}_2\text{O})$, परिकलित की जा सकती है। यह ध्यान देने योग्य है कि 298.15 K पर पदार्थ अपनी मानक अवस्था में होते हैं। इसलिए S के स्थान पर S° मानों का उपयोग किया जाता है।

$$\Delta_r S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - (S^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2))$$

$$= [69.9 - (130.7 + (\frac{1}{2} \times 205.1))] \text{J K}^{-1}$$

क्योंकि पानी का एक मोल बनता है, अतः

$$\Delta_r S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -163.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

बोध प्रश्न 7

- i) सारणी 8.1 की सहायता से 298.15 K पर मेथेन गैस के एक मोल के दहन के लिए तंत्र का एन्ट्रॉपी-परिवर्तन परिकलित कीजिए।
- ii) यदि मेथेन के दहन की मोलीय एन्थैल्पी $-8.90 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ हो तो 298.15 K पर मेथेन गैस के एक मोल के दहन के लिए परिवेश का एन्ट्रॉपी-परिवर्तन परिकलित कीजिए।

8.12 एन्ट्रॉपी का भौतिक अर्थ

स्थूल रूप से ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम में एन्ट्रॉपी की परिभाषा से स्पष्ट हो जाता है कि किसी स्वतः प्रक्रम में तंत्र किस दिशा में गमन करेगा। किन्तु अब हमारी दिलचस्पी यह जानने में है कि तंत्र में सूक्ष्म स्तर पर वास्तव में क्या होता है। आइए, तंत्र की कुल आंतरिक ऊर्जा को देखें। यह आंतरिक ऊर्जा, गतिज ऊर्जाओं (स्थानांतरीय, कंपन और घूर्णन) और सभी अणुओं की स्थितिज ऊर्जाओं का योग होता है। किन्तु किसी निश्चित स्थूलदर्शीय अवस्था में तंत्र की कुल ऊर्जा के लिए अनेक सूक्ष्मदर्शीय अवस्थाएँ (Ω) हो सकती हैं जिनमें प्रत्येक अणुओं में ऊर्जा की समान मात्रा के भिन्न वितरण के अनुरूप होती है। एन्ट्रॉपी का Ω के साथ मात्रात्मक संबंध इस प्रकार होता है :

$$S = k \ln \Omega \quad \dots (8.87)$$

जिसमें k बोल्ट्ज़मान स्थिरांक है। Ω का मान जितना अधिक होगा, तंत्र की एन्ट्रॉपी उतनी ही अधिक होगी। सरलतम स्थिति वह होगी जिसमें सभी अणुओं की शून्य गतिज ऊर्जा हो और क्रिस्टल जालक में वे निश्चित अभिविन्यासों में स्थित हों। उस अवस्था में केवल एक सूक्ष्मदर्शीय अवस्था होगी, इसलिए एन्ट्रॉपी शून्य होगी। परम शून्य ताप पर यह अवस्था असंख्य पदार्थों के लिए होता है। CO और N_2O अणु इसके अपवाद हैं क्योंकि परम शून्य ताप पर इन पदार्थों की पूर्णतया क्रिस्टलीय संरचना नहीं होती है। जैसे ताप बढ़ता है अणुओं की गतिज ऊर्जा में वृद्धि होती है जिससे तंत्र में कुछ अव्यवस्था (disorderliness) अथवा यादृच्छिकता (randomness) उत्पन्न हो जाती है। फलस्वरूप Ω में और इसलिए एन्ट्रॉपी में वृद्धि हो जाती है। इस प्रकार एन्ट्रॉपी का संबंध अव्यवस्था से है जो स्वयं Ω के रूप में परिभाषित की जाती है।

एन्ट्रॉपी की इस प्रकार की व्याख्या से अनेक प्रक्रमों में एन्ट्रॉपी-परिवर्तनों के लिए उपयुक्त स्पष्टीकरण प्रस्तुत किया जाता है। किसी अदर्श गैस के समतापी प्रसार में यद्यपि ऊर्जा स्थिर रहती है, किन्तु एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है। इसका कारण अणुओं की गति के लिए अधिक स्थान उपलब्ध होने के फलस्वरूप अधिक अव्यवस्था का होना है। उसी प्रकार दिए गए ताप पर दो आदर्श गैसों को मिलाने से अव्यवस्था में वृद्धि हो जाती है, इसलिए मिश्रण की एन्ट्रॉपी घनात्मक होती है। पदार्थ को गरम करने से अणु-वेग का परास बढ़ जाता है जिससे अव्यवस्था बढ़ जाती है। संगलन से ठोस की अत्यंत व्यवस्थित संरचना नष्ट हो जाती है। वाष्पन से अत्यंत अव्यवस्थित गैसीय प्रावस्था प्राप्त होती है। इस प्रकार इन दोनों प्रक्रमों में तंत्र की एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है।

एक अन्य दिलचस्प प्रायोगिक प्रेक्षण यह है कि अनेक पदार्थों की वाष्पन एन्ट्रॉपी $85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ होती है। इसे ट्राउटन नियम कहते हैं जिस पर पाठ्यक्रम की इकाई 4 के भाग 4.6 में विचार किया गया है। यह समझ में आता है क्योंकि द्रव के वाष्प में परिवर्तन से समान अव्यवस्था उत्पन्न होती है। तो भी ट्राउटन नियम पूर्ण नहीं है क्योंकि पानी, अमोनिया और ऐसीटिक अम्ल में, द्रव प्रावस्था में हाइड्रोजन आबंधन के कारण, अणु संगुणित रूप (associated form) में पाए जाते हैं और उनका वाष्प में रूपांतरण होने पर बहुत अधिक एन्ट्रॉपी परिवर्तन होता है।

अगली इकाई में ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम के अंतर्गत पदार्थों की एन्ट्रॉपी परिकलित करने की एक विधि का वर्णन किया जाएगा। एन्ट्रॉपी-मानों का अणु विन्यास में अव्यवस्था से संबंध स्थापित करना उचित होगा। सारणी 8.1 में दिए गए एन्ट्रॉपी मानों की मात्राओं से ज्ञात होता है कि हाइड्रोजन और उत्कृष्ट गैसों को छोड़कर गैसों की एन्ट्रॉपी, समान आमाप के कणों से बने ठोसों और द्रवों की अपेक्षा बड़ी होती है। इसका स्पष्ट कारण यह है कि ठोसों और द्रवों की अपेक्षा गैसों में अणुओं का अव्यवस्थित विन्यास है। रजत और पारे में धात्विक आबंधन के कारण उनके एन्ट्रॉपी-मान कम होते हैं। पानी के अल्प एन्ट्रॉपी-मान का कारण हाइड्रोजन आबंधन के फलस्वरूप व्यवस्थित विन्यास का होना है। ट्रेफाइट की अपेक्षा हीरे के एन्ट्रॉपी मान कम होते हैं क्योंकि हीरे की चतुष्फलकीय संरचना (tetrahedral structure) में कार्बन परमाणुओं का व्यवस्थित विन्यास होता है जबकि ट्रेफाइट में ढीली परत होती है।

अभिक्रिया एन्ट्रॉपी का संबंध संरचना-परिवर्तनों से भी स्थापित किया जा सकता है। उदाहरण 7 में हमने परिकलित किया कि पानी की मानक संभवन एन्ट्रॉपी $-163.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ होती है। ऋणात्मक मान के कारण हैं (i) अव्यवस्थित गति वाले गैसीय अणुओं से अधिक व्यवस्थित संरचना के द्रव का बनना (ii) जब अभिकारकों से उत्पादों की ओर जाते हैं तो अणुओं की संख्या का घट जाना।

8.13 सारांश

इस इकाई में हमने ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम और एन्ट्रॉपी की संकल्पना का उल्लेख किया। इकाई के आरंभ में उत्क्रमणीय, अनुत्क्रमणीय और चक्रीय प्रक्रमों के प्रमुख पहलुओं पर विचार किया गया। उसके बाद कार्नों-चक्र का वर्णन किया और उसकी दक्षता को परिकलित करने के लिए समीकरण की व्युत्पत्ति की। इस समीकरण द्वारा एन्ट्रॉपी की संकल्पना प्रस्तुत की गई। विभिन्न भौतिक प्रक्रमों में एन्ट्रॉपी-परिवर्तनों को परिकलित करने के लिए व्यंजकों की व्युत्पत्ति की गई। इकाई के अंत में रासायनिक अभिक्रियाओं में एन्ट्रॉपी परिवर्तनों के परिकलन की विधि बताई गई। एन्ट्रॉपी के भौतिक अर्थ की चर्चा भी की गई।

8.14 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) यदि कार्नों इंजन की दक्षता 20% हो और सिंक का ताप $3.00 \times 10^2 \text{ K}$ हो तो स्रोत का ताप परिकलित कीजिए।
- 2) कार्नों-इंजन, $5.00 \times 10^2 \text{ K}$ और $3.00 \times 10^2 \text{ K}$ के बीच कार्य करता है। ऊष्मा की न्यूनतम मात्रा परिकलित कीजिए जिसे इंजन को $5.00 \times 10^2 \text{ K}$ पर स्रोत से अवशोषित करना चाहिए ताकि 1.50 kJ कार्य प्राप्त हो।
- 3) क) 415 K पर $2.80 \times 10^{-2} \text{ kg}$ नाइट्रोजन का आरंभ में $1.50 \times 10^6 \text{ Pa}$ दाब है। उसका समतापीयतः और उत्क्रमणीयतः प्रसार किया गया जिससे अंत में दाब $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ हो गया। प्रक्रम में हुए एन्ट्रॉपी-परिवर्तन को परिकलित कीजिए।
ख) प्रक्रम को अनुत्क्रमणीय मानकर एन्ट्रॉपी परिवर्तन, परिकलित कीजिए। (संकेत: यह मानिए कि गैस $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ बाहरी दाब के विरुद्ध प्रसार करती है)
- 4) यह मानते हुए कि वायु में 80% नाइट्रोजन और 20% ऑक्सीजन है, नाइट्रोजन और ऑक्सीजन के मिश्रण की एन्ट्रॉपी परिकलित कीजिए ताकि 298 K पर हवा के दो मोल प्राप्त हों।
- 5) 298.15 K पर $\text{CO}_2(\text{g})$ की मानक संभवन एन्ट्रॉपी परिकलित कीजिए। सारणी 8.1 का उपयोग कीजिए।
- 6) 373 K पर पानी के वाष्पन की एन्ट्रॉपी परिकलित कीजिए यदि पानी के वाष्पन की मोलरीय एन्थैल्पी 40.6 kJ mol^{-1} हो। क्या यह ट्राउटन नियम का पालन करता है?

8.15 उत्तर

बोध प्रश्न .

- 1) समीकरण 8.22, का प्रयोग से इंजन द्वारा किया गया कार्य = इंजन की दक्षता \times स्रोत से अवशोषित ऊष्मा

$$= (0.250 \times 8.00 \times 10^2) \text{ J}$$

$$= 2.00 \times 10^2 \text{ J}$$

समीकरण 8.25 से सिंक को दी गई ऊष्मा ($-q_c$) परिकलित की जा सकती है।

$$\eta = 0.250 = 1 + \frac{q_c}{q_H}$$

$$\therefore \frac{q_c}{q_H} = -0.75$$

$$q_c = -0.75 q_H = -0.75 \times 8.00 \times 10^2 \text{ J}$$

$$= -6.00 \times 10^2 \text{ J}$$

$$\text{सिंक को दी गई ऊष्मा} = -q_c = 6.00 \times 10^2 \text{ J}$$

$$2) \text{ समीकरण 8.42 से एन्ट्रॉपी परिवर्तन} = \frac{\text{उत्क्रमणीय अवस्थाओं में ऊष्मा परिवर्तन}}{\text{ताप}}$$

$$= \frac{2.40 \times 10^4 \text{ J}}{3.00 \times 10^2 \text{ K}}$$

$$= 80 \text{ J K}^{-1}$$

$$3) \Delta H = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ इसलिए पानी के एक मोल के लिए, } \Delta H = -285.8 \text{ kJ}$$

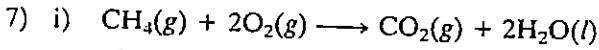
$$q^{\text{surr}} = -\Delta H = 285.8 \text{ kJ}$$

$$\text{इसलिए, परिवेश के लिए, } \Delta S = \frac{q^{\text{surr}}}{T^{\text{surr}}} = \frac{285.8 \times 10^3 \text{ J}}{298.15 \text{ K}} = 958.6 \text{ J K}^{-1}$$

$$4) \text{ समतापीय अवस्थाओं में } T_1 = T_2; \text{ इसलिए } \log \frac{T_2}{T_1} = 0. \text{ समीकरणों 8.62 और 8.68 में दाईं ओर का पहला पद शून्य हो जाता है। इसलिए समतापी अवस्थाओं में समीकरण 8.62 और 8.68, समीकरण 8.56 का रूप ले लेते हैं।}$$

$$5) \text{ आदर्श गैसों के मिश्रण की एन्ट्रॉपी ताप पर निर्भर नहीं करती है। समीकरण 8.74 में ताप पद नहीं है।}$$

$$6) \text{ समीकरण 8.76 से, } \Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_f} = \frac{10600 \text{ J mol}^{-1}}{279 \text{ K}} = 38.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



मेथेन के दहन के लिए मानक एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$$= S^\circ(\text{CO}_2) + 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - (S^\circ(\text{CH}_4) + 2S^\circ(\text{O}_2))$$

$$= [213.7 + (2 \times 69.9) - (186.3 + (2 \times 205.1))] \text{ J K}^{-1}$$

$$= -243 \text{ J K}^{-1}$$

इसलिए तंत्र का एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$$= \text{मेथेन के दहन के लिए } \Delta_r S^\circ$$

$$= -243 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{ii) परिवेश का एन्ट्रॉपी परिवर्तन} = \frac{q^{\text{surr}}}{T^{\text{surr}}}$$

$$\text{लेकिन } q^{\text{surr}} = -(\text{मेथेन के एक मोल के दहन के लिए } \Delta H) = 8.90 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\text{इसलिए परिवेश के लिए, एन्ट्रॉपी परिवर्तन} = \frac{q^{\text{surr}}}{T^{\text{surr}}} = \frac{8.90 \times 10^5 \text{ J}}{298.15 \text{ K}}$$

$$= 2990 \text{ J K}^{-1}$$

अंत में कुछ प्रश्न

$$1) \text{ क्योंकि क्षमता 20\%, है, } \eta = 0.2$$

$$\text{समीकरण 8.25 से, } \eta = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 0.2$$

$$\frac{T_C}{T_H} = 0.8 \text{ or } T_H = \frac{T_C}{0.8} = \frac{3.00 \times 10^2 \text{ K}}{0.8} = 375 \text{ K}$$

$$2) \text{ समीकरण 8.24 से, } \eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} = \frac{(5.00 \times 10^2 - 3.00 \times 10^2) \text{ K}}{5.00 \times 10^2 \text{ K}} = 0.400$$

$$\text{समीकरण 8.22 से, स्रोत से अवशोषित ऊष्मा} = \frac{\text{किया गया कार्य}}{\eta}$$

$$= \frac{1.50 \text{ kJ}}{0.4}$$

$$= 3.75 \text{ kJ}$$

$$3) \text{ क) } \eta = \frac{\text{हाइड्रोजन का द्रव्यमान}}{\text{मोलिय द्रव्यमान}} = \frac{2.80 \times 10^{-2} \text{ kg}}{2.80 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}} = 1.00 \text{ mol}$$

समीकरण 8.56 से,

$$\Delta S = 2.303 \times 1.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \log \frac{1.50 \times 10^6 \text{ Pa}}{1.00 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

इसलिए, उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए $\Delta S = 22.5 \text{ J K}^{-1}$

ख) क्योंकि एन्ट्रॉपी एक अवस्था-गुणधर्म है, इसलिए प्रक्रम उत्क्रमणीयतः किया जाय अथवा अनुत्क्रमणीयतः दोनों स्थितियों में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन समान होता है। इसलिए अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए $\Delta S = 22.5 \text{ J K}^{-1}$

4) हवा में मोलों की कुल संख्या = 2

$$\text{इसलिए, } n_{\text{N}_2} = 2.0 \times 0.8 \text{ mol} = 1.6 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 2.0 \times 0.2 \text{ mol} = 0.4 \text{ mol}$$

$$x_{\text{N}_2} = 0.8 \text{ और } x_{\text{O}_2} = 0.2$$

समीकरण 8.74 से,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mix}} &= 2.303 \times 8.314 \left(1.6 \log \frac{1}{0.8} + 0.4 \log \frac{1}{0.2} \right) \text{ J K}^{-1} \\ &= 8.3 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

5) $\text{C(ग्रेफाइट)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ(\text{CO}_2) &= S^\circ(\text{CO}_2) - [S^\circ(\text{C(ग्रेफाइट)}) + S^\circ(\text{O}_2)] \\ &= \{213.7 - [5.7 + 205.1]\} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 2.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$6) \Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_B} = \frac{40.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{373 \text{ K}} = 109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

पानी का ΔS_{vap} मान, ट्राउटन नियम द्वारा बताए गए मान से अधिक होता है। जब (हाइड्रोजन आबंधित) पानी के अणु वाष्पित होते हैं तो अन्य द्रवों की तुलना में अव्यवस्था में अधिक वृद्धि होती है।

इकाई 9 मुक्त ऊर्जा फलन

इकाई की रूपरेखा

- 9.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 9.2 स्वतःप्रवर्तित और स्वतःअप्रवर्तित प्रक्रम
- 9.3 हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा और गिब्स मुक्त ऊर्जा
- 9.4 A और G में परिवर्तन
- 9.5 मैक्सवेल संबंध
- 9.6 गिब्स-हेल्महोल्ट्स समीकरण
- 9.7 क्लासियस-क्लैपैरॉन समीकरण
- 9.8 स्वतःप्रवृत्ति की कसौटी
- 9.9 गिब्स मुक्त संभवन ऊर्जा
- 9.10 आंशिक मौलीय मात्राएँ और रासायनिक विभव
- 9.11 ऊष्मागतिकी का तृतीय नियम
- 9.12 सारांश
- 9.13 अंत में कुछ प्रश्न
- 9.14 उत्तर
- 9.15 परिशिष्ट

9.1 प्रस्तावना

इकाई 6 और 7 में हमने पढ़ा कि अभिक्रियाओं की एन्थैल्पी और आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन के परिकलन में ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का प्रयोग किया जाता है। इस प्रकार के ऊर्जा परिकलनों से यह पता नहीं चलता कि कोई निश्चित अभिक्रिया संभव है अथवा नहीं। इकाई 8 में एन्ट्रॉपी की संकल्पना को ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के द्वारा प्रस्तुत किया गया था। हमने पढ़ा कि तंत्र और परिवेश के कुल एन्ट्रॉपी मान से किसी अभिक्रिया की स्वतःप्रवृत्ति (spontaneity) को निश्चित करने में सहायता मिलती है। किन्तु मुख्य कठिनाई यह है कि परिवेश के एन्ट्रॉपी-परिवर्तन का आकलन करना सदैव संभव नहीं होता है।

इस इकाई में हम दो अन्य ऊष्मागतिक मात्राओं का परिचय देंगे जिन्हें गिब्स मुक्त ऊर्जा (G) और हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा (A) कहते हैं। कोई निश्चित भौतिक अथवा रासायनिक प्रक्रम स्वतः होगा अथवा नहीं इसकी भविष्यवाणी करने में गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) के महत्व के बारे में भी चर्चा की जाएगी। मैक्सवेल संबंधों की व्युत्पत्ति की जाएगी और उनके अनुप्रयोगों को बताया जाएगा। उसके बाद गिब्स-हेल्महोल्ट्स समीकरण और क्लासियस-क्लैपैरॉन समीकरण को व्युत्पन्न किया जाएगा। इन दो समीकरणों के अनुप्रयोगों की व्याख्या की जाएगी। उसके पश्चात् स्वतः प्रवृत्ति की कसौटी की जाँच की जाएगी। अभिक्रिया मुक्त ऊर्जाओं के परिकलन में पदार्थों की गिब्स मुक्त संभवन ऊर्जा की उपयोगिता का दृष्टांत दिग्ग जाएगी। रासायनिक विभव और अन्य आंशिक मौलीय मात्राओं का विस्तार के साथ अध्ययन किया जाएगा। अंत में ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम की व्याख्या की जाएगी और पदार्थों की एन्ट्रॉपी के परिकलन में उसके अनुप्रयोग के बारे में बताया जाएगा।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

- स्वतःप्रवर्तित और स्वतःअप्रवर्तित प्रक्रमों में भेद कर सकते हैं,
- हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा (A) और गिब्स मुक्त ऊर्जा (G) की परिभाषा दे सकते हैं,
- विभिन्न प्रक्रमों के लिए ΔA और ΔG परिकलित कर सकते हैं,
- मैक्सवेल संबंधों की व्युत्पत्ति कर सकते हैं,
- गिब्स-हेल्महोल्ट्स समीकरण की व्युत्पत्ति कर सकते हैं,
- क्लासियस-क्लैपैरॉन समीकरण के महत्व को स्पष्ट कर सकते हैं,
- स्वतः प्रवृत्ति की कसौटी की व्याख्या कर सकते हैं,
- रासायनिक विभव और अन्य आंशिक मौलीय मात्राओं की परिभाषा दे सकते हैं,
- गिब्स-डहेम समीकरण की व्युत्पत्ति कर सकते हैं, और
- ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम को बता सकते हैं और उसकी व्याख्या कर सकते हैं।

9.2 स्वतःप्रवर्तित और स्वतः अप्रवर्तित प्रक्रम

इस भाग में हम पढ़ेंगे कि स्वतःप्रवर्तित (spontaneous) और स्वतःअप्रवर्तित (nonspontaneous) प्रक्रमों में कैसे भेद किया जाता है। आइए, यह समझने की कोशिश करें कि स्वतःप्रवर्तित प्रक्रम किसे कहते हैं। हम जानते हैं कि,

कोई भी प्रक्रम जो किसी बाहरी बल के प्रयोग के बिना हो सकता है, स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम होता है। सभी प्राकृतिक प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम होते हैं। स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम की ऊष्मागतिकीय परिभाषा भाग 9.8 में दी गई है।

- i) पानी पहाड़ से नीचे की ओर बहता है।
- ii) निर्वात में गैस स्वतःप्रसरित होती है।
- iii) धातु के छड़ के गरम सिरे से ठंडे सिरे की ओर ऊष्मा का चालन स्वतः होता रहता है जब तक पूरी छड़ का ताप समान न हो जाय।
- iv) एक गैस का दूसरी गैस में स्वतः विसरण होता है।

किन्तु उपर्युक्त परिवर्तनों की उल्टी क्रियाएं स्वतः नहीं होती हैं। सभी प्राकृतिक प्रक्रम स्वतः होते हैं। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि स्वतः अथवा प्राकृतिक प्रक्रम तंत्र में स्वयं होता है। स्वतः प्रक्रम को चालू रखने के लिए किसी बाहरी बल की आवश्यकता नहीं होती है। दूसरी ओर जब तक किसी बाहरी बल का प्रयोग न किया जाय स्वतःअप्रवर्तित प्रक्रम नहीं होगा। एक रसायनज्ञ की दिलचस्पी हमेशा यह जानने में रहती है कि दी गई अवस्थाओं में कोई अभिक्रिया अथवा प्रक्रम संभव है अथवा नहीं।

ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के अनुसार $dS \geq \frac{dq}{T}$, जिसमें समता चिह्न का तात्पर्य उत्क्रमणीय प्रक्रम से और

असमता का तात्पर्य अनुत्क्रमणीय प्रक्रम से है। विलगित तंत्र के लिए $dq = 0$, इसलिए उपर्युक्त समीकरण $dS \geq 0$ में रूपांतरित हो जाता है। विलगित तंत्र में अनुत्क्रमणीय परिवर्तन सदैव स्वतः होता है। क्योंकि ऐसे तंत्र में तंत्र के साथ कोई बाहरी बल काम नहीं कर सकता है। इस प्रकार किसी तंत्र की एन्ट्रॉपी की बढ़ने की प्रवृत्ति का उपयोग स्वतः प्रवर्तित परिवर्तन की कसौटी के रूप में किया जा सकता है। क्या यह हमेशा सच होता है? आइए, इस प्रश्न की जांच करें। पानी के 263 K पर स्वतः जमने से क्रिस्टलीय बर्फ बन जाता है। पानी की अपेक्षा बर्फ अधिक व्यवस्थित अवस्था में रहता है और पानी के जमने पर एन्ट्रॉपी घट जाती है। उपर्युक्त प्रक्रम की व्याख्या कैसे की जाय? इस प्रश्न का उत्तर यह है कि हमें सदैव कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन ($\Delta S_{कुल}$) अर्थात् विश्व एन्ट्रॉपी परिवर्तन ($\Delta S_{ग्रहण}$) पर विचार करना चाहिए। यह एन्ट्रॉपी परिवर्तन, तंत्र और परिवेश के एन्ट्रॉपी-परिवर्तनों के योग के बराबर होता है।

$$\Delta S_{कुल} = \Delta S_{ग्रहण} = \Delta S_{तंत्र} + \Delta S_{परिवेश} \quad \dots (9.1)$$

समीकरण 9.1 द्वारा किसी प्रक्रम की स्वतःप्रवृत्ति की जांच करना कठिन होता है क्योंकि कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन के आकलन के लिए हमें परिवेश के ΔS का भी आकलन करना होगा। अनेक मामलों में ऐसे परिकलन बहुत कठिन होते हैं और कभी-कभी तो व्यावहारिक ही नहीं होते। इसलिए यदि हम स्वतःप्रवृत्ति की कसौटी को इस प्रकार विकसित कर सकें कि केवल तंत्र के गुणधर्मों में परिवर्तन पर ही विचार हो तो यह लाभदायक होगा। इसके लिए हम अगले भाग में दो ऊर्जा-फलनों (energy functions) को स्पष्ट करेंगे, जिन्हें हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा और गिब्स मुक्त ऊर्जा कहते हैं।

बोध प्रश्न 1

किसी तंत्र में एन्ट्रॉपी-परिवर्तन, स्वतः प्रवर्तित परिवर्तन के लिए सदैव उपयुक्त व्यंजक क्यों नहीं होता है? स्पष्ट करें।

9.3 हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा और गिब्स मुक्त ऊर्जा

हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा (A) और गिब्स ऊर्जा (G) को निम्नलिखित व्यंजकों द्वारा स्पष्ट कर सकते हैं :

$$A = U - TS \quad \dots (9.2)$$

$$\text{और } G = H - TS \quad \dots (9.3)$$

$$\text{क्योंकि } H = U + pV$$

$$G = U + pV - TS \quad \dots (9.4)$$

क्योंकि U, H, p, S, V और T अवस्था फलन हैं, इसलिए A और G भी केवल तंत्र की अवस्था पर निर्भर करते हैं। साधारण शब्दों में किसी दी गई अवस्था में तंत्र के A और G मान निश्चित होते हैं। अगले भाग में हम ऐसे समीकरणों की व्युत्पत्ति करेंगे जो स्थिर ताप पर A और G में होने वाले परिवर्तनों को परिकलित करने में उपयोगी होंगे।

A और G का भौतिक महत्व

समीकरण 9.2 का अवकलन करने से,

$$dA = dU - TdS - SdT \quad \dots (9.5)$$

स्थिर ताप पर ($dT = 0$),

$$dA = dU - TdS \quad \dots (9.6)$$

इकाई 8 के समीकरण 8.37 से हम जानते हैं कि उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए

$$TdS = dq_{rev}$$

साथ ही समीकरण 6.7 के अनुसार किसी उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए,

$$dU = dq_{rev} + dw_{rev}$$

TdS और dU का मान समीकरण 9.6 में प्रतिस्थापित करने पर,

$$dA = (dq_{rev} + dw_{rev}) - dq_{rev}$$

$$\text{अथवा } dA = dw_{rev} \quad \dots (9.7)$$

$$\text{अथवा } -dA = -dw_{rev} \quad \dots (9.8)$$

क्योंकि प्रक्रम उत्क्रमणीयतः है इसलिए $-dw_{rev}$ तंत्र द्वारा किए गए अधिकतम कार्य को व्यक्त करता है। यह एक महत्वपूर्ण निष्कर्ष है जो बतलाता है कि हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन, तंत्र पर किए गए उत्क्रमणीय कार्य की मात्रा के बराबर होता है अथवा हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा में कमी ($-dA$) कार्य की अधिकतम मात्रा ($-dw_{rev}$) होती है जिसे किसी परिवर्तन के समय तंत्र से प्राप्त किया जा सकता है। फलस्वरूप A फलन को कभी-कभी कार्य-फलन भी कहते हैं।

उसी प्रकार समीकरण 9.4 के अवकलन से,

$$dG = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS \quad \dots (9.9)$$

स्थिर ताप ($dT = 0$) और स्थिर दाब ($dp = 0$) पर समीकरण 9.9 इस प्रकार रूपांतरित हो जाता है।

$$dG = dU + pdV - TdS \quad \dots (9.10)$$

यदि प्रक्रम को एक बार फिर उत्क्रमणीयतः किया जाय तो समीकरण 9.10 में समीकरण 6.7 और 8.37 को प्रतिस्थापित करके हम निम्न समीकरण प्राप्त कर सकते हैं :

$$dG = dq_{rev} + dw_{rev} + pdV - dq_{rev}$$

$$\text{अथवा } dG = dw_{rev} + pdV \quad \dots (9.11)$$

अब dw_{rev} प्रसार कार्य ($-pdV$) और तंत्र पर किए गए एक अन्य प्रकार के कार्यों का योग होता है जिसे उपयोगी अथवा नेट कार्य, dw_{net} कहते हैं। समीकरण 9.11 में dw_{rev} के स्थान पर $-pdV + dw_{net}$ रखने पर,

$$dG = -pdV + dw_{net} + pdV$$

$$\text{अथवा } dG = dw_{net} \quad \dots (9.12)$$

$$\text{अथवा } -dG = -dw_{net} \quad \dots (9.13)$$

इस प्रकार गिब्स मुक्त ऊर्जा में कमी ($-dG$), स्थिर ताप और दाब पर तंत्र से प्राप्त हो सकते वाले अधिकतम उपयोगी कार्य की नाप होता है। प्रयोगशाला में अधिकांश प्रयोग ऐसी ही अवस्थाओं में किए जाते हैं। इसलिए G गुणधर्म अथवा उससे संबंधित परिवर्तन (ΔG) का बहुत महत्व है।

बोध प्रश्न 2

गिब्स मुक्त ऊर्जा में हास का भौतिक महत्व बताइए।

9.4 A और G में परिवर्तन

जब कोई तंत्र स्थिर ताप पर अवस्था 1 से अवस्था 2 में परिवर्तित होता है तो A में होने वाले परिवर्तन को समीकरण 9.6 से $A_1 \rightarrow A_2$, $S_1 \rightarrow S_2$ और $U_1 \rightarrow U_2$ सीमाओं के बीच समाकलन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है,

$$\int_{A_1}^{A_2} dA = \int_{U_1}^{U_2} dU - T \int_{S_1}^{S_2} dS$$

अथवा $A_2 - A_1 = U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1)$

अथवा $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$... (9.14)

जब कोई तंत्र अवस्था 1 से अवस्था 2 में परिवर्तित होता है तो G में होने वाले परिवर्तन को समीकरण 9.10 से स्थिर ताप और दाब पर $G_1 \rightarrow G_2$, $U_1 \rightarrow U_2$, $V_1 \rightarrow V_2$ और $S_1 \rightarrow S_2$ सीमाओं के बीच समाकलन द्वारा प्राप्त किया जाता है।

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{U_1}^{U_2} dU + p \int_{V_1}^{V_2} dV - T \int_{S_1}^{S_2} dS$$

अथवा $G_2 - G_1 = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1)$

अथवा $\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$

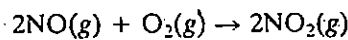
हम जानते हैं कि स्थिर दाब पर

$$\Delta U + p\Delta V = \Delta H \text{ (समीकरण 6.32)}$$

इसलिए $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$... (9.15)

उदाहरण 1

नीचे दी गई अभिक्रिया के लिए,



$7.00 \times 10^2 \text{ K}$ पर ΔG परिकलित कीजिए। $7.00 \times 10^2 \text{ K}$ पर एन्ट्रॉपी और एन्थैल्पी परिवर्तन क्रमशः $-1.45 \times 10^2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ और $-1.13 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ हैं।

हल

$$\Delta H = -1.13 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= -1.45 \times 10^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -1.45 \times 10^2 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -1.45 \times 10^{-1} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$T = 7.00 \times 10^2 \text{ K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

अथवा $\Delta G = (-1.13 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}) - 7.00 \times 10^2 \text{ K} \times (-1.45 \times 10^{-1} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$

$$= -1.13 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1} + 1.015 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -0.115 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -11.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ताप के साथ A और G में परिवर्तन

समीकरण 9.5 से,

$$dA = dU - TdS - SdT$$

क्योंकि $TdS = dq$

$$dA = dU - SdT - dq \quad (9.16)$$

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम,

$$dU = dq - pdV$$

को समीकरण 9.16 में प्रतिस्थापित करने पर,

$$dA = dq - pdV - SdT - dq$$

$$\text{अथवा } dA = -pdV - SdT \quad \dots (9.17)$$

स्थिर आयतन ($dV = 0$) पर समीकरण 9.17 से,

$$(\partial A)_V = -S(\partial T)_V$$

$$\text{अथवा } \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \dots (9.18)$$

स्थिर ताप पर ($dT = 0$) पर समीकरण 9.17 इस प्रकार रूपांतरित हो जाता है,

$$(\partial A)_T = -p(\partial V)_T$$

$$\text{अथवा } \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \quad \dots (9.19)$$

गिब्स मुक्त ऊर्जा के लिए भी समीकरण 9.18 और 9.19 के समान समीकरण प्राप्त किए जा सकते हैं।

समीकरण 9.9 से,

$$dG = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS$$

क्योंकि, ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के अनुसार $dq = TdS$ और ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से $dU = dq - pdV$,

$$dG = dq - pdV + pdV + Vdp - SdT - dq$$

$$\text{अथवा } dG = Vdp - SdT \quad \dots (9.20)$$

स्थिर दाब ($dp = 0$) पर समीकरण 9.20 इस प्रकार रूपांतरित हो जाता है,

$$(\partial G)_p = -S(\partial T)_p$$

$$\text{अथवा } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \dots (9.21)$$

स्थिर ताप ($dT = 0$) पर, समीकरण 9.20 से

$$(\partial G)_T = V(\partial p)_T \quad \dots (9.22)$$

$$\text{अथवा } \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \dots (9.23)$$

यदि G_1 और G_2 क्रमशः आरंभिक और अंतिम अवस्थाओं में तंत्र की मुक्त ऊर्जाएँ हों तो स्थिर ताप पर मुक्त ऊर्जा परिवर्तन, (ΔG) समीकरण 9.22 के समाकलन से प्राप्त होता है:

$$\Delta G = \int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} Vdp$$

जिसमें p_1 और p_2 क्रमशः आरंभिक और अंतिम दाब हैं।

आदर्श गैस के n मोल के लिए

$$pV = nRT \text{ or } V = \frac{nRT}{p}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \int_{p_1}^{p_2} nRT \frac{dp}{p} = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \quad \dots (9.24) \\ &= nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 2.303nRT \log \frac{p_2}{p_1} \end{aligned}$$

क्योंकि स्थिर ताप पर आदर्श गैस के लिए दाब, आयतन के व्युत्क्रमानुपाती होता है,

$$\Delta G = 2.303 nRT \log \frac{p_2}{p_1} = 2.303nRT \log \frac{V_1}{V_2} \quad \dots (9.25)$$

उदाहरण 2

यदि 3.10×10^2 K पर किसी आदर्श गैस के 1.00 मोल को उत्क्रमणीयतः और समतापीयतः आरंभिक आयतन $5.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ से 1.00 m^3 तक प्रसारित किया जाए तो प्राप्त मुक्त ऊर्जा परिवर्तन परिकलित कीजिए।

$$\begin{aligned}
 n &= 1.00 \text{ mol} & T &= 3.10 \times 10^2 \text{ K} \\
 R &= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\
 V_1 &= 5.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3 & V_2 &= 1.00 \text{ m}^3 \\
 \Delta G &= 2.303 nRT \log \frac{V_1}{V_2} \\
 &= 2.303 \times 1.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 3.10 \times 10^2 \text{ K} \times \\
 &\quad \log \frac{5.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3}{1.00 \text{ m}^3} \\
 &= \left(5.94 \times 10^3 \log \frac{1}{20} \right) \text{ J} \\
 &= -(5.94 \times 10^3 \log 20) \text{ J} \\
 &= -7.72 \text{ kJ.}
 \end{aligned}$$

बोध प्रश्न 3

ऊष्मागतिकी के प्रथम और द्वितीय नियमों से निम्नलिखित संबंधों को प्राप्त कीजिए :

i) $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$

ii) $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

9.5 मैक्सवेल संबंध

अवस्था फलन केवल तंत्र की अवस्था पर निर्भर करता है। वह तंत्र के इतिहास पर अथवा वह अवस्था कैसे प्राप्त हुई, इस बात पर निर्भर नहीं करता है।

$$dU = dq - pdV$$

किसी उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए

$$dq = TdS$$

इसलिए $dU = TdS - pdV$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

But $dU + pdV = dq = TdS$

इसलिए, $dH = TdS + Vdp$

U ऊष्मागतिक फलन और dU संपूर्ण अवकल है (व्याख्या के लिए परिशिष्ट को देखिए)। दोनों V और S के सापेक्ष U में समान परिवर्तन होता है चाहे पहले S को स्थिर रखकर V के सापेक्ष U को बदलें और फिर V को स्थिर रखकर S के सापेक्ष बदलें अथवा विलोमतः। उपभाग 9.10 में समीकरण 9.77 और 9.78 को भी देखिए।

अभी तक हमने पाँच फलनों U, H, S, A और G के बारे में पढ़ा जो अवस्था फलन और विस्तारी चर (extensive variables) हैं। किसी संवृत तंत्र (closed system) में उपर्युक्त फलनों में ताप, दाब, आयतन और एन्ट्रॉपी के रूप में होने वाले परिवर्तनों के आकलन में उपयोगी व्यंजकों को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$dU = TdS - pdV \quad \dots (8.40)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad \dots (8.41)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad \text{समीकरण 9.17 से}$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad \text{समीकरण 9.20 से}$$

स्थिर आयतन ($dV = 0$) पर, समीकरण 8.40 इस प्रकार रूपांतरित हो जाता है,

$$(\partial U)_V = T(\partial S)_V$$

अथवा $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \dots (9.26)$

और स्थिर एन्ट्रॉपी ($dS = 0$) पर, समीकरण 8.40 इस प्रकार रूपांतरित हो जाता है,

$$(\partial U)_S = -p(\partial V)_S$$

अथवा $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad \dots (9.27)$

स्थिर एन्ट्रॉपी पर आयतन के सापेक्ष समीकरण 9.26 के अवकलन से और स्थिर आयतन पर एन्ट्रॉपी के सापेक्ष समीकरण 9.27 के अवकलन से,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

और $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

क्योंकि U एक अवस्था फलन है, इसलिए

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$$

$$\text{अथवा} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad \dots (9.28)$$

ऊपर वर्णित गणितीय प्रक्रिया के अनुसार चलने से नीचे दिए गए व्यंजकों को आसानी से प्राप्त किया जा सकता है :

$$\text{समीकरण 8.41 से,} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad \dots (9.29)$$

$$\text{समीकरण 9.17 से,} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \dots (9.30)$$

$$\text{समीकरण 9.20 से,} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \dots (9.31)$$

9.28 से 9.31 तक समीकरणों को मैक्सवेल संबंध कहते हैं। मैक्सवेल संबंध महत्वपूर्ण हैं क्योंकि वे विशिष्ट मात्रा की परिवर्तन-दर को (जिसे प्रयोग द्वारा ज्ञात नहीं किया जा सकता है) आयतन, दाब अथवा ताप की परिवर्तन दर (जिसे प्रयोग द्वारा ज्ञात किया जा सकता है) के बराबर करते हैं।

9.6 गिब्स-हेल्महोल्त्स समीकरण

गिब्स मुक्त ऊर्जा की ताप पर निर्भरता को अनेक प्रकार से व्यक्त कर सकते हैं। परिभाषा (समीकरण 9.3) से आरंभ कर,

$$G = H - TS$$

$$\text{अथवा} \quad -S = \frac{G - H}{T}$$

समीकरण 9.21 से $-S$ का मान रखने पर,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G - H}{T} \quad \dots (9.32)$$

कभी-कभी ताप पर G/T के परिवर्तन को जानना महत्वपूर्ण होता है। स्थिर दाब पर G/T का ताप के साथ अवकलन करने पर,

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T^2} G \quad \dots (9.33)$$

समीकरण 9.32 से $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$ के मान को समीकरण 9.33 में रखने पर

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{G - H}{T^2} - \frac{1}{T^2} G$$

$$\text{इसलिए,} \quad \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{G - H - G}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = - \frac{H}{T^2} \quad \dots (9.34)$$

समीकरण 9.34 को गिब्स हेल्महोल्त्स समीकरण कहते हैं।

यह याद रखते हुए कि $d(1/T) = -\left(\frac{1}{T^2}\right)dT$, उसे अन्य रूप में रखा जा सकता है। इसलिए समीकरण 9.34 में

∂T के स्थान पर $-T^2 \partial \left(\frac{1}{T} \right)$ रखने से,

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{-T^2 \partial (1/T)} \right]_p = - \frac{H}{T^2}$$

$$\text{अथवा} \quad \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right]_p = H \quad \dots (9.35)$$

हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा के लिए भी इसके समान समीकरण को नीचे दिए गए रूप में प्राप्त किया जा सकता है,

$$\left[\frac{\partial (A/T)}{\partial T} \right]_V = -\frac{U}{T^2} \quad \dots (9.36)$$

अथवा $\left[\frac{\partial (A/T)}{\partial (1/T)} \right]_V = U \quad \dots (9.37)$

गिब्स मुक्त ऊर्जा की ताप पर निर्भरता को अन्य प्रकार से भी व्यक्त किया जा सकता है। माना आरंभिक अवस्था में T ताप पर किसी तंत्र की गिब्स ऊर्जा G_1 है। माना ताप बदलकर $T + dT$ हो जाता है और मुक्त ऊर्जा का संगत मान बदलकर $G_1 + dG_1$ हो जाता है।

उसी प्रकार तंत्र की अंतिम अवस्था के लिए माना T और $T + dT$ तापों पर गिब्स मुक्त ऊर्जाएं क्रमशः G_2 और $G_2 + dG_2$ हैं। स्थिर दाब पर समीकरण 9.20 इस प्रकार परिवर्तित हो जाता है,

$$(\partial G)_p = -S(\partial T)_p \quad \dots (9.38)$$

और इसलिए $(\partial G_1)_p = -S_1(\partial T)_p \quad \dots (9.39)$

और $(\partial G_2)_p = -S_2(\partial T)_p \quad \dots (9.40)$

जिसमें S_1 और S_2 क्रमशः आरंभिक और अंतिम अवस्थाओं में तंत्र की एन्ट्रॉपी हैं। समीकरण 9.40 से समीकरण 9.39 को घटाने से,

$$(\partial G_2 - \partial G_1)_p = -S_2(\partial T)_p - (-S_1(\partial T)_p)$$

अथवा $[\partial(G_2 - G_1)]_p = -(S_2 - S_1)(\partial T)_p$

अथवा $\partial(\Delta G)_p = -\Delta S(\partial T)_p \quad \dots (9.41)$

अर्थात् $\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S \quad \dots (9.42)$

समीकरण 9.15 के अनुसार,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T(-\Delta S) \quad \dots (9.15)$$

समीकरण 9.42 को समीकरण 9.15 में प्रतिस्थापित करने पर,

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p \quad \dots (9.43)$$

$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p$ और $\left(\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T} \right)_V$ पद

क्रमशः स्थिर दाब और स्थिर आयतन पर ΔG और ΔA के ताप-गुणांक हैं। किसी प्राचल के ताप गुणांक से ये पता चलता है कि ताप का प्राचल पर क्या प्रभाव है। उदाहरण के लिए

यदि $\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p$

i) धनात्मक हो तो इसका अर्थ हुआ कि ताप-वृद्धि के साथ ΔG में भी वृद्धि होती है, और

ii) ऋणात्मक हो तो इसका अर्थ हुआ कि ताप वृद्धि के साथ ΔG कम हो जाता है।

साथ ही $\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta G_2 - \Delta G_1}{T_2 - T_1}$

जिसमें ΔG_2 और ΔG_1 क्रमशः T_2 और T_1 ताप पर मुक्त ऊर्जा परिवर्तन हैं।

समीकरण 9.43 को भी गिब्स-हेल्महोल्ट्स समीकरण कहते हैं जो उत्क्रमणीय अथवा अनुत्क्रमणीय किसी भी प्रक्रम के लिए लागू होता है क्योंकि ΔG और ΔH के मान तंत्र की केवल आरंभिक और अंतिम अवस्थाओं पर निर्भर करते हैं। स्थिर आयतन वाली अभिक्रिया में हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा के लिए समान समीकरण को इस रूप में प्राप्त कर सकते हैं,

$$\Delta A = \Delta U + T \left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T} \right]_V \quad \dots (9.44)$$

गिब्स-हेल्महोल्ट्स समीकरण से ΔU अथवा ΔH को परिकल्पित कर सकते हैं बशर्ते ΔA अथवा ΔG और उनके

क्रमशः ताप-गुणांक, $\left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T} \right]_V$ अथवा $\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p$ ज्ञात हों।

उदाहरण 3

एक प्रक्रम का मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) 298 K पर $-121.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ और 308 K पर $-117.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। इस प्रक्रम का 303 K पर एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात कीजिए।

$$\Delta G (298\text{K}) = -121.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G (308\text{K}) = -117.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta G_{308} - \Delta G_{298}}{(308 - 298) \text{ K}}$$

$$= \frac{[-117.00 \text{ kJ mol}^{-1} - (-121.00 \text{ kJ mol}^{-1})]}{(308 - 298) \text{ K}}$$

$$= \frac{+4.00 \text{ kJ mol}^{-1}}{10 \text{ K}} = 4.00 \times 10^{-1} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

303 K पर ΔG का मान, उसके 298 K और 308 K के मानों का औसत होगा।

युक्त ऊर्जा फलन

$$\begin{aligned}\text{इसलिए, } \Delta G (303 \text{ K}) &= \frac{-117.00 \text{ kJ mol}^{-1} - 121.00 \text{ kJ mol}^{-1}}{2} \\ &= -119.00 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

मानो को गिब्स-हेल्महोल्ट्स समीकरण में प्रतिस्थापित करने पर,

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H + T \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p \\ -119.00 \text{ kJ mol}^{-1} &= \Delta H + 303 \text{ K} \times 4.00 \times 10^{-1} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= \Delta H + 121.20 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H &= -121.20 \text{ kJ mol}^{-1} - 119.00 \text{ kJ mol}^{-1} = -240.20 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए गिब्स-हेल्महोल्ट्स समीकरण निम्नलिखित रूप ले लेगा :

आरंभिक अवस्था (अभिकारक) \longrightarrow अंतिम अवस्था (उत्पाद)

मुक्त ऊर्जा G_i G_f

समीकरण 9.34 आरंभिक और अंतिम दोनों अवस्थाओं के लिए लागू होता है, अर्थात्

$$\left[\frac{\partial (G_i/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H_i}{T^2} \quad \text{और} \quad \left[\frac{\partial (G_f/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H_f}{T^2}$$

घटाने पर

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_f}{T} - \frac{G_i}{T} \right) \right]_p = -\left(\frac{H_f}{T^2} - \frac{H_i}{T^2} \right)$$

$$\text{अथवा} \quad \left[\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \dots (9.45)$$

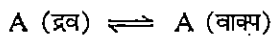
उपर्युक्त समीकरण महत्वपूर्ण है क्योंकि अभिक्रिया एन्थैल्पी के ज्ञान से यह बताया जा सकता है कि ताप-वृद्धि, अभिक्रिया के लिए एक दिशा में अनुकूल होगी अथवा दूसरी दिशा में।

9.7 क्लासियस-क्लैपेरोन समीकरण

समीकरण 9.30 से,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

उपर्युक्त समीकरण को एक ही पदार्थ की दो प्रावस्थाओं वाले किसी भी संवृत तंत्र के लिए प्रयुक्त किया जा सकता है जो एक-दूसरे के साथ साम्यावस्था में हों। आइए, ऐसे संवृत तंत्र पर विचार करें जिसमें शुद्ध द्रव और उसके वाष्प एक-दूसरे के साथ साम्यावस्था में हों।



द्रव A का वाष्प-दाब, ताप पर निर्भर करता है किन्तु द्रव और वाष्प के आयतन पर निर्भर नहीं करता है।

$$\text{इसलिए,} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{dp}{dT} \quad \dots (9.46)$$

यदि द्रव के एक मोल का समतापीयतः और उत्क्रमणीयतः इस प्रकार वाष्पन किया जाय कि द्रव और उसके वाष्प साम्यावस्था में रहे तो एन्थैल्पी वृद्धि, वाष्पन की मोलीय एन्थैल्पी (ΔH_{vap}) के बराबर होती है। उत्क्रमणीय प्रक्रम होने के कारण समीकरण 8.77 से,

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} \quad \dots (9.47)$$

जिसमें T ताप है।

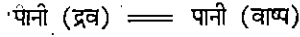
माना एक मोल द्रव के वाष्पन के दौरान आयतन और एन्ट्रॉपी में वृद्धि क्रमशः ΔV और ΔS हैं। अतः स्थिर ताप पर (समीकरण 9.47 से),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T\Delta V} \quad \dots (9.48)$$

समीकरणों 9.30, 9.46 और 9.48 की तुलना करने से

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T\Delta V} \quad \dots (9.49)$$

समीकरण 9.49 का निगमन (deduction) सबसे पहले क्लैपेरॉन (1834) ने किया था, इसलिए इसे क्लैपेरॉन समीकरण कहते हैं। बाद में क्लासियस (1850) ने उसका विस्तार किया। समीकरण 9.49 को ऐसे तंत्र के लिए व्युत्पन्न किया गया है जिनमें द्रव और वाष्प साम्यावस्था में थे। इसी समीकरण की व्युत्पत्ति ठोस और द्रव, ठोस और वाष्प, एक ही पदार्थ के क्रिस्टलीय रूपों आदि किन्हीं भी दो प्रावस्थाओं के बीच साम्यावस्था के लिए की जा सकती है। यदि किसी तंत्र में पानी की दो प्रावस्थाएँ, द्रव और वाष्प एक-दूसरे के साथ साम्यावस्था पर हों तो,



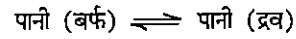
समीकरण 9.49 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{(\text{vap})}}{T(V_g - V_l)} \quad \dots (9.50)$$

जिसमें

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{vap}} &= \text{पानी के वाष्पन की मोलीय एन्थैल्पी} \\ V_g &= T \text{ ताप पर जल-वाष्प का मोलीय आयतन} \\ V_l &= T \text{ ताप पर द्रव पानी का मोलीय आयतन} \end{aligned}$$

यदि किसी तंत्र में गलनांक पर बर्फ हो तो साम्यावस्था पर दो प्रावस्थाएँ बर्फ और द्रव जल होते हैं।



समीकरण 9.49 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T(V_l - V_s)} \quad \dots (9.51)$$

जिसमें

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{fus}} &= \text{बर्फ के संगलन की मोलीय एन्थैल्पी} \\ V_s &= \text{ठोस (बर्फ) अवस्था में पानी का मोलीय आयतन} \\ V_l &= \text{द्रव अवस्था में पानी का मोलीय आयतन} \end{aligned}$$

द्रव \rightleftharpoons वाष्प साम्यावस्था में क्लासियस ने कल्पना की कि किसी द्रव का मोलीय आयतन उसके वाष्प के मोलीय आयतन की अपेक्षा बहुत कम होता है, इसलिए $V_g - V_l$ को लगभग V_g मान सकते हैं। समीकरण 9.50 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{TV_g} \quad \dots (9.52)$$

यह मानते हुए कि वाष्प आदर्श व्यवहार करता है,

$$V = \frac{RT}{p} \quad \dots (9.53)$$

समीकरण 9.52 में आयतन V का मान रखने पर,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} \times \frac{p}{RT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}} p}{RT^2} \quad \dots (9.54)$$

समीकरण 9.54 को क्लासियस-क्लैपेरॉन समीकरण कहते हैं जिसे इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \times \frac{dT}{T^2} \quad \dots (9.55)$$

यह मानते हुए कि अल्प ताप-परास पर ΔH_{vap} स्थिर रहता है समीकरण 9.55 का $p_1 \rightarrow p_2$ और $T_1 \rightarrow T_2$ सीमाओं के बीच समाकलन किया जा सकता है।

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad \dots (9.56)$$

इकाई 6 के भाग 6.6 के सूत्र 2 का उपयोग कर समीकरण 9.56 के बाईं ओर का समाकलन किया जाता है। भाग 6.6 के सूत्र 1 का उपयोग कर समीकरण 9.56 के दाईं ओर का समाकलन किया जाता है। उस सूत्र में $x_1 = T_1, x_2 = T_2, x = T, m = -2$

और $a = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}$ रखने से

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT \\ &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} [-T^{-1}]_{T_1}^{T_2} \\ &= -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \\ &= \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \end{aligned}$$

$$\text{अथवा } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \dots (9.57)$$

$$\text{अथवा } 2.303 \log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \dots (9.58)$$

$$\text{अथवा } \log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] \quad \dots (9.59)$$

यह क्लासियस-क्लैपैरॉन समीकरण का समाकलित रूप है।

क्लासियस-क्लैपैरॉन समीकरण के अनुप्रयोग इस प्रकार हैं :

- 1) यदि दो भिन्न तापों पर किसी द्रव के वाष्प-दाब ज्ञात हों तो समीकरण 9.59 द्वारा उसकी मोलीय वाष्पन एन्थैल्पी परिकलित की जा सकती है।
- 2) यदि किसी ताप पर द्रव का वाष्प-दाब ज्ञात हो तो समीकरण 9.59 द्वारा अन्य ताप पर उसका वाष्प दाब ज्ञात किया जा सकता है।
- 3) समीकरण 9.59 का प्रयोग द्रव के क्वथनांक पर दाब के प्रभाव को परिकलित करने के लिए भी किया जा सकता है।

उदाहरण 4

298 K पर पानी का वाष्प दाब परिकलित कीजिए। सामान्य क्वथनांक पर पानी के वाष्पन की मोलीय एन्थैल्पी $4.10 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ है।

हल

मानक दाब $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ है और इस दाब पर पानी का क्वथनांक (जिसे पानी का सामान्य क्वथनांक कहा जाता है) 373 K होता है।

$$\begin{aligned} p_1 &= ? & p_2 &= 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \\ T_1 &= 298 \text{ K} & T_2 &= 373 \text{ K} \\ R &= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta H_{\text{vap}} &= 4.10 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

इन मानों को क्लासियस-क्लैपैरॉन समीकरण (समीकरण 9.59) में प्रतिस्थापित करने पर,

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\begin{aligned} \log \frac{1.00 \times 10^5 \text{ Pa}}{p_1} &= \frac{4.10 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \times \frac{(373 \text{ K} - 298 \text{ K})}{373 \text{ K} \times 298 \text{ K}} \\ &= 1.445 \end{aligned}$$

$$\text{or } \log 1.00 \times 10^5 - \log p_1 = 1.445$$

$$\text{or } 5.00 - \log p_1 = 1.445$$

$$\text{or } \log p_1 = 5.00 - 1.445 = 3.555$$

$$\text{or } p_1 = 3.59 \times 10^3 \text{ Pa}$$

बोध प्रश्न 4

$1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ दाब पर ईथर का क्वथनांक 306 K है। बताइए $9.85 \times 10^3 \text{ Pa}$ दाब पर उसका क्वथनांक क्या होगा? दिया है कि ईथर के वाष्पन की मोलीय एन्थैल्पी $2.74 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ है।

9.8 स्वतःप्रवृत्ति की कसौटी

भाग 9.2 में हमने पढ़ा कि एन्ट्रॉपी का उपयोग किसी प्रक्रम की स्वतःप्रवृत्ति के निर्धारण की कसौटी के रूप में किया जाता है। स्वतःप्रवृत्ति की कसौटी को U , H , A और G आदि अन्य ऊष्मागतिक गुणधर्मों के शब्दों में भी व्यक्त किया जा सकता है।

स्वतःप्रवृत्ति की कसौटी के रूप में आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से हम जानते हैं कि

$dq = dU - dw$ (उत्क्रमणीय अथवा अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों के लिए सत्य) और क्योंकि $dq_{rev} = TdS$ (समीकरण 8.37 के अनुसार)

$TdS = dU - dw$ (उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए)

अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए, $dq_{irrev} < dq_{rev}$ (समीकरण 8.6 के अनुसार)

इसलिए, $dq_{irrev} < TdS$

इसलिए, किसी अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए, $dU - dw < TdS$

अथवा $TdS > dU - dw$

इस प्रकार किसी भी प्रक्रम के लिए,

$$TdS \geq dU - dw$$

अथवा $TdS \geq dU + (-dw)$

यदि हम केवल दाब-आयतन कार्य पर विचार करें ($dw = -pdV$) तो

$$TdS \geq dU + pdV$$

दोनों ओर से TdS को घटाने पर, $0 \geq dU + pdV - TdS$

अथवा $dU + pdV - TdS \leq 0$... (9.60)

अर्थात्, प्रक्रम की संभाव्यता के लिए, समीकरण 9.60 में दी गई शर्त पूरी होनी चाहिए। स्थिर आयतन ($dV = 0$) और स्थिर एन्ट्रॉपी ($dS = 0$) पर समीकरण 9.60 इस प्रकार रूपांतरित हो जाता है,

$$(dU)_{V,S} \leq 0 \quad \dots (9.61)$$

समीकरण 9.61 के अनुसार यदि आयतन और एन्ट्रॉपी स्थिर रहें तो उत्क्रमणीय प्रक्रम में तंत्र की आंतरिक ऊर्जा स्थिर रहती है। $[(\partial U)_{V,S} = 0]$ जबकि अनुत्क्रमणीय प्रक्रम में आंतरिक ऊर्जा घट जाती है $[(\partial U)_{V,S} < 0]$.

स्वतःप्रवृत्ति की कसौटी के रूप में एन्थैल्पी परिवर्तन

हम जानते हैं कि $H = U + pV$

उपर्युक्त व्यंजक के अवकलन से,

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

क्योंकि पहले नियम से $dU = dq + dw$

$$dH = dq + dw + pdV + Vdp$$

यह मानते हुए कि तंत्र पर केवल दाब-आयतन कार्य होता है, समीकरण 6.14 के अनुसार हम लिख सकते हैं कि

$$dw = -pdV$$

और $dH = dq - pdV + pdV + Vdp$

अथवा $dH = dq + Vdp$

अथवा $dH - Vdp = dq$ (उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों दोनों के लिए सत्य)

उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए $dq_{rev} = TdS$ और

अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए $dq_{irrev} < TdS$

इस प्रकार किसी भी प्रक्रम के लिए, $dH - Vdp \leq TdS$... (9.62)

स्थिर दाब ($dp = 0$) और स्थिर एन्ट्रॉपी ($dS = 0$) पर

समीकरण 9.62 इस प्रकार रूपांतरित हो जाता है,

$$(\partial H)_{p,s} \leq 0 \quad \dots (9.63)$$

समीकरण 9.63 के अनुसार जब दाब और एन्ट्रॉपी स्थिर रहते हैं तो तंत्र की एन्थैल्पी उत्क्रमणीय प्रक्रम में स्थिर रहती है $[(\partial H)_{p,s} = 0]$.

जबकि अनुत्क्रमणीय प्रक्रम में एन्थैल्पी घट जाती है $[(\partial H)_{p,s} < 0]$ ।

स्वतःप्रवृत्ति की कसौटी के रूप में हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन

$$A = U - TS$$

अथवा $dA = dU - TdS - SdT$

क्योंकि $dU = dq + dw$

$$dA = dq + dw - TdS - SdT$$

$$dA - dw + TdS + SdT = dq \text{ (उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय प्रक्रम दोनों के लिए सत्य)}$$

क्योंकि $dq_{rev} = TdS$ और $dq_{irrev} < TdS$

$$dA - dw + TdS + SdT \leq TdS$$

अथवा $dA - dw + SdT \leq 0$ (TdS को दोनों ओर से निकाल देने से)। तंत्र पर किए गए केवल दाब-आयतन कार्य पर विचार करने से,

$$dw = -pdV$$

अथवा $dA + pdV + SdT \leq 0$

स्थिर आयतन ($dV = 0$) और स्थिर ताप ($dT = 0$) पर, उपर्युक्त रूप इस रूप में बदल जाता है,

$$(\partial A)_{T,V} \leq 0 \quad \dots (9.64)$$

समीकरण 9.64 के अनुसार जब ताप और आयतन स्थिर रहते हैं तो उत्क्रमणीय प्रक्रम में तंत्र की हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा स्थिर रहती है $[(\partial A)_{T,V} = 0]$, जबकि अनुत्क्रमणीय प्रक्रम में हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा कम हो जाती है $[(\partial A)_{T,V} < 0]$ ।

स्वतःप्रवृत्ति की कसौटी के रूप में गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

अथवा $dG = dH - TdS - SdT = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$

क्योंकि $dU = dq + dw$

$$dG = dq + dw + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

अथवा $dG - dw - pdV - Vdp + TdS + SdT = dq$ (उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों के लिए सत्य)

क्योंकि $dq_{rev} = TdS$ और $dq_{irrev} < TdS$

$$dG - dw - pdV - Vdp + SdT + TdS \leq TdS$$

अथवा $dG - dw - pdV - Vdp + SdT \leq 0$ (TdS को दोनों ओर से निकाल देने से)

यदि केवल दाब-आयतन कार्य किया गया हो ($dw = -pdV$) तो,

$$dG + pdV - pdV - Vdp + SdT \leq 0$$

अथवा $dG - Vdp + SdT \leq 0$

स्थिर ताप ($dT = 0$) और स्थिर दाब ($dp = 0$) पर उपर्युक्त समीकरण इस प्रकार रूपांतरित हो जाता है,

$$(\partial G)_{T,p} \leq 0 \quad \dots (9.65)$$

समीकरण 9.65 के अनुसार यदि दाब और ताप स्थिर रहें तो उत्क्रमणीय प्रक्रम में तंत्र में गिब्स मुक्त ऊर्जा स्थिर रहती है $[(\partial G)_{p,T} = 0]$, जबकि अनुत्क्रमणीय प्रक्रम में वह कम हो जाती है $[(\partial G)_{p,T} < 0]$ । इस प्रकार गिब्स मुक्त ऊर्जा के शब्दों में स्वतःप्रवृत्ति की कसौटी यह है कि यदि ΔG का मान ऋणात्मक हो तो प्रक्रम संभव होगा।

समीकरण 9.15 और 9.65 को मिलाने से कुछ उपयोगी परिणाम प्राप्त हो सकते हैं। समीकरण 9.15 से,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

समीकरण 9.15 और 9.65 से हम देख सकते हैं कि यदि

- 1) ΔH ऋणात्मक और ΔS धनात्मक हो तो ΔG सभी तापों पर ऋणात्मक होगा, इसलिए प्रक्रम सभी तापों पर स्वतःप्रवर्तित होगा।
- 2) यदि ΔH धनात्मक और ΔS ऋणात्मक हो तो ΔG सभी तापों पर धनात्मक होगा, इसलिए प्रक्रम किसी ताप पर भी संभव नहीं होगा।
- 3) यदि ΔH और ΔS दोनों धनात्मक अथवा दोनों ऋणात्मक हों तो, ΔG ताप के अनुसार धनात्मक अथवा ऋणात्मक होगा।

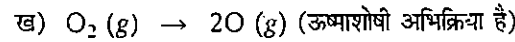
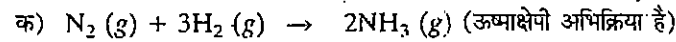
ΔH और ΔS के चिह्न के अनुसार ΔG की चार संभावनायें हैं, जिन्हें सारणी 9.1 में दिया गया है।

सारणी 9.1 स्वतः प्रवर्तित परिवर्तन की कसौटी

स्थिति	ΔH	ΔS	ΔG	परिणाम
1	-	+	-	सभी तापों पर स्वतःप्रवर्तित
2	-	-	-	न्यून तापों पर स्वतःप्रवर्तित
			+	उच्च तापों पर स्वतःअप्रवर्तित
3	+	+	+	न्यून तापों पर स्वतःअप्रवर्तित
			-	उच्च तापों पर स्वतःप्रवर्तित
4	+	-	+	सभी तापों पर स्वतःअप्रवर्तित

सोध प्रश्न 5

आपके अनुमान से किन परिस्थितियों में निम्नलिखित अभिक्रियायें स्वतः होंगी?



9.9 गिब्स मुक्त संभवन ऊर्जा

गिब्स मुक्त ऊर्जा (समीकरण 9.3 और 9.4) की परिभाषा से स्पष्ट है कि G का निरपेक्ष मान निर्धारित नहीं किया जा सकता है क्योंकि U और H के निरपेक्ष मान ज्ञात नहीं हैं। अपितु, अधिकांश मामलों में यह कोई बाधा नहीं है क्योंकि हमें दिए गए प्रक्रम के लिए केवल गिब्स मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन की आवश्यकता होती है। इस भाग में हम किसी अभिक्रिया की मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा के परिकलन की विधि बताना चाहते हैं। आइए, उसके पहले हम पदार्थों की मानक अवस्थाओं की परिभाषा दें।

ठोसों और द्रवों की मानक अवस्थाएँ 1 bar दाब और निर्दिष्ट ताप पर उनके सबसे अधिक स्थायी रूप के संगत होती हैं। गैस के लिए उसकी मानक अवस्था इकाई फ्यूगेसिटी (fugacity) पर शुद्ध गैस होती है। आदर्श गैस के लिए यदि निर्दिष्ट ताप पर दाब 1 bar हो तो फ्यूगेसिटी एक होती है। इन सभी मामलों में सबसे स्थायी रूप की सबसे कम मुक्त ऊर्जा होती है। मानक अवस्था परिपाटी को संक्षेप में इस प्रकार कह सकते हैं :

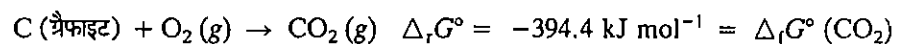
ठोस के लिए : 1 bar बाह्य दाब और निर्दिष्ट ताप पर शुद्ध पदार्थ।

द्रव के लिए : 1 bar बाह्य दाब और निर्दिष्ट ताप पर शुद्ध पदार्थ।

गैस के लिए : 1 bar आंशिक दाब और निर्दिष्ट ताप पर आदर्श गैस।

विलेय के लिए : एक मोलीय सांद्रता और निर्दिष्ट ताप पर आदर्श विलयन।

किसी पदार्थ की मानक गिब्स मुक्त संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\circ$, उस गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन को कहते हैं जो मानक अवस्था में किसी पदार्थ के एक मोल के, मानक अवस्थाओं में उसके तत्वों से बनने में होता है। $\Delta_f H^\circ$ की भांति ही सभी तत्वों की मानक गिब्स मुक्त संभवन ऊर्जा शून्य होती है। इस प्रकार $\Delta_f G^\circ (CO_2)$ निम्नलिखित अभिक्रिया की गिब्स मुक्त ऊर्जा होती है,



फ्यूगेसिटी (पलायनता) शब्द को "फ्लीटनेस" (fleetness) के लिए प्रयुक्त लैटिन शब्द से लिया गया है (जिसका अर्थ है तेज़ गति से जाना।) फ्यूगेसिटी, वास्तविक गैस की मोलीय गिब्स ऊर्जा का माप होता है। फ्यूगेसिटी का मात्रक वही होता है जो दाब का और जैसे-जैसे दाब शून्य के करीब होता जाता है उसका मान दाब के बराबर हो जाता है।

आदर्श विलयन की परिभाषा इस पाठ्यक्रम की इकाई 10 में दी जाएगी।

यह उल्लेखनीय है कि $\Delta_r G^\circ$ को किसी भी ताप पर निश्चित किया जा सकता है किन्तु सामान्यतया इन मानों को 298.15 K पर सारणीबद्ध किया जाता है। 298.15 K पर कुछ विशिष्ट पदार्थों के $\Delta_r G^\circ$ मान, सारणी 9.2 में दिए गए हैं।

सारणी 9.2 : 298.15 K पर कुछ विशिष्ट पदार्थों की मानक गिब्स मुक्त संभवन ऊर्जाएँ

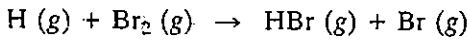
पदार्थ	$\Delta_r G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	पदार्थ	$\Delta_r G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
H (g)	203.3	NH ₃ (g)	-16.5
O (g)	230.1	CH ₄ (g)	-50.8
Cl (g)	105.4	C ₂ H ₆ (g)	-32.9
Br (g)	82.4	C ₂ H ₄ (g)	68.1
Br ₂ (g)	3.1	C ₂ H ₂ (g)	209.2
I (g)	70.3	बेन्ज़ीन (l)	124.3
I ₂ (g)	19.3	मेथेनॉल (l)	-166.4
H ₂ O (g)	-228.6	एथेनॉल (l)	-174.1
H ₂ O (l)	-237.2		
HF (g)	-273.2		
HCl (g)	-95.3		
HBr (g)	-53.4		
HI (g)	1.7		
CO (g)	-137.2		
CO ₂ (g)	-394.4		

मानक गिब्स मुक्त संभवन ऊर्जाएँ सारणी, मानक गिब्स मुक्त अभिक्रिया ऊर्जाओं के परिकलन में अत्यंत उपयोगी होती हैं। मानक गिब्स मुक्त अभिक्रिया ऊर्जा वह गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन है जो मानक अवस्थाओं में अभिकारकों के मानक अवस्थाओं में उत्पादों में रूपांतरण से प्राप्त होता है। दूसरे शब्दों में,

$$\left. \begin{array}{l} \text{मानक गिब्स मुक्त} \\ \text{अभिक्रिया ऊर्जा} \end{array} \right\} = \Delta_r G^\circ = \left(\begin{array}{l} \text{उत्पादों के } \Delta_r G^\circ \text{ मानों का योग} \\ \text{अभिकारकों के } \Delta_r G^\circ \text{ मानों का योग} \end{array} \right) \dots (9.66)$$

उदाहरण 5

सारणी 9.2 में दिए गए आंकड़ों के आधार पर नीचे दी गई अभिक्रिया के लिए मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा परिकलित कीजिए।



हल

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= [\Delta_r G^\circ (\text{HBr}) + \Delta_r G^\circ (\text{Br})] - [\Delta_r G^\circ (\text{H}) + \Delta_r G^\circ (\text{Br}_2)] \\ &= \{[-53.4 + 82.4] - [203.3 + 3.1]\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -177.4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

इसलिए, हाइड्रोजन परमाणु स्वतः ब्रोमीन गैस के साथ अभिक्रिया कर हाइड्रोजन ब्रोमाइड बनाते हैं।

बोध प्रश्न 6

सारणी 9.2 में दिए गए कुछ तत्वों के $\Delta_r G^\circ$ मान शून्य से भिन्न क्यों हैं?

.....

.....

.....

9.10 आंशिक मोलीय मात्राएँ और रासायनिक विभव

किसी विलायक में विलेय (solute) के विलयन (dissolution) से होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन, विलेय और विलायक की मात्राओं पर निर्भर करते हैं। उसी प्रकार आयतन, आंतरिक ऊर्जा, हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा और गिब्स मुक्त ऊर्जा आदि ऊष्मागतिक गुणधर्म भी तंत्र के संघटन पर निर्भर करते हैं किन्तु अभी तक हमने केवल संवृत-तंत्र पर विचार किया। अब विवृत तंत्र पर विचार करेंगे जिसमें घटकों की मात्राएं बदल सकती हैं।

यदि हम केवल एकल-समांगी प्रावस्था पर विचार करें जिसमें केवल एक घटक होता है तो मात्राश्रित गुणधर्म की मात्रा को पदार्थ की मात्रा से भाग देने पर मोलीय गुणधर्म बन जाता है। इन मोलीय गुणधर्मों को व्यक्त करने के लिए प्रतीकों के ऊपर रेखिका (bar) लगाई जाती है। इस प्रकार

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \text{ और } \bar{H} = \frac{H}{n}$$

पानी का मोलीय आयतन =

पानी का मोलर द्रव्यमान

पानी का घनत्व

$$= \frac{1.8 \times 10^{-2} \text{ kg}}{1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$= 18 \text{ cm}^3$$

(क्योंकि $1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$)

जिसमें n एकल-घटक की मात्रा (मोलों की संख्या) है तथा V और H पदार्थ के n मोलों के आयतन और एन्थैल्पी है। \bar{V} और \bar{H} पदार्थ के क्रमशः मोलीय आयतन और मोलीय एन्थैल्पी हैं। किन्तु यदि तंत्र ऐसी प्रावस्था में हो जिसमें अनेक घटक हों तो मिश्रण में किसी शुद्ध पदार्थ का एक मोल मिलाने का यह अर्थ नहीं कि उससे मात्रात्मक गुणधर्म का मान, मोलीय मात्रा में बढ़ जाता है। इस प्रकार यदि पानी और ऐल्कोहॉल के मिश्रण में पानी का एक मोल मिलाया जाय तो आयतन में वृद्धि 18 cm^3 के बराबर नहीं होती है बल्कि वह मिश्रण के संघटन पर निर्भर करती है। इस प्रकार हम आंशिक मोलीय मात्राओं की संकल्पना प्रस्तुत करते हैं जिसका दो या अधिक घटकों वाले विलयनों के मामले में विशेष उपयोग होता है। यदि शुद्ध घटक के एक मोल को इस प्रकार मिलाया जाए कि ताप, दाब और संघटन में कोई परिवर्तन न हो ($dT = 0$, $dp = 0$ और $dN = 0$) तो मिश्रण के मात्राश्रित गुणधर्म में होने वाले परिवर्तन को घटक की आंशिक मोलीय मात्रा कहते हैं। यह तब संभव है जब तंत्र को बहुत बड़ा मान लिया जाए।

समीकरण 9.67 को इस प्रकार पढ़ा जाता है :

G चार चरों T , p , n_1 और n_2 का फलन है। इसका अर्थ हुआ कि दो घटकों वाले तंत्र की मुक्त ऊर्जा, दाब, ताप और घटक 1 और 2 की मात्राओं पर निर्भर करती है।

समीकरण 9.68 को समीकरण 9.67 से लिखा जाता है क्योंकि dG पूर्ण अवकल है। पूर्ण अवकल का मान (जैसे dG) तंत्र द्वारा अपनाये जाने वाले प्रक्रम की किस्म पर नहीं बल्कि केवल चरों (जैसे p , T , n_1 , और n_2) के मानों पर निर्भर करता है। पूर्ण अवकल की अधिक अच्छी जानकारी के लिए इकाई के अंत में परिशिष्ट को देखिए।

जब तंत्र का संघटन बदलता है तो ताप, दाब और घटकों की मात्राओं में होने वाले अल्प परिवर्तन के लिए दो घटकों वाले तंत्र में गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन को इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$G = f(T, p, n_1, n_2) \quad \dots (9.67)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} dn_2 \quad \dots (9.68)$$

जिसमें n_1 और n_2 घटक 1 और 2 के मोलों की संख्या है और $N = n_1 + n_2 =$ घटकों के मोलों की कुल संख्या है।

दाई ओर के पहले पद में पादाक्षर p और N प्रदर्शित करते हैं कि दाब और संघटन स्थिर रखे हुए हैं जबकि ताप के सापेक्ष G में परिवर्तन को नोट किया जाता है। इसी प्रकार पादाक्षर T , N अथवा T , p , n_2 अथवा T , p , n_1 स्थिर प्राचलों को बतलाते हैं जबकि G को उस प्राचल के सापेक्ष परिवर्तन किया जाता है जिसे पादाक्षर में नहीं दिया गया है।

आंशिक व्युत्पन्न $\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}$ घटक 1 के प्रति मोल को, तंत्र में मिलाने से G में होने वाले परिवर्तन की दर को व्यक्त करता है जबकि ताप, दाब और घटक 2 की मात्रा को स्थिर रखा जाता है। उसे घटक 1 की आंशिक मोलीय मुक्त ऊर्जा (\bar{G}_1) अथवा केवल रासायनिक विभव (μ_1) भी कहते हैं।

दो घटकों के रासायनिक विभवों को इस प्रकार निर्दिष्ट किया जाता है,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} = \mu_1 \text{ और } \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \mu_2 \quad \dots (9.69)$$

स्थिर ताप, $dT = 0$, और स्थिर दाब, $dp = 0$, पर समीकरण 9.68 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$dG_{T,p} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad \dots (9.70)$$

रासायनिक विभव को अन्य ऊष्मागतिक फलनों के रूप में भी व्यक्त किया जा सकता है किन्तु हम उसे केवल गिब्स मुक्त ऊर्जा के रूप में व्यक्त करते हैं।

यदि किसी तंत्र का निश्चित संघटन हो और उसमें क्रमिक घटकों के n_1 और n_2 मोल हों तो समीकरण 9.70 के समाकलन से,

$$G_{T,p} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad \dots (9.71)$$

समीकरण 9.71 दो घटकों वाले तंत्र की मुक्त ऊर्जा को घटकों की आंशिक मोलीय मुक्त ऊर्जाओं के रूप में व्यक्त करता है। तंत्र की अन्य ऊष्मागतिक मात्राओं के लिए भी, आंशिक मोलीय मात्राओं के रूप में, ऐसे ही व्यंजकों को लिखा जा सकता है।

एक मोल पानी को एथनॉल के बहुत अधिक आयतन में मिलाने से होने वाली आयतन-वृद्धि पानी के मोलीय आयतन के बराबर नहीं होती है, इसका कारण इस पाठ्यक्रम के इकाई 10 में स्पष्ट किया जाएगा।

आंशिक मोलीय मात्राओं के महत्व को निम्नलिखित उदाहरण से समझा जा सकता है। पानी के एक मोल को एथनॉल की बहुत अधिक मात्रा में मिलाने पर देखा जाता है कि आयतन में वृद्धि, पानी के मोलीय आयतन (18 cm^3) के बराबर नहीं होती है बल्कि केवल 14 cm^3 होती है। $14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ एथनॉल के बहुत अधिक आयतन में पानी का आंशिक मोलीय आयतन है। इस प्रकार निश्चित संघटन के मिश्रण में पदार्थ का आंशिक मोलीय आयतन वह आयतन वृद्धि है जो पदार्थ को, विलयन की बहुत अधिक मात्रा में मिलाने से उत्पन्न होती है। सामान्य रूप से जब A के n_A मोलों को B के n_B मोलों के साथ मिलाया जाता है तो मिश्रण का कुल आयतन (V) समीकरण 9.72 से प्राप्त किया जा सकता है जिसे समीकरण 9.71 की भांति ही लिखा जाता है।

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad \dots (9.72)$$

जिसमें \bar{V}_A और \bar{V}_B क्रमशः A और B के आंशिक मोलीय आयतन हैं।

यदि 3.80 मोल पानी को 0.500 मोल एथानॉल के साथ मिलाया जाय तो विलयन का कुल आयतन कितना होगा? दिया है कि इस संघटन में पानी और एथानॉल के आंशिक मोलीय आयतन क्रमशः $1.80 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ और $5.34 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ हैं।

हल

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O}) &= 3.80 \text{ mol} & \bar{V}(\text{H}_2\text{O}) &= 1.80 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \\ n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 0.500 \text{ mol} & \bar{V}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 5.34 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

समीकरण 9.72 के प्रयोग से,

$$\begin{aligned} V &= (3.80 \text{ mol}) \times (1.80 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) + \\ &\quad (0.500 \text{ mol}) \times (5.34 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ &= 6.84 \times 10^{-5} \text{ m}^3 + 2.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \\ &= 9.51 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

आइए, अब यह पढ़ें कि किसी विलयन में विद्यमान दो घटकों के रासायनिक विभवों में परिवर्तन के परस्पर एक महत्वपूर्ण संबंध (जिसे गिब्स इहेम समीकरण कहते हैं) की व्युत्पत्ति करने में, समीकरण 9.71 का उपयोग कैसे किया जा सकता है।

गिब्स इहेम समीकरण

समीकरण 9.71 के अनुसार किसी दिए गए ताप और दाब पर सामांगी प्रावस्था के लिए कुल गिब्स मुक्त ऊर्जा रासायनिक विभवों और प्रत्येक घटक के मोलों की संख्या के गुणनफलों के योग के बराबर होती है। इसलिए तंत्र की गिब्स मुक्त ऊर्जा या तो तंत्र में किसी घटक के रासायनिक विभव के अथवा उसकी मात्रा के परिवर्तन से बदल सकती है। दिए गए ताप और दाब पर G में परिवर्तन को प्रदर्शित करने वाले सामान्य व्यंजक को समीकरण 9.71 के अवकलन से प्राप्त किया जा सकता है, अर्थात्

$$dG_{T,p} = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \quad \dots (9.73)$$

इस समीकरण की समीकरण 9.70 से तुलना करने पर,

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad \dots (9.74)$$

इस समीकरण को गिब्स इहेम समीकरण कहते हैं।

$$\text{अथवा, } d\mu_1 = - \left(\frac{n_2}{n_1} \right) d\mu_2 \quad \dots (9.75)$$

जिसका अर्थ है कि घटक 1 और 2 के लिए रासायनिक विभवों को स्वतंत्र रूप से परिवर्तित नहीं किया जा सकता है। यदि μ_2 बढ़ता है तो μ_1 निश्चित मात्रा में कम हो जाएगा। इस समीकरण का द्विअंगी भिन्नियों के द्रव-वाष्प, द्रव-ठोस और द्रव-द्रव के साम्य में विशेष प्रयोग होता है।

आइए, अब देखें कि ताप और दाब के साथ रासायनिक विभव में कैसे परिवर्तन होता है?

रासायनिक विभव की ताप और दाब पर निर्भरता

समीकरण 9.20 से, $dG = Vdp - SdT$

$$\text{इसलिए } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \dots (9.21)$$

$$\text{और } \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad \dots (9.23)$$

हम जानते हैं कि i घटक का रासायनिक विभव (μ_i) इस प्रकार व्यक्त किया जाता है,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad \dots (9.76)$$

जिसमें $j = i$ को छोड़कर सभी घटक। यह ध्यान देने योग्य है कि पादाक्षर n_j का अर्थ है कि i को छोड़कर सभी घटकों की मात्राएँ स्थिर रखी गई हैं।

स्थिर दाब और संघटन पर ताप के सापेक्ष समीकरण 9.76 में दिए गए μ_i के अवकलन से

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n_i}$$

क्योंकि G अवस्था फलन है,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{p,N} \right]_{T,p,n_j}$$

संपूर्ण अवकलों के किसी एक गुणधर्म के द्वारा समीकरण 9.76 से समीकरण 9.77 और 9.78 प्राप्त किए जा सकते हैं। क्योंकि dG संपूर्ण अवकल है इसलिए T और n_i के सापेक्ष G द्वितीय घात अवकल, चाहे किसी भी क्रम में लिए जाएं, समान होते हैं।

समीकरण Eq. 9.21, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

इसलिए $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,N} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} (-S) \right]_{T,p,n_j} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = -\bar{S}_i \quad \dots (9.77)$

अर्थात् $\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n_i} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T}$

इस प्रकार p और n_i के सापेक्ष G के द्वितीय घात अवकल, चाहे किसी भी क्रम में लिए जाएं, समान होते हैं।

अर्थात् $\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_i} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial p}$

क्योंकि G एक ऊष्मागतिक गुणधर्म है अतः किसी भी क्षण G में परिवर्तन, T, n_i अथवा p, n_i आदि चरों के मानों पर निर्भर करता है न कि उस तरीके अथवा अनुक्रम पर जिसके अनुसार वे परिवर्तित होते हैं।

जिसमें \bar{S}_i, i वें घटक की आंशिक मोलीय एन्ट्रॉपी है। क्योंकि किसी पदार्थ की एन्ट्रॉपी हमेशा धनात्मक होती है इसलिए ताप में वृद्धि के साथ उसका रासायनिक विभव अथवा गिब्स मुक्त ऊर्जा घट जाएगी। समीकरण 9.77 से स्पष्ट है कि-स्थिर दाब और संघटन पर μ_i ताप पर निर्भर करता है।

आइए, अब ऐसे व्यंजक की व्युत्पत्ति करें जो μ_i की दाब पर निर्भरता को व्यक्त करने में उपयोगी हो।

समीकरण 9.76 में दिए गए μ_i को स्थिर ताप और संघटन पर दाब के सापेक्ष अवकलन करने पर

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,N} &= \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_i} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{\partial G}{\partial p} \right]_{T,N} \right]_{T,p,n_j} \end{aligned}$$

समीकरण 9.23 से, $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

इसलिए $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,N} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} (V) \right]_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \bar{V}_i \quad \dots (9.78)$

जिसमें \bar{V}_i घटक i का आंशिक मोलीय आयतन है। समीकरण 9.78 स्थिर ताप और संघटन पर μ_i की दाब पर निर्भरता को निश्चित करता है।

आदर्श गैसों का रासायनिक विभव

आदर्श गैसों के मिश्रण में घटकों के रासायनिक विभव को तीन प्रकार से व्यक्त किया जा सकता है। आइए, पहले घटक के आंशिक दाब के शब्दों में उसके रासायनिक विभव के लिए व्यंजक व्युत्पन्न करें।

किसी आदर्श गैस के लिए,

$$pV = nRT \quad \dots (9.79)$$

आइए, ताप T , कुल दाब p और आयतन V पर किसी आदर्श गैस मिश्रण पर विचार करें। माना प्रत्येक घटक के मोलों की संख्या क्रमशः n_1, n_2, \dots, n_i और प्रत्येक घटक का आंशिक दाब क्रमशः p_1, p_2, \dots, p_i है।

समीकरण 9.79 से,

$$V = \frac{nRT}{p} = (n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots) \frac{RT}{p} = n_i \frac{RT}{p}$$

जिसमें n_i सभी घटकों के मोलों की कुल संख्या है। स्थिर ताप और दाब पर उपर्युक्त समीकरण में V को n_i के सापेक्ष अवकलन करने पर

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \bar{V}_i = \frac{RT}{p}$$

पादाक्षर n_i व्यक्त करता है कि i को छोड़कर अन्य घटकों की मात्राओं को स्थिर रखा गया है। किन्तु समीकरण 9.78 से,

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,N}$$

इसलिए $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,N} = \frac{RT}{p} \quad \dots (9.80)$

अथवा $d\mu_i = RT \frac{dp}{p} = RT \ln p \quad \dots (9.81)$

यदि घटक i का आंशिक दाब p_i और गैसों के मिश्रण का कुल दाब p हो तो डाल्टन के आंशिक दाब नियम के अनुसार,

$$p_i = \frac{n_i}{n} p = x_i p$$

जिसमें x_i , घटक i का मोल अंश है। दोनों और लघुगणक लेने पर,

$$\ln p_i = \ln x_i + \ln p$$

यदि x_i स्थिर हो तो $\ln p_i$ के अवकलन से हम लिख सकते हैं कि

$$d \ln p_i = d \ln p$$

इसका अर्थ हुआ कि स्थिर संघटन के गैसीय मिश्रण में घटक का आंशिक दाब, कुल दाब के अनुसार बदलता है।

समीकरण 9.81 में $d \ln p$ को प्रतिस्थापित करने पर,

$$d \mu_i = RT d \ln p_i$$

$\mu_i(1) \rightarrow \mu_i(p_i)$ और $1 \rightarrow p_i$ सीमाओं के बीच समाकलन करने पर,

$$\int_{\mu_i(1)}^{\mu_i(p_i)} d\mu_i = RT \int_1^{p_i} d \ln p_i$$

$$[\mu]_{\mu_i(1)}^{\mu_i(p_i)} = RT [\ln p_i]_1^{p_i}$$

अथवा $\mu_i(p_i) - \mu_i(1) = RT \ln p_i - RT \ln 1$

अर्थात् $\mu_i(p_i) - \mu_i(1) = RT \ln p_i$ (क्योंकि $\ln 1 = 0$)

अथवा $\mu_i(p_i) = \mu_i(1) + RT \ln p_i$... (9.82)

समीकरण 9.82 में $\mu_i(p_i)$, T ताप पर i वें घटक का रासायनिक विभव है जबकि उसका आंशिक दाब p_i है और $\mu_i(1)$, उसी ताप पर रासायनिक विभव है जबकि आंशिक दाब इकाई है। इसलिए $\mu_i(1)$, $\mu_i(p_i)$ के बराबर है जबकि $p_i = 1$ bar, अर्थात् $\mu_i(1)$, 1 bar पर मानक अवस्था में रासायनिक विभव है। इस प्रकार साधारण तौर पर समीकरण 9.82 को इस रूप में लिखा जा सकता है।

$$\mu_i(p_i) = \mu_i^\circ(p) + RT \ln p_i \quad \dots (9.83)$$

जिसमें आंशिक दाब p_i पर i वें घटक का रासायनिक विभव है और $\mu_i^\circ(p)$ उसका मानक रासायनिक विभव है। समीकरण 9.83 आदर्श गैस i का, मिश्रण में उसके आंशिक दाब के रूप में, रासायनिक विभव प्रदर्शित करता है। आइए, अब एक आदर्श गैस के रासायनिक विभव के लिए, मिश्रण में उसकी सान्द्रता के रूप में, व्यंजक व्युत्पन्न करें।

समीकरण 9.83 को सान्द्रता के शब्दों में रूपांतरित करने के लिए हम आदर्श गैस नियम का उपयोग करते हैं और

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$
 रखते हैं जिसमें c_i , i वें घटक की सान्द्रता है। माना $\mu_i(c_i)$, i वें घटक का रासायनिक

विभव है जबकि आदर्श गैसों के मिश्रण में उसकी सान्द्रता c_i है।

$$\text{इसलिए } \mu_i(c_i) = \mu_i(p_i) = \mu_i^\circ(p) + RT \ln p_i$$

$$= \mu_i^\circ(p) + RT \ln c_i + RT \ln RT$$

अथवा $\mu_i(c_i) = \mu_i^\circ(c) + RT \ln c_i$... (9.84)

यहाँ $\mu_i^\circ(c) = \mu_i^\circ(p) + RT \ln RT$ जो मानक अवस्था (जब c_i का मान इकाई होता है) में i वें घटक के रासायनिक विभव के बराबर होता है।

इसी प्रकार के व्यंजक की व्युत्पत्ति i वें घटक के मोल-अंश (x_i) के शब्दों में की जा सकती है। इसके लिए हम डाल्टन के आंशिक दाब नियम का उपयोग करते हैं, $p_i = p x_i$ जिसमें p_i , i वें घटक का आंशिक दाब है और p , आदर्श गैसों के मिश्रण का कुल दाब है।

माना मिश्रण में $\mu_i(x_i)$ मोल-अंश के रूप में i वें घटक का रासायनिक विभव है।

समीकरण 9.83 के उपयोग से,

$$\begin{aligned} \mu_i(x_i) &= \mu_i(p_i) = \mu_i^\circ(p) + RT \ln p_i \\ &= \mu_i^\circ(p) + RT \ln x_i + RT \ln p \end{aligned}$$

इसलिए $\mu_i(x_i) = \mu_i^\circ(x) + RT \ln x_i$... (9.85)

जिसमें $\mu_i(x) = \mu_i(p) + RT \ln p$ जो मानक अवस्था (जब $x_i = 1$) में i वें घटक के रासायनिक विभव के बराबर होता है। समीकरण 9.83, 9.84 और 9.85 केवल आदर्श तंत्रों के लिए होते हैं। यदि कोई तंत्र आदर्श व्यवहार से विचलित हो जाता है तो इन समीकरणों के संशोधित रूपों का प्रयोग किया जाता है।

अगले भाग में हम ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम और पदार्थों की एन्ट्रॉपी के परिकलन में उसके अनुप्रयोग के बारे में पढ़ेंगे।

9.11 ऊष्मागतिकी का तृतीय नियम

ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम का उपयोग विभिन्न रासायनिक और भौतिक प्रक्रमों में एन्ट्रॉपी परिवर्तनों के परिकलित के लिए किया गया है। किन्तु एन्ट्रॉपी के निरपेक्ष मानों का परिकलन अभी तक नहीं हो पाया है। अब हम मानक एन्ट्रॉपी के लिए ऐसे पैमाने को ज्ञात करने का प्रयत्न करेंगे जिससे निश्चित एन्ट्रॉपी को किसी तंत्र की विभिन्न अवस्थाओं से संबंधित कर सकें।

नेर्स्ट ऊष्मा प्रमेय

हम गिब्स-हेल्महोल्ट्स समीकरण (समीकरण 9.43) से आरंभ करते हैं।

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p \quad (9.43)$$

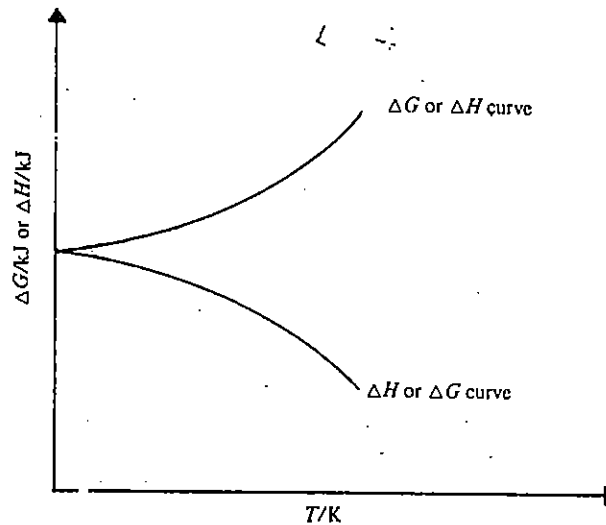
भाग 9.6 में हमने बताया कि यदि दो भिन्न तापों पर ΔG के मान ज्ञात हों तो ΔH का मान परिकलित किया जा सकता है। किन्तु इस प्रश्न का उत्तर नहीं दिया गया कि क्या ΔH आंकड़ों से ΔG परिकलित किया जा सकता है?

समीकरण 9.43 से एक बात स्पष्ट है कि यदि $\left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p$ का अनंत मान न हो तो जब हम परम शून्य ताप के निकट

पहुंचते हैं तो ΔG और ΔH के मान बराबर हो जाते हैं। किन्तु रिचर्ड्स ने सेलों के विद्युत् वाहक बलों (electromotive force values) के अध्ययन के दौरान पाया कि वास्तव में जैसे-जैसे ताप कम होता है,

$\left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p$ का मान वास्तव में कम हो जाता है। इस प्रेक्षण से नेर्स्ट ने यह निष्कर्ष निकाला कि $\left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p$

का मान इस प्रकार घटता जाता है कि परम शून्य ताप पर उसका मान शून्य हो जाता है। इसका अर्थ हुआ कि ΔG और ΔH परम शून्य ताप पर एक-दूसरे के निकट ही नहीं आते हैं बल्कि उपगामी रूप से (asymptotically) ऐसा करते हैं। (अर्थात् वे इस प्रकार एक-दूसरे के निकट आते हैं कि इस बिन्दु पर उनके वक्र अतिव्याप्त (overlap) हो जाते हैं जैसा कि चित्र 9.1 में दिखाया गया है।)



चित्र 9.1: ताप के साथ ΔG और ΔH में परिवर्तन

गणितीयतः इस कथन को इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं।

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d(\Delta G)}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d(\Delta H)}{dT} = 0 \quad (9.86)$$

इसे नेर्स्ट ऊष्मा प्रमेय कहते हैं जो केवल शुद्ध ठोसों के लिए प्रयुक्त होता है। यह द्रवों और गैसों के लिए लागू नहीं होता है क्योंकि परम शून्य ताप पर उनका अस्तित्व नहीं रहता है।

इकाई 7 के समीकरण 7.23 के अनुसार,

$$\left[\frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} \right]_p = \Delta C_p$$

और पुनः समीकरण 9.42 के अनुसार

$$\left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S$$

यहाँ ΔS अभिक्रिया के साथ होने वाले एन्ट्रॉपी परिवर्तन को व्यक्त करता है और ΔC_p स्थिर दाब पर उत्पादों और अभिकारकों की कुल ऊष्मा धारिताओं में अंतर है। समीकरण 9.86 को इस प्रकार लिख सकते हैं:

$$\int_{T=0}^{T_1} \Delta S = \int_{T=0}^{T_1} \Delta C_p = 0 \quad \dots (9.87)$$

दूसरे शब्दों में, परम शून्य ताप पर, स्थिर दाब पर अभिकारकों और उत्पादों की ऊष्मा धारिताओं में कोई अंतर नहीं होता है। इसका अर्थ यह हुआ कि 0 K पर सभी पदार्थों का C_p मान समान होता है। बाद के अध्ययन से ज्ञात हुआ कि परम शून्य ताप पर ठोस की ऊष्मा धारिता शून्य होती है।

$$\text{अर्थात् } 0 \text{ K पर, } C_p = 0 \quad \dots (9.88)$$

किसी अभिक्रिया के साथ होने वाले एन्ट्रॉपी-परिवर्तन के लिए इसी प्रकार के तर्क से यह परिणाम निकलता है कि परम शून्य ताप पर सभी ठोसों की एन्ट्रॉपी समान होती है और मैक्स प्लैंक के अनुसार यह एन्ट्रॉपी-मान शून्य होता है।

जिन परिणामों की अब तक चर्चा की गई है, उन्हें ऊष्मागतिकी का तृतीय नियम के रूप में कहा जा सकता है: "जब ताप परम शून्य के पास पहुँचता है तो शुद्ध पूर्ण क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ की एन्ट्रॉपी शून्य हो जाती है।"

ऐसे ठोसों की शून्य एन्ट्रॉपी आसानी से समझी जा सकती है क्योंकि पूर्ण क्रिस्टलीय ठोस का अर्थ है परमाणुओं, अणुओं और आयनों का पूर्ण विन्यास-क्रम अथवा परम शून्य ताप पर इकाई 8 की समीकरण 8.87 की सूक्ष्मदर्शी अवस्थाओं (Ω) की संख्या एक होती है और पदार्थ की एन्ट्रॉपी शून्य होती है।

$$S = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0 \quad \dots (8.87)$$

यदि ठोस पूर्णतया क्रिस्टलीय न हो तो 0 K ताप पर उसकी निरपेक्ष एन्ट्रॉपी शून्य नहीं होती है। इसकी चर्चा इकाई 8 के भाग 8.12 में की जा चुकी है।

ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम के अनुप्रयोग

यदि हम ताप में परिवर्तन के साथ एन्ट्रॉपी-परिवर्तन के लिए कोई व्यंजक व्युत्पन्न कर सकें तो एन्ट्रॉपी की निम्न सीमा के कारण तंत्र का निरपेक्ष एन्ट्रॉपी-मान ज्ञात किया जा सकता है। आइए, इकाई 8 के समीकरण 8.37 में दिए गए सुपरिचित संबंध $TdS = dq$ से और इकाई 6 के समीकरण 6.3 में दिए सुपरिचित संबंध $dq_p = C_p dT$ से आरंभ करें।

$$\text{इसलिए स्थिर दाब पर } TdS = C_p dT$$

$$\text{अर्थात् } dS = C_p \frac{dT}{T} \quad \dots (9.89)$$

यदि ताप सीमाओं 0 और T तथा एन्ट्रॉपी सीमाओं 0 और S के बीच समीकरण 9.89 का समाकलन करें तो,

$$\int_0^S dS = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \quad \dots (9.90)$$

जिसमें T ताप पर एन्ट्रॉपी S है और तृतीय नियम के अनुसार 0 K ताप पर एन्ट्रॉपी शून्य ($S_0 = 0$) है।

$$\begin{aligned} \text{इसलिए, } S_T - S_0 = S_T &= \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \\ &= \int_0^T C_p d \ln T \quad \dots (9.91) \end{aligned}$$

$T \rightarrow 0$ का अर्थ होता है कि ताप लगभग परम शून्य के निकट है।

समीकरण 8.87 में Ω अनेक सूक्ष्मदर्शी अवस्थाओं की संख्या अथवा स्पिनोर्स के विन्यास की विधाओं को प्रदर्शित करता है। परम शून्य ताप पर पूर्ण क्रिस्टलीय पदार्थ के लिए विन्यास की केवल एक विधा होती है। अर्थात् $\Omega = 1$

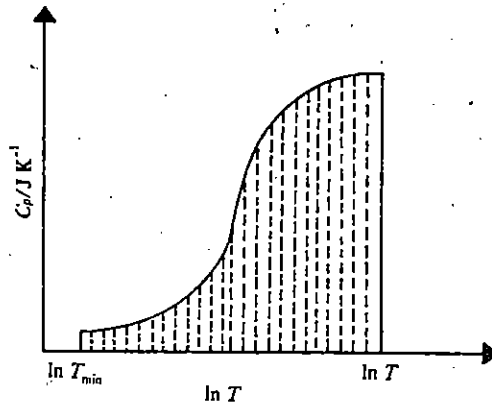
S_T का मान परिकलित करने के लिए पदार्थ की ऊष्मा धारिता 0 K से उस ताप तक ज्ञात होनी चाहिए जिस पर एन्ट्रॉपी को परिकलित किया जाता है। लगभग 10 K से 15 K तक ठोसों की ऊष्मा धारितायें ज्ञात हैं। इस ताप से नीचे ठोसों की ऊष्मा धारितायें डेबाई समीकरण द्वारा ज्ञात की जाती हैं :

$$C_p \approx C_v = aT^3 \quad \dots (9.92)$$

जिसमें a स्थिरांक है। a का मान किसी निम्न ताप पर C_p के मान से ज्ञात किया जाता है। इस ताप को T_{\min} द्वारा व्यक्त किया जाता है। T_{\min} वह न्यूनतम ताप है जिस पर ठोस के C_p को आसानी से मापा जा सकता है। समीकरण 9.92, 0 K के निकट अल्प ताप पर क्रिस्टलीय ठोस के लिए वैध है। समीकरण 9.91 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$S_T = \int_0^{T_{\min}} C_p \frac{dT}{T} + \int_{T_{\min}}^T C_p \frac{dT}{T} = \int_0^{T_{\min}} aT^3 \frac{dT}{T} + \int_{T_{\min}}^T C_p d \ln T \quad \dots (9.93)$$

पहले समाकल का मानांकन डेबाई समीकरण (समीकरण 9.92) की सहायता से किया जाता है। दूसरे समाकल का मानांकन C_p को $\ln T$ के सम्मुख आलेखन (चित्र 9.2)) द्वारा किया जाता है। वक्र के अंदर का छायांकित क्षेत्र दूसरे समाकल के मान के बराबर होता है।



चित्र 9.2 : $\ln T$ के साथ C_p में परिवर्तन

समीकरण 9.93 को इस प्रकार सरल कर सकते हैं :

$$\begin{aligned} S_T &= \int_0^{T_{\min}} aT^3 \frac{dT}{T} + \int_{T_{\min}}^T C_p d \ln T \\ S_T &= a \int_0^{T_{\min}} T^2 dT + \int_{T_{\min}}^T C_p d \ln T \text{ क्योंकि } a \text{ एक स्थिरांक है} \\ &= a \left[\frac{T^3}{3} \right]_0^{T_{\min}} + \int_{T_{\min}}^T C_p d \ln T \end{aligned}$$

$$\text{इसलिए } S_T = \frac{a}{3} T_{\min}^3 + \int_{T_{\min}}^T C_p d \ln T \quad \dots (9.94)$$

इस विधि का प्रयोग करते समय, यह ध्यान में रखना चाहिए कि शून्य केल्विन (0 K), और T K तापों के बीच होने वाले किसी भी प्रावस्था परिवर्तन का निरपेक्ष एन्ट्रॉपी में योगदान होता है। प्रावस्था परिवर्तन की एन्ट्रॉपी ΔS_{trans} इकाई 8 के समीकरण 8.75 द्वारा प्राप्त होती है।

$$\Delta S_{\text{trans}} = \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T} \quad \dots (8.75)$$

जिसमें ΔH_{trans} और T प्रावस्था संक्रमण के क्रमशः एन्थैल्पी और ताप हैं। प्रावस्था संक्रमण के अंतर्गत ठोस से द्रव, द्रव से वाष्प अथवा एक अपरूप से दूसरा अपरूप जैसे परिवर्तन आते हैं।

आइए, अब किसी पदार्थ की T K पर वाष्प प्रावस्था में निरपेक्ष मोलीय एन्ट्रॉपी परिकलित करें। यह निरपेक्ष मोलीय एन्ट्रॉपी, विभिन्न चरणों में होने वाले एन्ट्रॉपी परिवर्तनों के योग से प्राप्त होती है जैसा कि नीचे दिया गया है :

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{a}{3} T_{\min}^3 && \text{ठोस का ताप } 0 \text{ K से } T_{\min} \text{ K तक बढ़ने में होने वाला} \\
 &&& \text{एन्ट्रॉपी परिवर्तन} \\
 &+ \int_{T_{\min}}^{T_f} \bar{C}_p(s) d \ln T && \text{ठोस को } T_{\min} \text{ से उसके गलनांक तक गरम करने में होने वाला} \\
 &&& \text{एन्ट्रॉपी परिवर्तन} \\
 &+ \frac{\Delta H_{fus}}{T_f} && \text{ठोस का द्रव में संगलन में होने वाला एन्ट्रॉपी परिवर्तन} \\
 &+ \int_{T_f}^{T_b} \bar{C}_p(l) d \ln T && \text{पदार्थ को उसकी द्रव अवस्था में गलनांक से क्वथनांक तक गरम} \\
 &&& \text{करने में होने वाला एन्ट्रॉपी परिवर्तन} \\
 &+ \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} && \text{द्रव के वाष्पन में होने वाला एन्ट्रॉपी परिवर्तन} \\
 &+ \int_{T_b}^T \bar{C}_p(g) d \ln T && \text{वाष्प को क्वथनांक से ताप } T \text{ तक गरम करने में होने वाला} \\
 &&& \text{एन्ट्रॉपी परिवर्तन}
 \end{aligned}
 \quad \dots (9.95)$$

यदि कोई पदार्थ गिन-गिन अपरूपों में पाया जाता हो तो पदार्थ की निरपेक्ष मोलीय एन्ट्रॉपी परिकलित करते समय समीकरण 8.75 के अनुसार प्राप्त अपरूप संक्रमण का ΔS_{trans} को भी योग करना चाहिए।

जिसमें $\bar{C}_p(s)$, $C_p(l)$ और $\bar{C}_p(g)$ क्रमशः ठोस, द्रव और गैसीय प्रावस्थाओं की मोलीय ऊष्मा धारितायें हैं। T_f और T_b गलनांक और क्वथनांक हैं और ΔH_{fus} तथा ΔH_{vap} क्रमशः संगलन और वाष्पन की मोलीय एन्थैल्पी हैं। इसलिए समीकरण 9.95 में मोलीय ऊष्मा धारिताओं के मानों, मोलीय एन्थैल्पी और तापों का मान प्रतिस्थापित करने पर पदार्थ की निरपेक्ष मोलीय एन्ट्रॉपी परिकलित की जा सकती है।

9.12 सारांश

स्वतः परिवर्तन के लिए तंत्र और परिवेश की कुल एन्ट्रॉपी में वृद्धि नहीं चाहिए। यदि एन्ट्रॉपी को स्वतः प्रवृत्ति की कसौटी मान लिया जाए तो तंत्र और परिवेश दोनों के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन ज्ञात करना आवश्यक है। यह सुविधाजनक नहीं होता है क्योंकि तंत्र और परिवेश दोनों में होने वाले परिवर्तनों का ध्यान रखना पड़ता है। इसलिए स्वतः प्रवृत्ति की कसौटी को इस प्रकार विकसित किया जाता है कि केवल तंत्र के गुणधर्मों में होने वाले परिवर्तनों को ध्यान में रखा जाता है। इस कार्य के लिए दो अतिरिक्त अवस्था फलनों, हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा (A) और गिब्स मुक्त ऊर्जा (G) को परिभाषित किया जाता है। हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा में कमी, कार्य की वह अधिकतम मात्रा है जिसे किसी परिवर्तन के दौरान तंत्र से प्राप्त किया जा सकता है। गिब्स मुक्त ऊर्जा में कमी उस अधिकतम उपयोगी कार्य की माप होता है जिसे स्थिर ताप और दाब पर तंत्र से प्राप्त किया जा सकता है। किसी भौतिक अथवा रासायनिक प्रक्रम का गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (जो $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ संबंध से प्राप्त होता है) प्रक्रम की स्वतः प्रवृत्ति की कसौटी होता है। स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम के लिए ΔG का ऋणात्मक मान होता है।

मैक्सवेल संबंध विरिष्ट मात्रा की परिवर्तन-दर को (जिसे प्रयोग द्वारा निर्धारित नहीं किया जा सकता है) आयतन, दाब और ताप की परिवर्तन-दरों के साथ समीकृत करते हैं। गिब्स हेल्महोल्ट्स समीकरण द्वारा ΔU अथवा ΔH का परिकलन किया जा सकता है बशर्ते ΔA अथवा ΔG के मान दो तापों पर ज्ञात हों। क्लॉसियस-क्लैपेरोन समीकरण का उपयोग द्रवों के वाष्पन की मोलीय एन्थैल्पी के परिकलन में किया जाता है बशर्ते दो भिन्न तापों पर वाष्प दाब के मान ज्ञात हों। मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन, $\Delta_r G^\circ$ मानक अवस्था वाले अभिकारकों का मानक अवस्था वाले उत्पादों में परिवर्तन पर आधारित है।

किसी दिए गए पदार्थ का रासायनिक विभव तंत्र का वह मुक्त ऊर्जा परिवर्तन है जो स्थिर ताप और दाब पर उस पदार्थ के एक मोल को तंत्र की बहुत अधिक मात्रा में मिलाने से उत्पन्न होता है ताकि तंत्र के कुल संघटन में कोई विशेष परिवर्तन न हो। गिब्स-डहेम समीकरण प्रदर्शित करता है कि किसी द्वि-अंगी तंत्र में किसी एक घटक के रासायनिक विभव में परिवर्तन का दूसरे घटक के रासायनिक विभव के मान पर प्रभाव पड़ता है। नेर्स्ट ऊष्मा प्रमेय के अनुसार परम शून्य ताप पर ΔG और ΔH न केवल एक दूसरे के बराबर हो जाते हैं बल्कि परम शून्य ताप के निकट धीरे-धीरे एक-दूसरे के समीप आ जाते हैं। परम शून्य ताप पर प्रत्येक पदार्थ की एन्ट्रॉपी शून्य हो जाती है और पूर्ण क्रिस्टलीय पदार्थ के मामले में वह वास्तव में शून्य होती है।

9.13 अंत में कुछ प्रश्न

- रिक्त स्थानों को भरिए —
 - किसी अभिक्रिया का मुक्त ऊर्जा परिवर्तन उस को सूचित करता है जिसमें अभिक्रिया होती है।
 - किसी प्रक्रम के स्वतः होने के लिए की एन्ट्रॉपी में वृद्धि होनी चाहिए।
 - यदि किसी अभिक्रिया में $\Delta H < 0$ और $\Delta S < 0$ हो तो तापों पर अभिक्रिया अग्र दिशा में होती है।
 - किसी पदार्थ की एन्ट्रॉपी 0 K से ऊपर सदैव होती है।
- बताइए कि क्या नीचे दी गई अभिक्रिया 298 K पर मानक अवस्था की स्थितियों में स्वतः होगी अथवा नहीं।
 $\text{CCl}_4(l) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{HCl}(g) + \text{CHCl}_3(l)$
 दिया है कि 298 K पर इस अभिक्रिया के लिए
 $\Delta_r H^\circ = -91.35 \text{ kJ}$ और $\Delta_r S^\circ = 41.50 \text{ J K}^{-1}$
- किसी आदर्श गैस के 1.00 मोल के उत्क्रमणीय समतापी संपीडन के दौरान $3.00 \times 10^2 \text{ K}$ पर उसका दाब 101.3 Pa से बढ़कर 1013 Pa हो जाता है। उस गैस का गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन परिकलित कीजिए।
- किसी प्रक्रम में 303 K पर मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) -140.5 kJ और 313 K पर -137.5 kJ पाया गया है। 308 K पर प्रक्रम का एन्थैल्पी परिवर्तन परिकलित कीजिए।
- जब पदार्थ A के 2.00 मोल और पदार्थ B के 3.00 मोल को मिलाया गया तो कुल आयतन $2.10 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ हो गया। यदि A का आंशिक मोलीय आयतन $2.00 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ हो तो B का आंशिक मोलीय आयतन कितना होगा?
- $3.00 \times 10^2 \text{ K}$ पर किसी अभिक्रिया का $\Delta_r G = -121.0 \text{ kJ}$ और $\Delta_r H = -46.0 \text{ kJ}$ है। $3.00 \times 10^2 \text{ K}$ पर उस अभिक्रिया का $\Delta_r S$ परिकलित कीजिए।

9.14 उत्तर

बोध प्रश्न

- हमें कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन का ध्यान रखना है जो तंत्र और परिवेश के एन्ट्रॉपी-परिवर्तनों के योग के बराबर होता है। सामान्यतया परिवेश के एन्ट्रॉपी-परिवर्तन को परिकलित करना आसान नहीं होता है।
- गिब्स मुक्त ऊर्जा में कमी, उस उपयोगी कार्य की अधिकतम मात्रा के बराबर होती है जिसे तंत्र स्थिर ताप और दाब पर कर सकता है।
- देखिए भाग 9.4।
- दिया है कि $\Delta H_{\text{vap}} = 2.74 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$

$$T_2 = 306 \text{ K};$$

$$T_1 = ?$$

$$p_2 = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa};$$

$$p_1 = 9.85 \times 10^3 \text{ Pa}$$

इन मानों को क्लैपरॉन-क्लेसियस समीकरण में प्रतिस्थापित करने पर,

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\log \frac{1.00 \times 10^5 \text{ Pa}}{9.85 \times 10^3 \text{ Pa}} = \frac{2.74 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \frac{(306 - T_1) \text{ K}}{(306 T_1) \text{ K}^2}$$

$$(5.0000 - 3.9934) = 1.431 \times 10^3 \left(\frac{306 - T_1}{306 T_1} \right)$$

$$1.0066 = 4.68 \frac{(306 - T_1)}{T_1}$$

यह उचित होगा कि उच्च वाष्प दाब-मान को p_2 (और संगत ताप को T_2) तथा निम्न वाष्प दाब मान को p_1 (और संगत ताप को T_1) के रूप में व्यक्त किया जाय। इससे लघुगणकीय पद को सरल करने में सहायता मिलेगी।

$$\text{इसलिए } \frac{(306 - T_1)}{T_1} = \frac{1.0066}{4.68}$$

$$= 0.2151$$

$$(306 - T_1) = 0.2151 T_1$$

$$\text{अथवा } 1.2151 T_1 = 306 \text{ K or } T_1 = 252 \text{ K}$$

- 5) क) अग्र अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है, अर्थात् ΔH ऋणात्मक है। अग्र-अभिक्रिया के लिए ΔS ऋणात्मक होता है क्योंकि गैसीय अभिकारकों की अपेक्षा गैसीय उत्पादों के अणुओं की संख्या कम होती है।

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

क्योंकि ΔH ऋणात्मक है और ΔS ऋणात्मक है, ΔG का मान केवल न्यून तापों पर ही ऋणात्मक होगा, अर्थात् न्यून तापों पर अभिक्रिया स्वतः होगी।

- ख) ऊष्माशोषी अभिक्रिया होने के कारण, ΔH धनात्मक है। गैसीय स्पीशीज़ की संख्या में वृद्धि हुई है (एक अणु से दो परमाणु प्राप्त होते हैं)। इसलिए ΔS भी धनात्मक है।

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

यदि ΔH धनात्मक हो और ΔS धनात्मक हो तो केवल उच्च तापों पर ही ΔG का ऋणात्मक मान प्राप्त होगा।

- 6) ये तत्व अपनी सर्वाधिक स्थायी अवस्था में नहीं हैं।

अंत में कुछ प्रश्न

- 1) (i) दिशा (ii) विश्व (iii) अल्प (iv) धनात्मक।

$$2) \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$= (-91.35 \text{ kJ}) - (298 \text{ K})(41.50 \text{ J K}^{-1}) \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}$$

$$= -103.7 \text{ kJ}$$

$\Delta_r G$ के ऋणात्मक मान से संकेत मिलता है कि 298 K पर अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित होगी।

- 3) समीकरण 9.25 से,

$$\Delta G = 2.303 nRT \log \frac{P_2}{P_1}$$

$$= 2.303 \times 1.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \times 3.00 \times 10^2 \text{ K} \log \frac{1013 \text{ Pa}}{101.3 \text{ Pa}}$$

$$\Delta G = 5.74 \times 10^3 \text{ J} = 5.74 \text{ kJ}$$

$$4) \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p = \frac{(-137.5 \text{ kJ} - (-140.5 \text{ kJ}))}{(313 \text{ K} - 303 \text{ K})} = 0.300 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$\Delta G \text{ at } 308 \text{ K} = \frac{(-137.5 - 140.5) \text{ kJ}}{2} = -139.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta G - T \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p$$

$$\Delta H = -139.0 \text{ kJ} - (308 \text{ K} \times 0.300 \text{ kJ K}^{-1})$$

$$= -231 \text{ kJ}$$

$$5) \bar{V}_{\text{Total}} = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

$$2.10 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = [(2.00 \times 2.00 \times 10^{-5}) + (3.00 \times \bar{V}_B)] \text{ m}^3$$

$$\bar{V}_B = \frac{(2.10 \times 10^{-4} - 4.00 \times 10^{-5}) \text{ m}^3}{3.00 \text{ mol}} = \frac{1.70 \times 10^{-4}}{3.00} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$= 5.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$6) \Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

$$-121.0 \text{ kJ} = -46.0 \text{ kJ} - T\Delta_r S$$

$$T\Delta_r S = -46.0 \text{ kJ} + 121.0 \text{ kJ} = 75.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r S = \frac{75.0 \text{ kJ}}{3.00 \times 10^2 \text{ K}} = 0.250 \text{ kJ K}^{-1} = 250 \text{ J K}^{-1}$$

9.15 परिशिष्ट

संपूर्ण अवकल (Total Differentials)

आइए, परतंत्र चर, x , पर विचार करें ताकि उसका मान केवल चर y और z पर निर्भर करता हो,

$$\text{अर्थात् } x = f(y, z) \quad \dots \text{ (A.1)}$$

y और z में किसी भी परिवर्तन के लिए x में भी परिवर्तन होगा। साथ ही यदि x में इस प्रकार उत्पन्न परिवर्तन पर अनुसरण पथ का कोई प्रभाव न पड़े तो dx को संपूर्ण अवकल कहते हैं। y और z में परिवर्तनों के शब्दों में dx के मान को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad \dots \text{ (A.2)}$$

इस समीकरण का अर्थ नीचे दिया गया है :

$$x \text{ में कुल परिवर्तन} = \left\{ \begin{array}{l} \left[\begin{array}{l} y \text{ में एक यूनिट परिवर्तन के} \\ \text{कारण } x \text{ में परिवर्तन जबकि} \\ z \text{ स्थिर रहता है} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{l} y \text{ में वास्तविक अत्यणु} \\ \text{परिवर्तन} \end{array} \right] + \\ \left[\begin{array}{l} z \text{ में एक यूनिट परिवर्तन के} \\ \text{कारण } x \text{ में परिवर्तन, जबकि} \\ y \text{ स्थिर रहता है।} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{l} z \text{ में वास्तविक अत्यणु} \\ \text{परिवर्तन} \end{array} \right] \end{array} \right\}$$

तुलना करके आप देख सकते हैं कि समीकरण A.1 और 9.67 तथा समीकरण A.2 और 9.68 समान हैं। केवल मात्र अंतर यह है कि x , दो चरों y और z पर निर्भर करता है जबकि G चार चरों, T , p , n_1 और n_2 पर निर्भर करता है। फलस्वरूप समीकरण 9.58 में दाईं ओर चार पद हैं जिनमें प्रत्येक पद विशेष चर में दिए गए परिवर्तन के कारण G में होने वाले परिवर्तन को व्यक्त करता है।

संपूर्ण अवकल का एक अभिलक्षण यह है कि ऊपर दिए गए x के समान चर के द्वि-घात अवकल (second-order differentials) समान होते हैं।

$$\text{अर्थात् } \frac{\partial^2 x}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 x}{\partial z \partial y} \quad \dots \text{ (A.3)}$$

इसका अर्थ हुआ कि x में समान परिवर्तन होता है भले ही उसे पहले z और फिर y के सापेक्ष विचरित किया जाए अथवा विलोमतः।



उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-04

भौतिक रसायन-I

खंड,

3

विलयन तथा प्रावस्था नियम

इकाई 10

विलयन-I

5

इकाई 11

विलयन-II

29

इकाई 12

अणुसंख्य गुणधर्म

45

इकाई 13

प्रावस्था साम्य

68

विलयन तथा प्रावस्था नियम

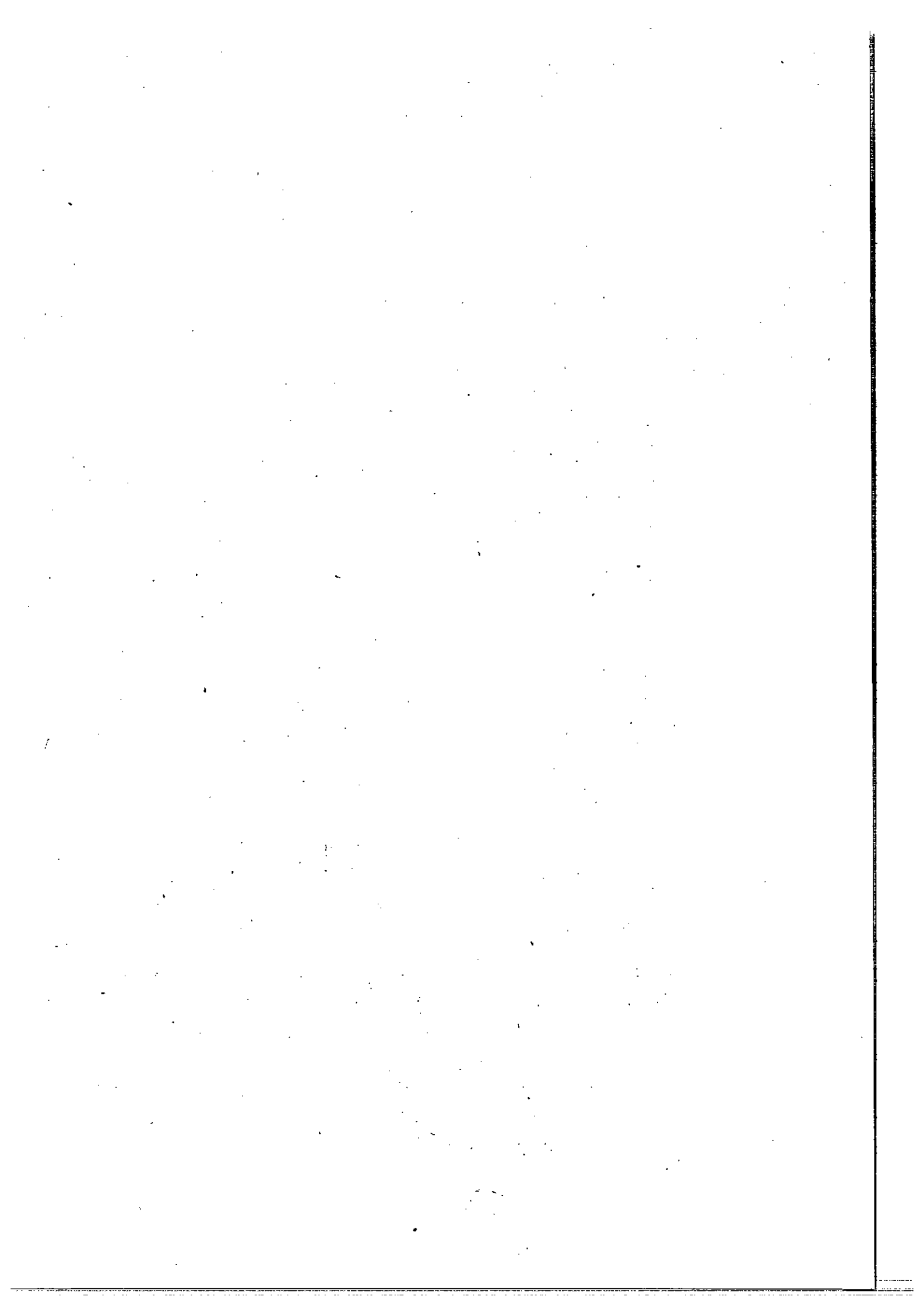
खंड 2 में हमने भौतिक व रासायनिक साम्य का अध्ययन ऊष्मागतिकी के आधार पर किया था। खंड 3 में हम भौतिक साम्य के कुछ पहलुओं पर अपना ध्यान केंद्रित करेंगे। खंड 4 में हम रासायनिक साम्य की व्याख्या करेंगे।

इस खंड में चार इकाइयां हैं। इकाई 10 में हम पूर्णतया मिश्रणीय द्रव तंत्रों की चर्चा करेंगे। पहले हम पूर्णतया मिश्रणीय द्रवों के वाष्प दाब की संघटन पर निर्भरता का अध्ययन करेंगे। फिर हम देखेंगे कि पूर्णतया मिश्रणीय द्रवों के संघटन में परिवर्तन से उनके क्वथनांकों में किस प्रकार परिवर्तन होता है। इकाई 11 में हम अंशतः मिश्रणीय तथा पूर्णतया अमिश्रणीय द्रव तंत्रों के अभिलक्षणों की व्याख्या करेंगे।

इकाई 12 में हम अणुसंख्य गुणधर्मों की व्याख्या करेंगे तथा अवाष्पशील विलेयों के आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान के निर्धारण में उनके महत्व की चर्चा करेंगे। इकाई 13 में हम एक घटक व द्विघटक तंत्रों के प्रावस्था साम्य की चर्चा करेंगे।

इस खंड के अध्ययन के बाद, आप

- पूर्णतया मिश्रणीय द्रव मिश्रणों के अध्ययन में राउल्ट नियम को लागू कर सकेंगे,
- अंशतः मिश्रणीय द्रवों की मिश्रणीयता की ताप पर निर्भरता की व्याख्या कर सकेंगे,
- अणुसंख्य गुणधर्मों का उपयोग करके अवाष्पशील विलेयों के आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमानों के निर्धारण की विधियों की व्याख्या कर सकेंगे,
- एक घटक व द्विघटक तंत्रों के अध्ययन के लिए प्रावस्था नियम को लागू कर सकेंगे।



इकाई 10 विलयन-I

इकाई की रूपरेखा

- 10.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 10.2 विलयनों के प्रकार
- 10.3 विलयनों की सान्द्रता को व्यक्त करने के विभिन्न तरीके
- 10.4 द्रवों में ठोसों के विलयन
- 10.5 द्रवों में गैसों के विलयन
- 10.6 द्रवों में द्रवों के विलयन
- 10.7 राउल्ट नियम वक्र
- 10.8 द्रव और वाष्प संघटन के साथ वाष्प दाब परिवर्तन
- 10.9 क्वथनांक आरेख
- 10.10 सारांश
- 10.11 अंत में कुछ प्रश्न
- 10.12 उत्तर

10.1 प्रस्तावना

विलयन, दो या अधिक पदार्थों का समांगी मिश्रण होता है जिसका संघटन भिन्न-भिन्न हो सकता है। विलयन में दो घटक होते हैं, विलेय (solute) और विलायक (solvent)। जो पदार्थ अधिक अनुपात में होता है उसे विलायक और जो पदार्थ कम अनुपात में होता है उसे विलेय कहते हैं। विद्यमान घटकों की संख्या के अनुसार विलयन द्वि-अंगी (दो घटक), त्रि-अंगी (तीन घटक) अथवा चतुष्क (चार घटक) हो सकता है। विद्यमान विलेय और विलायक की अवस्था के अनुसार, विलयन 9 प्रकार के होते हैं। विलयन की सान्द्रता को मोलरता (molarity), मोललता (molality), मोल-अंश (mole fraction) आदि अनेक रूपों में व्यक्त किया जाता है। ताप-वृद्धि के साथ साधारणतया द्रवों में ठोसों की विलेयता बढ़ जाती है। द्रवों में गैसों की विलेयता हेनरी नियम (Henry's law) द्वारा नियंत्रित होती है। राउल्ट नियम (Raoult's law) का पालन करने वाले द्रव विलयनों को आदर्श विलयन (ideal solutions) कहते हैं। जो विलयन राउल्ट नियम का पालन नहीं करते हैं उन्हें अनादर्श-विलयन (non-ideal solutions) कहते हैं। इस इकाई में उपर्युक्त पहलुओं पर विचार किया जाएगा। साथ ही द्रवों के प्रभाजी आसवन (fractional distillation) पर भी विचार किया जाएगा। अगली इकाई में हम अंशतः मिश्रणीय (partially miscible) और पूर्णतः अमिश्रणीय (completely immiscible) द्रवों का अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई का अध्ययन करने के बाद, आप :

- विलयन की परिभाषा दे सकते हैं,
- विभिन्न प्रकार के विलयनों को सूचीबद्ध कर सकते हैं,
- विलयनों की सान्द्रता अलग-अलग प्रकार से व्यक्त कर सकते हैं,
- विलेयता की परिभाषा दे सकते हैं,
- विलेयता वक्रों की व्याख्या कर सकते हैं,
- हेनरी नियम को बता सकते हैं,

- राउल्ट नियम को बता सकते हैं,
- आदर्श और अनादर्श विलयनों में भेद कर सकते हैं,
- राउल्ट नियम वक्रों की चर्चा कर सकते हैं,
- प्रभाजी आसवन सिद्धांत की व्याख्या कर सकते हैं, और
- स्थिरकवायी (azeotrope) शब्द की परिभाषा दे सकते हैं।

10.2 विलयनों के प्रकार

विलयन ठोस, द्रव अथवा गैसीय अवस्था में पाए जाते हैं। भौतिक अवस्था के अनुसार विलयनों को सारणी 10.1 के अनुसार वर्गीकृत किया जा सकता है।

सारणी 10.1 : विलयनों के प्रकार

विलेय	विलायक	उदाहरण
गैस	गैस	गैसों का मिश्रण (जैसे, वायु)
गैस	द्रव	वातित (aerated) जल (जो कि उच्च दाब पर जल में CO ₂ का विलयन होता है)।
गैस	ठोस	धातुओं अथवा खनिजों द्वारा अधिशोषित (adsorbed) गैस (जैसे, स्पेलेडियम में H ₂)।
द्रव	गैस	आर्द्रवायु
द्रव	द्रव	जल में ऐल्कोहॉल
द्रव	ठोस	जिंक में पारा (जिंक अमलगम)
ठोस	गैस	वायु में कपूर
ठोस	द्रव	जल में नमक
ठोस	ठोस	मिश्र धातु (जैसे पीतल)

जल में पदार्थों के विलयनों को जलीय विलयन (aqueous solutions) कहते हैं जबकि अन्य विलयकों में बने विलयनों को अजलीय विलयन

(non-aqueous solutions) कहते हैं।

धातुओं के पारे (mercury) के विलयनों को अमलगम कहते हैं, जैसे—सोडियम अमलगम, जिंक अमलगम आदि।

अमलगमन (Amalgamation) से धातुओं के गुणधर्मों में परिवर्तन हो जाता है। उदाहरण के लिए सोडियम धातु एक प्रबल अपचायक (reducing agent) है जबकि सोडियम अमलगम में अपचायक है।

विलयन की वही भौतिक अवस्था होती है जो विलायक की। इस इकाई में हम ठोस-द्रव, गैस-द्रव और द्रव-द्रव विलयनों का अध्ययन करेंगे।

बोध प्रश्न 1

नीचे दिए गए विलयनों के प्रकार बताइए :

i) पाँच रुपये का सिक्का

ii) सोडियम अमलगम

iii) सोडा वाटर।

10.3 विलयनों की सान्द्रता को व्यक्त करने के विभिन्न तरीके

किसी विलयन में विलेय और विलायक की आपेक्षिक मात्राओं को सान्द्रता के रूप में व्यक्त किया जाता है। विलयनों की सान्द्रता को व्यक्त करने के कुछ तरीके इस प्रकार हैं :

(i) मोलरता (M)

यदि 1 dm³ विलयन में पदार्थ के x मोल भुले हों तो उस विलयन को x मोलर अथवा x M विलयन कहते हैं।

1 dm³ (1 L अथवा 10⁻³ m³) विलयन में विद्यमान विलेय के मोलों की संख्या को मोलरता कहते हैं। यदि 1 dm³ विलयन में 0.1 mol विलेय मौजूद हो तो हम कहते हैं कि विलयन 0.1 मोलर (0.1 M) है।

$$\text{मोलरता (M)} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{dm}^3 \text{ में विलयन का आयतन}} \quad \dots (10.1)$$

उल्लेखनीय है कि सान्द्रता को मोलरता के रूप में व्यक्त करने के लिए विलयन के आयतन को dm^3 में व्यक्त करना चाहिए।

(ii) मोललता (m)

एक किलोग्राम विलायक में विद्यमान विलेय के मोलों की संख्या को मोललता कहते हैं। यदि एक किलोग्राम जल में एक मोल विलेय घोला जाए तो विलयन की सान्द्रता एक मोलल (1 m) होती है।

$$\text{मोललता (m)} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{किलोग्राम में विलायक का द्रव्यमान}} \quad \dots (10.2)$$

(iii) नॉर्मलता (N)

1 L विलयन में विद्यमान विलेय के ग्राम तुल्यांक की संख्या को उनकी नॉर्मलता कहते हैं। यदि 1 L विलयन में विलेय का एक ग्राम-तुल्यांक घुला हो तो उसे एक नॉर्मल विलयन कहते हैं, जिसे 1 N द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$\text{नॉर्मलता (N)} = \frac{\text{g L}^{-1} \text{ में प्रबलता}}{\text{तुल्यांकी भार}} \quad \dots (10.3)$$

(iv) मोल-अंश (x)

किसी विलयन में विलेय का मोल-अंश, विलेय के मोलों की संख्या और विलेय और विलायक के मोलों की कुल संख्या का अनुपात होता है। यदि विलेय के n_2 मोल विलायक के n_1 मोलों में घुले हों तो विलायक और विलेय के मोल-अंश को निम्नलिखित व्यंजकों द्वारा व्यक्त किया जा सकता है :

किसी विलयन में विद्यमान सभी घटकों के मोल-अंशों का योग सदैव एक होता है।

$$\text{विलायक का मोल-अंश } (x_1) = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \dots (10.4)$$

$$\text{विलेय का मोल-अंश } (x_2) = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \dots (10.5)$$

(v) प्रतिशत

प्रतिशत के रूप में विलयन की सान्द्रता को चार भिन्न प्रकार से व्यक्त कर सकते हैं :

- 10 mL ऐल्कोहॉल 100 mL विलयन में मौजूद हो तो = 10% (V/V)
- 10 g NaCl 100 mL विलयन में मौजूद हो तो = 10% (W/V)
- 10 mL ऐल्कोहॉल 100 g विलयन में मौजूद हो तो = 10% (V/W)
- 10 g NaCl 100 g विलयन में विद्यमान हो तो = 10% (W/W)

जब तक अन्यथा न बताया जाय 10% विलयन को हमेशा भार विभाजन भार (W/W) लेना चाहिए।

(vi) भाग प्रति दस लाख (ppm)

यदि विलयन में विलेय बहुत अल्प मात्रा में विद्यमान हो तो सान्द्रता को भाग प्रति दस लाख (parts per million—ppm) में व्यक्त किया जाता है। उदाहरण के लिए 10^6 ग्राम (दस लाख ग्राम) समुद्री जल में 5.8 ग्राम ऑक्सीजन घुली होती है। इसका अर्थ हुआ कि समुद्री जल के दस लाख भागों में ऑक्सीजन के 5.8 भाग हैं। इसलिए समुद्री जल में ऑक्सीजन की सान्द्रता 5.8 ppm है। वायुमंडल को प्रदूषित करने वाली गैसों की सान्द्रता भी ppm में व्यक्त की जाती है।

मोल-अंश, मोललता, ppm, ppb और प्रतिशत (W/W) के अतिरिक्त सभी सान्द्रता मात्रक ताप के साथ परिवर्तित होते हैं।

$$1 \text{ ppm} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (ग्राम में)}}{\text{विलयन का कुल द्रव्यमान (ग्राम में)}} \times 10^6 \quad \dots (10.6)$$

समीकरण 10.6 की भांति ppb (parts per billion) की परिभाषा इस प्रकार दे सकते हैं :

$$1 \text{ ppb} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (ग्राम में)} \times 10^9}{\text{विलयन का कुल द्रव्यमान (ग्राम में)}}$$

उदाहरण 1

सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल में भार से 98% अम्ल होता है। उसका घनत्व $1.85 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ है। उसकी मोलरता ज्ञात कीजिए।

हल :

सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल के घनत्व से हम समझते हैं कि यदि 100% अम्ल होता (अर्थात् पूरा सल्फ्यूरिक अम्ल होता) तो 1 m^3 अम्ल का भार $1.85 \times 10^3 \text{ kg}$ होता। किन्तु दिए गए नमूने में भार से 98% अम्ल है। इसलिए 1 m^3 सान्द्रित सल्फ्यूरिक अम्ल में H_2SO_4 का द्रव्यमान,

$$= \frac{98 \times 1.85 \times 10^3}{100} \text{ kg}$$

$$= 1.81 \times 10^3 \text{ kg}$$

सल्फ्यूरिक अम्ल की मोलरता = $\frac{\text{सल्फ्यूरिक अम्ल के मोलों की संख्या}}{\text{आयतन (dm}^3 \text{ में)}}$

$1 \text{ m} = 10 \text{ dm}$

$1 \text{ m}^3 = (10 \text{ dm})^3$

$= 10^3 \text{ dm}^3$

$$= \frac{\text{सल्फ्यूरिक अम्ल का द्रव्यमान}}{\text{सल्फ्यूरिक अम्ल का मोलर द्रव्यमान}} \times \frac{1}{\text{आयतन (dm}^3 \text{ में)}}$$

$$= \frac{1.81 \times 10^3 \text{ kg}}{0.098 \text{ kg mol}^{-1}} \times \frac{1}{10^3 \text{ dm}^3}$$

$= 18.5 \text{ M}$

बोध प्रश्न 2

एक विलयन में जल और एथानॉल प्रत्येक क. द्रव्यमान 0.100 kg है। प्रत्येक घटक का मोल-अंश ज्ञात कीजिए।

.....

10.4 द्रवों में ठोसों के विलयन

द्रवों में ठोसों के विलयनों में द्रव को विलायक और ठोस को, जिसे घोला जाता है, विलेय कहते हैं। जब स्थिर ताप पर द्रव (विलायक) की दी गई मात्रा में ठोस को धीरे-धीरे मिलाया जाता है तो एक ऐसी अवस्था आती है जब कुछ ठोस अविलीन रह जाता है। ऐसी अवस्था में विलयन को संतृप्त विलयन (saturated solution) कहते हैं। किसी दिए गए ताप पर संतृप्त विलयन बनाने के लिए 0.100 kg विलायक में घोले जा सकने वाले विलेय के द्रव्यमान को उसकी विलेयता (solubility) कहते हैं।

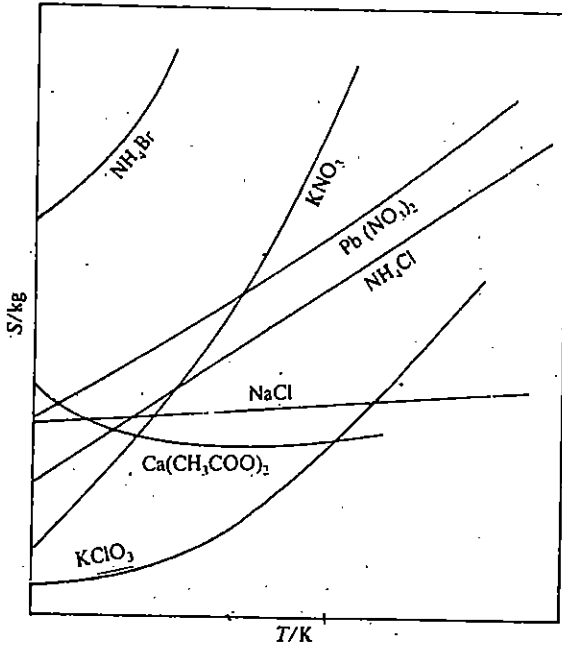
द्रव में ठोस की विलेयता ताप के साथ बदलती है। ताप के सम्मुख विलेयता के आलेख को विलेयता वक्र (solubility curve) कहते हैं। कुछ विशिष्ट विलेयता-वक्रों को चित्र 10.1 में दिखाया गया है।

ताप में वृद्धि के साथ जल में अनेक आयनिक पदार्थों की विलेयता बढ़ जाती है। ताप-वृद्धि के साथ सोडियम क्लोराइड की विलेयता बहुत कम बढ़ती है। ताप-वृद्धि के साथ कैल्सियम ऐसीटेट की विलेयता घट जाती है।

अनेक मामलों में जब विलेय को विलायक में घोला जाता है तो ऊष्मा का अवशोषण होता है अर्थात् शीतलन होता है। इसलिए ला-शातैलिए (Le-Chatelier) के नियम के अनुसार जब विलेय के संपर्क में संतृप्त विलयन के ताप में वृद्धि की जाती है तो तंत्र इस प्रकार कार्य करता है कि ऊष्मा का अवशोषण हो अर्थात् परिवर्तन इस प्रकार होगा कि शीतलन हो। इसलिए ताप-वृद्धि के साथ पदार्थ की विलेयता में वृद्धि होगी।

कुछ लवणों के जल में घुलने से (जैसे कार्बनिक अम्लों के कैल्सियम लवणों के जल में घुलने से) ऊष्मा उत्पन्न होती है। स्पष्ट है कि ताप-वृद्धि के साथ ऐसे लवणों की विलेयता घट जाती है।

ला-शातैलिए नियम के अनुसार यदि साम्यावस्था पर किसी तंत्र की सांद्रता, दाब और ताप में परिवर्तन किया जाय तो तंत्र इस प्रकार विस्थापित होगा है कि उसको प्रवृत्त परिवर्तन के प्रभाव को समायोजन करने की होगी है। इकाई 14 में इस नियम का विस्तृत अध्ययन किया जाएगा।



चित्र 10.1: विभिन्न विलयों के विलेयता वक्र; S विलेयता और T ताप को व्यक्त करता है।

10.5 द्रवों में गैसों के विलयन

अधिकांश गैसों में कम अथवा अधिक मात्रा में जल या कुछ अन्य द्रवों में घुलती है। गैस में अणु बहुत दूर होते हैं। द्रव विलायक में घुलने के बाद गैस के अणु बहुत निकट आ जाते हैं। अतः इस प्रकार कह सकते हैं कि जल में घुलने से पहले गैस के संघनन से द्रव प्राप्त होना चाहिए। गैस का संघनन ऊष्माक्षेपी प्रक्रम है। विलयन की एन्थैल्पी की अपेक्षा संघनन की एन्थैल्पी अधिक होती है। इस प्रकार गैस का घुलना ऊष्माक्षेपी प्रक्रम है (अर्थात् ऊष्मा उत्पन्न होती है)। द्रव में गैस की विलेयता अवशोषण गुणांक (absorption coefficient) अथवा बुन्सेन गुणांक के रूप में मापी जाती है। इसका नाम बुन्सेन नाम के वैज्ञानिक के नाम पर रखा गया है जिसने इसे प्रस्तुत किया था। इसे α द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है। इस मानक ताप और दाब पर (273.15 K और $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ पर) गैस का वह आयतन है जो प्रयोग के ताप और $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ दाब पर विलायक के इकाई आयतन में घुलता है। कुछ गैसों के अवशोषण-गुणांक सारणी 10.2 में दिए गए हैं।

सारणी 10.2: 293 K पर अवशोषण गुणांक

विलायक	कार्बन डाइऑक्साइड	हाइड्रोजन	ऑक्सीजन	नाइट्रोजन
जल	0.88	0.018	0.028	0.015
एथानॉल	3.00	0.081	0.142	0.130
बेन्जीन	—	0.060	0.165	0.105

गैसों की विलेयता को प्रभावित करने वाले कारक

किसी द्रव में गैस की विलेयता निम्न कारकों पर निर्भर करती है :

- ताप,
- दाब, और
- गैस और विलायक का स्वभाव।

अब प्रत्येक कारक की अलग-अलग चर्चा की जाएगी।

1. ताप का प्रभाव

किसी द्रव में गैस का घुलना ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है। इसलिए ला-शातैलिए नियम के अनुसार द्रव में गैस की विलेयता ताप-वृद्धि के साथ घट जाती है। जल को 373 K से नीचे गरम करने पर इस व्यवहार को देखा जा सकता है जबकि धुली हवा के बुलबुले निकलते हैं।

2. दाब का प्रभाव — हेनरी नियम

द्रवों में ठोसों की विलेयता पर दाब का अधिक प्रभाव नहीं पड़ता है क्योंकि इस क्रिया में आयतन-परिवर्तन बहुत अधिक नहीं होता है। किन्तु दाब में परिवर्तन के साथ द्रव में गैस की विलेयता में बहुत परिवर्तन होता है। अंग्रेज रसायनज्ञ हेनरी ने सन् 1803 में ज्ञात किया कि दिए गए ताप पर गैस दाब में वृद्धि के साथ गैस की विलेयता में भी वृद्धि होती है। उन्होंने एक सामान्य नियम प्रस्तुत किया जिसे हेनरी नियम कहते हैं। उसे इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं :

स्थिर ताप पर विलयन के ऊपर गैस का आंशिक दाब विलयन में गैस की सान्द्रता के समानुपाती होता है।

उदाहरण के लिए ऑक्सीजन का दाब दुगुना करने से विलायक की दी गई मात्रा में घुलने वाली ऑक्सीजन की मात्रा भी दुगुनी हो जाएगी।

$$p = Kx \quad \dots (10.7)$$

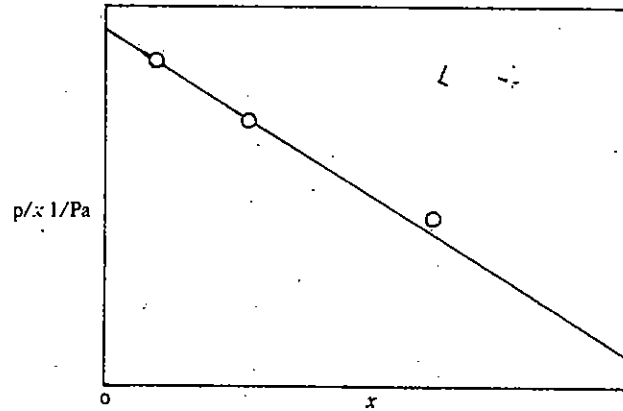
जिसमें p विलयन के ऊपर गैस का आंशिक दाब है और x मोल-अंश के रूप में, विलयन में गैस की विलेयता है। K एक स्थिरांक है जो विलायक और गैस के विशिष्ट संयोजन का अभिलाक्षणिक होता है। उसे हेनरी नियम स्थिरांक कहते हैं। आंशिक दाब को पास्कल (Pa) के रूप में व्यक्त किया जाता है।

समीकरण 10.7 से हेनरी नियम स्थिरांक को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$K = \frac{p}{x} \quad \dots (10.8)$$

K की विमाएं (dimensions) दाब की विमाओं के अनुरूप होती है। आदर्श विलयन न होने के कारण K समीकरण 10.8 के अनुसार स्थिरांक नहीं है। इसका मान प्राप्त करने के लिए p/x अनुपात को x के सम्मुख आलेखित कर उसे $x = 0$ तक बहिर्वेशित (extrapolate) किया जाता है। ऐसा आलेख चित्र 10.2 में दिखाया गया है।

कुछ गैसों के हेनरी नियम स्थिरांक सारणी 10.3 में दिए गए हैं।

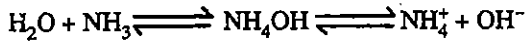
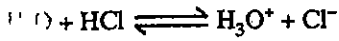


चित्र 10.2: हेनरी नियम स्थिरांक का मानांकन।

सारणी 10.3 : 298 K पर हेनरी नियम स्थिरांक

गैस	$K/10^9 \text{ Pa}$	
	जल में	बेन्जीन में
H_2	7.12	0.37
N_2	8.68	0.24
O_2	4.40	—
CO	5.80	0.16
CO_2	0.17	0.01

यह देखा गया है कि हेनरी नियम का सर्वाधिक पालन उन गैसों के विलयन करते हैं जो विलायक के साथ अभिक्रिया नहीं करती हैं। अतः यह नियम जल में हाइड्रोजन क्लोराइड और अमोनिया की विलेयता के लिए वैध नहीं है क्योंकि हाइड्रोजन क्लोराइड जल में आयनित हो जाता है और अमोनिया जल के साथ रासायनिक संयोजन कर लेता है।



3. गैस और विलायक का संघाव

सामान्यतया गैसों दूसरे विलायकों की अपेक्षा उन विलायकों में अधिक विलेय होती हैं जिनके साथ वे रासायनिक अभिक्रिया करती हैं। उदाहरण के लिए, हाइड्रोजन क्लोराइड गैस बेन्ज़ीन की अपेक्षा जल में अधिक विलेय है। आसानी से द्रवित होने वाली गैसों सामान्य विलायकों में अधिक विलेय होती हैं।

उदाहरण 2

O_2 के लिए हेनरी नियम स्थिरांक का मान $4.40 \times 10^9 \text{ Pa}$ है। 298 K पर जल में ऑक्सीजन की मोलरता परिकल्पित कीजिए। विलयन के ऊपर ऑक्सीजन का आंशिक दाब $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ है। यह मान लें कि 1.00 dm^3 जलीय विलयन का भार 1.00 kg है।

हल

$$K = 4.40 \times 10^9 \text{ Pa}$$

$$p = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{ऑक्सीजन का मोल-अंश, } x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\begin{aligned} x_{\text{O}_2} &= \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + \frac{1.00 \text{ kg}}{0.018 \text{ kg mol}^{-1}}} \\ &= \frac{n_{\text{O}_2}}{\frac{1.00}{0.018} \text{ mol} + 55.6 \text{ mol}} \end{aligned}$$

ऊपर लगभग मान निकाला गया है क्योंकि H_2O के मोलों की संख्या की तुलना में O_2 के मोलों की संख्या नगण्य है।

समीकरण 10.8 में मानों को प्रतिस्थापित करने पर,

$$4.40 \times 10^9 \text{ Pa} = \frac{1.00 \times 10^5 \text{ Pa}}{n_{\text{O}_2}/55.6 \text{ mol}} = \frac{1.00 \times 10^5 \text{ Pa}}{n_{\text{O}_2}} \times 55.6 \text{ mol}$$

$$\text{अथवा } n_{\text{O}_2} = \frac{1.00 \times 10^5 \text{ Pa}}{4.40 \times 10^9 \text{ Pa}} \times 55.6 \text{ mol} = 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

दूसरे शब्दों में, 298 K पर जल में ऑक्सीजन की विलेयता $1.26 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ है क्योंकि 1 kg (अथवा 1 dm^3) विलयन में ऑक्सीजन के 1.26×10^{-3} मोल होते हैं।

बोध प्रश्न 3

मछलियाँ गरम जल में क्यों नहीं रह सकती हैं ?

.....

.....

.....

10.6 द्रवों में द्रवों के विलयन

द्रव-द्रव प्रकार के विलयनों में हम केवल द्वि-अंगी द्रव विलयनों पर अर्थात् जिन विलयनों में केवल दो द्रव होते हैं, विचार करेंगे। यदि दो द्रवों A और B को मिलाया जाय तो निम्नलिखित संभावनाएं हो सकती हैं :

- द्रव A, द्रव B के साथ सभी अनुपातों में पूर्णतया मिश्रणीय हो (जैसे, जल और एथानॉल, टॉलुईन और बेन्ज़ीन आदि)।
 - द्रव A और द्रव B एक-दूसरे में अंशतः मिश्रणीय हों (जैसे, जल और फीनॉल)।
 - द्रव A और द्रव B एक-दूसरे में पूर्णतया अमिश्रणीय हों (जैसे, जल और कार्बन टेट्राक्लोराइड)।
- हम इस इकाई में पूर्णतया मिश्रणीय द्रव-मिश्रणों की चर्चा करेंगे। अन्य दो प्रकारों पर इकाई 11 में विचार किया जाएगा।

राउल्ट नियम

माना किसी द्वि-अंगी विलयन में दो द्रव A और B हैं जो एक-दूसरे में सभी अनुपातों में पूर्णतया मिश्रणीय हैं। माना A विलायक और B विलेय है। सन् 1880 में फ्रांसीसी रसायनज्ञ, राउल्ट ने ज्ञान किया कि जब किसी अवाष्पशील विलेय को किसी द्रव विलायक में घोला जाता है तो विलायक का वाष्प दाब कम हो जाता है। यदि विलेय और विलायक दोनों वाष्पशील हों तो दोनों के वाष्प दाब कम हो जाते हैं। इन प्रेक्षणों के आधार पर उन्होंने एक व्यापक नियम प्रस्तुत किया जिसे राउल्ट नियम कहते हैं।

“किसी विलयन में वाष्पशील घटक का आंशिक वाष्प दाब, शुद्ध घटक के वाष्प दाब और विलयन में उसके मोल-अंश के गुणनफल के बराबर होता है।”

यदि द्रव विलयन में x_A और x_B क्रमशः घटक A और B के मोल-अंश हों तथा p_A और p_B इन घटकों के वाष्प दाब हों तो राउल्ट नियम के अनुरार,

$$p_A = p_A^0 x_A \quad \dots (10.9)$$

$$p_B = p_B^0 x_B \quad \dots (10.10)$$

यदि दाब आदर्श गैस की भांति व्यवहार करे तो डाल्टन के आंशिक दाब के नियम के अनुसार कुल वाष्प दाब, p , इस प्रकार होगा,

$$p = p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B \quad \dots (10.11)$$

आदर्श विलयन

जो विलयन सभी सांद्रताओं और सभी तापों पर राउल्ट नियम का पालन करता है, आदर्श विलयन कहलाता है। A और B दो द्रवों को मिलाने से आदर्श विलयन प्राप्त होगा यदि,

- A और B के अणुओं की संरचना और ध्रुवता (polarity) समान हो, और
- A और A, B और B तथा A और B के परस्पर अंतराअणुक आकर्षण (intermolecular attraction) एक समान हों।

ऊष्मागतिकीयतः आदर्श विलयन वे हैं जिनमें दो द्रवों A और B को मिलाने से कोई भी आयतन परिवर्तन और एन्थैल्पी परिवर्तन नहीं होता है (अर्थात् $\Delta V_{\text{mixing}} = 0$ और $\Delta H_{\text{mixing}} = 0$ हो)। अतः आदर्श

विलयन के अभिलक्षण इस प्रकार हैं:

- वह राउल्ट नियम का पालन करे,
- $\Delta H_{\text{mixing}} = 0$,
- $\Delta V_{\text{mixing}} = 0$.

आदर्श विलयन का प्रत्येक घटक भिन्न-भिन्न मात्राओं में द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं में विद्यमान है। स्मरणीय है कि राउल्ट नियम किसी घटक के आंशिक दाब और द्रव प्रावस्था में उसके मोल-अंश के बीच संबंध बतलाता है।

लागभग आदर्श द्रव-मिश्रणों के कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं :

- i) एथिलीन ब्रोमाइड और एथिलीन क्लोराइड
- ii) n-हेक्सेन और n-हेप्टेन
- iii) बेन्ज़ीन और टॉलुईन
- iv) n-ब्यूटिल क्लोराइड और n-ब्यूटिल बोमाइड
- v) कार्बन टेट्राक्लोराइड और सिलिकन टेट्राक्लोराइड

अनादर्श विलयन

जब दो पूर्णतया मिश्रणीय द्रवों A और B को मिलाया जाता है तो उनमें से अनेक द्रव युग्म अनादर्श विलयन बनाते हैं। ये विलयन राउल्ट नियम का पालन नहीं करते हैं। वे या तो राउल्ट नियम से धनात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं अथवा ऋणात्मक विचलन। धनात्मक विचलन में विलयन का वाष्प दाब समान सान्द्रता के आदर्श विलयन की अपेक्षा अधिक होता है जबकि ऋणात्मक विचलन में कम होता है। ऐसे विलयनों में,

$$P_A \neq P_A^0 x_A \quad \dots (10.12)$$

$$P_B \neq P_B^0 x_B \quad \dots (10.13)$$

जब अनादर्श विलयनों के घटकों को मिलाया जाता है तो आयतन और एन्थैल्पी में पर्याप्त परिवर्तन होता है। इस प्रकार अनादर्श विलयनों के अभिलक्षण इस प्रकार हैं

- i) वे राउल्ट नियम का पालन नहीं करते हैं।
- ii) $\Delta H_{\text{mixing}} \neq 0$,
- iii) $\Delta V_{\text{mixing}} \neq 0$.

धनात्मक और ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले अनादर्श विलयनों के उदाहरण सारणी 10.4 में दिए गए हैं।

सारणी 10.4: राउल्ट नियम से विचलन प्रदर्शित करने वाले द्रव-युग्म

धनात्मक विचलन	ऋणात्मक विचलन
$\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{12}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CS}_2$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CHCl}_3$

आइए, राउल्ट नियम के अनुप्रयोग को स्पष्ट करने वाला एक उदाहरण लें।

उदाहरण 3

300 K पर दो द्रव A और B आदर्श विलयन बनाते हैं। एक विलयन में A के 1.0 मोल और B के 2.0 मोल हैं जिसका 300 K पर वाष्प दाब $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ है। विलयन में B का एक और मोल मिलाने से वाष्प दाब $2.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ हो जाता है। शुद्ध अवस्था में A और B का वाष्प दाब परिकल्पित कीजिए।

हल

समीकरण 10.11 के अनुसार विलयन का कुल वाष्प दाब इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है:

$$P = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$$

मानों को प्रतिस्थापित करने पर,

$$2.0 \times 10^5 \text{ pa} = p_A^0 \left(\frac{1.0}{1.0 + 2.0} \right) + p_B^0 \left(\frac{2.0}{1.0 + 2.0} \right)$$

अथवा $2.0 \times 10^5 \text{ pa} = \left(\frac{p_A^0}{3.0} \right) + \left(\frac{2.0 p_B^0}{3.0} \right)$

अथवा $p_A^0 + 2.0 p_B^0 = 6.0 \times 10^5 \text{ Pa} \dots (1)$

साथ ही $2.1 \times 10^5 \text{ Pa} = p_A^0 \left(\frac{1.0}{1.0 + 3.0} \right) + p_B^0 \left(\frac{3.0}{1.0 + 3.0} \right)$

अथवा $p_A^0 + 3.0 p_B^0 = 8.4 \times 10^5 \text{ Pa} \dots (2)$

(1) और (2) से,

$$p_B = 2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$$

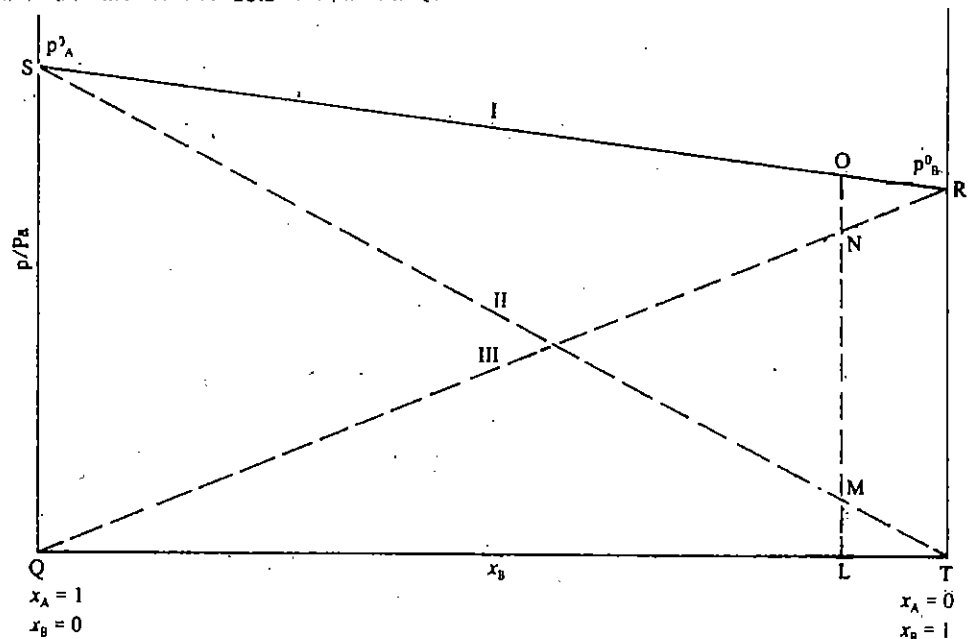
$$p_A = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

बोध प्रश्न 4

308 K पर 0.100 मोल ऐसीटोन और 0.100 मोल क्लोरोफॉर्म को मिलाया गया। इस नाप पर विलयन का कुल वाष्प दाब $3.47 \times 10^4 \text{ Pa}$ है। 308 K पर शुद्ध ऐसीटोन और शुद्ध क्लोरोफॉर्म का वाष्प दाब क्रमशः $4.60 \times 10^4 \text{ Pa}$ और $3.92 \times 10^4 \text{ Pa}$ है। जांच कीजिए कि विलयन आदर्श है अथवा नहीं।

10.7 राउल्ट नियम वक्र

राउल्ट नियम के अनुसार आदर्श विलयन के प्रत्येक घटक A और B का आंशिक वाष्प दाब समीकरणों 10.9 और 10.10 द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। द्रव प्रावस्था में प्रत्येक घटक के आंशिक वाष्प दाब को उसके मोल-अंश के सम्मुख आलेखित किया जा सकता है। आदर्श विलयन के लिए इस प्रकार के वाष्प दाब वक्रों को चित्र 10.3 में दिया गया है।



चित्र 10.3: आदर्श विलयन के वाष्प दाब वक्र।

वक्र I : विलयन का कुल वाष्प दाब

वक्र II : A का आंशिक वाष्प दाब, $p_A = p_A^0 x_A$

वक्र III : B का आंशिक वाष्प दाब, $p_B = p_B^0 x_B$

बिन्दुंकित रेखाएं द्रव अवस्था में मोल-अंश के साथ घटकों A और B के वाष्प दाब में विचलन को प्रदर्शित करती हैं। इस प्रकार वक्र QR(III), घटक B का द्रव विलयन में उसके मोल-अंश के सापेक्ष आंशिक वाष्प दाब में विचलन को व्यक्त करता है और वक्र ST(II), घटक A का द्रव विलयन में उसके मोल-अंश के सापेक्ष आंशिक वाष्प दाब में विचलन को व्यक्त करता है। S और R बिन्दु क्रमशः शुद्ध घटकों A और B के वाष्प दाबों (p_A^0 और p_B^0) को प्रदर्शित करते हैं। द्रव विलयन में B के मोल-अंश के सापेक्ष कुल वाष्प दाब में विचलन वक्र SR(I) द्वारा प्रदर्शित किया गया है।

चित्र 10.3 से हम देख सकते हैं कि L संघटन वाले आदर्श विलयन का वाष्प दाब, A और B के आंशिक वाष्प दाबों के योग के बराबर होता है, अर्थात् $OL = ML + NL$ ।

धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले विलयनों के वाष्प दाब वक्र

यदि A-A और B-B आण्विक अन्त्योन्यक्रियाओं (molecular interactions) की तुलना में A और B के बीच आण्विक अन्त्योन्यक्रियाएँ दुर्बल हों तो शुद्ध द्रवों की अपेक्षा विलयन से A और B के अणुओं की पलायन प्रवृत्ति (escaping tendency) बढ़ जाती है। फलस्वरूप विलयन का वाष्प दाब, समान संघटन वाले आदर्श विलयन की अपेक्षा अधिक होगा। इसलिए कहा जाता है कि ऐसे विलयन राउल्ट नियम से धनात्मक विचलन (positive deviation) प्रदर्शित करते हैं। गणितीयतः

$$p_A > p_A^0 x_A \quad \dots (10.14) \quad x_B = 0$$

$$p_B > p_B^0 x_B \quad \dots (10.15)$$

$$\text{और } p > p_A^0 x_A + p_B^0 x_B \quad \dots (10.16)$$

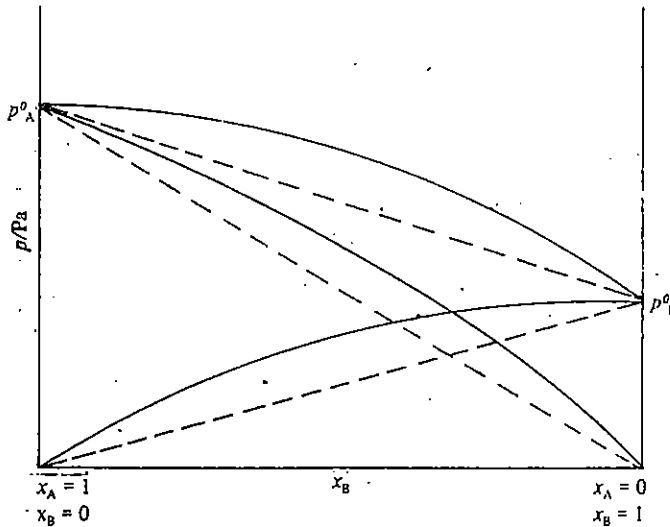
यह ध्यान देने योग्य है कि घटकों A और B के आंशिक दाब वक्र II और III क्रमशः अपने-अपने मूल बिन्दु T और Q से गुजरते हैं (जहाँ पर घटक का मोल-अंश और उसका आंशिक दाब शून्य है)। यह उचित ही है क्योंकि किसी घटक का आंशिक दाब (p_i),

राउल्ट नियम के अनुसार, $p_i = p_i^0 x_i$ । यह समीकरण $y = mx$ के समान है जो मूल बिन्दु (origin) से गुजरने वाली सीधी रेखा को व्यक्त करता है। आदर्श विलयन का कुल वाष्प दाब व्यक्त करने वाला वक्र I, p_A^0 और p_B^0 को जोड़ने वाली सीधी रेखा है क्योंकि समीकरण 10.11 के अनुसार कुल वाष्प दाब p इस प्रकार दिया जा सकता है,

$$p = p_A^0 \text{ जब कि } x_A = 1 \text{ और}$$

$$\text{और } p = p_B^0 \text{ जबकि } x_A = 0 \text{ और } x_B = 1$$

चित्र 10.4 में, बिन्दुंकित रेखाएं सैद्धांतिक वक्र हैं जो आदर्श व्यवहार प्रदर्शित करते हैं, सतत रेखाएं प्रायोगिक मानों के आधार पर आरेखित वक्र हैं जो आदर्श व्यवहार से धनात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं। जब एथानॉल और साइक्लोहेक्सेन को मिलाया जाता है तो चित्र 10.4 में दिखाए गए वक्र प्राप्त होते हैं।

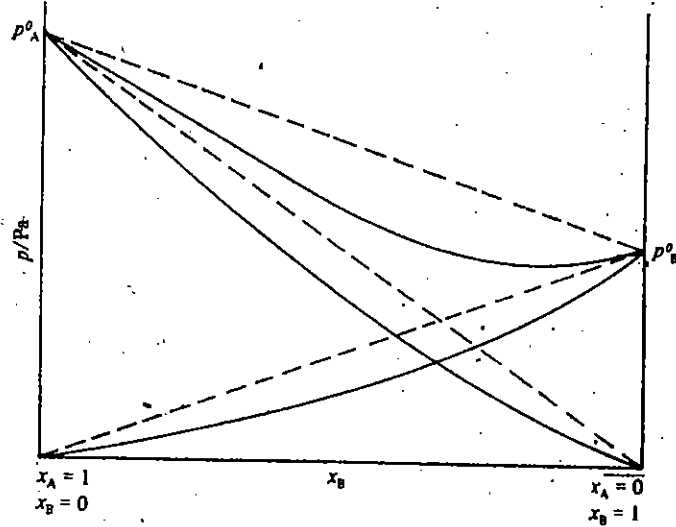


चित्र 10.4: राउल्ट नियम से धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले वक्र।

एथानॉल में प्रबल अंतराअणुक हाइड्रोजन आबंधन होता है। जब उसमें साइक्लोहेक्सेन मिलाया जाता है तो साइक्लोहेक्सेन-अणु, एथानॉल अणुओं के बीच में प्रविष्ट कर जाते हैं जिससे अंतराअणुक अन्त्योन्य-क्रिया कम हो जाती है। ऐसे विलयनों के बनते समय ऊष्मा अवशोषण होता है और आयतन में किंचित वृद्धि हो जाती है।

यदि A-A और B-B की अपेक्षा A और B के बीच आण्विक अन्योन्यक्रियाएं अधिक प्रबल हों तो A और B को मिलाने से प्राप्त विलयन राउल्ट नियम से ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करता है; अधिक प्रबल A-B अन्योन्यक्रियाओं के कारण विलयन से A और B की पलायन प्रवृत्ति, शुद्ध द्रवों की अपेक्षा कम हो जाती है। ऐसे विलयन का वाष्प दाब, समान संघटन के आदर्श विलयन से कम होगा। इस व्यवहार को चित्र 10.5 में दिखाया गया है।

इस पाठ्यक्रम की इकाई 4 के भाग 4.5 में यह स्पष्ट किया गया है कि अणु-आकर्षण में वृद्धि से द्रवों का वाष्प दाब कम हो जाता है।



चित्र 10.5 : राउल्ट नियम से ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले वक्र ।

बिन्दुकिन रेखाएं, सैद्धांतिक वक्र हैं जो आदर्श व्यवहार को प्रदर्शित करते हैं, जबकि संतत रेखाएं प्रायोगिक मानों के आधार पर आरेखित वक्र हैं जो आदर्श व्यवहार से ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं। जब ऐसीटोन और क्लोरोफॉर्म को मिलाया जाता है तो वे एक-दूसरे के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाते हैं। फलस्वरूप ऐसीटोन और क्लोरोफॉर्म के बीच आण्विक अन्योन्यक्रियाएं अधिक प्रबल हो जाती हैं। इस प्रकार विलयन से अणुओं की पलायन करने की प्रवृत्ति कम हो जाती है। इसलिए वाष्प दाब घट जाता है। ऐसे विलयनों के बनते समय ऊष्मा उत्पन्न होती है और आयतन में किंचित् कमी हो जाती है।

10.8 द्रव और वाष्प संघटन के साथ वाष्प दाब परिवर्तन

माना कि एक विलयन में एक मोल बेन्ज़ीन और एक मोल टॉलूईन है ताकि विलयन में प्रत्येक घटक का मोल-अंश 0.5 हो। 298 K पर शुद्ध बेन्ज़ीन और टॉलूईन का वाष्प दाब क्रमशः 1.25×10^4 Pa और 3.70×10^3 Pa होता है। राउल्ट नियम के अनुसार,

$$P_{C_6H_6} = P_{C_6H_6}^0 \cdot x_{C_6H_6} = (1.25 \times 10^4 \text{ Pa}) \times 0.5 = 6.25 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} P_{C_7H_8} &= P_{C_7H_8}^0 \cdot x_{C_7H_8} \\ &= (3.70 \times 10^3 \text{ Pa}) \times 0.5 \\ &= 1.85 \times 10^3 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$P_{\text{total}} = (6.25 \times 10^3 \text{ Pa}) + (1.85 \times 10^3 \text{ Pa}) = 8.10 \times 10^3 \text{ Pa}$$

डाल्टन के आंशिक दाब नियम के अनुसार वाष्प प्रावस्था में बेन्ज़ीन का मोल-अंश,

$$= \frac{6.25 \times 10^3 \text{ Pa}}{8.10 \times 10^3 \text{ Pa}} = 0.77$$

वाष्प प्रावस्था में टॉलूईन का मोल-अंश,

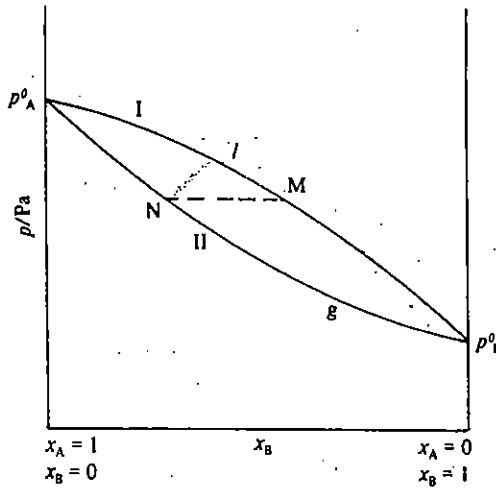
$$= \frac{1.85 \times 10^3 \text{ Pa}}{8.10 \times 10^3 \text{ Pa}} = 0.23$$

वाष्प और द्रव प्रावस्था विलयनों में बेन्ज़ीन के मोल अंशों की तुलना करना रुचिकर होगा। उपर्युक्त परिकल्पनों से हम देखते हैं कि वाष्प प्रावस्था में बेन्ज़ीन का मोल-अंश (0.77), द्रव-प्रावस्था (मोल-अंश = 0.5) की अपेक्षा अधिक होता है। किन्तु वाष्प प्रावस्था में टॉलूईन का मोल-अंश (0.23), द्रव प्रावस्था (मोल-अंश = 0.5) की अपेक्षा कम होता है। इस बात को ध्यान में रखते हुए कि टॉलूईन से बेन्ज़ीन अधिक वाष्पशील होता है, हमें निम्नलिखित व्यापक रूप प्राप्त होता है, जो कोनवालोफ (Konowaloff) नियम का एक रूप है :

“किसी आदर्श विलयन में अधिक वाष्पशील घटक का मोल-अंश, द्रव प्रावस्था की अपेक्षा वाष्प प्रावस्था में अधिक होता है।”

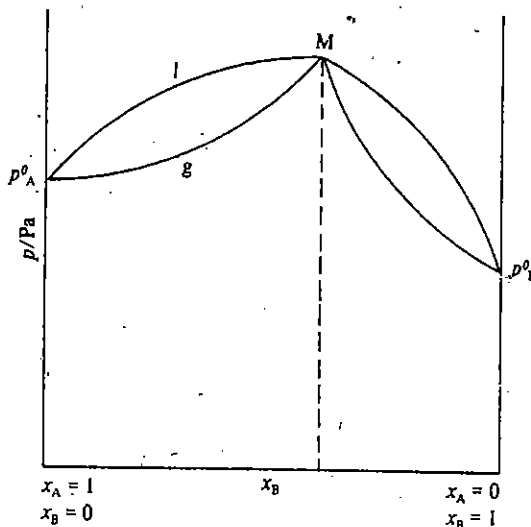
किसी दिए गए कुल वाष्प-दाब पर द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं में विलयनों के संघटनों की तुलना करने के लिए चित्र 10.6 में दिए गए I और II प्रकार के वक्रों को आरेखित करना उचित होगा। वक्र I द्रव प्रावस्था में मोल-अंश के सापेक्ष कुल वाष्प दाब में परिवर्तन को प्रदर्शित करता है। उसी प्रकार वक्र II वाष्प प्रावस्था में मोल-अंश के सापेक्ष कुल वाष्प दाब को प्रदर्शित करता है। MN रेखा को टाइ रेखा (tie line) कहते हैं और वह किसी विशिष्ट कुल वाष्प दाब पर साम्यावस्था में द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं में विलयन के संघटन को प्रदर्शित करती है।

यह ध्यान देने की बात है कि वाष्प प्रावस्था-वक्र II, द्रव प्रावस्था-वक्र I से नीचे स्थित है। उसका कारण यह है कि द्रव प्रावस्था की अपेक्षा वाष्प प्रावस्था में अधिक वाष्पशील घटक की मात्रा ज्यादा होती है जिसकी व्याख्या इस भाग के आरंभ में की गई है।



चित्र 10.6: आदर्श विलयन के लिए द्रव और वाष्प संघटन वक्र।

चित्र 10.6 के वक्र I और II उन विलयनों के लिए प्राप्त होते हैं जो राउल्ट नियम का पालन करते हैं। राउल्ट नियम से धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले विलयनों के लिए प्राप्त होने वाले द्रव और वाष्प संघटन वक्रों के प्रकार चित्र 10.7 में दिखाए गए हैं। यह ध्यान देने योग्य है कि वक्र में एक उच्चिष्ठ बिन्दु (maximum point, M) है जहाँ पर द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं का समान संघटन होता है।

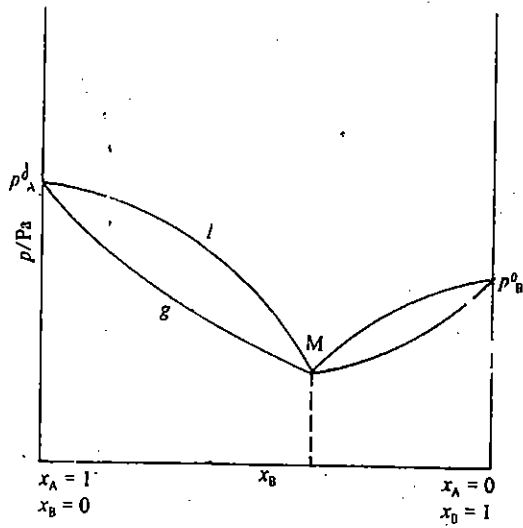


चित्र 10.7: धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले द्रव-मिश्रण के लिए द्रव और वाष्प संघटन वक्र।

चित्र 10.6 से 10.15 तक में g और l क्रमशः वाष्प प्रावस्था और द्रव प्रावस्था वक्रों को व्यक्त करते हैं।

चित्र 10.3 से 10.8 तक में दिए गए वक्र, स्थिर ताप पर वाष्प दाब मानों के लिए आरेखित किए गए हैं।

राउल्ट नियम से ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले विलयनों के मामले में द्रव और वाष्प संघटन वक्रों के प्रकार चित्र 10.8 में दिखाए गए हैं। यह ध्यान देने योग्य है कि वक्र एक निम्निष्ठ बिन्दु (minimum point, M) पर मिलते हैं जहाँ पर द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं का समान संघटन होता है।



चित्र 10.8: ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले द्रव-मिश्रण के लिए द्रव और वाष्प संघटन वक्र।

अब तक हमने पूर्णतया मिश्रणीय द्रव तंत्र के वाष्प दाब पर संघटन के प्रभाव का अध्ययन किया। अगले भाग में हम विलयनों के क्वथनांकों पर संघटन के प्रभाव का अध्ययन करेंगे। इस प्रकार के अध्ययनों से द्विअंगी द्रव मिश्रण से घटकों को पृथक करने से संबंधित कुछ पहलुओं को समझने में सहायता मिलती है। विशेष रूप से हम प्रभाजी आसवन (fractional distillation) और स्थिरक्वाथी आसवन (azeotropic distillation) के सिद्धांतों का अध्ययन करेंगे।

बोध प्रश्न 5

राउल्ट नियम का पालन करने वाले द्विअंगी-विलयन में क्या द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं का समान संघटन हो सकता है?

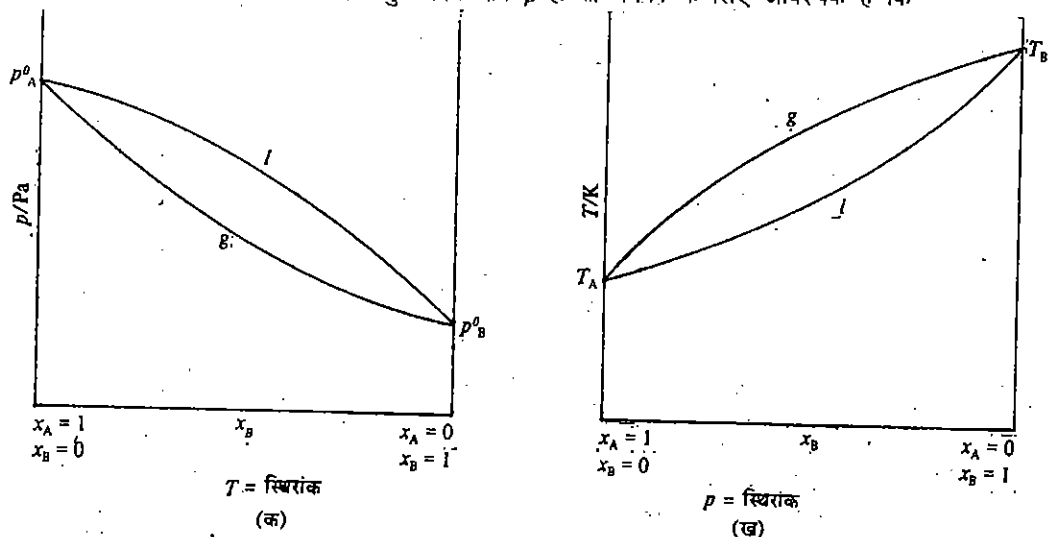
.....

.....

.....

10.9 क्वथनांक आरेख

आइए, ऐसे द्विअंगी मिश्रण पर विचार करें जिसमें परस्पर पूर्णतया मिश्रणीय दो द्रव A और B हों। स्थिर दाब पर, माना वायुमंडलीय दाब पर, गरम करने पर, कुल वाष्प-दाब के वायुमंडलीय दाब के बराबर होने पर वह उबलना आरंभ करेगा। यदि वायुमंडलीय दाब p हो तो क्वथन के लिए आवश्यक है कि



चित्र 10.9 : (क) आदर्श विलयन के लिए स्थिर ताप पर वाष्प दाब के समुच्च आलेखित द्रव और वाष्प संघटन; (ख) आदर्श विलयन के लिए स्थिर दाब पर ताप के समुच्च आलेखित द्रव और वाष्प संघटन।

$$P = P_A + P_B$$

... (10.17)

विलयन-I

P_A और P_B दो घटकों A और B के आंशिक दाब हैं। क्योंकि किसी विलयन के भिन्न-भिन्न संघटनों का वाष्प-दाब भिन्न-भिन्न होता है अतः समान ताप पर भिन्न-भिन्न विलयनों का कुल वाष्प-दाब, वायुमंडलीय दाब के बराबर नहीं होगा। इसलिए भिन्न-भिन्न संघटनों के विलयन भिन्न-भिन्न तापों पर उबलेंगे। सामान्य तौर पर उच्च वाष्प-दाब वाले विलयनों की अपेक्षा कम वाष्प-दाब वाले विलयन अधिक ताप पर उबलेंगे। इसका कारण यह है कि कम वाष्प-दाब वाले विलयनों की तुलना में उच्च वाष्प दाब-वाले विलयनों का कुल दाब, अपेक्षाकृत कम ताप पर वायुमंडलीय दाब के बराबर होगा। इसलिए तीन प्रकार के वाष्प दाब-संघटन आरेखों के अनुसार ताप-संघटन आरेखों को आरेखित करना संभव है। पहले हम आदर्श विलयन के क्वथनांक-संघटन वक्रों का अध्ययन करेंगे।

प्रकार I : आदर्श विलयन का आसवन

आइए, द्रव A और B के द्विअंगी मिश्रण पर विचार करें जो राउल्ट नियम का पालन करता है।

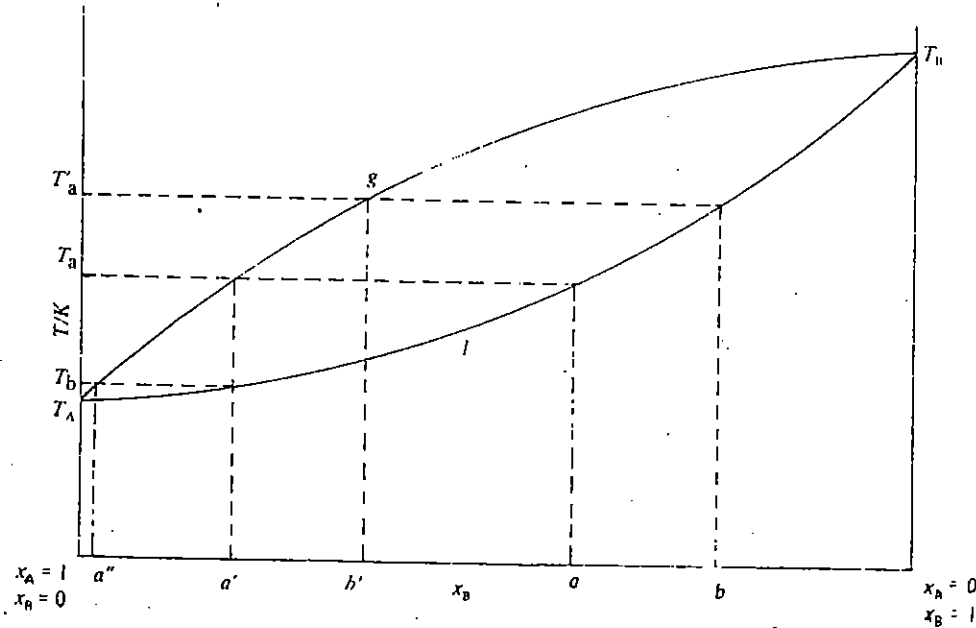
माना शुद्ध A का वाष्प-दाब शुद्ध B के वाष्प-दाब से अधिक है (चित्र 10.9 क)। फलस्वरूप स्थिर दाब पर A का क्वथनांक (T_A); B के क्वथनांक (T_B) की अपेक्षा कम होगा। कोनवालोफ नियम के प्रयोग से हम विलयन के ऊपर वाष्प प्रावस्था के आपेक्षिक संघटन के बारे में अनुमान लगा सकते हैं। यद्यपि इस नियम के एक रूप का अध्ययन आप पिछले भाग में कर चुके हैं, उसे इस प्रकार भी कह सकते हैं :

“किसी द्विअंगी द्रव मिश्रण के आसवन में बाहर निकलने वाले वाष्प में उस घटक के वाष्प अधिक होंगे जिसे द्रव मिश्रण में मिलाने से वाष्प-दाब बढ़ जाता है।”

दूसरे शब्दों में, द्रव मिश्रण की तुलना में वाष्प में अधिक वाष्पशील घटक होंगे। जिस द्रव मिश्रण को हमने लिया है उसमें B की अपेक्षा A अधिक वाष्पशील है। इसलिए, किसी भी ताप पर संगत द्रव संघटन की अपेक्षा वाष्प संघटन, A के अधिक निकट होना चाहिए। दूसरे शब्दों में, ताप-संघटन आलेख में वाष्प संघटन वक्र को द्रव संघटन वक्र से ऊपर होना चाहिए जैसा कि चित्र 10.9 (ख) में दिखाया गया है।

चित्र 10.9 (क) और 10.9 (ख) में द्रव और वाष्प वक्रों की आपेक्षिक स्थिति पर ध्यान दीजिए।

चित्र 10.10 से हम आदर्श विलयन के घटकों के पृथक्करण में प्राप्त विभिन्न अवस्थाओं को समझ सकते हैं।



चित्र 10.10: आदर्श विलयन से घटकों का पृथक्करण।

आइए A और B के विलयन से आरंभ करें जिसका द्रव संघटन 'a' है। यदि इस विलयन को गरम किया जाय तो वह T_a ताप पर उबलता है जबकि वाष्प दाब वायुमंडलीय दाब के बराबर होता है। माना T_a पर द्रव और वाष्प का संघटन क्रमशः a और a' है। क्योंकि B से A अधिक वाष्पशील है अतः a' संघटन के वाष्प में, a संघटन के द्रव की अपेक्षा A की मात्रा अधिक होगी। माना द्रव से प्राप्त इन वाष्पों को एकत्रित कर संघनित किया जाता है। a' संघटन के वाष्प को ठंडा करने से प्राप्त द्रव का भी वही संघटन होगा। जब a' संघटन के वाष्प (जिनमें a संघटन के द्रव की अपेक्षा A अधिक है) को पृथक् किया जाता है तो अवशिष्ट द्रव का संघटन बदलकर b हो जाता है। ध्यान देने की बात है कि b संघटन के द्रव में, a संघटन के द्रव की अपेक्षा, B अधिक है। इस अवशिष्ट द्रव का क्वथनांक T_a' , T_a से अधिक है। इस

वाष्प के संघनन से प्राप्त द्रव को संघनित (condensate) अथवा आसुत (distillate) कहते हैं।

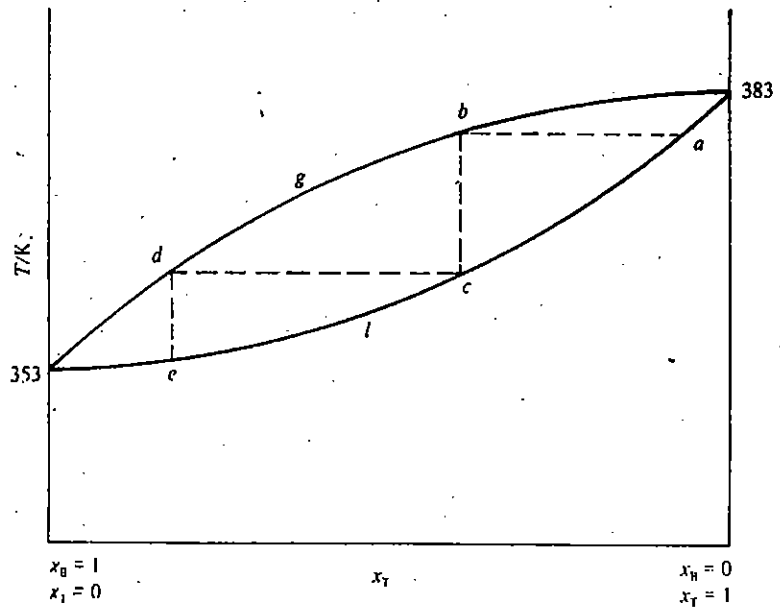
ताप पर क्वथन नली से आने वाले वाष्प का b' संघटन होता है। साथ ही b संघटन के द्रव की अपेक्षा b' संघटन के वाष्प में A की मात्रा अधिक होती है। ये वाष्प संघनन पर b' संघटन का द्रव उत्पन्न करते हैं। वाष्प को हटाने पर क्वथनांक बढ़ जाता है और अवशिष्ट द्रव में B की मात्रा अधिक हो जाती है। यदि इस प्रक्रम को जारी रखा जाय तो अवशिष्ट विलयन के क्वथनांक, शुद्ध B के क्वथनांक T_B की ओर बढ़ेगा। साथ ही यदि प्रक्रम को बार-बार करते रहें तो अवशिष्ट (residue) में B की मात्रा अधिक होती जाएगी और अंत में शुद्ध B का अवशिष्ट प्राप्त हो सकता है।

आइए, अब T_a पर निकलने वाले वाष्प को ठंडा करने से प्राप्त द्रव a' पर विचार करें। यदि इस द्रव को गरम किया जाय तो वह T_b पर उबलेगा और उससे निकलने वाले वाष्प का a'' संघटन होगा, जिनके संघनन से समान संघटन का द्रव प्राप्त होगा। चित्र 10.10 से स्पष्ट है कि a'' संघटन के द्रव की अपेक्षा a' संघटन के द्रव में A की मात्रा अधिक है। यदि आसवन और संघनन प्रक्रम को जारी रखा जाय तो हमें शुद्ध A के वाष्प प्राप्त हो सकते हैं। इस तरह, प्रकार I के मिश्रणों को कम वाष्पशील घटक B के अवशिष्ट और अधिक वाष्पशील घटक A के आसुत में पृथक कर सकते हैं। प्रभाजी आसवन (fractional distillation) द्वारा यह पृथक्करण अधिक आसानी से हो सकता है।

प्रभाजी आसवन और सैद्धांतिक प्लेटें

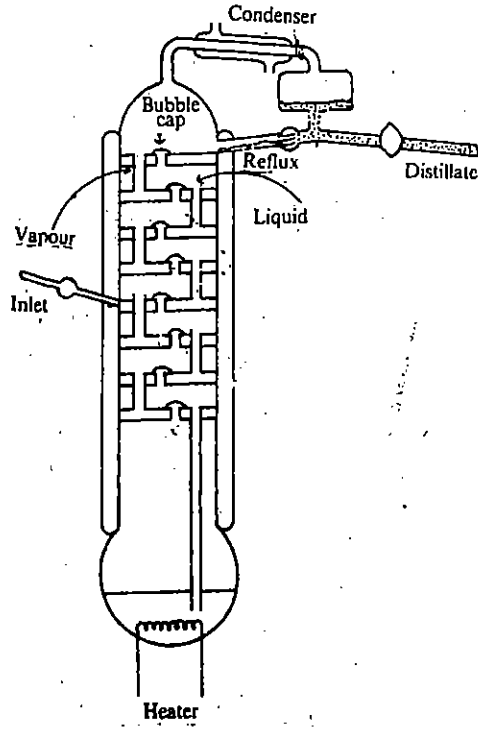
आदर्श विलयन को उसके शुद्ध घटकों में पृथक करने में प्रयुक्त अनेक चरणों को एक सतत प्रक्रम (continuous process) द्वारा किया जा सकता है जिसे प्रभाजी आसवन कहते हैं। प्रभाजी आसवन में उत्तरोत्तर वाष्पन और संघनन के प्रक्रम को प्रभाजक स्तंभ (fractionating column) में किया जाता है। आइए, बेन्ज़ीन और टॉलूईन द्रवों का मिश्रण लेकर इसे समझें जबकि इस मिश्रण का संघटन a है।

x_B और x_T बेन्ज़ीन तथा टॉलूईन के मोल-अंशों को व्यक्त करते हैं।



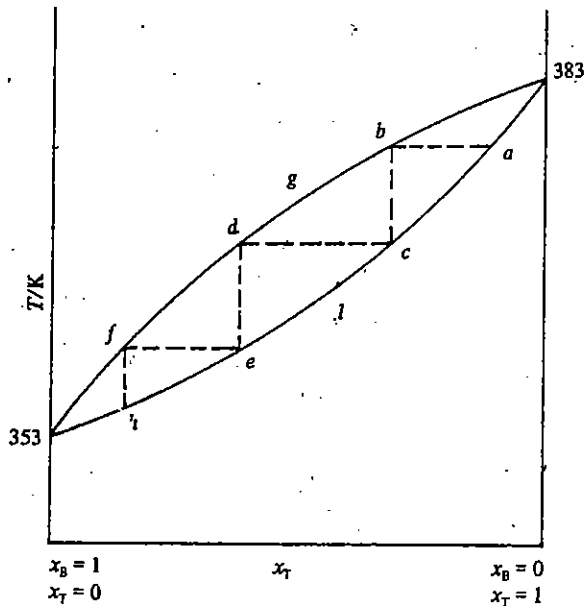
चित्र 10.11: बेन्ज़ीन और टॉलूईन के द्रव और वाष्प संघटन; y_B और x_T बेन्ज़ीन और टॉलूईन के मोल-अंशों को व्यक्त करते हैं।

साम्यावस्था पर, वाष्पों में अधिक वाष्पशील घटक, बेन्ज़ीन की मात्रा अधिक होती है और उनका b संघटन होगा। bc के साथ ताप को कम करके इस वाष्प को संघनित (condense) किया जा सकता है। यदि इस संघनित (condensate-liquid) की अल्प मात्रा को वाष्पित किया जाए तो प्राप्त वाष्प का संघटन d होगा। अंत में वाष्पन और संघनन को बार-बार करने से प्राप्त होने वाले वाष्प-अंश में बेन्ज़ीन की मात्रा अधिक होगी। यहाँ पथ (abcde) द्वारा निर्दिष्ट प्रत्येक वाष्पन और संघनन आदर्श प्रक्रम के तदनुरूप होता है, जिसमें वाष्प का केवल एक अल्प अंश संघनित होता है और संघनित का अल्प अंश पुनर्वाष्पित होता है। व्यवहार में, चित्र 10.12 में प्रदर्शित प्रभाजक स्तंभ अधिक उपयोगी होता है।



चित्र 10.12: प्रभाजक स्तंभ।

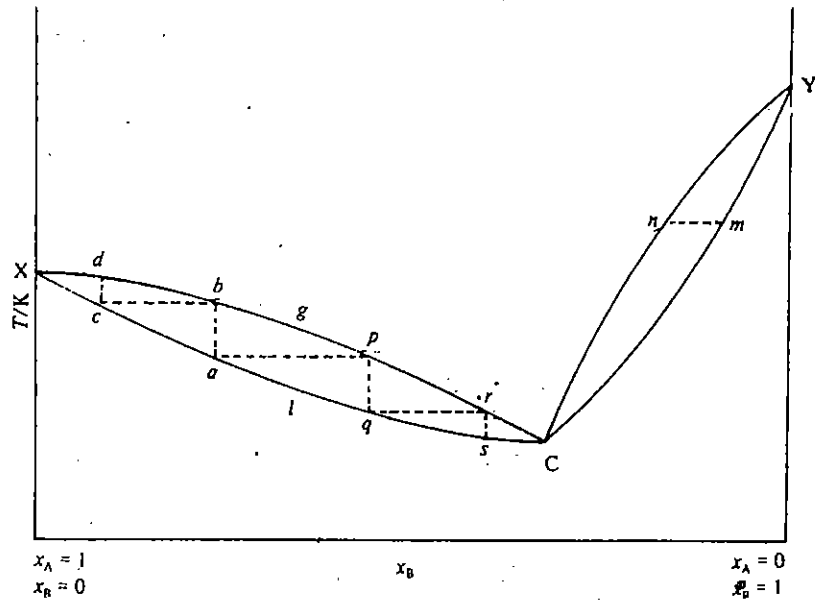
स्तंभ की प्लेटों में मौजूद द्रव की प्रत्येक परत, किसी आसवन फ्लास्क में उबलते हुए द्रव के तुल्य है और उससे ऊपर की प्लेट में मौजूद द्रव, वाष्प से संघनित द्रव के तुल्य है। वाष्प, बुदबुद टोपी (bubble-cap) के द्वारा ऊपर की ओर जाता है और अंशतः द्रव में संघनित होकर उसके साथ मिल जाता है। प्राप्त विलयन का कुछ भाग इस प्रक्रम में वाष्पित होकर ऊपर की परत में संघनित हो जाता है जबकि द्रव का एक भाग अधिप्रवाहित होकर नली से होते हुए नीचे की प्लेट में गिर जाता है। स्तंभ की दक्षता को सैद्धांतिक प्लेटों की तुल्य संख्या के रूप में व्यक्त किया जाता है। किसी स्तंभ में सैद्धांतिक प्लेटों की संख्या, वांछित मात्रा तक पृथक्करण के लिए आवश्यक क्रमिक अत्यणु वाष्पनों की संख्या के बराबर होती है। वास्तविक प्रचालन वाले आसवन स्तंभ में सैद्धांतिक प्लेटों की संख्या चित्र 10.13 से घटकों की वांछित मात्रा तक पृथक्करण करने के लिए आवश्यक तुल्य वाष्पन प्रक्रमों की संख्या से प्राप्त होती है। माना किसी आसवन स्तंभ में, बेन्जीन और टॉलूईन के विलयन को, जिसका संघटन a है, आसवित करने से h संघटन का आसुत (distillate) प्राप्त हुआ (चित्र 10.13)। यह आसवन तीन सामान्य वाष्पनों और संघननों के तुल्य है जैसा कि चरणों abc , cde और efh से व्यक्त होता है। क्योंकि आसवन-पान स्वयं एक सैद्धांतिक प्लेट के तुल्य होता है, अतः स्तंभ में दो सैद्धांतिक प्लेट हैं।



चित्र 10.13 : घटकों का प्रभाजन।

प्रकार II : धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले विलयन का आसवन

आइए, अब राउल्ट नियम से धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले द्रवों के मिश्रण को पृथक करने की विधि का अध्ययन करें। चित्र 10.14 में ऐसे तंत्रों के क्वथनांक-संघटन आरेख निर्दिष्ट किए गए हैं। ध्यान देने योग्य है कि इस तंत्र का एक निम्निष्ठ बिन्दु होता है जहाँ पर द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं का समान संघटन होता है।



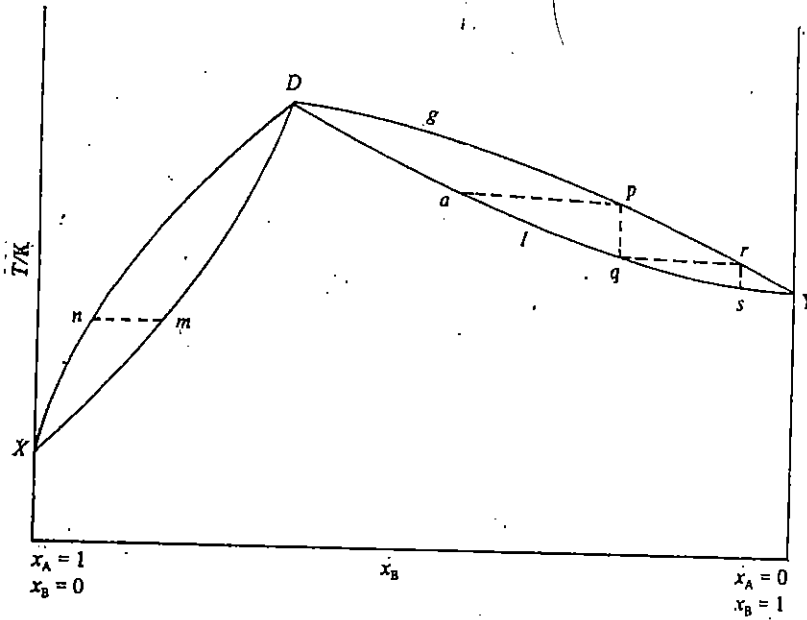
चित्र 10.14: धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले द्रव-मिश्रण का क्वथनांक-संघटन आरेख।

आइए, किसी विलयन के आसवन पर विचार करें जिसका संघटन a है जो कि X और C के बीच है। उत्पन्न वाष्प का संघटन p होगा जिसमें द्रव के संघटन a की अपेक्षा B की मात्रा अधिक होगी। इसके कारण अवशिष्ट का संघटन A की ओर विस्थापित होगा। इसलिए अवशिष्ट, आरंभिक विलयन a से उच्च ताप पर उबलेगा। यदि abc, bcd आदि चरणों द्वारा आसवन जारी रखा जाए तो अंततः शुद्ध A का अवशिष्ट प्राप्त होगा जो T_A ताप पर उबलेगा। यदि आरंभिक विलयन से निकलने वाले p संघटन वाले वाष्प को चरण pqr, qrs आदि द्वारा बार-बार संघनित और पुनर्आसवित किया जाए तो अंततः C संघटन वाले वाष्प प्राप्त होंगे। ऐसे वाष्पों को संघनित और पुनः आसवित करने पर C संघटन वाले वाष्प प्राप्त होंगे अर्थात् वाष्प का वही संघटन होगा जो द्रव विलयन का। इसलिए आमवन द्वारा अनिश्चित पृथक्करण संभव नहीं है। इसके कारण C संघटन के द्रव को स्थिरक्वाथी मिश्रण (constant boiling mixture) कहते हैं। इस प्रकार X और C के बीच के संघटन वाले किसी भी मिश्रण को प्रभाजी आमवन द्वारा केवल शुद्ध A के अवशिष्ट और C संघटन के अंतिम आसुत में पृथक किया जा सकता है किन्तु शुद्ध B को पुनः प्राप्त नहीं किया जा सकता है।

दूसरी ओर यदि m संघटन के विलयन को, जो C और Y के बीच में है, आसवित किया जाए तो उत्पन्न होने वाले n संघटन के वाष्प में, आरंभिक विलयन की अपेक्षा, A की मात्रा अधिक होगी। इसलिए बार-बार आसवन करने से अवशिष्ट का संघटन शुद्ध B के समान होता जाएगा जबकि आसुत C के समान होता जाएगा। ऐसे विलयन में, पूर्ण आमवन के उपरान्त अवशिष्ट में शुद्ध B और आसुत में स्थिरक्वाथी मिश्रण C प्राप्त होगा। C और Y के बीच के संघटन वाले द्रव मिश्रण के आमवन द्वारा शुद्ध A प्राप्त नहीं हो सकता है।

प्रकार III : ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले विलयन का आसवन

आइए, अब द्रव A और B के मिश्रण के आमवन संबंधी व्यवहार का अध्ययन करें जो राउल्ट नियम से ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करता है। चित्र 10.15 में विभिन्न तापों पर ऐसे तंत्र के द्रव और वाष्प संघटन की भिन्नता को निर्दिष्ट किया गया है।



चित्र 10.15 : ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले द्रव-मिश्रण का क्वथनांक-संघटन आरेख।

यह तंत्र आसवन पर वैसा ही व्यवहार करता है जैसा पिछले तंत्र ने किया। अंतर यह है कि अवशिष्टों की प्रवृत्ति अधिकतम क्वथन मिश्रण की ओर होती है जबकि आसुत की प्रवृत्ति शुद्ध घटकों की ओर होती है। यदि आरंभिक मिश्रण का संघटन a हो, जो Y और D के बीच है, तो वाष्प का संघटन p होगा जिसमें द्रव-विलयन a की अपेक्षा B की मात्रा अधिक होगी। अवशिष्ट का संघटन D की ओर विस्थापित होगा। संघनित का बार-बार आसवन करने से अंततः वाष्प में शुद्ध B प्राप्त होगा। इस प्रकार द्रव a के बार-बार आसवन और संघनन से D संघटन का द्रव अवशिष्ट और शुद्ध B के वाष्प प्राप्त होंगे।

m संघटन (जो D और X के बीच है) के मिश्रण के आसवन के फलस्वरूप n संघटन के वाष्प प्राप्त होंगे जिनमें द्रव-विलयन की अपेक्षा A की मात्रा अधिक होगी। इसमें अवशिष्ट D की ओर विस्थापित होगा। संघनित के पुनः आसवन से वाष्प की प्रवृत्ति शुद्ध A की ओर होगी। अंततः D संघटन का अवशिष्ट और शुद्ध A का आसुत प्राप्त होगा।

सामान्य तौर पर हम कह सकते हैं कि ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले द्रव को D संघटन के अवशिष्ट (स्थिर अधिकतम क्वाथी मिश्रण) और शुद्ध A अथवा शुद्ध B के आसुत में पृथक किया जा सकता है। शुद्ध A प्राप्त होगा अथवा शुद्ध B , यह इस बात पर निर्भर करता है कि आरंभिक संघटन X और D के बीच में है अथवा D और Y के। किन्तु D को आसवन द्वारा आगे पृथक नहीं किया जा सकता है।

प्रकार-II विलयनों में C संघटन के (चित्र 10.14) और प्रकार-III विलयनों में D संघटन के (चित्र 10.15) स्थिर ताप पर उबलने वाले मिश्रणों को स्थिरक्वाथी मिश्रण (azeotropes) कहते हैं, अर्थात् द्रव मिश्रण जो स्थिर ताप पर उबलता है। क्वथन-व्यवहार में वे शुद्ध यौगिकों से मिलते हैं। किन्तु दाब-परिवर्तन से स्थिरक्वाथी मिश्रणों के संघटन और क्वथनांक में परिवर्तन हो जाता है (देखिए सारणी 10.5)। स्थिरक्वाथी मिश्रण, रासायनिक यौगिक नहीं है बल्कि विलयन में अंतराणुक बलों की पारस्परिक क्रिया से उत्पन्न मिश्रण है। नीचे दी गई सारणी 10.6 में कुछ स्थिरक्वाथी मिश्रणों, उनके संघटनों और क्वथनांकों की सूची दी गई है। सारणी 10.5 और 10.6 में T_B द्रव के क्वथनांक को बतलाता है।

स्थिरक्वाथी मिश्रणों को स्थिर ताप पर उबलने वाले मिश्रण कहते हैं क्योंकि ये मिश्रण स्थिर ताप पर उबलते हैं। स्थिरक्वाथी मिश्रणों से निकलने वाले वाष्प का वही संघटन होता है जो द्रव का।

सारणी 10.5 : $H_2O - HCl$ स्थिरक्वाथी मिश्रणों की दाब निर्भरता

दाब/ 10^5 Pa	%HCl	T_B /K
0.658	20.92	370.7
0.921	20.36	379.5
1.00	20.22	381.7
1.05	20.16	383.1

घटक I	I का T_B K	घटक II	II का T_B K	स्थिरक्याथी मिश्रण	
				% A (द्रव्यमान)	T_B / K
H ₂ O	373.1	C ₂ H ₅ OH	351.4	4.50	351.3
H ₂ O	373.1	CH ₃ COC ₂ H ₅	352.7	11.30	346.5
CCl ₄	349.9	CH ₃ OH	337.8	79.44	328.8
CS ₂	319.4	CH ₃ COCH ₃	329.6	67.00	312.4
CHCl ₃	334.3	CH ₃ OH	337.8	87.40	326.5

बोध प्रश्न 6

क्या प्रभाजी आसवन द्वारा स्थिरक्याथी मिश्रणों को शुद्ध घटकों में पृथक किया जा सकता है ? स्पष्ट कीजिए।

.....

.....

.....

बोध प्रश्न 7

चित्र 10.12 में कितनी सैद्धांतिक प्लेटें हैं ?

.....

.....

.....

10.10 सारांश

इस इकाई में हमने विलयनों और उनके अनेक गुणधर्मों के बारे में पढ़ा। विलयन दो अथवा अधिक पदार्थों का समांगी मिश्रण होता है। विलयनों को ठोस, द्रव और गैस तीनों प्रावस्थाओं में बनाया जा सकता है। विलेय और विलायक की भौतिक-अवस्था के आधार पर विलयनों को 9 वर्गों में विभाजित किया जा सकता है। किसी विशिष्ट ताप पर जब विलयन में विलेय की अतिरिक्त मात्रा न घुल सके तो उसे संतृप्त विलयन कहते हैं। ठोसों और द्रवों की विलेयता पर दाब का बहुत कम प्रभाव पड़ता है। गैसों की विलेयता दाब के साथ बदलती है।

पूर्णतया मिश्रणीय द्रव-युग्म आदर्श भी हो सकते हैं और अनादर्श भी। आदर्श विलयन राउल्ट नियम का पालन करते हैं। अनादर्श विलयन, राउल्ट नियम से धनात्मक अथवा ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं। आदर्श विलयनों को प्रभाजी आसवन द्वारा शुद्ध घटकों में पृथक किया जा सकता है। अनादर्श विलयनों को प्रभाजी आसवन द्वारा दो हिस्सों में पृथक किया जा सकता है— पहला, शुद्ध घटक और दूसरा, स्थिरक्याथी मिश्रण।

10.11 अंत में कुछ प्रश्न

1. निम्नलिखित में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए :

- i) यदि विलयन (dissolution) के साथ ऊष्मा-अवशोषण होता हो तो ताप-वृद्धि के साथ विलेय की विलेयता में होती है।
- ii) एक मोलल विलयन में विलेय का एक मोल विलायक के में घुला होता है।
- iii) आदर्श विलयन में विलयन के एक घटक का आंशिक वाष्प दाब=मोल अंशx.....

- iv) विलयन के अवयवों को प्रभाजी आसवन द्वारा शुद्ध घटकों में पृथक किया जा सकता है।
2. बताइए कि प्रभाजी आसवन द्वारा शुद्ध एथानॉल क्यों नहीं प्राप्त किया जा सकता है ?
3. यदि पोटैशियम क्लोराइड के 0.100 kg जलीय विलयन में 7.45×10^{-3} kg विलेय हो तो, विलयन की मोललता परिकलित कीजिए।
4. 300 K पर शुद्ध द्रव A और B का वाष्प दाब क्रमशः 2.6×10^4 Pa और 6.4×10^4 Pa है। यदि 300 K पर द्विअंगी द्रव विलयन का कुल वाष्प दाब 4.5×10^4 Pa हो तो उसके वाष्प और द्रव प्रावस्थाओं में A और B के मोल अंश परिकलित कीजिए। यह मान लीजिए कि द्रव और वाष्प दोनों आदर्श हैं।
5. 298 K पर जल में कार्बन डाइऑक्साइड की विलेयता 3.40×10^{-2} mol dm⁻³ है। विलयन के ऊपर कार्बन डाइऑक्साइड का आंशिक दाब 1.00×10^5 Pa है। यह मानते हुए कि एक dm³ विलयन में 1.00 kg जल होता है, हेनरी स्थिरांक परिकलित कीजिए।
6. बताइए कि निम्नलिखित कथन सही हैं या गलत :
- स्थिरक्वाथी मिश्रण यौगिक होते हैं, मिश्रण नहीं।
 - एक किलोग्राम विलायक में घुले विलेय के मोल की संख्या को मोललता कहते हैं।
 - आदर्श विलयनों के लिए राउल्ट नियम, द्रव और वाष्प प्रावस्था संघटनों, दोनों के लिए लागू होता है।
 - ठोस, द्रव और गैस सभी पदार्थों की द्रवों में विलेयता, ताप वृद्धि के साथ बढ़ जाती है।
7. कोनवालोफ नियम बताइए।
8. निम्नलिखित द्रवयुग्मों में से किन्हें शुद्ध घटकों में पूर्णतया पृथक किया जा सकता है?
- एथानॉल — जल।
 - एथिलीन क्लोराइड — एथिलीन ब्रोमाइड।
 - नाइट्रिक अम्ल — जल।
 - ऐसीटोन — कार्बन डाइसल्फाइड।
 - कार्बन टेट्राक्लोराइड — सिलिकन टेट्राक्लोराइड।
9. हाइड्रोक्लोरिक अम्ल और जल के स्थिरक्वाथी मिश्रण में 20.2% हाइड्रोक्लोरिक अम्ल है। उसकी मोललता परिकलित कीजिए।

10.12 उत्तर

बोध प्रश्न

- ठोस में ठोस।
 - ठोस में द्रव।
 - द्रव में गैस।
- विलयन में एथानॉल और जल प्रत्येक का द्रव्यमान 0.100 kg है।

$$\text{एथानॉल के मोलों की संख्या} = \frac{0.100 \text{ kg}}{0.046 \text{ kg mol}^{-1}} = 2.17 \text{ mol}$$

$$\text{जल के मोलों की संख्या} = \frac{0.100 \text{ kg}}{0.018 \text{ kg mol}^{-1}} = 5.56 \text{ mol}$$

$$\text{विलयन में एथानॉल का मोल अंश} = \frac{2.17 \text{ mol}}{(2.17 \text{ mol} + 5.56 \text{ mol})}$$

$$= \frac{2.17 \text{ mol}}{7.73 \text{ mol}} = 0.28$$

$$\text{विलयन में जल का मोल-अंश} = (1 - 0.28) = 0.72.$$

3. गरम जल में ऑक्सीजन कम विलेय है इसलिए मछलियों को जीवित रहने के लिए ऑक्सीजन की पर्याप्त मात्रा प्राप्त नहीं होती है।
4. ऐसीटोन का मोल-अंश $(x_A) = 0.500$
क्लोरोफार्म का मोल-अंश $(x_C) = 0.500$
ऐसीटोन का आंशिक वाष्प दाब $(p_A) = 0.500 \times 4.60 \times 10^4 \text{ Pa}$
 $= 2.30 \times 10^4 \text{ Pa}$
क्लोरोफार्म का आंशिक वाष्प दाब $(p_C) = 0.500 \times 3.92 \times 10^4 \text{ Pa}$
 $= 1.96 \times 10^4 \text{ Pa}$
यदि वह विलयन, आदर्श व्यवहार करता तो कुल वाष्प दाब इस प्रकार होता,
 $= (2.30 \times 10^4 \text{ Pa}) + (1.96 \times 10^4 \text{ Pa}) = 4.26 \times 10^4 \text{ Pa}$
प्रेक्षित मान $(3.47 \times 10^4 \text{ Pa})$ आदर्श विलयन के मान से कम है। अतः ऐसीटोन-क्लोरोफॉर्म मिश्रण राउल्ट नियम से ऋणत्मक विचलन प्रदर्शित करता है।
5. संभव नहीं।
6. स्थिरकवाथी मिश्रण, स्थिर ताप पर उबलते हैं। उन्हें प्रभाजी आसवन द्वारा शुद्ध घटकों में पृथक नहीं किया जा सकता है।
7. 9 (8 + फ्लास्क)।

अंत में कुछ प्रश्न

1. i) बढ़ती
ii) 1 kg
iii) शुद्ध घटक का वाष्प दाब
iv) आदर्श।
2. एथानॉल के जलीय विलयन का प्रभाजी आसवन किया जाता है तो वह स्थिरकवाथी मिश्रण बना लेना है जिसमें 95.5% एथानॉल और 4.5% जल होता है।
3. विलेय (KCl) का द्रव्यमान $= 7.45 \times 10^{-3} \text{ kg}$
विलायक का द्रव्यमान $= (100 - 7.45) \times 10^{-3} \text{ kg}$
 $= 92.55 \times 10^{-3} \text{ kg}$
विलेय के मोलों की संख्या $= \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलेय का मोलीय द्रव्यमान}}$
 $= \frac{7.45 \times 10^{-3} \text{ kg}}{7.45 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}} = 0.1 \text{ mol}$
विलयन की मोललता $= \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलायक का द्रव्यमान}}$
 $= \frac{0.1 \text{ mol}}{92.55 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 1.08 \text{ m}$
4. दिए गए आंकड़ों से $p_A^0 = 2.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ और $p_B^0 = 6.4 \times 10^4 \text{ Pa}$ ।
माना कि A और B का मोल-अंश क्रमशः x_A और x_B है।
राउल्ट नियम का प्रयोग करने से,
 $p_A = p_A^0 x_A$ और $p_B = p_B^0 x_B$
कुल वाष्प दाब $p = p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B$

$$\text{अथवा } 4.5 \times 10^4 \text{ Pa} = (2.6 \times 10^4 \text{ Pa}) x_A + (6.4 \times 10^4 \text{ Pa}) x_B$$

$$\text{किन्तु } x_A + x_B = 1 \text{ अथवा } x_B = 1 - x_A$$

$$\begin{aligned} 4.5 \times 10^4 \text{ Pa} &= (2.6 \times 10^4 \text{ Pa}) x_A + (6.4 \times 10^4 \text{ Pa}) (1 - x_A) \\ &= 6.4 \times 10^4 \text{ Pa} - (3.8 \times 10^4 \text{ Pa}) x_A \end{aligned}$$

अथवा द्रव प्रावस्था में A का मोल-अंश

$$= x_A = \frac{(6.4 \times 10^4 \text{ Pa}) - (4.5 \times 10^4 \text{ Pa})}{(3.8 \times 10^4 \text{ Pa})} = \frac{1.9 \times 10^4}{3.8 \times 10^4} = 0.5$$

द्रव प्रावस्था में B का मोल-अंश

$$= x_B = (1 - x_A) = 1.0 - 0.5 = 0.5$$

$$p_A = p_A^0 x_A = 2.6 \times 10^4 \text{ Pa} \times 0.5 = 1.3 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_B = p_B^0 x_B = 6.4 \times 10^4 \text{ Pa} \times 0.5 = 3.2 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\text{वाष्प प्रावस्था में A का मोल-अंश} = \frac{p_A}{p} = \frac{1.3 \times 10^4 \text{ Pa}}{4.5 \times 10^4 \text{ Pa}} = 0.29$$

$$\text{वाष्प प्रावस्था में B का मोल-अंश} = (1 - 0.29) = 0.71$$

5. हेनरी नियम के अनुसार, हेनरी स्थिरांक K इस प्रकार होगा,

$$K = \frac{p}{x_{\text{CO}_2}}$$

1 dm³ विलयन में कार्बन डाइऑक्साइड के मोलों की संख्या,

$$= 3.40 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

1 dm³ विलयन में जल के मोलों की संख्या,

$$= \frac{1.00 \text{ kg}}{0.018 \text{ kg mol}^{-1}} = 55.6 \text{ mol}$$

$$\text{CO}_2 \text{ का मोल अंश } (x_{\text{CO}_2}) = \frac{3.40 \times 10^{-2} \text{ mol}}{(3.40 \times 10^{-2} + 55.6) \text{ mol}}$$

$$= \frac{3.40 \times 10^{-2}}{55.6} = 6.12 \times 10^{-4}$$

$$K = \frac{p}{x_{\text{CO}_2}} = \frac{1.00 \times 10^5 \text{ Pa}}{6.12 \times 10^{-4}} = 1.63 \times 10^8 \text{ Pa}$$

6. i) गलत।

ii) सही।

iii) गलत।

iv) गलत।

7. देखिए भाग 10.8 और 10.9

8. ii) और v)

9. माना स्थिरकवाथी मिश्रण की मात्रा 0.100 kg है। 0.100 kg विलयन में जल का द्रव्यमान

$$= (0.100 - 0.0202) \text{ kg} = 0.0798 \text{ kg}$$

0.0798 kg जल में घुले HCl मोलों की संख्या

विलयन तथा प्राक्स्था नियम

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{HCl का द्रव्यमान}}{\text{HCl का मोलीय द्रव्यमान}} \\ &= \frac{0.0202 \text{ kg}}{0.0365 \text{ kg mol}^{-1}} = 0.553 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{विलयन की मोललता} &= \frac{\text{HCl के मोलों की संख्या}}{\text{जल का द्रव्यमान}} \\ &= \frac{0.553 \text{ mol}}{0.0798 \text{ kg}} = 6.93 \text{ m.} \end{aligned}$$

इकाई 11 विलयन-II

इकाई की रूपरेखा

- 11.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 11.2 अंशतः मिश्रणीय द्रव तंत्र
- 11.3 अमिश्रणीय द्रव-युग्म
- 11.4 वितरण नियम
- 11.5 सारांश
- 11.6 अंत में कुछ प्रश्न
- 11.7 उत्तर

11.1 प्रस्तावना

इकाई 10 में हमने पूर्णतः मिश्रणीय द्रव तंत्रों पर विचार किया। इस इकाई में अंशतः मिश्रणीय और पूर्णतः अमिश्रणीय द्रव तंत्रों का अध्ययन किया जाएगा। हम नेस्ट वितरण नियम की व्याख्या करेंगे और उसका प्रयोग, निष्कर्षणों की दी गई संख्या के बाद अनिष्कर्षित पदार्थों की मात्रा के परिकलन में, करेंगे। इससे विलायक निष्कर्षण सिद्धांत को समझने में सहायता मिलेगी। आगली इकाई में आप तनु विलयनों के कुछ पहलुओं का अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

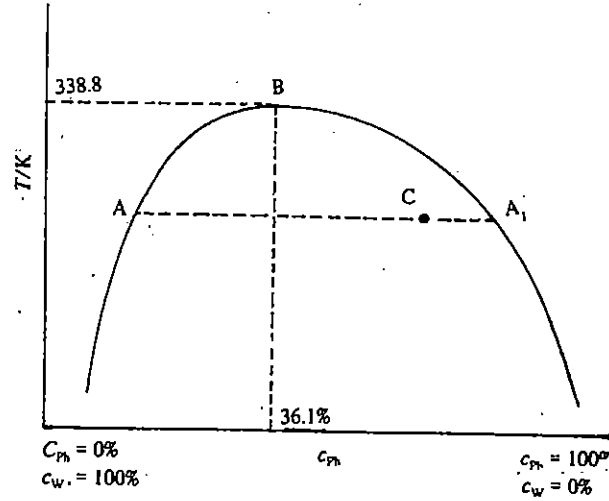
इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप :

- अंशतः मिश्रणीय द्रव-युग्मों की मिश्रणीयता पर ताप के प्रभाव का वर्णन कर सकते हैं,
- संविलेय ताप (consolute temperature) की परिभाषा दे सकते हैं,
- संविलेय ताप पर अपद्रव्यों के प्रभाव का वर्णन कर सकते हैं,
- भापीय आसवन सिद्धांत की व्याख्या कर सकते हैं,
- वितरण नियम की व्याख्या कर सकते हैं, और
- विलायक निष्कर्षण सिद्धांत की व्याख्या कर सकते हैं।

11.2 अंशतः मिश्रणीय द्रव तंत्र

कुछ द्रव-युग्म अपने सभी संघटनों पर समांगी विलयन नहीं बनाते हैं। ऐसे द्रव-युग्मों को अंशतः मिश्रणीय द्रव कहते हैं। किन्तु ताप के बढ़ने या घटने से उनकी विलेयता बढ़ जाती है और वे पूर्णतः मिश्रणीय हो जाते हैं। फ्रीनॉल और जल का उदाहरण लेकर हम ऐसे द्रव-तंत्रों की व्याख्या कर सकते हैं। सामान्य ताप पर जब जल में फ्रीनॉल की बहुत अल्प मात्रा मिलाई जाती है तो वह पूर्णतया घुल जाता है और एक-द्रव प्रावस्था प्राप्त होती है। किन्तु यदि फ्रीनॉल मिलाना जारी रखें तो एक अवस्था आती है जब अतिरिक्त फ्रीनॉल नहीं घुलता है। इस अवस्था में दो प्रावस्थाएं, अर्थात् दो द्रव परतें बन जाती हैं — एक फ्रीनॉल से संतृप्त जल की और दूसरी जल से संतृप्त फ्रीनॉल की। अतिरिक्त फ्रीनॉल मिलाने से जल, जल-समृद्ध परत से फ्रीनॉल-समृद्ध परत में स्थानांतरित हो जाता है। यदि फ्रीनॉल मिलाना जारी रखें तो एक ऐसी स्थिति आती है जब फ्रीनॉल, संपूर्ण उपस्थित जल के लिए विलायक का काम करता है और दोनों प्रावस्थाएं एक-दूसरे में विलीन होकर एक प्रावस्था बनाती हैं। अर्थात् फ्रीनॉल में जल का विलयन प्राप्त होता है। इस प्रकार फ्रीनॉल और जल के समान आयतनों को मिलाकर हिलाने से दो परतें बनती हैं — पहली जल में फ्रीनॉल और दूसरी फ्रीनॉल में जल।

प्रयोगों द्वारा यह पाया गया है कि स्थिर ताप पर दो परतों का संघटन, यद्यपि एक दूसरे से भिन्न होता है, किन्तु जब तक दो प्रावस्थाएं रहती हैं, स्थिर रहता है। एक-दूसरे के संपर्क में साथ-साथ पाए जाने वाले भिन्न संघटनों के ऐसे विलयनों को संयुग्मी-विलयन (conjugate solutions) कहते हैं। फ्रीनॉल अथवा जल की अल्प मात्रा मिलाने से दो परतों का आयतन बदल जाता है किन्तु उनके संघटन नहीं बदलते। जब ताप में वृद्धि की जाती है तो उनके व्यवहार में कोई परिवर्तन नहीं होता है केवल उन दो प्रावस्थाओं की पारस्परिक विलेयता बढ़ जाती है। जब ताप 338.8 K हो जाता है तो दो परतों का संघटन समान हो जाता है और दो द्रव पूर्णतया मिश्रणीय हो जाते हैं, अर्थात् 338.8 K ताप पर और उसके ऊपर, फ्रीनॉल और जल सभी अनुपातों में एक-दूसरे में घुल जाते हैं और मिलाने पर एक द्रव परत बनाते हैं। ताप के साथ जल और फ्रीनॉल के पारस्परिक विलेयता में परिवर्तन को चित्र 11.1 में दिखाया गया है।

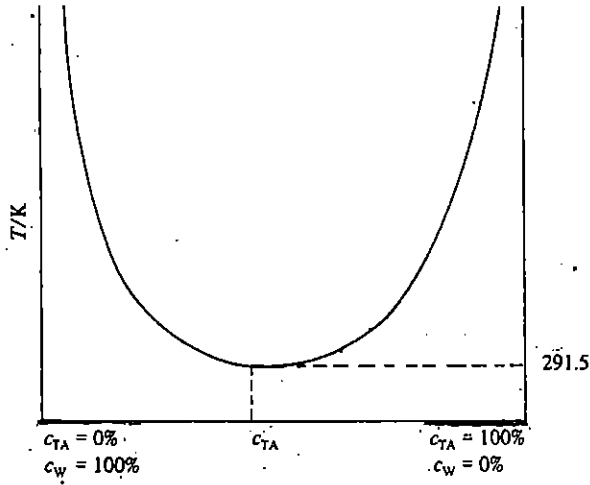


चित्र 11.1: फ्रीनॉल-जल तंत्र ; c_{Fr} फ्रीनॉल के संघटन और c_W जल के संघटन को व्यक्त करता है।

किसी विशेष ताप पर, माना 325 K पर, बिन्दु A जल-समृद्ध परत के संघटन को और बिन्दु A_1 फ्रीनॉल-समृद्ध परत के संघटन को व्यक्त करता है जो कि A के साथ साम्यावस्था में है। इन संघटनों के बीच सभी मिश्रण A और A_1 संघटन की दो परतें बनाएंगे। इन संघटनों से भिन्न संघटनों वाले दो द्रव 325 K पर परस्पर विलेय होते हैं। 338.8 K के नीचे अन्य तापों पर भी ऐसा ही व्यवहार दिखाई देता है। हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि गुंबद आकार (dome-shaped) का क्षेत्र दो प्रावस्थाएं प्रदर्शित करता है और गुंबद के बाहर का क्षेत्र एक द्रव प्रावस्था को प्रदर्शित करता है। बिंदु B के संगत ताप को, अर्थात् उस ताप को जिस पर विलेयता पूर्ण हो जाती है, क्रान्तिक विलयन ताप (critical solution temperature — सी. एस. टी.) अथवा संविलेय ताप (consolute temperature) कहते हैं। क्योंकि तापवृद्धि के साथ फ्रीनॉल और जल की परस्पर विलेयता बढ़ जाती है, अतः क्रान्तिक विलयन ताप सामान्य ताप से काफी ऊपर रहता है। इसलिए कहा जाता है कि इस प्रकार के विलयनों में उपरि क्रान्तिक विलयन ताप अथवा संविलेय ताप होता है। इस प्रकार फ्रीनॉल-जल तंत्र के लिए क्रान्तिक विलयन ताप 338.8 K है; 338.8 K पर और उसके ऊपर फ्रीनॉल और जल एक-दूसरे के साथ सभी अनुपातों में पूर्णतः मिश्रणीय हैं। इस ताप पर विलयन का संघटन 36.1% फ्रीनॉल और 63.9% जल होता है। किसी बिन्दु C पर दो पृथक परतों का आपेक्षिक भार इस संबंध द्वारा व्यक्त किया जा सकता है :

$$\frac{\text{पहली परत का द्रव्यमान}}{\text{दूसरी परत का द्रव्यमान}} = \frac{A_1 C}{AC} \quad \dots (11.1)$$

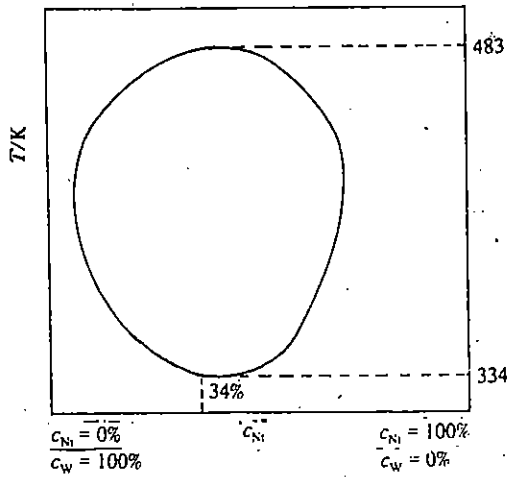
ट्राइएथिल ऐमीन—जल आदि कुछ ऐसे द्रव-युग्म हैं जिनकी पारस्परिक विलेयता ताप-वृद्धि के साथ घट जाती है और ताप घटने से पारस्परिक विलेयता बढ़ जाती है। संविलेय ताप के नीचे दो द्रव सभी अनुपातों में पूर्णतया मिश्रणीय होते हैं। ऐसे तंत्रों के संविलेय ताप कम होते हैं। ताप के साथ ट्राइएथिल ऐमीन और जल की पारस्परिक विलेयता के परिवर्तन को चित्र 11.2 में दिखाया गया है।



चित्र 11.2 : ट्राइएथिल ऐमीन-जल तंत्र ; c_{TA} ट्राइएथिल ऐमीन के संघटन को व्यक्त करता है।

291.5 K से ऊपर ट्राइएथिल ऐमीन और जल को मिलाकर हिलाने से दो परतें बनती हैं किन्तु इस ताप के नीचे दोनों एक-दूसरे के साथ सभी अनुपातों में पूर्णतया मिश्रणीय होते हैं।

निकोटीन-जल आदि कुछ द्रव-युग्म उपरि संविलेय ताप और निम्न संविलेय ताप, दोनों को प्रदर्शित करते हैं। ये द्रव-युग्म एक निश्चित ताप से ऊपर (उपरि संविलेय ताप से ऊपर) और एक निश्चित ताप से नीचे (निम्न संविलेय ताप से नीचे) पूर्णतया मिश्रणीय होते हैं। ताप के साथ निकोटीन और जल की पारस्परिक विलेयताओं में परिवर्तन को चित्र 11.3 में दिया गया है।



चित्र 11.3 : निकोटीन-जल तंत्र; c_{Ni} निकोटीन के संघटन को व्यक्त करता है।

बंद क्षेत्र में द्रव केवल अंशतः विलेय हैं जबकि बंद क्षेत्र के बाहर वे पूर्णतया मिश्रणीय होते हैं। उपरि और निम्न संविलेय तापों का संगत संघटन समान होता है जिसमें 34% निकोटीन होता है। सारणी 11.1 में कुछ द्रव-युग्मों के संविलेय ताप दिए गए हैं। दो घटकों को 'A और B द्वारा व्यक्त किया गया है।

सारणी 11.1 : कुछ द्रव-युग्मों के संविलेय ताप

घटक		संविलेय ताप/ K	
A	B	उपरि	निम्न
जल	फ्रिऑल	338.8	—
ऐनिलीन	हेक्सेन	333.6	—
मेथेनॉल	कार्बन डाइसल्फाइड	323.5	—
जल	डाइएथिल ऐमीन	—	316
जल	ट्राइएथिल ऐमीन	—	291.5
जल	निकोटीन	483	334
ग्लिसरॉल	m-टॉलुडीन	393	280

सी.एस.टी. मानों पर अपद्रव्यों का प्रभाव

एक अथवा दोनों प्रावस्थाओं में घुली अपद्रव्य की उपस्थिति से सी.एस.टी. मानों और सी.एस.टी. पर द्रव प्रावस्था के संघटन में परिवर्तन होता है। केवल एक द्रव में विलेय पदार्थ, उपरि सी.एस.टी. को बढ़ा देता है तथा निम्न सी.एस.टी. को घटा देता है। उदाहरण के लिए सोडियम क्लोराइड का एक प्रतिशत विलयन फ्रीजिंग-जल तंत्र के उपरि सी.एस.टी. को 12° बढ़ा देता है। फ्रीजिंग में नैफ्थलीन का लगभग 0.12 मोलीय विलयन (नैफ्थलीन जल में अविलेय है) फ्रीजिंग-जल तंत्र के उपरि सी.एस.टी. को लगभग 30° बढ़ा देता है। दोनों द्रवों में विलेय पदार्थ उपरि सी.एस.टी. को कम कर देते हैं और निम्न सी.एस.टी. को बढ़ा देते हैं। उदाहरण के लिए सोडियम ओलिएट (sodium oleate— $C_{17}H_{33}COONa$) जल और फ्रीजिंग दोनों में विलेय है। फ्रीजिंग-जल तंत्र में सोडियम ओलिएट का 1% विलयन मिलाने से सी.एस.टी. मान 45° कम हो जाता है।

जैसा कि ऊपर देखा गया है, अपद्रव्यों की अल्प मात्राएं भी सी.एस.टी. मानों में बहुत अधिक परिवर्तन कर देती हैं। सी.एस.टी. मान में परिवर्तन प्रायः अपद्रव्यों की सांद्रता का रैखिक फलन होता है। ऐल्कोहॉल में विद्यमान जल की अत्यल्प मात्राओं का आकलन करने के लिए साइक्लोहेक्सेन के साथ उनके सी.एस.टी. मानों को मापा जाता है।

जैसा कि ऊपर बताया जा चुका है, सोडियम ओलिएट की अत्यल्प मात्रा भी फ्रीजिंग-जल तंत्र के सी.एस.टी. मान को बहुत कम कर देती है। इस प्रकार फ्रीजिंग को जल के साथ पूर्णतः मिश्रणीय बनाकर (सोडियम ओलिएट की उपयुक्त मात्राएं मिलाकर) लाइसॉल-किस्म के रोगाणुनाशी (disinfectants) बनाए जाते हैं।

बोध प्रश्न 1

प्रत्येक द्रव-युग्म का एक उदाहरण दीजिए जिसका

क) निम्न-क्रांतिक विलयन ताप हो।

ख) उपरि क्रांतिक विलयन ताप हो।

ग) उपरि और निम्न, दोनों क्रांतिक विलयन ताप हों।

बोध प्रश्न 2

फ्रीजिंग जल तंत्र में 0.1 मोलर KCl मिलाने से इसका सी.एस.टी. किस प्रकार प्रभावित होगा ?

बोध प्रश्न 3

यदि जल और ऐल्कोहॉल के विलयन में पोटैशियम कार्बोनेट मिलाया जाए, तो क्या होगा?

11.3 अमिश्रणीय द्रव-युग्म

भाग 11.2 में हमने अंशतः मिश्रणीय द्रव-युग्मों का अध्ययन किया। इस भाग में हम अमिश्रणीय द्रव-युग्मों की विशेषताओं की चर्चा करेंगे।

राउल्ट नियम के अनुसार यदि एक द्रव दूसरे द्रव में विलेय हो तो, पहले को दूसरे में मिलाने से प्रत्येक द्रव का वाष्प दाब कम हो जाता है। लेकिन अमिश्रणीय द्रव-युग्मों में प्रत्येक द्रव का वाष्प दाब

अप्रभावित रहता है और प्रत्येक द्रव अपना ही वाष्प दाब दर्शाता है जिस पर दूसरे का कोई प्रभाव नहीं पड़ता। इस प्रकार जब दो पूर्णतः अमिश्रणीय द्रवों A और B को मिलाया जाता है तो मिश्रण के ऊपर कुल वाष्प दाब उस ताप पर शुद्ध द्रवों के वाष्प दाबों के योग के बराबर होगा, अर्थात्

$$P = P_A^0 + P_B^0 \quad \dots (11.2)$$

जिसमें P_A^0 और P_B^0 क्रमशः शुद्ध A और शुद्ध B के वाष्प दाब हैं। हम जानते हैं कि जब तंत्र का कुल वाष्प दाब वायुमंडलीय दाब के बराबर हो जाता है तो वह उबलने लगता है। इस प्रकार, अमिश्रणीय द्रवों A और B का मिश्रण उस T ताप पर उबलने लगेगा जिस पर

$$P_A^0 + P_B^0 = \text{वायुमंडलीय दाब} \quad \dots (11.3)$$

यह ताप A और B के प्रसामान्य क्वथनांक से कम होगा। इस प्रकार प्राप्त मिश्रित वाष्प (mixed vapours) का संघटन T ताप पर A और B के आंशिक दाबों पर निर्भर करेगा। क्योंकि वाष्प प्रावस्था में उपस्थित प्रत्येक घटक के मोलों की संख्या उसके वाष्प दाब के समानुपाती होती है, अतः संघनित

(condensate) में A और B के मोल अनुपात $\left(\frac{n_A}{n_B}\right)$ को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है,

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \quad \dots (11.4)$$

यदि संघनित में A और B के द्रव्यमान क्रमशः w_A और w_B तथा मोलीय द्रव्यमान क्रमशः M_A और M_B हों तो,

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{w_A/M_A}{w_B/M_B} = \frac{w_A M_B}{w_B M_A} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \quad \dots (11.5)$$

अथवा
$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{P_A^0 M_A}{P_B^0 M_B} \quad \dots (11.6)$$

अमिश्रणीय द्रव तंत्र अपने दोनों अवयवों के प्रसामान्य क्वथनांकों से कम ताप पर उबलने लगता है। इस तथ्य का उपयोग भापीय आसवन (steam distillation) में किया जाता है। भापीय आसवन उन कार्बनिक द्रवों का शोधन प्रक्रम है जिनका उच्च क्वथनांक होता है और जो जल में अमिश्रणीय होते हैं। भापीय आसवन द्वारा शोधन के लिए अशुद्ध यौगिक को

- i) जल में अमिश्रणीय होना चाहिए,
- (ii) भाप के ताप पर अपघटित नहीं होना चाहिए,
- iii) 373 K पर पर्याप्त वाष्प दाब वाला होना चाहिए, और
- iv) उसमें विद्यमान अपद्रव्याएं अवाष्पशील होनी चाहिए।

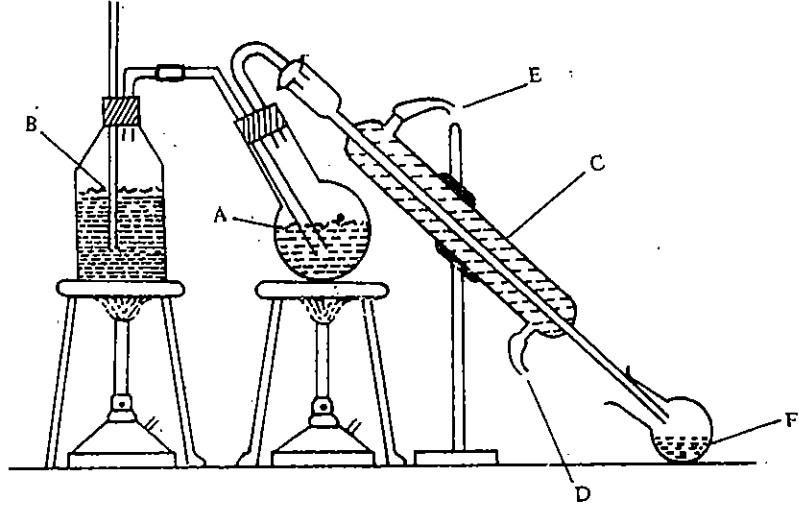
उदाहरण के लिए क्लोरोबेन्ज़ीन का प्रसामान्य क्वथनांक 405 K है। जल और क्लोरोबेन्ज़ीन का मिश्रण 363.3 K के स्थिर ताप पर उबलता है जब बाहरी दाब 9.8×10^4 Pa हो और उसमें से भाप प्रवाह की जाए। आइए, भापीय आसवन द्वारा कार्बनिक द्रव के शोधन की प्रक्रिया को समझें। भापीय आसवन के लिए प्रयुक्त उपकरण चित्र 11.4 में दिखाया गया है।

अशुद्ध कार्बनिक यौगिक को एक फ्लास्क (A) में लेकर उसमें थोड़ा जल मिलाते हैं। फ्लास्क को तिरछा रखना चाहिए ताकि अशुद्ध द्रव आस्फालन (splashing) कर जल-द्रवणित्र (C) में न जा सके। उसके बाद फ्लास्क A को बालू ऊष्मक (sand bath) में धीरे-धीरे गरम किया जाता है। इसके बाद फ्लास्क A में फ्लास्क B से भाप प्रवेश की जाती है। कार्बनिक यौगिक के वाष्प, भाप के साथ मिलकर जल-द्रवणित्र (C) में चले जाते हैं। इस प्रकार प्राप्त संघनित में जल और कार्बनिक यौगिक का मिश्रण होता है। इस मिश्रण को पृथक्कारी कीप (separating funnel) द्वारा पृथक् कर सकते हैं।

आइए, समीकरण 11.6 के प्रयोग को उदाहरण द्वारा स्पष्ट करें।

जिन द्रव-युग्मों की पारस्परिक विलेयता बहुत कम हो उन्हें पूर्णतः अमिश्रणीय युग्म माना जाता है।

जल द्रवणित्र (C) में जल प्रवेश द्वार (D) और जल-निकास द्वार (E) होता है। इस द्रवणित्र का उपयोग 373 K से नीचे वाष्प को ठंडा कर द्रव प्राप्त करने के लिए होता है।



चित्र 11.4 : भापीय आसवन।

उदाहरण 1

जल और कार्बनिक यौगिक A (जो जल में अमिश्रणीय है) का मिश्रण 368 K पर आसवन होता है जबकि बाहरी दाब $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ है। 368 K पर जल का वाष्प दाब $8.35 \times 10^4 \text{ Pa}$ है। यदि आसुत में भार से 40% जल हो तो A का आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान परिकलित कीजिए।

हल

माना 368 K पर शुद्ध जल और कार्बनिक द्रव A का वाष्प दाब क्रमशः $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$ और p_A^0 है। $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ कुल दाब पर द्रव-मिश्रण उबलता है, अर्थात्

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^0 + p_A^0 = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$$

आसवन ताप पर, $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 8.35 \times 10^4 \text{ Pa}$

इसलिए, $p_A^0 = (1.00 \times 10^5 \text{ Pa} - 8.35 \times 10^4 \text{ Pa}) = 1.65 \times 10^4 \text{ Pa}$

समीकरण 11.6 से,

$$\frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{w_A} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0 M_{\text{H}_2\text{O}}}{p_A^0 M_A}$$

किन्तु जल भार से 40% है, इसलिए हम लिख सकते हैं कि,

$$\frac{40}{60} = \frac{8.35 \times 10^4 \text{ Pa}}{1.65 \times 10^4 \text{ Pa}} \times \frac{0.018 \text{ kg mol}^{-1}}{M_A}$$

$$\text{अथवा } M_A = \frac{8.35 \times 10^4 \text{ Pa}}{1.65 \times 10^4 \text{ Pa}} \times 0.018 \text{ kg mol}^{-1} \times \frac{60}{40}$$

$$= 0.137 \text{ kg mol}^{-1}$$

इसलिए A का आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान = 137.

बोध प्रश्न 4

दो अमिश्रणीय द्रवों का मिश्रण दोनों शुद्ध द्रवों के क्वथनांक से कम ताप पर क्यों उबलता है ?

.....

.....

.....

11.4 वितरण नियम

इस भाग में हम अमिश्रणीय द्रव-युग्म में विलेय को मिलाने से उत्पन्न होने वाले प्रभाव की चर्चा करेंगे। उदाहरण के लिए जल और कार्बन टेट्राक्लोराइड एक-दूसरे में लगभग अमिश्रणीय हैं किन्तु आयोडीन, जल और कार्बन टेट्राक्लोराइड दोनों में घुलती है। जब किसी निश्चित ताप पर जल और कार्बन टेट्राक्लोराइड के मिश्रण में आयोडीन मिलाई जाती है तो आयोडीन जल और कार्बन टेट्राक्लोराइड की दो अमिश्रणीय परतों में वितरित हो जाती है। माना किसी विशिष्ट ताप पर जल और कार्बन टेट्राक्लोराइड में आयोडीन की सांद्रता क्रमशः c_I और c_{II} है। अतः,

$$\frac{c_I}{c_{II}} = K \quad \dots (11.7)$$

जिसमें K स्थिर ताप पर एक स्थिरांक है।

यदि तंत्र में अतिरिक्त आयोडीन मिलाई जाए तो वह फिर से दो परतों में वितरित हो जाती है। पिछली बार की अपेक्षा अब दोनों परतों में आयोडीन की मात्रा अधिक होगी। माना अब जल और कार्बन टेट्राक्लोराइड की परतों में आयोडीन की सांद्रता क्रमशः c_I' और c_{II}' है। यद्यपि $c_I' > c_I$ और

$c_{II}' > c_{II}$ किन्तु c_I'/c_{II}' पुनः स्थिरांक K के बराबर होगा, अर्थात्

$$\frac{c_I'}{c_{II}'} = \frac{c_I}{c_{II}} = K \quad \dots (11.8)$$

स्पष्ट है कि प्रत्येक बार आयोडीन दो अमिश्रणीय परतों में इस प्रकार वितरित होता है कि किसी निश्चित ताप पर दो परतों में उसकी सांद्रता का अनुपात स्थिर रहता है। नेन्स्ट ने दिखलाया कि c_I/c_{II} केवल तब तक स्थिर होगा जब विलेय एक ही अणु रूप में हो अर्थात् दो परतों में विलेय का आपेक्षिक आपेक्षिक द्रव्यमान समान हो। नेन्स्ट वितरण नियम को इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं :

“किसी निश्चित ताप पर कोई पदार्थ X , साम्यावस्था में स्थित दो अमिश्रणीय विलायकों A और B में इस प्रकार वितरित होता है कि दो विलायकों में X की सांद्रताओं का अनुपात स्थिर होता है बशर्ते विलेय X दोनों विलायकों में एक ही अणु-अवस्था में हो।”

गणितीयतः

$$K = \frac{\text{विलायक A में X की सांद्रता}}{\text{विलायक B में X की सांद्रता}} \quad \dots (11.9)$$

स्थिरांक K को दो विलायकों के बीच विलेय का वितरण गुणांक (distribution coefficient or partition coefficient) कहते हैं। सारणी 11.2 में दिए गए आंकड़ों से आप देख सकते हैं कि तनु विलयनों में K का मान लगभग स्थिर होता है। सांद्रता में वृद्धि के साथ K के मान में विचलन होता है।

सारणी 11.2: H_2O और CCl_4 के बीच का वितरण

$\frac{10^4 \times c_{H_2O}}{\text{Mol dm}^{-3}}$	$\frac{10^2 \times c_{CCl_4}}{\text{Mol dm}^{-3}}$	$K = \frac{c_{H_2O}}{c_{CCl_4}}$
3.22	2.745	1.17×10^{-2}
5.03	4.29	1.17×10^{-2}
7.63	6.54	1.17×10^{-2}
11.5	10.1	1.14×10^{-2}
13.4	11.96	1.12×10^{-2}

K इन कारकों पर निर्भर करता है :

- विलेय का स्वभाव,

- विलायक का स्वभाव, और
- ताप।

ऊष्मागतिक विचारों को ध्यान में रखते हुए वितरण नियम को व्युत्पन्न किया जा सकता है।

वितरण नियम की ऊष्मागतिक व्युत्पत्ति

इकाई 9 में आदर्श गैस के रासायनिक विभव का उसके आंशिक दाब, सांद्रता और मोल-अंश के सापेक्ष संबंध स्थापित कर समीकरण 9.83, 9.84 और 9.85 की व्युत्पत्ति की गई थी। अब हम दो अमिश्रणीय द्रवों में विलेय (जैसे आयोडीन) के रासायनिक विभवों को व्यक्त करने के लिए समीकरण 9.85 के संशोधित रूप का उपयोग करेंगे। समीकरण 9.85 में प्रयुक्त मोल अंश के स्थान पर हम सक्रियता (a) का उपयोग करेंगे जो "प्रभावी" मोल अंश है। अनन्त तनु विलयन के लिए सक्रियता, मोल अंश के बराबर हो जाती है। इसलिए समीकरण 9.85 के प्रयोग, से जल और कार्बन टेट्राक्लोराइड में आयोडीन के रासायनिक विभवों μ_1 और μ_2 को इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं :

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1 \quad \dots (11.10)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad \dots (11.11)$$

जिसमें μ_1^0 और μ_2^0 इकाई सक्रियता पर क्रमशः जल और कार्बन टेट्राक्लोराइड में आयोडीन के रासायनिक विभव हैं।

साम्यावस्था पर, $\mu_1 = \mu_2$

$$\text{इसलिए } \mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

$$\text{अथवा } \mu_2^0 - \mu_1^0 = RT \ln a_1 - RT \ln a_2 = RT \ln a_1/a_2$$

स्थिर ताप पर μ_1^0 और μ_2^0 स्थिरांक हैं और R भी स्थिरांक है। इसलिए,

$$\frac{a_1}{a_2} = \text{स्थिरांक} \quad \dots (11.12)$$

यह वितरण नियम का दूसरा रूप है। अल्प सांद्रताओं पर सक्रियताओं को सांद्रताओं से प्रतिस्थापित कर सकते हैं, इसलिए

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

नेर्स्ट ने सबसे पहले इस बात की ओर ध्यान दिया कि वितरण नियम का उपर्युक्त प्रकथन केवल तब वैध होता है जब विलेय का किसी भी विलायक में, संगुणन (association), वियोजन (dissociation) आदि कोई परिवर्तन न हो। यदि विलेय सरल अणुओं अथवा आयनों में वियोजित हो जाए अथवा संगुणित होकर संकुल अणु बना ले तो वितरण नियम प्रत्येक प्रावस्था में विलेय की कुल सांद्रता के लिए लागू नहीं होता है। वह दोनों परतों में उपस्थित विशिष्ट स्पीशीज़ के सांद्रता के लिए लागू होता है। आइए, निम्नलिखित उदाहरणों द्वारा इस पर विस्तार से विचार करें।

किसी एक विलायक में विलेय का वियोजन

आइए, एक विलेय X लें जो प्रावस्था I में अवियोजित रहता है। माना प्रावस्था I में उसकी सांद्रता c_1 है। माना प्रावस्था II में उसका A और B में वियोजन हो जाता है। यदि वियोजन से पहले प्रावस्था II में X की कुल सांद्रता c_2 हो और α वियोजन मात्रा (degree of dissociation) हो तो,



समीकरणों 11.13 से 11.21 तक को रासायनिक साम्य के सिद्धांतों के आधार पर लिखा जाता है जिनका आप इस पाठ्यक्रम की इकाई 14 में विस्तृत अध्ययन करेंगे।

स्पष्ट है कि प्रावस्था II में अवियोजित X अणुओं की सांद्रता $c_2(1-\alpha)$ है। इसलिए वितरण नियम के अनुसार, वितरण गुणांक (K) इस प्रकार दिया जा सकता है :

$$K = \frac{\text{प्रावस्था I में X की सांद्रता}}{\text{प्रावस्था II में अवियोजित X की सांद्रता}}$$

$$\text{अथवा } K = \frac{c_1}{c_2(1-\alpha)} \quad \dots (11.14)$$

उदाहरण 2

एक कार्बनिक अम्ल A किसी कार्बनिक विलायक S और जल दोनों में से प्रत्येक के 1.0 dm^3 के बीच में वितरित है। अम्ल की सांद्रता जलीय परत में $1.20 \times 10^{-2} \text{ kg dm}^{-3}$ और कार्बनिक परत (S) में $1.44 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}$ है। यदि कार्बनिक विलायक और जल के बीच अम्ल का वितरण गुणांक 0.16 हो तो जल में कार्बनिक अम्ल की वियोजन मात्रा परिकलित कीजिए। यह मान लें कि कार्बनिक विलायक S में अम्ल की अणु अवस्था में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

हल

माना कार्बनिक विलायक और जल की परतों में अम्ल की सांद्रता क्रमशः c_1 और c_2 है। इसलिए

$$c_1 = 1.44 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}$$

$$\text{और } c_2 = 1.20 \times 10^{-2} \text{ kg dm}^{-3}$$

समीकरण 11.14 से,

$$0.16 = \frac{1.44 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}}{1.20 \times 10^{-2} \text{ kg dm}^{-3} (1-\alpha)} = \frac{0.12}{(1-\alpha)}$$

$$\text{अथवा } (1-\alpha) = \frac{0.12}{0.16} = 0.75$$

$$\alpha = 1 - 0.75 = 0.25.$$

जल में अम्ल का वियोजन प्रतिशत 25% है।

विलेय का किसी एक विलायक में संगुणन

माना X ऐसा विलेय है जिसका प्रावस्था I में वियोजन अथवा संगुणन नहीं होता है। माना प्रावस्था I में उसकी सांद्रता c_1 है। माना X, प्रावस्था II में, संगुणित होकर X_n , अणु बनाता है जैसा कि समीकरण 11.15 में दिया गया है। मान लें कि कोई संगुणन न होने पर प्रावस्था II में विलेय की सांद्रता c_2 है। माना α अणुओं का वह अंश है जो प्रावस्था II में संगुणित होकर अणु X_n बनाता है।

$$\frac{nX}{c_2(1-\alpha)} = \frac{X_n}{c_2 \frac{\alpha}{n}} \quad \dots (11.15)$$

संगुणित अणुओं की सांद्रता इस प्रकार परिकलित की जा सकती है :

$$\text{असंगुणित X की सांद्रता} = c_2(1-\alpha)$$

$$\text{संगुणित अणुओं को बनाने के लिए प्रयुक्त X की सांद्रता} = c_2 \alpha$$

क्योंकि X के n मोल, संगुणित स्पीशीज़, X_n का 1 मोल देते हैं,

$$\text{संगुणित स्पीशीज़ की सांद्रता} = c_2 \frac{\alpha}{n} \quad \dots (11.16)$$

$$\text{अथवा } K = \frac{c_1}{c_2(1-\alpha)} \quad \dots (11.17)$$

यदि α ज्ञात हो तो समीकरण 11.15 द्वारा प्रदर्शित साम्य के लिए साम्य स्थिरांक (equilibrium constant), K_{eq} , परिकल्पित किया जा सकता है।

$$K_{\text{eq}} = \frac{c_2 \frac{\alpha}{n}}{[c_2(1-\alpha)]^n} \quad \dots (11.18)$$

$$\text{अथवा } [c_2(1-\alpha)]^n = \frac{c_2 \frac{\alpha}{n}}{K_{\text{eq}}} \quad \dots (11.19)$$

$$c_2(1-\alpha) = \left[\frac{c_2 \frac{\alpha}{n}}{K_{\text{eq}}} \right]^{1/n}$$

$$c_2(1-\alpha) = \left[\frac{c_2 \alpha}{n K_{\text{eq}}} \right]^{1/n} \quad \dots (11.20)$$

समीकरण 11.17 में समीकरण 11.20 को प्रतिस्थापित करने पर,

$$K = \frac{c_1}{\left[\frac{c_2 \alpha}{n K_{\text{eq}}} \right]^{1/n}} = \frac{c_1}{c_2^{1/n}} \left[\frac{n K_{\text{eq}}}{\alpha} \right]^{1/n}$$

स्थिर ताप पर n , K_{eq} और α स्थिरांक होते हैं।

$$K = \frac{c_1}{c_2^{1/n}} \cdot \text{स्थिरांक}$$

$$K' = \frac{K}{\text{स्थिरांक}} = \frac{c_1}{c_2^{1/n}} \quad \dots (11.21)$$

इसलिए यदि c_1 , c_2 और n ज्ञान हों तो K' का मान ज्ञात किया जा सकता है। n के मान से यह ज्ञात करने में सहायता मिल सकती है कि किसी विशेष विलयन में विलेय द्वितय (dimer), त्रितय (trimer) आदि क्या होगा।

n को संगुणन-कोटि (order of association) कहते हैं।

समीकरण 11.21 की मदद से n के लगभग मानों को ज्ञात किया जा सकता है। दो प्रमुख विधियाँ नीचे दी गई हैं :

1. जांच और भूल विधि

समीकरण 11.21 में n के स्थान पर 1, 2, 3 ... आदि पूर्णांक मान रखे जाते हैं। जिस पूर्णांक को रखने से K' का स्थिर मान प्राप्त होता है उसे n का मान, मान लिया जाता है।

2. ग्राफीय विधि

समीकरण 11.21 को इस प्रकार लिख सकते हैं :

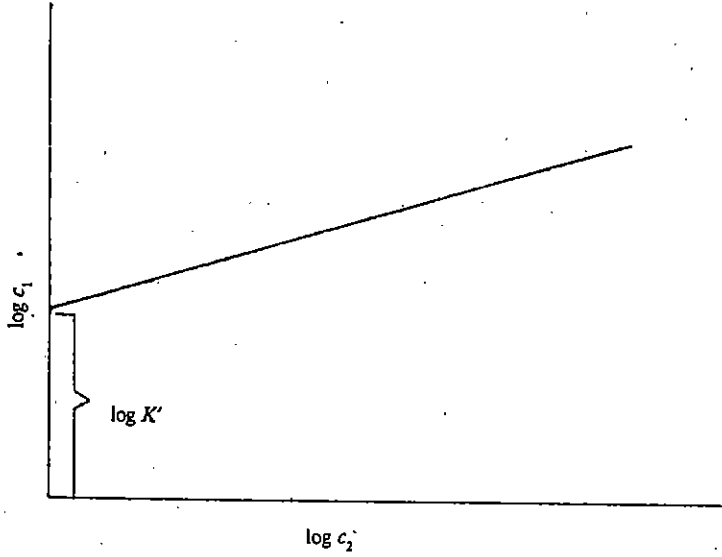
$$c_1 = K' (c_2)^{1/n}$$

दोनों ओर लघुगणक लेने पर,

$$\text{अथवा } \log c_1 = \frac{1}{n} \log c_2 + \log K' \quad \dots (11.22)$$

समीकरण 11.22, $y = mx + c$ प्रकार का है जो ऋजु रेखा (straight line) का समीकरण है। यदि $\log c_1$ और $\log c_2$ के बीच ग्राफ आलेखित किया जाए तो एक ऋजु रेखा प्राप्त होती है जैसाकि चित्र

11.5 में दिखाया गया है। रेखा के ढाल से $\frac{1}{n}$ का मान प्राप्त होता है जिससे n परिकलित किया जा सकता है। y -अक्ष में अंतःखंड (intercept) से $\log K'$ का मान प्राप्त होता है जिससे K' को परिकलित किया जा सकता है।



चित्र 11.5 : $\log c_2$ के समुख $\log c_1$ का आलेख।

उदाहरण 3

298 K पर जल और बेन्ज़ीन के बीच बेन्ज़ोइक अम्ल के वितरण के लिए निम्नलिखित परिणाम प्राप्त हुए :

$$\text{जल में सांद्रता } (c_1)/(\text{mol dm}^{-3}) \quad 0.0033 \quad 0.0058 \quad 0.0075$$

$$\text{बेन्ज़ीन में सांद्रता } (c_2)/(\text{mol dm}^{-3}) \quad 0.0156 \quad 0.0495 \quad 0.0835$$

इन परिणामों से आप बेन्ज़ीन में बेन्ज़ोइक अम्ल के आण्विक रूप के बारे में क्या निष्कर्ष निकाल सकते हैं? मान लें कि c_1 जल में अवियोजित बेन्ज़ोइक अम्ल की सांद्रता को निरूपित करता है।

हल-

हम जानते हैं कि जल में बेन्ज़ोइक अम्ल अपने आयनों में वियोजित हो जाता है। अवियोजित बेन्ज़ोइक अम्ल की सांद्रता c_1 ऊपर दी गई है। यदि बेन्ज़ीन में बेन्ज़ोइक अम्ल सामान्य अणुओं के रूप में पाया जाए तो c_1/c_2 मान स्थिर होना चाहिए। आइए, देखें कि क्या ऐसा होता है।

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{0.0033 \text{ mol dm}^{-3}}{0.0156 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.211$$

$$= \frac{0.0058 \text{ mol dm}^{-3}}{0.0495 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.117$$

$$= \frac{0.0075 \text{ mol dm}^{-3}}{0.0835 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.090$$

इस प्रकार $\frac{c_1}{c_2}$ के मानों में पर्याप्त भिन्नता है, अतः बेन्ज़ीन में बेन्ज़ोइक अम्ल, सामान्य अणुओं के रूप में

उपस्थित नहीं है। जांच और भूल विधि द्वारा हम n का मान ज्ञान कर सकते हैं। समीकरण 11.21 में

$n = 2$ प्रतिस्थापित करने पर देखें कि क्या $c_1/\sqrt{c_2}$ का स्थिर मान प्राप्त होता है।

$$\begin{aligned} \frac{c_1}{\sqrt{c_2}} &= \frac{0.0033 \text{ mol dm}^{-3}}{\sqrt{0.0156 \text{ mol dm}^{-3}}} = 0.0264 (\text{mol dm}^{-3})^{1/2} \\ &= \frac{0.0058 \text{ mol dm}^{-3}}{\sqrt{0.0495 \text{ mol dm}^{-3}}} = 0.0260 (\text{mol dm}^{-3})^{1/2} \\ &= \frac{0.0075 \text{ mol dm}^{-3}}{\sqrt{0.0835 \text{ mol dm}^{-3}}} = 0.0260 (\text{mol dm}^{-3})^{1/2} \end{aligned}$$

उपर्युक्त परिकलनों से स्पष्ट है कि $\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$ के मान लगभग स्थिर हैं। इसलिए बेन्ज़ीन में बेन्ज़ोइक अम्ल द्वितय $(C_6H_5COOH)_2$ के रूप में पाया जाता है।

यदि एक विलायक में विलेय का संगुणन और दूसरे विलायक में विलेय का वियोजन हो तो, वितरण नियम के अनुप्रयोग को समझने के लिए आइए, जल और क्लोरोफॉर्म के मध्य बेन्ज़ोइक अम्ल के वितरण पर विचार करें, जैसा कि सारणी 11.3 में दिया गया है।

सारणी 11.3: 313 K पर जल और क्लोरोफॉर्म के बीच बेन्ज़ोइक अम्ल का वितरण

$\frac{10^3 \times c_w}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{10^3 \times c_c}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{c_w}{c_c}$	$\frac{10^3 \times c_{w1}}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{10^3 \times c_{c1}}{\text{mol dm}^{-3}}$	$K = \frac{c_{w1}}{c_{c1}}$
2.11	7.21	0.293	1.78	4.04	0.441
2.68	10.8	0.248	2.31	5.23	0.442
3.53	16.8	0.210	3.10	7.01	0.442
7.25	57.0	0.127	6.62	15.0	0.441
12.7	167.0	0.076	11.8	26.9	0.439

उदाहरण 3 में, जलीय परत में अवियोजित बेन्ज़ोइक अम्ल की सांद्रताएं (c_1) दी गई हैं। किन्तु सारणी 11.3 में c_w जलीय परत में बेन्ज़ोइक अम्ल की कुल सांद्रता को व्यक्त करता है, जिसमें वियोजित और अवियोजित रूप शामिल हैं। इसी प्रकार c_c क्लोरोफॉर्म परत में बेन्ज़ोइक अम्ल की कुल सांद्रता को व्यक्त करता है। आप देख सकते हैं कि $\frac{c_w}{c_c}$ स्थिरांक नहीं होता है। प्रेक्षित परिणामों की इस आधार पर व्याख्या की जा सकती है कि जल में अम्ल अंशतः हाइड्रोजन आयनों और बेन्ज़ोएट आयनों में वियोजित हो जाता है और क्लोरोफॉर्म में अंशतः द्वितयों में संगुणित हो जाता है।

क्योंकि वितरण नियम को दोनों प्रावस्थाओं में उपस्थित उभयनिष्ठ (common) स्पीशीज़ (अर्थात् अवियोजित अथवा असंगुणित बेन्ज़ोइक अम्ल) के लिए लागू किया जा सकता है, अतः संगुणन और वियोजन के लिए संशोधन करना चाहिए। इन संशोधनों को लागू करने के बाद आप देखते हैं कि $\frac{c_{w1}}{c_{c1}}$ स्थिरांक है जैसाकि सारणी 11.3 के अंतिम कॉलम में दिया गया है।

वितरण नियम के अनुप्रयोग

दो अमिप्रणीय विलायकों के बीच विलेय के वितरण का अध्ययन अनेक प्रकार से उपयोगी है। इसके कुछ अनुप्रयोग इस प्रकार हैं :

1. जल और बेन्ज़ीन के बीच ऐसीटिक अम्ल और बेन्ज़ोइक अम्ल के वितरण के अध्ययन से यह दिखाया जा सकता है कि ऐसीटिक अम्ल और बेन्ज़ोइक अम्ल, बेन्ज़ीन में द्वितय के रूप में पाए जाते हैं।
2. यदि विलेय किसी एक विलायक में वियोजित हो तो वितरण गुणांक ज्ञात होने पर किसी विशेष ताप पर, विलेय के वियोजन की मात्रा परिकलित की जा सकती है।
3. वितरण नियम का उपयोग विलायक निष्कर्षण और साम्य स्थिरांकों के निर्धारण आदि अनेक प्रश्नों को

हल करने में किया जाता है। निष्कर्षण का उपयोग प्रयोगशाला और उद्योग दोनों स्तरों पर किया जाता है। कार्बनिक यौगिकों को जलीय विलयन अथवा निलंबन (suspension) से निम्नलिखित चरणों में कम खर्च पर निष्कर्षित किया जा सकता है :

- कार्बनिक विलायक मिलाना,
- दो परतों को हिलाना और पृथक करना, और
- शोधित यौगिक को प्राप्त करने के लिए कार्बनिक विलायक को आसवन द्वारा पृथक करना।

निष्कर्षण-प्रक्रम में इस तथ्य का उपयोग किया जाता है कि अधिकांश कार्बनिक यौगिकों का वितरण गुणांक कार्बनिक विलायकों के पक्ष में बहुत अधिक होता है। यह दिखाया जा सकता है कि यदि निष्कर्षक, द्रव की दी गई मात्रा को एक ही बार प्रयोग करने के बजाय कई हिस्सों में प्रयोग किया जाए तो कार्बनिक यौगिक अधिक मात्रा में निष्कर्षित होता है। आइए, एक ऐसे व्यापक सूत्र की व्युत्पत्ति करें जो निष्कर्षणों की निश्चित संख्या के बाद अनिष्कर्षित रह गई मात्रा के परिकलन में सहायक हो।

आइए, एक जलीय विलयन लें जिसका आयतन V है। माना उसमें घुले कार्बनिक यौगिक (विलेय) का द्रव्यमान w है। माना प्रत्येक निष्कर्षण के लिए कार्बनिक द्रव के v आयतन का उपयोग किया जाता है और पहले निष्कर्षण के बाद जल में अनिष्कर्षित रह गए कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान w_1 है।

यदि ईथर और जल के बीच विलेय का वितरण गुणांक ईथर के पक्ष में 3 हो तो इसका अर्थ हुआ कि विलेय जल की अपेक्षा ईथर में तीन गुणा अधिक विलयशील है।

पहले निष्कर्षण के बाद,

$$\text{जलीय परत में कार्बनिक यौगिक की सांद्रता} = \frac{w_1}{V}$$

$$\text{कार्बनिक परत में कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान} = (w - w_1)$$

$$\text{कार्बनिक परत में कार्बनिक यौगिक की सांद्रता} = \frac{(w - w_1)}{v}$$

वितरण गुणांक, K , निम्नलिखित व्यंजक द्वारा दिया जा सकता है :

$$K = \frac{\text{जलीय परत में यौगिक की सांद्रता}}{\text{कार्बनिक परत में यौगिक की सांद्रता}}$$

$$\text{अथवा } K = \frac{w_1/V}{(w - w_1)/v} = \frac{w_1 v}{(w - w_1) V}$$

$$\text{अथवा } K(w - w_1) V = w_1 v$$

$$\text{अथवा } KwV = w_1 v + Kw_1 V = w_1 (v + KV)$$

$$\text{अथवा } w_1 = \frac{KwV}{(v + KV)} = w \frac{KV}{(v + KV)}$$

दूसरे निष्कर्षण के बाद

इसी प्रकार दूसरे निष्कर्षण के बाद अनिष्कर्षित रह गए कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान,

$$w_2 = w_1 \frac{KV}{v + KV} = w \left(\frac{KV}{v + KV} \right)^2$$

n निष्कर्षणों के बाद

n निष्कर्षणों के बाद अनिष्कर्षित रह गए कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान

$$w_n = w \left(\frac{KV}{v + KV} \right)^n \quad \dots (11.23)$$

अक्सर जलीय विलयन से कार्बनिक यौगिकों को प्राप्त करने के लिए निष्कर्षण विधि का प्रयोग किया जाता है।

4. रजतमय सीसे का विरजतीकरण

विरजतीकरण का अर्थ है रजत को पृथक करना। रजतमय गैलेना सीसे का अयस्क है जिसमें रजत होता है।

रजतमय गैलेना (Argentiferous galena) में रजत की अल्प मात्राएं होती हैं जिसे पार्क-प्रक्रम द्वारा कम कीमत पर निष्कर्षित किया जा सकता है। इस प्रक्रम में रजतमय सीसे से रजत के निष्कर्षण के लिए जंस्ते (zinc) का उपयोग किया जाता है। 1073 K पर गलित Zn और गलित Pb के बीच रजत का वितरण गुणांक 300 है। जब गलित रजतमय सीसे में गलित जस्ता मिलाया जाता है तो लगभग संपूर्ण रजत, गलित जंस्ते की परत में चला जाता है। क्योंकि गलित जस्ता और गलित सीसा अमिश्रणीय हैं अतः दो परतों को आसानी से पृथक किया जा सकता है। इसके अलावा Zn-Ag मिश्रातु (alloy) आसानी से जमता है। क्योंकि जस्ता वाष्पशील है, उसे रजत से आसवन द्वारा पृथक किया जाता है।

11.5 सारांश

जब दो द्रवों को मिलाया जाता है तो वे पूर्णतः मिश्रणीय, अंशतः मिश्रणीय अथवा लगभग पूर्णतः अमिश्रणीय हो सकते हैं। अंशतः मिश्रणीय द्रव-युग्मों की मिश्रणीयता, ताप के साथ बदलती है। फ्रीजल-जल आदि कुछ अंशतः मिश्रणीय द्रव-युग्मों की मिश्रणीयता ताप में वृद्धि के साथ बढ़ जाती है। वह ताप जिस पर अंशतः मिश्रणीय द्रव-युग्म पूर्णतः मिश्रणीय हो जाता है उसे क्रॉटिक-विलयन ताप (critical solution temperature) कहते हैं। इस प्रकार फ्रीजल-जल तंत्र में उपरि सी.एस.टी. होता है। कुछ द्रव-युग्मों का निम्न सी.एस.टी. होता है। अर्थात् ताप में वृद्धि के साथ उनकी पारस्परिक विलेयता घट जाती है। एक निश्चित ताप से नीचे ऐसे द्रव-युग्म पूर्णतया मिश्रणीय होते हैं। कुछ द्रव-युग्मों के उपरि और निम्न सी.एस.टी. दोनों होते हैं। एक या दोनों प्रावस्थाओं में अपद्रव्य की उपस्थिति से सी.एस.टी. मान बदल जाते हैं। एक द्रव में विलयशील पदार्थ उपरि सी.एस.टी. को बढ़ा देते हैं तथा निम्न सी.एस.टी. को कम कर देते हैं। दोनों द्रवों में विलयशील पदार्थ उपरि सी.एस.टी. को कम करते हैं और निम्न सी.एस.टी. को बढ़ा देते हैं।

अमिश्रणीय द्रव-युग्म का क्वथनांक दोनों घटकों के क्वथनांकों से कम होता है। इस तथ्य का उपयोग भापीय आसवन में किया जाता है। जब अमिश्रणीय द्रव-युग्म में विलेय मिलाया जाता है तो वह दो द्रवों के बीच इस प्रकार वितरित होता है कि दो प्रावस्थाओं में विलेय का सांद्रता-अनुपात स्थिर रहता है। इसे वितरण नियम कहते हैं। वितरण नियम का प्रयोग एक अथवा दोनों प्रावस्थाओं में विलेय की संगुणन अथवा वियोजन अवस्था के अध्ययन के लिए किया जाता है। इससे विलेय की वियोजन मात्रा के निर्धारण में भी सहायता मिलती है।

11.6 अंत में कुछ प्रश्न

1. दो द्रव A और B एक-दूसरे में पूर्णतः अमिश्रणीय हैं। उनके प्रसामान्य क्वथनांक (normal boiling points) क्रमशः T_A और T_B हैं। T_B से T_A का मान कम है। दोनों को मिलाने से प्राप्त मिश्रण नीचे दिए गए किस ताप पर उबलेगा ?
 - क) T_A
 - ख) T_B
 - ग) $\frac{T_A + T_B}{2}$
 - घ) T_A से कम ताप पर।
2. किसी कार्बनिक द्रव A और जल का अमिश्रणीय मिश्रण भापीय आसवन पर 1.00×10^5 Pa दाब पर और 372 K पर उबलता है। इस ताप पर जल का वाष्प दाब 9.60×10^4 Pa है। आसुत में जल और द्रव A के द्रव्यमानों का अनुपात 4 : 1 है। द्रव A का आपेक्षिक अणु द्रव्यमान परिकल्पित कीजिए।
3. अंशतः मिश्रणीय द्रव-युग्मों की मिश्रणीयता पर ताप के प्रभाव की व्याख्या कीजिए।
4. ऊष्मागतिकीयतः वितरण नियम की व्युत्पत्ति कीजिए।
5. 5.00×10^{-3} kg विलेय युक्त 1.00 dm^3 जलीय विलयन को $5.00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ ईथर के साथ हिलाने से ज्ञात हुआ कि 8.50×10^{-4} kg विलेय ईथर में चला गया है। यदि उसी जलीय विलयन को $5.00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ ईथर से दूसरी बार हिलाया जाए तो कितना विलेय अनिष्कर्षित रह जाएगा। विलेय, जल और ईथर दोनों में एक ही अणु अवस्था में पाया जाता है।

6. सक्सिनिक अम्ल, बेन्ज़ीन में संगुणित होता है। जल और बेन्ज़ीन के बीच सक्सिनिक अम्ल का वितरण संबंधी निम्नलिखित आंकड़ों से संगुणन कोटि ज्ञात कीजिए। $c_1 =$ जल में अवियोजित सक्सिनिक अम्ल की सांद्रता; $c_2 =$ बेन्ज़ीन में सक्सिनिक अम्ल की कुल सांद्रता।

जल में :	$10^3 \times c_1 / \text{kg dm}^{-3}$	1.10	1.95	2.90
बेन्ज़ीन में :	$10^3 \times c_2 / \text{kg dm}^{-3}$	14.2	41.2	96.5

11.7 उत्तर

बोध प्रश्न

- देखिए सारणी 11.1.
- फ़ीनॉल-जल तंत्र के क्रांतिक विलयन ताप को बढ़ा देता है।
- पोटेशियम कार्बोनेट जल में अत्यंत विलेय है किन्तु ऐल्कोहॉल में नहीं है अतः जल में ऐल्कोहॉल की विलेयता घट जाती है और दो परतें बन जाती हैं।
- कम ताप पर ही दो द्रवों के वाष्प दाबों का योग वायुमंडलीय दाब के बराबर हो जाता है।

अंत में कुछ प्रश्न

- घ)
- दिया है कि,

$$\frac{\text{जल का द्रव्यमान}}{\text{A का द्रव्यमान}} = \frac{4}{1}$$

$$\text{जल का वाष्प दाब } (p_{\text{H}_2\text{O}}^0) = 9.00 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} \text{द्रव A का वाष्प दाब } (p_A^0) &= 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} - 9.60 \times 10^4 \text{ Pa} \\ &= 4.0 \times 10^3 \text{ Pa} \end{aligned}$$

समीकरण 11.6 के प्रयोग से,

$$\frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{w_A} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0 \times M_{\text{H}_2\text{O}}}{p_A^0 \times M_A}$$

$$\begin{aligned} \text{अथवा } M_A &= \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0 \times M_{\text{H}_2\text{O}}}{p_A^0} \times \frac{w_A}{w_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{9.60 \times 10^4 \text{ Pa} \times 0.018 \text{ kg mol}^{-1}}{4.0 \times 10^3 \text{ Pa}} \times \frac{1}{4} \\ &= 0.108 \text{ kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

इसलिए A का आपेक्षिक अणु द्रव्यमान = 108.

- देखिए भाग 11.2.
- देखिए भाग 11.4.
- जलीय परत में विलेय की सांद्रता, (c_1)

$$= (5.00 - 0.850) \times 10^{-3} \text{ kg} / 1.00 \text{ dm}^3$$

$$= 4.15 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}$$

ईथर परत में विलेय की सांद्रता,

$$(c_2) = \frac{8.50 \times 10^{-4} \text{ kg}}{5.00 \times 10^{-2} \text{ dm}^{-3}} = 1.70 \times 10^{-2} \text{ kg dm}^{-3}$$

जल और ईधर के बीच वितरण गुणांक (K)

$$= \frac{c_1}{c_2} = \frac{4.15 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}}{1.70 \times 10^{-2} \text{ kg dm}^{-3}} = 0.244.$$

समीकरण 11.23 से, दूसरे निष्कर्षण के बाद बचे विलेय की मात्रा,

$$\begin{aligned} w_2 &= w \left(\frac{KV}{V + KV} \right)^2 \\ &= 5.00 \times 10^{-3} \text{ kg} \left[\frac{0.244 \times 1.00 \text{ dm}^3}{5.00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 + (0.244 \times 1.00 \text{ dm}^3)} \right]^2 \\ &= 3.44 \times 10^{-3} \text{ kg} \end{aligned}$$

6. जांच और भूल विधि द्वारा समीकरण 11.21 में $n = 1$ रखकर यह देखें कि K स्थिरांक है या नहीं।

$$\begin{aligned} K &= \frac{c_1}{c_2} = \frac{1.10 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}}{14.2 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}} = 0.077 \\ &= \frac{1.95 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}}{41.2 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}} = 0.047 \\ &= \frac{2.90 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}}{96.5 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}} = 0.030 \end{aligned}$$

क्योंकि K के मान स्थिर नहीं हैं, इसलिए $n \neq 1$.

आइए, $n = 2$ के लिए जांच करें।

$$\begin{aligned} K &= \frac{c_1}{\sqrt{c_2}} = \frac{1.10 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}}{\sqrt{14.2 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}}} = 9.23 \times 10^{-3} (\text{kg dm}^{-3})^{1/2} \\ &= \frac{1.95 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}}{\sqrt{41.2 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}}} = 9.61 \times 10^{-3} (\text{kg dm}^{-3})^{1/2} \\ &= \frac{2.90 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}}{\sqrt{96.5 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3}}} = 9.34 \times 10^{-3} (\text{kg dm}^{-3})^{1/2} \end{aligned}$$

K का मान स्थिर है, इसलिए संगुणन कोटि 2 है। इसलिए बेन्ज़ीन में सक्सिनिक अम्ल द्वितय के रूप में पाया जाता है।

इकाई 12 अणुसंख्य गुणधर्म

इकाई की रूपरेखा

12.1 प्रस्तावना

उद्देश्य

12.2 वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन

12.3 क्वथनांक उन्नयन

12.4 हिमांक अवनमन

12.5 परासरण दाब

12.6 वान्ट हॉफ गुणांक

12.7 सारांश

12.8 अंत में कुछ प्रश्न

12.9 उत्तर

12.1 प्रस्तावना

इकाई 10 में हमने पूर्णतया मिश्रणीय द्रव तंत्रों के बारे में विचार किया। इकाई 11 में हमने अंशतः मिश्रणीय और पूर्णतया अमिश्रणीय द्रव तंत्रों की चर्चा की। इस इकाई में हम अवाष्पशील विलेयों वाले विलयनों के अणुसंख्य गुणधर्मों का अध्ययन करेंगे। अणुसंख्य गुणधर्म केवल विलयन में विलेय के कणों की संख्या पर निर्भर करते हैं। वे विलेय के स्वभाव पर निर्भर नहीं करते। ये गुणधर्म अवाष्पशील विलेय के आपेक्षिक आपेक्षिक द्रव्यमान के निर्धारण में सहायक होते हैं। अणुसंख्य गुणधर्म इस प्रकार हैं :

- वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन,
- क्वथनांक उन्नयन,
- हिमांक अवनमन, और
- परासरण दाब।

इस इकाई में हम उपर्युक्त गुणधर्मों का अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

- अणुसंख्य गुणधर्मों के अर्थ को स्पष्ट कर सकेंगे,
- वाष्प दाब के आपेक्षिक अवनमन संबंधी राउल्ट नियम को बता सकेंगे,
- किसी विलयन के क्वथनांक उन्नयन का उसकी मोललता के साथ संबंध बताने वाले व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकेंगे,
- मोलल उन्नयन स्थिरांक की परिभाषा दे सकेंगे,
- किसी विलयन के हिमांक अवनमन का उसकी मोललता के साथ संबंध बताने वाले व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकेंगे,
- मोलल अवनमन स्थिरांक की परिभाषा दे सकेंगे,
- परासरण दाब को परिभाषित कर सकेंगे,

- परासरण दाब के मापन का उपयोग करके अवाष्पशील विलेय के आपेक्षिक आप्विक द्रव्यमान के निर्धारण की विधि बता सकेंगे,
- परासरण दाब संबंधी वान्ट हॉफ नियम को बता सकेंगे, और
- वान्ट हॉफ गुणांक की व्याख्या कर सकेंगे।

12.2 वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन

यदि किसी शुद्ध द्रव को निर्वातित बंद पात्र में रखा जाए तो द्रव वाष्पित होकर द्रव के ऊपर के स्थान को भर देता है। किसी दिए गए ताप पर साम्यावस्था में द्रव के वाष्पों द्वारा डाला गया दाब शुद्ध द्रव का वाष्प दाब p_1^0 कहलाता है। यदि इस द्रव में कोई अवाष्पशील विलेय मिलाया जाए तो विलयन के ऊपर का साम्य वाष्प दाब (p_1) शुद्ध द्रव के वाष्प दाब से कम होता है। राउल्ट नियम के अनुसार, आदर्श विलयन के विलायक का वाष्प दाब, p_1 , इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है,

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad \dots (12.1)$$

अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन का वाष्प दाब शुद्ध विलायक के वाष्प दाब से कम होता है।

जिसमें x_1 विलयन में विलायक का मोल-अंश (mole fraction) है और p_1^0 शुद्ध विलायक का वाष्प दाब है। विलेय के अवाष्पशील होने के कारण विलयन के वाष्प दाब में उसका योगदान नगण्य है। इसलिए अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन का वाष्प दाब केवल विलायक के कारण होता है। क्योंकि विलायक का मोल-अंश (x_1) एक से कम है, अतः समीकरण 12.1 से यह स्पष्ट है कि p_1 भी p_1^0 से कम होगा। अवाष्पशील विलेय को विलायक में मिलाने से वाष्प दाब के अवनमन को ($p_1^0 - p_1$) द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं।

समीकरण 12.1 से p_1 का मान प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि

$$p_1^0 - p_1 = p_1^0 - p_1^0 x_1 = p_1^0 (1 - x) \quad \dots (12.2)$$

क्योंकि $x_1 + x_2 = 1$, इसलिए

$$p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2 \quad \dots (12.3)$$

जिसमें x_2 विलेय का मोल-अंश है।

समीकरण 12.3 के अनुसार विलायक के वाष्प दाब का अवनमन शुद्ध विलायक के वाष्प दाब और विलयन में विलेय के मोल-अंश दोनों पर निर्भर करता है। दूसरे शब्दों में, वह विलायक की प्रकृति तथा विलेय की सांद्रता पर निर्भर करता है किन्तु विलेय की प्रकृति पर निर्भर नहीं करता है। समीकरण 12.3 को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 \quad \dots (12.4)$$

समीकरण 12.4 के बायीं ओर के व्यंजक को वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन कहते हैं। समीकरण 12.4 को इस प्रकार भी कह सकते हैं :

“किसी विलयन के वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन विलेय के मोल-अंश के बराबर होता है।”

उपर्युक्त कथन को वाष्प दाब के आपेक्षिक अवनमन का राउल्ट नियम भी कहते हैं।

वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन अणुसंख्य गुणधर्म है न कि वाष्प दाब का अवनमन।

वाष्प दाब के अवनमन से आपेक्षिक आप्विक द्रव्यमान का निर्धारण

यदि अवाष्पशील विलेय युक्त किसी तनु विलयन का वाष्प दाब ज्ञात हो तो अवाष्पशील विलेय के आपेक्षिक आप्विक द्रव्यमान को मापा जा सकता है। इस प्रकार, यदि M_2 kg mol⁻¹ मोलर द्रव्यमान के w_2 kg विलेय को M_1 kg mol⁻¹ मोलर द्रव्यमान के w_1 kg विलायक में घोला जाए तो समीकरण 12.4 से, हम यह पाते हैं कि

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \dots (12.5)$$

अथवा

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}} \quad \dots (12.6)$$

तनु विलयन में विलायक के मोलों की संख्या n_1 की तुलना में विलेय के मोलों की संख्या n_2 नगण्य होती है। अतः हम समीकरण 12.6 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_1}{M_1}} = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2} \quad \dots (12.7)$$

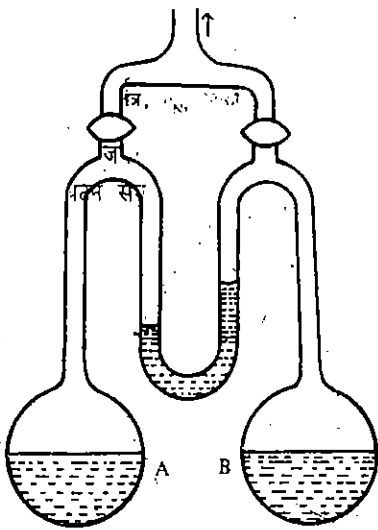
इस प्रकार समीकरण 12.7 से विलायक का द्रव्यमान, उसके आपेक्षिक आप्विक द्रव्यमान, विलेय के द्रव्यमान, विलयन के वाष्प दाब, और शुद्ध विलायक के वाष्प दाब ज्ञात होने पर विलेय के आपेक्षिक आप्विक द्रव्यमान को परिकल्पित किया जा सकता है।

वाष्प दाब अवनमन का मापन

अवाष्पशील विलेय को घोलने पर विलायक के वाष्प दाब के अवनमन को निम्नलिखित विधियों द्वारा माप सकते हैं:

(i) स्थैतिक विधि (Static Method)

इस विधि में भेददर्शी दाबांतरमापी (differential manometer) की सहायता से विलायक और विलयन के बीच वाष्प दाबों के अंतर को निर्धारित किया जाता है। प्रयुक्त उपकरण को चित्र 12.1 में दिखाया गया है। इसमें दाबांतरमापी से जुड़े दो बल्ब होते हैं। दाबांतरमापी की एक भुजा बल्ब A से जुड़ी रहती है जिसमें विलायक होता है। दाबांतरमापी की दूसरी भुजा बल्ब B से जुड़ी रहती है जिसमें विलयन होता है। दाबांतरमापी में अक्रिय, अवाष्पशील, कम घनत्व वाला द्रव होता है जैसे, β -ब्रोमोनेफ्थलीन, n-डाइब्यूटिलफ्थैलेट आदि। दो भुजाओं में, द्रव के तलों में अंतर से विलायक और विलयन के वाष्प दाब में अंतर को सीधे पढ़ा जा सकता है।

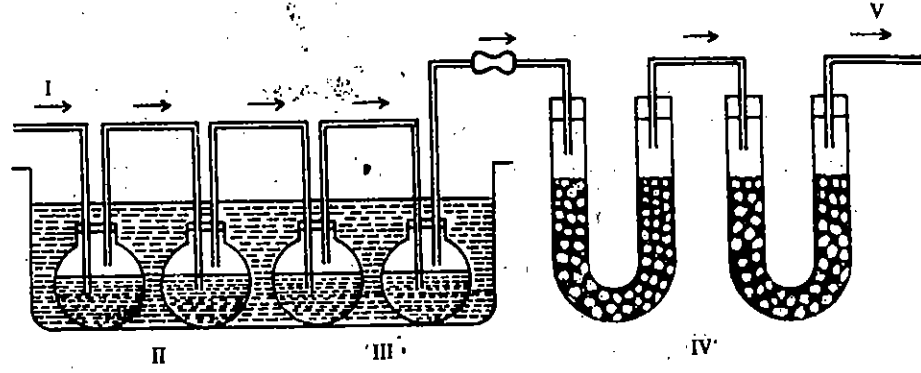


चित्र 12.1: वाष्प दाब अवनमन के निर्धारण की स्थैतिक विधि।

(ii) गतिक विधि (Dynamic Method)

इस विधि को ओस्टवाल्ड (Ostwald) और वाकर (Walker) ने प्रस्तुत किया था। इस विधि में सर्वप्रथम शुष्क और शोधित वायु की धारा को पहले से तोले गए बल्बों के सेट में जिसमें विलयन होता है,

प्रविष्ट किया जाता है (चित्र 12.2)। बल्बों से बाहर आने वाली वायु में वाष्प की मात्रा होती है जो



चित्र 12.2 : वाष्प दाब अवनमन को मापने का ओस्टवाल्ड-वाकर उपकरण।

(I) वायु (II) विलयन बल्ब (III) विलायक बल्ब (IV) तुली हुई CaCl_2 नलिकाएँ (V) शुष्क वायु

विलयन के वाष्प दाब के समानुपाती होती है। स्पष्ट है कि विलयन युक्त बल्बों के भार में कमी विलयन के वाष्प दाब के समानुपाती होती है। यदि विलयन युक्त बल्बों के भार में कमी w_A हो और p_1 विलयन का वाष्प दाब हो तो,

$$w_A \propto p_1 \quad \dots (12.8)$$

इसके बाद विलयन युक्त बल्बों से बाहर निकलने वाली वायु को पहले से तुले हुए बल्बों में प्रविष्ट किया जाता है जिनमें विलायक रखा होता है। जब विलायक के वाष्प वाली वायु विलायक में से गुजरती है तो वह वाष्प की अतिरिक्त मात्रा ग्रहण कर लेती है जो शुद्ध विलायक और विलयन के वाष्प दाबों के अंतर के समानुपाती होती है। स्पष्ट है कि विलायक बल्बों के भार में हुई कमी शुद्ध विलायक और विलयन के वाष्प दाबों के अंतर के समानुपाती है। यदि विलायक बल्बों के भार में हुई कमी w_B हो तथा p_1^0 विलायक का वाष्प दाब हो तो,

$$w_B \propto p_1^0 - p_1 \quad \dots (12.9)$$

समीकरण 12.8 और समीकरण 12.9 से,

$$(w_A + w_B) \propto p_1 + p_1^0 - p_1$$

$$\text{अथवा } (w_A + w_B) \propto p_1^0 \quad \dots (12.10)$$

समीकरण 12.9 और 12.10 से हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{w_B}{w_A + w_B} \quad \dots (12.11)$$

इस प्रकार यदि w_A और w_B ज्ञात हों तो समीकरण 12.11 द्वारा वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन परिकलित किया जा सकता है।

यदि विलायक जल हो तो विलायक वाले बल्बों से निकलने वाली नम वायु को एक तुली हुई नलिका में प्रविष्ट किया जाता है जिसमें संगलित (fused) कैल्सियम क्लोराइड भरा होता है। संगलित कैल्सियम क्लोराइड नम वायु में से नमी का अवशोषण कर लेता है। इस प्रकार कैल्सियम क्लोराइड वाली नली का भार बढ़ जाएगा। भार में यह वृद्धि $(w_A + w_B)$ के बराबर होगी।

संगलित कैल्सियम क्लोराइड आर्द्रताग्रही है और नम वायु से नमी का अवशोषण करता है।

उदाहरण 1

0.100 kg जल में 0.012 kg विलेय के घुलने से प्राप्त विलयन का 300 K पर वाष्प दाब $3.50 \times 10^3 \text{ Pa}$ है। यदि 300 K पर जल का वाष्प दाब $3.70 \times 10^3 \text{ Pa}$ हो तो विलेय का मोलर द्रव्यमान परिकलित कीजिए।

हल

अणुसंख्य गुणधर्म

$$w_1 = 0.100 \text{ kg}; \quad w_2 = 0.012 \text{ kg}$$

$$M_1 = 0.018 \text{ kg mol}^{-1}; \quad M_2 = ?$$

$$p_1^0 = 3.70 \times 10^3 \text{ Pa}; \quad p_1 = 3.50 \times 10^3 \text{ Pa}$$

समीकरण 12.7 में ऊपर दिए गए मान रखने पर,

$$\frac{(3.70 \times 10^3 \text{ Pa} - 3.50 \times 10^3 \text{ Pa})}{3.70 \times 10^3 \text{ Pa}} = \frac{(0.012 \text{ kg})(0.018 \text{ kg mol}^{-1})}{(0.100 \text{ kg})(M_2)}$$

$$\text{अथवा } M_2 = \frac{(0.012 \text{ kg})(0.018 \text{ kg mol}^{-1})}{0.100 \text{ kg}} \times \frac{3.70 \times 10^3 \text{ Pa}}{0.20 \times 10^3 \text{ Pa}}$$

$$= 0.040 \text{ kg mol}^{-1}$$

इस भाग में हमने किसी विलयन में अवाष्पशील विलेय के मोल-अंश और वाष्प दाब के आपेक्षिक अवनमन के बीच संबंध की चर्चा की। अगले भाग में हम पढ़ेंगे कि यदि विलायक में अवाष्पशील विलेय मिलाया जाए तो उसका क्वथनांक किस प्रकार प्रभावित होता है।

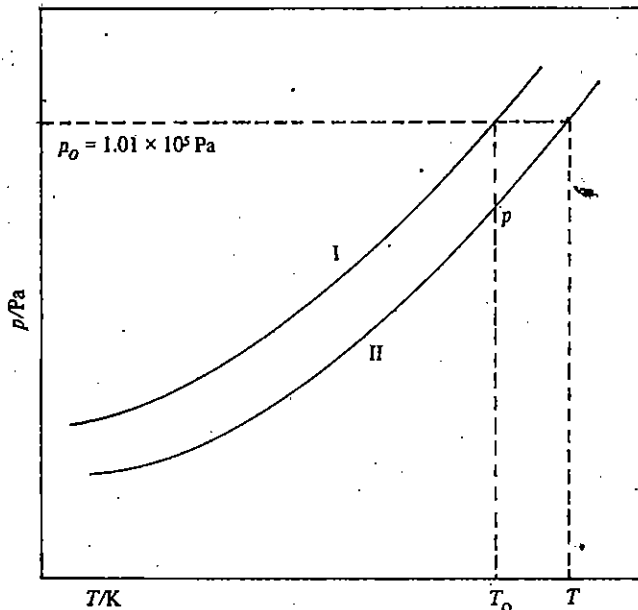
बोध प्रश्न 1

बताइए कि नीचे दिए गए कथन सही हैं या गलत

- वाष्प दाब का अवनमन अणुसंख्य गुणधर्म नहीं है।
- वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन विलायक के मोल-अंश के बराबर होता है।
- वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन विलेय और विलायक के कणों की संख्या पर निर्भर करता है।

12.3 क्वथनांक उन्नयन

जिस ताप पर द्रव का वाष्प दाब, वायुमंडलीय दाब के बराबर हो जाता है, उसे द्रव का क्वथनांक कहते हैं। राउल्ट नियम के अनुसार, अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन का वाष्प दाब, शुद्ध विलायक के वाष्प दाब से कम होता है। अतः ऐसे विलयन का क्वथनांक, शुद्ध विलायक के क्वथनांक से अधिक होगा। इसका कारण यह है कि जब किसी विशिष्ट ताप पर विलायक में अवाष्पशील विलेय मिलाया जाता है तो विलायक का वाष्प दाब कम हो जाता है। इसलिए विलयन के वाष्प दाब को वायुमंडलीय दाब के बराबर बनाने के लिए विलयन को और गरम करना पड़ता है। चित्र 12.3 में आलेखित वाष्प दाब वक्रों से यह समझा जा सकता है।



चित्र 12.3: क्वथनांक उन्नयन

वक्र-I ताप के साथ शुद्ध विलायक के वाष्प दाब में परिवर्तन को प्रदर्शित करता है। वक्र-II ताप के साथ ज्ञात सांद्रता के तनु विलयन के वाष्प दाब के परिवर्तन को प्रदर्शित करता है। विलायक का क्वथनांक T_0 और विलयन का T है। इसलिए क्वथनांक उन्नयन $T - T_0 = \Delta T_b$ है। T_0 ताप पर, किसी विलायक में अवाष्पशील विलेय मिलाने से विलायक के वाष्प दाब का अवनमन $p^0 - p$ है। विलयन के वाष्प दाब वक्र से स्पष्ट है कि T_0 पर विलयन का वाष्प दाब p और T पर p^0 है। क्लासियस-क्लैपैरॉन समीकरण के समाकलित रूप (समीकरण 9.59) का प्रयोग करने से,

$$\ln \frac{p^0}{p} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{T - T_0}{T T_0} \right] \quad \dots (12.12)$$

जिसमें ΔH_{vap} प्रसामान्य क्वथनांक, T_0 , पर विलायक के वाष्पन की मोलर एन्थैल्पी (molar enthalpy) को व्यक्त करता है। क्योंकि विलयन तनु है अतः T_0 और T में बहुत अंतर नहीं होता है। अतः समीकरण 12.12 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$\ln \frac{p^0}{p} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{\Delta T_b}{T_0^2} \quad \dots (12.13)$$

जिसमें ΔT_b क्वथनांक उन्नयन $= T - T_0$ और $T \approx T_0$

ताकि $T T_0 = T_0^2$ किन्तु

$$\ln \frac{p^0}{p} = -\ln \frac{p}{p^0} = -\ln \left(1 - \frac{p^0 - p}{p^0} \right)$$

$= -\ln(1 - x_2)$ (समीकरण 12.4 से जिसमें x_2 विलेय — मोल-अंश है)

तनु विलयनों के लिए x_2 का मान, 1 की तुलना में बहुत कम होता है। ऐसी स्थिति में निम्नलिखित सन्निकटन का प्रयोग किया जा सकता है :

$$\ln(1 - x_2) = -x_2$$

$$\text{इसलिए } \ln \frac{p^0}{p} = x_2 \quad \dots (12.14)$$

समीकरणों 12.13 और 12.14 से हम पाते हैं कि,

$$x_2 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{\Delta T_b}{T_0^2} \quad \dots (12.15)$$

$$\text{किन्तु } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \dots (12.16)$$

जिसमें n_1 और n_2 क्रमशः विलायक और विलेय के मोलों की संख्या है।

तनु विलयन में विलायक के मोलों की संख्या की तुलना में विलेय के मोलों की संख्या नगण्य होती है। अतः हम समीकरण 12.16 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{w_2/M_2}{w_1/M_1} \quad \dots (12.17)$$

समीकरणों 12.15 और 12.17 से हमें प्राप्त होता है कि

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{\Delta T_b}{T_0^2} = \frac{w_2/M_2}{w_1/M_1} \quad \dots (12.18)$$

$$\text{अथवा } \Delta T_b = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{vap}}} \frac{w_2/M_2}{w_1/M_1} = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_{\text{vap}}} \frac{w_2}{w_1 M_2} \quad \dots (12.19)$$

जब किसी विलेय के एक मोल को ($w_2 = M_2$) एक किलोग्राम विलायक ($w_1 = 1 \text{ kg}$) में घोला जाता है तो समीकरण 12.19 इस प्रकार परिवर्तित हो जाता है,

$$\Delta T_b = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_{\text{vap}}} \quad \dots (12.20)$$

समीकरण 12.20 के दाहिने ओर R, T_0, M_1 और ΔH_{vap} स्थिरांक हैं। किसी विशिष्ट विलायक के लिए उनका मान स्थिर होता है जिसे मोलल उन्नयन स्थिरांक कहते हैं। इसे K_b द्वारा व्यक्त किया जाता है, अर्थात्

$$K_b = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_{\text{vap}}} \quad \dots (12.21)$$

समीकरणों 12.19 और 12.21 से हम लिख सकते हैं कि

$$\Delta T_b = K_b \frac{w_2}{w_1 M_2} \quad \dots (12.22)$$

$$\text{अथवा } \Delta T_b = K_b \frac{n_2}{w_1} \quad \dots (12.23)$$

$$\text{अथवा } \Delta T_b = K_b \cdot m \quad \dots (12.24)$$

जिसमें n_2 विलेय के मोलों की संख्या और m विलयन की मोललता है।

क्वथनांक उन्नयन से आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान का निर्धारण

जिस अवाष्पशील विलेय के आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान का निर्धारण करना होता है, उसके ज्ञात द्रव्यमान को विलायक के ज्ञात द्रव्यमान में घोला जाता है। क्वथनांक उन्नयन को मापकर समीकरण 12.25 से विलेय के आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान को परिकल्पित किया जा सकता है। समीकरण 12.25, समीकरण 12.22 का पुनर्व्यवस्थित रूप है।

$$M_2 = \frac{K_b}{\Delta T_b} \cdot \frac{w_2}{w_1} \quad \dots (12.25)$$

कुछ द्रवों के मोलल उन्नयन स्थिरांक K_b सारणी 12.1 में दिए गए हैं।

सारणी 12.1: मोलल उन्नयन स्थिरांक

विलायक	$\frac{K_b}{\text{K kg mol}^{-1}}$	विलायक	$\frac{K_b}{\text{K kg mol}^{-1}}$
जल	0.51	एथिल ऐल्कोहॉल	1.23
ऐसीटोन	1.71	बेन्जीन	2.53
क्वथन टेट्राक्लोराइड	4.95	क्लोरोफॉर्म	3.90
मेथिल ऐल्कोहॉल	0.86	साइक्लोहेक्सेन	2.79

क्वथनांक उन्नयन का निर्धारण

क्वथनांक उन्नयन मापने की अनेक विधियाँ हैं। इन सभी विधियों में इस बात का ध्यान रखा जाता है कि द्रव का अतितापन न हो। सर्वाधिक प्रयुक्त विधियाँ नीचे दी गई हैं :

1 kg विलायक में घुले विलेय के मोलों की संख्या को मोललता कहते हैं। यदि $w_1 \text{ kg}$ विलायक में विलेय के n_2 मोल घुले हों तो मोललता इस प्रकार दी जा सकती है..

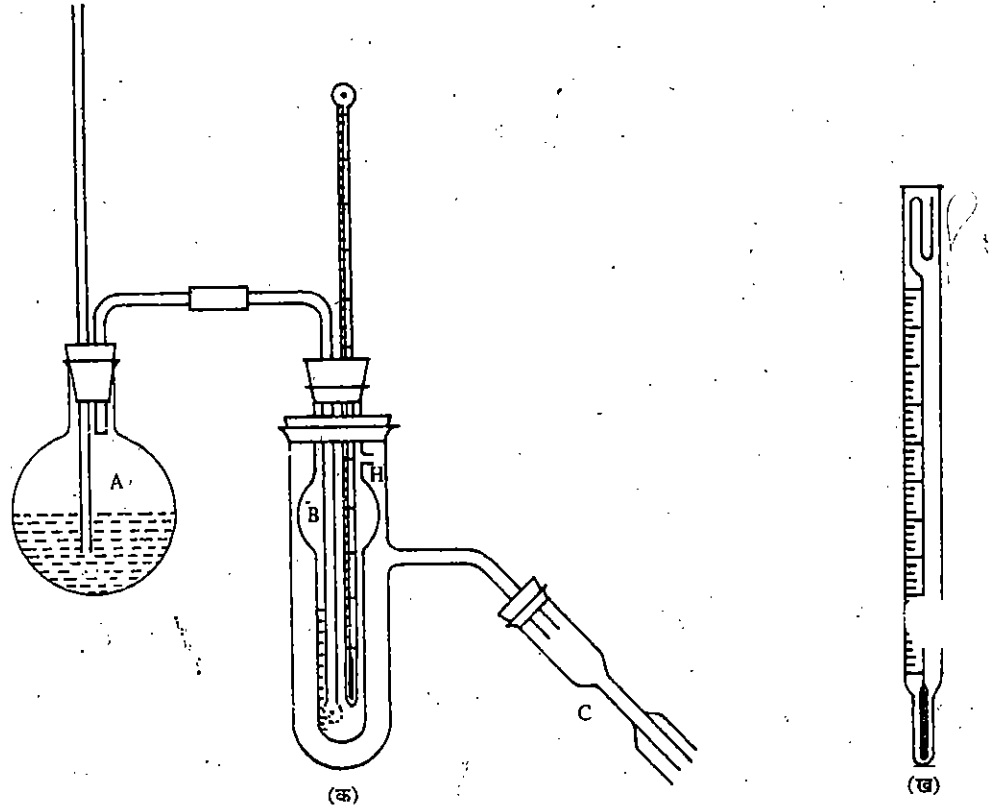
$$m = \frac{n_2}{w_1}$$

अतितापन (superheating) का अर्थ है कि द्रव का ताप उसके क्वथनांक से भी बढ़ जाए और फिर भी द्रव का क्वथन न हो।

1. लैंड्सबर्गर विधि (Landsberger Method)

इस विधि में विलायक के वाष्पों को प्रविष्ट कर, विलायक अथवा विलयन को उसके क्वथनांक तक गरम किया जाता है। जब वाष्प संघनित होते हैं तो गुप्त ऊष्मा (latent heat) मुक्त होती है जिसका उपयोग विलायक अथवा विलयन को गरम करने में होता है। इस विधि में अतितापन संभव नहीं है क्योंकि क्वथनांक तक पहुँचने पर वाष्प, वायुमंडलीय दाब पर द्रव के साथ साम्यावस्था पर होते हैं और तब और अधिक वाष्प संघनित नहीं होते। इस विधि में प्रयुक्त उपकरण चित्र 12.4 (क) में दिखाया गया है। इसमें एक फ्लास्क A होता है जिसमें विलायक रखा होता है। फ्लास्क को एक अंशांकित नली B से जोड़ा जाता है। नली B में भी विलायक रखा होता है। फ्लास्क A में स्थित विलायक को उबाला जाता है ताकि वाष्प B में रखे विलायक में प्रविष्ट करें। ये वाष्प नली के सिरे पर बने अनेक छिद्रों से छोटे-छोटे बुलबुलों के रूप में निकलते हैं। वाष्पों से विलायक का ताप बढ़ जाता है। जब ताप स्थिर हो जाता है तो उसे नोट कर लेते हैं। अतिरिक्त वाष्प, अंशांकित नली के सीधे हाथ की ओर सबसे ऊपर वाले भाग से होते हुए संघनित्र C में चले जाते हैं। अवाष्पशील विलेय के ज्ञात द्रव्यमान को B में रखे विलायक में मिलाया जाता है। विलायक के वाष्पों को विलयन में प्रविष्ट कर उसे पुनः गरम किया जाता है। जब ताप स्थिर हो जाता है तो उसे नोट कर लेते हैं। तब वाष्पों का प्रवेश बंद कर दिया जाता है और अंशांकित नली से विलयन का आयतन नोट कर लिया जाता है। इसमें प्रयुक्त थर्मामीटर डिग्री के दसवें भाग तक अंशांकित रहता है जो 0.01 तक पढ़ा जा सकता है। चित्र 12.4 (ख) में दिखाया गया बेकमान थर्मामीटर एक ऐसा ही थर्मामीटर है। यदि विलायक का घनत्व ज्ञात हो तो विलयन में विलायक का द्रव्यमान परिकलित किया जा सकता है। विलेय का आयतन नगण्य माना जाता है। दो क्वथनांकों का अंतर, क्वथनांक उन्नयन बतलाता है।

बेकमान थर्मामीटर में शीर्ष पर एक पारद-कुण्ड (mercury reservoir) होता है। बल्ब में पारे को मात्रा को परिवर्तित किया जा सकता है। इस थर्मामीटर का उपयोग 234 K से 523 K तक तापमान को मापने के लिए हो सकता है। यह थर्मामीटर वास्तविक तापमान नहीं बतलाता है। क्वथनांक उन्नयन अथवा हिमांक अवमन को मापने के लिए केवल तापमान-अंतर की आवश्यकता होती है। इसका उपयोग 0.001 यथार्थता तक किया जा सकता है।

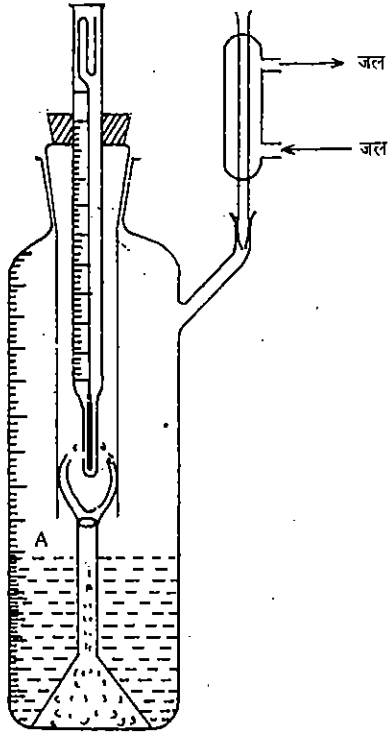


चित्र 12.4: (क) लैंड्सबर्गर विधि में प्रयुक्त उपकरण (ख) बेकमान थर्मामीटर।

2. कॉट्ट्रेल विधि (Cottrell's Method)

इस विधि में प्रयुक्त उपकरण चित्र 12.5 में दिखाया गया है। इसमें एक अंशांकित नली A होती है जिसमें द्रव-विलायक अथवा विलयन होता है। नली A में एक उल्टा फनल (funnel) रखा रहता है जिसमें से बुलबुले ऊपर को जाते हैं।

जब द्रव उबलने लगता है तो द्रव और वाष्प की धारा बेकमान थर्मामीटर के बल्ब के ऊपर पड़ती है ताकि थर्मामीटर का बल्ब उबलने द्रव की पतली परत से आच्छादित हो जाए। शुद्ध विलायक का क्वथनांक निर्धारित करने के बाद इसमें विलेय की ज्ञात मात्रा को मिलाया जाता है तथा विलयन के क्वथनांक को फिर से निर्धारित किया जाता है। दो पाठ्यांकों (readings) के अंतर से क्वथनांक उन्नयन ज्ञात हो जाता है।



चित्र 12.5 : कोटेल विधि में प्रयुक्त उपकरण।

उदाहरण 2

$3.50 \times 10^{-2} \text{ kg}$ क्लोरोफॉर्म में $5.15 \times 10^{-4} \text{ kg}$ कार्बनिक यौगिक घोलने से क्लोरोफॉर्म का क्वथनांक 0.320 K बढ़ गया। कार्बनिक यौगिक का मोलर द्रव्यमान परिकल्पित कीजिए। क्लोरोफॉर्म का मोलल उन्नयन स्थिरांक $3.90 \text{ K kg mol}^{-1}$ है।

हल

$$\Delta T_b = 0.320 \text{ K}; w_2 = 5.15 \times 10^{-4} \text{ kg}$$

$$w_1 = 3.50 \times 10^{-2} \text{ kg}; K_b = 3.90 \text{ K kg mol}^{-1}$$

समीकरण 12.25 के प्रयोग से,

$$M_2 = \frac{3.90 \text{ K kg mol}^{-1} \times 5.15 \times 10^{-4} \text{ kg}}{0.320 \text{ K} \times 3.50 \times 10^{-2} \text{ kg}}$$

$$= 0.179 \text{ kg mol}^{-1}$$

अगले भाग में हम पढ़ेंगे कि अवाष्पशील विलेय को मिलाने से विलायक के हिमांक पर क्या प्रभाव पड़ता है।

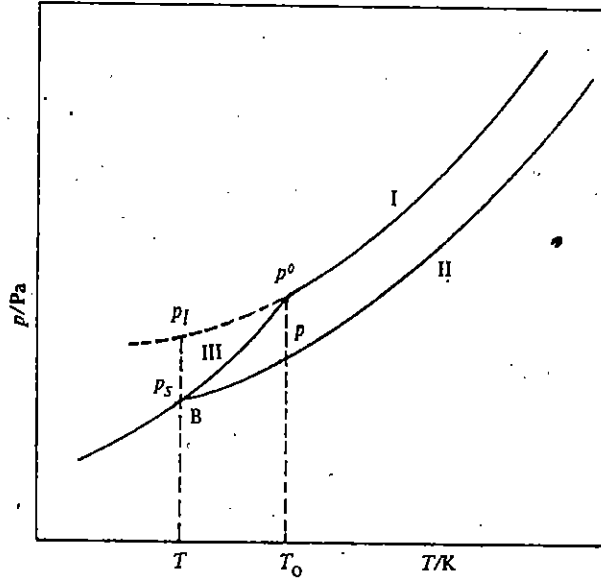
बोध प्रश्न 2

स्पष्ट कीजिए कि शुद्ध विलायक की अपेक्षा विलयन का क्वथनांक अधिक क्यों होता है ?

12.4 हिमांक अवनमन

किसी द्रव का हिमांक वह ताप है जिस पर द्रव और उसके संगत ठोस रूप का समान वाष्प दाब होता है। क्योंकि अवाष्पशील विलय को मिलाने से विलायक का वाष्प दाब घट जाता है, अतः विलयन का वाष्प दाब—ताप वक्र (II), शुद्ध विलायक के वाष्प दाब—ताप वक्र (I) से नीचे रहता है जैसा कि चित्र 12.6 में दिखाया गया है। जब विलयन का ताप हिमांक तक पहुँच जाता है तो पृथक होने वाली ठोस प्रावस्था शुद्ध विलायक होता है। यह मानते हुए कि वाष्प, आदर्श गैस नियमों का पालन करते हैं तथा वाष्पों के आयतन की तुलना में ठोस और द्रव का आयतन नगण्य होता है, स्थिर बाह्य दाब पर ठोस विलायक (बर्फ) और वाष्प के साम्य को क्लॉसियस-कलैपेरॉन समीकरण द्वारा दिखाया जा सकता है,

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{RT^2} \quad \dots (12.26)$$



चित्र 12.6 : हिमांक अवनमन : I) विलायक वक्र, II) विलयन वक्र, III) बर्फ का वक्र।

जिसमें ΔH_{sub} ऊर्ध्वपातन की मोलर एन्थैल्पी (molar enthalpy of sublimation) है। इसी प्रकार, द्रव और वाष्प के बीच साम्य के लिए क्लॉसियस-कलैपेरॉन समीकरण के अनुसार,

$$\frac{d \ln p_l}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \quad \dots (12.27)$$

जिसमें ΔH_{vap} द्रव के वाष्पन की मोलर एन्थैल्पी (molar enthalpy of vaporisation) है। इस समीकरण के अतिशीतित द्रव (supercooled liquid) के लिए सही होने के लिए, समीकरण 12.26 और 12.27 एक ही ताप T (चित्र 12.6 में) पर लागू होंगे।

समीकरण 12.26 से समीकरण 12.27 को घटाने पर,

$$\frac{d \ln p_s}{dT} - \frac{d \ln p_l}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{RT^2} - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \quad \dots (12.28)$$

$$\text{अथवा} \quad \frac{d \ln (p_s / p_l)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{sub}} - \Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \quad \dots (12.29)$$

$$\text{अथवा} \quad \frac{d \ln (p_s / p_l)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{RT^2} \quad \dots (12.30)$$

जिसमें ΔH_{fus} संगलन की मोलर एन्थैल्पी (molar enthalpy of fusion) है जो $(\Delta H_{\text{sub}} - \Delta H_{\text{vap}})$ के बराबर होती है। विलयन के हिमांक पर ठोस (बर्फ) का वाष्प दाब, विलयन के वाष्प दाब p_l के बराबर

होना चाहिए जिसके साथ वह साम्यावस्था में रहता है अर्थात् चित्र 12.6 में B बिन्दु पर $p_s = p_1$ ।
इसलिए विलयन के हिमांक पर,

$$\frac{d \ln(p_1/p_l)}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{RT^2} \quad \dots (12.31)$$

जिसमें समान ताप पर p_1 विलयन का वाष्प दाब और p_l अतिशीतित विलायक का वाष्प दाब है। राउल्ट नियम (समीकरण 12.1) के अनुसार,

समीकरण 12.1 और 12.32 को तुलना करें, केवल अंतर यह है कि p_1^0 के स्थान पर p_l का प्रयोग किया गया है।

$$\frac{p_1}{p_l} = x_1 \quad \dots (12.32)$$

इस समीकरण को समीकरण 12.31 में प्रयोग करने पर,

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{RT^2} \quad \dots (12.33)$$

शुद्ध विलायक ($x_1 = 1$) के लिए हिमांक T_0 है और विलयन ($x_1 = x_1$) के लिए हिमांक T है। समीकरण 12.33 का T_0 और T तथा 1 और x_1 के बीच समाकलन करने से,

$$\int_1^{x_1} d \ln x_1 = \frac{\Delta H_{fus}}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H_{fus}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

$$\text{अथवा } \ln x_1 = -\frac{\Delta H_{fus}}{T} \left[\frac{T_0 - T}{T T_0} \right] \quad \dots (12.34)$$

यदि विलयन अत्यंत तनु हो तो T और T_0 में बहुत अंतर नहीं होता है इसलिए $T T_0 \approx T_0^2$ ।

साथ ही, $T_0 - T = \Delta T_f =$ हिमांक अवनमन।

इसलिए समीकरण 12.34 इस प्रकार रूपांतरित हो जाता है,

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H_{fus}}{R} \cdot \frac{\Delta T_f}{T_0^2} \quad \dots (12.35)$$

क्योंकि $x_1 + x_2 = 1$

$$\text{अतः } \ln x_1 = \ln(1 - x_2)$$

और क्योंकि x_2 का अल्प मान है,

$$\text{इसलिए } \ln(1 - x_2) = -x_2$$

इस प्रकार, समीकरण 12.35 निम्न रूप में परिवर्तित हो जाता है,

$$-x_2 = -\frac{\Delta H_{fus}}{R} \cdot \frac{\Delta T_f}{T_0^2}$$

$$\text{अथवा } \Delta T_f = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{fus}} x_2 \quad \dots (12.36)$$

किन्तु समीकरण 12.17 के अनुसार तनु विलयन के लिए $x_2 = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}$ है, इसलिए हम समीकरण 12.36

को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\Delta T_f = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_{fus}} \cdot \frac{w_2}{w_1 M_2} = \frac{K_f w_2}{w_1 M_2} \quad \dots (12.37)$$

$$\text{जिसमें } K_f = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_{fus}} \quad \dots (12.38)$$

K_f मोलल अवनमन स्थिरांक है।

समीकरण 12.37 को इस प्रकार भी लिख सकते हैं,

$$\Delta T_f = \frac{K_f w_2 / M_2}{w_1} = K_f \cdot \frac{m_2}{w_1}$$

$$\text{अर्थात् } \Delta T_f = K_f m \quad \dots (12.39)$$

जिसमें m विलयन की मोललता है।

कुछ द्रवों के मोलल अवनमन स्थिरांक (K_f) सारणी 12.2 में दिए गए हैं।

सारणी 12.2: मोलल अवनमन स्थिरांक

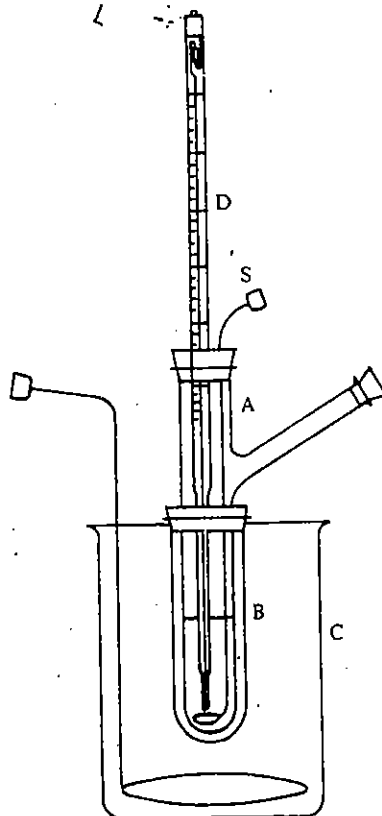
विलायक	$\frac{K_f}{\text{K kg mol}^{-1}}$	विलायक	$\frac{K_f}{\text{K kg mol}^{-1}}$
जल	1.85	साइक्लोहेक्सेन	20.20
बेन्ज़ीन	5.12	कपूर	40.00
नाइट्रोबेन्ज़ीन	6.90	ऐसीटिक अम्ल	3.90

आपेक्षिक आप्विक द्रव्यमान का निर्धारण

समीकरण 12.37 का प्रयोग अवाष्पशील विलेय के आपेक्षिक आप्विक द्रव्यमान के निर्धारण के लिए किया जाता है। यह ध्यान देने की बात है कि विलयन तनु होना चाहिए और ठंडा होना चाहिए। हिमांक अवनमन को मापने के लिए निम्नलिखित विधियों का प्रयोग किया जाता है :

1. बेकमान विधि (Beckmann Method)

इसमें प्रयुक्त उपकरण चित्र 12.7 में दिखाया गया है।



चित्र 12.7: बेकमान विधि द्वारा हिमांक अवनमन का निर्धारण।

शुद्ध विलायक के ज्ञात द्रव्यमान (w_1) को एक नली A में लिया जाता है। नली में बेकमान थर्मामीटर D और विलोडक (S) लगा रहता है। नली A एक अन्य नली B के अंदर फिट रहती है। दोनों नलियों के बीच में, अर्थात् नली A की बाहरी दीवार और नली B की भीतरी दीवार के बीच में, वायु रहती है। इस पूरी यंत्र-व्यवस्था को पात्र C में रखे हिमकारी मिश्रण (freezing mixture) में डुबा दिया जाता है। हिमकारी मिश्रण का तापमान शुद्ध विलायक के हिमांक से लगभग 5° कम होना चाहिए। नली A में रखे विलायक के तापमान को कम होने दिया जाता है जब तक तापमान उसके सामान्य हिमांक से 0.5° कम न हो जाए, अर्थात् ठोस को पृथक होने दिए बिना द्रव को अतिशीतित होने दिया जाता है। तत्पश्चात् द्रव को जोर से विलोडित किया जाता है। इसके फलस्वरूप क्रिस्टलन आरंभ हो जाता है और विलायक का तापमान बढ़कर उसके हिमांक तक पहुँच जाता है जिसे नोट कर लिया जाता है। तत्पश्चात् नली A को हटाकर विलायक को पघलाने दिया जाता है और विलेय की तुली मात्रा (w_2) को उसमें घोल दिया जाता है। विलयन का हिमांक उसी प्रकार निर्धारित कर लिया जाता है जिस प्रकार कि पहले विलायक का किया गया था। दो पाठ्यांकों (readings) के अंतर से हिमांक अवनमन प्राप्त हो जाता है।

2. रास्ट विधि (Rast Method)

इस विधि का उपयोग उन अवाष्पशील विलेयों के आपेक्षिक आप्विक द्रव्यमानों के निर्धारण के लिए किया जाता है जो गलित कपूर में विलेय होते हैं। सारणी 12.2 से आप देख सकते हैं कि कपूर का मोलल अवनमन स्थिरांक बहुत अधिक अर्थात् $40.0 \text{ K kg mol}^{-1}$ है। इसका अर्थ हुआ कि जब विलेय के एक मोल को एक किलोग्राम कपूर में घोला जाता है तो हिमांक अवनमन 40° होता है जिसे साधारण थर्मामीटर से पढ़ा जा सकता है।

कपूर की थोड़ी मात्रा को बारीक पीसकर केशिका (capillary tube) में डालते हैं और उसके गलनांक को ज्ञात कर लेते हैं। उसके बाद विलेय के ज्ञात द्रव्यमान को उसके 10 से 15 गुना कपूर के द्रव्यमान के साथ मिलाकर मिश्रण को गलाते हैं। ठंडा करने के बाद, ठोस मिश्रण का बारीक चूर्ण बना लेते हैं। इस चूर्ण का गलनांक उसी प्रकार निर्धारित कर लेते हैं, जिस प्रकार कपूर का किया था। दो पाठ्यांकों के अंतर से हिमांक अवनमन प्राप्त होता है।

उदाहरण 3

$4.00 \times 10^{-2} \text{ kg}$ जल में $5.00 \times 10^{-4} \text{ kg}$ विलेय के घुलने से प्राप्त जलीय विलयन का हिमांक 272.72 K है। विलेय का मोलर द्रव्यमान परिकल्पित कीजिए। बर्फ के गलनांक (273.15 K) पर उसके संगलन की मोलर एन्थैल्पी 6021 J mol^{-1} है।

हल

समीकरण 12.38 के प्रयोग से,

$$K_f = \frac{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273.15 \text{ K})^2 \times (0.018 \text{ kg mol}^{-1})}{6021 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$= 1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$$

$$\Delta T_f = (273.15 - 272.72) \text{ K} = 0.43 \text{ K}$$

(273.15 K जल का हिमांक है।)

समीकरण 12.37 से,

$$M_2 = \frac{K_f}{\Delta T_f} \cdot \frac{w_2}{w_1} = \frac{1.85 \text{ K kg mol}^{-1}}{0.43 \text{ K}} \times \frac{5.00 \times 10^{-4} \text{ kg}}{4.00 \times 10^{-2} \text{ kg}}$$

$$= 0.0538 \text{ kg mol}^{-1}$$

विलेय का मोलर द्रव्यमान = $0.0538 \text{ kg mol}^{-1}$

क्रिया पदार्थों का ठोस प्रावस्था का गलनांक और द्रव प्रावस्था का हिमांक समान होते हैं।

जब किसी विलायक में अवाष्पशील विलेय मिलाया जाता है तो क्वथनांक उन्नयन की अपेक्षा हिमांक अवनमन अधिक होता है। स्पष्ट कीजिए क्यों ?

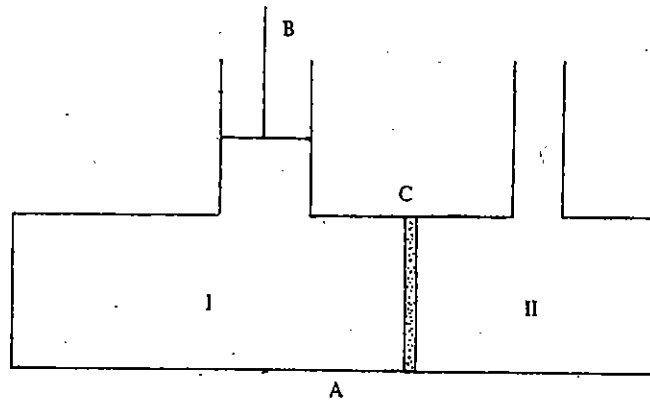
12.5 परासरण दाब

जब किसी विलयन को अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा विलायक से पृथक किया जाता है तो विलायक झिल्ली से प्रवेश कर विलयन में मिल जाता है और उसे तनु कर देता है। इस परिघटना को परासरण (osmosis) कहते हैं। इसे सबसे पहले सन् 1748 में नोकेट (Noket) ने जल में अल्प आण्विक द्रव्यमान वाले विलेयों के लिए मालूम किया था। सर्वोत्तम ज्ञात अर्धपारगम्य झिल्ली कॉपर फेरोसायनाइड, $Cu_2[Fe(CN)_6]$ की फिल्म है। कार्बनिक विलायकों में उच्च आण्विक द्रव्यमान वाले विलेयों के लिए या तो सेलुलोस ऐसीटेट अथवा सेलुलोस नाइट्रेट की पतली फिल्म की झिल्ली प्रयुक्त होती है।

आइए, अब परासरण दाब, (II), की समझें। चित्र 12.8 को देखिए। उसमें एक कक्ष A है जो एक ओर से खुला है और इसके दूसरे सिरे पर चलायमान पिस्टन B लगा है।

अर्धपारगम्य झिल्ली (semipermeable membrane) में केवल विलायक के कण प्रवेश कर सकते हैं और उसमें वे विलेय के कण प्रवेश नहीं कर सकते हैं। पादप कोशिकाएं, जन्तु कोशिकाएं आदि अर्धपारगम्य झिल्ली की भाँति काम करने हैं। किन्तु ये बहुत कमजोर होती हैं और पूर्णतया अर्धपारगम्य नहीं होती हैं। प्रयोगशाला में सामान्य रूप से कॉपर फेरोसायनाइड की अर्धपारगम्य झिल्ली का प्रयोग किया जाता है। विद्युत-अपघटन (electrolysis) द्वारा कॉपर फेरोसायनाइड को संधि पात्र (porous pot) की दोबाएँ पर निक्षेपण (deposit) किया जाना है ताकि वह उच्च दाब को सह सके।

एक अर्धपारगम्य झिल्ली C, कक्ष को दो हिस्सों में विभाजित करती है; एक में शुद्ध विलायक भरा होता है और दूसरे में अवाष्पशील विलेय का उसी विलायक में बना विलयन। परासरण के कारण विलायक झिल्ली से होते हुए विलयन में प्रवेश करेगा और पिस्टन को ऊपर की ओर विस्थापित करेगा। पिस्टन के ऊपर दाब डालकर पिस्टन की गति और विलायक के परासरण को रोक जा सकता है। अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा विलायक के विलयन में परासरण को रोकने के लिए विलयन पर लगाए जाने वाले यांत्रिक दाब को विलयन का परासरण दाब कहते हैं। किसी दिए गए विलयन के लिए यह दाब अनेक कारकों पर निर्भर करता है किन्तु झिल्ली की प्रकृति पर निर्भर नहीं करता है।



चित्र 12.8: परासरण दाब का मापन ; खंड I में विलयन है और खंड II में विलायक है।

परासरण दाब को वैकल्पिक परिभाषा इस प्रकार दी जा सकती है : विलायक का रासायनिक विभव (chemical potential) शुद्ध विलायक की अपेक्षा विलयन में कम होता है; अतः परासरण दाब विलयन पर लगाया जाने वाला वह दाब है जिससे विलयन में मौजूद विलयक का रासायनिक विभव शुद्ध विलायक के रासायनिक विभव के बराबर हो जाए।

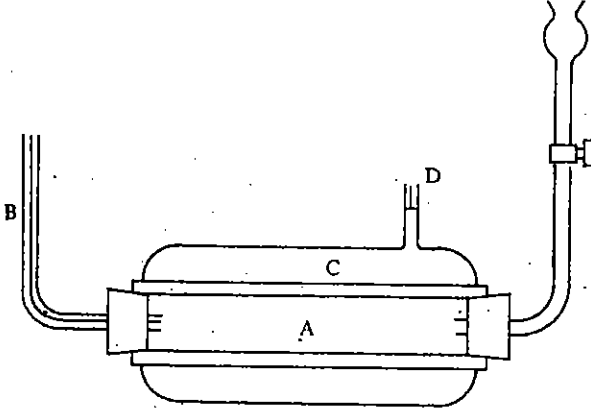
समान परासरण दाब वाले विलयनों को समपरासारी विलयन (isotonic solutions) कहते हैं।

परासरण की क्रिया जीवित कोशिकाओं में भी होती है। यदि किसी कोशिका को कोशिका रस (cell sap) से अधिक परासरण दाब वाले विलयन में डुबाया जाए तो जल चरणात्मक (selective) परागम्य झिल्लियों द्वारा कोशिका से बाहर निकल जाता है। इसके कारण साइटोप्लाज़्म (cytoplasm, कोशिका द्रव्य) शिकुड़कर कोशिका भित्ति से अलग हो जाता है। इस परिघटना को "जीवद्रव्यकुंचन" (plasmolysis) कहते हैं। किसी पदार्थ की भिन्न-भिन्न सांद्रताओं के अनेक विलयनों को लेकर और कोशिका में होने वाले परिवर्तनों को देखकर हम मालूम कर सकते हैं कि किस सांद्रता के विलयन द्वारा जीवद्रव्यकुंचन नहीं होता है। इस विलयन का वही परासरण दाब होगा जो कोशिका रस का और उसे कोशिका रस का समपरासारी विलयन (isotonic solution) कहेंगे। यह मालूम किया गया है कि लाल रुधिर कणिकाएँ 0.91 प्रतिशत सोडियम क्लोराइड विलयन के साथ समपरासारी होती हैं।

विलयनों के परासरण दाब व. 0.01 मने की सर्वाधिक प्रयुक्त विधि को बर्कली (Berkeley) और हार्टली (Hartley) ने ज्ञात किया था।

बर्कली और हार्टली विधि

प्रयुक्त उपकरण चित्र 12.9 में दिखाया गया है। उसमें एक सरंध नली A होती है जिसकी दीवारों पर



चित्र 12.9: बर्कली-हार्टली उपकरण ।

कॉपर फेरोसायनाइड की अर्धपारगम्य झिल्ली निक्षेपित रहती है। सरंध नली के एक ओर विलायक कुण्ड और दूसरी ओर केशिका-सूचक (capillary indicator) लगा होता है। अर्धपारगम्य झिल्ली वाली सरंध नली में शुद्ध विलायक भरा होता है। सरंध नली को चारों ओर से गन मेटल की बनी एक अन्य नली (C) घेरे रहती है जिसमें वह विलयन रहता है जिसका परासरण दाब मापना हो। परासरण द्वारा सरंध नली में रखा विलायक, अर्धपारगम्य झिल्ली से होते हुए विलयन में चला जाता है। विलायक कणों के इस प्रकार के स्थानांतरण का संकेत केशिका-सूचक में तल के नीचे आने से मिलता है। D नली से विलयन पर द्रवस्थैतिक दाब (hydrostatic pressure) प्रयुक्त किया जाता है। जिस दाब पर विलायक की गति का उत्क्रमण होता है उसे विलयन का परासरण दाब कहते हैं।

287 K पर सुक्रोस के जलीय विलयनों के परासरण-दाब मान सारणी 12.3 में दिए गए हैं।

सारणी 12.3: 287 K पर सुक्रोस के जलीय विलयनों के परासरण दाब के मान

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$10^{-5} \times \Pi / \text{Pa}$	
	प्रेक्षित	परिकलित
5.88×10^{-2}	1.34	1.39
8.09×10^{-2}	2.00	1.91
1.19×10^{-1}	2.75	2.80
1.80×10^{-1}	4.04	4.23

सारणी 12.3 में दिए गए विलयनों के परासरण दाब संबंधी प्रायोगिक (प्रेक्षित) मानों से संकेत मिलता है कि स्थिर ताप पर तनु विलयनों में परासरण दाब विलयन की सांद्रता के समानुपाती होता है। इन प्रेक्षणों के आधार पर वान्ट हॉफ ने परासरण दाब नियमों और विलयन की सांद्रता का उसके परासरण दाब के साथ संबंध स्थापित करने वाले समीकरण (समीकरण 12.48) को प्रस्तुत किया। समीकरण 12.48 के प्रयोग से किसी विलयन का परासरण दाब परिकलित किया जा सकता है। कुछ परिकलित परासरण दाब मान सारणी 12.3 में दिए गए हैं। आइए, अब परासरण दाब नियमों का अध्ययन करें और समीकरण 12.48 का निगमन करें।

परासरण दाब नियम

परासरण दाब पर अनेक अन्वेषण करने के बाद वान्ट हॉफ ने परासरण दाब नियमों को निगमित किया जो इस प्रकार हैं :

- i) स्थिर ताप पर परासरण दाब विलयन की सांद्रता के अनुक्रमानुपाती (directly proportional) होता है। गणितीयत :

$$\Pi \propto c \quad \dots (12.40)$$

क्योंकि विलयन की सांद्रता (mol dm^{-3} में) उसके आयतन ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ में) के व्युत्क्रमानुपाती होती है। अतः किसी विलयन के लिए

$$\Pi \propto \frac{1}{V} \quad \dots (12.41)$$

अथवा $nV = \text{स्थिरांक} \quad \dots (12.42)$

समीकरण 12.42 आदर्श गैसों के लिए बॉयल नियम का तुल्य रूप (analogue) है।

- ii) किसी दी गई सांद्रता के विलयन का परासरण दाब, (केल्विन पैमाने में) ताप के अनुक्रमानुपाती होता है।

$$\Pi \propto T \quad \dots (12.43)$$

- iii) स्थिर ताप पर, विभिन्न विलयों के सममोलर विलयनों का परासरण दाब समान होता है। दूसरे शब्दों में, किसी विलयन का परासरण दाब विलेय के मोलों की संख्या के अनुक्रमानुपाती होता है।

$$\Pi \propto n_2 \quad \dots (12.44)$$

समीकरणों 12.41, 12.43 और 12.44 से,

$$\Pi \propto \frac{n_2 T}{V} \quad \dots (12.45)$$

अथवा $\Pi V = n_2 RT \quad \dots (12.46)$

जिसमें R एक स्थिरांक है।

अथवा $\Pi = \frac{n_2}{V} RT \quad \dots (12.47)$

किन्तु $\frac{n_2}{V} = \text{विलयन की सांद्रता} = c$

अर्थात् $\Pi = cRT \quad \dots (12.48)$

समीकरण 12.47 को इस प्रकार भी लिख सकते हैं,

$$\Pi = \frac{w_2 RT}{M_2 V} \quad \dots (12.49)$$

समान ताप और सांद्रता पर इक्षु शर्करा (cane sugar) विलयन के परासरण दाब की हाइड्रोजन गैस द्वारा डाले गए दाब के साथ तुलना करके वांट हॉफ ने दिखाया कि R का मान वही है जो गैस नियतांक का। इस प्रकार R का मान गैस नियतांक के बराबर लिया जा सकता है।

यदि हमें विलेय का द्रव्यमान, मोलर द्रव्यमान तथा विलयन का ताप और आयतन ज्ञात हो तो समीकरण 12.49 से हम विलयन का परासरण दाब परिकल्पित कर सकते हैं।

उदाहरण 4

300 K पर 1.00 m^3 विलयन में 50.0 kg सुक्रोस है। इस जलीय विलयन का परासरण दाब परिकल्पित कीजिए।

विलेय का द्रव्यमान = 50.0 kg

विलेय का मोलर द्रव्यमान = 0.342 kg mol⁻¹

विलयन का आयतन = 1.00 m³

तापमान = 300 K

समीकरण 12.49 से,

$$\Pi = \frac{50.0 \text{ kg}}{0.342 \text{ kg mol}^{-1}} \times \frac{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300 \text{ K})}{1.00 \text{ m}^3}$$

$$= 3.65 \times 10^5 \text{ Pa.}$$

12.6 वान्ट हॉफ गुणांक

अणुसंख्य गुणधर्म विलेय के कणों की संख्या पर निर्भर करते हैं। यदि विलेय, विलयन में संगुणित अथवा वियोजित हो जाए तो अपसामान्य (abnormal) परिणाम प्राप्त होते हैं।

संगुणन में प्रभावी अणुओं की संख्या घट जाती है और फलस्वरूप अणुसंख्य गुणधर्मों के प्रेक्षित मान असंगुणित अणुओं के परिकल्पित मानों की तुलना में कम होते हैं। साथ ही संगुणन के कारण अणु-गुच्छ (molecular cluster) में एक से अधिक अणु होंगे। इसलिए आपेक्षिक आप्विक द्रव्यमान के प्रायोगिक मान वास्तविक आपेक्षिक आप्विक द्रव्यमानों से अधिक होंगे।

वियोजन में प्रभावी कणों की संख्या बढ़ जाएगी और इसलिए अणुसंख्य गुणधर्मों का परिमाण अवियोजित अणुओं के लिए परिकल्पित परिमाणों से अधिक होगा। प्रेक्षित आपेक्षिक आप्विक द्रव्यमान का मान वास्तविक मान से कम होगा।

वान्ट हॉफ ने एक गुणांक, i , प्रस्तुत किया जिसे अब वान्ट हॉफ गुणांक (van't Hoff factor) के नाम से जाना जाता है। यह गुणांक सामान्य व्यवहार से होने वाले विचलन को बतलाता है।

$$i = \frac{\text{अणुसंख्य गुणधर्म का प्रेक्षित मान}}{\text{अणुसंख्य गुणधर्म का सैद्धांतिक मान}} \quad \dots (12.50)$$

क्योंकि ये गुणधर्म, विलेयों के आपेक्षिक आप्विक द्रव्यमानों की अपेक्षा व्युत्क्रम रूप से परिवर्तित होते हैं, अतः समीकरण 12.50 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$i = \frac{\text{सैद्धांतिक मोलर द्रव्यमान}}{\text{प्रेक्षित मोलर द्रव्यमान}} \quad \dots (12.51)$$

अब हम यह बताएंगे कि संगुणन अथवा वियोजन की मात्रा के परिकल्पन में वान्ट हॉफ गुणांक का प्रयोग किस प्रकार किया जाता है।

संगुणन-मात्रा का परिकल्पन

संगुणन-मात्रा अणुओं की कुल संख्या का वह अंश है जो संयुक्त होकर बड़े अणु बनाता है। माना A का एक मोल किसी विलायक के दिए गए आयतन में घुला है। n अणुओं के संगुणन के लिए हम इस प्रकार लिख सकते हैं :



यदि संगुणन-मात्रा x हो तो A के असंगुणित मोलों की संख्या $(1-x)$ होगी और संगुणित मोलों की संख्या $\frac{x}{n}$ होगी।

इसलिए A के प्रभावी मोलों की कुल संख्या

$$= (1-x) + \frac{x}{n}$$

सैद्धांतिक मान उस मान को कहते हैं जो यह मानकर परिकल्पित किया जाता है कि वियोजन अथवा संगुणन कुछ भी नहीं होता है। दृष्ट अथवा प्रेक्षित मान वह मान है जो प्रायोगिक परिणामों के आधार पर परिकल्पित किया जाता है।

क्योंकि प्रेक्षित अणुसंख्य गुणधर्म, A के प्रभावी मोलों की संख्या के समानुपाती होता है अतः प्रेक्षित अणुसंख्य गुणधर्म $\left(1 - x + \frac{x}{n}\right)$ के समानुपाती होगा। यदि हमें अणुसंख्य गुणधर्म का सैद्धांतिक मान ज्ञात करना हो तो A के मोलों की संख्या केवल एक होनी चाहिए।

तब समीकरण 12.51 से हम पाते हैं कि

$$i = \frac{\text{सैद्धांतिक मोलर द्रव्यमान}}{\text{प्रेक्षित मोलर द्रव्यमान}} = \frac{\text{प्रेक्षित अणुसंख्य गुणधर्म}}{\text{सैद्धांतिक अणुसंख्य गुणधर्म}}$$

$$= \frac{1 - x + \frac{x}{n}}{1} = 1 - x + \frac{x}{n} \quad \dots (12.53)$$

इस प्रकार n और i ज्ञात होने पर x का मान परिकलित किया जा सकता है।

उदाहरण 5

1.65×10^{-3} kg ऐसीटिक अम्ल को 0.100 kg बेन्जीन में घोलने पर क्वथनांक 0.36 K बढ़ जाता है। यह मानते हुए कि बेन्जीन में ऐसीटिक अम्ल द्वितय (dimer) के रूप में पाया जाता है, वान्ट हॉफ गुणांक और ऐसीटिक अम्ल की संगुणन-मात्रा परिकलित कीजिए। बेन्जीन के लिए K_b का मान $2.53 \text{ K kg mol}^{-1}$ है।

हल

ऐसीटिक अम्ल का सैद्धांतिक मोलर द्रव्यमान = $0.060 \text{ kg mol}^{-1}$

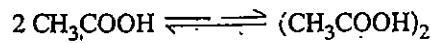
समीकरण 12.25 से ऐसीटिक अम्ल का प्रेक्षित मोलर द्रव्यमान

$$= \frac{2.53 \text{ K kg mol}^{-1}}{0.36 \text{ K}} \times \frac{1.65 \times 10^{-3} \text{ kg}}{0.100 \text{ kg}} = 0.116 \text{ kg mol}^{-1}$$

समीकरण 12.51 के प्रयोग से, वान्ट हॉफ गुणांक,

$$i = \frac{0.060 \text{ kg mol}^{-1}}{0.116 \text{ kg mol}^{-1}} = 0.517$$

क्योंकि ऐसीटिक अम्ल, बेन्जीन में द्वितय के रूप में पाया जाता है, हम निम्नलिखित समीकरण लिख सकते हैं :



माना, संगुणन-मात्रा x है और संगुणन से पहले CH_3COOH के मोलों की संख्या 1 है।

अतः असंगुणित CH_3COOH के मोलों की संख्या = $1 - x$

और संगुणित CH_3COOH के मोलों की संख्या = $\frac{x}{2}$

प्रभावी मोलों की कुल संख्या = $1 - x + \frac{x}{2} = 1 - \frac{x}{2}$

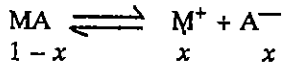
समीकरण 12.53 के प्रयोग से

$$0.517 = \frac{1 - \frac{x}{2}}{1}$$

अथवा $x = 0.966$

इस प्रकार, ऐसीटिक अम्ल 96.6% संगुणित है।

वियोजन-मात्रा अणुओं की कुल संख्या के उस अंश को व्यक्त करती है जो वियोजित होकर छोटे स्पीशीज़ बनाता है। माना MA के वियोजन से M^+ और A^- आयन प्राप्त होते हैं। माना वियोजन-मात्रा x है।



वियोजन के बाद मोलों की कुल संख्या $1-x+x+x=1+x$

तब,

$$i = \frac{\text{सैद्धांतिक मोलर द्रव्यमान}}{\text{प्रेक्षित मोलर द्रव्यमान}} = \frac{\text{प्रेक्षित अणुसंख्य गुणधर्म}}{\text{सैद्धांतिक अणुसंख्य गुणधर्म}}$$

$$\text{इसलिए } i = \frac{1+x}{1} = 1+x \quad \dots (12.54)$$

यदि i ज्ञात हो तो x परिकलित किया जा सकता है।

उदाहरण 6

280 K पर 4.60×10^{-3} kg सोडियम क्लोराइड को 0.130 kg जल में घोला गया। विलयन का परासरण दाब 2.66×10^6 Pa पाया गया। वान्ट हॉफ गुणांक और वियोजन-मात्रा परिकलित कीजिए। विलयन का घनत्व 1.02×10^3 kg m⁻³ है।

हल

$$\begin{aligned} \text{विलयन का आयतन} &= \frac{\text{विलयन का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का घनत्व}} \\ &= \frac{(4.60 \times 10^{-3} \text{ kg} + 0.130 \text{ kg})}{1.02 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}} \\ &= 1.32 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

समीकरण 12.49 द्वारा परासरण दाब का सैद्धांतिक मान इस प्रकार परिकलित किया जा सकता है

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{4.60 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 280 \text{ K}}{5.85 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1} \times 1.32 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \\ &= 1.39 \times 10^6 \text{ Pa} \end{aligned}$$

समीकरण 12.50 के प्रयोग से,

$$i = \frac{2.66 \times 10^6 \text{ Pa}}{1.39 \times 10^6 \text{ Pa}} = 1.91$$

समीकरण 12.54 के प्रयोग से,

$$1.91 = \frac{1+x}{1} = 1+x$$

$$x = 0.91.$$

बोध प्रश्न 4

निम्नलिखित विलयनों में कौन-सा विलयन अधिक परासरण दाब डालेगा ?

12.7 सारांश

किसी विलयन के अणुसंख्य गुणधर्म, विलयन में उपस्थित विलेय के कणों की संख्या पर निर्भर करते हैं। इन गुणधर्मों पर विलेय की प्रकृति का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है। अणुसंख्य गुणधर्मों के उदाहरण हैं :

वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन, क्वथनांक उन्नयन, हिमांक अवनमन और परासरण दाब। राउल्ट नियम के अनुसार वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन विलेय के मोल-अंश के बराबर होता है। किसी विलायक में अवाष्पशील विलेय को मिलाने से विलायक का वाष्प दाब कम हो जाता है इसलिए अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन का क्वथनांक, शुद्ध विलायक के क्वथनांक से अधिक होता है। दूसरी ओर, अवाष्पशील विलेय को मिलाने से विलायक का हिमांक कम हो जाता है।

जब भिन्न सांद्रता वाले दो विलयनों को अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा पृथक किया जाता है तो विलायक, कम विलेय सांद्रता वाले विलयन से अधिक सांद्रता वाले विलयन की ओर प्रवाहित होता है। इस क्रिया को परासरण कहते हैं। वान्ट हॉफ ने प्रमाणित किया कि वाष्प दाब का सांद्रता और ताप के साथ वही संबंध होता है जो किसी गैस के दाब का सांद्रता और ताप के साथ। यदि दो विलयनों का परासरण दाब समान होता है तो उन्हें समपरासारी विलयन कहा जाता है। जब कोई विलेय, विलयन में संगुणित अथवा वियोजित होता है तो अपसामान्य परिणाम प्राप्त होते हैं। सभी अपसामान्य परिणामों की व्याख्या के लिए वान्ट हॉफ ने एक गुणांक प्रस्तुत किया जिसे वान्ट हॉफ गुणांक कहते हैं।

12.8 अंत में कुछ प्रश्न

1. अणुसंख्य गुणधर्म की परिभाषा दीजिए। चार अणुसंख्य गुणधर्मों के नाम बताइए।
2. मोलल उन्नयन स्थिरांक का वाष्पन एन्थैल्पी के साथ क्या संबंध है ? उसके मात्रक बताइए।
3. $\Delta T_f = K_f \cdot m$ सूत्र की व्युत्पत्ति कीजिए।
4. जल का मोलल अवनमन स्थिरांक मान, मोलल उन्नयन स्थिरांक मान का 3.6 गुना होता है। यदि यूरिया के जलीय विलयन का क्वथनांक 373.25 K हो तो उसका हिमांक कितना होगा ? दिया है कि जल 373 K पर उबलता है और 273 K पर जमता है।
5. 273 K पर जल का मोलीय अवनमन स्थिरांक परिकल्पित कीजिए। 273 K पर बर्फ संगलन एन्थैल्पी का मान 6.03 kJ mol^{-1} है।
6. शुष्क वायु को पहले एक विलयन में से प्रविष्ट किया गया, जो 0.10 kg जल में $5.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$ अवाष्पशील विलेय के विलयन से प्राप्त हुआ था, और फिर शुद्ध जल में से प्रविष्ट किया गया। इसके फलस्वरूप विलयन के द्रव्यमान में $8.00 \times 10^{-4} \text{ kg}$ की और शुद्ध जल के द्रव्यमान में $2.00 \times 10^{-5} \text{ kg}$ की कमी हो गई। विलेय का मोलर द्रव्यमान परिकल्पित कीजिए।
7. 373 K पर जल के वाष्पन की मोलर एन्थैल्पी 40.6 kJ है। 1.00 kg जल में $5.60 \times 10^{-3} \text{ kg}$ ग्लूकोस के घुलने से बना विलयन किस ताप पर उबलेगा ? यह मान लें कि जल का क्वथनांक 373 K है।
8. $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ विलयन में $4.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$ अवाष्पशील कार्बनिक विलेय विद्यमान है। यह विलयन 300 K पर $6.66 \times 10^4 \text{ Pa}$ परासरण दाब डालता है। विलेय का मोलर द्रव्यमान परिकल्पित कीजिए।
9. यह देखा गया है कि पोटैशियम क्लोराइड का 0.5 प्रतिशत (w/w) जलीय विलयन 272.76 K पर जमता है। इस सांद्रता पर वान्ट हॉफ गुणांक और विलेय की वियोजन-मात्रा परिकल्पित कीजिए। दिया है कि जल का K_f मान $1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$ और हिमांक 273 K है।

12.9 उत्तर

बोध प्रश्न

1. i) सही ii) गलत iii) गलत

2. देखिए भाग 12.3.

3. हम जानते हैं कि $\Delta T_f = K_f m$ और $\Delta T_b = K_b m$.

उपर्युक्त व्यंजकों से स्पष्ट है कि विलायक का मोलल अवनमन स्थिरांक, मोलल उन्नयन स्थिरांक, से अधिक है, इसलिए $\Delta T_f > \Delta T_b$.

4. 0.1 M NaCl विलयन वियोजन के कारण अधिक परासरण दाब डालेगा।

अंत में कुछ प्रश्न

1. विलयनों के अणुसंख्य गुणधर्म वे गुणधर्म हैं जो केवल विलयन में विद्यमान विलेय के कणों की संख्या पर निर्भर करते हैं और विलेय की प्रकृति का उन पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है। ये गुणधर्म हैं : वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन, क्वथनांक उन्नयन, हिमांक अवनमन और परासरण दाब।

$$2. K_b = \frac{R T_0^2 M_1}{\Delta H_{\text{vap}}}$$

K_b का मात्रक K kg mol^{-1} है।

3. देखिए भाग 12.4.

4. यदि मोलल उन्नयन स्थिरांक K_b हो तो मोलल अवनमन स्थिरांक $3.6 K_b$ होगा।

जल का क्वथनांक = 373 K

क्वथनांक उन्नयन = ΔT_b

$$= (373.25 \text{ K} - 373 \text{ K}) = 0.25 \text{ K}$$

समीकरण 12.24 के प्रयोग से,

$$\Delta T_b = 0.25 \text{ K} = K_b m \quad \dots (1)$$

और समीकरण 12.39 के प्रयोग से,

$$\Delta T_f = K_f m = 3.6 K_b m \quad \dots (2)$$

समीकरण (2) को (1) से भाग करने पर,

$$\frac{\Delta T_f}{0.25 \text{ K}} = \frac{3.6 K_b m}{K_b m} = 3.6$$

$$\Delta T_f = 3.6 \times 0.25 \text{ K} = 0.9 \text{ K}$$

विलयन का हिमांक = 273 K - 0.9 K

$$= 272.1 \text{ K}$$

5. समीकरण 12.38 से

$$K_f = \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (273 \text{ K})^2 \times 1.8 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}{6.03 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$= 1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$$

6. विलेय का द्रव्यमान (w_2) = $5.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$ विलायक का द्रव्यमान (w_1) = 0.10 kg

विलायक का मोलर द्रव्यमान (M_1) = $1.80 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$

विलयन के द्रव्यमान में कमी (w_A) = $8.00 \times 10^{-4} \text{ kg}$

जल के द्रव्यमान में कमी (w_B) = $2.00 \times 10^{-5} \text{ kg}$

समीकरण 12.7 और 12.11 के प्रयोग से,

$$\frac{w_2 M_1}{w_1 M_2} = \frac{w_B}{(w_A + w_B)}$$

$$M_2 = \frac{w_2 M_1}{w_1} \times \frac{(w_A + w_B)}{w_B} = \frac{5.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 1.8 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1} \times 8.20 \times 10^{-4} \text{ kg}}{0.10 \text{ kg} \times 2.00 \times 10^{-5} \text{ kg}}$$

$$M_2 = 0.0370 \text{ kg mol}^{-1}$$

7. 373 K पर जल के वाष्पन की मोलर एन्थैल्पी = 40.6 kJ mol^{-1}

$$= 4.06 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

समीकरण 12.21 के प्रयोग से,

$$K_b = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (373 \text{ K})^2 \times 1.8 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}{4.06 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$= 0.513 \text{ K kg mol}^{-1}$$

ग्लूकोस के मोलों की संख्या = $\frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{मोलर द्रव्यमान}}$

$$= \frac{5.60 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.80 \times 10^{-1} \text{ kg mol}^{-1}}$$

$$= 3.11 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

विलयन की मोललता (m) = $\frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलायक का द्रव्यमान}}$

$$= \frac{3.11 \times 10^{-2} \text{ mol}}{1.00 \text{ kg}} = 3.11 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$$

समीकरण 12.24 के प्रयोग से,

$$\Delta T_b = K_b m = 0.513 \text{ K kg mol}^{-1} \times 3.11 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$= 0.016 \text{ K}$$

विलयन का क्वथनांक = $373 \text{ K} + 0.016 \text{ K} = 373.016 \text{ K}$

8. समीकरण 12.49 के प्रयोग से,

$$6.66 \times 10^4 \text{ Pa} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = \frac{4.0 \times 10^{-3} \text{ kg}}{M_2} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}$$

$$\text{अथवा } M_2 = \frac{(4.0 \times 10^{-3} \text{ kg}) (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (300 \text{ K})}{6.66 \times 10^4 \text{ Pa} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$$

$$= 0.150 \text{ kg mol}^{-1}$$

9. KCl का सामान्य मोलर द्रव्यमान = $7.45 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$

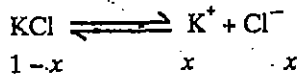
$$\text{समीकरण 12.37 के प्रयोग से KCl का प्रेक्षित मोलर द्रव्यमान} = \frac{(1.85 \text{ K kg mol}^{-1}) \times (0.5 \text{ kg})}{(99.5 \text{ kg}) (0.24 \text{ K})}$$

$$= 3.87 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$$

समीकरण 12.51 के प्रयोग से, वान्ट हॉफ गुणांक, $i = \frac{\text{KCl का सैद्धांतिक मोलर द्रव्यमान}}{\text{KCl का प्रेक्षित मोलर द्रव्यमान}}$

$$= \frac{7.45 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}{3.87 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}} = 1.93 \quad \dots (1)$$

माना KCl के वियोजन की मात्रा x है, अतः



वियोजन के बाद साम्यावस्था पर मोलों की कुल संख्या = $1 - x + x + x = 1 + x$

$$\text{वान्ट हॉफ गुणांक } i = \frac{\text{सैद्धांतिक मोलर द्रव्यमान}}{\text{प्रेक्षित मोलर द्रव्यमान}} = \frac{1+x}{1} \quad \dots (2)$$

(1) और (2) से, $1 + x = 1.93$

अतः वियोजन मात्रा, $x = 0.93$.

इकाई 13 प्रावस्था साम्य

इकाई की रूपरेखा

- 13.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 13.2 पदों की परिभाषा
- 13.3 साम्य की कसौटी
- 13.4 प्रावस्था नियम
- 13.5 शुद्ध पदार्थ की प्रावस्थाओं का स्थायित्व
- 13.6 प्रावस्था संक्रमण और ऊष्मा-धारिता असंगति
- 13.7 एक-घटक तंत्रों में प्रावस्था नियम का अनुप्रयोग
- 13.8 द्विघटक तंत्रों में प्रावस्था नियम का अनुप्रयोग
- 13.9 ठोस-गैस साम्यों में प्रावस्था नियम का अनुप्रयोग
- 13.10 सारांश
- 13.11 अंत में कुछ प्रश्न
- 13.12 उत्तर

13.1 प्रस्तावना

रासायनिक पदार्थों की भौतिक अवस्था पर दाब, ताप अथवा संघटन जैसे अनेक प्राचलों (parameters) के प्रभावों का अध्ययन प्रावस्था साम्य के अंतर्गत किया जाता है। इकाई 9 में आपने साम्य की कसौटी के बारे में पढ़ा। इकाई 14 में हम रासायनिक साम्य के विभिन्न पहलुओं पर विचार करेंगे। इस इकाई में हम भौतिक साम्य की चर्चा करेंगे। अर्थात् इस इकाई में हम,

- अपना ध्यान भौतिक अवस्था से संबंधित साम्य पर केंद्रित करेंगे, और
- प्रावस्था नियम के द्वारा दाब, ताप और संघटन आदि अनेक प्राचलों के साथ उसका संबंध स्थापित करेंगे।

इस इकाई में प्रावस्था, घटक, स्वतंत्रता की कोटि और प्रावस्था संक्रमण आदि पदों की व्याख्या की जाएगी। हम प्रावस्था नियम का निगमन भी करेंगे। आप प्रावस्था नियम के प्रयोग से एक-घटक तंत्र का अध्ययन करेंगे। द्विघटक तंत्रों के अंतर्गत केवल ठोस-द्रव और ठोस-गैस तंत्रों पर विचार किया जाएगा। द्रव-द्रव तंत्रों की चर्चा हम इस खंड की इकाई 10 और 11 में कर चुके हैं। प्रावस्था साम्य अध्ययन के अनुप्रयोगों को भी इस चर्चा में शामिल किया जाएगा।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

- प्रावस्था, घटक और स्वतंत्रता की कोटि आदि पदों की व्याख्या कर सकेंगे,
- किसी तंत्र में प्रावस्थाओं, घटकों और स्वतंत्रता की कोटियों की संख्या परिकलित कर सकेंगे,
- प्रावस्था नियम को बता सकेंगे और उसका निगमन कर सकेंगे,
- ऊर्ध्वपाती और गैर-ऊर्ध्वपाती पदार्थों की प्रावस्थाओं के स्थायित्व पर टिप्पणी कर सकेंगे,
- दो प्रकार के प्रावस्था संक्रमणों की व्याख्या कर सकेंगे, और
- प्रावस्था नियम का प्रयोग एक घटक और द्विघटक तंत्रों के लिए कर सकेंगे।

13.2 पदों की परिभाषा

सन् 1876 में गिब्स (Gibbs) ने साम्य पर प्रावस्थाओं (phases) की संख्या, घटकों (components) की संख्या और मात्रा-स्वतंत्र चरों (intensive variables) की संख्या जिन्हें स्वतंत्रता की कोटि (degrees of freedom) कहते हैं, के परस्पर एक सरल संबंध की व्युत्पत्ति की। आइए, पहले प्रावस्था, घटक और स्वतंत्रता की कोटि पदों की व्याख्या करें।

प्रावस्था (Phase)

किसी तंत्र का भौतिक रूप से भिन्न और समांगी अवयव (homogeneous part), जिसे तंत्र के अन्य अवयवों से यांत्रिक विधि द्वारा पृथक किया जा सकता है, प्रावस्था (P) कहलाता है। गिब्स द्वारा प्रस्तुत परिभाषा के अनुसार प्रावस्था, पदार्थ की वह अवस्था है, जो न केवल रासायनिक संघटन में बल्कि भौतिक अवस्था में भी पूर्णतया एकसमान अथवा समांगी होती है।

आइए, किसी तंत्र में विद्यमान प्रावस्थाओं की गणना करने के लिए कुछ उदाहरणों पर विचार करें।

- किसी गैस अथवा गैसीय मिश्रण की एकल प्रावस्था होती है, क्योंकि एक गैस और दूसरी गैस के बीच कोई अंतरापृष्ठ (interface) नहीं होता है। उदाहरण के लिए, वायु एक प्रावस्था तंत्र है, यद्यपि वह अनेक गैसों का मिश्रण होती है।
- जहाँ तक द्रव प्रावस्था का संबंध है, पूर्णतया मिश्रणीय द्रवों के तंत्र की केवल एक प्रावस्था होगी। क्योंकि प्रत्येक द्रव के ऊपर उसके वाष्प होते हैं इसलिए मिश्रणीय द्रवों के तंत्र में प्रावस्थाओं की कुल संख्या दो होती है—एक द्रव की और दूसरी वाष्प की। इन दो प्रावस्थाओं को द्रव प्रावस्था वाला विलयन-पृष्ठ पृथक करता है।
- दो अमिश्रणीय (immiscible) द्रवों के तंत्र में कुल तीन प्रावस्थाएं होती हैं—दो द्रव अवस्था के पदार्थों के लिए और तीसरी वाष्प-प्रावस्था के लिए जिसमें दोनों द्रवों के वाष्प होते हैं।
- किसी क्रिस्टल की एकल-प्रावस्था होती है। भिन्न-भिन्न क्रिस्टल-संरचना वाले ठोसों की भिन्न-भिन्न प्रावस्थाएं होती हैं भले ही उनका रासायनिक संघटन समान हो अथवा न हो। ग्रेफाइट और हीरे का मिश्रण दो प्रावस्थाएं बनाता है यद्यपि दोनों ही कार्बन के अपररूप (allotrope) हैं।

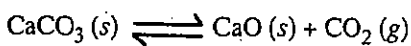
अब हम घटक पद को परिभाषित करेंगे।

घटक (Components)

किसी तंत्र में घटकों की संख्या (C) पदार्थों की वह छोटी से छोटी संख्या है जिसके द्वारा तंत्र में विद्यमान सभी प्रावस्थाओं के संघटन का अलग-अलग विवरण दिया जा सके। घटकों की संख्या, तंत्र में विद्यमान रासायनिक स्पीशीज़ की संख्या से कम हो सकती है।

यदि स्पीशीज़ परस्पर क्रिया न करें तो इस परिभाषा को आसानी से लागू किया जा सकता है क्योंकि उस स्थिति में केवल उनकी संख्या की गिनती करनी होती है। उदाहरण के लिए, बर्फ, जल और जल-वाष्प वाला प्रावस्था-साम्य, एक घटक तंत्र (one component system) होता है क्योंकि प्रत्येक प्रावस्था का संघटन केवल H₂O घटक के रूप में व्यक्त किया जा सकता है। एथानॉल और जल का मिश्रण द्विघटक तंत्र होता है।

यदि स्पीशीज़ आपस में रासायनिक अभिक्रिया करें और साम्य पर हों तो उपर्युक्त परिभाषा में हमें "सभी प्रावस्थाओं" वाक्यांश के महत्व को ध्यान में रखना होगा। बंद पात्र में कैल्सियम कार्बोनेट का वियोजन द्विघटक तंत्र है यद्यपि वह त्रिघटक तंत्र प्रतीत होता है अर्थात् CaCO₃, CaO और CO₂।



आप देख सकते हैं कि किसी एक स्पीशीज़ के संघटन का अन्य दो स्पीशीज़ों के संघटन से संबंध है इसलिए कैल्सियम कार्बोनेट का वियोजन द्विघटक तंत्र है।

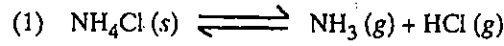
जब ठोस अमोनियम क्लोराइड को बंद पात्र में गरम किया जाता है तो ठोस अमोनियम क्लोराइड और उसके वाष्प (वाष्प में अमोनिया और हाइड्रोजन क्लोराइड के अणु रहते हैं) के बीच साम्य स्थापित हो जाता है। क्योंकि दोनों प्रावस्थाओं का सूत्रगत संघटन 'NH₄Cl' है, अतः यह एक घटक तंत्र है। किन्तु यदि तंत्र में अमोनिया अथवा हाइड्रोजन क्लोराइड मिलाया जाए तो तंत्र के दो घटक हो जाते हैं क्योंकि तब हाइड्रोजन क्लोराइड और अमोनिया की आपेक्षिक मात्राएं समान नहीं रहती हैं।

यदि तंत्र में 'S' पदार्थ (रासायनिक यौगिक अथवा आयनी स्पीशीज़) हों और उनके परस्पर 'R' संबंध (जिनमें रासायनिक साम्य अथवा आवेश उदासीनता प्रदर्शित करने वाले समीकरण शामिल हैं) हों तो घटकों की संख्या, C, निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त की जा सकती है :

$$C = S - R \quad \dots (13.1)$$

इसे समझने के लिए हम दो उदाहरण लेते हैं। यदि जल में ग्लूकोस के विलयन को लें तो उसमें दो पदार्थ हैं, इसलिए $S = 2$ किन्तु उनके बीच कोई संबंध नहीं है इसलिए $R = 0$ । अतः $C = 2$ और यह एक द्विघटक तंत्र है।

आइए, ठोस अमोनियम क्लोराइड और उसके वाष्प के बीच साम्य पर फिर से विचार करें। इसमें NH_4Cl , NH_3 और HCl तीन पदार्थ हैं, इसलिए $S = 3$ किन्तु $R = 2$ क्योंकि इस तंत्र में दो संबंध हैं जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



(2) NH_3 की सांद्रता = HCl की सांद्रता (दोनों गैसीय अवस्था में हैं)

इसलिए $C = S - R = 3 - 2 = 1$ । अतः यह एक-घटक तंत्र है। यदि इसमें अतिरिक्त $\text{HCl} (g)$ मिलाई जाए तो ऊपर दिया गया दूसरा संबंध लागू नहीं होता है। यानी $R = 1$ यद्यपि $S = 3$ । इसलिए वह एक द्विघटक तंत्र हो जाता है, क्योंकि

$$C = S - R = 3 - 1 = 2$$

स्वतंत्रता की कोटि (Degree of Freedom)

किसी तंत्र की स्वतंत्रता की कोटियों की संख्या (F) अथवा चरता (variance) दाब, ताप और संघटन जैसे मात्रा-स्वतंत्र चरों की न्यूनतम संख्या होती है जिन्हें तंत्र की अवस्था का पूर्ण उल्लेख करने के लिए विनिर्दिष्ट करना होता है।

- यदि $F = 0$ हो तो तंत्र निश्चर (invariant) है जिसका यह अर्थ है कि मात्रा-स्वतंत्र चरों में से किसी को भी बदला नहीं जा सकता।
- यदि $F = 1$ हो तो तंत्र एकचर (univariant) है और किसी एक मात्रा-स्वतंत्र चर को बदला जा सकता है।
- द्विचर तंत्र के लिए $F = 2$ होता है और किन्हीं दो मात्रा-स्वतंत्र चरों को बदल सकते हैं।

प्रावस्था नियम में स्वतंत्रता की कोटियों का प्रावस्थाओं और घटकों की संख्या के साथ संबंध बतलाया जाता है। प्रावस्था नियम के अध्ययन से पहले आइए, साम्य की कसौटी को संक्षेप में दोहराएं। उससे पहले आप ऊपर दिए गए विचारों के आधार पर निम्न बोध प्रश्नों को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित में प्रावस्थाओं की संख्या परिकल्पित कीजिए :

क) अंशतः टॉल्यूईन और जल से भरा बंद बीकर।

.....

.....

ख) अंशतः ऐसीटोन और जल से भरा बंद बीकर।

.....

.....

निम्नलिखित में घटकों की संख्या परिकल्पित कीजिए :

क) बंद पात्र में अमोनिया का वियोजन।

ख) नाइट्रोजन युक्त बंद पात्र में अमोनिया का वियोजन।

13.3 साम्य की कसौटी

इकाई 9 में हमने साम्य के प्रतिबंधों पर विचार किया। साम्य पर किसी तंत्र के स्थिर आयतन और ताप पर हेल्महोल्त्स मुक्त ऊर्जा फलन (Helmholtz free energy function) में परिवर्तन तथा स्थिर दाब और ताप पर गिब्स मुक्त ऊर्जा फलन में परिवर्तन शून्य होने हैं, अर्थात्

$$dA = 0 \text{ और } dG = 0 \quad \dots (13.2)$$

इसके अतिरिक्त साम्य पर सभी प्रावस्थाओं में किसी घटक का रासायनिक विभव (chemical potential) समान होना चाहिए। यदि किसी घटक i को α , β और γ तीन प्रावस्थाएं हों तो हम यह लिख सकते हैं

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} = \mu_{i\gamma} \quad \dots (13.3)$$

समीकरण 13.3 में दिया गया निष्कर्ष इस तथ्य पर आधारित है कि किसी पदार्थ की प्रवृत्ति स्वतः, उच्च रासायनिक विभव वाली प्रावस्था से निम्न विभव वाली प्रावस्था की ओर जाने की होती है। पदार्थ का प्रावस्था परिवर्तन तब तक होता रहेगा जब तक सभी प्रावस्थाओं में रासायनिक विभव समान न हो जाए। ऐसी स्थिति में कहा जाता है कि इस प्रकार प्राप्त तंत्र ने साम्य प्राप्त कर लिया है। उदाहरण के लिए, यदि किसी ताप और दाब पर बर्फ, जल और जल के वाष्प साम्य पर हों तो,

$$\mu_{\text{बर्फ}} = \mu_{\text{जल}} = \mu_{\text{वाष्प}}$$

सामान्य तौर पर तंत्र में साम्यावस्था किसी भी दिशा से प्राप्त की जा सकती है। उदाहरण के लिए, 273.15 K ताप और 1.013×10^5 Pa (1 एटमोस्फियर) दाब पर बर्फ और जल के बीच साम्य को या तो बर्फ के आंशिक गलन से अथवा जल के आंशिक हिमीकरण से प्राप्त किया जा सकता है। वह स्थायी साम्य होता है। अन्य प्रकार का साम्य भी पाया जाता है जिसे मितस्थायी साम्य (metastable equilibrium) कहते हैं जो निश्चय ही स्थायित्व की स्थिति को नहीं दर्शाता है। इसे समझने के लिए आप निम्नलिखित स्थिति पर विचार करें। जल को, बिना बर्फ बने, 272 K (अथवा उससे भी कम) ताप तक धीरे-धीरे और सावधानी के साथ ठंडा कर सकते हैं। किन्तु निम्न ताप पर बर्फ को गरम करके आप 272 K पर जल प्राप्त नहीं कर सकते हैं। इस प्रकार, मितस्थायी साम्य केवल एक ओर से प्राप्त हो सकता है दोनों ओर से नहीं। मितस्थायी साम्य वाले तंत्र को, किंचित विलोडन (stirring) द्वारा विक्षुब्ध (disturb) करने अथवा प्रायोगिक स्थितियों में स्थायी प्रावस्था को मिलाने से, स्थायी साम्य वाले तंत्र में परिवर्तित किया जा सकता है। इस प्रकार 272 K पर किंचित विलोडन करने से अथवा थोड़ी बर्फ मिलाने से जल जमने लगता है और 273 K ताप पहुँचने पर स्थायी साम्य प्राप्त हो जाता है।

13.4 प्रावस्था नियम

गुरुत्वीय, वैद्युत् अथवा चुंबकीय बलों द्वारा अप्रभावित किसी विभागी साम्य में, तंत्र की स्वतंत्रता की कोटियों की संख्या (F) को घटकों की संख्या (C) और प्रावस्थाओं की संख्या (P) द्वारा निम्नलिखित समीकरण के अनुसार परिभाषित किया जाता है,

$$F = C - P + 2 \quad \dots (13.4)$$

यदि C और P के मान ज्ञात हों तो F का परिकल्पन किया जा सकता है।

समीकरण 13.4 को समझने के लिए आइए, कुछ उदाहरण लें। जल के वाष्पन-साम्य ($C = 1$) में दो प्रावस्थाएँ हैं (द्रव और वाष्प)। इसलिए $F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$, अर्थात् दाब अथवा ताप में एक को निश्चित करने पर दूसरा निश्चित हो जाता है। विशिष्ट ताप पर द्रव का वाष्प दाब स्थिर रहता है—इस सामान्य कथन से यह और भी स्पष्ट हो जाता है। यदि बर्फ, जल और उसके वाष्प तीनों प्रावस्थाएँ साम्य पर हों तो, $F = 1 - 3 + 2 = 0$ अर्थात् तंत्र निश्चर है। इसका अर्थ यह हुआ कि केवल निश्चित ताप और दाब पर ही जल की तीनों प्रावस्थाएँ साम्य में होती हैं। दाब अथवा ताप में किसी एक में परिवर्तन करने से एक प्रावस्था लुप्त हो जाती है।

प्रावस्था नियम का निगमन

प्रावस्था नियम को बताने के बाद अब हम उसका निगमन करेंगे। माना C घटकों वाले किसी तंत्र में P प्रावस्थाएँ हैं। तंत्र की अवस्था को पूर्णतया निर्धारित करने के लिए हम स्वतंत्र चरों अथवा स्वतंत्रता की कोटियों (F) का परिकलन करेंगे। F का मान निम्नलिखित समीकरण से भी दिया जा सकता है

$$F = (\text{चरों की कुल संख्या}) - (\text{संबंधों की संख्या}) \quad \dots (13.5)$$

आइए, पहले चरों की कुल संख्या परिकलित करें।

प्रत्येक अवस्था के संघटन को निर्धारित करने के लिए उस प्रावस्था के $(C - 1)$ अवयवों की सांद्रता को निर्धारित करना आवश्यक है। P प्रावस्थाओं के लिए, सांद्रता चरों की कुल संख्या $P(C - 1)$ है। ये चर, दाब और ताप, दो चरों के साथ मिलकर चरों की कुल संख्या इस प्रकार बनाते हैं :

$$\text{चरों की कुल संख्या} = P(C - 1) + 2 \quad \dots (13.6)$$

संबंधों की संख्या के बारे में हम जानते हैं कि α, β और γ तीन प्रावस्थाओं में पाए जाने वाले एक घटक के लिए दो संबंध इस प्रकार हैं,

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \quad \text{और} \quad \mu_\beta = \mu_\gamma$$

$\mu_\alpha = \mu_\gamma$ — इस संबंध का विवरण देने की आवश्यकता नहीं है क्योंकि वह स्पष्ट है। किसी घटक की तीन प्रावस्थाओं के लिए दो संबंधों की आवश्यकता होती है, अतः घटक की P प्रावस्थाओं के लिए $(P - 1)$ संबंध होते हैं। इसलिए C घटकों की P प्रावस्थाओं के लिए कुल $C(P - 1)$ संबंध होते हैं।

$$\text{संबंधों की संख्या} = C(P - 1) \quad \dots (13.7)$$

समीकरण 13.5 में समीकरण 13.6 और 13.7 का प्रयोग करने से,

$$\begin{aligned} F &= P(C - 1) + 2 - C(P - 1) \\ &= PC - P + 2 - PC + C \end{aligned}$$

$$\text{अर्थात् } F = C - P + 2 \quad \dots (13.8)$$

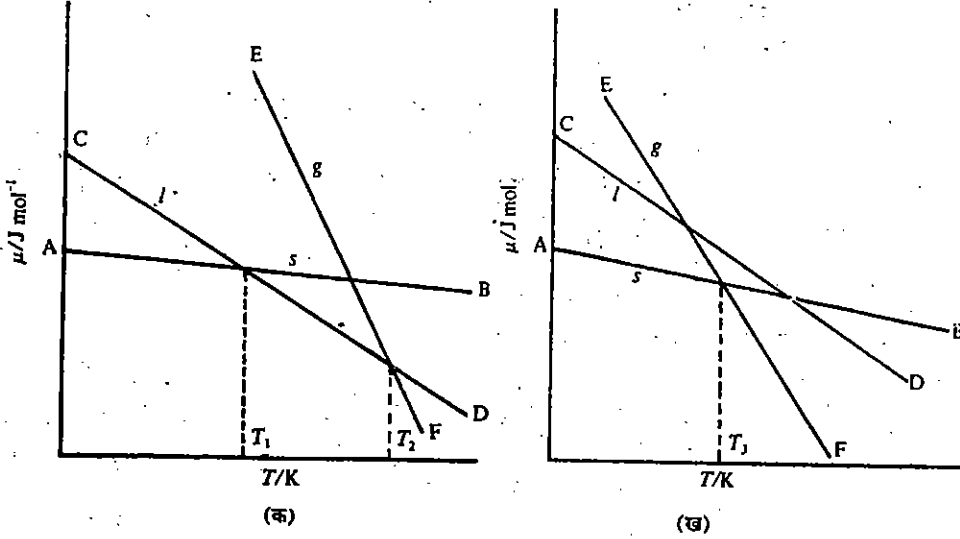
प्रावस्था नियम की व्युत्पत्ति करने के बाद हम उसका अनुप्रयोग विभिन्न तंत्रों में करेंगे। प्रावस्था आरेख (phase diagram) के अध्ययन में उसके अनुप्रयोग को देखा जा सकता है। प्रावस्था आरेख अनेक तापों, दाबों और संघटनों पर विभिन्न प्रावस्थाओं के स्थायित्व के बारे में बतलाता है।

बोध प्रश्न 3

विषमलंबाक्ष (rhombic), एकलताक्ष (monoclinic), द्रव और वाष्प गंधक की चार प्रावस्थाएँ हैं। क्या किन्हीं विशिष्ट ताप और दाब पर ये चारों प्रावस्थाएँ साम्य पर पाई जा सकती हैं ?

13.5 शुद्ध पदार्थ की प्रावस्थाओं का स्थायित्व

प्रावस्था अध्ययन के संबंध में उत्कृष्ट नियम (golden rule) यह है कि न्यूनतम रासायनिक विभव वाली प्रावस्था स्थायी होती है। इस नियम का उपयोग, प्रत्येक प्रावस्था के लिए शुद्ध पदार्थ के रासायनिक विभव का ताप के सम्मुख आलेखन करने से प्राप्त वक्रों से निष्कर्ष निकालने में किया जाता है। अधिकांश पदार्थों के लिए ठोस, द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं में T के सम्मुख μ के आलेखन से चित्र 13.1 (क) में दिखाए गए प्रकार के वक्र प्राप्त होते हैं।



चित्र 13.1 : स्थिर दाब पर T के सम्मुख μ का आलेख : क) गैर-ऊर्ध्वपाती पदार्थों के लिए; ख) ऊर्ध्वपाती पदार्थों के लिए ; दोनों आलेखों में g, l, s और क्रमशः वाष्प, द्रव और ठोस प्रावस्था वक्रों को बतलाते हैं।

गलनांक (T_1) पर ठोस-वक्र (AB) और द्रव-वक्र (CD) मिलते हैं। उसी प्रकार, क्वथनांक (T_2) पर द्रव वक्र (CD) और वाष्प वक्र (EF) मिलते हैं।

इस भाग के आरंभ में दिए गए उत्कृष्ट नियम को लागू करने से हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि चित्र 13.1 (क) के अनुसार व्यवहार करने वाले पदार्थों के लिए गलनांक से कम ताप पर ठोस प्रावस्था स्थायी होती है, गलनांक और क्वथनांक के बीच द्रव प्रावस्था स्थायी होती है और क्वथनांक से ऊपर वाष्प प्रावस्था स्थायी होती है। ऊपर दिए गए विचार उन पदार्थों के लिए लागू होते हैं जिनका ऊर्ध्वपातन नहीं होता।

ऊर्ध्वपाती पदार्थों के लिए, T के सम्मुख μ को आलेखित करने से जिस प्रकार के वक्र प्राप्त होते हैं उन्हें चित्र 13.1 (ख) में दिखाया गया है। ऊर्ध्वपातन ताप (T_3) ठोस-वक्र (AB) और वाष्प वक्र (EF) का प्रतिच्छेद बिन्दु होता है। इसलिए, T_3 से नीचे ठोस प्रावस्था स्थायी होती है और T_3 से ऊपर वाष्प प्रावस्था स्थायी होती है।

क्लैपेरोन-समीकरण का अध्ययन आप पहले कर चुके हैं। उसके अनुसार दाब कम करने का प्रभाव गलनांक और क्वथनांक पर अलग-अलग मात्रा में पड़ता है। यदि दाब को पर्याप्त मात्रा में कम कर दिया जाए तो द्रव का क्वथनांक, ठोस के गलनांक से भी नीचे चला जाता है और उस स्थिति में कहा जाता है कि पदार्थ का ऊर्ध्वपातन हो गया है। इस प्रकार T के सम्मुख μ के आलेखन से प्राप्त वक्रों का प्रकार और फलस्वरूप स्थायी प्रावस्थाओं का प्रकार दाब की प्रायोगिक स्थितियों द्वारा भी निर्धारित होता है। स्पष्ट है कि 5.2×10^5 Pa से अधिक दाब पर ठोस कार्बन डाइऑक्साइड के पिघलने से द्रव प्राप्त होता है और 5.2×10^5 Pa से कम दाब पर ठोस कार्बन डाइऑक्साइड का ऊर्ध्वपातन हो जाता है।

क्लैपेरोन समीकरण (इकाई 9 का समीकरण 9.49) दाब के साथ साम्य-ताप में परिवर्तन का मात्रात्मक विवरण देता है।

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad \dots (9.49)$$

इस समीकरण का प्रयोग किसी भी प्रावस्था साम्य के लिए हो सकता है।

बोध प्रश्न 4

चित्र 13.1 (क) अथवा (ख) में स्थिर दाब पर शुद्ध पदार्थ के लिए T के सम्मुख μ के आलेखन से प्राप्त वक्र दिए गए हैं। संवृत तंत्र (closed system) में किसी पदार्थ के लिए,

$$d\mu = \bar{V} dp - \bar{S} dT$$

चित्र 13.1 (क) अथवा (ख) के दायरे में पदार्थ का कौन-सा ऊष्मागतिक (thermodynamic) गुणधर्म प्राप्त होता है?

13.6 प्रावस्था संक्रमण और ऊष्मा-धारिता असंगति

ताप अथवा दाब अथवा दोनों के परिवर्तन से एक प्रावस्था से दूसरी प्रावस्था में संक्रमण को आमतौर पर प्रावस्था संक्रमण कहते हैं। प्रावस्था संक्रमण दो प्रकार के होते हैं। जिन प्रावस्था संक्रमणों में संक्रमण के लिए गुप्त ऊष्मा (latent heat) की आवश्यकता होती है उन्हें प्रथम कोटि का प्रावस्था संक्रमण कहा जाता है। इस वर्ग के विशिष्ट उदाहरण इस प्रकार हैं: बर्फ का जल में परिवर्तन, अथवा जल का भाप में परिवर्तन अथवा विषमलंबाक्ष गंधक का एकनाक्ष गंधक में परिवर्तन। इनमें से प्रत्येक संक्रमण में बिना किसी दृष्ट ताप-परिवर्तन के ऊष्मा का अवशोषण होता है। इसका अर्थ यह हुआ कि प्रथम कोटि के प्रावस्था संक्रमण में ऊष्मा-धारिता बहुत अधिक होती है। जैसा कि हम पढ़ चुके हैं ऊष्मा-धारिता, अवशोषित ऊष्मा और ताप-परिवर्तन का अनुपात होता है।

दूसरे प्रकार के प्रावस्था संक्रमण को द्वितीय कोटि का प्रावस्था संक्रमण कहते हैं। इसमें गुप्त ऊष्मा की आवश्यकता नहीं होती है। फलस्वरूप संक्रमण के दौरान ऊष्मा-धारिता में भी निश्चित मात्रा में ही परिवर्तन होता है। द्वितीय कोटि के प्रावस्था संक्रमणों के विशिष्ट उदाहरण चालक-अर्धचालक (conducting-superconducting) रूपांतरण हैं। इस प्रकार के संक्रमण के दौरान पदार्थ का विद्युत् प्रतिरोध समाप्त हो जाता है। सीसा, इंडियम, टाइटेनियम आदि में इस प्रकार का संक्रमण होता है। आगामी भागों में हम एक-घटक तंत्रों तथा द्विघटक तंत्रों में प्रावस्था नियम के अनुप्रयोगों के बारे में चर्चा करेंगे जो प्रथम कोटि प्रावस्था संक्रमण के उदाहरण हैं।

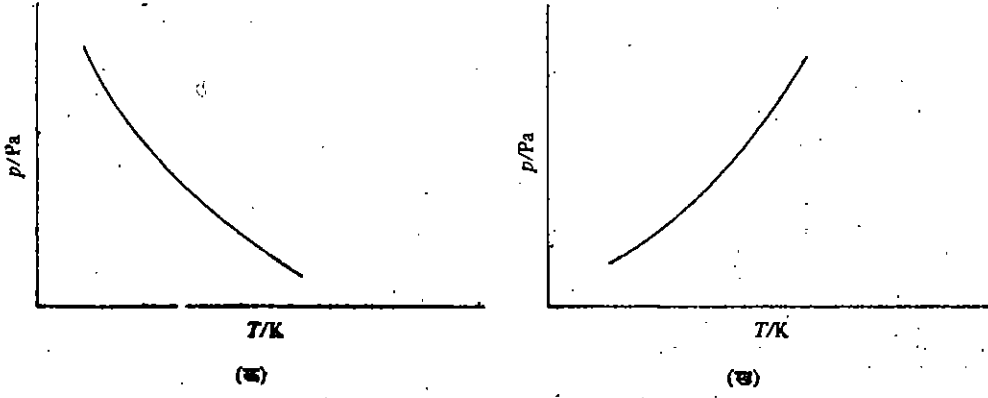
13.7 एक-घटक तंत्रों में प्रावस्था नियम का अनुप्रयोग

एक-घटक तंत्रों में प्रावस्था नियम (समीकरण 13.8) के अनुप्रयोग से निम्नलिखित व्यापक व्यंजक (general expression) प्राप्त होता है :

$$F = 1 - P + 2 = 3 - P \quad \dots (13.9)$$

इसलिए किसी बिंदु पर अधिकतम तीन प्रावस्थाएं पाई जा सकती हैं। इस प्रकार के बिंदु को त्रिक बिंदु (triple point) कहते हैं। यह तंत्र, अचर होता है, अर्थात् $F = 0$ ।

एक-घटक तंत्र के लिए T के समुच्चय p का आलेख अत्यंत सुविधाजनक होता है। $\frac{dp}{dT}$ से आलेख की ढाल (slope) प्राप्त होती है। प्रत्येक साम्य के लिए इसे क्लैपेरोन समीकरण (समीकरण 9.49) द्वारा निश्चित किया जाता है। यदि $\frac{dp}{dT}$ ऋणात्मक हो तो ताप में वृद्धि ($dT =$ धनात्मक) से दाब घटेगा ($dp =$ ऋणात्मक) और प्राप्त वक्र चित्र 13.2 (क) में दिए गए वक्र के समान होगा। किन्तु यदि $\frac{dp}{dT}$ धनात्मक हो तो ताप में वृद्धि ($dT =$ धनात्मक) से दाब बढ़ेगा ($dp =$ धनात्मक) और चित्र 13.2 (ख) की भांति वक्र प्राप्त होगा।



चित्र 13.2: T के समुच्च μ -आलेखों के प्रकार :

(क) $\frac{dp}{dT}$ ऋणात्मक है; (ख) $\frac{dp}{dT}$ धनात्मक है।

यदि ΔH और ΔV ज्ञात हों तो आप क्लैपेरोन समीकरण द्वारा $\frac{dp}{dT}$ का परिकलन कर सकते हैं। दो प्रावस्थाओं α और β के बीच किसी पदार्थ के मोलर आयतन के परिवर्तन को परिकलित करने के लिए सामान्यतया प्रावस्थाओं के घनत्वों (d_α और d_β) और पदार्थ के मोलर द्रव्यमान (M) का प्रयोग किया जाता है।

$$\Delta V = V_\beta - V_\alpha = \left(\frac{M}{d_\beta} - \frac{M}{d_\alpha} \right) = M \left(\frac{1}{d_\beta} - \frac{1}{d_\alpha} \right) \quad \dots (13.10)$$

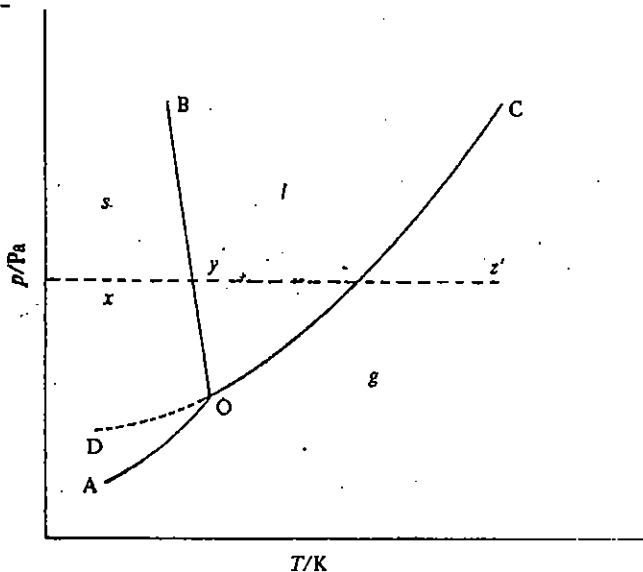
विविध दाबों के संगत साम्य-तापों को मापकर विभिन्न प्रावस्थाओं के लिए T के समुच्च p के आलेखों को प्राप्त किया जाता है। आइए, अब जल के प्रावस्था आरेख का अध्ययन करें।

जल का प्रावस्था आरेख

जल का प्रावस्था आरेख चित्र 13.3 में दिया गया है। इस प्रावस्था साम्य के लिए क्लैपेरोन समीकरण (समीकरण 9.49) और प्रावस्था नियम (समीकरण 13.8) को लागू करना रुचिकर होगा।

आइए, पहले क्लैपेरोन समीकरण को निम्नलिखित तीन साम्यों के लिए प्रयुक्त करें:

- i) गलन (बर्फ \longrightarrow जल)
- ii) वाष्पन (जल \longrightarrow वाष्प)
- iii) ऊर्ध्वपातन (बर्फ \longrightarrow वाष्प)



इस इकाई में दिए गए प्रावस्था आरेख पैमाने के अनुसार नहीं खींचे गए हैं।

चित्र 13.3 : जल का प्रावस्था आरेख। s , l और g क्रमशः ठोस, द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं को व्यक्त करते हैं।

उपर्युक्त सभी संक्रमणों के लिए ΔH धनात्मक होता है। बर्फ, जल में तैरती है। इसका अर्थ यह हुआ कि बर्फ से जल का घनत्व अधिक होता है तथा जल से बर्फ का मोलर आयतन अधिक होता है। साथ ही जब जल की अल्प मात्रा को गरम किया जाता है तो भाप बहुत अधिक आयतन में निकलती है। इस प्रकार द्रव-जल की अपेक्षा भाप का मोलर आयतन अधिक होता है। उसी प्रकार बर्फ की अपेक्षा भाप का मोलर आयतन अधिक होता है। किसी विशिष्ट प्रावस्था के मोलर आयतन को प्रदर्शित करने के लिए "V" का प्रयोग किया जाता है।

उपर्युक्त धारणाओं के अनुसार तीन साम्यों के लिए $\frac{dp}{dT}$ मान परिकल्पित किए जा सकते हैं। यह ध्यान देने की बात है कि सभी ताप धनात्मक होते हैं।

$$\Delta V_{\text{गलन}} = V_{\text{जल}} - V_{\text{बर्फ}} = \text{ऋणात्मक}$$

$$\Delta V_{\text{वाष्पन}} = V_{\text{वाष्प}} - V_{\text{द्रव}} = \text{धनात्मक}$$

$$\Delta V_{\text{ऊर्ध्वपातन}} = V_{\text{बर्फ}} - V_{\text{द्रव}} = \text{धनात्मक}$$

दाब-वृद्धि के साथ बर्फ के गलनांक में कमी का शीतकालीन खेलों में दिलचस्प प्रयोग होता है। बर्फ-स्केटिंग में स्केटिंग करने वाले व्यक्ति के जूतों में ब्लेड के समान धातु का फ्रेम लगा रहता है। इससे स्केटिंग करने वाले व्यक्ति और बर्फ के तल के बीच न्यूनतम संपर्क क्षेत्र रहता है। इसके कारण जब स्केटर बर्फ के तल पर खड़ा रहता है अथवा चलता है तो बर्फ पर उच्च दाब पड़ता है। दाब बढ़ने से बर्फ का गलनांक बहुत कम हो जाता है। इससे बर्फ पिघल जाती है और जल की स्नेहक परत (lubricating layer) बन जाती है जिससे स्केटर की गति बढ़ जाती है।

गलन
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{(\text{धनात्मक})}{(\text{धनात्मक})(\text{ऋणात्मक})} = (\text{ऋणात्मक})(\text{ऋणात्मक}) \dots (13.11)$$

वाष्पन
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{(\text{धनात्मक})}{(\text{धनात्मक})(\text{धनात्मक})} = (\text{धनात्मक}) \dots (13.12)$$

ऊर्ध्वपातन
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{(\text{धनात्मक})}{(\text{धनात्मक})(\text{धनात्मक})} = (\text{धनात्मक}) \dots (13.13)$$

समीकरण 13.11 गलन के लिए T के सम्मुख p के आलेख की ऋणात्मक ढाल प्रदर्शित करता है जो बर्फ के गलन-वक्र OB से स्पष्ट है। समीकरण 13.12 और 13.13 धनात्मक ढाल प्रदर्शित करते हैं। जल का वाष्पन-वक्र (OC) और बर्फ का ऊर्ध्वपातन-वक्र (AO) इसके प्रमाण हैं। संक्षेप में दाब में वृद्धि से बर्फ का गलनांक कम हो जाता है जबकि जल का क्वथनांक और बर्फ का ऊर्ध्वपातन ताप बढ़ जाते हैं। साथ ही वाष्पन-वक्र (OC) की अपेक्षा ऊर्ध्वपातन-वक्र (AO) की ढाल अधिक होती है क्योंकि O बिन्दु के समीप,

$$\Delta H_{\text{ऊर्ध्वपातन}} = \Delta H_{\text{वाष्पन}} + \Delta H_{\text{गलन}}$$

यद्यपि उच्च दाब पर बर्फ के अनेक क्रिस्टलीय रूप होते हैं, किन्तु सरलता की दृष्टि से उन्हें चित्र 13.3 में नहीं दिखाया गया है।

वक्रों के लिए प्रावस्था नियम का अनुप्रयोग

आइए, प्रावस्था नियम, $F = 3 - P$, को इन तीन वक्रों पर प्रयुक्त करें। प्रत्येक वक्र पर साम्य में दो प्रावस्थाएं होती हैं, $P = 2, F = 3 - 2 = 1$ । अर्थात् जब दो प्रावस्थाएं साम्य में होती हैं तो ताप अथवा दाब के उल्लेख से तीसरे प्राचल का मान स्वतः निश्चित हो जाता है। OD वक्र मितस्थायी जल का वाष्प दाब वक्र है। यह दिलचस्प बात है कि यदि जल को सावधानी के साथ ठंडा किया जाए तो वह हिमांक से कम ताप पर भी द्रव अवस्था में पाया जाता है। उस स्थिति में जल को अतिशीतित कहा जाता है। इस अवस्था में वह अपने वाष्प के साथ मितस्थायी साम्य में होता है। इस मितस्थायी साम्य का T के सम्मुख p संबंध, बिंदुंकित वक्र OD द्वारा प्रदर्शित किया गया है। OD वक्र, OA से ऊपर है जो यह बतलाना है कि समान ताप पर मितस्थायी तंत्र का वाष्प दाब, स्थायी तंत्र से अधिक होता है। यदि मितस्थायी साम्य पर जल को किंचित विलोडित किया जाए अथवा उसमें बर्फ मिलाई जाए तो जल जमने लगता है और स्थायी साम्य प्राप्त हो जाता है। OC वक्र, क्रान्तिक ताप (critical temperature) C पर समाप्त हो जाता है जिसके ऊपर पदार्थ केवल गैस रूप में पाया जाता है।

आरेख के क्षेत्रों में प्रावस्था नियम का अनुप्रयोग

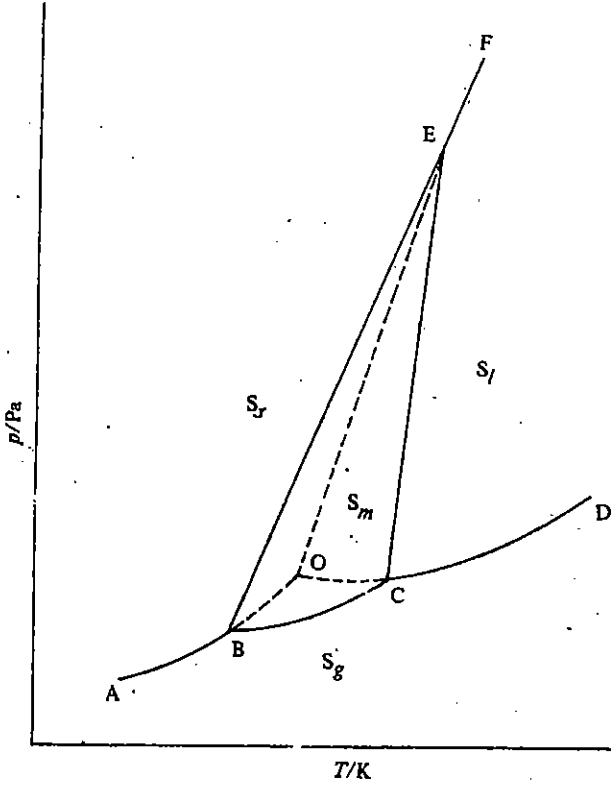
AOB क्षेत्र के अंदर बर्फ स्थायी प्रावस्था में होती है जबकि BOC और AOC क्षेत्रों में स्थायी प्रावस्थाएं क्रमशः जल और वाष्प होती हैं। प्रावस्था नियम के अनुप्रयोग के लिए ($F = 3 - 1 = 2$) दो स्वतंत्रता की कोटियों की आवश्यकता होती है अर्थात् किसी बिंदु को निर्दिष्ट करने के लिए ताप और दाब का ठीक-ठीक उल्लेख करना होता है।

त्रिक बिंदु

O बिंदु को त्रिक बिंदु कहते हैं और इस बिंदु के दाब तथा ताप पर (610 Pa और 273.16 K) तीनों प्रावस्थाओं का सहअस्तित्व होता है। यह एक अचर बिंदु है क्योंकि $F = 3 - 3 = 0$ और ताप अथवा दाब के परिवर्तन से एक प्रावस्था लुप्त हो जाती है।

आइए, प्रावस्था आरेख के प्रयोग द्वारा उन परिवर्तनों को समझें जो वायुमंडलीय दाब (लगभग 10^5 Pa) और 273.16 K से कम ताप पर बर्फ को गरम करने से होते हैं जैसा कि बिंदु x द्वारा दिखाया गया है। 273.16 K पर बर्फ पिघलने लगती है जिसका संकेत बिंदु y द्वारा मिलता है। जब तक बर्फ पूरी तरह पिघल न जाए, ताप स्थिर रहता है। इसके बाद ताप बढ़ता है और z बिंदु पर (373.16 K) जल और वाष्प के बीच साम्य पाया जाता है। पुनः वाष्पन के पूरा होने तक ताप स्थिर रहता है। इसके बाद ताप फिर से बढ़ता है और z' बिंदु पर जल पूरी तरह भाप रूप में हो जाता है। अभी तक हमने जल के प्रावस्था आरेख का अध्ययन किया। आइए, अब गंधक के प्रावस्था आरेख का अध्ययन करें।

गंधक का प्रावस्था आरेख



चित्र 13.4 : गंधक का प्रावस्था आरेख। S_r , S_m , S_o और S_g गंधक की क्रमशः विषमलंबाक्ष, एकनताक्ष, द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं को बतलाते हैं।

दो अपरूपी रूपांतरणों (allotropic modifications) के प्रावस्था संक्रमण-वक्रों और मितस्थायी त्रिक बिंदु की अपस्थिति के कारण गंधक के प्रावस्था आरेख का अध्ययन अत्यंत रुचिकर है। यदि विषमलंबाक्ष गंधक को गरम किया जाए तो 368.6 K पर वह ठोस एकनताक्ष गंधक के रूपांतरित हो जाता है। 368.6 K से ऊपर एकनताक्ष गंधक स्थायी होता है और वह 392.2 K पर गलित होकर द्रव गंधक बनाता है। द्रव गंधक अपने क्वथनांक (717.8 K) तक स्थायी होता है। एक क्रिस्टलीय रूपांतर का दूसरे में परिवर्तन प्रायः धीरे-धीरे होता है। यदि विषमलंबाक्ष गंधक को शीघ्र 387.2 K तक गरम किया जाए तो वह पिघल जाता है। BO वक्र, विषमलंबाक्ष गंधक और गंधक वाष्प के बीच मितस्थायी साम्य को प्रदर्शित करता है। इसी प्रकार, यदि द्रव गंधक को शीघ्र ठंडा होने दिया जाए तो हो सकता है कि C पर एकनताक्ष गंधक पृथक न हो। OC वक्र, गंधक की द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं के बीच मितस्थायी साम्य को प्रदर्शित करता है। OE वक्र, विषमलंबाक्ष गंधक का संगलन-वक्र (fusion curve) है जो पुनः मितस्थायी साम्य को प्रदर्शित करता है।

AB और BC वक्र विषमलंबाक्ष और एकनताक्ष रूपों के ऊर्ध्वपातन वक्र हैं। BE, विषमलंबाक्ष से एकनताक्ष रूप में संक्रमण को प्रदर्शित करता है। CE और EF एकनताक्ष और विषमलंबाक्ष रूपों के संगलन वक्र हैं। CD, द्रव गंधक का वाष्प दाब वक्र है।

ऊपर जिन विभिन्न साम्यों का उल्लेख किया गया है उनमें क्लैपेरॉन समीकरण को लागू करने से ज्ञात होता है कि इन सभी परिवर्तनों के लिए (चित्र 13.4 में प्रत्येक उदाहरण के बायीं से दायीं ओर की) एन्थैल्पी और मोलर आयतन में परिवर्तन धनात्मक हैं यद्यपि उसकी मात्राएं अलग-अलग हैं। इसलिए सभी

वक्रों के लिए ढाल $\frac{dp}{dT}$ ($\frac{\Delta H}{T\Delta V}$ से प्राप्त) धनात्मक है। इससे यह पता चलता है कि (चित्र 13.4 में

दायीं से दायीं ओर को) सभी संक्रमणों के लिए दाब में वृद्धि के साथ साम्य ताप में भी वृद्धि होती है। इन वक्रों पर प्रावस्था नियम लागू करने से $F = 3 - P = 3 - 2 = 1$ प्राप्त होता है जिसका यह अर्थ हुआ कि प्रत्येक वक्र के साथ साम्य को निश्चित करने के लिए ताप अथवा दाब का विनिर्देश पर्याप्त है।

ABE, BEC, ECD क्षेत्रों में और ABCD के नीचे केवल एक प्रावस्था स्थिर होती है। इसलिए $F = 3 - 1 = 2$ अर्थात् उपर्युक्त क्षेत्रों के अंतर्गत किसी बिंदु को निश्चित करने के लिए दाब और ताप दोनों को विनिर्दिष्ट करना आवश्यक है।

तीन स्थायी साम्यों और एक मितस्थायी साम्य के तदनु रूप चार त्रिक बिंदु हैं। इनमें से प्रत्येक त्रिक बिंदु में साम्य के अंतर्गत विद्यमान प्रावस्थाओं को सारणी 13.1 में दिया गया है। इस सारणी में B, C, E और O चित्र 13.4 में दिए गए बिंदुओं की स्थितियों को बतलाते हैं। साथ ही S_r, S_m, S_l और S_g गंधक के क्रमशः विषमलंबाक्ष, एकनताक्ष, द्रव और वाष्प रूपों को बतलाते हैं।

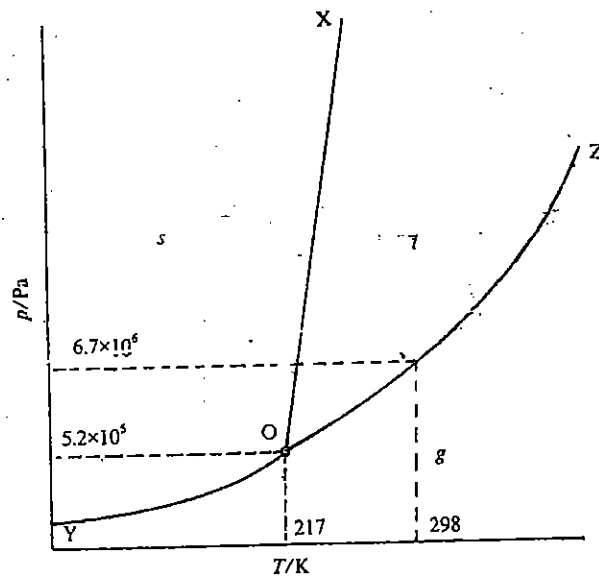
सारणी 13.1: गंधक के प्रावस्था आरेख में त्रिक बिंदु

बिंदु पर	साम्य पर प्रावस्थाएं
B	S_r, S_m और S_g
C	S_m, S_l और S_g
E	S_r, S_m और S_l
O	S_r, S_l और S_g (मितस्थायी)

इन त्रिक बिंदुओं पर प्रावस्था नियम के अनुप्रयोग से पता चलता है कि तंत्र निश्चर है ($P = 3$ और $F = 3 - 3 = 0$) इस भाग में हमने प्रावस्था नियम का अनुप्रयोग एक-घटक के लिए किया। आगामी भाग में हम द्विघटक तंत्रों का अध्ययन करेंगे।

बोध प्रश्न 5

कार्बन डाइऑक्साइड का प्रावस्था आरेख चित्र 13.5 में दिया गया है।



चित्र 13.5: कार्बन डाइऑक्साइड का प्रावस्था आरेख ; s, l, और g क्रमशः ठोस, द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं को बतलाते हैं।

इस प्रावस्था आरेख का प्रयोग करते हुए निम्नलिखित प्रश्नों का उत्तर दीजिए :

क) YO वक्र के नाम का सुझाव दीजिए।

ख) त्रिक बिन्दु की पहचान कीजिए।

(ग) 6.7×10^6 Pa दाब और 298 K ताप पर कार्बनडाइऑक्साइड गैस सिलिंडरों को भरा गया है; बताइए कि सिलिंडर के अंदर कौन-सी प्रावस्थाएं साम्य पर हैं।

प्रावस्था साम्य

13.8 द्विघटक तंत्रों में प्रावस्था नियम का अनुप्रयोग

द्विघटक तंत्रों को द्वि-अंगी तंत्र (binary system) भी कहते हैं। जब द्विघटक तंत्र में एक प्रावस्था होती है तो प्रावस्था नियम के अनुसार, $F = 2 - 1 + 2 = 3$ । इसलिए तंत्र को विनिर्दिष्ट करने के लिए तीन चरों की आवश्यकता होती है। ऐसे तंत्र को समझने के लिए तीन निर्देशक अक्षों (coordinate axes) वाला प्रावस्था आरेख होना चाहिए। ऐसे आरेख को समझना बहुत कठिन है, इसलिए तीन चरों में से एक को स्थिर रखकर उसे द्विविम आलेख (two-dimensional plot) के रूप में सरल बना लिया जाता है। ऐसी स्थिति में प्रत्येक प्रकार के साम्य का अलग से अध्ययन किया जाता है। सामान्यतया द्रव-गैस, द्रव-द्रव, ठोस-द्रव और ठोस-गैस साम्यों का अलग-अलग अध्ययन किया जाता है। इस भाग में हम अपना ध्यान ठोस-द्रव साम्य पर केंद्रित करेंगे। ठोस-गैस साम्य का अध्ययन भाग 13.9 में किया जाएगा।

संघनित तंत्रों के लिए प्रावस्था नियम

ठोस-द्रव साम्यों की विशेषता यह है कि उनमें प्रायः गैस प्रावस्था नहीं पाई जाती है और दाब में अल्प परिवर्तन का उन पर कोई विशेष प्रभाव नहीं पड़ता है। जिन तंत्रों में गैस प्रावस्था अनुपस्थित रहती है उन्हें संघनित तंत्र (condensed systems) कहते हैं। संघनित तंत्रों में ठोस-द्रव साम्यों के माप प्रायः वायुमंडलीय दाब पर किए जाते हैं। ऐसे तंत्रों के दाब में अल्प परिवर्तन के प्रति अपेक्षाकृत असंवेदनशील होने के कारण, दाब को स्थिर माना जा सकता है। ऐसे तंत्र के लिए प्रावस्था नियम निम्न रूप ले लेता है,

$$F = C - P + 1 \quad \dots (13.14)$$

समीकरण 13.14 को संघनित तंत्र का प्रावस्था नियम कहा जाता है। द्विघटक तंत्रों के लिए समीकरण 13.14 इस प्रकार परिवर्तित हो जाता है :

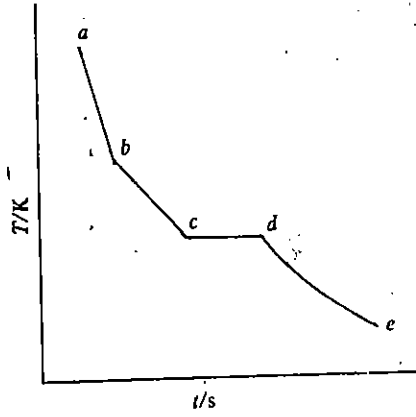
$$F = 3 - P \quad \dots (13.15)$$

ताप-संघटन आरेख का उपयोग करके ठोस-द्रव साम्यों को भलीभांति प्रदर्शित किया जा सकता है। आइए, अब ठोस-द्रव साम्यों के अध्ययन की उपयुक्त विधि पर विचार करें।

तापीय विश्लेषण (Thermal analysis)

तापीय विश्लेषण, ठोस-द्रव साम्यों के अध्ययन की सुविधाजनक विधि है। इस विधि में, विभिन्न संघटनों के ठोसों को अलग-अलग उनके गलनांकों से अधिक ताप पर गरम किया जाता है। प्राप्त द्रवों को धीरे-धीरे ठंडा किया जाता है और ताप को समय के सम्मुख आलेखित कर शीतलन वक्रों को प्राप्त किया जाता है। शीतलन वक्र में विच्छेद (break) ठोस के क्रिस्टलन को बतलाता है। किन्तु वक्र का क्षैतिज भाग जिसे विराम (halt) कहते हैं, दूसरे ठोस के पृथक्करण को बतलाता है और ताप स्थिर रहता है जो तीन प्रावस्थाओं की उपस्थिति बतलाता है—दो ठोस और एक द्रव। इस बिंदु पर $F = 0$ है। पिंडन (solidification) के पूरा हो जाने पर ताप धीरे-धीरे कम होता है जिससे पुनः निष्कोण वक्र (smooth curve) प्राप्त होता है। द्विघटक तंत्र का प्रतिकरूपी (typical) शीतलन वक्र चित्र 13.6 में दिखाया गया है। ab भाग द्रव के मंद शीतलन को व्यक्त करता है। bc भाग जिसकी भिन्न ढाल है और b पर विच्छेद है, ठोस प्रावस्था के क्रिस्टलन को व्यक्त करता है। क्षैतिज भाग cd विशिष्ट संघटन की दूसरी ठोस प्रावस्था के पृथक्करण को व्यक्त करता है। ताप-विराम (temperature halt) d तक जारी रहता है जहाँ पर द्रव की अंतिम बूँद जम जाती है। de भाग ठोस मिश्रण का शीतलन दर्शाता है।

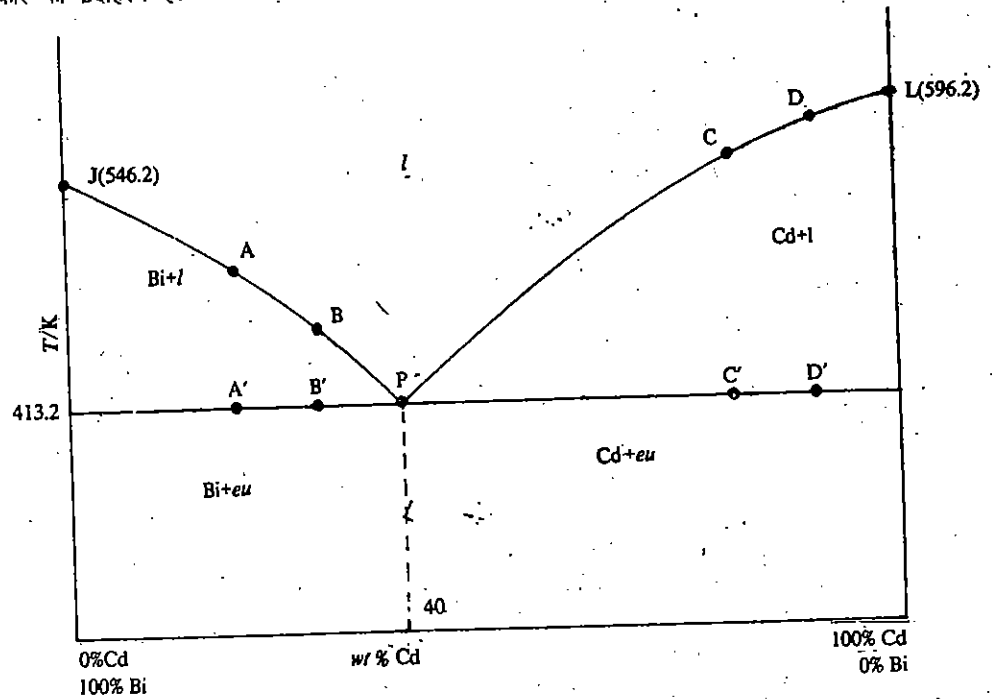
शीतलन वक्रों में विच्छेदों और विरामों के तदनुसूची तापों के प्रयोग से ठोस-द्रव प्रावस्था आरेखों की रचना की जाती है। पहले हम सरल यूटेक्टिक (eutectic—गलन क्रांतिक) तंत्रों का अध्ययन करेंगे।



चित्र 13.6 : द्विघटक तंत्रों का शीतलन वक्र। b विच्छेद को और dc विराम को व्यक्त करता है। T और t क्रमशः ताप और समय को बतलाते हैं।

सरल यूटेक्टिक तंत्र

इस प्रकार के द्वि-अंगी तंत्र, द्रव प्रावस्था में पूर्णतया मिश्रणीय होते हैं किन्तु ठोस प्रावस्था में अमिश्रणीय होते हैं। ऐसे तंत्रों का प्रावस्था आरेख चित्र 13.7 में प्रदर्शित किया गया है। विस्मथ-कैडमियम तंत्र, इस प्रकार का उदाहरण है।



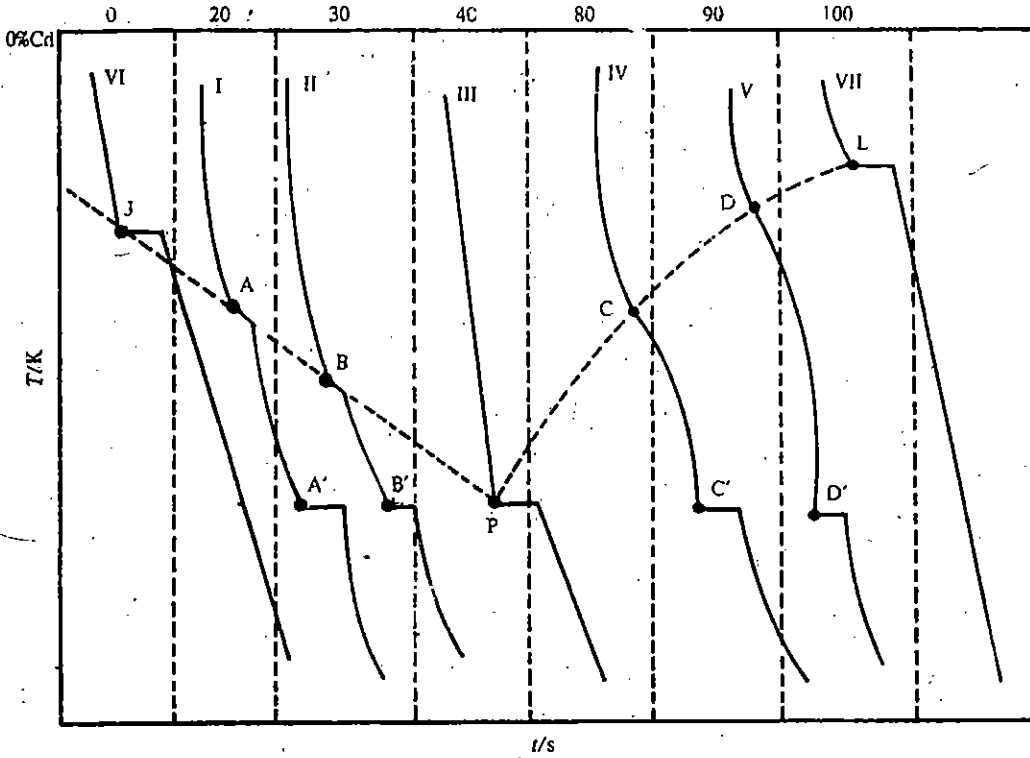
चित्र 13.7: Bi-Cd यूटेक्टिक तंत्र : l गलित (melt) को दर्शाता है और eu यूटेक्टिक मिश्रण को व्यक्त करता है। T और $wt\%$ क्रमशः ताप और भार प्रतिशत को बतलाते हैं।

Bi-Cd प्रावस्था साम्यों के अध्ययन से हमें ज्ञात है कि इस प्रकार के द्वि-अंगी तंत्रों में एक घटक को दूसरे में मिलाने से गलनांक कम हो जाता है। इसका ऐलुमिनियम के धातुकी में व्यावहारिक अनुप्रयोग होना है जिसे गलित बॉक्साइट के विद्युत-अपघटन से प्राप्त किया जाता है। बॉक्साइट का उच्च गलनांक होना है और नाथोलाइट (Na_2AlF_6) को मिलाने से बॉक्साइट का गलनांक कम हो जाता है। प्रावस्था साम्य के इस पहलू का ज्ञान एक ऐसा महत्वपूर्ण कारक है जिसने पिछले एक सौ वर्षों में ऐलुमिनियम का बहुत बड़े पैमाने में उत्पादन करने और उसकी कीमत को 10,000वें भाग तक घटाने में महत्वपूर्ण योगदान दिया है।

Bi और Cd के गलनांक J और L बिंदुओं द्वारा प्रदर्शित किए गए हैं। JP वक्र भिन्न तापों पर Bi से संतृप्त विलयनों की सांद्रताओं को तथा LP वक्र भिन्न तापों पर Cd से संतृप्त विलयनों की सांद्रताओं को व्यक्त करता है। वैकल्पिक रूप में, JP वक्र उन विलयनों के हिमांकों को प्रदर्शित करता है जिन्हें ठंडा करने पर ठोस Bi प्राप्त होता है जबकि LP वक्र उन विलयनों के हिमांकों को प्रदर्शित करता है जिन्हें ठंडा करने पर ठोस Cd प्राप्त होता है। JPL से ऊपर केवल द्रव प्रावस्था होती है जिसे गलित (melt) कहते हैं जो दोनों धातुओं का विलयन होता है। इसलिए इस क्षेत्र में, जिसमें केवल एक प्रावस्था पाई जाती है, किसी बिंदु को प्रदर्शित करने के लिए संघटन और ताप, दोनों को विनिर्दिष्ट करना होता है। JP और PL के साथ दो प्रावस्थाएं (Bi और गलित अथवा Cd और गलित) पाई जाती हैं और इसलिए, $F = 3 - 2 = 1$ । JP और LP वक्रों के किसी बिंदु को निर्धारित करने के लिए या तो ताप अथवा संघटन के उल्लेख की आवश्यकता होती है।

P पर (413.2 K और 40% Cd) दोनों वक्र मिलते हैं और वहाँ तीन प्रावस्थाएं साथ-साथ पाई जाती हैं—ठोस Bi, ठोस Cd और उनका द्रव विलयन। इसलिए P निरंघर बिंदु है ($F = 3 - 3 = 0$)। ऐसे बिंदु को यूटेक्टिक बिंदु कहते हैं। Bi और Cd के किसी भी संघटन के ठोस

मिश्रण का यह न्यूनतम गलनांक है। यूनानी में यूटेक्टिक का अर्थ है 'आसानी से पिघला हुआ'। 413.2 K ताप से नीचे तंत्र पूर्णतया ठोस होता है। यद्यपि यूटेक्टिक मिश्रण में दोनों धातुएं निश्चित अनुपात में होती हैं किन्तु वह कोई यौगिक नहीं होता है और सूक्ष्मदर्शी द्वारा दो भिन्न प्रकार के क्रिस्टलों को देखा जा सकता है।



चित्र 13.8: Bi-Cd तंत्र के शीतलन वक्र।

चित्र 13.8 में Bi और Cd के अनेक मिश्रणों के शीतलन वक्रों के पैटर्न पर विचार करके प्रावस्था आरेख के महत्व को समझा जा सकता है। 20% Cd के Bi में विलयन को ठंडा करने से, (वक्र I), ताप धीरे-धीरे कम होता है और A बिंदु पर पहुँचने पर ठोस Bi पृथक् होने लगता है। क्रिस्टलन के दौरान बिस्मथ की संगलन-एन्थैल्पी के तुल्य ऊष्मा मुक्त होती है। इसके कारण वक्र में बिंदु A पर विच्छेद होता है। AA' पर अधिकाधिक ठोस Bi पृथक् होता है और शेष बचे द्रव गलित में Cd की मात्रा बढ़ जाती है। A' पर यूटेक्टिक मिश्रण पृथक् हो जाता है और तीन प्रावस्थाओं की उपस्थिति के कारण ताप स्थिर रहता है। यह वक्र के क्षैतिज भाग के तदनु रूप होता है। जब द्रव पूरी तरह जमकर यूटेक्टिक मिश्रण बन जाता है तो शीतलन क्रिया पुनः आरंभ हो जाती है। वक्र II 30% Cd गलित के शीतलन को व्यक्त करता है। वक्र I और II में केवल मात्रा अंतर यह है कि वक्र II में और भी कम ताप पर (बिंदु B पर) ठोस Bi प्राप्त होता है। पुनः B' पर विराम होता है जो यूटेक्टिक मिश्रण के पृथक्करण को बतलाता है। यदि 40% Cd युक्त गलित को ठंडा किया जाए (वक्र III) तो वक्र में कोई विच्छेद नहीं होता है किन्तु 413.2 K पर विराम दिखाई देता है (बिंदु P पर) जो यूटेक्टिक मिश्रण के क्रिस्टलन को बतलाता है। वक्र IV, 80% Cd वाले विलयन के शीतलन को व्यक्त करता है और शीतलन वक्र में C पर एक विच्छेद प्राप्त होता है जो ठोस Cd के पृथक्करण को प्रदर्शित करता है जबकि शेष गलित का संघटन, यूटेक्टिक संघटन की ओर अग्रसर होता है। C' पर यूटेक्टिक मिश्रण जम जाता है जो शीतलन वक्र में विराम द्वारा व्यक्त होता है। वक्र V, 90% Cd वाले विलयन का शीतलन वक्र है जिसमें D पर विच्छेद और D' पर विराम है। वक्र VI और VII क्रमशः बिस्मथ और कैडमियम द्रवों के शीतलन वक्रों को प्रदर्शित करते हैं। वक्र VI और वक्र VII दोनों एक घटक तंत्र के तदनु रूप हैं, इसलिए इन वक्रों में विराम है जहाँ J पर ठोस बिस्मथ और L पर ठोस कैडमियम पृथक् होने लगता है। I से VII तक सभी शीतलन वक्रों से बिस्मथ और कैडमियम के संघटन के तदनु रूप J, A, B, P, L, D और C पर तापों को नोट कर लिया जाता है जिनका उपयोग संघटन के सम्मुख ताप के आलेखन में किया जाता है जिसे चित्र 13.7 में दिया गया है।

Bi-Cd तंत्र के अतिरिक्त Al-Sn, Sn-Pb, Ag-Pb आदि अनेक उदाहरण हैं जो यूटेक्टिक मिश्रण बनाते हैं। यूटेक्टिक तंत्रों के अनेक व्यावहारिक अनुप्रयोग हैं जिनमें कुछ इस प्रकार हैं :

- विद्युत-अवयवों को जोड़ने के लिए प्रयुक्त सोल्डर (solder) एक यूटेक्टिक मिश्रण है जिसमें भार के अनुसार 67% टिन (Sn) और 33% सीसा (Pb) होता है।

● सीसा-रजत (lead-silver) मिश्रानु (alloy) से रजत-निष्कर्षण के पैटिन्सन प्रक्रम (Pattinson's process) में मिश्रानु में रजत का प्रतिशत कम होने पर भी यूटेक्टिक विरचन सिद्धांत (eutectic formation principle) का प्रयोग किया जाता है। इसमें सीसा-रजत मिश्रानु को, जिसमें रजत का प्रतिशत कम (1 प्रतिशत) होता है, उसके गलनांक से ऊपर तक गरम कर धीरे-धीरे ठंडा किया जाता है। जब ताप 600 K पर पहुँच जाता है तो सीसा ठोस रूप में पृथक हो जाता है जिसे गलित से अलग कर लिया जाता है। गलित में रजत की मात्रा अनरोचर बढ़ती जाती है। 576 K पर यूटेक्टिक मिश्रण जम जाता है जिसमें 2.6 प्रतिशत रजत होता है। उसमें से रजत को निष्कर्षित कर लिया जाता है।

● लवण-जल तंत्रों (salt-water systems) द्वारा बने यूटेक्टिक मिश्रणों का उपयोग हिमकारी मिश्रण (freezing mixture) के रूप में किया जाता है जिसका आप शीघ्र ही विस्तृत अध्ययन करेंगे।

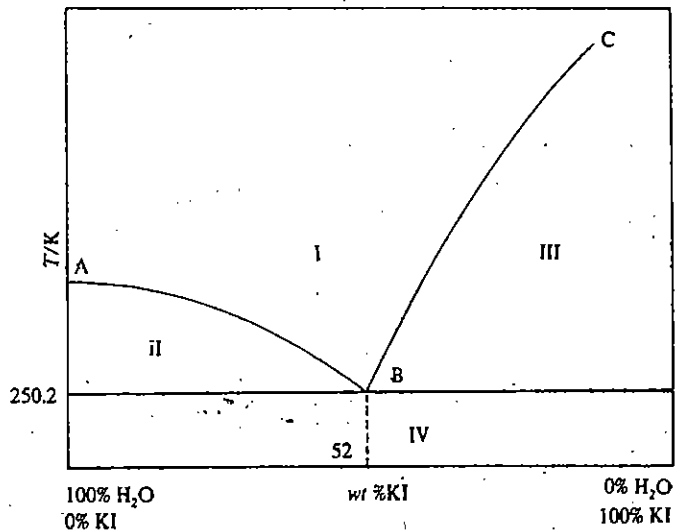
उल्लेखनीय है कि यौगिकों और ठोस विलयनों का बनना द्विघटक तंत्रों के ठोस-द्रव साम्यों में भी ज्ञात है। किन्तु उनका अध्ययन यूटेक्टिक तंत्रों की भाँति ही किया जाता है यद्यपि उनके प्रावस्था आरेख काफी भिन्न होते हैं।

लवण-जल तंत्र

लवण-जल तंत्र निम्न प्रकार के होते हैं :

- i) यूटेक्टिक (उदाहरण : KI-H₂O)
- ii) यौगिक बनाने वाले (उदाहरण : Na₂SO₄-H₂O)

लवण-जल तंत्र के उदाहरण के रूप में हम KI-H₂O तंत्र पर विचार करेंगे जिसका प्रावस्था आरेख चित्र 13.9 में दिया गया है। AB वक्र, बर्फ का संगलन वक्र है। बर्फ में KI मिलाने से बर्फ का गलनांक कम हो जाता है। BC, KI का विलेयता वक्र है। आप देखेंगे कि BC वक्र शुद्ध KI के गलनांक तक नहीं पहुँचता है क्योंकि वह जल के क्रान्तिक ताप से बहुत ऊपर है। दोनों वक्र B पर मिलते हैं जो इस तंत्र का यूटेक्टिक बिंदु (250.2 K) है। यह बर्फ में KI मिलाने से प्राप्त होने वाला न्यूनतम ताप है।



चित्र 13.9 : KI-H₂O तंत्र;

- i) विलयन;
- ii) विलयन + बर्फ;
- iii) विलयन + KI;
- iv) KI + बर्फ।

लवण-जल तंत्र का एक अनुप्रयोग हिमकारी मिश्रणों के उत्पादन में होता है। जब रुद्धोष्म (adiabatic) अवस्थाओं में बर्फ में लवण मिलाया जाता है (अर्थात् निर्वात फ्लास्क में रखी बर्फ में लवण मिलाया जाता है) तो बर्फ पिघल जाती है। वह पिघलने के लिए आवश्यक ऊष्मा का अवशोषण शेष मिश्रण से करती है। यदि पर्याप्त लवण मिलाया जाए तो ताप कम होता जाता है और यूटेक्टिक ताप पहुँचने तक शीतलन होता रहता है।

सारणी 13.2 में अनेक बर्फ-लवण तंत्रों के यूटेक्टिक ताप और यूटेक्टिक संघटन दिए गए हैं।

तंत्र का नाम	यूटेक्टिक में % लवण	यूटेक्टिक ताप/ K
NH ₄ NO ₃ - बर्फ	43.0	255.2
NH ₄ Cl - बर्फ	19.7	257.8
NaNO ₃ - बर्फ	33.3	255.1
KI - बर्फ	52.0	250.2
NaCl . 2H ₂ O - बर्फ	23.0	252.1

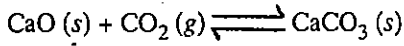
लवण-बर्फ साम्य का दूसरा अनुप्रयोग ठंडे प्रदेशों में बर्फ से अवरुद्ध मार्गों को साफ करने में किया जाता है। यदि उस क्षेत्र में ताप 252 K से अधिक हो तो बर्फ से ढके मार्गों पर नमक की पर्याप्त मात्रा (संगत यूटेक्टिक संघटन से अधिक) फैलाने से बर्फ पिघल जाती है। बर्फ को गलाने के लिए आवश्यक ऊष्मा बर्फ से ढके मार्ग के आसपास के वायुमंडल में आसानी से उपलब्ध हो जाती है। इसलिए ताप के घटे बिना बर्फ पिघल जाती है।

बोध प्रश्न 6

रजत और सीसा यूटेक्टिक मिश्रण बनाते हैं जिसमें भार के अनुसार 2.6% रजत होता है। यूटेक्टिक ताप 576 K है। सीसा और रजत के गलनांक क्रमशः 600 K और 1243 K होते हैं। अपने अनुमान में Pb-Ag तंत्र के प्रावस्था आरेख का रेखांकन कीजिए और विभिन्न क्षेत्रों में स्थायी प्रावस्थाओं को चिन्हित कीजिए। यदि 60% रजत युक्त गलित को ठंडा किया जाए तो तंत्र में होने वाले परिवर्तनों को व्याख्या कीजिए।

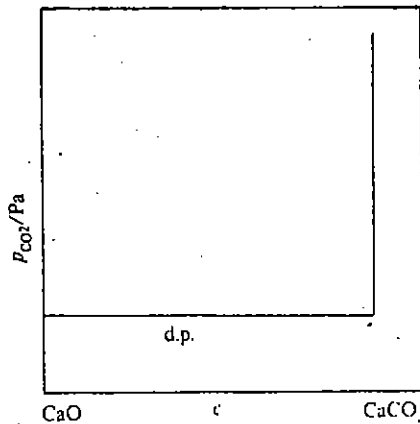
13.9 ठोस-गैस साम्यों में प्रावस्था नियम का अनुप्रयोग

ठोस कैल्सियम ऑक्साइड और गैसीय कार्बन डाइऑक्साइड की परस्पर अभिक्रिया से कैल्सियम कार्बोनेट का बनना ठोस-गैस साम्य का एक सरल उदाहरण है।



इस साम्य में प्रावस्था नियम का अनुप्रयोग करने से $F = 2 - 3 + 2 = 1$ प्राप्त होता है। इसका अर्थ यह हुआ कि ताप को स्थिर रखने से कार्बन डाइऑक्साइड का साम्य दाब स्थिर हो जाता है। इस पाठ्यक्रम की इकाई 14 में हम इस निष्कर्ष पर पहुँचेंगे कि उपर्युक्त तंत्र के लिए स्थिर ताप पर कार्बन डाइऑक्साइड का साम्य दाब, जिसे वियोजन दाब भी कहते हैं, स्थिर रहता है।

चित्र 13.10 के अध्ययन से यह जानना रुचिकर होगा कि जब स्थिर ताप पर कार्बन डाइऑक्साइड को लगातार कैल्सियम ऑक्साइड युक्त किसी बंद क्षेत्र में प्रविष्ट किया जाता है तो क्या होता है ? जब तक गैस का दाब बढ़कर उस ताप पर वियोजन दाब के बराबर न हो जाए, कोई अभिक्रिया नहीं होती है। इस दाब पर संयोजन होता है और जब तक संपूर्ण कैल्सियम ऑक्साइड परिवर्तित होकर कैल्सियम कार्बोनेट न बना ले, दाब स्थिर रहता है। इसके बाद फिर से बढ़ता है।



चित्र 13.10: CaCO₃ - CaO - CO₂ तंत्र। d.p. वियोजन दाब को P_{CO₂}, CO₂ के दाब

को और c संघटन को व्यक्त करता है।

उसा प्रकार उच्च दाब पर कार्बन डाइऑक्साइड की उपस्थिति में रखे कैल्सियम कार्बोनेट से आरंभ कर, आइए, दाब को धीरे-धीरे कम करें। जब तक उस ताप पर दाब वियोजन दाब तक नहीं पहुँच जाता तब तक कोई वियोजन नहीं होता है। एक बार यह मान प्राप्त हो जाने पर कैल्सियम कार्बोनेट का वियोजन आरंभ हो जाता है और दाब स्थिर रहता है। कैल्सियम कार्बोनेट का पूर्णतः कैल्सियम ऑक्साइड में वियोजन हो जाने पर कार्बन डाइऑक्साइड का दाब फिर से घटने लगता है।

13.10 सारांश

इस इकाई में हमने प्रावस्था, घटक और स्वतंत्रता की कोटि, इन शब्दों की व्याख्या की। प्रावस्था नियम को एक-घटक तंत्र और द्विघटक तंत्र के प्रावस्था साम्यों के लिए प्रयुक्त किया। यह इकाई प्रावस्था साम्यों पर दाब, ताप और संघटन जैसे प्राचलों के प्रभाव को समझने में हमारी सहायता करती है। ऐसे अध्ययनों के कुछ व्यावहारिक अनुप्रयोगों की व्याख्या भी की गई है।

13.11 अंत में कुछ प्रश्न

- बनाइए कि निम्नलिखित कथन सही हैं या गलत :
 - किसी पात्र में बंद तीन गैसों के मिश्रण में प्रावस्थाओं की संख्या 3 होती है।
 - एथिल ऐल्कोहॉल और जल के मिश्रण में प्रावस्थाओं की संख्या 2 होती है।
 - बर्फ, जल और वाष्प के परस्पर साम्य बिंदु को यूटेक्टिक बिंदु कहते हैं।
 - जल से आधे भरे पात्र में, विद्यमान प्रावस्थाओं की संख्या 1 होती है।
 - दाब बढ़ने से बर्फ का गलनांक घट जाता है।
- रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए:
 - क) 273 K से नीचे द्रव-जल और वाष्प का परस्पर साम्य का उदाहरण है।
 - ख) एक-घटक तंत्र में किसी वास्तविक साम्य में साथ-साथ पाई जाने वाली प्रावस्थाओं की अधिकतम संख्या है।
 - ग) दाब में वृद्धि के साथ जल का क्वथनांक है।
 - घ) जिस प्रावस्था संक्रमण में गुप्त ऊष्मा की आवश्यकता होती है, उसे प्रावस्था संक्रमण कहते हैं।
 - ड.) यूटेक्टिक संघटन के गलित को जब ठंडा किया जाता है तो वह शीतलन वक्र में केवल एक प्रदर्शित करता है।
- यूटेक्टिक तंत्रों के अध्ययन के कुछ अनुप्रयोग बनाइए।
- चावल, दाल और मन्डियाँ खुले पात्र की अपेक्षा प्रेशर कुकर में शीघ्रता से पकते हैं। कारण बनाइए।
- यदि अमोनिया रखे किसी पात्र में ठोस अमोनियम क्लोराइड को वियोजित होने दिया जाए तो F का मान परिकलित कीजिए।
- यदि निम्नलिखित विलयनों को 298 K से 250.2 K तक ठंडा किया जाए तो चित्र 13.9 का प्रयोग करते हुए बनाइए कि ठोस किस क्रम में प्राप्त होंगे ?
 - क) 20% KI विलयन,
 - ख) 60% KI विलयन,
 - ग) 52% KI विलयन,
- यदि बर्फ की संगलन-एन्थैल्पी $6.003 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$, जल और बर्फ के घनत्व क्रमशः 999.8 kg m^{-3} और 916.8 kg m^{-3} , और बर्फ का सामान्य गलनांक 273.15 K हो तो गलनांक के निकट बर्फ के संगलन वक्र की ढाल $\frac{dp}{dT}$ परिकलित कीजिए।

2. क) मितस्थायी साम्य ख) 3
 ग) बढ़ता घ) प्रथम कोटि
 ड) विराम।
3. देखिए भाग 13.8.
4. बंद कुकर के अंदर दाब के बढ़ने से जल के क्वथनांक में वृद्धि हो जाती है। इस प्रकार प्राप्त उच्च ताप के कारण प्रेशर कुकर के अंदर भोजन जल्दी पकता है। खुले पात्र में जल का क्वथनांक 373 K होता है और भोजन के जल्दी पकने के लिए ताप पर्याप्त नहीं होता है।
5. $C = 2$, $P = 2$ और $F = 2$.
6. क) पहले बर्फ पृथक होती है और अंत में बर्फ और KI का मिश्रण पिंडित होता है।
 ख) पहले KI पृथक होता है और अंत में बर्फ और KI का मिश्रण पिंडित होता है।
 ग) 250.2 K पर KI और बर्फ का मिश्रण पृथक होता है।
7. समीकरण 13.10 और समीकरण 9.49 के प्रयोग से हम पाते हैं कि,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = TM \left(\frac{1}{d_{\text{जल}}} - \frac{1}{d_{\text{बर्फ}}} \right)$$

जिसमें $\Delta H = 6.003 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

$T = 273.15 \text{ K}$

$M = 0.018 \text{ kg mol}^{-1}$

$d_{\text{जल}} = 999.8 \text{ kg mol}^{-3}$

$d_{\text{बर्फ}} = 916.8 \text{ kg mol}^{-3}$

ढाल $= \frac{dp}{dT} = -1.34 \times 10^7 \text{ Pa K}^{-1}$.

8. क) समीकरण 13.1 के प्रयोग से, $C = 2$, $S = 2$ और $R = 0$.
 ख) विलयन में तीन स्पीशीज़ होती हैं, जल के अणु, K^+ आयन और Cl^- आयन। इसलिए $S = 3$. किन्तु $[K^+] = [Cl^-]$,
 $R = 1$ और $C = 3 - 1 = 2$.



उत्तर प्रदेश

राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-04

भौतिक रसायन-I

खंड

4

रासायनिक साम्य और विद्युत्-रसायन

इकाई 14

रासायनिक साम्य

5

इकाई 15

आयनी साम्य

31

इकाई 16

विलयनों का विद्युत्-अपघटनी चालकत्व

60

इकाई 17

विद्युत्-रासायनिक सेल

85

रासायनिक साम्य और विद्युत्-रसायन

खंड 2 में हमने साम्यों और स्वतःप्रवृत्ति की कसौटियों के बारे में विचार किया जो प्रत्येक निकाय के लिए लागू होती है। खंड 3 में भौतिक साम्य के कुछ पहलुओं की व्याख्या की गई। इस खंड में ऊष्मागतिकी के सिद्धांतों का अनुप्रयोग रासायनिक साम्य, आयनी साम्य, विद्युत्-रासायनिक सेलों और विद्युत्-अपघटनी सेलों के अध्ययन के लिए किया जाएगा।

इकाई 14 में रासायनिक साम्य के प्रमुख लक्षणों की चर्चा की जाएगी। ऊष्मागतिकी की सहायता से साम्य स्थिरांकों के व्यंजकों की व्युत्पत्ति की जाएगी। ला-शातैलिए नियम और उसके अनुप्रयोगों की व्याख्या की जाएगी। इकाई 15 में आयनी साम्यों की चर्चा की जाएगी। अम्लों और क्षारकों के वियोजन-स्थिरांकों, लवणों के जलअपघटनी स्थिरांकों तथा अल्प विलेय लवणों के विलेयता गुणनफल स्थिरांकों के लिए व्यंजकों की व्युत्पत्ति की जाएगी।

इकाई 16 में फैराडे के विद्युत्-अपघटन नियमों और कोलराऊश के आयनों की स्वतंत्र त्विशीलता नियम की व्याख्या की जाएगी। हम चालकता मापन के अनुप्रयोगों की चर्चा भी करेंगे। इकाई 17 में एकल इलेक्ट्रोड विभव मानों के महत्व पर प्रकाश डाला जाएगा। नेन्स्ट कीकरण की व्युत्पत्ति की जाएगी। cmf मापन के अनुप्रयोगों का अध्ययन भी किया जाएगा।

ए खंड के अध्ययन के बाद आप—

आंशिक दाब, मोल अंश और सांद्रता के शब्दों में साम्य स्थिरांक के परिकलन के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकेंगे,

ला-शातैलिए सिद्धांत बता सकेंगे और उसके अनुप्रयोगों का वर्णन कर सकेंगे,

विभिन्न संकल्पनाओं के आधार पर अम्लों और क्षारकों की परिभाषा दे सकेंगे,

दुर्बल अम्लों और दुर्बल क्षारकों के वियोजन-स्थिरांकों तथा लवणों के जल-अपघटन स्थिरांकों और विलेयता गुणनफल स्थिरांकों का परिकलन कर सकेंगे।

चालकता मापन के अनुप्रयोगों की व्याख्या कर सकेंगे,

विद्युत्-रासायनिक सेल के सेल-विभव का परिकलन कर सकेंगे, और cmf मापन के अनुप्रयोगों का वर्णन कर सकेंगे।

7

इकाई 14, रासायनिक साम्य

इकाई की रूपरेखा

- 14.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 14.2 उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएं
- 14.3 रासायनिक साम्य के लिए व्यापक व्यंजक की व्युत्पत्ति
- 14.4 आदर्श गैस मिश्रणों में रासायनिक साम्य
आंशिक-दाब के रूप में साम्य स्थिरांक व्यंजक
मोल अंश के रूप में साम्य स्थिरांक व्यंजक
सान्द्रता के रूप में साम्य स्थिरांक व्यंजक
- 14.5 साम्य स्थिरांकों का निर्धारण
- 14.6 साम्य-अध्ययन का अनुप्रयोग
समांगी तंत्र
विषमांगी तंत्र
द्रव विलयन
- 14.7 रासायनिक साम्य पर ताप का प्रभाव
- 14.8 ला-शातैलिए नियम और रासायनिक साम्य
सान्द्रता-परिवर्तन का प्रभाव
दाब-परिवर्तन का प्रभाव
ताप-परिवर्तन का प्रभाव
- 14.9 सारांश
- 14.10 अंत में कुछ प्रश्न
- 14.11 उत्तर

14.1 प्रस्तावना

रासायनिक साम्य को पूरी तरह समझने के लिए रासायनिक अभिक्रिया के तीन प्रमुख पहलुओं का अध्ययन आवश्यक है। वे हैं : (i) कोई रासायनिक अभिक्रिया संभव है या नहीं (अभिक्रियाओं की संभाव्यता के बारे में चर्चा इस पाठ्यक्रम की इकाई 9 में की जा चुकी है), (ii) यदि अभिक्रिया संभव है तो वह किस अवस्था तक पहुँचने पर रुक जाती है, और (iii) अभिक्रिया कितनी तीव्र अथवा मंद गति से होती है। इस अंतिम पहलू का अध्ययन इकाई 18 में रासायनिक बलगतिकी के अंतर्गत किया जाएगा। वर्तमान इकाई में रासायनिक अभिक्रिया के दूसरे पहलू पर विचार किया जाएगा अर्थात् इसमें हम पढ़ेंगे कि अभिक्रिया किस अवस्था तक आगे बढ़ती है।

इकाई 9 में हम उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों की परिभाषा दे चुके हैं। परंतु रासायनिक अभिक्रियाओं में इन दो प्रक्रमों की परिभाषा इस प्रकार दी जा सकती है। अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएं पूर्णता प्राप्त होने तक होती रहती हैं जिसका अर्थ है कि अभिक्रिया तब तक होती रहती है जब तक कम से कम एक अभिकारक प्रयुक्त न हो जाये। दूसरी ओर वह सभी अभिक्रियाएं जो कुछ समय बाद एक निश्चित अवस्था से आगे नहीं बढ़ती हैं, यद्यपि अभिकारक की उपलब्धि अभी भी रहती है, ऐसी अभिक्रियाओं को उत्क्रमणीय अभिक्रियाएं (reversible reactions) कहते हैं। वे केवल साम्यावस्था पहुँचने तक आगे बढ़ती हैं। वर्तमान इकाई में हम पढ़ेंगे कि इस साम्यावस्था का क्या अर्थ है, अभिकारकों और उत्पादों के साम्य संघटन का गिब्स मुक्त-ऊर्जा-परिवर्तन के साथ क्या संबंध है और विभिन्न कारकों का रासायनिक साम्य पर क्या प्रभाव पड़ता है।

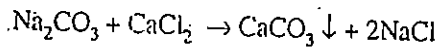
उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप—

- रासायनिक साम्य का वर्णन कर सकते हैं,
- उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में अंतर बता सकते हैं,
- गिब्स मुक्त ऊर्जा के रूप में साम्य स्थिरांक के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकते हैं,
- साम्य स्थिरांक को भिन्न-भिन्न प्रकार से व्यक्त कर सकते हैं और उन्हें अलग-अलग तंत्रों के लिए लागू कर सकते हैं, और
- तंत्र की सान्द्रता, ताप और दाब में परिवर्तन के साथ साम्य-स्थिति में होने वाले परिवर्तन के बारे में भविष्यवाणी कर सकते हैं।

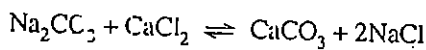
14.2 उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएँ

सामान्य तौर पर रासायनिक अभिक्रियाओं को दो वर्गों में विभाजित किया जा सकता है—
उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय। उत्क्रमणीय अभिक्रियाएँ वे अभिक्रियाएँ हैं जिनमें उत्पाद पुनः संयुक्त होकर अभिकारकों को बनाते हैं। किन्तु अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में सामान्य प्रायोगिक अवस्थाओं में उत्पादों से वापस अभिकारकों को नहीं बनाया जा सकता है। साम्यावस्था के अध्ययन में हमारा प्रमुख तात्पर्य उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं से रहेगा। रासायनिक अभिक्रियाओं की उत्क्रमणीयता का विचार सबसे पहले 1799 में बर्टलो के भ्रम में आया। वह मिस्र (Egypt) में कुछ नमक की झीलों के चारों ओर बहुत बड़ी मात्रा में सोडियम कार्बोनेट के निक्षेपों के कारणों का स्पष्टीकरण दे रहा था। उसने यह प्रस्ताव रखा कि झीलों के जल में सोडियम क्लोराइड की उच्च सान्द्रता के कारण ये निक्षेप बनते हैं जो किनारों पर विद्यमान कार्बोनेटों के साथ अभिक्रिया करते हैं। प्रयोगशाला में हम देखते हैं कि कैल्सियम क्लोराइड के साथ सोडियम कार्बोनेट की अभिक्रिया से कैल्सियम कार्बोनेट अवक्षेपित होता है जैसा कि नीचे दिए गए समीकरण में दिखाया गया है :

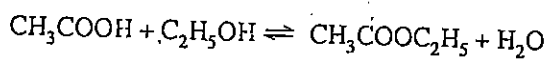


बर्टलो ने जो प्रस्ताव दिया वह वास्तव में उपर्युक्त अभिक्रिया की विपरीत अभिक्रिया थी और उत्क्रमणीयता का संबंध झील के जल में घुले सोडियम क्लोराइड की उच्च सान्द्रता से था।

इस प्रकार हम देखते हैं कि उपर्युक्त प्रकार की कोई अभिक्रिया प्रायोगिक परिस्थितियों के अनुसार बायें अथवा दायें दोनों दिशाओं में हो सकती है। ऐसी प्रत्येक अभिक्रिया को प्रायः विपरीत दिशाओं की ओर संकेत करते हुए दो आधे तीरों द्वारा (अथवा अभिकारकों और उत्पादों के बीच बराबर के चिह्न द्वारा) लिखा जाता है जो इस तथ्य पर जोर देता है कि वह एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है :



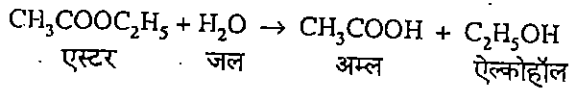
ऐसिटिक अम्ल और एथिल ऐल्कोहॉल के परस्पर अभिक्रिया से एस्टर और जल बनता है। इस अभिक्रिया का बर्टलो और गिलेज ने 1863 में अध्ययन किया। उन्होंने ज्ञात किया कि स्थिर ताप और दाब पर निर्मित एस्टर की मात्रा आरंभिक सान्द्रताओं के अनुसार भिन्न-भिन्न होती है।



1864 में गुलबेर्ग और वागे ने प्रयोग द्वारा यह दिखाया कि किसी रासायनिक अभिक्रिया में अभिकारकों और उत्पादों के बीच साम्य पाया जाता है। यह साम्य दोनों दिशाओं से प्राप्त हो सकता है चाहे अभिकारकों से आरंभ करें अथवा उत्पादों से। इसके अतिरिक्त अभिकारकों और उत्पादों के परस्पर सान्द्रताओं के संबंध को एक साधारण गणितीय व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जा सकता है। इन तथ्यों को स्पष्ट करने के लिए आइए, दो अभिक्रियाओं पर विचार करें।

1877 में बान्ट हॉफ ने एथिल ऐसीटेट के जल-अपघटन का अध्ययन किया।

रासायनिक साम्य



उन्होंने देखा कि साम्य पर उत्पादों की सान्द्रताओं के गुणनफल और अभिकारकों की सान्द्रताओं के गुणनफल का अनुपात सदैव स्थिर होता है और वह एस्टर की आरंभिक सान्द्रताओं पर निर्भर नहीं करता है। गणितीय रूप में इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं :

$$K = \frac{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \times c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \times c_{\text{H}_2\text{O}}}$$

जिसमें "c" स्पीशीज की सान्द्रता को व्यक्त करता है और स्पीशीज को पादाक्षर के रूप में लिखा जाता है।

उपर्युक्त व्यंजक में स्थिर ताप और दाब पर किसी विशेष अभिक्रिया के लिए K का मान स्थिर होता है जो इस बात पर निर्भर करता है कि अभिक्रिया किस अवस्था तक होती है। K के अधिक मान का अर्थ है कि हर से अंश बढ़ा है जो यह बतलाता है कि साम्य पर अभिकारकों से उत्पादों की मात्रा अधिक है।

आइए, एक अन्य अभिक्रिया पर विचार करें जिसका संबंध हाइड्रोजन, आयोडीन और हाइड्रोजन आयोडाइड से है। ये तीनों गैसीय अवस्था में रहते हैं। यदि 723 K पर हाइड्रोजन और आयोडीन को बंद पात्र में रखा जाय तो उनके परस्पर रासायनिक अभिक्रिया से हाइड्रोजन आयोडाइड प्राप्त होता है। किन्तु यदि शुद्ध हाइड्रोजन आयोडाइड को एक बंद पात्र में रखकर, उसी ताप अर्थात् 723 K तक गरम किया जाय तो उसके अपघटन से हाइड्रोजन और आयोडीन प्राप्त होते हैं।

वास्तविक स्थिति यह है कि दोनों ही अवस्थाओं में पर्याप्त समय बाद आप पात्र में हाइड्रोजन, आयोडीन और हाइड्रोजन आयोडाइड तीनों स्पीशीज को पाएंगे। इस अवस्था में हम कहते हैं कि अभिकारकों और उत्पादों के बीच साम्यावस्था प्राप्त हो गई है जैसा कि इस समीकरण द्वारा दिखाया गया है, $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ । इसके अतिरिक्त साम्य पर हाइड्रोजन आयोडाइड की सान्द्रता तथा हाइड्रोजन और आयोडीन की मात्राओं के बीच एक निश्चित संबंध पाया जाता है।

यदि समय के साथ अभिकारकों और उत्पादों की सान्द्रता में कोई परिवर्तन न हो तो ऐसी स्थिति साम्यावस्था कहलाती है।

रासायनिक साम्य की इस अवस्था को भिन्न दृष्टिकोण से भी देखा जा सकता है। यदि दो अभिकारकों A और B के परस्पर अभिक्रिया से उत्पाद C और D प्राप्त हों तो अभिक्रिया को इस प्रकार लिख सकते हैं :



आरंभ में केवल A और B विद्यमान हैं लेकिन जैसे ही अभिक्रिया आगे बढ़ती है, C और D की कुछ मात्रा बन जाती है। उत्पाद C और D के बनने के बाद यदि अभिक्रिया उत्क्रमणीय हो तो वे भी आपस में क्रिया करके A और B बनाते हैं। क्योंकि आरंभ में C और D की मात्राएं कम होती हैं अतः यह उचित ही है कि विपरीत अभिक्रिया $\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{A} + \text{B}$ की दर भी अग्र अभिक्रिया $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ से कम होनी चाहिए। किन्तु जैसे-जैसे अभिक्रिया आगे बढ़ती है C और D की अधिकाधिक मात्राएं बनती जाती हैं। फलस्वरूप विपरीत अभिक्रिया की दर भी बढ़ जाती है। अन्ततः एक ऐसी स्थिति पहुंच जाती है जब विपरीत अभिक्रिया की दर ठीक अग्र-अभिक्रिया की दर के बराबर हो जाएगी। क्योंकि ये अभिक्रियाएं विपरीत दिशाओं में होती हैं अतः समय के साथ संघटन में कोई परिवर्तन होता है और ऐसा आभास होता है कि मानो अभिक्रिया रुक गई हो। तब हम कहते हैं कि अभिक्रिया-तंत्र साम्यावस्था में है। वास्तव में अभिक्रिया दोनों दिशाओं में होती है किन्तु अग्र और विपरीत अभिक्रियाओं की दरें बराबर होती हैं। ऐसी स्थिति में कहा जाता है कि गति साम्य (dynamic equilibrium) की अवस्था प्राप्त हो गई है। इस अवस्था में उत्पादों अथवा अभिकारकों की सान्द्रताओं में और कोई परिवर्तन नहीं होगा।

ऐसे प्रेक्षणों के आधार पर गुलबर्गे और वागे ने एक मात्रात्मक सूत्र प्रस्तुत किया जिसे द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम (Law of mass Action) कहते हैं। यह नियम साम्य पर रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने वाले सभी पदार्थों की साम्य सान्द्रताओं के बीच संबंध बतलाता है। इन नियम को बताने के बजाय हम ऊष्मागतिकी के मूल सिद्धान्तों की सहायता से इस संबंध की व्युत्पत्ति करेंगे।

14.3 रासायनिक साम्य के लिए व्यापक व्यंजक की व्युत्पत्ति

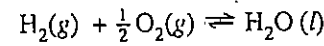
साम्य व्यंजक की व्युत्पत्ति आरंभ करने से पहले आइए, ऊष्मागतिकी में अपनाई जाने वाली निम्नलिखित परंपराओं को दोहराएँ :

1. कोई तंत्र, जिसमें पदार्थ मिलाए जाते हैं अथवा जिसमें से निकाले जाते हैं अथवा जिसमें कोई रासायनिक अभिक्रिया होती है, विवृत तंत्र (Open System) कहलाता है।
2. कोई रासायनिक अभिक्रिया जिसमें अनेक पदार्थ भाग लेते हैं, इस प्रकार निरूपित की जाती है,

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

जिसमें A_i अभिक्रिया के ताप और दाब पर रासायनिक पदार्थ को प्रदर्शित करता है और ν_i को A_i का रस समीकरणमितीय गुणांक कहते हैं।

ν_i उत्पादों के लिए धनात्मक और अभिकारकों के लिए ऋणात्मक होता है। निम्नलिखित उदाहरण द्वारा इस संबंध को स्पष्ट किया जा सकता है :



जिसे इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$(1) \text{H}_2\text{O} - (1) \text{H}_2 - \left(\frac{1}{2}\right) \text{O}_2 = 0$$

और अलग-अलग स्पीसीज के लिए ν के मान इस प्रकार हैं :

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 1, \quad \nu_{\text{H}_2} = -1 \quad \text{और} \quad \nu_{\text{O}_2} = -\frac{1}{2}$$

पुनः याद रखे कि ν उत्पादों के लिए धनात्मक और अभिकारकों के लिए ऋणात्मक होता है।

आइए, अब विवृत तंत्र पर विचार करें जिसे नीचे दिए गए सामान्य समीकरण द्वारा व्यक्त किया गया है :



इस अभिक्रिया के लिए गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन, समीकरणों 9.21, 9.23, 9.68 और 9.69 द्वारा प्राप्त होता है,

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad \dots(14.2)$$

जिसमें dn_i = विशिष्ट पदार्थ की मात्रा में होने वाला परिवर्तन है और μ_i = उस पदार्थ का रासायनिक विभव है। अन्य सभी प्रतीकों के सामान्य अर्थ हैं। स्थिर ताप और दाब पर समीकरण 14.2 इस प्रकार रूपांतरित हो जाता है,

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i \quad \dots(14.3)$$

पदों के संकलन को \sum_i व्यक्त

करता है। पदों को प्राप्त करने के लिए i को अलग-अलग मान दिए जाते हैं।

किसी पदार्थ की मात्रा में परिवर्तन " dn_i " को अन्य मात्रा ξ के रूप में आसानी से व्यक्त किया जा सकता है (जिसका उच्चारण "जाइ" है) जो अभिक्रिया की सीमा (extent of reaction) का माप होता है। उदाहरण के लिए किसी पदार्थ "i" के लिए $\xi=1$ अर्थ है कि i पदार्थ की संपूर्ण मात्रा ने अभिक्रिया की है, यदि किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया के लिए ξ का मान शून्य और एक के बीच होना चाहिए।

आइए, अब अभिक्रिया की सीमा के संबंध में मुक्त ऊर्जा परिवर्तन को निर्दिष्ट करने के लिए एक व्यंजक की व्युत्पत्ति करें। जैसे-जैसे अभिक्रिया आगे बढ़ती है, अलग-अलग समय में किसी विशेष पदार्थ i के मोलों की संख्या (n_i) नीचे दिए गए संबंध द्वारा व्यक्त की जा सकती है।

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad \dots(14.4)$$

जिसमें n_i अभिक्रिया आरंभ होने से पहले पदार्थ i के उपस्थित मोलों की संख्या है, ν_i संतुलित रासायनिक समीकरण मित्तीय गुणांक (उपयुक्त चिह्न के साथ) है और ξ अभिक्रिया की मात्रा है। उल्लेखनीय है कि n_i और ν_i पदार्थ के स्थिरांक हैं जबकि ξ में परिवर्तन के साथ n_i में परिवर्तन होता है। n_i के परिवर्तन को समीकरण 14.4 के अवकलन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad \dots(14.5)$$

(क्योंकि n_i और ν_i स्थिरांक है)

समीकरण 14.3 और 14.5 को मिलाने से,

$$dG_{T,p} = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

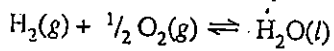
$$\text{इसलिए, } \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \mu_i \nu_i \quad \dots(14.6)$$

इकाई 9 के अध्ययन से आप समझ सकते हैं कि समीकरण 14.6 स्थिर ताप और दाब पर अभिक्रिया के ($\Delta_r G_{T,p}$) गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन को प्रदर्शित करता है।

इकाई 9 में आपने पढ़ा है कि $\Delta_r G_{T,p}$ का मान उत्पादों की गिब्स मुक्त ऊर्जा के योग में से अभिकारकों की गिब्स मुक्त ऊर्जा के योग को घटाने से प्राप्त मान के बराबर होता है।

$$\text{अर्थात् } \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \mu_i \nu_i = \Delta_r G_{T,p} \quad \dots(14.7)$$

आइए, दो अभिक्रियाओं में समीकरण 14.7 को लागू करें। पहले जल के निर्माण पर विचार करें जिसकी चर्चा इस भाग में की गई है।

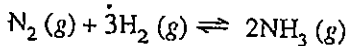


जल निर्माण के लिए $\Delta_r G_{T,p}$ को इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं :

$$\Delta_r G_{T,p} = \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}$$

H_2O , H_2 और O_2 के ν मान क्रमशः 1, -1 और $-\frac{1}{2}$ होते हैं।

दूसरे उदाहरण के रूप में आइए, अमोनिया के निर्माण पर विचार करें,



इस अभिक्रिया के लिए

$$\Delta_r G_{T,p} = 2\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2}$$

इस पाठ्यक्रम की इकाई 9 के भाग 9.10 में दिए गए समीकरण 9.68 के अनुसार,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} dn_2$$

समीकरणों 9.21, 9.23 और 9.69 का प्रयोग करके इस व्यंजक को इस प्रकार लिखा जा सकता है,

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

समीकरण 14.2, उपर्युक्त समीकरण का व्यापक रूप है।

रासायनिक साम्य और
विद्युत्-रसायन

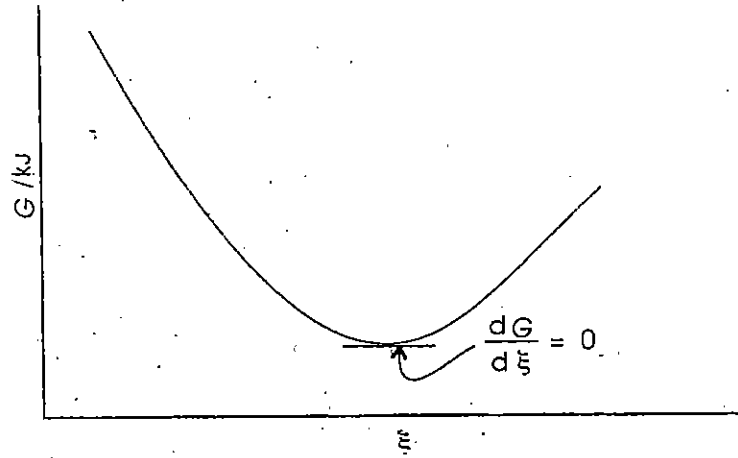
किसी रासायनिक अभिक्रिया की प्रवृत्ति घटती मुक्त ऊर्जा की दिशा में आगे बढ़ने की होती है। साम्यावस्था पर अभिक्रिया किसी भी दिशा में नहीं होती है जिसका अर्थ यह है कि यदि अभिक्रिया दो में से किसी भी दिशा में आगे बढ़े तो तंत्र की गिब्स मुक्त ऊर्जा में वृद्धि होगी। इसलिए साम्यावस्था पर तंत्र की गिब्स मुक्त ऊर्जा न्यूनतम होगी।

पुनः ध्यान दे कि NH_3 , N_2 और H_2 के ν_i मान क्रमशः 2, -1 और -3 हैं।

इकाई 9 के भाग 9.8 से हमें ज्ञात है कि स्थिर ताप और दाब पर तंत्र की गिब्स मुक्त ऊर्जा साम्यावस्था पर न्यूनतम होती है (देखिए चित्र 14.1)। इसलिए अभिक्रिया की सीमा के सापेक्ष गिब्स मुक्त ऊर्जा फलन (G) की व्युत्पत्ति साम्यावस्था में स्थिर ताप और दाब पर शून्य होती है जो चित्र 14.1 में वक्र के ढलान द्वारा प्रदर्शित होता है।

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p,\nu} = \sum \mu_i \nu_i = \Delta_r G_{T,p} = 0 \quad (14.1)$$

जिसमें "eq" साम्यावस्था को व्यक्त करता है।



चित्र 14.1 : रासायनिक अभिक्रिया की सीमा (ξ) के साथ गिब्स मुक्त ऊर्जा (G) में परिवर्तन।

समीकरण 14.8 एक व्यापक समीकरण है जो साम्यावस्थाओं में स्थिर ताप और दाब पर प्रत्येक उत्क्रमणीय रासायनिक अभिक्रिया के लिए प्रयुक्त होता है। इस समीकरण का केवल मात्र यह अर्थ है कि साम्यावस्था पर उत्पादों और अभिकारकों के रासायनिक विभवों का योग शून्य होता है।

यदि हम रासायनिक विभव को ऐसे रूप में व्यक्त कर सकें जो प्रयोग द्वारा निर्धारित हो सके अथवा ज्ञात मात्राओं के रूप में व्यक्त कर सकें तो समीकरण 14.8 सबसे अधिक उपयोगी होगा। रासायनिक विभवों को व्यक्त करने के अनेक तरीके हैं। आगामी तीन उपभागों में साम्यावस्था पर आदर्श गैस मिश्रणों के लिए रासायनिक विभव को आंशिक दाब, मोल अंश अथवा सान्द्रता के प्रतिस्थापित किया गया है।

उपर्युक्त चर्चा पर आधारित निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 1

नाइट्रोजन और ऑक्सीजन गैसों में नाइट्रिक ऑक्साइड गैस के निर्माण में, प्रत्येक अभिकारक और उत्पाद के लिए ν का मान ज्ञात कीजिए।

.....

.....

.....

14.4 आदर्श गैस मिश्रणों में रासायनिक साम्य

आइए, आदर्श गैसों के परस्पर अभिक्रिया के लिए आंशिक दाबों के रूप में साम्य स्थिरांक के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति करें।

14.4.1 आंशिक दाब के रूप में साम्य स्थिरांक व्यंजक

निम्नलिखित साम्य समीकरण पर विचार करें :



स्थिर ताप ($dT=0$) पर और स्थिर दाब ($dp=0$) पर उपर्युक्त अभिक्रिया के लिए मुक्त ऊर्जा परिवर्तन ($\Delta_r G_{T,p}$) को समीकरण 14.7 द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।

$$\Delta_r G_{T,p} = (l\mu_L + m\mu_M + \dots) - (a\mu_A + b\mu_B + \dots) \quad \dots(14.10)$$

जिसमें $\mu_L, \mu_M, \mu_A, \mu_B \dots$ आदि उत्पादों और अभिकारकों के रासायनिक विभव हैं और $l, m, (-a), (-b)$ आदि ν_i मान हैं। स्मरणीय है कि L और M आदि उत्पादों के घनात्मक ν_i मान हैं और A और B आदि अभिकारकों के ऋणात्मक ν_i मान हैं। इसी कारण समीकरण 14.10 के दायी ओर के दो पदों के बीच ऋण चिह्न है।

गैसीय मिश्रण में किसी आदर्श गैस i के रासायनिक विभव $[\mu_i(p_i)]$ को इकाई 9 के समीकरण 9.83 द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$\mu_i(p_i) = \mu_i^\circ(p) + RT \ln p_i \quad \dots(14.11)$$

जिसमें $\mu_i^\circ(p)$ मानक अवस्था में i का रासायनिक विभव है और p_i उसका आंशिक दाब है।

समीकरण 14.10 में समीकरण 14.11 का प्रयोग करने से,

$$\Delta_r G_{T,p} = [l(\mu_L^\circ(p) + RT \ln p_L) + m(\mu_M^\circ(p) + RT \ln p_M) + \dots] - [a(\mu_A^\circ(p) + RT \ln p_A) + b(\mu_B^\circ(p) + RT \ln p_B) + \dots] \quad \dots(14.12)$$

$$\Delta_r G_{T,p} = [l(\mu_L^\circ(p) + m\mu_M^\circ(p) + \dots) - (a\mu_A^\circ(p) + b\mu_B^\circ(p) + \dots)] + RT \ln \frac{p_L^l p_M^m \dots}{p_A^a p_B^b \dots} \quad \dots(14.13)$$

ध्यान देने की बात है कि समीकरण 14.12 का समीकरण 14.13 में रूपांतरण करने में निम्नलिखित संबंध का प्रयोग किया गया है :

$lRT \ln p_L = RT \ln p_L^l$; अर्थात् लघुगणकीय पद ($RT \ln p_L$) के गुणांक (l) को घात के रूप में लघुगणकीय पद के अंदर लिया जाता है। किन्तु

$$(l\mu_L^\circ(p) + m\mu_M^\circ(p) + \dots) - (a\mu_A^\circ(p) + b\mu_B^\circ(p) + \dots) = \Delta_r G_{T,p} \quad \dots(14.14)$$

जिसमें $\Delta_r G_{T,p}^\circ$ स्थिर ताप और दाब पर अभिक्रिया का मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन है।

समीकरणों 14.13 और 14.14 का प्रयोग करके हम इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G_{T,p}^\circ + RT \ln \frac{p_L^l p_M^m \dots}{p_A^a p_B^b \dots} = 0 \quad \dots(14.15)$$

माना उपर्युक्त तंत्र साम्य पर है। समीकरण 14.8 और 14.15 के प्रयोग से हम लिख सकते हैं कि साम्य पर,

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G_{T,p}^\circ + RT \ln \left[\frac{p_L^l p_M^m \dots}{p_A^a p_B^b \dots} \right]_{\text{eq}} = 0$$

पादाक्षर "eq" आंशिक दाबों के साम्य-मानों को व्यक्त करता है।

$$\text{अर्थात् } \Delta_r G_{T,p}^\circ = -RT \ln \left[\frac{p_L^l p_M^m \dots}{p_A^a p_B^b \dots} \right]_{\text{eq}} \quad \dots(14.16)$$

यह ध्यान देने योग्य है कि समीकरण 14.17 किसी अभिक्रिया के साम्य स्थिरांक का अभिक्रिया के दौरान होने वाले मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन के साथ संबंध बतलाता है। इकाई 9 में आपने अभिकारकों और उत्पादों के संभवन की मुक्त ऊर्जाओं से $\Delta_r G^\circ$ के परिकलन की विधियों के बारे पढ़ा। यदि किसी विशेष ताप पर $\Delta_r G^\circ$ ज्ञात हो जाए तो समीकरण 14.17 से K_p का मान परिकलित किया जा सकता है। विद्युत् रसायन संबंधी इकाई 17 में आप साम्य स्थिरांक का परिकलन करने की वैद्युत् रासायनिक विधि के बारे में पढ़ेंगे।

$$\text{अथवा } \Delta_r G_{T,p}^\circ = -RT \ln K_p = -2.303 RT \log K_p \quad \dots(14.17)$$

जिसमें K_p को, आंशिक दाबों के रूप में साम्य स्थिरांक कहते हैं। इस संबंध को वान्ट हॉफ समताप (van't-Hoff isotherm) कहते हैं। K_p नीचे दिए गए संबंध द्वारा व्यक्त किया जाता है,

$$K_p = \frac{p_L^l p_M^m \dots}{p_A^a p_B^b \dots} \quad (\text{साम्य पर}) \quad \dots(14.18)$$

$$= \frac{\text{उत्पादों के } (p_i)^{\nu_i} \text{ पदों का गुणनफल}}{\text{अभिकारकों के } (p_i)^{-\nu_i} \text{ पदों का गुणनफल}} \quad (\text{साम्य पर})$$

जिसमें $p_L, p_M, p_A, p_B \dots$ आदि साम्यावस्था में $L, M, A, B \dots$ आदि के आंशिक दाब हैं। आगामी भागों में साम्य आंशिक दाबों का उल्लेख करते समय पादाक्षर "c_q" को नहीं लिखा जाएगा। समीकरण 14.18 को इस प्रकार भी लिखा जा सकता है,

$$K_p = p_L^l \cdot p_M^m \dots p_A^{-a} \cdot p_B^{-b} \dots \quad \dots(14.19)$$

जिसमें $p_L, p_M, p_A, p_B \dots$ आदि साम्य आंशिक दाब हैं और $l, m, (-a), (-b)$ आदि L, M, A, B, \dots आदि के क्रमशः ν_i मान हैं। समीकरण 14.19 को इस प्रकार भी व्यक्त किया जा सकता है,

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i} \quad \dots(14.20)$$

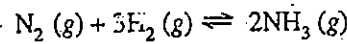
जिसमें \prod_i प्रतीक समीकरण 14.19 में दिए गए विभिन्न $p_i^{\nu_i}$ पदों के गुणनफल को प्रदर्शित

करता है। समीकरणों 14.18, 14.19 और 14.20 से ज्ञात होता है कि K_p की विमाएं अभिकारकों और उत्पादों के ν_i मानों पर निर्भर करती हैं। इस इकाई में हल किए गए उदाहरणों को पढ़ने के बाद यह पहलू स्पष्ट हो जाएगा।

कुछ लेखक p_i को p° से भाग कर K_p को विमरहित (dimensionless) मात्रा मानना पसन्द करते हैं जिसमें $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ । K_p को विमरहित मात्रा के रूप में व्यक्त करने के लिए समीकरण 14.20 को संशोधित रूप में इस प्रकार लिखा जाता है,

$$K_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \quad \dots(14.21)$$

आइए, समीकरण 14.19 को अमोनिया संश्लेषण अभिक्रिया के लिए लागू करें।



$$K_p = (p_{\text{NH}_3})^2 (p_{\text{N}_2})^{-1} (p_{\text{H}_2})^{-3}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

उल्लेखनीय है कि घात के रूप में लिखने पर उत्पाद NH_3 के लिए ν_i का मान घनात्मक होता है जबकि अभिकारकों N_2 और H_2 के लिए वह ऋणात्मक होता है।

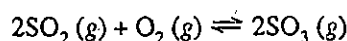
क्योंकि आंशिक दाब, Pa मात्रक द्वारा व्यक्त किया जाता है अतः अमोनिया संश्लेषण में K_p का मात्रक Pa^{-2} है। यदि अमोनिया संश्लेषण के लिए K_p विमरहित हो तो K_p व्यंजक को समीकरण 14.21 के अनुसार इस प्रकार लिखना चाहिए,

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

आइए, एक उदाहरण की सहायता से समीकरण 14.19 के उपयोग को स्पष्ट करें।

उदाहरण 1

माना किसी प्रयोग में 1000 K पर पाया गया कि नीचे दी गई अभिक्रिया के लिए



$$p_{\text{SO}_2} = 3.42 \times 10^4 \text{ Pa}, p_{\text{O}_2} = 3.13 \times 10^4 \text{ Pa और}$$

$$p_{\text{SO}_3} = 3.58 \times 10^4 \text{ Pa}$$

साम्य स्थिरांक, K_p का मान परिकलित कीजिए।

हल

दिए गए ताप पर K_p का मान इस व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जा सकता है :

$$K_p = p_{\text{SO}_3}^2 \cdot p_{\text{SO}_2}^{-2} \cdot p_{\text{O}_2}^{-1}$$

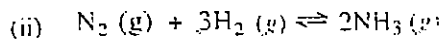
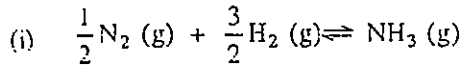
अथवा

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = \frac{(3.58 \times 10^4 \text{ Pa})^2}{(3.42 \times 10^4 \text{ Pa})^2 \times (3.13 \times 10^4 \text{ Pa})} = 3.50 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

अब नीचे दिए गए बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 2

माना अमोनिया संश्लेषण अभिक्रिया को दो भिन्न तरीकों से लिखा जाता है :



क्या आपके विचार से दो तरीकों से प्राप्त K_p के व्यंजकों में कोई अंतर होगा? (सामान्यतया K_p मानों के परिकलन के लिए (ii) प्रकार समीकरणों का प्रयोग किया जाता है जिनके पूर्णांकिय रससमीकरणमितीय गुणांक होते हैं)।

14.4.2 मोल अंश के रूप में साम्य स्थिरांक व्यंजक

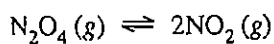
डाल्टन नियम बतलाता है कि किसी गैस का आंशिक दाब कुल दाब मोल-अंश गुना होता है, अतः समीकरण 14.19 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$K_p = (x_1 p_1)^l (x_M p_1)^m \dots (x_A p_1)^{-a} (x_B p_1)^{-b} = \prod (x_i p_1)^{v_i} \dots (14.22)$$

जिसमें x_i = स्पीशीज का मोल-अंश है और p_1 कुल दाब है।

उदाहरण 2

निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार कीजिए।



यदि साम्य पर NO_2 और N_2O_4 के मिश्रण का कुल दाब $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ हो तो 303 K पर वियोजित N_2O_4 अंश परिकलित कीजिए। 303 K पर अभिक्रिया का K_p मान $1.4 \times 10^4 \text{ Pa}$ है।

हल

माना साम्य पर N_2O_4 का वियोजित अंश α है अर्थात् अभिक्रिया की सीमा प्रदर्शित करता है। इसलिए $1-\alpha$ साम्य पर का अवियोजित अंश है जो साम्य पर N_2O_4 के मोलों की वास्तविक संख्या के समानुपाती है।

ध्यान देने योग्य है कि समीकरण 14.19 के अनुसार K_p का मात्रक

$(\text{Pa})^{\sum v_i}$ द्वारा दर्शाया जाता है।

उदाहरण 2 में जिस अभिक्रिया को लिया गया है उसमें

$$\sum_i v_i = 2 - 2 - 1 = -1$$

इसलिए K_p का मात्रक Pa^{-1} है।

डाल्टन के आंशिक दाब नियम के अनुसार किसी आदर्श गैस के आंशिक दाब को इस प्रकार दिखाया जा सकता है,

$$p_i = p_1 x_i$$

जिसमें p_1 कुल दाब है और x_i गैसीय मिश्रण में उस गैस का मोल अंश है।

संतुलित अभिक्रिया से ज्ञात होता है कि N_2O_4 के प्रत्येक मोल के अपघटन से NO_2 के दो मोल उत्पन्न होते हैं। इसलिए साम्य पर $2\xi, NO_2$ के उत्पन्न मोलों की वास्तविक संख्या के समानुपाती होगा।

साम्य पर मोलों की कुल संख्या, $1-\xi+2\xi=1+\xi$ के समानुपाती होगी।

साम्य पर दो गैसों के मोल अंश इस प्रकार लिखे जा सकते हैं,

$$x_{N_2O_4} = \frac{1-\xi}{1+\xi} \text{ और } x_{NO_2} = \frac{2\xi}{1+\xi} \text{ जिसमें } x \text{ मोल अंश को व्यक्त करता है।}$$

समीकरण 14.22 के प्रयोग से,

$$K_p = (x_{NO_2} \cdot p_t)^2 \cdot (x_{N_2O_4} \cdot p_t)^{-1}$$

$$\text{अर्थात् } K_p = \frac{(x_{NO_2} \cdot p_t)^2}{(x_{N_2O_4} \cdot p_t)}$$

x_{NO_2} और $x_{N_2O_4}$ का मान प्रतिस्थापित करने पर,

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\xi}{1+\xi} p_t\right)^2}{\left(\frac{1-\xi}{1+\xi} p_t\right)}$$

$$\text{अथवा } K_p = \frac{4\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)} \cdot p_t = \frac{4\xi^2}{1-\xi^2} \cdot p_t$$

दिए गए मानों को प्रतिस्थापित करने पर,

$$1.4 \times 10^4 \text{ Pa} = \frac{4\xi^2}{1-\xi^2} \times 1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{अथवा } \frac{1-\xi^2}{\xi^2} = \frac{1.5}{0.14} \times 4$$

$$\text{अथवा } \frac{1}{\xi^2} = 1 + \frac{1.5 \times 4}{0.14}$$

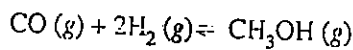
$$\text{अथवा } \xi^2 = 0.023$$

$$\xi = 0.15$$

इस प्रकार N_2O_4 का वियोजित अंश 0.15 है।

उदाहरण 3

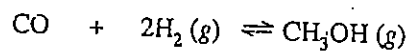
निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार करें,



जिसमें आरंभ में CO के 1 मोल और H_2 के 2 मोलों को मिलाया गया था। अभिक्रिया की सीमा ξ और कुल दाब p_t के रूप में साम्य स्थिरांक K_p के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति कीजिए।

हल

यदि साम्य पर अभिक्रिया की सीमा ξ द्वारा प्रदर्शित की जाय तो



$$\text{साम्य पर मोल } \quad 1-\xi \quad 2-2\xi \quad \xi$$

$$\text{मोल अंश } \quad \frac{1-\xi}{3-2\xi} \quad \frac{2-2\xi}{3-2\xi} \quad \frac{\xi}{3-2\xi}$$

मोलों की कुल संख्या

$$1-\xi+2-2\xi+\xi$$

$$= 3-2\xi$$

$$K_p = (x_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot p_i)^1 \cdot (x_{\text{CO}} \cdot p_i)^{-1} \cdot (x_{\text{H}_2} \cdot p_i)^{-2}$$

$$K_p = \frac{(x_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot p_i)}{(x_{\text{CO}} \cdot p_i) (x_{\text{H}_2} \cdot p_i)^2}$$

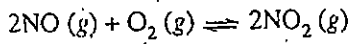
$$K_p = \frac{\left(\frac{\xi}{3-2\xi} \cdot p_i\right)}{\left(\frac{1-\xi}{3-2\xi} \cdot p_i\right) \left\{\frac{(2-2\xi)}{(3-2\xi)} p_i\right\}^2}$$

$$K_p = \frac{(3-2\xi)^2 \xi}{(1-\xi)(2-2\xi)^2 p_i^2}$$

यदि आप उपर्युक्त उदाहरणों को समझ गए हों तो निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दे सकते हैं :

बोध प्रश्न 3

गैसीय स्पीशीज के (i) आंशिक दाबों और (ii) मोल अंशों के रूप में नीचे दी गई अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक ज्ञात कीजिए :



14.4.3 सान्द्रता के रूप में साम्य स्थिरांक व्यंजक

हम जानते हैं कि आदर्श गैस के लिए,

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT$$

जिसमें c_i , गैसीय पदार्थ i की मोलर सान्द्रता प्रदर्शित करता है। दूसरे प्रतीकों के सामान्य अर्थ हैं। इसलिए समीकरण 14.19 को सान्द्रताओं के रूप में व्यक्त किया जा सकता है -

$$K_p = (c_L RT)^l (c_M RT)^m \dots (c_A RT)^{-a} (c_B RT)^{-b} \dots$$

$$= \frac{(c_L RT)^l (c_M RT)^m \dots}{(c_A RT)^a (c_B RT)^b \dots} \quad \dots(14.23)$$

$$\text{अर्थात् } K_p = \prod_i (c_i RT)^{\nu_i} \quad \dots(14.24)$$

जिसमें ν_i रासायनिक समीकरण में रससमीकरणमितीय गुणांक (उपयुक्त चिह्न के साथ) को प्रदर्शित करता है। समीकरण 14.23 को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$K_p = \frac{c_L^l c_M^m \dots}{c_A^a c_B^b \dots} (RT)^{(l+m+\dots) - (a+b+\dots)}$$

$$\text{अर्थात् } K_p = K_c (RT)^{\sum \nu_i} \quad \dots(14.25)$$

समीकरण 14.25 आदर्श गैसों के परस्पर अभिक्रियाओं के लिए ठीक लागू होता है।

समीकरण 14.18 से 14.26 तक
द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के
गणितीय व्यंजक हैं।

जिसमें K_c को इस प्रकार परिभाषित किया जाता है,

$$K_c = \frac{c_L^l c_M^m \dots}{c_A^a c_B^b \dots} = \frac{\text{उत्पादों के } (c_i)^{v_i} \text{ पदों का गुणनफल}}{\text{अभिकारकों के } (c_i)^{v_i} \text{ पदों का गुणनफल}} \quad \dots(14.26)$$

$$\text{अर्थात् } K_c = \prod_i (c_i)^{v_i} \quad \dots(14.27)$$

K_c की विभाएँ, अभिकारकों और उत्पादों के v_i मानों पर निर्भर करती हैं। यदि K_c को विभाहित मात्रा के रूप में व्यक्त करना हो तो समीकरण 14.27 में c_i के स्थान पर c_i/c_0 रखना चाहिए जिसमें c_0 मानक सान्द्रता है और 1 mol dm^{-3} के बराबर होता है।

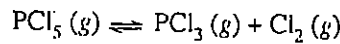
$$\text{अर्थात् } K_c = \prod_i \left(\frac{c_i}{c_0} \right)^{v_i} \quad \dots(14.28)$$

यह महत्वपूर्ण है कि K_p और K_c ताप के फलन हैं। इस पहलू की चर्चा भाग 14.7 में की जाएगी।

आइए, समीकरण 14.26 के एक अनुप्रयोग का अध्ययन करें।

उदाहरण 4

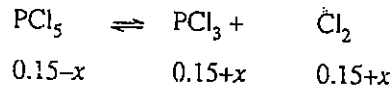
613 K पर नीचे दी गई अभिक्रिया के लिए सभी स्पीशीज की साम्य सान्द्रताएँ परिकल्पित कीजिए,



दिया गया है कि तीनों गैसों में से प्रत्येक की आरंभिक सान्द्रता 0.15 M है और 613 K पर $K_c = 0.800 \text{ M}$ पात्र का आयतन 1 dm^3 है।

हल

माना साम्य पर PCl_5 के x मोलों का अपघटन होता है। क्योंकि आयतन 1 dm^3 है इसलिए मोलरता में व्यक्त सान्द्रता पदार्थ की मोलों की व्यक्त संख्या के बराबर होगी।



समीकरण 14.26 के प्रयोग से,

$$K_c = \frac{c_{\text{PCl}_3} c_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{PCl}_5}}$$

दिए हुए मानों को प्रतिस्थापित करने पर

$$0.800 \text{ M} = \frac{(0.15+x)(0.15+x)}{(0.15-x)} \text{ M}$$

$$\text{अथवा } 0.800(0.15-x) = (0.15+x)^2$$

$$\text{अथवा } x^2 + 1.1x - 0.0975 = 0$$

मानक द्विघात समीकरण को हल करने के सिद्धांत का प्रयोग करने पर,

$$x = 0.082 \text{ M}$$

अथवा

$$x = -1.183 \text{ M}$$

हम $x = 0.082 \text{ M}$ लेते हैं क्योंकि द्विघात समीकरण दूसरे मूल से PCl_3 और Cl_2 की सान्द्रताओं का मान $(0.15 \text{ M} - 1.183 \text{ M}) = -1.033 \text{ M}$ आता है जो असंभव है। इसलिए साम्य सान्द्रताएँ इस प्रकार होंगी :

मात्रक, mol dm^{-3} , मोलरता को व्यक्त करता है और यह M अक्षर द्वारा निरूपित किया जाता है।

मोलरता में सान्द्रता

$$= \frac{\text{मोलों की संख्या}}{\text{dm}^3 \text{ में आयतन}}$$

समीकरण 14.26 के अनुसार K_c

का मात्रक, (M) ^{$\sum v_i$} द्वारा व्यक्त किया जाता है। उदाहरण 4 में

$$\sum_i v_i = 1 + 1 - 1 = 1। \text{ इसलिए}$$

इस उदाहरण में K_c का मात्रक M है।

$$ax^2 + bx + c = 0.$$

प्रकार के द्विघात समीकरण का हल इस प्रकार होता है :

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$[PCl_5] = (0.15 - 0.082) M = 0.068 M$$

$$\text{और } [PCl_3] = [Cl_2] = (0.15 + 0.082) M = 0.232 M$$

K_c के मानांकन (evaluation) में सान्द्रताओं के मानों को प्रतिस्थापित करके हम उत्तर की जांच कर सकते हैं।

उपर्युक्त चर्चा के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 4

आदर्श गैसों के परस्पर अभिक्रिया के संदर्भ में K_p और K_c का एक दूसरे के साथ क्या संबंध होता है?

.....

.....

.....

स्पीशीज़ की सान्द्रता व्यक्त करने के लिए गुरु कोष्ठको (square brackets) का प्रयोग किया जाता है। उदाहरण के लिए $[PCl_5]$ को इस प्रकार पढ़ते हैं :

PCl_5 की सान्द्रता।

14.5 साम्य-स्थिरांक का निर्धारण

उपर्युक्त उदाहरणों से स्पष्ट है कि यदि आरंभिक सान्द्रताएं और अभिक्रिया की सीमा ज्ञात हों तो साम्य-स्थिरांक का परिकलन किया जा सकता है। यदि हम पिछले दो भागों में व्युत्पन्न समीकरणों में से किसी का उपयोग करना चाहे तो यह निश्चित होना चाहिए कि साम्य, वास्तव में प्राप्त हो चुका है। निम्नलिखित दो कसौटियां साम्यावस्था की पुष्टि करते हैं :

1. दो में से चाहे किसी ओर से भी साम्य प्राप्त हो, साम्य-स्थिरांक का मान समान होना चाहिए।
2. अभिकारक पदार्थों की सान्द्रताओं में पर्याप्त परिवर्तन करने के बावजूद साम्य-स्थिरांक के मान में कोई परिवर्तन नहीं होना चाहिए।

यदि एक बार यह सुनिश्चित हो जाय कि साम्य प्राप्त हो चुका है तो अगला चरण कम से कम किसी एक अभिकारक अथवा उत्पाद की साम्य-सान्द्रता ज्ञात करने का होता है ताकि अभिक्रिया की सीमा का परिकलन किया जा सके। यह कार्य रासायनिक विश्लेषण द्वारा अथवा कुछ भौतिक गुणधर्मों का माप करके किया जाता है। रासायनिक विश्लेषण में कठिनाई यह है कि विश्लेषण के दौरान सान्द्रता बदल जाती है। इसलिए, इस विधि का उपयोग केवल तब हो सकता है जब किसी प्रकार (जैसे अकस्मात् ठंडा करके) साम्य पर इस अभिक्रिया को रोका जा सके। इसके लिए भौतिक विधियां अधिक सुविधाजनक होती हैं क्योंकि उनमें अभिक्रिया को रोकने की आवश्यकता नहीं होती है। घनत्व, अपवर्तनांक, विद्युत्-चालकता, प्रकाश-अवशोषण आदि इस कार्य के लिए आमतौर पर प्रयुक्त भौतिक गुणधर्म हैं।

14.6 साम्य-अध्ययन का अनुप्रयोग

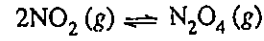
द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम को निरूपित करने वाले समीकरणों 14.18 से 14.28 तक का साम्य पर बनने वाले उत्पादों की मात्रा ज्ञात करने, तंत्र की मुक्त ऊर्जा परिवर्तन, मालूम करने आदि रासायनिक परिकलनों में विस्तृत उपयोग किया जाता है। इन समीकरणों के अनुप्रयोग संबंधी कुछ उदाहरणों का हम अध्ययन कर चुके हैं। अपितु सरल रूप में ऐसे उदाहरणों को तीन वर्गों में विभाजित किया जा सकता है : समांगी तंत्र, विषमांगी तंत्र और द्रव विलयन।

14.6.1 समांगी तंत्र

जब तंत्र में सभी अभिकारक और उत्पाद एक ही प्रावस्था (गैसीय अथवा द्रव) में विद्यमान रहते हैं तो उसे समांगी तंत्र कहा जाता है। आइए, कुछ समांगी उदाहरणों पर विचार करें।

उदाहरण 5

298 K पर नीचे दी गई अभिक्रिया के लिए $K_p = 7.13$ है,



इस अभिक्रिया के लिए $\Delta_r G^\circ$ ज्ञात कीजिए।

हल

यह ध्यान देने योग्य है कि समीकरण 14.21 के अनुसार K_p को विमरहित मात्रा के रूप में दिया गया है।

समीकरण 14.17 के प्रयोग से,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= RT \ln K_p \\ &= -2.303 RT \log K_p\end{aligned}$$

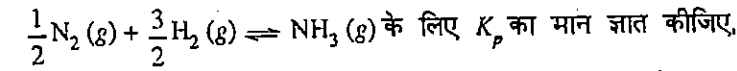
उदाहरण 5 में गुणक के अंदर का पद 1 से बड़ा है। इसलिए इस पाठ्यक्रम की इकाई 6 के उदाहरण 3 की भांति परिकलन किया जा सकता है।

उपर्युक्त समीकरण में R, T और K_p का मान प्रतिस्थापित करने पर

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= (-2.303 \times 8.314 \times 298 \log 7.13) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -4.868 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

उदाहरण 6

500 K पर नीचे दी गई अमोनिया संश्लेषण अभिक्रिया



यदि $\Delta_r G^\circ = 4.833 \text{ kJ mol}^{-1}$ दिया गया है।

हल

$$\Delta_r G^\circ = 4833 \text{ J mol}^{-1} = (2.303 \times 8.314 \times 500 \log K_p) \text{ J mol}^{-1}$$

दिए गए मानों को प्रतिस्थापित करने पर,

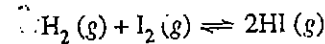
$$\log K_p = \frac{-4833}{2.303 \times 8.314 \times 500} = -0.5048$$

$$\begin{aligned}\log \frac{1}{K_p} &= 0.5048; \frac{1}{K_p} = 10^{0.5048} \\ &= 0.5048 \text{ का प्रतिलघुगणक} \\ &= 3.197\end{aligned}$$

$$\text{इसलिए } K_p = \frac{1}{3.197} = 0.3128$$

उदाहरण 7

699 K पर हाइड्रोजन और आयोडीन परस्पर इस प्रकार अभिक्रिया करते हैं :



यदि 1.00 dm³ फ्लास्क में 1.00 मोल हाइड्रोजन और 1.00 मोल आयोडीन के बीच अभिक्रिया होने दी जाय तो साम्य पर हाइड्रोजन आयोडाइड का कितना द्रव्यमान विद्यमान होगा? 699 K पर $K = 55.3$

हल

इस उदाहरण में यह ध्यान देने की बात है कि साम्य स्थिरांक के लिए K प्रतीक का प्रयोग किया गया है K_p अथवा K_c का नहीं, क्योंकि उत्पादों के मोलों की कुल संख्या अभिकारकों के मोलों की कुल संख्या के बराबर है (अर्थात् $\sum \nu_i = 0$).

$\Delta_r G^\circ$ से K_p का परिकलन :

यदि $\Delta_r G^\circ$ ऋणात्मक है तो $\log K_p$ धनात्मक होगा। यदि $\log K_p$ को x के बराबर मान लें, तो K_p का इस प्रकार परिकलित कर सकते हैं :

$\log K_p = x$, इसलिए $K_p = 10^x = x$ का प्रतिलघुगणक यदि $\Delta_r G^\circ$ धनात्मक हो तो $\log K_p$ ऋणात्मक होगा। यदि $\log K_p$ को $-x$ मान लें तो K_p का मान इस प्रकार परिकलित कर सकते हैं :

$$\log K_p = -x;$$

$$\text{इसलिए } \log \frac{1}{K_p} = x;$$

$$\frac{1}{K_p} = 10^x = x$$

का प्रतिलघुगणक अथवा

$$K_p = \frac{1}{x \text{ का प्रतिलघुगणक}}$$

इसी सिद्धांत के आधार पर उदाहरण 6 को हल किया गया है।

इसलिए K, K_c के बराबर होना चाहिए (देखिए समीकरण 14.25)। अतः हम लिख सकते हैं कि,

$$K = K_c = 55.3$$

समीकरण 14.26 के प्रयोग से,

$$55.3 = \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} c_{I_2}}$$

यदि ξ , अभिक्रिया की सीमा को व्यक्त करता हो तो साम्य सांद्रता को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$c_{HI} = 2\xi, c_{H_2} = 1 - \xi, c_{I_2} = 1 - \xi$$

यह ध्यान देने योग्य है कि प्रत्येक पदार्थ की मात्रा सान्द्रता के बराबर है क्योंकि आयतन 1 dm^3 है। इन मानों को उपर्युक्त समीकरण में प्रतिस्थापित करने पर

$$55.3 = \frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(1-\xi)}$$

अतः $\xi = 0.731$ अथवा 1.269. 1.269 को छोड़ देते हैं क्योंकि ξ का मान एक से अधिक नहीं हो सकता है।

इसलिए साम्य पर HI की मात्रा $= 2\xi = 2 \times 0.731 = 1.46$ मोल। साम्य पर HI का द्रव्यमान $= 1.46 \times 0.128 \text{ kg} = 0.188 \text{ kg}$.

14.6.2 विषमांगी तंत्र

रासायनिक अभिक्रियाओं में अभिकारक और उत्पादन अलग-अलग प्रावस्थाओं में भी हो सकते हैं। आमतौर पर पाए जाने वाले उदाहरण वे हैं जब ठोस और गैसे साम्य पर एक साथ पाए जाते हैं। स्मरणीय है कि 1 bar के मानक दाब पर शुद्ध ठोसों की सक्रियता (activity) एक होती है। इसलिए साम्य स्थिरांक का व्यंजक लिखते समय ठोसों की सक्रियता अथवा आंशिक दाब, पदों को निकाल दिया जाता है। इस प्रकार नीचे दी गई अभिक्रिया के लिए



समीकरण 14.19 के अनुसार,

$$K_p = p_{\text{CaO}}^1 p_{\text{CO}_2}^1 p_{\text{CaCO}_3}^{-1} \\ = p_{\text{CO}_2}$$

क्योंकि $p_{\text{CaO}} = p_{\text{CaCO}_3} = 1$

पुनः नीचे दी गई अभिक्रिया के लिए,



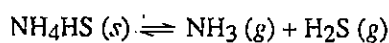
समीकरण 14.19 के अनुसार

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ क्योंकि } p_{\text{C}} = 1 \text{ जैसा कि कार्बन ठोस रूप में है।}$$

आइए, अन्य उदाहरण द्वारा विषमांगी तंत्र को स्पष्ट करें।

उदाहरण 8

298 K पर निर्वातित पात्र में $\text{NH}_4\text{HS}(s)$ के उर्ध्वपातन को इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :



यदि 298 K पर $K_p = 1.10 \times 10^9 \text{ Pa}^2$ हो तो प्रत्येक गैस का दाब मालूम कीजिए।

हल

समीकरण 14.19 का उपयोग कर उपर्युक्त समीकरण के लिए $K_p = p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2\text{S}}$

(क्योंकि $p_{\text{NH}_4\text{HS}} = 1$)

क्योंकि अभिक्रिया में उत्पन्न दो गैसें समअणुक मात्राओं में हैं, अतः

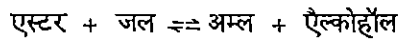
$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$\text{अथवा } K_p = p_{\text{NH}_3}^2 = 1.10 \times 10^9 \text{ Pa}^2$$

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}} = 3.32 \times 10^4 \text{ Pa}$$

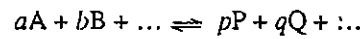
14.6.3 द्रव विलयन

अभी तक हमने गैसीय प्रावस्थाओं में अथवा गैसीय और ठोस प्रावस्थाओं में होने वाली अभिक्रियाओं की चर्चा की है। किन्तु अधिकांश अभिक्रियाएँ द्रव विलयनों में होती हैं। उदाहरण के लिए आप पढ़ चुके हैं कि एस्टर का जल-अपघटन इस प्रकार होता है :



आइए, एक ऐसा व्यंजक ज्ञात करें जो ऐसी अभिक्रियाओं के साम्य-स्थिरांक का परिकलन करने में उपयोगी हो।

आदर्श विलयन में प्रत्येक घटक की सान्द्रता को मोलरता में आसानी से व्यक्त किया जा सकता है। आदर्श व्यवहार प्रदर्शित करने वाले विलयन में होने वाली सामान्य अभिक्रिया के K_c को व्यक्त करने के लिए समीकरण 14.26 का प्रयोग किया जा सकता है।



इस अभिक्रिया में A, B, ... आदि और P, Q, ... आदि क्रमशः अभिकारक और उत्पाद हैं। a, b, ... आदि और p, q, ... आदि रससमीकरणमितीय गुणांक हैं।

समीकरण 14.26 की भांति उपर्युक्त अभिक्रिया के लिए K_c का मान इस प्रकार लिखा जा सकता है,

$$K_c = \frac{c_P^p \cdot c_Q^q \dots}{c_A^a \cdot c_B^b \dots} \quad \dots(14.29)$$

$$= \frac{m_P^p \cdot m_Q^q}{m_A^a \cdot m_B^b} = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad \dots(14.30)$$

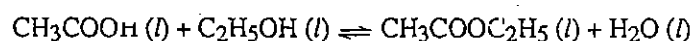
जिसमें m_P, m_Q, \dots आदि पदार्थों की मोलरताएँ हैं। समीकरण 14.30 में गुरु कोष्ठक के अंदर की स्पीशीज की सान्द्रताओं को व्यक्त करते हैं।

समीकरण 14.29 और 14.30 को आदर्श व्यवहार प्रदर्शित करने वाले विलयनों के लिए लागू किया जा सकता है। उसी प्रकार गैस प्रावस्था-अभिक्रियाओं में भी 14.19 अथवा 14.26 समीकरण का उपयोग केवल तब किया जा सकता है जब अभिकारक और उत्पाद, आदर्श गैस हों। आदर्श व्यवहार से विचलन की स्थिति में, चाहे गैस-प्रावस्था अभिक्रिया हो अथवा द्रव-प्रावस्था की अभिक्रिया, आंशिक दाबों अथवा सान्द्रताओं के स्थान पर पदार्थों की सक्रियताओं का प्रयोग करना चाहिए। किन्तु ऐसे मामलों में साम्य स्थिरांक व्यंजक अधिक जटिल हो जाते हैं। ऐसे उदाहरणों की चर्चा इस पाठ्यक्रम में नहीं की जाएगी।

आइए, समीकरण 14.30 के उपयोग को दिखाने वाला एक उदाहरण लें।

उदाहरण 9

298 K पर यदि 1.00 मोल ऐसीटिक अम्ल 1.0 मोल एथिल ऐल्कोहॉल को मिलाया जाय तो निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक परिकलित कीजिए,



दिया है कि साम्यावस्था पर ऐसीटिक अम्ल की मात्रा 0.333 मोल है।

हल

यदि कुल आयतन $V \text{ dm}^3$ मान लिया जाय तो पदार्थों की सान्द्रताएं इस प्रकार होंगी :

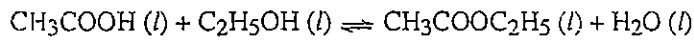
	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$	$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$	$[\text{H}_2\text{O}]$
साम्य पर सान्द्रता (mol dm^{-3} में)	$0.333/V$	$0.333/V$	$0.667/V$	$0.667/V$

$$K_c = \frac{(0.667/V)(0.667/V)}{(0.333/V)(0.333/V)} = 4.01$$

K_c विचारहित मात्रा है क्योंकि इस अभिक्रिया के लिए $\sum \nu_i$ शून्य के बराबर है। इस प्रकार के उदाहरणों में आयतन ज्ञात होने की आवश्यकता नहीं है और अंतिम व्यंजक में वह नहीं रहता है। यदि किसी अभिक्रिया में $\sum \nu_i$ शून्य के बराबर न हो तो अंतिम व्यंजक में आयतन पद रहेंगे तथा K_c की उपयुक्त विमाएं होंगी।

बोध प्रश्न 5

यह मानते हुए कि निम्नलिखित अभिक्रिया में साम्य प्राप्त हो गया है, 298 K पर जल की सान्द्रता परिकलित कीजिए।



मिश्रण में विभिन्न पदार्थों की सान्द्रता इस प्रकार है :

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 2.0 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.10 \text{ M}$$

$$\text{और } [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0.50 \text{ M}$$

298 K पर इस अभिक्रिया के लिए K का मान 4.01 है।

14.7 रासायनिक साम्य पर ताप का प्रभाव

किसी दिए गए ताप पर उत्क्रमणीय रासायनिक अभिक्रिया का साम्य-स्थिरांक K नियत होता है किन्तु वह ताप के साथ बदल जाता है। आइए, साम्य-स्थिरांक और ताप के बीच संबंध स्थापित करने वाला व्यंजक ज्ञात करें।

समीकरण 14.17 से,

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\text{अथवा } \ln K_p = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

इस व्यंजक को ताप के सापेक्ष अवकलन करने से,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) \quad \dots(14.31)$$

समीकरण 9.45 का प्रयोग करने से,

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad \dots(14.32)$$

रासायनिक साम्य और
विद्युत्-रसायन

आदर्श गैस के लिए प्रयुक्त होने
वाले समीकरण 14.25 के अनुसार,

$$K_p = K_c (RT)^{\sum \nu_i}$$

इस समीकरण और समीकरण
14.33 के प्रयोग से K_c मानों
का क्रमिक तापों के साथ
संबंध स्थापित करना संभव है,
जैसा कि नीचे दिखाया गया
है:

$$\log \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{\Delta_r H^\circ (T_2 - T_1)}{2.303 RT_1 T_2} \quad \dots(14.35)$$

जिसमें K_{c_1} और K_{c_2} क्रमशः T_1

और T_2 तापों पर सान्द्रताओं के
रूप में साम्य-स्थिरांक हैं और
 $\Delta_r H^\circ$ अभिक्रिया का मानक
आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन है। क्योंकि
सामान्यतया अभिक्रियाएँ स्थिर दाब
पर की जाती हैं, अतः समीकरण
14.34 हमारे लिए अधिक
महत्वपूर्ण है। समीकरण 14.35 को
वारंट हॉफ समआयतनिक समीकरण
कहते हैं।

समीकरणों 14.31 और 14.32 को संयुक्त करने से,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \dots(14.33)$$

समीकरण 14.33 से ज्ञात होता है कि साम्य-स्थिरांक ताप के साथ परिवर्तित होता है और
अभिक्रिया की मान एन्थैल्पी पर निर्भर करता है।

यह मानते हुए कि अभिक्रिया का मानक एन्थैल्पी परिवर्तन ($\Delta_r H^\circ$) अल्प ताप-परास पर स्थिर
रहता है, उपर्युक्त अभिक्रिया को K_{p_1} , K_{p_2} और T_1 , T_2 सीमाओं के बीच समाकलन करने से,

$$\int_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

$$\text{अथवा} \quad \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

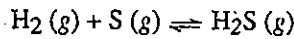
$$\text{अथवा} \quad \log \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \dots(14.34)$$

$$= \frac{\Delta_r H^\circ (T_2 - T_1)}{2.303 RT_1 T_2}$$

समीकरण 14.34 दो भिन्न तापों T_1 और T_2 पर, आंशिक दाबों में व्यक्त साम्य स्थिरांक मानों
 K_{p_1} और K_{p_2} का अभिक्रिया की मान एन्थैल्पी के साथ संबंध स्थापित करता है।

उदाहरण 10

नीचे दी गई अभिक्रिया का साम्य-स्थिरांक क्रमशः 925 K पर 18.5 और 1000 K पर 9.25 है।



अभिक्रिया की मान एन्थैल्पी परिकलित कीजिए

हल

समीकरण 14.34 में दिए गए मानों को प्रतिस्थापित करने पर,

$$\log \frac{K_{1000}}{K_{925}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{(2.303 \times 8.314)} \left(\frac{1}{925} - \frac{1}{1000} \right)$$

$$\text{अथवा} \quad \log \frac{9.25}{18.5} = \frac{\Delta_r H^\circ}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{75}{925 \times 1000} \right)$$

$$\text{इसलिए} \quad \Delta_r H^\circ = -71.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

समीकरण 14.17 का उपयोग करने से,

$$\Delta_r G^\circ = -(2.303 \times 8.314 \times 925 \log 18.5) \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -22.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इकाई 9 के समीकरण 9.15 को पुनर्व्यवस्थित करने से,

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{(-71100 + 22400) \text{ J mol}^{-1}}{925 \text{ K}} = -52.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

बोध प्रश्न 6

मर्क्यूरिक ऑक्साइड के विघोजन में K_p मान 693 K और 723 K पर क्रमशः 0.0196 और
0.1794 है। अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी परिकलित कीजिए।

14.8 ला-शातैलिए नियम और रासायनिक साम्य

भाग 14.3 से 14.7 के भागों में जिन साम्य व्यंजकों की व्युत्पत्ति की गई है वे विभिन्न प्रकार के सांख्यिकीय परिकल्पनों में बहुत उपयोगी होते हैं, जैसा कि हम विभिन्न उदाहरणों में देख चुके हैं। अपितु अनेक बार साम्य पर तंत्र में बाह्य बलों द्वारा किए गए परिवर्तन के परिणामों से मात्रात्मक पूर्व-कथन में अधिक दिलचस्पी रहती है। उदाहरण के लिए यदि साम्य पर दाब, ताप अथवा आयतन में परिवर्तन किया जाय तो उनका स्वयं साम्य पर क्या प्रभाव होगा? वास्तव में समीकरण 14.17 अथवा 14.34 की सहायता से हम साम्य पर ऐसे कारकों का तंत्र पर पड़ने वाले प्रभाव को ज्ञात कर सकते हैं। किन्तु ला-शातैलिए नियम की सहायता से इसकी भविष्यवाणी अधिक आसानी से की जा सकती है।

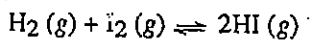
ला-शातैलिए नियम को इस प्रकार कह सकते हैं :

यदि साम्य पर किसी तंत्र पर प्रतिबल प्रयुक्त किया जाय तो तंत्र की प्रवृत्ति इस प्रकार विस्थापित होने की होगी कि यथा संभव उस प्रतिबल का प्रभाव समाप्त हो जाय।

रासायनिक अभिक्रिया का प्रतिबल साम्य पर दाब, ताप और सान्द्रता के परिवर्तन के रूप में हो सकता है। इसलिए उपर्युक्त नियम के अनुसार साम्य उस दिशा में विस्थापित होगा जिसमें इन परिवर्तनों का प्रभाव समाप्त हो जाय। इनमें से प्रत्येक कारक का साम्य पर पड़ने वाले प्रभाव का अलग-अलग विचार किया जाएगा।

14.8.1 सान्द्रता-परिवर्तन का प्रभाव

आइए, इस अभिक्रिया पर विचार करें।

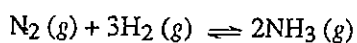


माना उपर्युक्त अभिक्रिया ने साम्य प्राप्त कर लिया है। यदि साम्य-मिश्रण में कुछ H_2 मिलाई जाय तो साम्य गड़बड़ा जाता है। इसलिए ला-शातैलिए नियम के अनुसार साम्य इस प्रकार विस्थापित होगा कि वह इस अतिरिक्त H_2 के प्रभाव का विरोध करे। इसके लिए यह अतिरिक्त H_2 , I_2 के साथ क्रिया कर HI बनाएगी। इस प्रक्रम का उल्लेख करने के लिए हम कह सकते हैं कि साम्य की अंतिम स्थिति समीकरण के दाईं ओर विस्थापित हो गई है। साम्य की इस अंतिम अवस्था में पहली साम्यावस्था की तुलना में अधिक HI बनता है। यदि साम्य पर H_2 के स्थान पर तंत्र में कुछ HI मिलाया जाय तो विपरीत अभिक्रिया होगी। संक्षेप में साम्य पर सान्द्रता बदलने से अभिक्रिया अग्र अथवा पश्च दिशा में इस प्रकार होगी कि साम्य स्थिरांक के मान में कोई परिवर्तन न हो।

14.8.2 दाब-परिवर्तन का प्रभाव

यदि हम उपर्युक्त अभिक्रिया पर फिर से विचार करें और मान लें कि पात्र के आयतन को कम करने से तंत्र का दाब बढ़ गया है तो तंत्र को इस प्रकार काम करना चाहिए कि दाब वृद्धि का प्रभाव कम हो जाय। किन्तु इसे प्राप्त करने की कोई विधि नहीं है। अग्र-अभिक्रिया अथवा विपरीत अभिक्रिया का दाब पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है क्योंकि अभिकारकों के मोलों की कुल संख्या, उत्पाद के मोलों की संख्या के बराबर होती है।

किन्तु यदि हम अमोनिया के संश्लेषण पर विचार करें तो स्थिति बदल जाती है :



यदि साम्य पर तंत्र का दाब बढ़ा दिया जाय, जैसा कि पिछले उदाहरण में किया गया है, तो अधिक अमोनिया के निर्माण द्वारा इस वृद्धि को समाप्त किया जा सकता है। यदि आप देखें कि अभिकारकों के मोलों की कुल संख्या चार है जबकि उत्पाद के मोलों की संख्या केवल दो है तो यह बात स्पष्ट रूप से समझ में आ जाती है। दो मोलों की अपेक्षा चार मोल अधिक दाब डालेंगे। इसलिए यदि तंत्र अतिरिक्त दाब को कम करना चाहे तो वह अग्र

दिशा में बढ़कर ही ऐसा कर सकता है। दूसरी ओर यदि हम तंत्र पर बाहरी दाब को कम करें तो अधिक अमोनिया के अपघटन से नाइट्रोजन और हाइड्रोजन प्राप्त होंगे। इस प्रकार यदि अमोनिया का उत्पादन औद्योगिक पैमाने पर करना हो तो अभिक्रिया को उच्च दाब पर करना उपयुक्त होगा।

ऊपर दी गई दो अभिक्रियाओं की तुलना करने के बाद हम यह परिणाम निकाल सकते हैं कि साम्य पर दाब-परिवर्तन का उत्पादों की मात्राओं पर प्रभाव केवल उन अभिक्रियाओं में पड़ेगा जिनमें उत्पादों के मोलों की कुल संख्या से अभिकारकों के मोलों की कुल संख्या भिन्न होती है।

14.8.3 ताप-परिवर्तन का प्रभाव

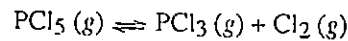
आइए, एक बार फिर नाइट्रोजन और हाइड्रोजन के संयोग से अमोनिया के संश्लेषण पर विचार करें जो एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है। यदि साम्य पर तंत्र का ताप बढ़ा दिया जाय तो ला-शातैलिए नियम के अनुसार तंत्र को इस प्रकार कार्य करना चाहिए कि यह प्रभाव समाप्त हो जाय। आइए, देखें कि यह कैसे संभव होता है। हम जानते हैं कि अमोनिया का निर्माण ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है। इसलिए अमोनिया के अपघटन की व्युत्क्रम अभिक्रिया ऊष्माशोषी होगी। यदि अभिक्रिया बाईं ओर को हो तो ताप बढ़ाने से प्राप्त अतिरिक्त ऊष्मा तंत्र द्वारा अवशोषित हो सकती है। इससे साम्य पर N_2 और H_2 की मात्राओं में वृद्धि होगी और NH_3 की मात्रा घट जाएगी। साधारण तौर पर यह कहा जा सकता है कि यदि किसी तंत्र में ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया हो रही हो तो ताप बढ़ाने से उत्पादों की मात्रा घट जाएगी और अभिकारकों की मात्रा बढ़ जाएगी। ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं में इसकी विपरीत क्रिया होगी।

पदार्थों का बड़े पैमाने पर उत्पादन करने में इन कारकों के प्रभाव का विशेष महत्त्व है। पदार्थों के औद्योगिक उत्पादन में ताप, दाब और सान्द्रताओं की अनुकूलतम अवस्थाओं की जानकारी होना अत्यावश्यक है ताकि कम से कम लागत पर अधिकतम उत्पादन प्राप्त हो सके। उदाहरण के लिए, अमोनिया के उत्पादन में ला-शातैलिए नियम से हम जानते हैं कि N_2 और H_2 के उच्च दाब और उच्च सान्द्रताएं अभिक्रिया में सहायक होंगे। इसी प्रकार उपर्युक्त नियम यह भविष्यवाणी भी कर सकता है कि कम ताप अभिक्रिया में सहायक होगा क्योंकि अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है। किन्तु अभिक्रिया बहुत कम ताप पर भी नहीं की जा सकती है क्योंकि कम ताप पर अभिक्रिया अनेक मेगापास्कल दाब और 650 K तथा 750 K के बीच की जाती है।

अब आप उपर्युक्त चर्चा पर आधारित निम्नलिखित बोध प्रश्नों का उत्तर दे सकते हैं।

बोध प्रश्न 7

नीचे दी गई अभिक्रिया पर विचार कीजिए,



और बताइए कि निम्नलिखित बातों का साम्य पर क्या प्रभाव पड़ेगा :

- क्लोरीन मिलाने से, और
- पात्र के आयतन को कम करने से।

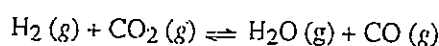
.....

.....

.....

बोध प्रश्न 8

यदि नीचे दी गई अभिक्रिया के लिए $\Delta H^\circ = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$ हो तो ताप का साम्य पर क्या प्रभाव पड़ेगा ?



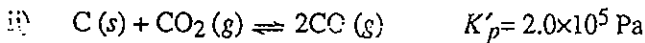
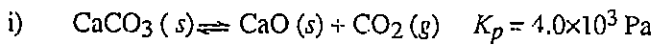
14.9 सारांश

इस इकाई में हमने रासायनिक साम्य के अभिप्राय की चर्चा की। रासायनिकी के मूल सिद्धांतों से साम्य-स्थिरांक के लिए सामान्य व्यंजक की व्युत्पत्ति की। साम्य व्यंजक के विभिन्न रूपों का उपयोग समांगी और विषमांगी तंत्रों की साम्यावस्थाओं को समझने में किया गया। तत्पश्चात् हमने ला-शातैलिए नियम के बारे में तथा तंत्र की सान्द्रता, ताप और दाब में परिवर्तन से साम्य की स्थिति में होने वाले विस्थापन के प्राक्कथन में उसके उपयोग के बारे में पढ़ा।

14.10 अंत में कुछ प्रश्न

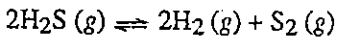
1. $A + 2B \rightleftharpoons 2C + D$ इस अभिक्रिया में A और B को 300 K पर बंद पात्र में लिया गया है। B की आरंभिक सान्द्रता A की 1.5 गुना है। साम्य पर A और D की सान्द्रता बराबर है। 300 K पर साम्य-स्थिरांक परिकलित कीजिए।

2. 1000 K पर दो साम्यों के लिए, K_p मान नीचे दिए गए हैं :



ठोस C, CaO और CaCO₃ को मिलाकर 1000 K पर साम्य प्राप्त होने दिया। CO का दाब बताइए।

3. सिद्ध कीजिए कि नीचे दी गई अभिक्रिया के लिए,



साम्य स्थिरांक K_p का मान इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है,

$$K_p = \frac{\xi^3 p_1}{(2 + \xi)(1 - \xi)^2}$$

जिसमें प्रतीकों का सामान्य अर्थ है।

4. 698 K पर और साम्यावस्था पर H₂, I₂ और HI के 10.0 dm³ मिश्रण में H₂ के 0.100 मोल, I₂ के 0.100 मोल और HI के 0.740 मोल हैं। यदि तंत्र में HI के 0.500 मोल मिलाए जाएं तो पुनः साम्य प्राप्त होने पर H₂, I₂ और HI की सान्द्रताएं क्या होंगी?

5. किसी निश्चित ताप पर,

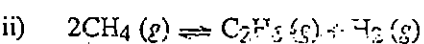
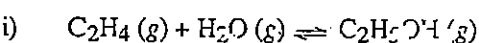


अभिक्रिया के लिए $K_c = 7.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

i) यदि 2.0 मोल NO₂ को 2.0 dm³ आयतन के पात्र में रखकर अभिक्रिया होने दी जाय तो साम्य पर NO₂ और N₂O₄ की सान्द्रताएं क्या होंगी?

ii) यदि पात्र के आयतन को दुगुना कर दिया जाय तो साम्य पर सान्द्रताएं कितनी होंगी?

6. निम्नलिखित उदाहरणों में अभिकारकों और उत्पादों के v मान ज्ञात कीजिए :



- यदि किसी अभिक्रिया के लिए $K_p > 1$ तो अभिक्रिया के मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन के चिह्न पर टिप्पणी कीजिए।
- 298.15 K पर $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$, $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ और $\text{H}^+(\text{aq})$ के संभवन मानक मुक्त ऊर्जाएं क्रमशः -396.6, -369.4 और 0 kJ mol^{-1} हैं। इन आंकड़ों के आधार पर 298.15 K पर ऐंस्टिक अम्ल के वियोजन का साम्य-स्थिरांक परिकलित कीजिए।
- $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$
303 K पर इस अभिक्रिया का K_p मान $1.4 \times 10^4 \text{ Pa}$ है। इस ताप पर K_c ज्ञात कीजिए।

14.11 उत्तर

बोध प्रश्न

- नाइट्रिक आक्साइड के निर्माण को इस अभिक्रिया द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है :
 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$
 ν मान इस प्रकार है : $\nu_{\text{NO}} = 2$, $\nu_{\text{N}_2} = -1$ और $\nu_{\text{O}_2} = -1$
- माना दो समीकरणों के साम्य-स्थिरांक K'_p और K_p हैं।

$$K'_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

$$\text{और } K_p = \frac{P_{\text{N}_2}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

$$\text{इसलिए } K_p = (K'_p)^2$$

सामान्यतया साम्य-स्थिरांक मान, अभिकारकों को अपने अस्तित्व की सामान्य अवस्था में प्रदर्शित करने वाले संतुलित रासायनिक समीकरण से प्राप्त किए जाते हैं।

- $K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$
 - माना आरंभ में NO के 2 मोल और O_2 के 1 मोल को परस्पर मिलाया जाता है। माना कुल दाब p_t है। माना साम्य पर अभिक्रिया करने वाले O_2 के मोलों की संख्या का अंश ξ है।

मोलों की कुल संख्या

$$= (2-2\xi) + (1-\xi) + (2\xi)$$

$$= (3-\xi)$$

	NO	O_2	NO_2
इसलिए साम्य पर मोलों की संख्या	2-2ξ	1-ξ	2ξ
	2-2ξ	1-ξ	2ξ
मोल अंश	3-ξ	3-ξ	3-ξ

$$K_p = 4\xi^2 (3-\xi) / (2-2\xi)^2 (1-\xi) p_t$$

- $K_p = (RT)^{\sum \nu_i} K_c$ (देखिए समीकरण 14.25)

जिसमें $\sum \nu_i =$ (उत्पादों के रससमीकरणमितीय गुणांकों का योग)

— (अभिकारकों के रससमीकरणमितीय गुणांकों का योग)

- समीकरण 14.29 में दिए हुए मानों को प्रतिस्थापित करने से,

$$4.01 = \frac{(2.0)(x)}{(0.10)(0.50)}$$

$$= \frac{4.01 \times 0.50 M}{2.0} = 0.10 M$$

इसलिए साम्य पर जल की सान्द्रता 0.10 M है।

6. समीकरण 14.34 के उपयोग से,

$$\Delta_r H^\circ = \frac{2.303 \times 8.314 \times 693 \times 723}{30} \log \frac{0.1794}{0.0196} \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 308 \text{ kJ mol}^{-1}$$

7. $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$

इस अभिक्रिया का साम्य-व्यंजक इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

- i) जब Cl_2 मिलाई जाती है तो $[\text{PCl}_5]$ में वृद्धि होनी चाहिए ताकि K_c मान स्थिर रहे अर्थात् कुछ $\text{Cl}_2, \text{PCl}_3$ के साथ संयुक्त होकर PCl_5 बनाएगी। इसलिए, साम्य बाईं ओर को विस्थापित होगा।
- ii) जब पात्र का आयतन कम किया जाएगा तो दाब बढ़ जाएगा। ला-शातैलिए नियम के अनुसार साम्य उस दिशा में विस्थापित होगा। जिससे दाब वृद्धि कम हो अथवा समाप्त हो जाए। क्योंकि बाईं ओर के मोलों की कुल संख्या दाईं ओर के मोलों की कुल संख्या से कम होती है अतः दाब को कम करने के लिए साम्य को बाईं ओर को विस्थापित होना है।
8. भाग 14.8 में वर्णित ला-शातैलिए नियम के अनुसार ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं में ताप वृद्धि से साम्य अग्र-दिशा में होगा।

अंत में कुछ प्रश्न

1. माना A की आरंभिक सान्द्रता $a \text{ mol dm}^{-3}$ है, तो B की आरंभिक सान्द्रता $= 1.4 a \text{ mol dm}^{-3}$ होगी। आरंभ में C और D मौजूद नहीं थे। माना साम्य पर A के $x \text{ mol dm}^{-3}$ ने अभिक्रिया की। उस स्थिति में साम्य सान्द्रताएं इस प्रकार होंगी,

$$[\text{A}] = (a-x) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{B}] = (1.5a-2x) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{C}] = 2x \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{D}] = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$

लेकिन यह दिया गया है कि साम्य पर A और D की सान्द्रताएं बराबर हैं, इसलिए

$$a-x = x$$

$$\text{अथवा } x = \frac{a}{2}$$

$$[\text{A}] = \left(a - \frac{a}{2}\right) \text{ mol dm}^{-3} = \frac{a}{2} \text{ mol dm}^{-3}; [\text{C}] = a \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{B}] = \left(1.5a - 2 \cdot \frac{a}{2}\right) \text{ mol dm}^{-3} = 0.5a \text{ mol dm}^{-3}; [\text{D}] = \frac{a}{2} \text{ mol dm}^{-3}$$

साम्य स्थिरांक को निम्न व्यंजक द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं,

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

[C] और [D] के मान प्रतिस्थापित करने पर,

$$K_c = \frac{a^2}{(0.5a)^2} = 4; K_c \text{ विमारहित है क्योंकि}$$

$$\sum_i \nu_i = 0$$

2. दो अभिक्रियाओं (i) और (ii) के लिए साम्य-स्थिरांको को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है,

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

$$K'_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

समग्र-अभिक्रिया $\text{CaCO}_3(s) + \text{C}(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + 2\text{CO}(g)$ के लिए माना साम्य-स्थिरांक K''_p है।

$$K''_p = p_{\text{CO}}^2$$

$$\text{अथवा } K''_p = K'_p p_{\text{CO}_2}$$

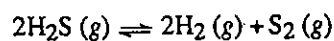
$$K''_p = K'_p \times K_p$$

दिए हुए मानों को प्रतिस्थापित करने पर,

$$K''_p = 4.0 \times 10^3 \text{ Pa} \times 2.0 \times 10^5 \text{ Pa} \\ = 8.0 \times 10^8 \text{ Pa}^2$$

$$p_{\text{CO}} = \sqrt{K''_p} = \sqrt{8.0 \times 10^8 \text{ Pa}^2} \\ = 2.8 \times 10^4 \text{ Pa}$$

3. साम्य पर सान्द्रता इस प्रकार दिखाई जा सकती है,



$$2(1-\xi) \quad 2\xi \quad \xi$$

संगत मोल-अंश इस प्रकार होंगे,

$$\frac{2(1-\xi)}{(2+\xi)} \quad \frac{2\xi}{(2+\xi)} \quad \frac{\xi}{(2+\xi)}$$

प्रत्येक पदार्थ का आंशिक दाब प्राप्त करने के लिए मोल-अंश को कुल दाब p_t से गुणा किया जाता है। साम्य समीकरण में समुचित मानों को प्रतिस्थापित करने से,

$$K_p = \frac{p_{\text{S}_2} \times p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{S}}^2} = \frac{\left\{ \left(\frac{\xi}{2+\xi} \right) p_t \right\} \left\{ \left(\frac{2\xi}{2+\xi} \right) p_t \right\}^2}{\left\{ \frac{2(1-\xi)}{(2+\xi)} p_t \right\}^2}$$

$$\text{अथवा } K_p = \frac{\xi^3 p_t}{(2+\xi)(1-\xi)^2}$$

4. $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$

इस अभिक्रिया के लिए साम्य सान्द्रताओं को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$[\text{HI}] = \frac{0.740}{10.0} \text{ mol dm}^{-3} \text{ (क्योंकि पात्र का आयतन } 10.0 \text{ dm}^3 \text{ है)}$$

$$\begin{aligned} \text{कुल मोल} \\ &= 2 - 2\xi + 2\xi + \xi \\ &= 2 + \xi \end{aligned}$$

$$[I_2] = \frac{0.100}{10} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[H_2] = \frac{0.100}{10} \text{ mol dm}^{-3}$$

इन मानों को साम्य स्थिरांक व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.0740)^2}{(0.0100)(0.0100)}$$

$$= \frac{5.48 \times 10^{-3}}{1.00 \times 10^{-4}} = 54.8$$

साम्य पर 0.500 mol HI मिलाने से HI की सान्द्रता $(0.074 \text{ mol dm}^{-3} + 0.05 \text{ mol dm}^{-3} = 0.124 \text{ mol dm}^{-3})$ हो जाएगी। साम्य उस दिशा में विस्थापित होगा जिसमें मिलाया गया अतिरिक्त HI कम हो जाय, अर्थात् कुछ अतिरिक्त H_2 और I_2 बन जाएंगी। माना H_2 और I_2 प्रत्येक के लिए यह मात्रा $x \text{ mol dm}^{-3}$ है, तब नई साम्य-सान्द्रताएं इस प्रकार होंगी,

$$[H_2] = (0.0100 + x) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[O_2] = (0.0100 + x) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[I_2] = (0.124 - 2x) \text{ mol dm}^{-3}$$

मानों को साम्य-व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर,

$$54.8 = \frac{(0.124 - 2x)^2}{(0.0100 + x)(0.0100 + x)}$$

$$\text{अथवा } 7.40 = \frac{(0.124 - 2x)}{(0.0100 + x)}$$

$$0.0740 + 7.40x = (0.124 - 2x)$$

$$\text{अथवा } 9.40x = 0.050$$

$$x = 5.3 \times 10^{-3}$$

$$[H_2] = (0.01 + 0.0053) \text{ M} = 0.015 \text{ M} = [I_2]$$

$$[HI] = 0.113 \text{ M}$$

5. 1) NO_2 की आरम्भिक सान्द्रता $= \frac{2.0 \text{ mol}}{2.0 \text{ dm}^3} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3} = 1.0 \text{ M}$. माना कि

साम्यावस्था पर N_2O_4 के $x \text{ mol dm}^{-3}$ बनते हैं। तब, $[NO_2] = (1 - 2x) \text{ M}$;

$[N_2O_4] = x \text{ M}$. साम्य स्थिरांक व्यंजक प्रतिस्थापित करने पर,

$$7.5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = \frac{x \text{ mol dm}^{-3}}{(1 - 2x)^2 (\text{mol dm}^{-3})^2}$$

$$\text{अथवा } 7.5 + 30x^2 - 31x = 0$$

$$\text{अथवा } x = \frac{31 \pm \sqrt{(31)^2 - (120 \times 7.5)}}{60}$$

$$x = \frac{31 \pm 7.8}{60} = 0.39 \text{ अथवा } 0.65$$

इसलिए हम केवल $x = 0.39$ लेते हैं क्योंकि समीकरण के दूसरे मूल का कोई भौतिक महत्व नहीं है।

$$[NO_2] = (1 - 2 \times 0.39) \text{ M} = (1 - 0.78) \text{ M} = 0.22 \text{ M}$$

यदि $x = 0.65$ मान लिया जाय तो साम्य पर

$$[NO_2] = (1 - 2x) \text{ M}$$

$$= (1 - 1.30) \text{ M}$$

$$= -0.30 \text{ M}$$

इसका कोई अर्थ नहीं है, इसलिए निकाल दिया गया है।

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.39 \text{ M}$$

- ii) जब पात्र का आयतन दुगुना कर दिया जाता है तो NO_2 की आरंभिक सान्द्रता
- $$= \frac{2.0 \text{ mol}}{2.0 \text{ dm}^3} = 0.5 \text{ mol dm}^{-3} = 0.5 \text{ M}$$

पूर्व प्रक्रिया के अनुसार,

$$7.5 \text{ M}^{-1} = \frac{x \text{ M}}{(0.5 - 2x)^2 \text{ M}^2}$$

$$7.5 (0.25 - 4x^2 - 2x) = x$$

$$1.875 + 30x^2 - 15x = x$$

$$30x^2 - 16x + 1.875 = 0$$

$x = 0.17$ अथवा 0.36 ; केवल $x = 0.17$ मान लिया जाता है क्योंकि दूसरे मान का कोई भौतिक महत्व नहीं है। इसलिए, साम्य पर $[\text{NO}_2] = (0.5 - 2x) \text{ M}$

$$= (0.5 - 0.34) \text{ M}$$

$$= 0.16 \text{ M}$$

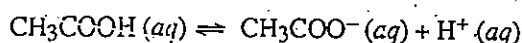
$$[\text{N}_2\text{O}_4] = x \text{ M} = 0.17 \text{ M}$$

6. i) $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = +1$, $\nu_{\text{C}_2\text{H}_4} = -1$ और $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = -1$

- ii) $\nu_{\text{C}_2\text{H}_6} = +1$, $\nu_{\text{H}_2} = +1$ और $\nu_{\text{CH}_4} = +2$

7. यदि $K_p > 1$ तो $\Delta_r G^\circ$ का ऋणात्मक मान होगा और अभिक्रिया संभव है।

8. ऐसीटिक अम्ल के वियोजन को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते हैं,



$\Delta_r G^\circ = (\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ और } \text{H}^+ \text{ आयनों की संभवन की मानक मुक्त ऊर्जाओं का योग})$

—(ऐसीटिक अम्ल के संभवन की मानक मुक्त ऊर्जा)

$$= [(-369.4 + 0) - (-396.6)] \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 27.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

माना ऐसीटिक अम्ल के वियोजन का साम्य-स्थिरांक K_a है।

$$\begin{aligned} \log K_a &= \frac{-\Delta_r G^\circ}{2.303 RT} \\ &= \frac{-27.2 \times 1000 \text{ J mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \times 298.15 \text{ J mol}^{-1}} \\ K_a &= 1.72 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

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

इस अभिक्रिया के लिए

$$\sum_i \nu_i = +2 - 1 = +1$$

समीकरण 14.25 के अनुसार

$$\begin{aligned} K_c &= K_p (RT)^{-\sum_i \nu_i} \\ &= K_p (RT)^{-1} \end{aligned}$$

$$K_c = \frac{1.4 \times 10^4 \text{ Pa}}{8.314 \times 303 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$K_c = 5.56 \text{ mol}^{-3}$$

इकाई .15 आयनी साम्य

इकाई की रूपरेखा

- 15.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 15.2 विद्युत्-अपघट्य तथा विद्युत्-अनपघट्य : अम्ल, क्षारक तथा लवण
 - अम्लो व क्षारको की आरेनिस संकल्पना
 - अम्लो व क्षारको की लोरी-ब्रन्सटेद संकल्पना
 - लूइस अम्ल व क्षारक
- 15.3 दुर्बल अम्लो व क्षारको में आयनी साम्यावस्था
 - दुर्बल अम्ल
 - दुर्बल क्षारक
 - बहुप्रोटी अम्ल
- 15.4 जल का आयनी गुणनफल
- 15.5 pH स्केल
- 15.6 सम-आयन प्रभाव
- 15.7 उभय प्रतिरोधी (buffer) विलयन
- 15.8 जल-अपघटन
- 15.9 सूचक
- 15.10 विलेयता तथा विलेयता गुणनफल
- 15.11 सम-आयन प्रभाव तथा एक अल्प विलेय लवण की विलेयता
- 15.12 सारांश
- 15.13 अंत में कुछ प्रश्न
- 15.14 उत्तर

15.1 प्रस्तावना

हमने इकाई 14 में यह देखा है कि विलयन में किसी भी उत्क्रमणीय अभिक्रिया पर द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम लागू किया जा सकता है। तथा साम्य स्थिरांक को विभिन्न अभिकारकों व उत्पादों की सांद्रता के रूप में अभिव्यक्त किया जा सकता है। इस इकाई में हम यह पता लगाएंगे कि साम्य व्यंजक का उपयोग विद्युत्-अपघट्य विलयनों के लिए किस प्रकार किया जा सकता है। आप जानते हैं कि विलयन में एक विलायक तथा कम से कम एक विलेय होता है। चूंकि अधिकतर अभिक्रियाओं में जल विलायक होता है, हम केवल जलीय विलयनों के साम्य का ही अध्ययन करेंगे।

हम इन साम्यों का अध्ययन कई चरणों में करेंगे। सबसे पहले हम साम्य को उन विलेय निकाशों में लागू करेंगे जो जल में वियोजित तो होते हैं, परन्तु जल उन्हें और किसी रूप में प्रभावित नहीं करता है। उसके बाद हम जल के वियोजन के साम्य का अध्ययन करेंगे। अंततः हम उन स्थितियों का अध्ययन करेंगे जहाँ पर दोनों साम्यों का एक साथ अध्ययन किया जाता है। इन अध्ययनों का वैश्लेषिक, औद्योगिक व जैव रसायन के क्षेत्रों में काफी अनुप्रयोग होता है।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप—

- अम्लो व क्षारको को विभिन्न धारणाओं के आधार पर परिभाषित कर सकेंगे,
- दुर्बल अम्लो, दुर्बल क्षारको व जल के वियोजन के लिए साम्य स्थिरांक व्यंजको को लिख सकेंगे,
- pH स्केल को परिभाषित कर सकेंगे,
- अम्लो व क्षारको के वियोजन पर, किसी सम-आयन वाले पदार्थ के प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे,
- उभय प्रतिरोधी विलयन की परिभाषा दे सकेंगे और उन विलयनों के अनुप्रयोगों की व्याख्या कर सकेंगे,
- जल-अपघटन का अर्थ बता सकेंगे व जलापघटन स्थिरांक का परिकलन कर सकेंगे,
- विभिन्न लवणों की घुलनशीलता व विलेयता गुणनफल के बीच संबंध ज्ञात कर सकेंगे, और
- अवक्षेपण अभिक्रिया में इसके अनुप्रयोग की व्याख्या कर सकेंगे।

15.2 विद्युत्-अपघट्य तथा विद्युत्-अनपघट्य : अम्ल, क्षारक तथा लवण

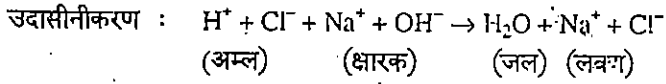
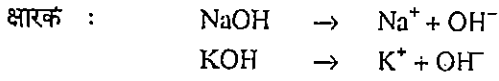
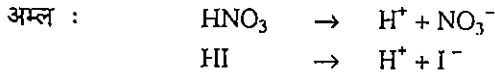
इस इकाई में हम अपनी चर्चा को विद्युत्-अपघट्यों के विलयनों तक ही सीमित रखेंगे। इसलिए यह आवश्यक है कि हम यह जान लें कि विद्युत्-अपघट्य व विद्युत्-अनपघट्य क्या होते हैं? यदि हम दो आवेशित इलेक्ट्रोडों को शुद्ध जल में रखें तो उसमें अति सूक्ष्म मात्रा में विद्युत् धारा का प्रवाह होगा। परन्तु यदि हम जल में थोड़ी मात्रा में साधारण लवण (NaCl) डाल दें तब उसमें विद्युत् धारा-प्रवाह काफी सरल हो जाता है। इसका कारण यह है कि जल में लवण अपने अवयवों—सोडियम आयनों व क्लोराइड आयनों—में वियोजित हो जाता है। सोडियम आयन जो कि धनावेशित होते हैं, ऋणावेशित इलेक्ट्रोड की ओर जाते हैं। इस प्रकार इन आयनों द्वारा विद्युत् धारा का प्रवाह होता है। वह सभी पदार्थ जो जल में घुलने पर विद्युत् का चलन करते हैं, विद्युत्-अपघट्य कहलाते हैं। अम्ल, क्षारक व लवण इसके सामान्य उदाहरण हैं। दूसरी ओर वह सभी पदार्थ जो जल में घुलने पर विद्युत् का चलन नहीं करते हैं, विद्युत्-अनपघट्य कहलाते हैं।

ऐसा आवश्यक नहीं है कि कोई पदार्थ विलयन में पूरा का पूरा आयनित हो जाए। वह थोड़ी मात्रा में भी आयनित हो सकता है। इस प्रकार हम विद्युत्-अपघट्यों को गुणात्मक रूप से दो वर्गों में वर्गीकृत कर सकते हैं। वह सभी पदार्थ जो लगभग पूरी तरह से वियोजित होते हैं उन्हें प्रबल विद्युत्-अपघट्य व जो केवल कुछ मात्रा में ही वियोजित होते हैं उन्हें दुर्बल विद्युत्-अपघट्य कहा जाता है। अधिकतर अम्ल जैसे कि ऐसीटिक अम्ल, ऑक्सैलिक अम्ल, सल्फ्यूरस अम्ल इत्यादि तथा कुछ लवण जैसे कि लेड ऐसीटेट तथा मर्क्यूरिक क्लोराइड, आदि दुर्बल विद्युत्-अपघट्य हैं। दूसरी ओर अधिकतर लवण व कुछ अम्ल जैसे कि परक्लोरिक, नाइट्रिक, हाइड्रोक्लोरिक, सल्फ्यूरिक इत्यादि प्रबल विद्युत्-अपघट्यों के वर्ग में आते हैं।

हमारी अधिकतर चर्चा दुर्बल अम्लों व दुर्बल क्षारकों के साम्य तक ही सीमित रहेगी। अम्लों व क्षारकों को कई प्रकार से परिभाषित किया जाता है। साम्य व्यंजक का अनुप्रयोग हर प्रकार की परिभाषा में एक समान ही रहता है। फिर भी, इन अलग-अलग धारणाओं का स्पष्ट ज्ञान होना वांछनीय है।

15.2.1 अम्लों व क्षारकों की आरेनिअस संकल्पना

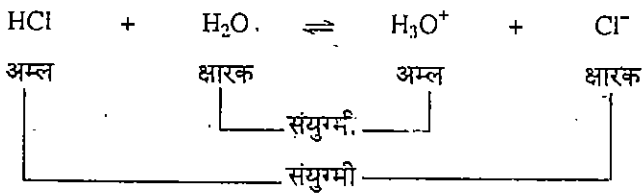
आरेनिअस (Arrhenius) ने जल में घुलकर हाइड्रोजन आयन देने वाले पदार्थ को अम्ल व हाइड्रॉक्सिल आयन देने वाले पदार्थ को क्षारक के रूप में परिभाषित किया। जब एक अम्ल किसी क्षारक से अभिक्रिया करता है तब लवण व जल प्राप्त होते हैं तथा इस प्रक्रम को उदासीनीकरण अभिक्रिया कहते हैं। निम्नलिखित उदाहरण इस परिभाषा को स्पष्ट करेंगे :



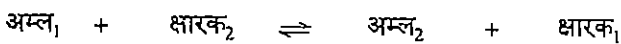
यह सबसे सामान्य व सबसे अधिक उपयोग में आने वाली संकल्पना है। परन्तु इस संकल्पना में दो मुख्य परिसीमाएँ हैं। पहली यह कि यह संकल्पना विलायक की भूमिका को ध्यान में नहीं रखती है तथा दूसरी यह कि बहुत से पदार्थ जिन्हें हाइड्रोजन आयन या हाइड्रॉक्सिल आयन नहीं होते हैं, फिर भी वह अपनी अभिक्रियाओं में अम्लों व क्षारकों जैसा व्यवहार दर्शाते हैं। उदाहरण के लिए, अमोनिया (NH_3) अम्ल से अभिक्रिया में प्रतिक्रियाक्षारक का व्यवहार दर्शाती है परन्तु इसमें हाइड्रॉक्सिल आयन नहीं होते हैं। इसी प्रकार से BF_3 में हाइड्रोजन आयन नहीं होते परन्तु यह NH_3 जैसे क्षारक के साथ अम्ल के रूप में कार्य करता है।

15.2.2 अम्लों व क्षारकों की लोरी-ब्रन्सटेट संकल्पना

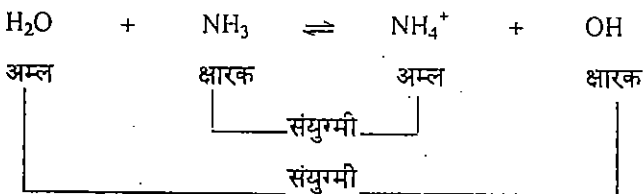
सन् 1923 में दो रसायनज्ञों, लोरी (Lowry) तथा ब्रन्सटेट (Bronsted) ने अम्लों व क्षारकों के लिए एक विस्तृत परिभाषा प्रतिपादित की। कोई भी पदार्थ (अणु या आयन) जो प्रोटॉन दाता की तरह कार्य कर सकता है, उसे अम्ल व जो प्रोटॉन ग्राही हो उसे क्षारक के रूप में उन्होंने परिभाषित किया। चूँकि एक प्रोटॉन किसी विलायक में स्वतंत्र रूप में नहीं रह सकता है, यह सदैव किसी संयुग्मी क्षारक से संबद्ध पाया जाता है। इस प्रकार कोई भी दो पदार्थ जो प्रोटॉन (H^+) के लाभ व हानि के द्वारा संबद्धित हैं उन्हें संयुग्मी अम्ल-क्षारक युगल कहा जाता है। उदाहरण के लिए HCl एक अम्ल है जिसका संयुग्मी क्षारक Cl^- है। प्रत्येक अम्ल HA का एक संयुग्मी क्षारक A^- होता है जो एक प्रोटॉन के खोने पर बनता है व प्रत्येक क्षारक A^- का एक संयुग्मी अम्ल होता है जो क्षारक द्वारा प्रोटॉन ग्रहण करने पर बनता है। अर्थात् हम HCl की जल से अभिक्रिया को देखें :



यहाँ पर जल के अणु, HCl (प्रोटॉन दाता) अम्ल के प्रति क्षारक (प्रोटॉन ग्राही) के रूप में कार्य करते हुए संयुग्मी अम्ल व क्षारक, क्रमशः, H_3O^+ व Cl^- बनाते हैं। इसे एक और तरीके से भी दर्शाया जा सकता है।



अम्ल₁ व क्षारक₁ तथा अम्ल₂ व क्षारक₂ संयुग्मी युगल बनाते हैं। अर्थात्, एक और उदाहरण लें :

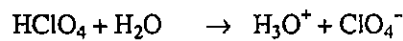
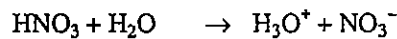


इस उदाहरण में H₂O एक अम्ल की तरह तथा NH₃ एक क्षारक की तरह कार्य कर रहा है। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि जल एक अभिक्रिया में क्षारक व दूसरी में अम्ल के रूप में कार्य करता है। इसके अतिरिक्त एक प्रबल क्षारक, दुर्बल अम्ल से संबंधित प्रोटॉन को प्राप्त करता है। इस प्रकार, जल का अणु, क्लोराइड आयन की तुलना में प्रबल क्षारक की तरह कार्य करता है तथा प्रबल अम्ल, H₃O⁺ व दुर्बल क्षारक, Cl⁻ उत्पन्न करता है। सारणी 15.1 में ब्रन्स्टेद अम्लों व क्षारकों के कुछ उदाहरण दिए गए हैं।

सारणी 15.1 : ब्रन्स्टेद अम्ल व उनके संयुग्मी क्षारक

अम्ल	क्षारक	अम्ल	क्षारक
H ₃ O ⁺	H ₂ O	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
H ₂ O	OH ⁻	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻
HCl	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	NH ₃
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	NH ₃	NH ₂ ⁻

इस संकल्पना की दो महत्वपूर्ण उपयोगिताएं सुस्पष्ट हैं। पहला, यह कि कोई भी पदार्थ जो प्रोटीन ग्रहण कर सकता है उसे क्षारक कहते हैं, क्षारक के रूप में वर्गीकृत होने के लिए उसमें हाइड्रॉक्सिल आयन का होना आवश्यक नहीं है। ऊपर दी गई अभिक्रिया इसका एक अच्छा उदाहरण है जहाँ NH₃ बिना किसी O⁻ के, जल के प्रति क्षारक की तरह कार्य करती है। दूसरी ओर, कोई यौगिक जिसमें प्रोटॉन केवल एक ग्राही की उपस्थिति में ही अम्ल की तरह कार्य कर सकता है। दूसरी उपयोगिता यह है कि अम्ल की प्रबलता विलायक पर निर्भर करती है। इसलिए एक अम्ल जो जल में प्रबल अम्ल का व्यवहार दर्शाता है, वह किसी दूसरे विलायक में दुर्बल अम्ल की तरह भी कार्य कर सकता है। यह दूसरे विलायक की प्रोटीन ग्राही क्षमता पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए, HClO₄, HBr और HNO₃ इत्यादि सभी, जल में प्रबल अम्ल हैं जैसा कि नीचे दर्शाया गया है।



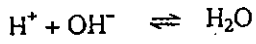
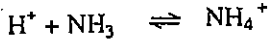
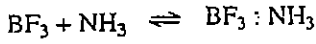
ये अभिक्रियाएं ऐसा संकेत देती हैं कि इनमें साम्य लगभग पूरी तरह से दाईं ओर को है। चूंकि जल में उनका वियोजन पूरा होता है, इसलिए एकल तीर के चिन्ह का उपयोग किया गया है। इन परिस्थितियों में हम यह अंतर नहीं कर सकते कि इनमें कौन प्रबल व कौन दुर्बल है। कारण स्पष्ट है, क्योंकि जल इन सभी अम्लों के लिए प्रबल क्षारक है। जल इन सभी अम्लों की प्रबलता को एक स्तर पर ले आता है तथा सभी को प्रबल अम्ल कहा जाता है। परन्तु यदि हम इन अम्लों को किसी और विलायक, जो जल से दुर्बल क्षारक है, जैसे कि फार्मिक अम्ल, में घोले, तो स्थिति बदल जाएगी। इस क्षारक में प्रबलता का क्रम : परक्लोरिक अम्ल > नाइट्रिक अम्ल > हाइड्रोब्रोमिक अम्ल है। पहले पहले तो ऐसा करना हास्यास्पद लगता है क्योंकि हम फार्मिक अम्ल को क्षारक कह रहे हैं, परन्तु ध्यानपूर्वक देखने पर यह भ्रम दूर हो जाएगा। इसमें कोई संदेह नहीं है फार्मिक अम्ल में एक प्रोटॉन है जो जल को दिया जा सकता है, इसलिए इसे अम्लों के वर्ग में रखा गया है। परन्तु यह अपने से प्रबल अम्ल से प्रोटॉन ग्रहण भी कर सकता है तथा उसके प्रति क्षारक का व्यवहार दर्शाता है जैसे कि निम्न अभिक्रिया में दर्शाया गया है :



इस प्रकार, ब्रन्स्टेद की अम्लों व क्षारकों की परिभाषा आरेनिस की संकल्पना से अधिक विस्तृत है।

15.2.3 लूइस अम्ल व क्षारक

ऐसी कई अभिक्रियाएँ हैं जो अम्ल-क्षारक उदासीनीकरण अभिक्रिया से समानता रखती हैं परन्तु जहाँ प्रोटॉन संबद्ध नहीं होते हैं। स्पष्टतः, आरेनेअस अथवा ब्रन्सटेद की संकल्पनाएँ इन अभिक्रियाओं के लिए उपयोग में नहीं लाई जा सकती हैं। लूइस ने अम्लों व क्षारकों को एक भिन्न प्रकार से परिभाषित किया जिसका अनुप्रयोग और भी विस्तृत है। लूइस के अनुसार अम्ल एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही व क्षारक एक इलेक्ट्रॉन युग्म दाता है। दूसरे शब्दों में कोई पदार्थ जो इलेक्ट्रॉनों का एक युग्म ग्रहण कर सकता है, वह अम्ल व जो पदार्थ एक इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करता है, वह एक क्षारक है। लूइस अम्ल-क्षारक अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण हैं :



ऊपर दी गई अभिक्रियाओं में ब्रन्सटेद क्षारक जैसे कि OH^- या NH_3 लूइस क्षारक भी है, क्योंकि वह इलेक्ट्रॉन देकर प्रोटॉन से अभिक्रिया करते हैं, किन्तु लूइस अम्ल, अत्यावश्यक रूप से ब्रन्सटेद अम्ल नहीं होता है क्योंकि ब्रन्सटेद अम्ल में प्रोटॉन का होना आवश्यक है जो क्षारक को प्रदान किया जा सके, जबकि लूइस अम्ल के लिए ऐसी कोई शर्त नहीं है।

अपनी चर्चा में हम मुख्यतः जलीय विलयनों से संबद्ध रहेंगे जहाँ पर प्रोटॉन का स्थानान्तरण होता है इसलिए इस विषय के लिए लूइस संकल्पनाएँ अधिक उपयोगी नहीं हैं। फिर भी, लूइस संकल्पना के विस्तृत अनुप्रयोग व विभिन्न धारणाओं की संपूर्णता को ध्यान में रखते हुए इसको यहाँ सम्मिलित किया गया है।

बोध प्रश्न 1

उदाहरण के साथ, लूइस व ब्रन्सटेद अम्लों में अंतर बताइए।

15.3 दुर्बल अम्लों व क्षारकों में आयनी साम्यावस्था

तनु विलयन में भी दुर्बल विद्युत्-अपघट्य बहुत कम मात्रा में वियोजित होते हैं तथा कभी भी पूर्ण रूप से वियोजित नहीं होते हैं। इसलिए दुर्बल अम्लों व क्षारकों के विलयन में वियोजन से उत्पन्न आयनों व अवियोजित अणुओं के बीच साम्य होता है। इस प्रकार के साम्य पर द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम (Law of mass action) को लागू किया जा सकता है। सरलता के लिए हम समीकरण 14.30 (इकाई 14 से) का उपयोग करेंगे। अम्लों व क्षारकों के साम्य स्थिरांको को क्रमशः K_a व K_b के चिह्न द्वारा दर्शाया जाता है। इन साम्य स्थिरांको, K_a व K_b को अम्लों व क्षारकों के वियोजन स्थिरांक कहा जाता है।

15.3.1 दुर्बल अम्ल

यदि HA किसी दुर्बल अम्ल को दर्शाता है तब हम वियोजन अभिक्रिया को इस प्रकार लिख सकते हैं :



तथा संगत वियोजन स्थिरांक निम्न होगा—

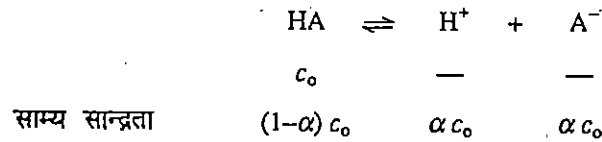
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots(15.2)$$

यद्यपि हम सरलता के लिए समीकरणों में H^+ लिखते हैं परन्तु स्वतंत्र H^+ आयन विलयन में नहीं रह सकते हैं। यह सदैव ही विलायक के अणुओं से संबद्ध होता है। जलीय विलयन में हम इसे H_3O^+ द्वारा दर्शाते हैं किन्तु ऐसा पाया गया है कि यह H_9O_4^+ के रूप में होता है।

संकुलो (Complexes) में धातु आयन इलेक्ट्रॉन युग्मों को ग्रहण करते हैं तथा लूइस अम्लों की तरह कार्य करते हैं।

हमने समीकरण 15.1 में H_2O को इसलिए नहीं लिखा क्योंकि लवण की बहुत अधिक सांद्रता होने पर भी जल की सांद्रता स्थिर रहती है।

यदि c_0 अम्ल की आरंभिक सांद्रता तथा α वियोजन-मात्रा (degree of dissociation) हो तब साम्य सांद्रताएं निम्न होंगी :



इन मानों को समीकरण 15.2 में रखने से :

$$K_a = \frac{[\alpha c_0][\alpha c_0]}{[(1-\alpha)c_0]}$$

$$\text{अथवा } K_a = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha}$$

...(15.3)

समीकरण 15.3 के अनुप्रयोग को निम्नलिखित उदाहरणों द्वारा समझा जा सकता है :

उदाहरण 1

298 K पर, ऐसीटिक अम्ल का 0.100 M विलयन, 1.34% आयनित होता है। ऐसीटिक अम्ल के आयनन स्थिरांक का परिकलन कीजिए :

हल

K_a तथा K_b को सामान्यतः विमाहीन मात्राओं के रूप में अभिव्यक्त किया जाता है।

चूँकि $\alpha = 0.0134$, $[\text{H}^+] = \alpha c_0 = 0.0134 \times 0.100 \text{ M}$

$$= 0.00134 \text{ M} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ तथा } [\text{CH}_3\text{COOH}] = (1-0.0134) \times 0.100 \text{ M} \\ = 0.09866 \text{ M}$$

$$\therefore K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0.00134)^2}{0.09866}$$

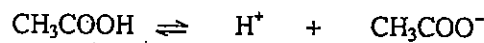
$$\text{अथवा } K_a = 1.82 \times 10^{-5}$$

उदाहरण 2

ऐसीटिक अम्ल के विलयन में पर आयनों की सांद्रता का परिकलन कीजिए

हल

समीकरण 15.1 के अनुसार, हम लिख सकते हैं कि



$$\begin{array}{ccc} \text{साम्य सांद्रता} & c_0(1-\alpha) & c_0\alpha & c_0\alpha \end{array}$$

ऐसीटिक अम्ल की आरंभिक सांद्रता, $c_0 = 1.0 \text{ M}$

$$\therefore [\text{H}^+] = c_0 \alpha \text{ M}$$

$$= \alpha \text{ M}$$

α का मान समीकरण 15.3 में K_a तथा c_0 का मान रखकर ज्ञात किया जा सकता है।

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

α के लिए हल करने पर, हमें इसका मान मिलता है 4.2×10^{-3} ; दूसरा मान ऋणात्मक है जिसकी कोई भौतिक सार्थकता नहीं है। इसलिए 1M ऐसीटिक अम्ल में $[\text{H}^+] = \alpha \text{ M} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$

एकक्षारकी अम्ल (monobasic acid) जैसे कि ऐसीटिक अम्ल के लिए $[\text{H}^+] = [\text{अम्ल}] \times \text{वियोजन मात्रा}$

सरल करने के लिए $K_a = \alpha^2 c_0$

केवल तभी मान्य है जब α का मान 1 की तुलना में अत्यंत कम हो तथा जब इसे 1 में से घटाना हो, तब इसे छोड़ा जा सके।

यदि वियोजन मात्रा अत्यंत कम हो तब समीकरण 15.3 को और भी सरल बनाया जा सकता है, अर्थात्

$$\text{यदि } \alpha \ll 1 \text{ तब } K_a = \alpha^2 c_0$$

दोनों ओर c_0 से गुणा करने पर, हमें समीकरण मिलता है,

$$K_a c_0 = \alpha^2 c_0^2$$

$$\text{अथवा } c_0 \alpha = \sqrt{K_a c_0}$$

$$\text{या } [H^+] = \sqrt{K_a c_0} \quad \dots(15.4)$$

याद रहे कि समीकरण 15.4 को व्युत्पन्न करने के लिए हमने दो कल्पनाएं की हैं। पहली, यह कि वियोजन मात्रा का मान 1 से अत्यंत कम है तथा दूसरी यह कि जल, जिसका विलायक के रूप में उपयोग किया गया है, अम्ल के साम्य को प्रभावित नहीं करता है।

15.3.2 दुर्बल क्षारक

एक दुर्बल क्षारक, BOH के लिए हम निम्न समीकरण लिख सकते हैं



$$\text{तथा } K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad \dots(15.6)$$

यदि c_0 क्षारक की आरंभिक सांद्रता है तथा α वियोजन मात्रा है तब,

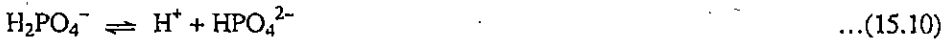
$$K_b = \frac{[\alpha c_0][\alpha c_0]}{[(1-\alpha)c_0]} = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha} \quad \dots(15.7)$$

$$\text{तथा, } [OH^-] = \alpha c_0 = \sqrt{K_b c_0} \text{ यदि } \alpha \ll 1 \quad \dots(15.8)$$

15.3.3 बहुप्रोटी अम्ल

वह अम्ल जिनके अणु में एक से अधिक हाइड्रोजन के परमाणु हैं तथा जो एक से अधिक चरणों में वियोजित हो सकते हैं, बहुप्रोटी अम्ल कहलाते हैं। आयनन का प्रत्येक चरण एक साम्य स्थिरांक से संबद्ध होता है।

उदाहरण के लिए फॉस्फोरिक अम्ल लीजिए, जो कि एक त्रिप्रोटी अम्ल है। इसे त्रिआम्ल भी कहा जाता है जिसका तात्पर्य यह है कि अम्ल का प्रत्येक मोल क्षारक के तीन मोलों का उदासीनीकरण कर सकता है। वियोजन अभिक्रियाओं को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है—



इनमें से प्रत्येक वियोजन चरण साम्य स्थिरांक से संबद्ध है जिसे निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है—

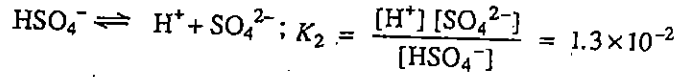
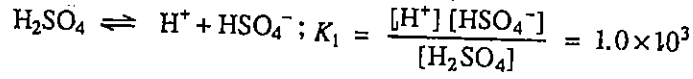
$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad \dots(15.12)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad \dots(15.13)$$

$$\text{तथा } K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \quad \dots(15.14)$$

इन तीन साम्य स्थिरांकों का वास्तविक मान $K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$, $K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$ तथा $K_3 = 1.0 \times 10^{-12}$ पाया गया है जो कि घटते हुए क्रम में है। ऐसा अपेक्षित भी है क्योंकि एक अवियोजित अणु, H_3PO_4 अपने प्रोटॉन को, ऋणावेशित, $H_2PO_4^-$ आयन की तुलना में, अधिक सरलता से छोड़ सकता है। $H_2PO_4^-$ अपने प्रोटॉन को, द्वि-ऋणात्मक आवेश वाले HPO_4^{2-} के मुकाबले अधिक सरलता से छोड़ सकता है। इस प्रकार फॉस्फोरिक अम्ल के विलयन में प्रमुख स्पीशीज़ H_3PO_4 , H^+ तथा $H_2PO_4^-$ होगी, HPO_4^{2-} की मात्रा इनसे कम व PO_4^{3-} की सबसे कम होगी।

एक दूसरा सामान्य उदाहरण H_2SO_4 है जो कि इस प्रकार वियोजित होता है —



ऊपर दी गई संकल्पनाओं की जानकारी को परखने के लिए निम्न बोध प्रश्न हल कीजिए।
बोध प्रश्न 2

NH_4OH के 1.0 M विलयन के लिए 298 K पर OH^- आयनों की सांद्रता का परिकलन कीजिए
($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)

15.4 जल का आयनी गुणनफल

जल सबसे अधिक उपयोग में आने वाला विलायक है तथा यह उभयधर्मी (amphoteric) होता है। जल के वियोजन को इस प्रकार लिख सकते हैं,



एक उभयधर्मी पदार्थ अम्ल व क्षारक दोनों की तरह कार्य करता है।

यद्यपि समीकरण 15.15 तथा 15.16 एक ही साम्य के निरूपण हैं, समीकरण 15.16 एक अधिक अच्छा निरूपण है क्योंकि अत्यंत लघु आकार व अत्यधिक आवेश घनत्व वाला (high charge density) स्वतंत्र प्रोटॉन विलयन में अपना स्वतंत्र अस्तित्व नहीं रख सकता तथा इसलिए यह जल के एक अणु से संलग्न हो जाता है। फिर भी, चूँकि दोनों समीकरणों के अनुसार हमारा साम्य स्थिरांक का परिकलन समान रहता है, सरलता के लिए जल के साम्य को हम समीकरण 15.15 द्वारा ही निरूपित करेंगे तथा साम्य स्थिरांक को निम्न प्रकार से लिखेंगे,



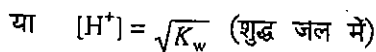
शुद्ध जल में H_2O के अणुओं की सान्द्रता लगभग 55.4 M होती है और क्योंकि H_2O का वियोजन इसकी सांद्रता की तुलना में नगण्य होता है, हम आसानी से यह मान सकते हैं कि साम्य पर H_2O की सांद्रता एक स्थिर मात्रा है। इस प्रकार, समीकरण 15.18 में $K[\text{H}_2\text{O}]$ को हम एक नए स्थिरांक K_w द्वारा प्रतिस्थापित कर सकते हैं, जिसे जल का आयनी गुणनफल कहा जाता है, इस प्रकार,



298 K पर K_w का प्रायोगिक मान 1.0×10^{-14} है, इस प्रकार



चूँकि शुद्ध जल के वियोजन से प्राप्त H^+ तथा OH^- की मात्रा बराबर होती है, प्रत्येक आयन की सांद्रता



अगले भाग में हम pH स्केल की चर्चा करेंगे जो कि H^+ आयन की सांद्रता को अभिव्यक्त करने में काफी सुविधाजनक है। किसी भी साम्य स्थिरांक की तरह, K_w भी तापमान पर निर्भर करता है।

एक dm^3 जल का 298 K पर द्रव्यमान 0.998 kg होता है। H_2O के एक मोल का द्रव्यमान 0.018 kg है। इसलिए 0.998 kg या 1 dm^3 जल में, H_2O के मोलों की संख्या निम्न होती है

$$= 55.4 \left(\approx \frac{0.998 \text{ kg}}{0.018 \text{ kg mol}^{-1}} \right)$$

जिले जल की मोलरता कहा जाता है।

समीकरण 15.17 में दिए गए जल के साम्य के अनुसार

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

माना कि हम जल में अम्ल की थोड़ी सी मात्रा डालकर साम्य पर H^+ आयन की सांद्रता बढ़ा दें तब इस बढ़ोत्तरी के प्रभाव के प्रतिरोध हेतु साम्य तुरंत ही विपरीत दिशा में चला जाता है। इसके लिए डाले गए H^+ आयन OH^- आयनों से मिलकर तब तक अवियोजित जल बनाते हैं जब तक कि समीकरण 15.19 संतुष्ट न हों जाए। साम्य के फिर से स्थापित हो जाने पर विलयन में हाइड्रोजन आयनों की सांद्रता हाइड्रॉक्सिल आयनों से अधिक हो जायेगी। इस प्रकार जब भी जल में हाइड्रोजन की सांद्रता $1.0 \times 10^{-7} M$ से अधिक होती है हम विलयन को अम्लीय कहते हैं। तथा जब जल में हाइड्रोजन आयनों की सांद्रता $1.0 \times 10^{-7} M$ से कम होती है तब हम इसे क्षारकीय विलयन कहते हैं। इन निम्न सांद्रताओं को $\cdot 10$ की ऋणात्मक घात के रूप में लिखने की अपेक्षा इन्हें उनके ऋणात्मक लघुगणक के रूप में लिखना अधिक सुविधाजनक है। इसलिए H^+ की सांद्रता को $1.0 \times 10^{-7} M$ लिखने की अपेक्षा हम इसे $-\log(1 \times 10^{-7})$ या केवल 7 लिखते हैं। इस संख्या को हम pH के चिह्न द्वारा दर्शाते हैं। इस प्रकार

$$pH = -\log [H^+] \quad \dots(15.23)$$

$$\text{या } [H^+] = 10^{-pH} \quad \dots(15.24)$$

जहाँ H^+ आयन की सांद्रता को mol dm^{-3} में अभिव्यक्त किया जाता है। ऋणात्मक लघुगणक की संकल्पना को दूसरे आयनों की सांद्रता के लिए भी उपयोग में लाया जा सकता है। उदाहरण के लिए, pOH , OH^- आयनों की व pM धातु आयनों की सांद्रता को दर्शाते हैं।

उदाहरण 3

एक विलयन जिसका pH 4.5 है, उसमें H^+ आयनों की सांद्रता परिकलित कीजिए।

हल

समीकरण $pH = -\log [H^+]$ का उपयोग करते हुए

$$4.5 = -\log [H^+]$$

$$\text{अथवा } \log [H^+] = -4.5$$

$$\text{अर्थात् } [H^+] = 10^{-4.5} M$$

$$= 10^{-(5+0.5)} M \quad \dots \text{चरण (i)}$$

$$= 10^{0.5} \times 10^{-5} M \quad \dots \text{चरण (ii)}$$

$$= 3.2 \times 10^{-5} M \quad \dots \text{चरण (iii)}$$

शुद्ध जल का pH मान 7 होगा क्योंकि उसमें H^+ आयन व OH^- आयन दोनों की सांद्रता (298 K पर) $1 \times 10^{-7} M$ के बराबर है।

अम्लीय विलयन का pH 7 से कम व क्षारकीय विलयन का अधिक होगा।

आइए, हम कुछ सरल परिकलन करके यह देखें कि थोड़ी मात्रा में प्रबल अम्ल डालने पर जल का स्व-आयनन साम्य (ionisation equilibrium) मात्रात्मक रूप में किस प्रकार प्रभावित होता है। 1 dm^3 जल में 0.010 mol HCl का एक विलयन लें। इसमें HCl के कारण H^+ आयनों की सांद्रता $1.0 \times 10^{-2} M$ होगी। यह अम्ल, जल के साम्य को, प्रभावित करेगा तथा साम्य को बाईं ओर को विस्थापित करेगा ताकि जल के वियोजन में कमी हो जाए। इस प्रकार जल के स्व-आयनन द्वारा प्राप्त H^+ आयनों की सांद्रता ($\approx 1.0 \times 10^{-7} M$) डाले गए अम्ल द्वारा प्राप्त H^+ आयनों की सांद्रता ($10^{-2} M$) की तुलना में नगण्य होगी। इसलिए यहाँ पर

10^x का मान ज्ञात करने के लिए x का प्रतिलघुगणक देखें।

i) यदि x घनात्मक है तब सीधे-सीधे प्रतिलघुगणक देख लें। उदाहरण के लिए,

$$(1) 10^{0.5} = 0.5 \text{ का प्रतिलघुगणक} = 3.2$$

$$(2) 10^{2.4} = 2.4 \text{ का प्रतिलघुगणक} = 2.5 \times 10^2$$

ii) यदि x ऋणात्मक है तब निम्नलिखित विधि अपनाएँ

चरण (i) : ऋणात्मक घात को एक ऋणात्मक पूर्णांक व एक घनात्मक भिन्न के रूप में लिखा जाता है।

चरण (ii) : प्राप्त हुई संख्या को दो पदों के 'गुणनफल' के रूप में लिखें।

चरण (iii) : $\cdot 10$ की घात के रूप में लिखें घनात्मक भिन्न का प्रतिलघुगणक, देखें व उसे 10 की घात की ऋणात्मक पूर्णांक से गुणा कर दें।

यह चरण आवश्यक है, क्योंकि प्रतिलघुगणक देखते हुए अपूर्णांश (characteristic) का घनात्मक होना आवश्यक है जबकि पूर्णांश (Mantissa) घनात्मक या ऋणात्मक, दोनों हो सकता है। ऊपर दी गई विधि को समझने के लिए उदाहरण 3 देखें।

जल के वियोजन के योगदान को छोड़ सकते हैं तथा विलयन का pH 2 होगा। तब OH⁻ आयनों की सांद्रता को इस प्रकार प्राप्त कर सकते हैं :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ M}$$

अथवा pOH = 12

हम इसे एक अलग तरीके से भी कह सकते हैं कि 10⁻² M अम्लीय विलयन में OH⁻ आयनों की सांद्रता (ऊपर दिए उदाहरण में 10⁻¹² M) H⁺ आयनों की सांद्रता (10⁻² M) की सांद्रता से कम होती है तथा दोनों का गुणनफल एक स्थिरांक होता है जो 1.0 × 10⁻¹⁴ के बराबर होता है। इसे निम्न प्रकार से लिख सकते हैं :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 = -\log K_w \quad \dots(15.25)$$

इस प्रकार शुद्ध जल व अम्ल या क्षारक के तनु विलयन में H⁺ या OH⁻ आयनों की सांद्रता को केवल विलयन के pH द्वारा ही दर्शा सकते हैं। यह भी देखा गया है कि प्रबल अम्लों या क्षारकों के विलयनों तथा दुर्बल अम्लों व क्षारकों के साधारण सांद्रित विलयनों में जल के स्व-आयनीकरण का योगदान नगण्य होता है। फिर भी, दुर्बल अम्लों व क्षारकों के तनु विलयनों में हम जल के स्व-आयनीकरण साम्य के योगदान को नहीं नकार सकते हैं। सारांश में, किसी भी अम्ल के विलयन में, H⁺ आयनों की सांद्रता का परिकलन इस प्रकार से कर सकते हैं :

- [H⁺] = अम्ल से प्राप्त [H⁺]; यदि अम्ल की सांद्रता 10⁻⁶ M से कहीं अधिक है।
- [H⁺] = अम्ल से प्राप्त [H⁺] + जल से प्राप्त [H⁺]; यदि अम्ल की सांद्रता 10⁻⁶ M और 10⁻⁸ M के बीच में हो।
- [H⁺] = जल से प्राप्त [H⁺]; यदि अम्ल की सांद्रता 10⁻⁸ M से कम हो।

ऊपर दी गई pH की कल्पनाओं के आधार पर निम्न बोध प्रश्न हल कीजिए

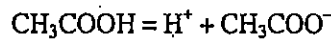
बोध प्रश्न 3

निम्नलिखित विलयनों के pH का परिकलन कीजिए।

(क) 1.0 × 10⁻⁸ M HCl (ख) 1.0 × 10⁻¹⁰ M HCl (ग) 1.0 × 10⁻¹⁰ M NaOH

15.6 सम-आयन प्रभाव

आइए, एक दुर्बल अम्ल जैसे कि ऐसीटिक अम्ल के वियोजन को ले।



जिसके साम्य स्थिरांक को निम्न प्रकार से लिया जा सकता है—

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \dots(15.26)$$

$$\text{अथवा } [\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \dots(15.27)$$

माना कि इसमें ठोस सोडियम ऐसीटेट के रूप में कुछ ऐसीटेट आयन डालते हैं। ठोस सोडियम ऐसीटेट इसलिए डालते हैं कि विलयन का आयतन न बदल जाए। चूंकि सोडियम ऐसीटेट एक प्रबल विद्युत-अपघट्य है यह विलयन में पूरा का पूरा वियोजित हो जाता है तथा Na⁺ आयन व CH₃COO⁻ आयन देता है। इस प्रकार से डाले गए ऐसीटेट आयन

ऐसीटिक अम्ल के साम्य को प्रभावित करेंगे। इसलिए साम्य विपरीत दिशा की ओर जाएगा तथा ला-शातैलिए के नियम के अनुसार जले गए ऐसीटेट के आयनों के प्रभाव के विपरीत कार्य करते हुए वह अवियोजित ऐसीटिक अम्ल बनाएगा। कुल मिलाकर हम यह कह सकते हैं कि साम्यावस्था पर सम-आयन (इस उदाहरण में ऐसीटेट आयन) डालने से अम्ल के वियोजन का दमन हो जाता है। इस प्रकार कोई भी आयन जो किसी रासायनिक साम्य से संबद्ध है, तथा दो अलग-अलग स्रोतों से आता है उसे "सम-आयन" कहते हैं। उभय प्रतिरोधी विलयनों (भाग 15.7) तथा अल्प विलेय लवणों की विलेयता (भाग 15.11) के अध्ययन में इसके प्रभाव की जानकारी अत्यंत उपयोगी है।

ऊपर की गई चर्चा के आधार पर निम्न बोध प्रश्न हल कीजिए।

बोध प्रश्न 4

NH_4OH में NH_4Cl डालने पर OH^- आयनों की सांद्रता कम हो जाती है। व्याख्या कीजिए।

15.7 उभय प्रतिरोधी (buffer) विलयन

समीकरण 15.27 को ध्यानपूर्वक देखने पर यह पता चलता है कि यदि अवियोजित ऐसीटिक अम्ल व ऐसीटेट आयनों की सांद्रता बराबर हो जाए तब हाइड्रोजन आयनों की सांद्रता (या विलयन का pH) का मान स्थिर व K_a (या $\text{p}K_a$) के बराबर होगा। यह देखने के लिए कि यह अवस्था किस प्रकार प्राप्त होती है तथा इसके उपयोग क्या है, आइए एक 1.0 M ऐसीटिक अम्ल का विलयन ले जिसके लिए $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ है। हम लिख सकते हैं कि

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{या } 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{क्योंकि } [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

यह मानते हुए कि ऐसीटिक अम्ल की आरंभिक सांद्रता 1 M की तुलना में वियोजित ऐसीटिक अम्ल की मात्रा नगण्य है, हम अवियोजित ऐसीटिक अम्ल की सांद्रता को 1 M ले सकते हैं।

$$\therefore [\text{H}^+]^2 = 1.8 \times 10^{-5} \times 1.0 \text{ M}^2$$

$$\text{या } [\text{H}^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5}} \text{ M} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

या $\text{pH} = 2.38$ अर्थात् 1.0 M ऐसीटिक अम्ल का $\text{pH} = 2.38$ है।

इस विलयन में यदि हम इतना सोडियम ऐसीटेट डाल दें कि ऐसीटेट आयन की सांद्रता 1.0 M हो जाए तब सम-आयन प्रभाव के कारण अम्ल के वियोजन का और दमन हो जाएगा। इस प्रकार ऐसीटिक अम्ल के वियोजन से प्राप्त होने वाले ऐसीटेट आयनों की सांद्रता सोडियम ऐसीटेट से प्राप्त होने वाले ऐसीटेट आयनों की तुलना में नगण्य है। इस प्रकार हम विलयन में ऐसीटेट आयनों की सांद्रता को 1.0 M ले सकते हैं। इसी तरह से यदि ऐसीटिक अम्ल का वियोजन भी बहुत कम हो तब अवियोजित ऐसीटिक अम्ल की सांद्रता को 1.0 M लिया जा सकता है। इन मानों को समीकरण 15.26 में रखें तो :

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+][1.0]}{[1.0]}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

अथवा $pH = 4.74$, अर्थात् एक विलयन जिसमें $1.0 M$ ऐसीटिक अम्ल व $1.0 M$ सोडियम ऐसीटेट है उसका $pH 4.74$ होगा।

एक दुर्बल अम्ल व उसके लवण अथवा एक दुर्बल क्षारक व उसके लवण का विलयन उभय प्रतिरोधी विलयन (buffer solution) कहलाता है। इसका एक लाभ यह है कि ऐसे विलयन थोड़ी मात्रा में प्रबल अम्ल या क्षारक डालने पर भी उसका pH लगभग स्थिर रहता है। आइए, देखें ऐसा कैसे होता है।

किसी दुर्बल अम्ल तथा उसके संयुग्मी क्षारक अथवा किसी दुर्बल क्षारक तथा उसके संयुग्मी अम्ल वाले विलयन को उभय प्रतिरोधी विलयन कहते हैं। इसकी सांद्रता कम करने पर अथवा थोड़ा अम्ल व क्षारक डालने पर यह pH के परिवर्तन का प्रतिरोध करता है।

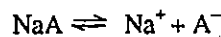
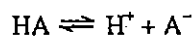
मान लीजिए कि ऊपर दिए गए ऐसीटिक अम्ल व सोडियम ऐसीटेट के विलयन, जिसे ऐसीटेट बफर कहते हैं, में हम इतना हाइड्रोक्लोरिक अम्ल डालें कि विलयन में उसकी सांद्रता $0.01 M$ हो जाय तब इसके फलस्वरूप $0.01 M H^+$ आयन, $0.01 M$ ऐसीटेट आयनों से क्रिया करके, $0.01 M$ अवियोजित ऐसीटिक अम्ल बनाएंगे। इस प्रकार अवियोजित ऐसीटिक अम्ल की सांद्रता $1.0 M$ से बढ़कर $1.01 M$ हो जाएगी। तदनुसार ऐसीटेट आयन की सांद्रता $0.01 M$ कम हो जाएगी तथा इसकी साम्य सांद्रता $(1.0 - 0.01 =) 0.99 M$ होगी। इन मानों को समीकरण 15.27 में रखते हुए,

$$[H^+] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 1.01}{0.99}$$

$$= 1.83 \times 10^{-5} M$$

∴ $pH = 4.74$, इस प्रकार हम देखते हैं कि $0.01 M HCl$ डालने पर विलयन के pH में कोई परिवर्तन नहीं हुआ है। यदि इतना ही अम्ल शुद्ध जल में डाला जाता तो उसका $pH 7$ से घटकर 2 हो जाता।

इस प्रकार, किसी दुर्बल अम्ल, HA के लिए उसके लवण जैसे कि NaA उपस्थिति में निम्नलिखित समीकरण लिखे जा सकते हैं—



समीकरण 15.2 का उपयोग करते हुए हम लिख सकते हैं कि

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\text{या } [H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

समीकरण 15.28 के दोनों ओर का लघुगुणक लेते हुए

$$\log [H^+] = \log K_a + \log \frac{[अम्ल]}{[लवण]}$$

इस प्रकार,

$$-\log [H^+] =$$

$$-\log K_a - \log \frac{[अम्ल]}{[लवण]}$$

अर्थात्

$$pH = pK_a + \log \frac{[लवण]}{[अम्ल]}$$

इस समीकरण को हेन्डर्सन समीकरण कहते हैं।

A^- की सांद्रता मुख्यतः लवण के वियोजन से होती है तथा अम्ल के वियोजन के कारण नगण्य होती है। इसी प्रकार अवियोजित अम्ल की सांद्रता अम्ल की सांद्रता आरंभिक सांद्रता के समान होती है क्योंकि वियोजन की मात्रा उपेक्षणीय होती है।

इसलिए हम लिख सकते हैं कि $[A^-] = [लवण]$ तथा $[HA] = [अम्ल]$

$$\text{या } [H^+] = K_a \frac{[अम्ल]}{[लवण]} \quad \dots(15.28)$$

दुर्बल क्षारक व उसके लवण वाले उभय प्रतिरोधी विलयन के लिए हम समीकरण 15.28 के समान समीकरण लिख सकते हैं।

$$[OH^-] = K_b \frac{[क्षारक]}{[लवण]} \quad \dots(15.29)$$

एक प्रभावी उभय प्रतिरोधी के लिए अम्ल (या क्षारक) तथा लवण की सांद्रता का अनुपात $1/10$ से $10/1$ के बीच होना चाहिए। इनको समीकरण 15.28 में रखते हुए हमें समीकरण 15.30 तथा 15.31 प्राप्त होते हैं।

$$\text{स्थिति 1 : } \frac{[अम्ल]}{[लवण]} = \frac{1}{10}$$

समीकरण 15.28 का उपयोग करते हुए $[H^+] = K_a \times \frac{1}{10}$

$$\begin{aligned} \text{लघुगुणक लेते हुए, } \log [H^+] &= \log K_a + \log \frac{1}{10} \\ &= \log K_a - 1 \end{aligned}$$

$$\text{अथवा } -\log [H^+] = -\log K_a + 1 \quad \dots(15.30)$$

$$\text{अर्थात् } pH = pK_a + 1$$

$$\text{स्थिति 2: } \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]} = 10$$

एक बार फिर समीकरण 15.28 का उपयोग करते हुए, $[H^+] = K_a \times 10$. ऊपर दिए तरीके के अनुसार,

$$pH = pK_a - 1. \quad \dots(15.31)$$

इस प्रकार pH का परिसर pK_a के मान से एकक अधिक या कम बना रहता है। उभय प्रतिरोधी विलयन का प्रकृति में मद्दतपूर्ण योगदान है। उदाहरण के लिए, रक्त में H_2CO_3/HCO_3^- बफर होता है जो pH के मान को 7.4 पर नियंत्रित करता है; बफर की अनुपस्थिति में, रक्त में अथवा शरीर के दूसरे तरल पदार्थों में एकाएक pH परिवर्तन के कारण भयंकर हानि हो सकती है। एक दूसरा उदाहरण समुद्रों का है जहाँ सिलिकेटों व बाईकार्बोनेटों की जटिल बफर क्रिया द्वारा pH लगभग 8.4 पर नियंत्रित होता है। बफर क्रिया के बिना समुद्री जीवन काफी प्रभावित हो सकता है।

औद्योगिक प्रक्रियाओं में, जैसे कि विद्युत्-लेपन (electrolysis), कागज निर्माण, ऐल्कोहॉल निसरन (alcohol brewing), चर्म संस्करण (leather tanning), इत्यादि अधिकतर रासायनिक अभिक्रियाएँ pH नियंत्रित होती हैं। वैश्लेषिक रसायन में उभय प्रतिरोधी विलयनों के असीमित अनुप्रयोग हैं। आप निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करें जो ऊपर दी गई चर्चा पर आधारित है।

बोध प्रश्न 5

0.10 M HCl के 0.1 dm³ विलयन में 2.05 × 10⁻³ kg निर्जल सोडियम ऐसीटेट डालकर एक विलयन बनाया गया है। इस विलयन का pH क्या होगा?

.....

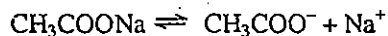
.....

.....

15.8 जल-अपघटन

अब तक हमने दो साम्यों पर विचार किया है—इनमें से एक दुर्बल अम्लों व क्षारकों के वियोजन तथा दूसरा जल के स्व-आयनीकरण का है, तथा हमने यह अवधारणा बनाई थी कि जल का साम्य, अम्ल-क्षारक साम्य को प्रभावित नहीं करता है क्योंकि जल का वियोजन उन्मुखीय रूप से कम होता है। अब हम एक ऐसे साम्य का अध्ययन करेंगे जहाँ पर जल का साम्य महत्वपूर्ण भूमिका अदा करता है। जहाँ केवल विलायक ही नहीं है अपितु विभेद से अभिक्रिया भी करता है, ऐसी प्रक्रिया को जल-अपघटन (hydrolysis) कहते हैं।

मान लीजिए कि हम सोडियम ऐसीटेट को जल में घोलते हैं, चूँकि यह एक प्रबल विद्युत्-अपघट्य है, विलयन में यह पूरी तरह से वियोजित होकर Na⁺ आयन तथा CH₃COO⁻ आयन देता है।

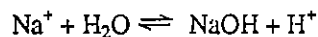


इस प्रकार से प्राप्त ऐसीटेट आयन तुरंत जल से क्रिया करके निम्न समीकरण के अनुसार अवियोजित ऐसीटिक अम्ल तथा हाइड्रॉक्सिल आयन देते हैं।

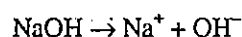


चूँकि विलयन में अब स्वतंत्र OH^- आयन हैं, यह क्षारकीय होता है।

प्रश्न यह उठता है कि Na^+ आयनों का विलयन में क्या होता है। उत्तर यह है कि वह जल से अभिक्रिया नहीं करते हैं। आइए, देखें ऐसा क्यों होता है? तर्क के लिए ही सही, हम यह मान लेते हैं कि Na^+ आयन भी ऐसीटेट आयन की तरह जल से क्रिया करते हैं। तदनुसार हम लिख सकते हैं कि

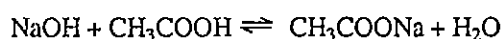


परंतु, इस प्रकार से प्राप्त NaOH पूर्ण रूप से वियोजित हो जाएगा तथा OH^- आयन देगा।



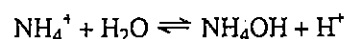
Na^+ आयन के जल-अपघटन द्वारा प्राप्त OH^- तथा H^+ आयनों की मात्रा एक समान होगी तथा यह अवियोजित जल बनाएंगे। दूसरे शब्दों में Na^+ आयन जल के साम्य को प्रभावित नहीं करेंगे।

सोडियम ऐसीटेट जैसे लवणों को एक दुर्बल अम्ल, CH_3COOH तथा एक प्रबल क्षारक, NaOH , के बीच अभिक्रिया के परिणाम के रूप में देखा जा सकता है।



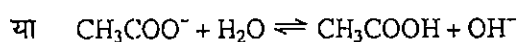
इस प्रकार हमारा निष्कर्ष यह है कि दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षारकों के लवण जल में घोलने पर क्षारकीय विलयन देते हैं।

आइए, हम एक दुर्बल क्षारक व प्रबल अम्ल के लवण जैसे कि NH_4Cl को लें। पूर्व उदाहरण की तरह यहाँ पर केवल NH_4^+ आयनों का जल अपघटन होता है।



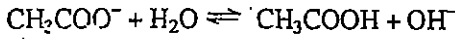
इससे विलयन में एक दुर्बल क्षारक व हाइड्रोजन आयनों की अधिकता प्राप्त होती है जिससे विलयन अम्लीय हो जाता है। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि दुर्बल क्षारक व प्रबल अम्ल का लवण अम्लीय विलयन देता है।

दुर्बल अम्ल दुर्बल क्षारक के लवणों के लिए गुणात्मक रूप से यह बता पाना संभव नहीं है कि विलयन अम्लीय होगा अथवा क्षारकीय। अमोनियम ऐसीटेट जैसे लवण को ले जहाँ पर धनायन व ऋणायन दोनों निम्न समीकरणों के अनुसार अपघटित होते हैं।



एक तरह के आयनों के जल-अपघटन द्वारा विलयन में हाइड्रोजन आयन प्राप्त होते हैं तथा दूसरे के द्वारा हाइड्रॉक्सिल आयन। इसलिए विलयन का pH दो आयनों के जल-अपघटन की मात्रा पर निर्भर करेगा। यदि NH_4^+ आयनों की जल-अपघटन मात्रा CH_3COO^- आयनों की तुलना में अधिक होती है तो विलयन अम्लीय होगा और यदि इसका विपरीत सही हुआ तब विलयन क्षारकीय होगा। यदि जल-अपघटन की मात्रा बिल्कुल बराबर हो तब विलयन उदासीन होगा जैसे कि जल-अपघटन हुआ ही न हो।

जल-अपघटन की मात्रा का निर्धारण जल-अपघटन अभिक्रिया के साम्य स्थिरांक, जिसे जलापघटन स्थिरांक (hydrolysis constant) कहते हैं, द्वारा किया जा सकता है। आइए, हम समीकरण 15.32 द्वारा दर्शाए गए साम्य को लें।



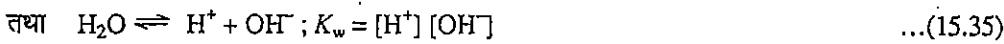
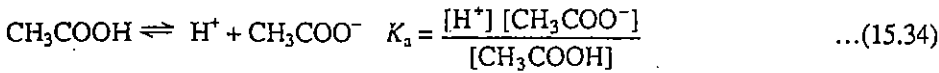
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

चूँकि जल की सांद्रता स्थिर रहती है, हम लिख सकते हैं कि

$$K_h = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \dots(15.33)$$

जहाँ K_h को जलापघटन स्थिरांक कहते हैं।

हम निम्नलिखित साम्यों को लेकर K_h के लिए एक और समीकरण प्राप्त कर सकते हैं।



समीकरणों 15.34 तथा 15.35 से हम पाते हैं :

$$\frac{K_w}{K_a} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \dots(15.36)$$

समीकरण 15.33 तथा 15.36 की तुलना द्वारा हम लिख सकते हैं कि

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} \quad \dots(15.37)$$

इसी प्रकार, NH_4^+ जैसे आयन जो एक दुर्बल क्षारक देता है, के जल-अपघटन के लिए हम लिख सकते हैं कि

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad \dots(15.38)$$

यह भी दिखाया जा सकता है कि दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक के लवण के जल-अपघटन के लिए,

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad \dots(15.39)$$

इस प्रकार, हम देखते हैं जलापघटन स्थिरांक, जल-अपघटन में प्राप्त हुए दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक के K_a व K_b से सीधा संबंधित है।

आइए, अब हम समीकरण 15.32 में दी गई अभिक्रिया के लिए जलापघटन स्थिरांक व जल-अपघटनांक (degree of hydrolysis) के बीच का संबंध ज्ञात करें। माना कि सोडियम ऐसीटेट की सांद्रता c_0 है तथा जल-अपघटनांक α है। OH^- तथा CH_3COOH दोनों की साम्य सांद्रताएँ $c_0 \alpha$ तथा CH_3COO^- के लिए $(1-\alpha)c_0$ होगी।



साम्य सांद्रता $(1-\alpha)c_0$ $c_0\alpha$ $c_0\alpha$

इन मानों को समीकरण 15.33 में रखते हुए,

$$K_h = \frac{(c_0 \alpha)(c_0 \alpha)}{(1-\alpha)c_0} = \frac{c_0 \alpha^2}{1-\alpha} \quad \dots(15.40)$$

यदि जल-अपघटनांक 1 की तुलना में कम है ($1-\alpha \approx 1$) तब

$$K_h = c_0 \alpha^2 \quad \dots(15.41)$$

या $c_0 K_h = (c_0 \alpha)^2$

या $c_0 \alpha = \sqrt{K_h c_0}$

$$\text{या } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_h c_0} \quad \dots(15.42)$$

$$\text{या } [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w c_0}{K_a}} \quad \text{क्योंकि } K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \dots(15.43)$$

इसलिए,

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w \cdot c_0}{K_a}}} = \left(\frac{K_a \cdot K_w}{c_0} \right)^{1/2} \quad \dots(15.44)$$

दशमगुणक लेते हुए तथा -1 से गुणा करने पर,

$$-\log [\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{K_a K_w}{c_0} \right)$$

$$\text{चूँकि } \frac{1}{2} \log \left(\frac{K_a K_w}{c_0} \right) = \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log c_0$$

$$-\log [\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log c_0$$

$$\text{या } \text{pH} = -\frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \log c_0 \quad \dots(15.45)$$

उदाहरण 4

सोडियम ऐसीटेट के 0.10 M विलयन में

- i) K_h
- ii) जल-अपघटनांक (α)
- iii) $[\text{OH}^-]$
- iv) 298 K पर pH

का परिकलन करें।

298 K पर, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, तथा ऐसीटिक अम्ल के लिए $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

हल

- i) समीकरण 15.37 का उपयोग करते हुए,

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

- ii) समीकरण 15.41 का उपयोग करते हुए,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{c_0}} = \sqrt{5.6 \times 10^{-9}} = 7.5 \times 10^{-5}$$

- iii) समीकरण 15.42 का उपयोग करते हुए,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h \cdot c_0} = \sqrt{5.6 \times 10^{-11}} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

- iv) $\text{p}K_a = -\log_{10} 1.8 \times 10^{-5} = 4.74$

$$\text{p}K_w = 14$$

$$\log c_0 = \log 0.10 = -1.0$$

समीकरण 15.45 का उपयोग करते हुए,

$$\text{pH} = \left(\frac{1}{2} \times 4.74 \right) + \left(\frac{1}{2} \times 14 \right) + \left(\frac{1}{2} \times (-1.0) \right) = 8.87$$

इस प्रकार, दिए गए तापमान पर किसी दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षारक के लवण जैसे कि सोडियम ऐसीटेट के लिए यदि c_0 तथा K_a ज्ञात हों तो उसके विलयन के लिए K_b , α तथा pH का परिकलन किया जा सकता है। अब जबकि हमने आयनी साम्य के अध्ययन में pH के महत्त्व को समझ लिया है, हम अपना ध्यान उन यौगिकों के समूह की तरफ करेंगे जिनका वर्णन विलयन के pH पर निर्भर करता है। इन्हें सूचक (indicators) कहा जाता है तथा अक्सर इनका उपयोग आयनी साम्य के प्रायोगिक अध्ययन में किया जाता है। अगले भाग को पढ़ने से पहले निम्न बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए जो समीकरण 15.45 को व्युत्पन्न करने के समान है।

बोध प्रश्न 6

ऐम् दर्शाइए कि एक प्रबल अम्ल तथा दुर्बल क्षारक के लवण के जल-अपघटन के लिए विलयन का pH निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है :

$$pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log c_0$$

15.9 सूचक

ऐसे कई कार्बनिक यौगिक (रंजक) हैं जिनका वर्ण विलयन में हाइड्रोजन आयनों की सांद्रता पर निर्भर करता है। सरल तौर पर विलयन का pH रंजक वर्ण का निर्धारण करता है। उदाहरण के लिए फीनालफ्थेलिन एक कार्बनिक यौगिक है तथा क्षारकीय माध्यम से यह गुलाबी वर्ण दर्शाता है लेकिन अम्लीय माध्यम में यह वर्णहीन हो जाता है। ऐसे पदार्थ या तो दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षारक होते हैं तथा जल में घुलने पर उनके वियोजित रूप का वर्ण अवियोजित रूप के वर्ण से भिन्न होता है। यदि विलयन में अवियोजित रूप की सांद्रता अधिक है तब हम दूसरा वर्ण देखते हैं। वियोजित व अवियोजित रूपों की सांद्रता विलयन के pH पर निर्भर करती है और सूचक का वियोजन इतना कम होता है कि वह विलयन के pH को प्रभावित नहीं करता है। सूचक यदि एक दुर्बल अम्ल है, तब उसके साम्य को निम्न प्रकार से दिखाया जा सकता है—



जहाँ पर HIn सूचक का अवियोजित रूप है तथा In^- वियोजित रूप। इन दो रूपों के अलग-अलग वर्ण क्रमशः I व II हैं। विलयन का pH विलयन में $[HIn]$ से $[In^-]$ के अनुपात का निर्धारण करता है। हम समीकरण 15.46 में दी गई अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक को इस प्रकार लिख सकते हैं—

$$K = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$\text{या } \frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{[H^+]}{K} \quad \dots(15.47)$$

मानव की आँख वर्ण बदलाव को केवल तभी पहचान सकती है, यदि सूचक के दो रूपों का अनुपात 0.1 से 10 के बीच हो। इस प्रकार यदि हम इस क्षेत्र में किसी सूचक का उपयोग करना चाहते हैं तब विलयन में H^+ आयनों की सांद्रता सूचक के K मान के समीप होनी चाहिए। इसीलिए हम भिन्न-भिन्न निकायों के लिए भिन्न-भिन्न सूचकों का उपयोग करते हैं। कुछ सामान्य सूचकों व उनके उपयोगी क्षेत्र सारणी 15.2 में दिए गए हैं।

सूचक	अम्ल	क्षारकीय	pH क्षेत्र
लिट्मस	लाल	नीला	5.0-8.0
फेनॉलफथेलिन	रंगहीन	गुलाबी	8.3-10.0
मेथिल-ऑरेंज	लाल	पीला	2.1-4.4
मेथिल रेड	लाल	पीला	4.2-6.3
ब्रोमोथाइमॉल ब्लू	पीला	नीला	6.0-7.6

सूचको का सबसे अधिक उपयोग वैश्लेषिक रसायन के अम्ल-क्षारक अनुमापनो में होता है।

15.10 विलेयता तथा विलेयता-गुणनफल

इकाई 10 में आपने विलेयता तथा संतृप्त विलयन के बारे में पढ़ा था। रासायनिक साम्य का एक सबसे महत्वपूर्ण अनुप्रयोग अल्प विलेय लवण जैसे कि AgCl , CaF_2 , Ag_2CO_3 , BaCrO_4 इत्यादि के अध्ययन में होता है। हम पहले विलेयता तथा एक राशि जिले विलेयता गुणनफल कहते हैं, के बीच का संबंध व्युत्पन्न करेंगे। उसके उपरांत हम इस संबंधता का अलग-अलग निकायों में अनुप्रयोग का अध्ययन करेंगे। आइए, एक सामान्य सूत्र A_xB_y वाले लवण को लें जहाँ x तथा y क्रमशः, 1 मोल लवण में उपस्थित A तथा B आयनों के मोलों की संख्या है।

उदाहरण के लिए

- i) AgCl के लिए, $x=1, y=1$
- ii) Ag_2CrO_4 के लिए, $x=2, y=1$
- iii) CaF_2 के लिए, $x=1, y=2$

एक संतृप्त विलयन में अल्प विलेय ठोस A_xB_y तथा इसके आयनों के मध्य एक साम्य होगा जिसे समीकरण 15.48 द्वारा दर्शाया जा सकता है। सरलता के लिए हम इन सभी साम्यों में s, aq इत्यादि वर्णों को छोड़ रहे हैं—



इस समय हम धनायन A पर y^+ आवेश तथा ऋणायन B पर x^- आवेश को भी छोड़ रहे हैं। समीकरण 15.48 द्वारा दर्शाई गई अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं—

$$K = \frac{[\text{A}]^x [\text{B}]^y}{[\text{A}_x\text{B}_y]} \quad \dots(15.49)$$

$[\text{A}_x\text{B}_y]$ ठोस A_xB_y की सांद्रता दर्शाता है तथा यह स्थिर होती है। इस प्रकार हम $K[\text{A}_x\text{B}_y]$ के स्थान पर एक नया स्थिरांक, K_{sp} का उपयोग कर सकते हैं जो विलेयता के गुणनफल स्थिरांक या सिर्फ विलेयता गुणनफल के रूप में जाना जाता है।

इस प्रकार समीकरण 15.49 को हम ऐसे लिख सकते हैं—

$$K_{sp} = [\text{A}]^x [\text{B}]^y \quad \dots(15.50)$$

शब्दों में समीकरण 15.50 का तात्पर्य यह है कि किसी संतृप्त विलयन में किसी अल्प विलेय लवण की विलेयता गुणनफल उसके आयनों की सांद्रता की उपयुक्त घात के गुणनफल के बराबर होता है।

यदि विलेयता $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ अथवा उससे कम होती है तब लवण को अल्प विलेय या अविलेय कहते हैं। जल को समीकरण 15.48 में नहीं रखा गया क्योंकि न तो यह अभिक्रिया में हिस्सा लेता है और न ही यह अभिक्रिया में विनता है।

मान लीजिए कि लवण की विलेयता $S \text{ mol dm}^{-3}$ है तब धनायनों व ऋणायनों की संगत सांद्रताएं क्रमशः $xS \text{ mol dm}^{-3}$ तथा $yS \text{ mol dm}^{-3}$ होगी। इन मानों को समीकरण 15.50 में रखते हुए,

$$K_{sp} = (xS)^x (yS)^y$$

$$K_{sp} = x^x \cdot y^y S^{(x+y)} \quad \dots(15.51)$$

आइए समीकरण 15.51 को अल्प विलेय लवणों जैसे कि AgCl , CaF_2 , Ag_2CO_3 पर लागू करें।

AgCl के लिए, $x=1, y=1$

इसलिए समीकरण 15.51 द्वारा

$$K_{sp} = S^2 \quad \dots(15.52)$$

आइए, एक वैकल्पिक विधि भी देखें—

ठोस AgCl व इसके आयनों के बीच साम्य को हम इस प्रकार भी लिख सकते हैं—



इस अभिक्रिया के लिए, $K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$

$$\text{या } K[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$\text{या } K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \dots(15.54)$$

यदि AgCl की विलेयता $S \text{ mol dm}^{-3}$ हो, तब विलयन में Ag^+ तथा Cl^- आयनों की सांद्रता $S \text{ mol dm}^{-3}$ के बराबर होगी। इसे समीकरण 15.54 में रखने पर,

$$K_{sp} = S \times S = S^2$$

उदाहरण 5

298 K पर सिल्वर क्लोराइड की विलेयता $1.37 \times 10^{-5} \text{ M}$ है, इसके विलेयता गुणनफल का परिकलन करें।

हल

समीकरण 15.52 का उपयोग करते हुए, $K_{sp} = S^2 = (1.37 \times 10^{-5})^2 \approx 1.88 \times 10^{-10}$

CaF_2 के लिए, $x=1$ तथा $y=2$; इनको समीकरण 15.51 में रखते हुए,

$$K_{sp} = 1^1 \times 2^2 \times S^{(1+2)}$$

$$K_{sp} = 4S^3 \quad \dots(15.55)$$

AgCl की तरह ही, ठोस CaF_2 तथा उसके आयनों में निम्न साम्य को लिखना इस विधि का विकल्प है—



तथा इस अभिक्रिया के लिए, $K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2}{[\text{CaF}_2]}$

$$\text{या } K[\text{CaF}_2] = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

$$\text{या } K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 \quad \dots(15.57)$$

यदि 'S', CaF_2 की विलेयता है, तब $[\text{Ca}^{2+}] = S$ तथा $[\text{F}^-] = 2S$

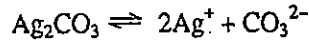
इन मानों को समीकरण 15.57 में रखते हुए

$$K_{sp} = S(2S)^2$$

$$\text{या } K_{sp} = 4S^3$$

यह वही परिणाम है जो हमें समीकरण 15.55 द्वारा मिला था। एक और उदाहरण के लिए आइए हम निम्न साम्य को लें—

अल्प विलेय लवणों की विलेयता और विलेयता गुणनफल के निर्धारण की विधि क्रमशः इकाई 16 और 17 में दी गई है।



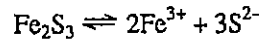
जहाँ $K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]$

यदि Ag_2CO_3 की विलेयता S है तो $[\text{Ag}^+] = 2S$ तथा $[\text{CO}_3^{2-}] = S$ उपयुक्त मानों को रखते हुए एक बार फिर

$$K_{sp} = 4S^3$$

हम समीकरण 15.51 में $x=2$ तथा $y=1$ रखकर भी यही परिणाम प्राप्त कर सकते हैं।

अंत में, आइए यह साम्य ले—



जहाँ $x=2$ तथा $y=3$, यदि Fe_2S_3 की विलेयता S हो, तब

$$K_{sp} = 2^2 \times 3^3 S^{(2+3)}$$

या $K_{sp} = 4 \times 27 S^5$

या $K_{sp} = 108 S^5$

ऊपर दिए विचारों का उपयोग करते हुए निम्न बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 7

298 K पर $\text{Bi}(\text{OH})_3$ का विलेयता स्थिरांक 4.0×10^{-31} है। इसकी विलेयता का परिकलन कीजिए।

15.11 सम-आयन प्रभाव तथा एक अल्प विलेय लवण की विलेयता

हम पहले यह देख चुके हैं कि शुद्ध जल में AgCl की विलेयता 1.37×10^{-5} तथा इसका K_{sp} 1.88×10^{-10} है। आइए, अब देखते हैं कि यदि AgCl को किसी Ag^+ वाले विलयन में घोला जाए तो उसकी विलेयता पर क्या प्रभाव पड़ेगा। इस प्रश्न का एक गुणात्मक हल "ला-शातैलिए" के नियम द्वारा जाना जा सकता है। यदि Ag^+ आयन की सांद्रता बढ़ाई जाती है तब समीकरण 15.53 द्वारा दिया गया साम्य विपरीत दिशा में जाएगा तथा Ag^+ की सांद्रता में बढ़ोत्तरी के प्रभाव का विरोध करते हुए और ठोस AgCl बन जाएगा। इस प्रकार Ag^+ जैसे सम-आयन की उपस्थिति में AgCl की विलेयता शुद्ध जल की तुलना में कम हो जाएगी। आइए, सम-आयनों की उपस्थिति में लवणों की विलेयता के परिकलन के लिए व्यंजक व्युत्पन्न करें।

(i) सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सिल्वर क्लोराइड की विलेयता

AgCl के लिए, $K_{sp} = S^2$ तथा $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S$ तभी होता है यदि दोनों आयन केवल AgCl के किसी विलायक में घुलने से उत्पन्न हुए हों।

मान लीजिए कि सिल्वर क्लोराइड को एक विलयन में घोला जाता है जिसमें $c \text{ mol dm}^{-3}$ AgNO_3 है। विलयन में, तब Ag^+ , Cl^- तथा NO_3^- आयन उपस्थित होंगे। विलयन में Cl^- आयन केवल AgCl के जल में घुलने से ही प्राप्त होते हैं। लेकिन विलयन में Ag^+ की उपस्थिति के दो स्रोत हैं— पहला AgCl के घुलने से तथा दूसरा AgNO_3 से। $c \text{ mol dm}^{-3}$ AgNO_3 का विलयन इतनी ही मात्रा में Ag^+ देगा। यह मानते हुए कि Ag^+ आयनों का यह योगदान AgCl से प्राप्त होने वाले Ag^+ आयनों से कहीं अधिक है, हम लिख सकते हैं कि

$$[\text{Ag}^+] = c$$

इस मान को समीकरण 15.54 में रखते हुए

$$K_{sp} = c [\text{Cl}^-]$$

या $[\text{Cl}^-] = \frac{1.88 \times 10^{-10}}{c} \dots (15.58)$

क्लोराइड आयनों की सांद्रता 1 dm^3 विलयन में घुले हुए AgCl के मोलों की संख्या (या इसकी विलेयता) के बराबर होगी, इसलिए

यहाँ पर दो अवधारणाएँ हैं—

- i) अल्प विलेय लवण विलयन में पूर्ण रूप से वियोजित होते हैं।
- ii) सभी प्रबल विद्युत्-अपघट्ट विलयन में पूर्णतः वियोजित होते हैं।

$$S = \frac{1.88 \times 10^{-10}}{c}$$

...(15.59)

आयनी साम्य

उदाहरण 6

AgNO₃ के 1 M विलयन में AgCl की विलेयता ज्ञात कीजिए व इसकी तुलना जल में इसकी विलेयता से कीजिए।

हल

1 M AgNO₃ की उपस्थिति में AgNO₃ की विलेयता समीकरण 15.58 का उपयोग करके निकाली जा सकती है।

$$S = \frac{1.88 \times 10^{-10}}{1} = 1.88 \times 10^{-10} \text{ M}$$

इस प्रकार 1 M AgNO₃ में AgCl की विलेयता 1.88 × 10⁻¹⁰ M है। आप देख सकते हैं कि जल में AgCl की विलेयता (1.37 × 10⁻⁵ M) की तुलना में यह 10⁵ गुणा कम है।

उदाहरण 7

CaF₂ की विलेयता

(i) जल (ii) 0.10 M NaF (iii) 0.10 M Ca(NO₃)₂ में निकालें, K_{sp} = 4.0 × 10⁻¹¹

हल

(i) मान लीजिए कि जल में CaF₂ की विलेयता 'S' है। चूंकि 1 मोल CaF₂ विलयन में 1 मोल Ca²⁺ तथा 2 मोल F⁻ आयन देता है, हम Ca²⁺ तथा F⁻ आयनों की सांद्रता को इस प्रकार लिख सकते हैं—

$$[\text{Ca}^{2+}] = S \text{ तथा } [\text{F}^-] = 2S$$

इस प्रकार

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

$$\text{या } 4.0 \times 10^{-11} = S(2S)^2 = 4S^3$$

$$S = (1.0 \times 10^{-11})^{1/3} = (10 \times 10^{-12})^{1/3} = 2.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

इस प्रकार शुद्ध जल CaF₂ में की विलेयता 2.2 × 10⁻⁴ है।

ii) 0.10 M NaF में

$$\text{NaF की उपस्थिति में CaF}_2 \text{ की विलेयता} = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{F}^-]^2}$$

$$\text{कुल } [\text{F}^-] = \text{CaF}_2 \text{ से } [\text{F}^-] + \text{NaF से } [\text{F}^-]$$

चूंकि NaF से प्राप्त [F⁻], CaF₂ से प्राप्त होने वाले [F⁻] से कहीं अधिक होता है, फ्लुओराइड आयन की कुल सांद्रता NaF की सांद्रता (0.10 M) के बराबर है।

उपर्युक्त मानों को रखते हुए

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{(0.10)^2} = 4.0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

इस प्रकार 0.10 M NaF में CaF₂ की विलेयता 4.0 × 10⁻⁹ M है।

iii) 0.10 M Ca(NO₃)₂ में

पहले हमें [F⁻] का मान निकालना होगा।

$$[\text{F}^-]^2 = \frac{K_{sp}}{[\text{Ca}^{2+}]} \text{ या } [\text{F}^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[\text{Ca}^{2+}]}}$$

दिए गए मान रखने पर

ध्यान दीजिए कि घनमूल लेते हुए 1.0 × 10⁻¹¹ को 10 × 10⁻¹² में बदल दिया गया है। यदि 10 की घात 3 से पूर्णतः भाज्य हो तो घनमूल निकालना सरल हो जाता है। आप देख सकते हैं कि -12, तीन से पूर्णतः भाज्य है जबकि -11 नहीं।

$$[F^-] = \sqrt{\frac{4.0 \times 10^{-11}}{0.10}} = 2.0 \times 10^{-5} M$$

चूँकि CaF_2 का प्रत्येक मोल विलयन में 2 मोल F^- आयन देता है, CaF_2 की विलेयता फ्लुओराइड आयनों की सांद्रता की आधी होगी। अर्थात् $1.0 \times 10^{-5} M$

इस प्रकृति की कठिनाइयों का हल करते हुए दो बातें ध्यान में रखनी चाहिए। पहली यह कि यदि CaF_2 जैसे लवण की विलेयता S दी गई है तब Ca^{2+} आयनों की सांद्रता तथा F^- आयनों की सांद्रता $2S$ होगी। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि CaF_2 का प्रत्येक मोल जो विलयन में जाता है वह Ca^{2+} आयन का एक मोल तथा F^- आयनों के दो मोल देता है। दूसरी बात जहाँ पर अक्सर अनिश्चितता होती है तथा त्रुटि होने की आशंका रहती है वह एक आयन की सांद्रता का दूसरे आयन की सांद्रता के रूप में लिखना है। उदाहरण के लिए CaF_2 के संतृप्त विलयन में F^- आयन की सांद्रता को $[F^-] = 2[Ca^{2+}]$ द्वारा दर्शाया जाता है न कि $[Ca^{2+}] = 2[F^-]$

इसमें कोई संदेह नहीं कि जब CaF_2 का एक मोल विलयन में जाता है तब यह Ca^{2+} का एक तथा F^- आयनों के दो मोल देगा परन्तु तुल्यता ज्ञात करने के लिए,

$$2 \times Ca^{2+} \text{ आयन के मोलों की संख्या} = \text{फ्लुओराइड आयन के मोलों की संख्या}$$

या $2[Ca^{2+}] = [F^-]$ लिखना आवश्यक है।

अब जबकि हमने देख लिया है कि एक सम-आयन किसी अल्प विलेय लवण के साम्य को प्रभावित करता है, हम अल्प विलेय लवणों की विलेयता के लिए निम्न निष्कर्ष निकाल सकते हैं—

- i) संतृप्त विलयन में $K_{sp} =$ आयनी गुणनफल
- ii) जब आयनों की उपयुक्त घात सहित सांद्रताओं का गुणनफल (अर्थात् आयनी गुणनफल) विलेयता गुणनफल से कम होता है तब अधिक लवण को घोलकर आयनों की सांद्रता बढ़ाई जा सकती है। इस प्रकार एक असंतृप्त विलयन के लिए $K_{sp} >$ आयनी गुणनफल
- iii) यदि किसी आयन की सांद्रता किसी विलेय लवण, जिसमें सम-आयन हो, के डालने से बढ़ती है तो उसका आयनी गुणनफल बढ़ जाता है। इसलिए अल्प विलेय लवण का साम्य इस तरह से बदलता है कि यह अवपेक्षित हो सके। दूसरे शब्दों में अवक्षेपन तब होगा जब आयनी गुणनफल $> K_{sp}$.

आइए, इन व्यापकीकरणों के अनुप्रयोगों को कुछ उदाहरणों द्वारा समझें।

उदाहरण 8

दर्शाए कि $pH=7$ पर क्रोमियम हाइड्रॉक्साइड का विलयन जिसमें Cr^{3+} आयनों की सांद्रता $0.1 M$ है बनाना असंभव है। $Cr(OH)_3$ के लिए $K_{sp} = 6.31 \times 10^{-31}$

हल

जब $Cr(OH)_3$ का आयनी गुणनफल उसके विलेयता गुणनफल के बराबर होगा तब विलयन संतृप्त होगा। यह किसी विलयन में Cr^{3+} आयनों की अधिकतम सांद्रता दर्शाएगा। इस प्रकार एक संतृप्त विलयन में

$$\text{विलेयता गुणनफल} = \text{आयनी गुणनफल} = [Cr^{3+}][OH^-]^3$$

मानों को रखते हुए

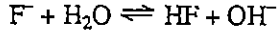
$$6.3 \times 10^{-31} = [Cr^{3+}][1.0 \times 10^{-7}]^3$$

चूँकि उदासीन pH पर, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$

$$\therefore [Cr^{3+}] = \frac{6.3 \times 10^{-31}}{1.0 \times 10^{-21}} = 6.3 \times 10^{-10} M$$

इस प्रकार $pH=7$ पर Cr^{3+} आयनों की अधिकतम सांद्रता $6.3 \times 10^{-10} M$ हो सकती है तथा इस pH पर $0.1 M Cr^{3+}$ आयनों की सांद्रता का विलयन बनाना असंभव है।

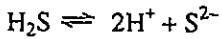
इस उदाहरण से एक महत्वपूर्ण तथ्य उभरकर सामने आता है और वह यह है कि किसी हाइड्रोक्साइड यौगिक का अवक्षेपण या विलेयता का OH^- आयनों की सांद्रता या विलयन के pH से सीधा संबंध है। ऐसा केवल ऊपर दिए गए धात्विक हाइड्रोक्साइडों के लिए ही नहीं अपितु अन्य कई जगहों के लिए भी सत्य है जहां पर जल-अपघटन द्वारा OH^- आयन प्राप्त होते हैं। उदाहरण के लिए CaF_2 के साम्य को एक बार फिर ले। CaF_2 के लिए K_{sp} 4×10^{-11} तथा विलेयता $2.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ है। CaF_2 के वियोजन से प्राप्त F^- आयन फिर जल से निम्न समीकरण के अनुसार क्रिया कर सकते हैं, हालाँकि इसकी मात्रा काफी कम होती है।



यदि किसी अम्ल के रूप में कुछ H^+ आयन ऊपर दिए विलयन में डाल दिए जाएं तो वे स्वतंत्र OH^- आयनों से क्रिया करेंगे तथा साम्य दाईं ओर को चला जाएगा। इससे विलयन में F^- आयनों की सांद्रता कम हो जाएगी और इसलिए कुछ और CaF_2 घुल जाएगा।

अनेक बार दो या दो से अधिक आयनों के किसी मिश्रण में से पृथक्करण करने के लिए एक विशेष विधि अपनाई जाती है। ऐसी विधि को वरणात्मक अवक्षेपण कहा जाता है। उदाहरण के लिए मान लेते हैं कि Ag^+ , Ni^{2+} तथा Cu^{2+} आयनों के मिश्रण वाले विलयन में Ag^+ को अन्य दोनों आयनों से अलग करना है। ऐसा किसी पदार्थ को डालकर किया जा सकता है जो एक ऐसा सिल्वर लवण बनाए जिसका K_{sp} अत्यंत कम हो। इस प्रकार, एक परिकलित मात्रा में Cl^- आयनों के डालने से अल्प विलेय AgCl का आयनी गुणनफल इसके K_{sp} मान से बढ़ जाएगा तथा AgCl अवक्षेपित हो जाएगा। इन परिस्थितियों में, NiCl_2 तथा CuCl_2 विलयन में ही रहते हैं क्योंकि उनके K_{sp} का मान आयनी गुणनफल से अधिक होता है। अवक्षेपित AgCl को निस्संयदन द्वारा अलग किया जा सकता है।

लवणों के गुणात्मक विश्लेषण में कई धातु आयनों को हाइड्रोजन सल्फाइड के उपयोग द्वारा उनके सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपित किया जाता है। हालाँकि इनमें से कुछ आयनों को अम्लीय माध्यम में तथा अन्य को क्षारकीय माध्यम में अवक्षेपित किया जाता है। H_2S के कुल वियोजन को निम्न रूप में दर्शाया जा सकता है।



इस अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक 1.3×10^{-21} है। तथा एक संतृप्त विलयन में H_2S की सांद्रता 0.1 M होती है। इन मानों को साम्य स्थिरांक व्यंजक में रखें तो :

$$1.3 \times 10^{-21} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{0.1}$$

$$\text{या } [\text{S}^{2-}] = \frac{1.3 \times 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2}$$

इस प्रकार विलयन के pH के समायोजन द्वारा सल्फाइड आयनों की सांद्रता को नियंत्रित किया जा सकता है। जिन धात्विक सल्फाइडों का K_{sp} कम होता है, उनको अत्यंत कम सांद्रता वाले सल्फाइड आयनों के विलयन द्वारा अवक्षेपित किया जा सकता है। ऐसे विलयन को अम्लीय बनाकर किया जा सकता है। जिन धात्विक सल्फाइडों का K_{sp} मान अधिक है अवक्षेपण के लिए सल्फाइड आयनों की अधिक सांद्रता चाहिए और इसलिए विलयन का pH भी उच्च ($\text{pH} \geq 7$) रखा जाता है।

उदाहरण के लिए, आइए, एक $\text{pH} = 3$ का विलयन लें जिसमें Mn^{2+} तथा Cu^{2+} दोनों 0.01 M हैं। इस विलयन में इतनी H_2S प्रवाहित की जाए कि जिससे उसकी सांद्रता 0.01 M हो जाए। इस pH पर सल्फाइड आयनों की सांद्रता इस प्रकार होगी :

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.3 \times 10^{-22}}{(1.0 \times 10^{-3})^2} = 1.3 \times 10^{-16} \quad (\text{चूंकि } \text{pH} = 3 \text{ पर } [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M})$$

यदि किसी क्षारकीय विलयन ($\text{pH} > 7$) में H_2S को प्रवाहित किया जाता है तो H_2S के वियोजन से प्राप्त H^+ आयन, अवियोजित जल बनने में खर्च हो जाते हैं। इससे H_2S का वियोजन तथा उसके द्वारा S^{2-} आयनों की सांद्रता बढ़ती है।

तथा इसलिए

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = [1.0 \times 10^{-2}][1.3 \times 10^{-16}] \\ = 1.3 \times 10^{-18}$$

CuS के लिए $K_{sp} = 6.3 \times 10^{-36}$ है। चूँकि आयनी गुणनफल $\gg K_{sp}$, CuS विलयन में से अवक्षेपित हो जाएगा। परंतु MnS का $K_{sp} (3 \times 10^{-13})$ उसके आयनी गुणनफल (1.3×10^{-18}) से कहीं अधिक है। इसलिए MnS विलयन में ही रहता है। CuS को अलग करने के बाद हम विलयन के pH को बढ़ाकर विलयन में सल्फाइड आयनों की सांद्रता को इस सीमा तक बढ़ा सकते हैं कि MnS भी अवक्षेपित हो जाए। वरणात्मक अवक्षेपण तथा pH का उपयुक्त नियंत्रण संयुक्त रूप में लवणों के गुणात्मक विश्लेषण में मार्गदर्शी नियम की तरह कार्य करते हैं। निम्न बोध प्रश्न को हल करें।

बोध प्रश्न 8

मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, का विलेयता गुणनफल 1.8×10^{-11} है। $\text{Mg}(\text{OH})_2$ के संतृप्त विलयन का pH क्या होगा?

15.12 सारांश

आरेनिअस, लोरी-ब्रन्सटेड और लूइस द्वारा दी गई अम्लों व क्षारकों की मूल परिभाषा की चर्चा की गई है। ऐसा माना जाता है कि प्रबल अम्ल व प्रबल क्षारक लगभग पूर्ण रूप से वियोजित होते हैं जबकि दुर्बल अम्लों व क्षारकों के साथ ऐसा नहीं होता है। इन अम्लों व क्षारकों के वियोजन स्थिरांकों के सांद्रताओं के रूप में निर्धारित करने के लिए दुर्बल अम्लों व क्षारकों पर साम्य स्थितियाँ लागू की जाती हैं।

दुर्बल अम्ल (अथवा दुर्बल क्षारक) व उसके लवणों वाले विलयन को उभय प्रतिरोधी विलयन कहते हैं। लवण के रूप में सम-आयन दुर्बल अम्लों (अथवा दुर्बल क्षारकों) के वियोजन साम्य को इस प्रकार प्रभावित करता है जिससे विलयन का pH स्थिर रहता है। प्रबल अम्ल व क्षारक डालने पर इन विलयनों का pH बहुत कम परिवर्तन दर्शाता है।

प्रबल अम्ल व दुर्बल क्षारक, दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षारक अथवा दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक के कुछ लवण जल-अपघटित होते हैं। विलयन का pH वियोजन स्थिरांकों, K_a तथा K_b पर सीधे निर्भर करता है।

सूचक के दुर्बल अम्ल अथवा क्षारक होते हैं जो वियोजित और अवियोजित रूपों में भिन्न-भिन्न वर्ण दर्शाते हैं। भिन्न-भिन्न सूचक भिन्न-भिन्न pH क्षेत्रों में अपना वर्ण परिवर्तित करते हैं। इसलिए अनुमापन में किसी विशिष्ट सूचक का उपयोग अनुमापन तुल्यता बिंदु के समीप pH परिवर्तन परास से प्रदर्शित होता है।

किसी अल्प विलेय लवण के लिए संतृप्त विलयन में उसके आयनों की सांद्रता की उपयुक्त घात के गुणनफल कहते हैं। विभिन्न लवणों के विलेयता गुणनफल के अंतर का उपयोग वैश्लेषिक रसायन में उनके पृथक्करण के लिए किया जाता है।

15.13 अंत में कुछ प्रश्न

1. 0.10 M HF के 0.0025 dm³ विलयन में 1.0×10^{-3} kg NaF डालने पर pH में परिवर्तन का परिकलन कीजिए। HF के लिए $K_a = 7.2 \times 10^{-4}$
2. एक ऐसे विलयन में जिसमें ऐसीटिक अम्ल 0.050 M तथा सोडियम ऐसीटेट 0.10 M हो, उसमें H^+ आयन की सांद्रता का परिकलन कीजिए। यदि अब इस विलयन में इतना

HCl डाले कि $[HCl] = 1.0 \times 10^{-3} M$ और यह मान ले कि विलयन के pH आयतन में कोई परिवर्तन नहीं हुआ, ऐसी दशा में विलयन के pH का परिकलन कीजिए।

(एसीटिक अम्ल के लिए $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

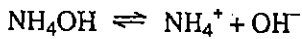
3. ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल के 0.25 M विलयन में Cl_3CCOOH , Cl_3CCOO^- तथा H_3O^+ की सांद्रता का परिकलन कीजिए (Cl_3CCOOH के लिए $K_a = 0.22$)
संकेत : ध्यान दीजिए कि K_a का मान बहुत कम नहीं है।
4. साम्य पर 0.01% आयनित HCN के विलयन की मोलरता का परिकलन कीजिये (HCN के लिए $K_a = 6.0 \times 10^{-10}$)
संकेत : ध्यान दीजिए कि K_a का मान अत्यंत कम है।
5. उस जलीय अमोनिया विलयन की मोलरता क्या होगी, जिसमें OH^- आयन की सांद्रता $1.0 \times 10^{-3} M$ है। $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ।
6. निम्नलिखित की विलेयता 298 K पर $mol\ dm^{-3}$ में परिकलित कीजिए
i) $PbCl_2$ तथा
ii) Ag_2CrO_4
दो लवणों का K_{sp} क्रमशः 1.6×10^{-5} तथा 9.0×10^{-2} है।

15.14 उत्तर

बोध प्रश्न

1. वह पदार्थ जो इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सकता है लुइस अम्ल कहलाता है जबकि ब्रन्स्टेड अम्ल वह पदार्थ है जो प्रोटॉन दाता के रूप में कार्य कर सकता है। दोनों वर्गों के प्ररूपी उदाहरण निम्नलिखित हैं—
लुइस अम्ल : H^+ , BF_3 , संकुल यौगिकों में धातु आयन
ब्रन्स्टेड अम्ल : HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , इत्यादि।

2. NH_4OH के वियोजन का समीकरण निम्न है—



जहाँ c_0 = अमोनियम हाइड्रॉक्साइड विलयन की आरंभिक सांद्रता

α = अमोनियम हाइड्रॉक्साइड की वियोजन मात्रा

भाग 15.3.2 के अनुसार हम लिख सकते हैं कि

$$K_b = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}$$

K_b तथा c_0 का मान रखते हुए, $\alpha = 4.2 \times 10^{-3}$

इसलिए $[OH^-] = \alpha c_0 = 4.2 \times 10^{-3} M$

वैकल्पिक विधि

चूँकि $NaOH$ एक दुर्बल क्षारक है

$$\begin{aligned} \text{समीकरण 15.8 का उपयोग करते हुए, } [OH^-] &= \sqrt{K_b c_0} \\ &= \sqrt{1.8 \times 10^{-5}} \\ &= \sqrt{18 \times 10^{-6}} \\ &= 4.2 \times 10^{-3} M \end{aligned}$$

3. क) हमें दो स्रोतों, नामतः जल तथा HCl के वियोजन से $[H^+]$ को लेना है। मान लीजिए कि जल के वियोजन से H^+ तथा OH^- की सांद्रता xM है।

$$\text{चूँकि } [\text{HCl}] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{कुल } [\text{H}^+] = (x + 1.0 \times 10^{-8}) \text{ M}$$

$$\text{परन्तु } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{यानि कि } (x + 1.0 \times 10^{-8})(x) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$x \text{ के लिए हल करने पर, } x = 9.5 \times 10^{-8}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = (9.5 \times 10^{-8} + 1.0 \times 10^{-8}) \text{ M} = 1.05 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.05 \times 10^{-7}) = 6.98.$$

ध्यान दीजिए कि $1.0 \times 10^{-8} \text{ M HCl}$ का pH अम्लीय क्षेत्र (< 7) में है।

- ख) HCl द्वारा दिए गए H^+ आयनों की सांद्रता $= 1.0 \times 10^{-10} \text{ M H}_2\text{O}$ से प्राप्त आयनों की सांद्रता $\approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ चूँकि जल के वियोजन से प्राप्त H^+ आयनों की सांद्रता HCl से प्राप्त H^+ से कहीं अधिक है, HCl से प्राप्त H^+ को जल से प्राप्त H^+ आयनों की तुलना में नकारा जा सकता है। इस प्रकार हम लिख सकते हैं कि $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ तथा $\text{pH} = 7.0$
- ग) ऊपर की तरह यहाँ जल से प्राप्त $[\text{OH}^-]$, NaOH से प्राप्त $[\text{OH}^-]$ से कहीं अधिक है।
इसलिए $[\text{OH}^-] = \text{जल से प्राप्त } [\text{OH}^-] \approx 10^{-7} \text{ M}$
इसलिए $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 10^{-7} \text{ M}$ तथा $\text{pH} = 7.0$

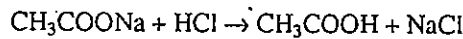
4. प्रबल विद्युत-अपघट्य होने के कारण अमोनियम क्लोराइड लगभग पूर्ण रूप से वियोजित होकर NH_4^+ तथा Cl^- आयन देता है।

इस प्रकार से प्राप्त NH_4^+ आयन सम-आयन प्रभाव के कारण दुर्बल विद्युत-अपघट्य NH_4OH के वियोजन का दमन करते हैं।

5. डाले गए सोडियम ऐसीटेट के मोलों की संख्या = $\frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{मोलर द्रव्यमान}}$
 $= \frac{2.05 \times 10^{-3} \text{ kg}}{0.082 \text{ kg mol}^{-1}} = 0.025 \text{ mol}$

विलयन में HCl के मोल $= 0.10 \text{ mol dm}^{-3} \times 0.10 \text{ dm}^3 = 0.010 \text{ mol}$

चूँकि HCl तथा CH_3COONa निम्न समीकरण के अनुसार 1:1 के अनुपात में क्रिया करते हैं



HCl का 0.01 मोल CH_3COONa के 0.01 मोल से क्रिया करके CH_3COOH के 0.01 मोल देगा।

इस प्रकार अभिक्रिया के साथ विलयन में बचे CH_3COONa के मोलों की संख्या $= (0.025 - 0.010) \text{ mol} = 0.015 \text{ mol}$

अभिक्रिया के साथ विलयन में CH_3COONa की सांद्रता $= \frac{0.015 \text{ mol}}{0.10 \text{ dm}^3} = 0.15 \text{ M}$

[अम्ल] = ऐसीटिक अम्ल की सांद्रता = [अभिक्रिया में व्यापित CH_3COONa]

$$= \frac{0.010 \text{ mol}}{0.1 \text{ dm}^3} = 0.10 \text{ M}$$

समीकरण 15.28 में उपर्युक्त मानों को रखते हुए,

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.10}{0.15} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log(1.2 \times 10^{-5}) = 4.9$$

6. एक दुर्बल क्षारक तथा प्रबल अम्ल का लवण BX लीजिए। मान लीजिए कि लवण की आरम्भिक सांद्रता c_0 है तथा इसका जल अपघटनान्क α है। धनायन B^+ इस प्रकार जल-अपघटित होता है—



साम्य सांद्रताएँ $c_0(1-\alpha)$ $c_0\alpha$ $c_0\alpha$

जल-अपघटन स्थिरांक को हम इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$K_h = \frac{(c_0\alpha)^2}{(1-\alpha)c_0} = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha}$$

यदि $\alpha \ll 1$ तब

$$K_h \cdot c_0 = (c_0\alpha)^2$$

$$\text{याँ } c_0\alpha = (K_h \cdot c_0)^{1/2}$$

हम यह भी जानते हैं कि $K_h = \frac{K_w}{K_b}$

$$\text{इसलिए } [H^+] = \left(\frac{K_w c_0}{K_b} \right)^{1/2}$$

$$\text{या } -\log [H^+] = \frac{1}{2} [\log K_w + \log c_0 - \log K_b]$$

$$\text{या } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \log c_0 - \frac{1}{2} \text{p}K_b$$

7. $\text{Bi}(\text{OH})_3$ के लिए $x=1, y=3$

समीकरण 15.51 का उपयोग करते हुए, $K_{sp} = 1^1 \times 3^3 \times S^{(1+3)} = 27S^4$

चूँकि $K_{sp} = 4.0 \times 10^{-31}$

$$S^4 = \frac{4.0 \times 10^{-31}}{27}$$

$$S = \left(\frac{4.0 \times 10^{-31}}{27} \right)^{1/4}$$

$$= (0.148 \times 10^{-31})^{1/4}$$

$$= (1.48 \times 10^{-32})^{1/4}$$

$$= 1.1 \times 10^{-8}$$

इसलिए $\text{Bi}(\text{OH})_3$ की विलेयता $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ है।

8. समीकरण 15.51 के द्वारा

$$K_{sp} = 1^2 \times 2^2 \times S^{2+1} = 4S^3$$

$$S = \left(\frac{K_{sp}}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{1.8 \times 10^{-11}}{4} \right)^{1/3}$$

$$= (4.5 \times 10^{-12})^{1/3} = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 2S = 3.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{3.4 \times 10^{-4}} = 2.9 \times 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 10.5$$

अंत में कुछ प्रश्न

1. 0.10 M HF का pH निम्न समीकरण द्वारा परिकल्पित किया जा सकता है :

$$[H^+] = \sqrt{c_0 \cdot K_a}$$

$$\begin{aligned} \text{या } -\log [H^+] &= -\frac{1}{2}(\log c_0 + \log K_a) = -\frac{1}{2}(\log 0.1 + \log 7.2 \times 10^{-4}) \\ &= -\frac{1}{2}(-1.0 - 3.14) \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 2.07$$

$$\text{NaF का } 0.0010 \text{ kg} = \frac{0.0010}{0.042} \text{ mol} = 0.0238 \text{ mol}$$

$$\therefore \text{NaF की सांद्रता} = \frac{0.0238 \text{ mol}}{2.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 9.5 \text{ M}$$

हेन्डर्सन समीकरण में उपयुक्त मानों को रखते हुए

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]}$$

$$= -\log K_a + \log \frac{9.5}{0.1}$$

$$= 3.14 + 1.98 = 5.12$$

- 2 i) समीकरण 15.23 के द्वारा

$$[H^+] = K_a \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]}$$

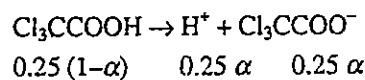
$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.050}{0.100} \text{ M} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

- ii) एक बार फिर समीकरण 15.28 के द्वारा

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{(0.050 + 0.001)}{(0.10 - 0.001)} = 9.3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

3. चूँकि ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल के लिए K_a का मान बहुत कम नहीं है, α भी कम नहीं होगा। इसलिए हम केवल समीकरण 15.3 का उपयोग करेंगे।

अम्ल के वियोजन को इस प्रकार लिख सकते हैं—



जहाँ α अम्ल की वियोजन मात्रा है, इस प्रकार

$$K_a = \frac{c_0 \alpha^2}{1-\alpha}$$

$$0.22 = 0.25 \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\text{या } 0.25 \alpha^2 = 0.22 - 0.22 \alpha$$

$$\text{या } 0.25 \alpha^2 + 0.22 \alpha - 0.22 = 0$$

$$\alpha = \frac{-0.22 \pm \sqrt{(0.22)^2 + 4 \times 0.25 \times 0.22}}{2 \times 0.25}$$

$$= 0.60 \text{ (ऋणात्मक मान को छोड़ते हुए)}$$

$$\text{इसलिए } [H^+] = [Cl_3CCOO^-] = 0.25\alpha = 0.25 \times 0.60 = 0.15 \text{ M}$$

$$\text{तथा } Cl_3CCOOH = c_0(1-\alpha) = 0.25 \times 0.4 = 0.10 \text{ M}$$

4. चूँकि K_a अत्यंत कम है, α भी कम होने की अपेक्षा की जा सकती है।

इसलिए उपभाग 15.3.1 के अनुसार हम लिख सकते हैं कि—

$$K_a = \alpha^2 c_0$$

$$\text{चूँकि } \alpha = 0.01\% = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$\text{या } c_0 = \frac{K_a}{\alpha^2} = \frac{6.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-8}} \text{ M} = 6.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

इसलिए HCN के विलयन की मोलरता $6.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ है।

5. चूँकि NH_4OH एक दुर्बल क्षारक है, हम समीकरण 15.8 का उपयोग कर सकते हैं।

$$\text{इसलिए } [OH^-] = \sqrt{K_b c_0}$$

$$\text{या } c_0 = \frac{[OH^-]^2}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-2}$$

इसलिए जलीय अमोनिया के विलयन की मोलरता $5.6 \times 10^{-2} \text{ M}$ है।

$$6. \text{ i) } PbCl_2 \text{ की विलेयता} = \left(\frac{1.5 \times 10^{-5}}{4} \right)^{1/3} = (4.0 \times 10^{-6})^{1/3} = 0.16 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{ii) } Ag_2CrO_4 \text{ की विलेयता} = \left(\frac{9.0 \times 10^{-2}}{4} \right)^{1/3} = (22.5 \times 10^{-3})^{1/3} = 0.28 \text{ mol dm}^{-3}$$

इकाई 16 विलयनों का विद्युत्-अपघटनी चालकत्व

इकाई की रूपरेखा

- 16.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 16.2 विलयनों में अन्योन्यक्रियाएं
- 16.3 फेराडे के विद्युत्-अपघटन के नियम
- 16.4 विद्युत्-अपघटनी चालकत्व
- 16.5 मोलर तथा तुल्यांकी चालकता
- 16.6 अनंत तनुता पर मोलर चालकता
- 16.7 आयनिक गतिशीलता तथा अभिगमनांक
- 16.8 अभिगमनांकों का निर्धारण
- 16.9 चालकता मापन के अनुप्रयोग
- 16.10 सारांश
- 16.11 अंत में कुछ प्रश्न
- 16.12 उत्तर

16.1 प्रस्तावना

हम इकाई 15 में यह देख चुके हैं कि एक विद्युत्-अपघट्य जल में घुलने पर वियोजित होकर धनात्मक व ऋणात्मक आयन देते हैं जो एकल या बहु आवेशित होते हैं। उदाहरण के लिए, जब सोडियम क्लोराइड को जल में घोला जाता है तब जो सोडियम आयन, Na^+ तथा क्लोराइड आयन, Cl^- प्राप्त होते हैं वे पूरे विलयन में समांगीकृत रूप में फैल जाते हैं। वे आयन सोडियम क्लोराइड के विलयन में विद्युत्-धारा के प्रवाह के लिए उत्तरदायी होते हैं। इन आयनों द्वारा वहन की जाने वाली विद्युत्-धारा की मात्रा तथा विलयन में विद्युत्-धारा प्रवाह से होने वाले परिवर्तनों के बारे में जानने के लिए हम विलायक की प्रकृति तथा गुणों के बारे में कुछ और जानकारी हासिल करेंगे। उदाहरण के लिए, विलायक की प्रकृति पर निर्भर करते हुए किसी विद्युत्-अपघट्य के विलयन में कई प्रकार की अन्योन्यक्रियाएं संभव हैं। आयन-द्विध्रुवी तथा आयन-आयन इन अन्योन्यक्रियाओं में से दो हैं। जल चूँकि एक साधारणतया उपयोग में आने वाला विलायक है, हम जलीय विलयनों में विद्युत्-धारा के प्रवाह को प्रभावित करने वाली कुछ संभव अन्योन्यक्रियाओं का अध्ययन करेंगे। इसके पश्चात् हम विद्युत् चालकता के कुछ उपयोगी अनुप्रयोगों को देखेंगे। अगली इकाई में हम विद्युत्-रासायनिक सेलों की अभिकल्पना तथा अनुप्रयोगों का अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

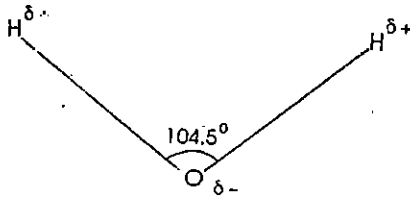
इस इकाई के अध्ययन के बाद आप :

- विलयन में आयनों की प्रकृति व उनके बीच संभव अन्योन्यक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे,
- फेराडे के विद्युत्-अपघटन के नियमों का वर्णन कर सकेंगे तथा उन्हें कुछ निकायों पर लागू कर सकेंगे,
- विशिष्ट तथा मोलर चालकता को परिभाषित कर सकेंगे,
- चालकता की सांद्रता पर निर्भरता की व्याख्या कर सकेंगे,
- आयनों की स्वतंत्र गतिशीलता के कोलराऊश नियम का वर्णन कर सकेंगे,

- चालकता मापन के अनुप्रयोगों का वर्णन कर सकेंगे,
- अनुमापन की चालकता विधि की व्याख्या कर सकेंगे, तथा
- जल के आयनी गुणफल, दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारकों के वियोजन स्थिरांक तथा अल्प विलेय लवणों की विलेयता के निर्धारण की विधि की व्याख्या कर सकेंगे।

16.2 विलयनों में अन्योन्यक्रियाएं

चूँकि जल अधिकतर उपयोग में आने वाला विलायक है, हमारा अध्ययन मुख्यतः जल में होने वाली अभिक्रिया तक सीमित है। यह अपेक्षित है कि हम जल की संरचना व प्रकृति के बारे में अपने ज्ञान का पुनः स्मरण कर लें। जल की संरचना के बारे में परमाणु और अणु पाठ्यक्रम की इकाई 3 व 6, अकार्बनिक रसायन पाठ्यक्रम की इकाई 9 तथा इस पाठ्यक्रम की इकाई 3 में बताया गया है। कई भौतिक रासायनिक अध्ययनों के आधार पर जल के अणु को चित्र 16.1 द्वारा दर्शाया जा सकता है।



चित्र 16.1 : जल के अणु की संरचना

यहाँ एक मुड़ा हुआ अणु है जिसमें H-O-H आबंध कोण लगभग 104.5° का है। यह ऑक्सीजन व हाइड्रोजन परमाणुओं की विद्युत्-ऋणात्मकता के बीच अधिक अंतर के कारण ध्रुवीय प्रकृति दर्शाता है। इस प्रकार इसका एक स्थायी द्विध्रुवी आघूर्ण होता है। हम जल के अणुओं के बीच परस्पर अन्योन्यक्रिया की अपेक्षा करते हैं। स्थायी द्विध्रुवों के बीच इस प्रकार की अन्योन्यक्रिया को द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया कहते हैं। इस अन्योन्यक्रिया के फलस्वरूप अणुओं के बीच नेट आकर्षण बल होता है। इसके अलावा एक अणु के ऑक्सीजन परमाणु व अन्य अणुओं के हाइड्रोजन परमाणुओं के बीच हाइड्रोजन आबंध भी होते हैं। जब किसी लवण को जल में घोला जाता है, वह विलयन में आयन उत्पन्न करता है। इसके परिणामस्वरूप आयनों की जल से तथा आपस में अतिरिक्त अन्योन्यक्रिया भी होगी। अब हम इन अन्योन्यक्रियाओं का विस्तार से अध्ययन करेंगे।

आयन-विलायक अन्योन्यक्रिया

विलयन में आयन अपने आसपास एक विद्युत्-क्षेत्र बना लेते हैं और आयन द्वारा बनाया गया विद्युत्-क्षेत्र द्विध्रुवी आघूर्ण वाले विलायक के अणुओं के साथ अन्योन्यक्रिया करता है। निकाय की ऊर्जा को कम से कम करने के लिए जल के अणु कुछ इस तरह से अपने को अभिविन्यस्त कर लेते हैं कि द्विध्रुव की दिशा विद्युत्-क्षेत्र की दिशा समान होती है। जल द्विध्रुव का ऋणात्मक सिरा धनायन की ओर तथा धनात्मक सिरा ऋणायन की ओर होगा। इस प्रकार प्रत्येक आयन जल के कई अणुओं द्वारा घिरा हुआ होता है। जाहिर है कि सामान्यतः इन अणुओं की संख्या आयन के आकार व आवेश तथा विलायक के अणुओं की प्रकृति पर निर्भर करेगी। इन आयनों को विलायक संकरित आयन कहा जाता है। जल की उपस्थिति में इन्हें जलयोजित आयन कहा जाता है। आयन-विलायक अन्योन्यक्रिया इतनी प्रबल नहीं होती कि विलयन में हमेशा अलग-अलग रासायनिक स्पीशीज़ बना सके। जब कभी यह अन्योन्यक्रिया इतनी प्रबल हो जाए कि वह अलग-अलग उत्पाद दे सके तब हम उसे विलायक-अपघटन (solvolysis) कहते हैं। जल के लिए इसे जलापघटन (hydrolysis) कहा जाता है। केंद्रीय आयन से इस प्रकार जुड़े हुए विलायक के अणु प्राथमिक विलायकीयन कोश

(first solvation shell) बनाते हैं। अधिकतर आयनों के जलयोजन कोश में जल के चार से छः अणु होते हैं। उदाहरण के लिए Cr^{+3} तथा Ni^{2+} आयन जलीय विलयनों में $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ तथा $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ के रूप में होते हैं। आयन से दूर विलायक की संरचना में और विलायक की समष्टि संरचना में कोई अंतर नहीं होता है। इन दो चरणों— विलायकीयन कोश तथा विलायक प्रकाय—के बीच एक ऐसा क्षेत्र होता है जहाँ पर आयन दो बलों के प्रभाव में होता है। इनमें से एक विलयन में उपस्थित आयनों के कारण तथा दूसरा विलायक की अंतराणुक बलों के कारण होता है। इस क्षेत्र में विलायक के अणुओं का लगातार अनियमित अभिविन्यास होता रहता है। सारांश में हम यह कह सकते हैं कि विद्युत्-अपघट्य विलायक में घुलने पर विलायक संकरित आयन उत्पन्न करता है। इनमें एक प्राथमिक विलायक कोश होता है जहाँ पर विलायक के अणु प्रबल आयन-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया द्वारा जुड़े होते हैं। बाह्य या द्वितीयक विलायक परत में अणु, आयन के प्रभाव अथवा प्रकाय विलायक में कार्य करने वाले बलों द्वारा किसी विशिष्ट रूप में संरक्षित नहीं होते। विलायकीयन संख्या को प्राथमिक विलायकीयन कोश में उपस्थित विलायक के अणुओं की संख्या के रूप में परिभाषित किया जाता है।

आयन-आयन अन्योन्यक्रियाएँ

विलयन में उपस्थित कोई दो आयन एक दूसरे से अन्योन्यक्रिया करते हैं। समान आवेश वाले आयन परस्पर प्रतिकर्षित तथा विपरीत आवेश वाले आयन आकर्षित होते हैं। किन्हीं दो आयनों के बीच स्थिर वैद्युत् बल कूलॉम के नियम द्वारा नियंत्रित होता है।

कूलॉम के नियम के अनुसार दो विपरीत आवेश वाले कणों के बीच आकर्षण बल, आवेशों के गुणनफल के समानुपाती तथा उनके बीच की दूरी के वर्ग के व्युत्क्रमानुपाती होता है। गणितीय रूप में इसे इस प्रकार लिखते हैं—

$$F \propto \frac{q_1 \times q_2}{r^2}$$

जहाँ q_1 तथा q_2 दो कणों के आवेश, r उनके बीच की दूरी तथा F आकर्षण बल है।

इस प्रकार सोडियम क्लोराइड के विलयन में सोडियम आयन पड़ोस के अन्य सोडियम आयनों द्वारा प्रतिकर्षित तथा क्लोराइड आयनों द्वारा आकर्षित होते हैं। परंतु विलयनों में, ठोसों की तरह की निश्चित विन्यास की संरचना—जहाँ प्रत्येक आयन विपरीत आवेश वाले आयनों की एक निश्चित संख्या से घिरा होता है—संभव नहीं है। विलयन में तापीय गति के कारण निश्चित रूपों पर नहीं रह पाते। इसका नेट परिणाम यह होता है कि औसतन प्रत्येक धनात्मक आयन के समीप ऋणात्मक आयनों की तथा ऋणात्मक आयनों के समीप धनात्मक आयनों की अधिकता होती है जैसा कि चित्र 16.2 में दर्शाया गया है।

चित्र 16.2 : प्रत्येक धनायन व ऋणायन के आसपास विपरीत आवेश वाले आयनों का परिमंडल।

स्थिर वैद्युत् अन्योन्यक्रिया का माप आयनी सामर्थ्य (ionic strength), I , नामक पद द्वारा दिया जाता है। आयनी सामर्थ्य उपस्थित आयनों की सांद्रता तथा उनके आवेश पर निर्भर करती है। इसे निम्न व्यंजक द्वारा दिया जाता है,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \quad \dots(16.1)$$

जहाँ m_i विलयन में i आयन की मोलल सांद्रता तथा Z_i उस आयन से संबंधित आवेश है; तनु विलयन (d घनत्व वाले) की मोलरता (c_i) उसकी मोललता (m_i) से समीकरण द्वारा संबंधित होती है।

$$c_i = m_i d \quad \dots(16.2)$$

समीकरण 16.2 से m_i का मान समीकरण 16.1 में रखते हुए,

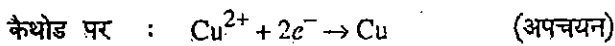
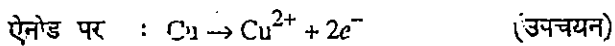
विलयनों का विद्युत्-अपघटनी
चालकत्व

$$I = \frac{1}{2d} \sum_i c_i Z_i^2 \quad \dots(16.3)$$

समीकरण 16.3 यह दर्शाता है कि किन्हीं दो आयनों के बीच स्थिर विद्युत् अन्योन्यक्रिया विलयन की सांद्रता के समानुपाती है। इसे एक राशि जिसे आयन-परिमंडल त्रिज्या कहते हैं के रूप में प्रायोगिक तौर पर सत्यापित किया गया है। इसे आयन के आसपास उपस्थित विपरीत आवेश वाले परिमंडल की त्रिज्या के रूप में परिभाषित किया जाता है। $1.0 \times 10^{-2} M$, $1.0 \times 10^{-4} M$ तथा $1.0 \times 10^{-6} M$ सोडियम क्लोराइड के विलयनों में सोडियम आयन के आसपास के आयन-परिमंडल की त्रिज्या का परिकलन करने पर 1:10:100 का अनुपात पाया गया। इस प्रकार हम देखते हैं कि जैसे-जैसे सांद्रता कम होती जाती है, वैसे-वैसे आयन-परिमंडल की त्रिज्या बढ़ती जाती है। इसलिए हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि अत्यंत कम सांद्रताओं या अनंत तनुता (infinite dilution) पर आयन अंतराणविक अन्योन्यक्रियाओं से मुक्त होगा। अब तक जो अवधारणा हमने बनाई है वह डेबाई-हुकेल द्वारा प्रतिपादित आयनिक विलयनों के सिद्धांत का आधार है। फिर भी, तत्काल हम विद्युत्-अपघट्य के विलयन में विद्युत्-धारा के प्रवाह के प्रभावों का अध्ययन करना चाहते हैं न कि विद्युत्-अपघटनी चालकत्व के सिद्धांत का, इसलिए अगले चार भागों में हम इसी का अध्ययन करेंगे।

16.3 फ़ैराडे के विद्युत्-अपघटन के नियम

वह प्रक्रम जिसमें किसी विलयन में विद्युत्-धारा के प्रवाह से रासायनिक परिवर्तन पाया जाता है उसे विद्युत्-अपघटन कहते हैं। वह उपकरण जिसमें विद्युत्-अपघटन किया जाता है उसे विद्युत्-अपघटनी सेल कहते हैं। एक विद्युत्-अपघट्य का विलयन लें जिसमें धातु की दो प्लेटें डाली गई हैं। धातु की प्लेटें विलयन से कोई रासायनिक क्रिया नहीं करती। प्लेटों को बैटरी के दो टर्मिनलों से जोड़ने पर विलयन में आयनों के चलन से विद्युत् धारा का प्रवाह शुरू हो जाता है। ऋणावेशित प्लेट को कैथोड व धनावेशित प्लेट को ऐनोड कहा जाता है। कैथोड व ऐनोड को ओर चलने वाले आयनों को क्रमशः धनायन व ऋणायन कहा जाता है। इन दोनों प्लेटों का संयुक्त नाम इलेक्ट्रोड है। जैसे ही यह आयन दो इलेक्ट्रोडों पर पहुंचते हैं उनमें रासायनिक अभिक्रिया होती है, ऐनोड पर उपचयन तथा कैथोड पर अपचयन। मान लीजिए, हम कॉपर सल्फेट के विलयन में दो इलेक्ट्रोड डालकर विद्युत् धारा प्रवाह करें तब इलेक्ट्रोडों पर निम्न अभिक्रियाएं होंगी;



बैटरी एक इलेक्ट्रोड में इलेक्ट्रॉनों को धकेलती है तथा दूसरे इलेक्ट्रोड से इलेक्ट्रॉन ले लेती है। दूसरे शब्दों में इलेक्ट्रॉनों का इलेक्ट्रोडों व आयनों के बीच स्थानांतरण होता रहता है। विलयन में विद्युत् धारा, आयनों के अभिगमन के कारण होती है। माना कि एक विद्युत्-अपघट्य के विलयन में समय t के लिए q विद्युत् धारा का प्रवाह किया जाता है। तब प्रवाहित विद्युत् की मात्रा (q) , तथा समय के गुणनफल द्वारा दी जाती है।

$$q = It \quad \dots(16.4)$$

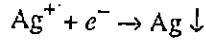
विद्युत् की मात्रा, विद्युत्-धारा, तथा समय इन तीनों का मात्रक क्रमशः कूलॉम (C), ऐम्पीयर (A) तथा सेकंड (s) है। इस प्रकार,

$$1C = 1A \cdot s$$

एक विद्युत्-अपघटनी सेल जिसे विलयन में प्रवाहित होने वाली विद्युत् धारा को मापने के लिए अभिकल्पित किया गया है, उसको कूलॉमीटर कहा जाता है (देखें उदाहरण 1)।

उदाहरण के लिए, एक सिल्वर कूलॉमीटर में प्लेटिनम के इलेक्ट्रोड तथा विद्युत्-अपघट्य के रूप में सिल्वर नाइट्रेट के विलयन का उपयोग करते हैं। विद्युत् अपघटन होने पर कैथोड पर निम्न अभिक्रिया होती है तथा सिल्वर निक्षेपित हो जाता है।

सरलता के लिए हमने ऐनोड पर नेट अभिक्रिया को Cu से Cu^+ के उपचयन के रूप में लिखा है। परंतु ऐनोड पर होने वाली अभिक्रिया जटिल भी हो सकती है जिसमें सल्फेट आयन भी सम्मिलित हों।



...(16.5)

कैथोड के द्रव्यमान में बढ़ोत्तरी के मापन द्वारा, विद्युत्-अपघटन के दौरान प्रवाहित धारा का परिकलन किया जा सकता है। कूलॉमीटर से संबंधित परिकलनों को समझने के लिए फेराडे के नियमों का अध्ययन आवश्यक है।

सन् 1813 में फेराडे ने विद्युत्-धारा प्रवाह करने पर विद्युत्-अपघटन के विलयनों में होने वाले वियोजन के बारे में कुछ उपयोगी प्रेक्षण किए। इन्हें विद्युत्-अपघटन के फेराडे नियमों के रूप में जाना जाता है। नियमों को नीचे दिया गया है :

1. इलैक्ट्रोड पर बनने वाले उत्पाद का द्रव्यमान (w), प्रवाहित विद्युत् की मात्रा (q) के समानुपाती होता है।

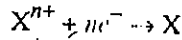
$$w \propto q$$

...(16.6)

2. विद्युत् की समान मात्रा प्रवाहित करने पर इलैक्ट्रोडों पर बनने वाले विभिन्न उत्पादों के द्रव्यमान (जैसे कि दो पदार्थों 1 व 2 के लिए w_1 तथा w_2) उनके तुल्यांकी भार के समानुपाती होती है। इस प्रकार विद्युत्-अपघटनी सेल से प्रवाहित होने वाली विद्युत् की मात्रा का सेल में होने वाली अभिक्रिया द्वारा मापा जा सकता है। यदि सेल में होने वाली अभिक्रिया की मात्रा ज्ञात हो, तब सेल में प्रवाहित होने वाली विद्युत् की मात्रा जानी जा सकती है।

इन नियमों की उपयोगिता देखने से पहले हम "फेराडे" पद की व्याख्या कर ले। 1 मोल इलैक्ट्रॉनों द्वारा प्रवाहित की गई विद्युत् की मात्रा को फेराडे कहते हैं इसे F द्वारा चिन्हित किया जाता है। एक इलैक्ट्रॉन पर $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ का आवेश होता है। इस प्रकार 1 मोल इलैक्ट्रॉनों पर आवेश, $1.602 \times 10^{-19} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ C}$ या $96,489 \text{ C}$ होगा। सामान्यतः एक फेराडे को हम 96500 C लेते हैं।

एक इलैक्ट्रोड अभिक्रिया लीजिए



1 मोल X के निक्षेपण के लिए विद्युत् की आवश्यक मात्रा nF होगी। जहाँ n अभिक्रिया के लिए आवश्यक इलेक्ट्रॉनों के मोलों की संख्या है। मान लीजिए कि X तत्व के 1 मोल परमाणुओं का द्रव्यमान $M \text{ kg}$ है। इसीलिए, तत्व के $M \text{ kg}$ (या एक मोल) निक्षेपण के लिए हमें nF या $n96500 \text{ C}$ विद्युत् चाहिए। यह इस प्रकार भी अभिव्यक्त कर सकते हैं।

विद्युत् के $n96500 \text{ C}$, $M \text{ kg}$ (या 1 mol) तत्व को निक्षेपित करते हैं। इसलिए विद्युत् के q

n किसी आयन पर उपस्थित विद्युत् आवेश की संख्या के बराबर है।

कूलॉम, $\frac{Mq}{n96500} \text{ kg}$ तत्व का निक्षेपण करेंगे।

$$\text{या } w = \frac{Mq}{n96,500} \text{ kg}$$

...(16.7)

जहाँ w , q कूलॉम धारा के प्रवाह से निक्षेपित तत्व का द्रव्यमान है।

समीकरण 16.4 से q का मान समीकरण 16.7 में रखते हुए,

$$w = \frac{Mt}{n96,500} \text{ kg}$$

...(16.8)

यह समीकरण किसी ज्ञात मात्रा में धारा के प्रवाह से निक्षेपित होने वाले तत्व की मात्रा को, ज्ञात करने के लिए उपयोगी है। आइए, हम समीकरण 16.8 का उपयोग कुछ समस्याओं का हल करने के लिए करें।

उदाहरण 1

एक सिल्वर कूलॉमीटर में 100 मिनट के लिए $5.0 \times 10^{-3} \text{ A}$ की धारा प्रवाहित की गई। कैथोड पर निक्षेपित सिल्वर का द्रव्यमान परिकलित करें। Ag का आणविक द्रव्यमान = 107.9 (या $M = 0.1079 \text{ kg mol}^{-1}$)।

दिए गए मानों को समीकरण 16.8 में रखते हुए

विलयनों का विद्युत्-अपघटनी
चालकत्व

$$w = \frac{0.1079 \text{ kg mol}^{-1} \times 5.0 \times 10^{-3} \text{ A} \times (100 \times 60) \text{ s}}{1 \times 96,500 \text{ C mol}^{-1}}$$

($n=1$, क्योंकि Ag^+ आयन के 1 मोल के लिए 1 मोल इलेक्ट्रॉन चाहिए।

$$w = 3.4 \times 10^{-5} \text{ kg}$$

उदाहरण 2

दो विद्युत्-अपघटनी सेलों को श्रेणी में जोड़ा गया जिनमें से एक सिल्वर नाइट्रेट का विलयन तथा दूसरे में कॉपर सल्फेट का विलयन विद्युत्-अपघट्य के रूप में था। उन सेलों में 1.50 A की अविरल विद्युत्-धारा उस समय तक प्रवाहित की गई जब तक पहले सेल के कैथोड पर 0.00145 kg सिल्वर निक्षेपित नहीं हो गया। विद्युत् के प्रवाह का समय तथा दूसरे सेल में निक्षेपित Cu का द्रव्यमान ज्ञात करें।

हल

मान लीजिए कि सेलों में धारा का प्रवाह t समय के लिए हुआ

Ag के निक्षेपण के लिए

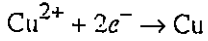
$$n = 1, I = 1.50 \text{ A}, w = 0.00145 \text{ kg}, M = 0.1079 \text{ kg mol}^{-1}$$

समीकरण 16.8 को पुनर्व्यवस्थित करके तथा मानों को उसमें रखते हुए हम पाते हैं :

$$t = \frac{wn}{MI} \\ = \frac{0.00145 \text{ kg} \times 1 \times 96500 \text{ C mol}^{-1}}{0.1079 \text{ kg mol}^{-1} \times 1.50 \text{ A}} = 865 \text{ s}$$

चूँकि AgNO_3 तथा CuSO_4 वाले विद्युत्-अपघटनी सेल एक ही श्रेणी में हैं, दोनों सेलों में समान मात्रा में विद्युत्-धारा प्रवाहित हुई। इसलिए Cu के निक्षेपण के लिए

$I = 1.50 \text{ A}$ तथा $t = 865 \text{ s}$, परंतु CuSO_4 के विद्युत्-अपघटन में $n = 2$ है क्योंकि



और 1 मोल Cu के परमाणुओं का द्रव्यमान = 0.06354 kg है।

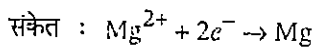
समीकरण 16.8 में इन मानों को रखते हुए,

$$\text{निक्षेपित कॉपर का द्रव्यमान} = \frac{0.06354 \text{ kg mol}^{-1} \times 1.50 \text{ A} \times 865 \text{ s}}{2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1}} = 4.27 \times 10^{-4} \text{ kg}$$

अब आप निम्न बोध प्रश्न को हल करने के लिए विद्युत्-अपघटन के नियमों को लागू कर सकेंगे।

बोध प्रश्न 1

यदि द्रवित मैग्नीशियम क्लोराइड वाले विद्युत्-अपघटनी सेल में 5A विद्युत्-धारा को प्रवाहित किया जाता है, तब 1 मोल मैग्नीशियम धातु बनाने में कितना समय लगेगा?



बोध प्रश्न 2

2.0 M CuSO_4 के 1 dm³ विलयन को 4.50 A की विद्युत्-धारा 9000 s के लिए प्रवाहित करके

विद्युत्-अपघटित किया गया है।

- निक्षेपित Cu को द्रव्यमान तथा
- विद्युत्-अपघटन के उपरान्त विलयन में Cu^{2+} आयनों की मात्रा परिकलित करें।

16.4 विद्युत्-अपघटनी चालकत्व

अब हम अपना ध्यान ले जाएंगे विद्युत्-अपघट्य के विलयन के उस गुण पर, जिसे चालकता कहते हैं। किसी निकाय का वैद्युत् प्रतिरोधक (electrical resistance— R) उसकी लम्बाई (l) के समानुपाती तथा अनुपरिच्छेद क्षेत्र (A) के व्युत्क्रमानुपाती होता है। इसे इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं,

$$R \propto \frac{l}{A}$$

$$\text{या } R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad \dots(16.9)$$

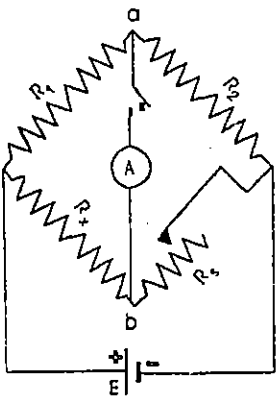
अनुपातिक स्थिरांक ρ को इसकी वैद्युत् प्रतिरोधकता (electrical resistance) कहते हैं। प्रतिरोधक का मात्रक ओम (Ω) है, जबकि प्रतिरोधकता का मात्रक ओम मीटर (Ωm) है। वैद्युत् चालकत्व (electrical conductance) को वैद्युत् प्रतिरोधक के व्युत्क्रम द्वारा परिभाषित किया जाता है। इसी प्रकार से किसी वस्तु की चालकता (conductivity) या विशिष्ट चालकत्व specific conductivity— κ) उसकी वैद्युत् प्रतिरोधकता का व्युत्क्रम होता है। इस प्रकार समीकरण 16.9 को हम निम्न प्रकार से लिख सकते हैं :

$$R = \frac{l}{\kappa} \cdot \frac{l}{A} \quad \dots(16.10)$$

$$\text{या } \kappa = \frac{l}{AR} \quad \dots(16.11)$$

चूँकि प्रतिरोधक को ओम में व्यक्त किया जाता है, पहले व्युत्क्रम ओम (Ω^{-1}) को चालकत्व के मात्रक के रूप में उपयोग किया जाता था। परंतु SI नियमों के अनुसार चालकत्व का मात्रक 'सीमन' है जिसे S का चिह्न दिया गया है। इस प्रकार चालकता का मात्रक S m^{-1} ($1\text{ S} = 1\Omega^{-1}$) होगा।

किसी नमूने के वैद्युत्-प्रतिरोधक R_x के मापन के लिए हम एक ऐसे सेट-अप तैयार करते हैं जिसे व्हीटस्टोन ब्रिज (Wheatstone bridge) कहते हैं। इसमें ज्ञात प्रतिरोधक R_1 तथा R_2 वाली दो तारे तथा एक तीसरा प्रतिरोधक R_s होता है जिसका मान समायोजित किया जा सकता है। यह सभी, जैसा कि चित्र 16.3 में दिखाया गया है, एक बैटरी (E) से जुड़े होते हैं। R_s को तब तक समायोजित किया जाता है जब तक कि बिंदु a तथा b एक समान विभव पर न हो जाएं। इसे a तथा b के बीच क्षणिक रूप में एक संवेदनशील एमीटर (A) जोड़कर देखा जा सकता है। यदि दोनों बिन्दु एक समान विभव पर होंगे तो एमीटर में कोई विक्षेपण नहीं होगा।



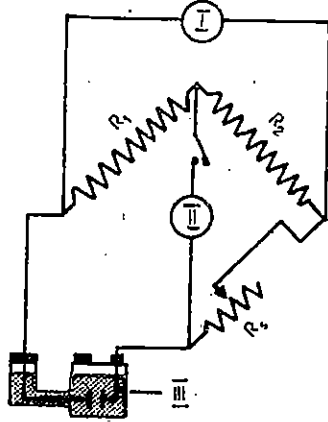
चित्र 16.3 : व्हीटस्टोन ब्रिज

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$$

$$\text{या } R_x = \frac{R_s \cdot R_1}{R_2} \quad \dots(16.12)$$

किमी विलयन के प्रतिरोध (R_{cell}) के मापन के लिए हम हीटस्टोन ब्रिज में थोड़ा-सा परिवर्तन करते हैं। विद्युत्-अपघटन को रोकने के लिए हम बैटरी के स्थान पर एक प्रत्यावर्ती विद्युत्-धारा के स्रोत का उपयोग करते हैं। एक दिशा में धारा के प्रवाह से जो विद्युत्-अपघटन होता है; वह दूसरी दिशा में धारा के प्रवाह से उल्टा जाता है। धारा की दिशा का परिवर्तन इतनी तेजी से होता है कि इलेक्ट्रोडों पर विद्युत्- आवेश इकट्ठा होना संभव नहीं हो पाता।

इसके अलावा हम एमीटर के स्थान पर प्रत्यावर्ती विद्युत्-धारा संसूचक का उपयोग करते हैं जैसा कि चित्र 16.4 में दर्शाया गया है।



चित्र 16.4: हीटस्टोन ब्रिज जहाँ पर ब्रिज की एक भुजा में विद्युत्-अपघटनी सेल है।

I: आवृत्ति का AC स्रोत, II: प्रत्यावर्तित विद्युत् धारा संसूचक, III: जौंच सेल (R_{cell})

संतुलन बिन्दु पर

$$R_{\text{cell}} = R_s \left(\frac{R_1}{R_2} \right) \quad \dots(16.13)$$

विशिष्ट चालकत्व तथा प्रतिरोधक के बीच का संबंध समीकरण द्वारा दिया जाता है,

$$\kappa = \frac{l}{A} \times \frac{1}{R}$$

$$\text{या } \kappa = k_{\text{cell}} \cdot \frac{l}{R} \quad \dots(16.14)$$

जहाँ सेल k_{cell} स्थिरांक है जो $\frac{l}{A}$ के अनुपात को दर्शाता है। एक ही सेल के विभिन्न मापनों के इस्तेमाल में इसका मान स्थिर रहता है। चूँकि कुछ मानक विलयनों की चालकता को सावधानी से मापा गया है हम किसी सेल में ऐसा कोई विलयन लेकर उसका प्रतिरोधक माप सकते हैं। इस प्रकार κ तथा R का मान ज्ञात होने पर हम k_{cell} का मान ज्ञात कर सकते हैं। एक बार k_{cell} का निर्धारण हो जाने पर हम इस सेल को दूसरे विद्युत्-अपघट्य के विलयनों की चालकता मापने के लिए उपयोग में ला सकते हैं। इन विचारों के आधार पर निम्न बोध प्रश्न हल करें।

आजकल चालकता ब्रिजों में प्रतिरोधक तथा चालकता के मानों को समीकरण का उपयोग किये बिना, सीधे पढ़ने की सुविधा होती है। प्रयोगशाला पाठ्यक्रम में चालकता ब्रिजों के प्रयोगों को लिया गया है।

बोध प्रश्न 3

0.020 M KCl से भरे एक चालकत्व सेल का प्रतिरोधक 298 K पर 195.96Ω है। 0.05 M AgNO_3 के विलयन से भरने पर इसका प्रतिरोधक 94.2Ω है। 0.020 M KCl की चालकता 0.2768 S m^{-1} है। 0.050 M AgNO_3 के विलयन की चालकता क्या होगी?

16.5 मोलर तथा तुल्यांकी चालकता

विभिन्न विद्युत्-अपघट्यों की चालकता की तुलना के लिए हमें उनकी एक समान सांद्रता लेनी चाहिए। ऐसा इसलिए है कि विलयन की चालकता उसमें उपस्थित आयनों की संख्या पर निर्भर करती है। इसलिए हम किसी विशिष्ट चालकत्व की अपेक्षा मोलर चालकता Λ_m का उपयोग करते हैं जो प्रति मोल चालकता होती है तथा इसे निम्न व्यंजक द्वारा दर्शाया जा सकता है।

$$\Lambda_m = \kappa / c \quad \dots(16.15)$$

यह ध्यान रहे कि समीकरण 16.15 में c को mol m^{-3} के मात्रको में अभिव्यक्त करना है। यदि सांद्रता मोलरता के रूप में दी गई है तो निम्न रूपांतरण करना होगा।

$$c(\text{mol m}^{-3}) = \text{Molarity} \times 1000 \quad \dots(16.16)$$

पहले, तुल्यांकी चालकता (equivalent conductivity Λ_{eq}) के उपयोग का प्रचलन था। इसे निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है,

$$\Lambda_{eq} = \frac{1000 \kappa}{c'}$$

जहाँ c' सांद्रता को विलयन की नारमलता के रूप में अभिव्यक्त किया जाता है।

परन्तु IUPAC के अनुसार मोलर चालकता का ही उपयोग करना चाहिए।

जहाँ c का मात्रक mol m^{-3} है। मोलर चालकता को अक्सर $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ या $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ में अभिव्यक्त करते हैं। याद कीजिए कि

$$1 \text{ S m}^2 \text{mol}^{-1} = 10^4 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

ऐसा सोचा जा सकता है कि Λ_m एक ऐसी राशि है जो सांद्रता पर निर्भर नहीं है। परंतु यह एक प्रायोगिक तथ्य है कि NaCl, KBr इत्यादि के जलीय विलयनों में Λ_m उनकी सांद्रता पर निर्भर करती है। ऐसा आयनी अन्योन्यक्रियाओं के कारण है जो सांद्रता के साथ बदलती रहती है तथा चालकता κ को प्रभावित करती है।

यदि हम विद्युत्-अपघट्यों की मोलर चालकताओं तथा सांद्रता के बीच वक्र खींचें तो हम पाते हैं कि इनके दो स्पष्ट वर्ग हैं। एक वर्ग में सांद्रता घटाने पर मोलर चालकता थोड़ी सी बढ़ती है। इस प्रकार के विद्युत्-अपघट्यों को प्रबल विद्युत्-अपघट्य कहते हैं। चूंकि यह विद्युत्-अपघट्य सांद्र विलयन में भी पूर्ण रूप से वियोजित होते हैं। तथा सांद्रता में परिवर्तन से आयनों की संख्या में कुछ ज्यादा बदलाव नहीं आता।

चालकता में भी ज्यादा परिवर्तन नहीं होना चाहिए क्योंकि यह विलयन में आयनों की संख्या से सीधे संबंधित होती है। जो थोड़ा सा परिवर्तन पाया जाता है, वह अंतःरायनिक अन्योन्यक्रियाओं के फलस्वरूप होता है। दूसरे वर्ग में वह यौगिक आता है जहाँ आयनन पूर्ण नहीं होता इन्हें, "दुर्बल विद्युत्-अपघट्य" कहा जाता है। तनुता से आयनन बढ़ जाता है तथा मोलर चालकता भी बढ़ जाती है। इस प्रकार चालकता दुर्बल विद्युत्-अपघट्य की वियोजन मात्रा के समानुपाती है।

उदाहरण 3

298 K पर, $2.00 \times 10^{-2} \text{ M KCl}$ का प्रतिरोधक 195.96Ω तथा $2.50 \times 10^{-3} \text{ M K}_2\text{SO}_4$ का 775.19Ω है। 298 K पर $2.00 \times 10^{-2} \text{ M KCl}$ की चालकता (κ) 0.2768 S m^{-1} है। K_2SO_4 के विलयन की मोलर चालकता परिकलित कीजिए।

हल

पहले हमें सेल स्थिरांक ज्ञात करना होगा। समीकरण 16.14 द्वारा,

$$k_{\text{cell}} = \kappa \times R$$

$2.00 \times 10^{-2} \text{ M KCl}$ के लिए दिए गए मानों को रखते हुए,

$$\begin{aligned} k_{\text{cell}} &= 0.2768 \text{ S m}^{-1} \times 195.96 \Omega \\ &= 54.25 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

इसके बाद हम K_2SO_4 के विलयन के लिए κ का मान परिकलित करेंगे,

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{k_{\text{cell}}}{R} = \frac{54.25 \text{ m}^{-1}}{775.19 \Omega} \\ &= 0.06997 \text{ S m}^{-1} \end{aligned}$$

K_2SO_4 की सांद्रता मोलरता में दी गई है। इसलिए समीकरण 16.16 का उपयोग करके सांद्रता को mol m^{-3} के मात्रकों में प्राप्त कर सकते हैं।

$$c = 1000 \times 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \\ = 2.50 \text{ mol m}^{-3}$$

हम समीकरण 16.15 का उपयोग करके Λ_m का परिकलन कर सकते हैं।

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{0.06997}{2.50} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \\ = 0.028 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

16.6 अनंत तनुता पर मोलर चालकता

हम पहले ही देख चुके हैं कि किसी विद्युत्-अपघटन की मोलर चालकता सांद्रता के कम होने से बढ़ती है। ऐसा सारणी 16.1 में दिए गए मानों से विदित होता है।

सारणी 16.1: 298 K पर मोलर चालकता

सांद्रता M	$\Lambda_m / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$			
	HCl	KCl	CH_3COOH	AgNO_3
1.000	0.03328	0.01119	—	—
0.100	0.03913	0.01289	0.00052	0.01091
0.010	0.04120	0.01413	0.00162	0.01248
0.001	0.04214	0.01469	0.00486	0.01305
0.0005	0.04227	0.01478	0.01350	0.01314

कई पाठ्य पुस्तकें Λ_m को $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ के पदों में सारणीबद्ध करती हैं।

इसके अतिरिक्त, अंतरायनिक अन्योन्यक्रियाओं के कारण विलयन में प्रत्येक आयन पर विपरीत आवेश वाले आयनों का विसरित आयनिक परिमंडल होता है। अत्यंत तनु विलयन के लिए, विद्युत् बलों के प्रभाव में आयनों की गति अंतरायनिक बलों द्वारा अधिक प्रभावित नहीं होती। निस्संदेह ही, शून्य सांद्रता पर बहिर्वेशित (extrapolate) करने पर, मोलर चालकता का मान अंतरायनिक अन्योन्यक्रियाओं पर निर्भर नहीं होगा। इसे सीमांत मोलर चालकता या अनंत तनुता पर मोलर चालकता कहते हैं तथा इसे Λ_m^0 द्वारा चिन्हित किया जाता है। कोलराऊश ने अपने अनेक प्रयोगों के परिणामों के आधार पर एक आनुभविक सूत्र दिया जो प्रबल विद्युत्-अपघट्यों के लिए मोलर चालकता व सांद्रता के बीच संबंध स्थापित करता है।

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - A c^{1/2} \quad \dots(16.17)$$

जहाँ "A" एक स्थिरांक है जिसका मान विशिष्ट आयनों की पहचान की अपेक्षा विद्युत्-अपघटन की प्रकृति पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए, KCl, NaOH, NaCl इत्यादि जैसे विद्युत्-अपघट्यों के लिए A का मान एक ही है जबकि BaCl_2 , CuSO_4 इत्यादि का एक अलग मान होता है।

आयनों की स्वतंत्र गतिशीलता का कोलराऊश नियम

प्रबल विद्युत्-अपघट्यों की एक श्रेणी की चालकता मापन के अध्ययन से कोलराऊश ने पाया कि अनंत तनुता पर मोलर चालकता प्रत्येक आयन के योगदान के बराबर होती है। इसे आयनों की स्वतंत्र गतिशीलता का नियम कहा जाता है। इस नियम को इस प्रकार अभिव्यक्त कर सकते हैं,

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad \dots(16.18)$$

जहाँ ν_+ तथा ν_- सूत्र में क्रमशः धनायनों व ऋणायनों की संख्या है तथा λ_+^0 तथा λ_-^0 अनंत तनुता पर, आयनों की संगत मोलर चालकताएं हैं। उदाहरण के लिए, सारणी 16.2 में कई लवणों के लिए Λ_m^0 के मानों को दिया गया है। यदि आप किसी सम-आयन वाले लवणों के युग्म के Λ_m^0 मानों की तुलना करें तो आप उनमें एक स्थिर अंतर पाएंगे। इन मानों की व्याख्या Λ_m^0 को दो पदों का योग मानकर की जा सकती है। जिनमें से एक धनायन व दूसरा ऋणायन से उत्पन्न होता है। इस प्रकार सारणी 16.2 में दिए गए मानों का पहला सेट K^+ तथा Na^+ आयनों के योगदान का अंतर होता है तथा दूसरा K^+ तथा Li^+ आयनों के बीच, तथा तीसरा Cl^- तथा NO_3^- आयनों के लिए।

सारणी 16.2 : कुछ विद्युत्-अपघट्यों के Λ_m^0 मान

विद्युत्- अपघट्य	Λ_m^0 $S\ m^2\ mol^{-1}$	विद्युत्- अपघट्य	Λ_m^0 $S\ m^2\ mol^{-1}$	विद्युत्- अपघट्य	Λ_m^0 $S\ m^2\ mol^{-1}$
KCl	0.01498	KOH	0.02715	KNO ₃	0.01450
NaCl	0.01264	NaOH	0.02481	NaNO ₃	0.01216
अंतर	0.00234		0.00234		0.00234
KCl	0.01498	KNO ₃	0.01450	KClO ₄	0.01400
LiCl	0.01150	LiNO ₃	0.01101	LiClO ₄	0.01051
अंतर	0.00348		0.00349		0.00349
LiCl	0.01150	KCl	0.01498	NaCl	0.01264
LiNO ₃	0.01101	KNO ₃	0.01450	NaNO ₃	0.01216
अंतर	0.00049		0.00048		0.00048

ओस्टवाल्ड तनुता नियम (Ostwald's dilution law)

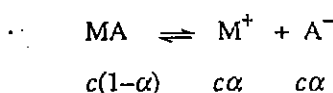
दुर्बल विद्युत्-अपघट्यों के लिए सीमांत मोलर चालकता (Λ_m^0) का मान मोलर चालकता मानों को शून्य सांद्रता पर बहिर्बोधित करके पाना संभव नहीं है क्योंकि इनमें मोलर चालकता में अत्यधिक बढ़ोत्तरी होती है तथा प्रायोगिक मापन अविश्वसनीय हो जाते हैं। ऐसा सारणी 16.1 में ऐसीटिक अम्ल के लिए दिए गए मानों से देखा जा सकता है। दुर्बल विद्युत्-अपघट्यों के लिए ओस्टवाल्ड ने मोलर चालकता तथा सीमांत मोलर चालकता के संबंध में व्युत्पन्न किया। इस संबंध को ओस्टवाल्ड का तनुता नियम कहा जाता है।

दुर्बल विद्युत्-अपघट्य की मोलर चालकता को उसकी आयनन की मात्रा तथा सीमांत मोलर चालकता के गुणनफल के रूप में अभिव्यक्त किया जा सकता है,

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^0 \quad \dots(16.19)$$

जहाँ α आयनन की मात्रा है।

यदि विद्युत्-अपघट्य की सांद्रता c है तो दुर्बल विद्युत्-अपघट्य के आयनन को हम इस प्रकार लिख सकते हैं,



$$\text{इसलिए } K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{(\alpha c)(\alpha c)}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \quad \dots(16.20)$$

समीकरण 16.20 को इस प्रकार से पुनर्व्यवस्थित कर सकते हैं,

$$\frac{1-\alpha}{\alpha^2 c} = \frac{1}{K}$$

या $\frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{\alpha c}{K}$ (समीकरण के दोनों ओर αc से गुणा करने पर)

$$\text{या } \frac{1}{\alpha} - 1 = \frac{\alpha c}{K}$$

$$\text{या } \frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha c}{K} \quad \dots(16.21)$$

परंतु समीकरण 16.19 द्वारा

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{\Lambda_m^0}{\Lambda_m}$$

समीकरण 16.21 में $\frac{1}{\alpha}$ का मान रखते हुए

$$\frac{\Lambda_m^0}{\Lambda_m} = 1 + \frac{c}{K} \cdot \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}$$

Λ_m^0 द्वारा दोनों ओर भाग करने पर,

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{c \Lambda_m}{K(\Lambda_m^0)^2} \quad \dots(16.22)$$

ऐसा पाया गया है कि 0.1 mol dm^{-3} से अधिक सांद्रता पर ओस्टवाल्ड का नियम सही तरह से लागू नहीं होता। हम नीचे दिए उदाहरण के अनुसार, दुर्बल विद्युत्-अपघट्यो के Λ_m^0 मानों को अप्रत्यक्ष रूप में कोलराउश से स्वतंत्र गतिशीलता के नियम द्वारा परिकलित कर सकते हैं,

$$\Lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COONa}) + \Lambda_m^0(\text{HCl}) - \Lambda_m^0(\text{NaCl})$$

ध्यान दीजिए कि दाईं ओर के सभी पद प्रबल विद्युत्-अपघट्यो के लिए हैं तथा यह सब ज्ञात हैं। इस प्रकार हम दुर्बल विद्युत्-अपघट्य CH_3COOH के लिए Λ_m^0 का मान प्राप्त कर सकते हैं।

अनंत तनुता पर, सोडियम ऐसीटेट, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा सोडियम क्लोराईड की मोलर चालकता के मान क्रमशः $0.009101, 0.04261$ तथा $0.01264 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ हैं।

इस प्रकार

$$\begin{aligned} \Lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) &= [(0.009101 + 0.04261) - (0.01264)] \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \\ &= 0.03907 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

16.7 आयनिक गतिशीलता तथा अभिगमनांक

इस संबंध में जो अगला प्रश्न उठता है, वह यह है कि आयन यदि केवल विद्युत्-आवेश के वाहको की तरह ही कार्य करते हैं तो उनकी सीमांत मोलर चालकताओं में अंतर क्यों है?

इसका उत्तर इस तथ्य में है कि विभिन्न आयनों की गतिशीलता अलग-अलग होती है।

विलयन में किसी आयन की गतिशीलता मुख्यतया जलयोजित आयन के आकार पर निर्भर करती है। आयनिक गतिशीलता को, 1 V m^{-1} की विभव प्रवणता के अंतर्गत आयन के वेग के

रासायनिक साम्य और

विद्युत्-रसायन

विभव प्रवणता प्रति इकाई-लंबाई के वोल्टता पात को कहते हैं। इसका मात्रक $V m^{-1}$ है। आयनिक गतिशीलता u को एकक विभव प्रवणता में आयन के वेग के रूप में परिभाषित किया जाता है।

आयनिक गतिशीलता का मात्रक

$$= \frac{\text{वेग का मात्रक}}{\text{विभव प्रवणता का मात्रक}}$$

$$= \frac{m s^{-1}}{V m^{-1}} = m^2 V^{-1} s^{-1}$$

किसी आयन का अभिगमनांक उस आयन द्वारा वहित कुल विद्युत् धारा का अंश दर्शाता है।

$$t_+ + t_- = 1$$

यदि विद्युत् की कुल मात्रा q है तथा धनायन व ऋणायन के अभिगमनांक t_+ तथा t_- हैं, तब धनायन द्वारा वहित विद्युत् की मात्रा (q_+) = $t_+q = t_+It$ तथा ऋणायन द्वारा वहित विद्युत् की मात्रा (q_-) = $t_-q = t_-It$

यह तभी सत्य होता है जब विलयन में केवल दो आयन ही उपस्थित हों।

t_+ व t_- किसी दी गई सांद्रता पर अभिगमनांक होते हैं जबकि t_+^0 व t_-^0 अनंत तनुता पर अभिगमनांक दर्शाते हैं। t_+ व t_- के निर्धारण की विधियों की चर्चा अगले भाग में की गई है। कम सांद्रताओं पर मापे गए अभिगमनांकों को शून्य सांद्रता पर बहिर्वेशित करके t_+^0 व t_-^0 प्राप्त किए जा सकते हैं।

परिभाषा से, $1 S = \frac{1}{\Omega}$ तथा

$$1 C = 1 A s$$

$$1 \frac{S}{C} = \frac{1}{\Omega A s} = \frac{1}{V s}$$

चूँकि $1 V = 1 \Omega A$

ओम के नियम के अनुसार, emf

= प्रतिरोधक \times विद्युत्-धारा

रूप में परिभाषित किया जाता है। विलयन में यह सैद्धांतिक व मापने योग्य राशियों में कड़ी का कार्य करती है। जैसे कि आयनिक गतिशीलता u मोलर आयनिक चालकता से निम्न समीकरण द्वारा संबंधित है,

$$\lambda_+^0 = z_+ u_+ F \text{ तथा } \lambda_-^0 = z_- u_- F \quad \dots(16.23)$$

जहाँ z_+ व z_- आयनों की संयोजकताएं तथा u_+ व u_- आयनिक गतिशीलताएँ और F फेराडे दर्शाते हैं। ऊपर दिए गए समीकरण में यदि λ_+ या u_- में से एक राशि ज्ञात है तो दूसरी मालूम कर सकते हैं।

λ_+^0 या λ_-^0 को ज्ञात करने के लिए हम एक और राशि परिभाषित करते हैं जिसे आयन का अभिगमनांक कहते हैं। तथा जिसे t_+ या t_- से दर्शाया जाता है। इसे आयन द्वारा वहित कुल विद्युत्-धारा के अंश के रूप में परिभाषित किया जाता है। गणितीय रूप में,

$$t_+^0 = \frac{\lambda_+^0}{\Lambda_m^0} \text{ तथा } t_-^0 = \frac{\lambda_-^0}{\Lambda_m^0} \quad \dots(16.24)$$

अभिगमनांक तथा सीमांत मोलर चालकता दोनों ही राशियाँ मापी जा सकती हैं। इसलिए मोलर आयनिक चालकता को समीकरण 16.24 द्वारा परिकलित किया जा सकता है। जब मोलर आयनिक चालकता प्राप्त हो जाती है, हम समीकरण 16.23 का उपयोग करके आयनिक गतिशीलता परिकलित कर सकते हैं।

उदाहरण 4

298 K पर KBr के अनंत तनु विलयन में धनायन की गतिशीलता परिकलित कीजिए। दिया है कि K^+ का अभिगमनांक 0.48 है तथा KBr की अनंत तनुता पर मोलर चालकता $1.52 \times 10^{-2} S m^2 mol^{-1}$ है।

हल

समीकरण 16.24 से हम लिख सकते हैं कि

$$t_+^0 = \frac{\lambda_+^0}{\Lambda_m^0}$$

$$\text{या } \lambda_+^0 = t_+^0 \Lambda_m^0$$

समीकरण 16.23 में λ_+^0 का मान रखते हुए

$$t_+^0 \Lambda_m^0 = z_+ u_+ F$$

$$\text{इसलिए } u_+ = \frac{t_+^0 \Lambda_m^0}{z_+ F}$$

ऊपरी समीकरण में विभिन्न मानों को रखते हुए,

$$u_+ = \frac{0.48 \times 1.52 \times 10^{-2} S m^2 mol^{-1}}{1 \times 96,500 C mol^{-1}} = 7.6 \times 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$$

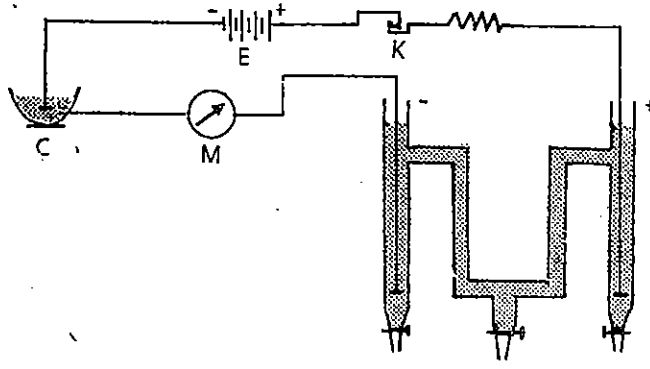
अब हम अभिगमनांक के निर्धारण की विधियों का अध्ययन करेंगे।

16.8 अभिगमनांकों का निर्धारण

अभिगमनांकों के निर्धारण की दो मुख्य विधियाँ हैं। आइए, पहले हिटार्फ विधि की चर्चा करें।

हिटार्फ विधि

चित्र 16.5 में दर्शाए गए विद्युत्-अपघटनी सेल को तीन भागों में बांटा जाता है। प्रत्येक भाग के निचले हिस्से में एक रोधनी होती है ताकि किसी भी भाग के विलयन को विश्लेषण के लिए खाली किया जा सके। यह सेल एक संवेदनशील एमीटर (M) सिल्वर कूलोमीटर (C) तथा बैटरी (E) के साथ श्रेणी में जोड़ा जाता है। K संयोजी कुंजी होती है।



चित्र 16.5 : हिटोर्फ विधि द्वारा अभिगमनांक निर्धारण

सेल को ज्ञात सांद्रता वाले विलयन से भरा जाता है। एक ज्ञात मात्रा में विद्युत् धारा ($=It$) को सेल में से प्रवाहित किया जाता है, जहाँ I विद्युत्-धारा तथा t समय अंतराल है। विद्युत्-अपघटन के पश्चात् कैथोड वाले भाग में से विलयन की एक ज्ञात मात्रा को निकाल कर विद्युत्-अपघट्य की सांद्रता का विश्लेषण किया जाता है। विद्युत्-अपघटन से पहले व बाद में विद्युत्-अपघट्य की मात्रा से हम इसकी मात्रा में परिवर्तन को ज्ञात कर सकते हैं। इसके साथ-साथ सिल्वर कूलोमीटर में निक्षेपित हुए सिल्वर की मात्रा को जानकर प्रवाहित विद्युत् की सही-सही मात्रा का पता लगाया जा सकता है। आइए, देखें किस प्रकार के मापन द्वारा अभिगमनांक का परिकलन किस तरह किया जाता है।

समीकरण 16.7 द्वारा, I ऐम्पीयर की धारा को t समय के लिए प्रवाहित करने पर कैथोड पर विसर्जित धनायन मोलों की संख्या को निम्न तरह से परिकलित किया जा सकता है :

$$\text{विसर्जित धनायनों के मोलों की संख्या} = \frac{\text{निक्षेपित तत्व का द्रव्यमान}}{\text{तत्व के एक मोल परमाणुओं का द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{w}{M} = \frac{q}{nF}$$

यदि तत्व के धनायन की संयोजकता z_+ है तब, $n = z_+$

$$\text{इस प्रकार, विसर्जित धनायन के मोलों की संख्या} = \frac{w}{M} = \frac{It}{z_+F} \quad \dots(16.25)$$

जिस समय यह धनायन विसर्जित होते हैं, उसी समय बीच के भाग में से कुछ धनायन कैथोड वाले भाग में चले जाते हैं ताकि वहाँ पर भी विलयन उदासीन रहे। एनोड वाले भाग में इसके ठीक विपरीत क्रिया होती है। कैथोड वाले भाग में आने वाले धनायन के मोलों की संख्या $I_+ \left(\frac{It}{z_+F} \right)$ । इस कारण से कैथोड वाले भाग में विद्युत्-अपघट्य की मात्रा बदल जाती है। इस परिवर्तन को निम्न तरह से परिकलित किया जा सकता है।

कैथोड के निकट विद्युत्-अपघट्य की मात्रा में परिवर्तन

$$= (\text{कैथोड वाले भाग में आने वाले धनायन के मोलों की संख्या}) - (\text{कैथोड पर विसर्जित होने वाले धनायनों के मोलों की संख्या})$$

$$= I_+ \frac{It}{z_+F} - \frac{It}{z_+F} = (I_+ - 1) \frac{It}{z_+F} \quad \dots(16.26)$$

विद्युत्-अपघट्य की मात्रा में परिवर्तन का पता विद्युत् के प्रवाह को रोककर तथा कैथोड कक्ष में से एक ज्ञात मात्रा में विलयन को रासायनिक विश्लेषण के लिए निकाल कर किया जा सकता है। इसके साथ-साथ विद्युत् धारा प्रवाह से पूर्व व उपरांत के कूलोमीटर के कैथोड के

धनायनों द्वारा प्रवाहित विद्युत् की मात्रा $= q_+ = I_+ It$

इसलिए समीकरण 16.7 के अनुसार कैथोड वाले भाग में आने वाले धनायनों के मोलों की संख्या

$$= \frac{w}{M} = \frac{q_+}{z_+F} = \frac{I_+ It}{z_+F}$$

ध्यान दीजिए कि समीकरण 16.26 की दाई ओर एक ऋणात्मक राशि है क्योंकि I_+ का मान 1 से कम है तथा $(I_+ - 1)$ ऋणात्मक है। समीकरण 16.26 की भौतिक सार्थकता यह है कि कैथोड के आसपास विद्युत्-अपघट्य की मात्रा में ऋणात्मक परिवर्तन होता है। दूसरे शब्दों में कैथोड के आसपास विद्युत्-अपघट्य की मात्रा में (विद्युत्-अपघटन के कारण) कमी होती है।

द्रव्यमानों के अंतर q द्वारा का परिकलन भी किया जा सकता है। इस प्रकार अभिगमनांक को ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण 5

HCl के एक विलयन को हिटॉर्फ सेल में Pt इलेक्ट्रोडों के बीच विद्युत्-अपघटित किया गया। कैथोड कक्ष के विलयन का विद्युत्-अपघटन से पूर्व तथा उपरांत विश्लेषण करने पर HCl का द्रव्यमान 1.82×10^{-4} kg तथा 1.67×10^{-4} kg पाया गया। इसी परिपथ में जुड़े कूलॉमीटर के कैथोड में 2.52×10^{-4} सिल्वर निक्षेपित हुआ। दोनों आयनों के अभिगमनांक परिकलित कीजिए।

हल

समीकरण 16.26 के अनुसार कैथोड के आसपास की मात्रा में परिवर्तन,

$$(t_+ - 1) = \frac{It}{z_+ F} = - \frac{(1.67 \times 10^{-4} - 1.82 \times 10^{-4}) \text{ kg}}{0.0365 \text{ kg mol}^{-1}}$$

ध्यान दीजिए कि किसी पदार्थ की मात्रा = $\frac{\text{पदार्थ का द्रव्यमान}}{\text{इसका मोलर द्रव्यमान}}$

और HCl का मोलर द्रव्यमान = $0.0365 \text{ kg mol}^{-1}$

$$(t_+ - 1) = \frac{It}{z_+ F} = - \frac{0.15 \times 10^{-4} \text{ kg}}{0.0365 \text{ kg mol}^{-1}} = -4.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

परंतु समीकरण 16.25 के अनुसार धनायन के निक्षेपित मोलों की संख्या

$$\begin{aligned} &= \frac{w}{M} = \frac{It}{z_+ F} = \frac{2.52 \times 10^{-4} \text{ kg}}{0.108 \text{ kg mol}^{-1}} \\ &= 23.33 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

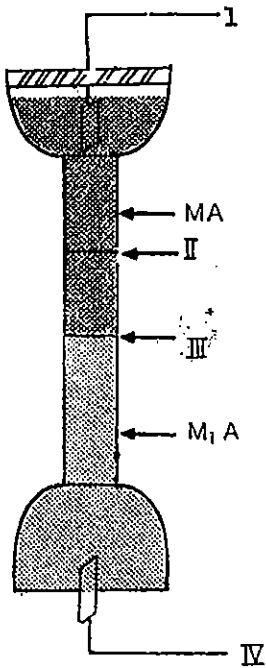
इसलिए

$$\begin{aligned} (t_+ - 1)(23.33 \times 10^{-4}) &= -4.1 \times 10^{-4} \\ t_+ - 1 &= -0.18 \\ t_+ &= 1 - 0.18 = 0.82 \text{ and } t_- = 1 - 0.82 = 0.18 \end{aligned}$$

चल सीमा पद्धति

मान लीजिए कि किसी लवण MA के धनायन M^{2+} के अभिगमनांक का निर्धारण करना है। एक ज्ञात (एक समान) बोर वाली नली (tube of known, uniform bore) से MA का विलयन डाला जाता है जो एक सम ऋणायन वाले दूसरे विद्युत् अपघट्य M_1A के विलयन के ऊपर परत बनाता है। इन दो विद्युत् अपघट्यों को इस प्रकार चुना जाता है कि M^{2+} की गतिशीलता M_1^{2+} से कहीं अधिक हो तथा दो विलायक अपने बीच एक स्पष्ट बनाते हों (चित्र 16.6)।

इस सीमा को किसी भौतिक विधि द्वारा प्रेषित किया जा सकता है। उदाहरण के लिए दो विद्युत्-अपघट्यों के अपवर्तनांकों के अंतर का उपयोग किया जा सकता है। जब विद्युत्-धारा I को t समय के लिए सेल में प्रवाहित किया जाता है तो सीमा गति करती है। M_1^{2+} आयन न तो M^{2+} से आगे निकल सकता है न ही वह पीछे रह सकता है। इस प्रकार उनके बीच की सीमा बनी रहती है। मान लीजिए कि विद्युत्-अपघट्य MA की सांद्रता c है तथा x दूरी तय करती है। यदि नली का अनुपरिच्छेद क्षेत्र a है तो $xa = V$ जहाँ V प्रयोग के पहले व बाद की सीमाओं के बीच के कॉलम का आयतन है। इस प्रकार इस आयतन में विद्युत्-अपघट्य के मोलों की संख्या Vc के बराबर होगी। धनायन M^{2+} की प्रत्येक मोल $z_+ F$ आवेश वाहित करता है। इस प्रकार धनायन के Vc मोलों द्वारा वाहित आवेश $Vcz_+ F$ है और परिपथ में आने वाला कुल आवेश It है।



चित्र 16.6 : चल सीमा विधि का उपकरण

- I: कैथोड,
- II: t समय तक धारा प्रवाहित करने के उपरांत सीमा
- III: आरंभिक सीमा
- IV: ऐनोड

$$\text{अभिगमनांक } t_+ = \frac{\text{धनायन वहित आवेश}}{\text{कुल आवेश}}$$

$$= \frac{Vc z_+ F}{It} = \frac{z_+ n c z_+ F}{It} \quad \dots(16.27)$$

बोध प्रश्न 4

0.020 M NaCl के विलयन पर किए गए चल सीमा प्रयोग में 0.0016 A की विद्युत् धारा को 2070 s के लिए प्रवाहित करने पर सीमा ने 0.060 m की दूरी तय की। नली की त्रिज्या 1.88×10^{-3} m है। दोनों आयनों के अभिगमनांक परिकलित कीजिए।

संकेत : 1) नली बेलनाकार होती है तथा इसका a (अनुपरिच्छेद क्षेत्र) = $\pi \times (\text{त्रिज्या})^2$

2) सांद्रता (c) = मोलरता $\times 10^3$

चूँकि $1 \text{ dm}^{-3} = 10^3 \text{ m}^{-3}$

16.9 चालकता मापन के अनुप्रयोग

विद्युत्-अपघट्य के चालकता मापन से कई उपयोगी जानकारियां मिल सकती हैं। हम पहले ही देज चुके हैं कि मोलर चालकता के परिमाण के आधार पर विद्युत्-अपघट्यों को प्रबल व दुर्बल वर्गों में बांट सकते हैं। यह वर्गीकरण विलयन में विभिन्न पदार्थों के व्यवहार को समझने में सहायक है। इसके अतिरिक्त इन मापनों द्वारा हम दुर्बल विद्युत्-अपघट्यों की वियोजन की मात्रा व वियोजन स्थिरांकों का आकलन भी कर सकते हैं। हम अल्प विलेय लवणों की विलेयता भी ज्ञात कर सकते हैं और अंत में, चालकतामितीय प्रयोगों द्वारा अम्ल-क्षारक या अवक्षेपण अनुमापनों के तुल्यता अनुमापनों के तुल्यता बिन्दु भी ज्ञात कर सकते हैं। आइए, देखें कि यह सब कैसे होता है।

जल के आयनी गुणनफल का निर्धारण

हम चालकता मापन द्वारा जल की वियोजन मात्रा व आयनी गुणनफल, दोनों का निर्धारण कर सकते हैं। इसके लिए चालकता जल तैयार करने के लिए जल में थोड़ी सी मात्रा में NaOH व KMnO_4 डालकर बार-बार आसवन किया जाता है। इस प्रकार के आसवित जल के नमूने का प्रायोगिक तौर पर प्राप्त चालकता मान

$$\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 5.50 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$$

मोलर चालकता जानने के लिए जल की सांद्रता जानना आवश्यक है क्योंकि समीकरण 16.15 के अनुसार,

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

$$\begin{aligned} \text{परंतु जल की सांद्रता } (c) &= \frac{\text{जल की मात्रा}}{\text{आयतन}} \\ &= \frac{\text{जल का द्रव्यमान}}{\text{जल का मोलर द्रव्यमान}} \times \frac{1}{\text{आयतन}} \end{aligned}$$

जल की सांद्रता निकालने के लिए यह तथ्य इस्तेमाल किया जाता है कि 1 dm^3 (अर्थात् 10^{-3} m^3) जल का द्रव्यमान 1 kg तथा जल का मोलर द्रव्यमान $0.018 \text{ kg mol}^{-1}$ है।

$$= \frac{1 \text{ kg}}{0.018 \text{ kg mol}^{-1}} \times \frac{1}{10^{-3} \text{ m}^3}$$

$$= 5.56 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3}$$

κ तथा c का मान रखते हुए,

$$\Lambda_m = \frac{5.50 \times 10^{-6}}{5.56 \times 10^4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m = 9.90 \times 10^{-11} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

अनंत तनुता पर मोलर चालकता को आयनों की स्वतंत्र गतिशीलता के नियम के आधार पर परिकलित किया जा सकता है। वर्तमान उदाहरण में चूँकि जल अल्प मात्रा H^+ में व OH^- आयनों में वियोजित होता है, हम लिख सकते हैं,

$$\Lambda_m^0(\text{H}_2\text{O}) = \lambda^0(\text{H}^+) + \lambda^0(\text{OH}^-)$$

प्रायोगिक तौर पर निर्धारित $\lambda^0(\text{H}^+)$ व $\lambda^0(\text{OH}^-)$ के मान क्रमशः $3.498 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ तथा $1.980 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ हैं।

इसलिए,

$$\Lambda_m = (3.498 + 1.980) \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$= 5.478 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

समीकरण 16.19 से हम जानते हैं कि

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^0$$

या
$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}$$

जहाँ α जल की वियोजन मात्रा है।

ऊपर पाए गए मानों को रखते हुए,

$$\alpha = \frac{9.90 \times 10^{-11} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}}{5.478 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

$$= 1.81 \times 10^{-9}$$

$$1 \text{ m} = 10 \text{ dm}$$

$$(1 \text{ m})^{-6} = (10 \text{ dm})^{-6}$$

$$= 10^{-6} \text{ dm}^{-6}$$

$$\text{इसलिए, } 1.01 \times 10^{-8} \text{ m}^{-6}$$

$$= 1.01 \times 10^{-8} \times 10^{-6} \text{ dm}^{-6}$$

$$= 1.01 \times 10^{-14} \text{ dm}^{-6}$$

$$\text{और } 1.01 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ m}^{-6}$$

$$= 1.01 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

इस प्रकार जल की वियोजन मात्रा 1.81×10^{-9} है।

इसके अतिरिक्त हम इस खंड की इकाई 15 में पढ़ चुके हैं कि जल का आयनी गुणनफल निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है,

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (c\alpha)(c\alpha) = \alpha^2 c^2 \quad \dots(16.28)$$

इस समीकरण में α व c का मान रखते हुए,

$$K_w = (1.81 \times 10^{-9})^2 \times (5.56 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3})^2$$

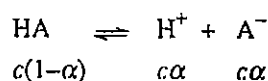
$$= 1.01 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ m}^{-6}$$

$$= 1.01 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

इस प्रकार हम देख सकते हैं कि जल की वियोजन मात्रा व उसका आयनी गुणनफल, परिकलित किया जा सकता है।

दुर्बल अम्ल का वियोजन स्थिरांक

हमने इस खंड की इकाई 15 में पढ़ा है कि दुर्बल अम्ल के वियोजन को निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है,



जहाँ चिह्नों के अपने सामान्य अर्थ हैं। वियोजन स्थिरांक को हम लिखते हैं कि

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} \quad \dots(16.29)$$

समीकरण 16.19 से हम जानते हैं कि

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}$$

इसलिए हम समीकरण, 16.29 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$K_a = \frac{(\Lambda_m / \Lambda_m^0)^2 c}{(1 - \Lambda_m / \Lambda_m^0)} = \frac{\Lambda_m^2 c}{\Lambda_m^0 (\Lambda_m^0 - \Lambda_m)} \quad \dots(16.30)$$

उदाहरण तीन में दिए गए विभिन्न चरणों का अनुसरण करते हुए यदि हमें किसी दुर्बल अम्ल की दी हुई सांद्रता पर प्रतिरोधक मालूम है तो हम उसकी मोलर चालकता का परिकलन कर सकते हैं। अनंत तनुता पर मोलर चालकता को आयनों की स्वतंत्र गतिशीलता के नियम द्वारा ज्ञात कर सकते हैं। इस प्रकार हम HA के लिए लिख सकते हैं कि

$$\Lambda_m^0(\text{HA}) = \lambda^0(\text{H}^+) + \lambda^0(\text{A}^-) \quad \dots(16.31)$$

अधिकतर सामान्य आयनों के लिए λ^0 के निर्धारित मानों को सारणी 16.3 में दिया गया है। इस प्रकार किसी दुर्बल अम्ल या किसी दूसरे दुर्बल विद्युत्-अपघट्य के वियोजन स्थिरांक का परिकलन करना संभव है।

सारणी 16.3: 298 K पर अनंत तनुता पर आयन चालकताएँ (λ^0)

आयन	$10^4 \times \lambda^0 / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$	आयन	$10^4 \times \lambda^0 / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
H ⁺	349.8	OH ⁻	198.0
K ⁺	73.52	Cl ⁻	76.34
Na ⁺	50.11	NO ₃ ⁻	71.46
Ag ⁺	61.9	CH ₃ COO ⁻	40.9
NH ₄ ⁺	73.6	Br ⁻	78.14

आइए, एक दुर्बल अम्ल के वियोजन स्थिरांक के निर्धारण का उदाहरण लें।

उदाहरण 6

ऐसीटिक अम्ल का 298 K पर वियोजन स्थिरांक परिकलित कीजिए, यदि अम्ल के 0.040 M विलयन की मोलर चालकता $8.22 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$

हल

आयनों की स्वतंत्र गतिशीलता के नियम के अनुसार,

$$\Lambda_m^0 = \lambda^0(\text{H}^+) + \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

सारणी 16.3 से उपयुक्त मानों को रखते हुए,

$$\Lambda_m^0 = (349.8 + 40.9) \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

समीकरण 16.30 से,

$$K_a = \frac{\Lambda_m^2 c}{\Lambda_m^0 (\Lambda_m^0 - \Lambda_m)}$$

रासायनिक साम्य और
विद्युत-रसायन

ध्यान दीजिए कि K_a या किसी अन्य साम्य स्थिरांक का परिकलन करते हुए सांद्रता को mol dm^{-3} के मात्रको में व्यक्त किया जाता है। (इकाई 14 के अनुसार)

$$K_a = \frac{(8.59 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1})^2 \times 0.040 \text{ mol dm}^{-3}}{(390.7 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}) (390.7 \times 10^{-4} - 8.59 \times 10^{-4}) \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

या

$$K_a = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

इस प्रकार से प्राप्त मान, स्वीकृत मानक मान, 1.8×10^{-5} से मेल खाता है।

अल्प विलेय लवण की विलेयता का निर्धारण

अल्प विलेय लवण की विलेयता का निर्धारण चालकता विधि द्वारा किया जा सकता है। लवण के Λ_m तथा κ मानों को ज्ञात करके समीकरण 16.15 के पुनः व्यवस्थित रूप में रखते हुए, अल्प विलेय लवण के विलयन में उसकी सांद्रता परिकलित की जा सकती है :

$$c = \frac{\kappa(\text{लवण})}{\Lambda_m(\text{लवण})} \quad \dots(16.32)$$

यद् ध्यान देने योग्य है कि $\kappa(\text{लवण})$, अकेले लवण की चालकता है तथा इसे निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है,

$$\kappa(\text{लवण}) = \kappa(\text{विलयन}) - \kappa(\text{जल}) \quad \dots(16.33)$$

इस प्रकार $\kappa(\text{लवण})$ का मान $\kappa(\text{विलयन})$ में से $\kappa(\text{जल})$ को घटाकर प्राप्त किया जा सकता है तथा इन दोनों का निर्धारण प्रयोग द्वारा होता है।

इसके अतिरिक्त हम यह जानते हैं कि संतृप्त विलयन में भी अल्प विलेय लवण की सांद्रता अत्यंत कम होती है। इसलिए अल्प विलेय लवण के संतृप्त विलयन की मोलर चालकता को अनंत तनुता पर मोलर चालकता के बराबर माना जा सकता है।

$$\Lambda_m(\text{लवण}) = \Lambda_m^0(\text{लवण}) \quad \dots(16.34)$$

या समीकरण 16.18 का उपयोग करते हुए,

$$\Lambda_m^0(\text{लवण}) = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad \dots(16.35)$$

जहाँ ν_+ तथा ν_- लवण के सूत्र में धनायनों व ऋणायनों की संख्या है।

समीकरण 16.32, 16.33 तथा 16.35 को मिलाते हुए,

$$c = \frac{\kappa(\text{विलयन}) - \kappa(\text{जल})}{(\nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0)} \quad \dots(16.36)$$

समीकरण 16.36 की दाईं ओर की राशियों के मानों को रखते हुए अल्प विलेय लवण के संतृप्त विलयन में उसकी सांद्रता ज्ञात की जा सकती है।

उदाहरण 7

298 K पर AgCl के संतृप्त विलयन तथा उसे बनाने के लिए इस्तेमाल किए गए जल की चालकता क्रमशः $2.850 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ तथा $5.50 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ है। Ag^+ व Cl^- आयनों की अनंत तनुता पर आयनी चालकताएँ 61.9×10^{-4} व $76.34 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ । AgCl की विलेयता kg m^{-3} में ज्ञात करें।

हल

दिए गए मानों को समीकरण 16.36 में रखते हुए,

$$c = \frac{(2.850 - 0.055) \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}}{(61.9 + 76.34 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1})} \quad (\text{चूँकि } \nu_+ = \nu_- = 1)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2.795 \times 10^{-4} \text{ S}^2 \text{ m}^{-1}}{138.24 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}} \\ &= 2.022 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3} \\ &= 2.022 \times 10^{-2} \times 0.143 \text{ kg m}^{-3} \text{ (चूँकि AgCl का मोलर द्रव्यमान = 0.143 kg mol}^{-1} \text{ है)} \\ &= 2.89 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3} \end{aligned}$$

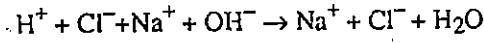
चालकता-मूलक अनुमापन

अम्ल-क्षारक या अवक्षेपण (precipitation) अनुमापनों को चालकता मापन की सहायता से किया जा सकता है। अम्ल-क्षारक अनुमापनों में तीन अलग-अलग स्थितियाँ हो सकती हैं—

- प्रबल अम्ल व प्रबल क्षारक के बीच अनुमापन
- दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षारक के बीच अनुमापन
- दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक के बीच अनुमापन

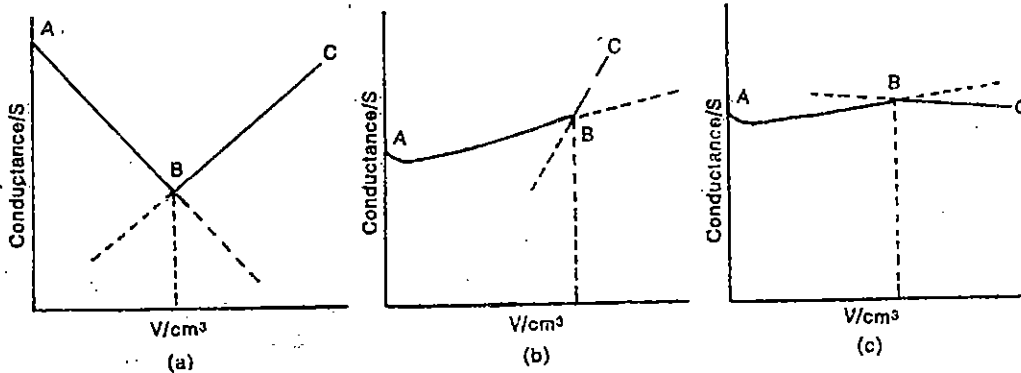
आइए, इनमें से प्रत्येक पर अलग-अलग विचार करें।

i) माना कि हम प्रबल अम्ल, जैसे कि HCl का प्रबल क्षारक NaOH से अनुमापन करते हैं



वास्तव में ऊपर दिए गए समीकरण के अनुसार NaOH को डालने के फलस्वरूप विलयन में से H^+ आयन, Na^+ आयनों द्वारा विस्थापित होते हैं। H^+ आयन की आयनिक चालकता Na^+ आयन के मुकाबले अधिक होती है। इसका परिणाम यह होता है कि NaOH डालने से विलयन की चालकता घटती है। तुल्यता बिन्दु पर चालकता का मान न्यूनतम होगा क्योंकि इस स्थिति में विलयन में उपस्थित सभी H^+ आयन Na^+ आयनों द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं। तुल्यता बिन्दु के बाद NaOH के डालने से विलयन में Na^+ आयनों की अधिकता व तीव्र गति वाले OH^- आयन प्राप्त होंगे और विलयन की चालकता बढ़ेगी। प्रबल अम्ल-प्रबल क्षारक अनुमापन के लिए विलयन का चालकत्व (conductance: $1/R$) व डाले गए क्षारक के आयतन V के बीच एक प्ररूपी ग्राफ चित्र 16.7 (क) में दर्शाया गया है। आप देख सकते हैं कि तुल्यता बिन्दु से पूर्व चालकता का घटना तुल्यता बिन्दु के बाद चालकता बढ़ने से कहीं अधिक तीव्र है जैसा कि रेखाओं AB व BC की ढाल से दिखाई देता है। इसका कारण यह है कि H^+ आयन OH^- आयनों की तुलन में कहीं अधिक गतिशील हैं। तुल्यता बिन्दु B को दो रेखाओं AB व BC के प्रतिच्छेदन (interaction) द्वारा प्राप्त किया जाता है।

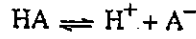
ii) दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षारक के बीच अनुमापन से चित्र 16.7(ख) में दर्शाया अनुमापन वक्र प्राप्त होता है।



(क) (ख) (ग)

- चित्र 16.7 : (क) प्रबल अम्ल व प्रबल क्षारक के बीच चालकता-मूलक अनुमापन
(ख) दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षारक के बीच चालकता-मूलक अनुमापन
(ग) दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक के बीच चालकता-मूलक अनुमापन.

शुरू-शुरू में चालकता कम होगी क्योंकि दुर्बल अम्ल का वियोजन क्षीण होता है तथा काफी कम मात्रा में H^+ उपलब्ध होते हैं। $NaOH$ के डालने पर H^+ आयन OH^- आयनों से मिलकर जल बनाते हैं परंतु इसके साथ-साथ विलयन में और H^+ उत्पन्न हो जाते हैं। जैसे ही जल के रूप में H^+ आयन हटते हैं, निम्न साम्य दायी ओर को खिसक जाता है।

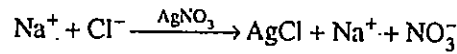


इन H^+ आयनों के साथ-साथ विलयन में कुछ Na^+ आयन भी होंगे। इसका नेट परिणाम यह होता है कि चालकता में थोड़ी सी वृद्धि हो जाती है। ऐसा तुल्यता बिंदु आने तक चलता रहता है। परंतु तुल्यता बिंदु एकदम बाद Na^+ आयनों व OH^- आयनों के कारण चालकता में आकस्मिक वृद्धि हो जाती है। चूँकि $NaOH$ एक प्रबल विद्युत्-अपघट्य है, यह विलयन में पूर्णतः वियोजित होता है। इसलिए इसकी थोड़ी सी अधिकता भी तीव्र गति वाले पर्याप्त OH^- आयन उत्पन्न कर देगी। इस स्थिति में तुल्यता बिन्दु काफी स्पष्ट नहीं होता फिर भी तुल्यता बिन्दु से पहले व बाद के वक्रों के बहिर्वेशन द्वारा तुल्यता बिन्दु प्राप्त किया जा सकता है। यह वह बिन्दु होता है जहाँ दो वक्र एक-दूसरे को काटते हैं।

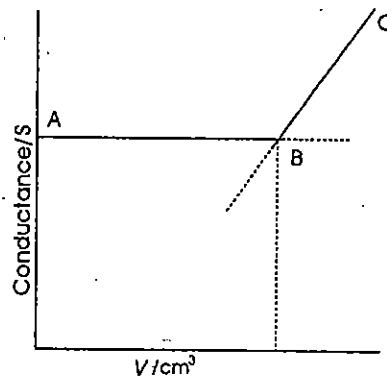
iii) जब दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक में अनुमापन किया जाता है चित्र 16.7(ग) तो प्राप्त वक्र का शुरु का भाग (ii) में पाए गए वक्र से समान होता है। इसके माने यह है कि तुल्यता बिन्दु से पूर्व चालकता धीरे-धीरे बढ़ेगी। तथा तुल्यता बिन्दु के बाद क्षारक को डालने से चालकता में कोई अधिक परिवर्तन नहीं होता क्योंकि क्षारक स्वयं भी लघु वियोजन स्थिरांक वाला एक दुर्बल विद्युत्-अपघट्य है।

अवक्षेपण अभिक्रिया का चालकता-मूलक अनुमापन

आइए, हम अवक्षेपण अभिक्रिया के प्रारूप में $NaCl$ व $AgNO_3$ के विलयनों के बीच अनुमापन को ले जिसे इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है,



शुरू में विलयन में Na^+ आयन व Cl^- आयन होते हैं। धीरे-धीरे $AgNO_3$ डालने पर विलयन में ठोस $AgCl$ तथा Na^+ व NO_3^- आयन मिलते हैं। इस प्रकार जैसे-जैसे अनुमापन होता है Cl^- आयनों का NO_3^- आयनों द्वारा प्रतिस्थापन होता है। चूँकि Cl^- आयनों व NO_3^- आयनों की चालकता में अधिक अंतर नहीं है वक्र का यह हिस्सा लगभग समतल होता है (चित्र 16.8)। तथा इसकी ढाल में कोई खास परिवर्तन नहीं होता। तुल्यता बिन्दु B के बाद, $AgNO_3$ डालने पर चालकता लगातार बढ़ती है। ऐसा $AgNO_3$ द्वारा उपलब्ध कराए गए Ag^+ व NO_3^- आयनों की चालकता के कारण होता है।



चित्र 16.8 : अवक्षेपण अनुमापन के लिए चालकत्व (conductance) व आयतन (V) के बीच ग्राफ

16.10 सारांश

इस इकाई में हमने विद्युत् क्षेत्र की उपस्थिति में विद्युत्-अपघट्य के व्यवहार की चर्चा की है। विद्युत्-अपघट्य के घुलने पर प्राप्त आयन चूँकि आवेशित होते हैं, उनके बीच परस्पर

अन्योन्यक्रिया होना स्वाभाविक है। परंतु आयनों की तापीय गति के कारण यह अन्योन्यक्रियाएं इतनी प्रबल नहीं हो पाती हैं जो कि ठोसों में पाई जाती हैं। इसके साथ-साथ आयन विलायक जल के ध्रुवीय अणुओं से भी अन्योन्यक्रिया करते हैं।

इन अन्योन्यक्रियाओं की प्रकृति की व्याख्या के बाद, इन विलयनों में विद्युत्-धारा प्रवाहित करने पर इलेक्ट्रोडों पर होने वाली क्रियाओं का विश्लेषण किया गया है। इसे फेराडे के दो नियमों के रूप में संक्षेपित किया गया है।

अलग-अलग आयन, चाहे उन पर एक समान आवेश हो, विद्युत्-विभव के प्रभाव में अलग-अलग गति से चलते हैं। आयन की गतिशीलता को अभिगमनांक के रूप में परिभाषित किया गया है। अभिगमनांकों के प्रायोगिक निर्धारण के लिए दो सामान्य विधियों की व्याख्या की गई है।

दुर्बल विद्युत्-अपघट्य के वियोजन स्थिरांक व अल्प विलेय लवण की विलयेता के अभिनिर्धारण में चालकता मापन के उपयोगों की व्याख्या की गई है। अम्ल-क्षारक व अवक्षेपण अनुमापनों में चालकता विधि की व्याख्या भी की गई है।

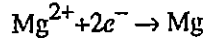
16.11 अंत में कुछ प्रश्न

- 298 K पर BaSO_4 के संतृप्त विलयन की चालकता $4.580 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ और जल की $5.50 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ है। अनंत तनुता पर BaSO_4 की मोलर चालकता $2.86 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ । 298 K पर BaSO_4 की विलयेता ज्ञात करें।
- एक विद्युत्-अपघटनी उपकरण में रखे NaOH के विलयन में 1000 C विद्युत् का प्रवाह किया गया। इलेक्ट्रोडों पर प्राप्त हाइड्रोजन व ऑक्सीजन का आयतन सामान्य ताप व दाब पर परिकलित करें।
- HCl के 0.100 M विलयन पर 298 K पर चल सीमा प्रयोग किया गया। दूसरे विद्युत्-अपघट्य के रूप में NaCl का उपयोग किया गया। नली का अनुपरिच्छेद क्षेत्र $3.08 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ है। 3.0 mA धारा को 1 घंटे तक प्रवाहित करने पर सीमा $3.08 \times 10^{-2} \text{ m}$ चलती है। हाइड्रोजन आयनों का अभिगमनांक परिकलित करें।
- 0.270 M $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ के 500 cm^3 विलयन में 3.00 A की विद्युत्-धारा प्रवाहित करने पर सभी Cr^{3+} आयनों के विसर्जन के लिए आवश्यक समय परिकलित कीजिए।
- KCl , KNO_3 तथा AgNO_3 की सीमांत मोलर चालकताएं क्रमशः
 $1.499 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
 $1.450 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
 $1.334 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
 हैं। इस ताप पर AgCl की सीमांत मोलर चालकता क्या होगी?
- AgNO_3 के विलयन को सिल्वर इलेक्ट्रोडों द्वारा विद्युत्-अपघटित किया गया। कैथोड पर $1.74 \times 10^{-4} \text{ kg}$ सिल्वर निक्षेपित हुआ। यदि Ag^+ आयन का अभिगमनांक 0.37 है तो कैथोड कक्ष में AgNO_3 की मात्रा में कमी का परिकलन कीजिए।
 $[M_{\text{Ag}} = 0.108 \text{ kg mol}^{-1}]$

16.12 उत्तर

बोध प्रश्न

- प्रत्येक Mg^{2+} आयन को मैग्नीशियम धातु में अपचित करने के लिए दो इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है,



इसलिए $n = 2$

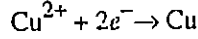
समीकरण 16.8 को पुनर्व्यवस्थित करते हुए, $t = \frac{96500nw}{IM}$

चूँकि मैग्नीशियम का 1 मोल बनाना है, $\frac{w}{M} = 1$ मोल

और $I = 5\text{A}$

इसलिए $t = \frac{96500 \times 2 \times 1}{5} \text{s} = 38,600 \text{ s}$

2. i) प्रत्येक Cu^{2+} आयन को अपचित करने के लिए दो इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है,



इसलिए $n = 2$

समीकरण 16.8 के अनुसार, $w = \frac{MI}{96500 n}$

M, I, t तथा n का मान रखते हुए,

$$w = \frac{0.06354 \times 4.50 \times 9000}{96500 \times 2} \text{ kg (चूँकि } M = 0.06354 \text{ kg mol}^{-1}\text{)}$$

$$= 1.33 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

- ii) निक्षेपित Cu की मात्रा $= \frac{w}{M} = 0.21 \text{ mol}$

Cu की प्रारंभिक मात्रा $= 2.0 \text{ mol}$

(चूँकि 2.0 M विलयन के 1 dm^3 में 2.0 मोल कॉपर होता है)

विद्युत-अपघटन के अंत में Cu की मात्रा $= (2.0 - 0.21) \text{ mol} = 1.79 \text{ mol}$

यह विद्युत-अपघटन के अंत में विलयन में उपस्थित Cu^{2+} की मात्रा भी है।

3. 0.020 M KCl के लिए दिए गए मानों को समीकरण 16.14 में रखते हुए,

$$\kappa = k_{\text{cell}} \times \frac{1}{R}$$

$$0.2768 \text{ S m}^{-1} = k_{\text{cell}} \times \frac{1}{195.96 \Omega}$$

$$k_{\text{cell}} = 0.2768 \times 195.96 \text{ m}^{-1}$$

समीकरण 16.14 में 0.050 M AgNO_3 के विलयन के लिए k_{cell} के ऊपर दिए गए मान का उपयोग करते हुए,

$$\kappa(\text{AgNO}_3) = 0.2768 \times 195.96 \text{ m}^{-1} \times \frac{1}{94.2 \Omega} = 0.576 \text{ S m}^{-1}$$

4. समीकरण 16.27 के अनुसार,

$$\text{अभिगमनांक, } t_+ = \frac{xacz_+ F}{It}$$

जहाँ चिन्हों के सामान्य अर्थ हैं,

दिए गए मानों को रखें तो हम पाते हैं :

i) $a = \pi r^2 = 3.14 \times (1.884 \times 10^{-3} \text{ m})^2$

ii) mol m^{-3} के मात्रक में सांद्रता $= \text{मोलरता} \times 10^3$

iii) $z_+ = 1$

$$t(\text{Na}^+) =$$

$$\frac{0.060 \text{ m} \times 3.14 \times (1.884 \times 10^{-3} \text{ m})^2 \times (0.020 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}) \times (1 \times 96500 \text{ C mol}^{-1})}{0.0016 \text{ A} \times 2070 \text{ s}}$$

$$= 0.39$$

$$\text{इसलिए, } t(\text{Cl}^-) = t(1 - t(\text{Na}^+)) = 0.61$$

अंत में कुछ प्रश्न

विलयनों का विद्युत्-अपघटनी
चालकत्व

1. समीकरण 16.36 के अनुसार

$$c = \frac{\kappa(\text{विलयन}) - \kappa(\text{जल})}{(v_+ \lambda_+^0 + v_- \lambda_-^0)}$$

परंतु समीकरण 16.35 के अनुसार

$$(v_+ \lambda_+^0 + v_- \lambda_-^0) = \Lambda_m^0(\text{लवण})$$

इन दो समीकरणों को मिलाने पर,

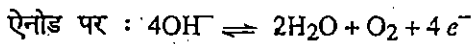
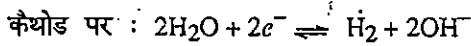
$$c = \frac{\kappa(\text{विलयन}) - \kappa(\text{जल})}{\Lambda_m^0(\text{लवण})}$$

दिए गए मानों को रखते हुए

$$c = \frac{(4.580 \times 10^{-4} - 0.0550 \times 10^{-4}) \text{ S m}^{-1}}{(2.86 \times 10^{-2}) \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

$$= 1.58 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$$

2. नीचे दिए गए समीकरणों के अनुसार,



हम देखते हैं कि H_2 व O_2 के एक मोल को उत्पन्न करने के लिए क्रमशः 2 व 4 फेराडे विद्युत् चाहिए।

इसलिए H_2 के लिए $n=2$ तथा O_2 के लिए $n=4$

समीकरण 16.1 का इस्तेमाल करते हुए उत्पन्न हाइड्रोजन की मात्रा

$$n_{\text{H}_2} = \frac{w}{M} = \frac{q}{nF}$$

और गैस के नियमों के अनुसार, हाइड्रोजन का आयतन

$$V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{p}$$

(सामान्य ताप व दाब पर $p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 273.15 \text{ K}$)

ऊपर दिए गए समीकरणों का इस्तेमाल करने पर

$$V_{\text{H}_2} = \frac{qRT}{nFp}$$

$$= \frac{1000 \text{ C} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1} \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

$$= 1.162 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

इसी प्रकार, $V_{\text{O}_2} = \frac{qRT}{nFp}$ (ध्यान दीजिए कि O_2 के लिए $n=4$ है)

$$= 5.81 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

3. $t_+ = \frac{z_+ c_+ F}{It}$ (समीकरण 16.27 के अनुसार)

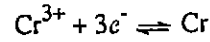
$$= \frac{3.08 \times 10^{-2} \text{ m} \times 3.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \times 0.100 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \times 1 \times 96500 \text{ C mol}^{-1}}{3.0 \times 10^{-3} \text{ A} \times 1 \times 60 \times 60 \text{ s}}$$

$$= 0.83$$

4. $1 \text{ M Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ के 1000 cm^3 विलयन में 2 mol Cr^{3+} आयन होते हैं। दिए गए विलयन में Cr^{3+} आयनों की मात्रा

$$= \frac{500 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \times \frac{0.270 \text{ M}}{1 \text{ M}} \times 2 \text{ mol} \\ = 0.270 \text{ mol}$$

निम्न समीकरण द्वारा



हम देखते हैं कि प्रत्येक मोल Cr बनाने के लिए $3F$ विद्युत चाहिए (अर्थात् $n=3$)।

समीकरण 16.7 के अनुसार

$$n\text{Cr}^{3+} = 0.270 \text{ mol} = \frac{w}{M} = \frac{z}{nF} = \frac{It}{nF} = \frac{(3.00 \text{ A})t}{(3 \times 96500) \text{ C mol}^{-1}}$$

$$t = \frac{0.270 \times 3 \times 96500}{3.00} \text{ s} = 2.61 \times 10^4 \text{ s}$$

5. हम लिख सकते हैं कि

$$\Lambda_m^0(\text{AgCl}) = \Lambda_m^0(\text{AgNO}_3) + \Lambda_m^0(\text{KCl}) - \Lambda_m^0(\text{KNO}_3)$$

दिए गए मानों को रखते हुए

$$\Lambda_m^0(\text{AgCl}) = (1.334 + 1.499 - 1.450) \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \\ = 1.383 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

6. समीकरण 16.25 के अनुसार निक्षेपित Ag^+ आयनों के मोलों की संख्या

$$= \frac{It}{z_+F} = \frac{w}{M} = \frac{1.74 \times 10^{-4} \text{ kg}}{0.108 \text{ kg mol}^{-1}} = 0.0016 \text{ mol}$$

समीकरण 16.26 के अनुसार कैथोड कक्ष में AgNO_3 की मात्रा में परिवर्तन

$$= (t_+ - 1) \frac{It}{z_+F}$$

$$= (-0.63) \times (0.0016) \text{ mol}$$

$$= -0.0010 \text{ mol}$$

इस प्रकार कैथोड कक्ष में AgNO_3 की मात्रा में कमी = 0.0010 mol ।

इकाई 17 विद्युत्-रासायनिक सेल

इकाई की रूपरेखा

- 17.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 17.2 गैल्वैनी अथवा वोल्टीय सेल
- 17.3 emf का प्रायोगिक मापन
- 17.4 मानक इलेक्ट्रोड विभव
- 17.5 विद्युत्-रासायनिक सेल निरूपण तथा सेल आ
- 17.6 नेन्ट समीकरण
- 17.7 नेन्ट समीकरण के अनुप्रयोग
- 17.8 इलेक्ट्रोडों के प्रकार
- 17.9 गैल्वैनी सेलों के प्रकार
- 17.10 व्यावहारिक सेल
- 17.11 emf मापन के अनुप्रयोग
- 17.12 विद्युत्-अपघटनी सेल
- 17.13 विद्युत्-अपघटन के अनुप्रयोग
- 17.14 सारांश
- 17.15 अंत में कुछ प्रश्न
- 17.16 उत्तर

17.1 प्रस्तावना

इकाई 16 में हमने देखा था कि किसी विद्युत्-अपघट्य के विलयन में विद्युत्-धारा प्रवाहित करने पर उसमें रासायनिक अभिक्रिया होती है। दूसरे शब्दों में उपयुक्त परिस्थितियों में विद्युत्-धारा के द्वारा रासायनिक अभिक्रिया हो सकती है। क्या इसका उल्टा प्रक्रम भी संभव है? अथवा क्या हम रासायनिक अभिक्रिया द्वारा विद्युत् प्राप्त कर सकते हैं? इनका उत्तर हाँ में है तथा दोनों प्रक्रमों में हम उन अभिक्रियाओं का उपयोग करते हैं जिनमें इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण होता है।

विद्युत्-अपघटनी सेल में विद्युत् अपघट्य की द्रवित अवस्था अथवा उसके विलयन में विद्युत् प्रवाह करने पर रासायनिक अभिक्रिया होती है। दूसरी ओर जब किसी विद्युत्-रासायनिक सेल का उपयोग विद्युत् उत्पन्न करने के लिए किया जाता है तो उसे गैल्वैनी अथवा वोल्टीय सेल कहते हैं। इस इकाई में हम मुख्यतः विभिन्न प्रकार के गैल्वैनी सेलों, उनमें उपयोग में आने वाले इलेक्ट्रोडों व उत्पन्न विभव पर उनके प्रभाव का अध्ययन करेंगे। हम अभिक्रिया के मुक्त ऊर्जा परिवर्तन तथा सेल में उत्पन्न विद्युत् विभव के बीच संबंध का भी अध्ययन करेंगे। सामान्य व्यावहारिक सेलों व emf मापन के अनुप्रयोगों की चर्चा की जाएगी। अंत में विद्युत्-अपघटनी सेलों के अनुप्रयोगों की चर्चा भी की जाएगी।

उद्देश्य

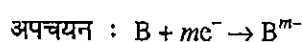
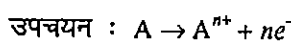
इस इकाई के अध्ययन के बाद आप :

- विद्युत्-रासायन के उपयोग में होने वाले ऐनोड, कैथोड, उपचयन, अपचयन तथा emf इत्यादि जैसे विभिन्न पदों की व्याख्या कर सकेंगे,
- दिए गए सेल का सेल विभव परिकलित कर सकेंगे,

- सेल द्वारा उत्पन्न विद्युत् ऊर्जा तथा सेल अभिक्रिया की मुक्त ऊर्जा परिवर्तन में संबंध ज्ञात कर सकेंगे,
- उपयोग में आने वाले विभिन्न प्रकार के इलेक्ट्रोडों के अभिलक्षणों व अर्ध-सेल अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे,
- प्राथमिक द्वितीयक सेलों में अंतर बता सकेंगे,
- अलग-अलग प्रकार के शुष्क सेलों को सारणीबद्ध कर सकेंगे,
- विद्युत्-अपघटनी सेलों के अनुप्रयोगों का वर्णन कर सकेंगे।

17.2 गैल्वैनी अथवा वोल्टीय सेल

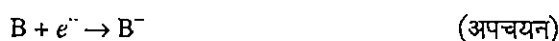
आइए, उपचयन (oxidation) व अपचयन (reduction) की परिभाषाओं का पुनः स्मरण कर लें। इलेक्ट्रॉनों का क्षय या मुक्ति होना उपचयन होता है तथा इलेक्ट्रॉनों की उपलब्धि या संकलन अपचयन होता है। इन दो प्रक्रियाओं को नीचे दर्शाया गया है।



उपचयन व अपचयन साथ-साथ होते हैं। इन अभिक्रियाओं को अपचयोपचय (redox) अभिक्रियाएं भी कहते हैं।

विद्युत्-रासायनिक सेल विद्युत् उत्पन्न करने के लिए स्वतः होने वाली उपचयन-अपचयन अभिक्रियाओं का उपयोग करते हैं। इटली के विज्ञानियों गैल्वैनी तथा वोल्टा को मान्यता देते हुए इन सेलों को गैल्वैनी अथवा वोल्टीय सेल कहा जाता है। आइए, एक वोल्टीय सेल की क्रिया की व्याख्या करें।

यदि निम्न अभिक्रियाओं के अभिकारकों A और B को एक साथ मिला दिया जाए तो उसमें कोई उपयोगी कार्य प्राप्त नहीं होगा :



जब जिंक धातु Zn^{2+} आयनों के रूप में विलयन में जाती है तो वह इलेक्ट्रोड पर इलेक्ट्रॉनों की अधिकता छोड़ जाती है तथा इलेक्ट्रोड को ऋणावेश दिया जाता है जैसा कि चित्र 17.1 में दर्शाया गया है। दूसरी ओर विलयन में उपस्थित कॉपर आयन, कॉपर इलेक्ट्रोड से इलेक्ट्रॉन ले लेते हैं तथा कैथोड पर धनावेश आ जाता है।

धातुओं के लिए उनकी सामान्य अवस्था में शून्य उपचयन संख्या दी गई है।

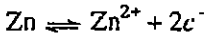
गैल्वैनी सेल में कैथोड को धनात्मक व एनोड को ऋणात्मक चिह्न दिया जाता है। परंतु विद्युत्-अपघटनी सेलों में इलेक्ट्रोडों पर इसके विपरीत आवेश होते हैं। परंतु दोनों स्थितियों में एनोड पर उपचयन व कैथोड पर अपचयन होता है।

इस प्रकार की अभिक्रिया में उत्पन्न ऊर्जा ऊष्मा के रूप में होती है। परंतु यदि हम इन दो अभिक्रियाओं को अलग-अलग कक्षों में करने की व्यवस्था कर लें तो हम इलेक्ट्रॉनों को उपचयन कक्ष से एक बाह्य तार द्वारा अपचयन कक्ष तक ले जा सकते हैं और इस प्रकार से विद्युत् धारा उत्पन्न कर सकते हैं। इस प्रकार अभिक्रिया की ऊर्जा के एक अंश को विद्युत् कार्य में परिवर्तित किया जा सकता है। आइए, हम सबसे सामान्य व सुपरिचित गैल्वैनी सेल का उदाहरण लें। इसे डेन्यल सेल कहते हैं। इसमें एक पात्र को सरंध डाट (porous plug) द्वारा दो कक्षों में विभाजित किया जाता है। सरंध-डाट का कार्य यह होता है कि वह विद्युत्-अपघट्य के विलयनों के मुक्त मिश्रण को रोकें, पर आयनों के प्रवाह को होने दें। एक कक्ष में जिंक धातु की एक पत्ती को जिंक सल्फेट के विलयन में तथा दूसरे कक्ष में कॉपर सल्फेट के विलयन में कॉपर धातु की पत्ती को डुबोया जाता है। धातु की इन दोनों पत्तियों को कॉपर के तार द्वारा एक एमीटर से जोड़ा जाता है जैसा चित्र 17.1 में दिखाया गया है। अब से ऐसी धातु की पट्टियों को हम इलेक्ट्रोड कहेंगे। जो इलेक्ट्रोडों को जोड़ने पर विद्युत् धारा का प्रवाह शुरू हो जाता है जिसे एमीटर में विक्षेपण द्वारा देखा जा सकता है। जैसे-जैसे परिपथ में विद्युत्-धारा का प्रवाह होता है, जिंक की पत्ती घुलने लगती है तथा दूसरे इलेक्ट्रोड पर कॉपर निक्षेपित होता जाता है।

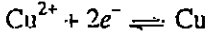
कुल मिलाकर डेन्यल सेल की अभिक्रिया को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है,



इन दो कक्षों में होने वाली अभिक्रियाओं, जिन्हें अर्ध-सेल अभिक्रिया कहा जाता है, को इस प्रकार लिखते हैं,

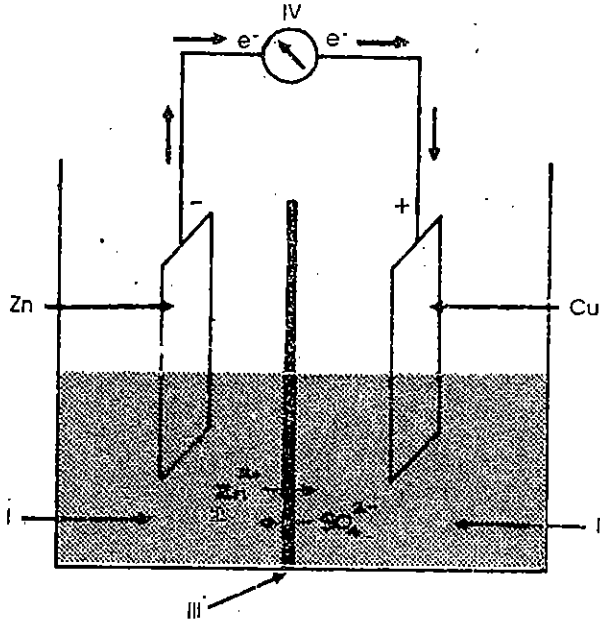


(उपचयन—Oxidation)



(अपचयन—Reduction)

विद्युत्-रासायनिक सेल



चित्र 17.1 : वोल्टीय सेल

- I : जिंक सल्फेट विलयन
 II : कॉपर सल्फेट विलयन
 III : संरक्ष डायल
 IV : एमीटर

इलेक्ट्रोड के प्रमाणों व विलयन में उपस्थित आयनों के बीच सदैव एक साम्य होता है जिसे ऊपर दिए गए समीकरणों द्वारा दर्शाया जा सकता है। वह इलेक्ट्रोड जिस पर उपचयन होता है उसे ऐनोड कहते हैं तथा जहाँ अपचयन होता है, उसे कैथोड कहते हैं। ऐनोड, कैथोड की अपेक्षा कम विभव पर होता है। जिंक धातु, आयनों के रूप में घुलकर इलेक्ट्रोड पर इलेक्ट्रॉनों की अधिकता छाड़ जाता है। इस प्रकार ऐनोड ऋणावेशित हो जाता है तथा निम्न विभव पर आ जाता है। दूसरी ओर विलयन में उपस्थित Cu^{2+} आयन कैथोड से इलेक्ट्रॉन खींचकर उसे धनावेशित बना देते हैं तथा उच्च विभव धारण कर लेता है। प्रचलन के अनुसार यह माना जाता है कि तार में से विद्युत्-धारा धनात्मक से ऋणात्मक इलेक्ट्रोड की ओर प्रवाहित होती है जैसा कि गैल्वेनी सेल में कैथोड से ऐनोड की तरफ होता है। परंतु हमें यह नहीं भूलना चाहिए कि तार में इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह इसकी विपरीत दिशा में होता है यानि जिंक से कॉपर को ओर। इसके विपरीत विद्युत्-अपघटनी सेल में स्थिति अलग होती है वहाँ ऐनोड पर धनावेश व कैथोड पर ऋणावेश होता है। इसलिए भ्रम से बचने के लिए जिस इलेक्ट्रोड पर उपचयन होता है, उसे ऐनोड व जहाँ अपचयन होता है, उसे कैथोड कहते हैं। भले ही वह गैल्वेनी सेल है अथवा विद्युत्-अपघटनी सेल।

सामान्यतः यह कहा जाता है कि परिपथ में विद्युत्-धारा का प्रवाह धनात्मक इलेक्ट्रोड से ऋणात्मक इलेक्ट्रोड की ओर होता है परंतु गैल्वेनी सेल में इलेक्ट्रोडों को जोड़ने वाली तार में इलेक्ट्रॉनों को जोड़ने वाली तार में इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह ऋणात्मक इलेक्ट्रोड (ऐनोड) से धनात्मक इलेक्ट्रोड (कैथोड) की ओर होता है।

किसी सेल की वैद्युत् कार्य करने की क्षमता को सेल-विभव कहते हैं।

बोध प्रश्न 1

ऐनोड व कैथोड को कैसे परिभाषित किया जाता है? निम्न सेलों में ऐनोड व कैथोड पर धनात्मक अथवा ऋणात्मक में कौन-सा आवेश होगा?

(क) गैल्वेनी सेल (ख) विद्युत्-अपघटनी सेल

.....

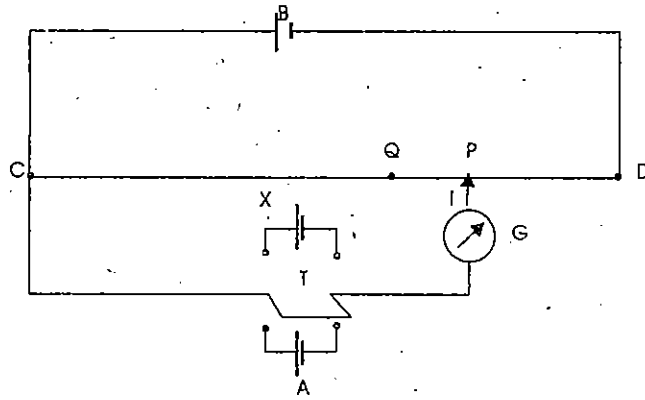
.....

.....

17.3 EMF का प्रायोगिक मापन

किसी सेल की वैद्युत् कार्य करने की क्षमता को सेल विभव कहते हैं। इसे वोल्ट (V) के मात्रक में व्यक्त किया जाता है। सेल विभव के मापन के लिए वोल्ट मीटर का उपयोग करते हैं। परंतु यह सेल विभव का सही मान नहीं देता। इसका कारण यह है कि सेल विभव विद्युत्-अपघट्य की सांद्रता पर निर्भर करता है और परिपथ में विद्युत्-धारा प्रवाहित करने पर सांद्रता बदल जाती है। इसलिए सही मान ज्ञात करने के लिए दो अर्ध-सेलों के विभवांतर का मापन के लिए ऐसी दशा आवश्यक है जब कि सेलों की सांद्रताएं लगभग स्थिर हों व विद्युत्-धारा का प्रवाह भी नहीं होता हो।

जब सेल उत्क्रमणीय तरह से कार्य करता हो और उसमें से विद्युत्-धारा का प्रवाह न हो तो उसके विभवांतर को सेल का emf (electromotive force—विद्युत्-वाहक बल) कहते हैं। सेल के emf का मापन विभवमापी (potentiometer) द्वारा किया जा सकता है। आजकल emf को इलेक्ट्रॉनिक अंकीय वोल्ट मीटर (electronic digital voltmeter) द्वारा मापा जाता है जिसमें विद्युत्-धारा का प्रवाह नगण्य होता है।



चित्र 17.2: विभवमापी द्वारा सेल के emf का मापन

चित्र 17.2 में सेल के emf मापन का एक सामान्य सेट-अप (set up) दिखाया गया है। विभवमापी, एक समान (uniform) अनुप्रस्थ काट (cross section) तथा उच्च प्रतिरोधक वाली तार का बना होता है। इस तार को दो टर्मिनलों C व D के बीच खींचा जाता है तथा संचायक बैटरी (storage battery) B से जोड़ा जाता है। टर्मिनल C को एक सर्पी बिंदु संपर्क (sliding point) I से भी जोड़ा जाता है जिसे C से D तक चलाया जा सकता है। C व D के बीच एक स्विच T तथा गैल्वेनोमीटर G होता है। स्विच का कार्य मानक सेल (वेस्टन सेल) A अथवा परीक्षण सेल X (जिसका emf ज्ञात करना होता है) को परिपथ में लाना होता है। पहले हम A को परिपथ में लाते हैं तथा I को आगे पीछे करके ऐसी स्थिति "P" में लाते हैं जिससे गैल्वेनोमीटर में विक्षेपण न हो। C से P तक की ठीक-ठीक लंबाई को माप लिया जाता है। माना कि यह लंबाई l_1 है। इसके बाद स्विच T के द्वारा हम A को हटाकर सेल X को परिपथ में ले आते हैं। यह आवश्यक नहीं है कि A व X का emf एक समान हो, इसलिए X को परिपथ में लाने पर गैल्वेनोमीटर में विक्षेपण हो सकता है। हम I को इस प्रकार समायोजित करके बिन्दु Q तक ले जाते हैं कि एक बार फिर गैल्वेनोमीटर में कोई विक्षेपण न हो। C से Q तक की लंबाई l_2 को मापा जाता है। जब कोई विक्षेपण नहीं होता तब तार में बैटरी B के विभव में कमी A अथवा X के emf द्वारा संतुलित होता है। इसलिए हम लिख सकते हैं कि,

$$\frac{X \text{ का emf}}{A \text{ का emf}} = \frac{C \text{ से } Q \text{ तक विभव में कमी } (E_2)}{C \text{ से } P \text{ तक विभव में कमी } (E_1)} = \frac{CQ \text{ लंबाई की तार की प्रतिरोधकता}}{CP \text{ लंबाई की तार की प्रतिरोधकता}} = \frac{l_2}{l_1}$$

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{l_2}{l_1}$$

$$\text{सामान्यतः } E_2 = E_1 \frac{l_2}{l_1}$$

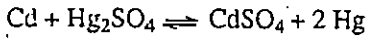
...(17.1)

जहाँ E_2 तथा E_1 क्रमशः परीक्षण सेल तथा मानक सेल के emf मान हैं।

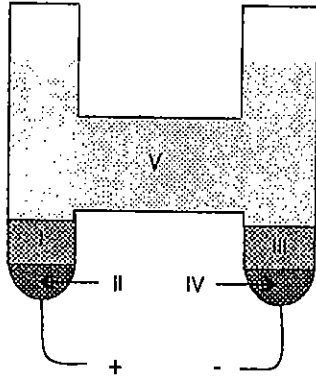
ऊपर दी गई प्रक्रिया में हृष विद्युत्-रासायनिक सेल के मानकीकरण के लिए मानक सेल का उपयोग करते हैं। अब हम वेस्टन कैडमियम सेल की व्याख्या करेंगे जो सामान्यतः मानक सेल की तरह उपयोग में लाया जाता है।

वेस्टन सेल

सामान्यतः उपयोग में आने वाले मानक सेल को वेस्टन सेल कहते हैं। इसका विभव काफी अधिक समय तक स्थिर रहता है तथा यह पुनः प्राप्य (reproducible) है। इसमें, ताप के साथ विभव में परिवर्तन भी अत्यंत कम होता है। इन्हीं कारणों से अधिकतर वेस्टन सेल को ही मानक सेल के रूप में उपयोग में लाया जाता है। वेस्टन सेल अभिक्रिया को इस प्रकार लिख सकते हैं,



इसे H आकार के पात्र में बनाया जाता है, जैसा कि चित्र 17.3 में दिखाया गया है,



चित्र 17.3 : वेस्टन सेल

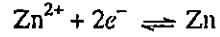
- I : Hg तथा Hg_2SO_4 का पेस्ट
- II : पारा
- III : $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ के क्रिस्टल
- IV : Cd(Hg)
- V : CdSO_4 का संतृप्त विलयन

पात्र की एक भुजा में मरक्यूरस सल्फेट व पारे की पेस्ट पारे के संपर्क में होती है। दूसरी भुजा में कैडमियम अमलगम (12.5%) की सतह पर कैडमियम सल्फेट के कुछ क्रिस्टल बिछाए जाते हैं। पात्र को फिर कैडमियम सल्फेट के संतृप्त विलयन से भरा जाता है। इस सेल का 293 K पर विभव 1.01845 V होता है।

17.4 मानक इलेक्ट्रोड विभव

मान लीजिए कि स्थिर ताप व दाब पर जिंक सल्फेट के जलीय विलयन में डूनी जिंक की पत्ती लें। धातु तथा विलयन, दोनों में जिंक आयन होते हैं जिनका दो अवस्थाओं के बीच स्थानांतरण हो सकता है। यदि धातु में से कुछ आयन विलयन में आते हैं तो इलेक्ट्रॉनों की अधिकता के कारण इलेक्ट्रोड के ऊपर एक नेट ऋणात्मक आवेश होता है। दूसरी ओर विलयन में उपस्थित जिंक आयन इलेक्ट्रोड से इलेक्ट्रॉनों को आकर्षित करते हैं तथा इससे प्राप्त जिंक के परमाणु इलेक्ट्रोड की सतह पर चिपक जाते हैं। इस प्रक्रम के कारण इलेक्ट्रोड धनात्मक हो जाता है। परंतु कुछ समय बाद जिंक आयनों की इलेक्ट्रोड से निकलने व

वापिस आने की दर एक समान हो जाती है तथा एक साम्य स्थापित हो जाता है जिसे इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं,



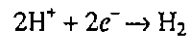
इलेक्ट्रोड पर उत्पन्न नेट आवेश इस बात पर निर्भर करेगा कि साम्य दाईं ओर अथवा बाईं ओर को है।

इस प्रकार हम देखते हैं कि धातु व विलयन की संधि पर एक विभवांतर उत्पन्न हो जाता है। परंतु इस विभवांतर को आसानी से मापा नहीं जा सकता। इसलिए इलेक्ट्रोड विभव को मापने की अपेक्षा हम पूर्ण सेल का विभव मापते हैं। इस सेल विभव को दो इलेक्ट्रोडों के विभव के योग के रूप में लिखा जा सकता है। अन्य प्रभावों जो दो अवस्थाओं के बीच विभवांतर उत्पन्न करने में योगदान करते हैं, को छोड़ दिया जाता है। इस प्रकार

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{anodic}} + E_{\text{cathode}} \quad \dots(17.2)$$

सेल विभव, रासायनिक अभिक्रिया के लिए उत्तरदायी बल का माप है जबकि E_{cathode} तथा E_{anodic} क्रमशः अभिकारकों की उपचायक तथा अपचायक क्षमताओं को दर्शाते हैं। इसलिए एक उच्च सेल विभव को प्राप्त करने के लिए प्रबल उपचायक के साथ-साथ प्रबल अपचायक का होना आवश्यक है। अब प्रश्न यह उठता है कि हम यह कैसे निर्धारित करें कि कौन एक अच्छा उपचायक है और कौन अच्छा अपचायक। किसी पदार्थ की तुलनात्मक उपचयन व अपचयन क्षमता को निर्धारित करने के लिए हमें कोई मानक लेना होगा जिसकी तुलना में दूसरे इलेक्ट्रोड विभवों को मापा जा सके। अब हम इस प्रकार के मानक की आवश्यकता की व्याख्या कर सकेंगे।

आइए, हम एक डेन्यल सेल का उदाहरण लें जिसका सेल विभव 1.1 V है। इससे हमें केवल इतना मालूम होता है कि जिंक, कॉपर की अपेक्षा एक बेहतर अपचायक है क्योंकि जिंक धातु जिंक आयनों में उपचित होकर कॉपर आयनों को कॉपर धातु में अपचित कर देती है। परंतु इससे यह नहीं मालूम होगा कि यदि हम कोई तीसरा पदार्थ जैसे कि Fe ले तो वह जिंक अथवा कॉपर, किससे बेहतर अपचायक होगा। विभिन्न पदार्थों की तुलनात्मक उपचयन तथा अपचयन क्षमताओं के बारे में जानने के लिए सेलो, जिनमें एक अर्ध-सेल समान हो, का सेल विभव मापना आवश्यक होता है। ऐसा आवश्यक इसलिए है क्योंकि हम एक अर्ध-सेल का विभव नहीं माप सकते। इसके माने यह है कि अपचायक अपने इलेक्ट्रॉन तभी दे पाएगा जब उनको ग्रहण करने के लिए उपचायक उपस्थित हो। अपचायक की अनुपस्थिति में उपचायक कार्य नहीं कर सकता। इसके अतिरिक्त विभिन्न उपचायकों की तुलना के लिए हमें एक ही उपचायक का उपयोग करना चाहिए। हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड वह मानक है जिसकी तुलना में अन्य सभी विभवों को मापा जाता है। अब हम मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड का वर्णन करेंगे। हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड पर होने वाली रासायनिक अभिक्रिया का निम्न समीकरण द्वारा दिया जा सकता है,



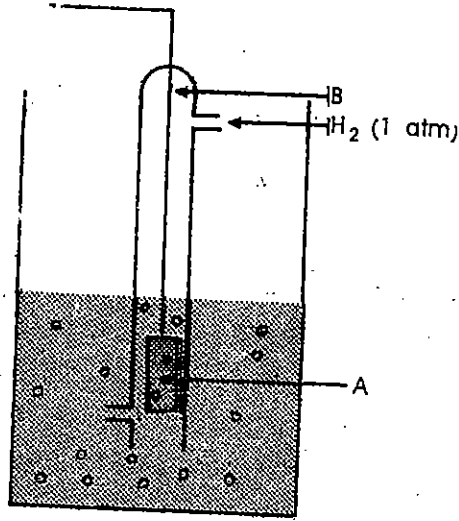
मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के विभव को स्वेच्छा से शून्य का मान दिया जाता है। चित्र 17.4 में एक मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड दिखाया गया है। इसमें प्लैटिनम इलेक्ट्रोड (A) पर औधी पड़ी कांच की नली (B) में 1 bar ($\approx 1 \text{ atm}$) के दाब पर हाइड्रोजन गैस को प्रवाहित किया जाता है। इलेक्ट्रोड को 1 M अम्ल में डुबोया जाता है तथा पूरे सेट-अप को 298 K पर रखा जाता है।

मानक अवस्था अर्ध-सेल विभवों (E°) के सारणीबद्ध में होने वाली अनियमितताओं को दूर करने के लिए IUPAC ने निम्नलिखित नियम बनाए हैं :

1. सभी इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं को अपचयन अभिक्रिया के रूप में लिखा जाता है।
2. वह अभिक्रियाएं जो हाइड्रोजन से बेहतर अपचायक उत्पन्न करती हैं, उनके लिए विभव का मापन ऋणात्मक होता है।
3. मानक अपचयन विभवों (standard reduction potential) की सारणी में (सारणी 17.1 में) अधिकतम ऋणात्मक विभव को सबसे ऊपर लिखा जाता है।

आजकल गैस दाब की मानक अवस्था को 1 bar के रूप में पुनः परिभाषित किया है। परंतु यह 1 atm से अधिक गिन्न नहीं है। इसलिए हम दाब को atm में ही देंगे।

$$1 \times 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} = 0.987 \text{ atm}$$



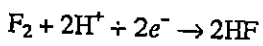
चित्र 17.4: मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड

सारणी 17.1 : कुछ अर्ध-सेल अभिक्रियाओं के मानक अपचयन विभव

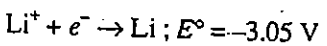
अर्ध-सेल अभिक्रिया	E°/V
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.93
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.87
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.36
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.65
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0.04
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0.52
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.54
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.59
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.80
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.09
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.36
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.49
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	+3.03

मानक अपचयन विभव किसी स्पीशीज़ की मानक परिस्थितियों में अपचित होने की प्रवृत्ति को दर्शाता है। अपचयन विभव का मान जितना उच्च होता है, स्पीशीज़ का अपचयन भी उतना ही सरल होता है। यानि कि वह एक प्रबल उपचायक है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि उपापचयन अभिक्रिया (oxidation-reduction reaction) में उपचायक का अपचयन तथा अपचायक का उपचयन होता है।

मानक मानक परिस्थितियों में किसी अभिक्रिया के स्वतः होने की क्षमता को दर्शाता है। उदाहरण के लिए निम्न अभिक्रिया



की प्रवृत्ति दाईं ओर जाने की है क्योंकि इसका उच्च धनात्मक $E^\circ = +3.03 V$ विभव है। परंतु



$E^\circ_{anode} = -E^\circ$ तथा
 $E^\circ_{cathode} = E^\circ$
 जहाँ E° सारणी 17.1 में दिया गया मानक अपचयन विभव है।

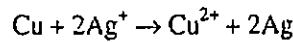
अभिक्रिया की प्रवृत्ति दाईं ओर की अपेक्षा बाईं ओर को अधिक है। यह रासायनिक मूल ज्ञान के अनुसार है। फ्लुओरीन का फ्लुओराइड आयन बनने की प्रबल प्रवृत्ति है इसलिए फ्लुओरीन को प्रबल उपचायक के रूप में कार्य करना चाहिए। इसी प्रकार लीथियम धातु को प्रबल उपचायक का कार्य करना चाहिए। प्रायोगिक तौर पर भी इसी तरह के परिणाम पाए गए हैं। हम मानक अर्ध-सेल विभवों का उपयोग किसी सेल के मानक सेल विभव के परिकलन में कर सकते हैं।

मानक सेल विभव का परिकलन करने के लिए कुछ तथ्यों को ध्यान में रखना आवश्यक है।

- चूँकि सेल विभव किसी अभिक्रिया का किसी विशिष्ट दिशा में जाने की प्रवृत्ति का माप होता है, इसलिए इसे वोल्ट में व्यक्त करते हैं। वोल्ट प्रतिमोल नहीं।
- दो अर्ध-सेल मानक विभवों से किसी सेल के मानक विभव का परिकलन किसी संतुलित अभिक्रिया के रससमीकरणमितीय गुणकों (Stoichiometric coefficients) से प्रभावित नहीं होता।
- ध्यान रहे कि सारणी 17.1 में अर्ध-सेल अभिक्रियाओं का मानक अपचयन विभव दिया गया है परंतु एनोड पर स्पीशीज उपचित होती है। उपचयन अभिक्रिया के लिए मानक विभव ज्ञात करने के लिए उस अभिक्रिया के मानक अपचयन विभव के चिह्न को उल्टा करना होता है।

यानि कि $E^\circ_{\text{anodic}} = -E^\circ$ (सारणी 17.1 से)

उदाहरण के लिए, आइए हम निम्न अभिक्रिया के मानक सेल विभव का परिकलन करें—



जिसके लिए अर्ध-सेल अभिक्रियाएँ तथा उनके संगत विभव नीचे दिए गए हैं,



सेल विभव ज्ञात करने की एक
वेकल्पिक विधि निम्न है :

$$E^\circ_{\text{cell}} = [E^\circ_{\text{अपचयन (rhs electrode)}}]$$

$$- [E^\circ_{\text{अपचयन (lhs electrode)}}]$$

$$= (0.80 - (+0.34)) \text{ V} = 0.46 \text{ V}$$

यदि E° सेल का चिह्न ऋणात्मक हो तो एनोड व कैथोड को बदल दिया जाता है। ध्यान रहे कि rhs तथा lhs क्रमशः दाईं ओर व बाईं ओर के लिए है।

Ag^+/Ag अर्ध-सेल विभव को दो से गुणा नहीं करते। यह तो केवल वह संख्या है जो पूर्ण अभिक्रिया को संतुलित करने में काम आती है। दूसरे, यह ध्यान में रखना चाहिए कि पूर्ण अभिक्रिया में कॉपर धातु Cu^{2+} आयनों में उपचित हो रही है। इसलिए जब कैथोड व एनोड के विभवों का योग करते हैं तो हमें Cu^{2+}/Cu युग्म के विभव के चिह्न का उल्टा कर लेना चाहिए।

निम्न प्रकार से अभिक्रिया के लिए मानक सेल विभव परिकलित कर सकते हैं।

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{cell}} &= E^\circ_{\text{anodic}} + E^\circ_{\text{cathode}} \\ &= -E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} \\ &= [(-0.34) + (0.80)] \\ &= 0.46 \text{ V} \end{aligned}$$

E°_{cell} का धनात्मक मान यह दर्शाता है कि मानक परिस्थितियों में अभिक्रिया स्वतः होती है।

परंतु यदि हम किसी अभिक्रिया को इस प्रकार लिखें कि सेल विभव का परिकलन करने पर ऋणात्मक चिह्न आए तो हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि अभिक्रिया स्वतः नहीं होगी। उदाहरण के लिए मानक परिस्थितियों में



स्वतः होने वाली अभिक्रिया नहीं है। दूसरी ओर निम्न अभिक्रिया



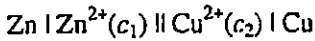
स्वतः होती है तथा Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- व Cl_2 को लेकर बनाए सेल में ऊपर लिखी सेल अभिक्रिया ही होती है।

मानक विभव मानों का उपयोग करते हुए बताएं कि निम्न में से कौन-सी अभिक्रिया स्वतः होगी :

- i) $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$
- ii) $\text{Cu} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$
- iii) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

17.5 विद्युत्-रासायनिक सेल निरूपण तथा सेल अभिक्रिया

डेन्यल सेल को संक्षिप्त रूप में इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है;



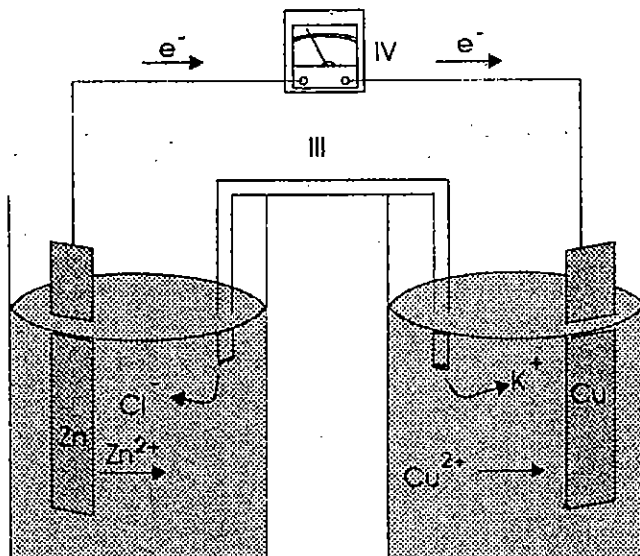
एनोडिक अभिक्रिया सदैव बाईं ओर और कैथोडिक अभिक्रिया दाईं ओर लिखी जाती है।

प्रचलन के अनुसार अर्ध-सेल में अभिकारकों को उत्पादों से पहले लिखा जाता है। इस सीधी खड़ी रेखा प्रावस्था सीमा तथा दो रेखाएँ, विलयनों के बीच के विभव का निराकरण होना दर्शाती है। अंत में जलीय विलयनों की सांद्रता को आयन चिह्न के बाद कोष्ठक में लिखा जाता है। इस प्रकार रेखीय संकेत पद्धति इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह की दिशा को दर्शाती है।

कई बार दो विलयनों को सरंघ डाट द्वारा अलग करने की अपेक्षा दो अलग-अलग अर्ध-सेलों को लवण सेतु द्वारा जोड़ा जाता है। इसमें एक U आकार की नली को प्रबल विद्युत्-अपघट्य जैसे कि KCl , NH_4NO_3 इत्यादि के संतृप्त विलयन से भरा जाता है। U नली के दोनों सिरों को रुई द्वारा बंद किया जाता है अथवा पूरे के पूरे विलयन को ऐगार-ऐगार जेल (agar-agar gel) के साथ सेट किया जाता है। इससे दो अर्ध-सेलों में KCl के मुक्त प्रवाह को रोका जाता है (देखें चित्र 17.5)।

जब हम सेल में से विद्युत्-धारा को खींचते हैं तो लवण सेतु में से ऋणावेशित Cl^- आयन बाहर आकर एनोडिक कक्ष में उत्पन्न Zn^{2+} आयनों के कारण धनात्मक आवेश की अधिकता को उदासीन करते हैं। इसी प्रकार दूसरे कक्ष में K^+ आयन जाकर सल्फेट आयनों को

डेन्यल सेल में इलेक्ट्रॉन जब एनोड से तार में जाते हैं तो वह इलेक्ट्रोड के आसपास घनावेश Zn^{2+} की अधिकता उत्पन्न करते हैं। इसका साथ-साथ कैथोड के समीप ऋणावेश SO_4^{2-} की अधिकता हो जाती है। दोनों सेलों की विद्युत् उदासीनता तथा विद्युत्-धारा के प्रवाह को बनाए रखने के लिए लवण सेतु से ऋणात्मक आयन (Cl^- या NO_3^-) एनोडिक कक्ष में तथा धनात्मक आयन K^+ कैथोडिक कक्ष में जाते हैं। चूंकि K^+ तथा Cl^- आयनों का आकार लगभग बराबर है उनकी गति भी लगभग बराबर ही होती है।



चित्र 17.5 : लवण सेतु सहित डेन्यल सेल

- | | | | |
|------|--------------|-------|------------|
| I : | एनोडिक कक्ष | III : | लवण सेतु |
| II : | कैथोडिक कक्ष | IV : | वोल्ट मीटर |

उदासीन करते हैं। इस प्रकार विलयन की विद्युत्-उदासीनता बनी रहती है।

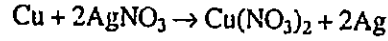
सेल अभिक्रिया से सेल का निरूपण करना

अब हम एक दी गई रासायनिक अभिक्रिया से सेल के निरूपण के विभिन्न चरणों की चर्चा करेंगे।

- चरण (i) दिए गए रासायनिक समीकरण से संतुलित आयनिक समीकरण लिखें।
- चरण (ii) इस आयनिक समीकरण को दो भागों में बांट दें एक जिसमें उपचयन तथा दूसरा अपचयन होता है। दोनों हिस्सों को इलेक्ट्रॉनों द्वारा संतुलित कर लें। आवश्यकता पड़ने पर संतुलन के लिए H^+ अथवा OH^- को भी समीकरण में जोड़ा जा सकता है।
- चरण (iii) उपचयन बाईं ओर तथा अपचयन को दाईं ओर होना चाहिए। इलेक्ट्रॉनों व H_2O को अक्सर सेल के निरूपण में नहीं दर्शाया जाता। इसी प्रकार रससमीकरणमितीय संख्याएं भी नहीं दी जातीं।
- चरण (iv) इलेक्ट्रोडों को एकदम बाईं अथवा दाईं ओर दिखाया जाता है। इन्हें स्पष्टतः विद्युत्-अपघट्य से अलग दिखाया जाता है। इसके लिए एक सीधी खड़ी हुई रेखा का प्रयोग किया जाता है। गैसीय इलेक्ट्रोडों व अपचोपचयन निकायों (जिनका विस्तृत अध्ययन 17.8 में किया जाएगा) में वैद्युत संस्पर्श के लिए Pt की तार अथवा कार्बन की छड़ जैसे इलेक्ट्रोडों का उपयोग किया जाता है।
- चरण (v) बाईं तथा दाईं ओर के हिस्सों को अलग दिखाने के लिए खड़ी हुई रेखाओं का युगल बिंदुकित रेखा का प्रयोग किया जाता है। दो खड़ी हुई रेखाएं लवण सेतु व बिंदुकित रेखा सरंघ रंघक दर्शाती है।
- चरण (vi) सामान्यतः गैस का दाब, विद्युत्-अपघट्य की सांद्रता तथा इलेक्ट्रोडों की भौतिक अवस्था को कोष्ठक में लिखा जाता है।

उदाहरण 1

ऊपर दिए चरणों का उपयोग करते हुए निम्न अभिक्रिया के लिए सेल का निरूपण करें।



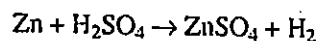
मान लीजिए कि $Cu(NO_3)_2$ तथा $AgNO_3$ की सांद्रताएं क्रमशः c_1 तथा c_2 हैं।

हल

- चरण (i) संतुलित आयनिक समीकरण है :
- $$Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$$
- ध्यान दीजिए कि निरसित होने के कारण NO_3^- आयन दोनों में से किसी भी ओर भी नहीं है।
- चरण (ii) उपचयन : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
अपचयन : $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$
- चरण (iii) बाईं ओर दाईं ओर
 Cu, Cu^{2+} Ag^+, Ag
- चरण (iv) $Cu | Cu(NO_3)_2 \quad AgNO_3 | Ag$
- चरण (v) $Cu | Cu(NO_3)_2 || AgNO_3 | Ag$
यहाँ यह माना गया है कि दो हिस्सों के बीच लवण सेतु है।
- चरण (vi) $Cu(s) | Cu(NO_3)_2 (c_1) || AgNO_3 (c_2) | Ag(s)$

उदाहरण 2

दूसरे उदाहरण के रूप में आइए, निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए सेल निर्माण करें।

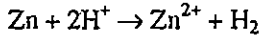


मान लीजिए कि $ZnSO_4$ तथा H_2SO_4 की सांद्रताएं c_1 तथा c_2 हैं और हाइड्रोजन गैस का दाब p_1 है।

विद्युत्-रासायनिक सेल

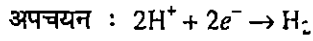
हल

चरण (i) संतुलित आयनिक समीकरण है :

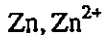


ध्यान दीजिए कि इस समीकरण में SO_4^{2-} आयन नहीं है।

चरण (ii) उपचयन : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$



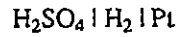
चरण (iii) बाईं ओर



दाईं ओर



चरण (iv) $Zn | ZnSO_4$



ध्यान दीजिए कि दाईं ओर विद्युत् संपर्क के लिए Pt का उपयोग किया गया है।

चरण (v) $Zn | ZnSO_4 (c_1) || H_2SO_4 (c_2) | H_2 (g, p_1) | Pt (s)$

चरण (vi) $Zn(s) | ZnSO_4 (c_1) || H_2SO_4 (c_2) | H_2 (g, p_1) | Pt (s)$

अब तक हमने यह देखा है कि यदि सेल अभिक्रिया दी गई हो तो सेल को कैसे लिखते हैं। अब हम यह देखेंगे कि यदि सेल दिया गया हो तो उसकी अभिक्रिया कैसे लिखते हैं।

गैल्वैनी सेल के लिए सेल अभिक्रिया लिखने के विभिन्न चरण :

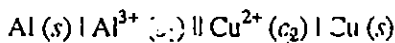
(i) ऐनोड पर होने वाले उपचयन के लिए अर्ध-सेल अभिक्रिया लिखें।

(ii) इसी प्रकार कैथोड पर होने वाले अपचयन के लिए अर्ध-सेल अभिक्रिया लिखें।

(iii) इन दो अर्ध-सेल अभिक्रियाओं को इस प्रकार जोड़ें कि ऐनोड पर निकलने वाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या कैथोड पर उपयोग में आने वाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर हो।

उदाहरण 3

आइए, नीचे दिए गए उदाहरण द्वारा इन चरणों के उपयोग को समझें। हम निम्नलिखित सेल लेते हैं :



हल

चरण (i) ऐनोड पर उपचयन :



चरण (ii) कैथोड पर अपचयन :



चरण (iii) समीकरण 1 व 2 को जोड़ने से पहले हमें समीकरण (1) को 2 से व (2) को 3 से गुणा करना होगा ताकि दोनों इलेक्ट्रोडों के बीच 6 मोल इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण हो जाए। इससे दोनों इलेक्ट्रोडों पर इलेक्ट्रॉनों का विनिमय एक समान होगा।

इसलिए, (1) को 2 से गुणा करने पर



तथा (2) को 3 से गुणा करने पर



विकल्प के रूप में गैल्वैनी सेल के लिए सेल अभिक्रिया लिखने हेतु निम्न चरणों का उपयोग किया जा सकता है—

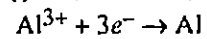
चरण (i) दोनों इलेक्ट्रोडों पर अपचयन अभिक्रिया लिखें।

चरण (ii) समीकरणों को इस प्रकार लिखें कि दोनों इलेक्ट्रोडों पर इलेक्ट्रॉनों की एक समान संख्या उपयोग हो।

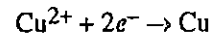
चरण (iii) बाईं ओर इलेक्ट्रोड पर उपचयन और दाईं ओर इलेक्ट्रोड पर अपचयन से मिलकर पूर्ण अभिक्रिया बनती है। बाईं ओर की अपचयन अभिक्रिया को दाईं ओर की अपचयन अभिक्रिया में घटाने से पूर्ण अभिक्रिया मिलती है।

ऊपर दी गई विधि के अनुसार उदाहरण 3 का हल इस प्रकार निकाल सकते हैं :

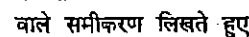
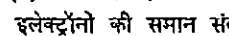
चरण (i) बाईं ओर का इलेक्ट्रोड :

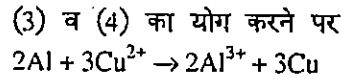


दाईं ओर का इलेक्ट्रोड :



चरण (ii) दोनों इलेक्ट्रोडों के लिए इलेक्ट्रॉनों की समान संख्या वाले समीकरण लिखते हुए,





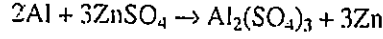
...(5)

चरण (iii) सेल अभिक्रिया = (दाईं ओर के इलेक्ट्रोड की अपचयन अभिक्रिया - बाईं ओर के इलेक्ट्रोड की अपचयन अभिक्रिया)
 $3Cu^{2+} + 6e^- - 2Al^{3+} - 6e^- \rightarrow 3Cu - 2Al$
यानि $2Al + 3Cu^{2+} \rightarrow 2Al^{3+} + 3Cu$

ऊपर दिए गए नियमों का उपयोग करते हुए निम्न बोध प्रश्न को हल करें।

बोध प्रश्न 3

एक गैल्वेनी सेल का चित्र बनाएं जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है—



उसमें इलेक्ट्रोडों को संकेतित कीजिए व सेल में इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह को दर्शाएं। मान लीजिए कि $Al_2(SO_4)_3$ तथा $ZnSO_4$ की सांद्रता क्रमशः c_1 तथा c_2 है।

(संकेत : आप इस चित्र को बनाने के लिए चित्र 17.5 की सहायता ले सकते हैं)।

17.6 नेन्स्ट समीकरण

इकाई 1 में दी गई सारणी 1.3 के अनुसार,
सेल विभव -

वैद्युत्-ऊर्जा अथवा कार्य
विद्युत् आवेश की मात्रा

...(17.3)

मानक अवस्थाओं को इस पाठ्यक्रम के खंड 2 की इकाई 9 में परिभाषित किया गया है।

इकाई 9 के भाग 9.3 में यह बताया गया था कि किसी अभिक्रिया की गिब्स मुक्त ऊर्जा ($-\Delta G$) किसी निकाय से स्थिर ताप व दाब पर प्राप्त अधिकतम उपयोगी कार्य ($-w_{net}$) के बराबर होती है। विद्युत्-अपघटनी सेल में केवल वैद्युत् कार्य ही होता है जिसे समीकरण 17.4 द्वारा परिकलित किया जा सकता है:

$$\text{निकाय द्वारा किया गया वैद्युत् कार्य} = -w_{net}$$

$$= \text{विद्युत् की मात्रा} \times \text{सेल विभव}$$

...(17.4)

1 mol इलेक्ट्रॉनों द्वारा वहित विद्युत् की मात्रा $1F$ होती है। इसलिए n मोल इलेक्ट्रॉनों द्वारा वहित विद्युत् की मात्रा nF होगी। यदि सेल विभव E है तो समीकरण 17.4 को हमें इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$\text{वैद्युत् कार्य} = -w_{net} = nFE$$

...(17.5)

$$\text{इसलिए, } -\Delta G = nFE$$

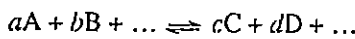
...(17.6)

मानक अवस्था परिस्थितियों में

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ$$

...(17.7)

निम्न प्रकार की सामान्य अभिक्रिया के लिए



हम इस खंड की इकाई 14 से समीकरण 14.15 को लेते हुए लिख सकते हैं कि

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

...(17.8)

$$\text{जहाँ } Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

...(17.9)

समीकरण 17.9 में a_C, a_D इत्यादि पदार्थों की सक्रियताएं हैं।

समीकरण 17.6 तथा 17.7 से ΔG व ΔG° के मानों को समीकरण 17.8 में रखने पर

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

...(17.10)

दोनों ओर $-nF$ से भाग करने पर

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

...(17.11)

$$\text{अथवा } E = E^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q \quad \dots(17.12)$$

298 K पर $\frac{2.303 RT}{F}$ का मान 0.059 होता है, इसलिए 298 K पर

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q \quad \dots(17.13)$$

नेन्स्ट, जिसने सन् 1889 में पहली बार इस समीकरण को व्युत्पन्न किया था, के सम्मान में समीकरण 17.12 व 17.13 को नेन्स्ट समीकरण कहा जाता है। यदि सक्रियता गुणांक एक के बराबर हों तो समीकरण 17.9 में सक्रियताओं को सांद्रताओं द्वारा विस्थापित किया जा सकता है। तब समीकरण 17.12 व 17.13 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$E = E^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad \dots(17.14)$$

298 K पर

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad \dots(17.15)$$

समीकरण 17.14 व 17.15 नेन्स्ट समीकरण के ज्यादा प्रचलित रूप हैं। नेन्स्ट समीकरण सेल अभिक्रिया में हिस्सा लेने वाले पदार्थों की सांद्रता पर emf की निर्भरता को दर्शाता है।

17.7 नेन्स्ट समीकरण के अनुप्रयोग

आइए, नेन्स्ट समीकरण के कुछ अनुप्रयोगों को देखें।

सेल अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक

हम किसी सेल के मानक emf द्वारा, अभिक्रिया के साम्य स्थिरांक का परिकलन कर सकते हैं। इसके लिए हमें समीकरण 17.17 व्युत्पन्न करना होगा।

साम्य अवस्था पर, $\Delta G = 0$ होता है। इसलिए समीकरण 17.8 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (\text{साम्य अवस्था पर } Q \text{ को } K \text{ द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है})$$

$$\text{अथवा } \Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \dots(17.16)$$

समीकरण 17.7 व 17.16 को जोड़ते हुए,

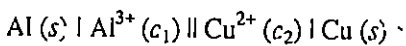
$$-nFE^\circ = -RT \ln K$$

$$\text{इसलिए } E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad \text{अथवा } E^\circ = \frac{2.203 RT}{nF} \log K \quad \dots(17.17)$$

इस प्रकार E° के मान द्वारा साम्य स्थिरांक का परिकलन किया जा सकता है।

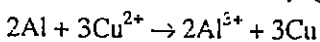
उदाहरण 4

निम्नलिखित सेल में हो रही सेल अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक का परिकलन करें।



हल

उदाहरण 3 में इस सेल के लिए हमने निम्न सेल अभिक्रिया प्राप्त की थी,



हमने यह भी कहा था कि इलेक्ट्रोडों के बीच 6 मोल इलेक्ट्रॉनों का आदान-प्रदान होता है। यानी $n = 6$ ।

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{anode}} + E^\circ_{\text{cathode}}$$

समीकरण 17.17 रोचक है क्योंकि इसमें अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक उस सेल के मानक emf से संबंधित है जिसमें अभिकारक व उत्पाद मानक अवस्था में हैं। समीकरण 17.17 को इस प्रकार भी लिखा जा सकता है।
 $K = e^{nE^\circ F/RT}$

$$= (-E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}) + (E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}})$$

$$= [-(-1.66) + 0.34] \text{ V}$$

$$= 2.0 \text{ V}$$

298 K पर समीकरण 17.17 के अनुसार,

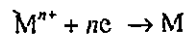
$$E^\circ = \frac{0.059}{n} \log K$$

$$\text{यानि, } 2.0 = \frac{0.059}{6} \log K$$

$$\log K = \frac{12.0}{0.059} = 203.390$$

$$\text{इसलिए, } K = 2.5 \times 10^{203}$$

विद्युत्-अपघट्य की सांद्रता से E_{cell} का परिकलन
निम्न अर्ध-सेल अभिक्रिया ले।

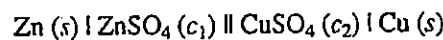


इस पर नेन्स्ट समीकरण (समीकरण 17.12) को लागू करने पर,

$$E_{M^{n+}/M} = E^\circ_{M^{n+}/M} - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{1}{[M^{n+}]} \quad \dots(17.18)$$

चूँकि $[M] = 1$

समीकरण 17.18 का उपयोग करते हुए निम्न डेन्यल सेल के दो अर्ध-सेल अभिक्रियाओं को
लिखा जा सकता है,



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{anodic}} + E_{\text{cathodic}} \quad \dots(17.19)$$

$$= (-E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}) + (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}) \quad \dots(17.20)$$

समीकरण 17.18 का उपयोग करते हुए,

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad \dots(17.21)$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad \dots(17.22)$$

समीकरण 17.20, 17.21 व 17.22 का उपयोग करते हुए,

$$E_{\text{cell}} = (E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}) - \frac{2.303 RT}{2F} \left(\log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} - \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad \dots(17.23)$$

$$\text{ध्यान दीजिए कि } E^\circ_{\text{cell}} = -E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} \quad \dots(17.24)$$

समीकरण 17.24 का उपयोग यह जानने के लिए किया जा सकता है कि यदि पदार्थ
अपनी-अपनी मानक अवस्था में हैं तो दिया हुआ सेल गैल्वैनी सेल की तरह कार्य करेगा
अथवा नहीं। मानक अवस्था में विद्युत्-अपघट्यो की सांद्रता 1 M होती है।

यदि किसी सेल में पदार्थों की सांद्रता 1 M न हो तब समीकरण 17.23 के द्वारा हम पता चला सकते हैं कि वह गैल्वेनी सेल के रूप में कार्य कर सकता है अथवा नहीं।

उदाहरण 5

298 K पर डेन्यल सेल का सेल विभव ज्ञात करें, यदि Zn^{2+} व Cu^{2+} आयनों की सांद्रता क्रमशः 1.5 व 0.5 M है।

हल

डेन्यल सेल के लिए, $E^\circ_{cell} = 1.1$ V तथा $n = 2$ तथा 298 K पर $\frac{2.303 RT}{F} = 0.059$ V

इसलिए समीकरण 17.23 के अनुसार

$$E_{cell} = \left(1.1 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1.5}{0.5} \right) V$$

$$= \left(1.1 - \frac{0.059}{2} \times 0.4771 \right) V$$

$$E_{cell} = 1.09 \text{ V}$$

हमने समीकरण 17.23 व 17.24 को डेन्यल सेल के लिए व्युत्पन्न किया था। हम किसी भी वैद्युत् रासायनिक सेल के लिए निम्न व्यापकीकृत व्यंजक लिख सकते हैं,

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{2.303 RT}{nF} \log_{10} \frac{\text{दाईं ओर के पदार्थों की सांद्रता की उपयुक्त घात का गुणनफल}}{\text{बाईं ओर के पदार्थों की सांद्रता की उपयुक्त घात का गुणनफल}}$$

...(17.25)

डेन्यल सेल की अभिक्रिया निम्न है,
 $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$
 इसमें बाईं ओर Zn व Cu^{2+} तथा दाईं ओर Zn^{2+} व Cu है।

ऊपर दिए गए व्यंजक में $E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$

$n =$ उपचयन व अपचयन अभिक्रियाओं को संतुलित करने के लिए आवश्यक इलेक्ट्रॉनों की संख्या।

दाईं ओर के पदार्थ = सेल अभिक्रिया के दाईं ओर के पदार्थ

बाईं ओर के पदार्थ = सेल अभिक्रिया के बाईं ओर के पदार्थ

“उपयुक्त घात” का तात्पर्य सेल अभिक्रिया में रससमीकरणमितीय गुणकों से है।

emf मानों से ऊष्मागतिक राशियां

अब हम यह देखेंगे कि नेन्ट समीकरण के परिवर्तित रूपों का उपयोग सेल अभिक्रिया के ΔH , ΔS व ΔG के परिकलन में किस प्रकार किया जाता है। ΔG व E के बीच का संबंध समीकरण 17.6 द्वारा दिया जाता है। इसलिए यदि E_{cell} का मान ज्ञात है तो सेल अभिक्रिया के लिए ΔG का परिकलन किया जा सकता है।

$$-\Delta G = nFE \quad \dots(17.6)$$

इसी प्रकार सेल अभिक्रिया में होने वाली एन्ट्रॉपी परिवर्तन का निर्धारण भी किया जा सकता है। इकाई 9 में हमने समीकरण 9.42 को व्युत्पन्न किया था जो स्थिर दाब पर मुक्त ऊर्जा

परिवर्तन के ताप गुणक $\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p$ का एन्ट्रॉपी के घटने ($-\Delta S$) से संबंध दर्शाता है।

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S \quad \dots(9.42)$$

समीकरण 17.6 में ΔG व E को स्थिर दाब पर तापमान के सापेक्ष अवकलित करने पर, हम लिख सकते हैं कि

$$-\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad \dots(17.26)$$

क्योंकि n व F स्थिरांक हैं।

समीकरण 9.42 व 17.26 का उपयोग करते हुए हम पाते हैं कि

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad \dots(17.27)$$

$$\text{यानि, } \Delta S = nF \left[\frac{(E_2 - E_1)}{(T_2 - T_1)} \right]_p \quad \dots(17.28)$$

यदि तापमान T_2 व T_1 पर सेल के cmf E_2 व E_1 ज्ञात हैं तो ΔS का परिकलन किया जा सकता है। $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ को स्थिर दाब पर cmf का ताप गुणांक कहते हैं।

एक बार फिर समीकरण 9.15 के अनुसार,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\text{अथवा } \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

...(17.29)

समीकरण 17.6, 17.27 व 17.29 का उपयोग करते हुए,

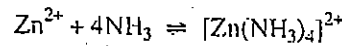
$$\Delta H = -nFE + TnF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad \dots(17.30)$$

इसलिए यदि E, T और $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ ज्ञात हों तब सेल के लिए अभिक्रिया एन्थैल्पी का परिकलन किया जा सकता है।

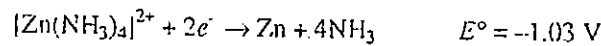
ऊपर दिए गए व्याख्याओं के आधार पर निम्न बोध प्रश्नों का हल करें।

बोध प्रश्न 4

298 K पर निम्न अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक का परिकलन कीजिए :



नीचे दिए गए मानक विभवों को प्रयोग में लाएं।



बोध प्रश्न 5

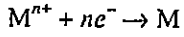
$\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ और ΔG° को E° तथा $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ से जोड़ने वाले समीकरण लिखिए।

17.8 इलेक्ट्रोडों के प्रकार

बहु संख्या में ज्ञात इलेक्ट्रोडों को उनमें होने वाली अर्ध-सेल अभिक्रिया के आधार पर सरलतापूर्वक कई वर्गों में बांटा जा सकता है। हम सामान्यतः उपयोग में आने वाले इलेक्ट्रोडों का अध्ययन करेंगे।

धातु-धातु आयन इलेक्ट्रोड

यह इलेक्ट्रोडों का सबसे सामान्य प्रकार है जहाँ धातु व उसके आयनों के विलयन के बीच साम्य होता है। अर्ध-सेल अभिक्रिया को निम्न रूप से दर्शाया जा सकता है,



तथा इसका विभव समीकरण 17.18 द्वारा दिया जाता है।

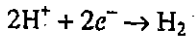
$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{1}{[M^{n+}]} \quad (17.18)$$

$Cu^{2+}/Cu, Zn^{2+}/Zn, Ag^+/Ag, Pb^{2+}/Pb$ इत्यादि धातु-धातु आयन प्रकार के इलेक्ट्रोडों सामान्य उदाहरण हैं।

गैस इलेक्ट्रोड

हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड इस प्रकार के इलेक्ट्रोडों का एक प्ररूपी उदाहरण है। इसमें गैस और विलयन में उसी के आयनों के साथ में साम्य अवस्था होती है। गैस और विद्युत्-अपघट्य के बीच साम्य किसी अक्रिय धातु अथवा किसी अन्य अक्रिय चालक की सतह पर होता है। सामान्यतः प्लेटिनम अथवा कार्बन अक्रिय इलेक्ट्रोड के पदार्थ के रूप में उपयोग किया जाता है।

अभिक्रिया का इलेक्ट्रोड-विभव समीकरण 17.13 द्वारा दिया जाता है।



$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q \quad \dots(17.13)$$

H^+ के अपचयन पर समीकरण 17.9 को लागू करते हुए

$$Q = \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2} \quad \dots(17.31)$$

विलयन के लिए सक्रियता को सांद्रता से प्रतिस्थापित किया जा सकता है जबकि गैस के लिए सक्रियता का उसके आंशिक दाब द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है।

इस प्रकार $a_{H^+} = [H^+]$ तथा $a_{H_2} = p_{H_2}$

इन्हे समीकरण 17.13 में रखते हुए, 298 K पर

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} \quad \dots(17.32)$$

(क्योंकि $n = 2$)

यानि, $E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ + 0.059 \log [H^+] - \frac{0.059}{2} \log p_{H_2}$

$$E_{H^+/H_2} = -0.059 \text{ pH} - \frac{0.059}{2} \log p_{H_2} \quad \dots(17.33)$$

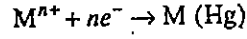
(क्योंकि $E_{H^+/H_2}^\circ = 0$ तथा $-\log [H^+] = \text{pH}$)

यदि $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$, तब $E_{H^+/H_2} = -0.059 \text{ pH}$... (17.34)

इसलिए जब हाइड्रोजन गैस का दाब 1 atm होता है तब हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड का विभव विलयन की pH द्वारा निर्धारित होता है। इस नियम का उपयोग भाग 17.11 में हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड द्वारा विलयन की pH के निर्धारण के लिए किया गया है।

अमलगम इलेक्ट्रोड

समूह IA और IIA के सक्रिय धातु जो जल के साथ अभिक्रिया करते हैं, अमलगम के रूप में उपयोग में लाए जा सकते हैं। अभिक्रिया को इस प्रकार दर्शाते हैं :



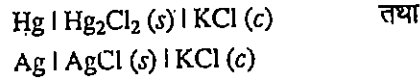
तथा इलेक्ट्रोड विभव को इस प्रकार लिखते हैं (298 K पर)

$$E_{M^{n+}/M} = E^\circ_{M^{n+}/M} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[M(Hg)]}{[M^{n+}]} \quad \dots(17.35)$$

जहाँ $[M(Hg)]$, Hg में घोले गए धातु M की सांद्रता दर्शाता है।

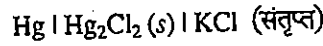
धातु-अविलेय लवण इलेक्ट्रोड

कैलोमेल इलेक्ट्रोड व सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड इलेक्ट्रोड इस प्रकार के इलेक्ट्रोडों के प्ररूपी उदाहरण हैं। इन्हें दर्शाया जाता है

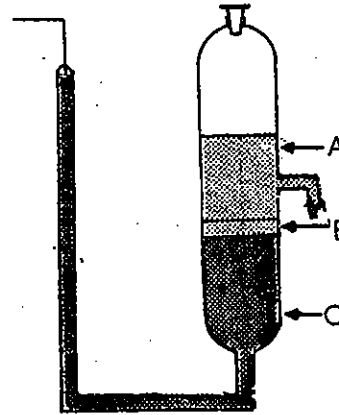
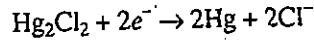


ऊपर दिए अर्ध-सेल से यह देखा जा सकता है कि धातु Hg (या Ag) अपने अल्प विलेय लवण (Hg_2Cl_2 या $AgCl$) के संतृप्त विलयन तथा सम-आयन वाले दूसरे लवण (KCl) के संपर्क में होता है।

इस संबंध में हम संतृप्त कैलोमेल इलेक्ट्रोड के कार्य करने की विधि की चर्चा करेंगे। संतृप्त इलेक्ट्रोड का अक्सर हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के स्थान पर निर्देश इलेक्ट्रोड के रूप में इस्तेमाल किया जाता है। हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड को बनाना कठिन है व उससे कार्य करना असुविधाजनक होता है। निर्देश इलेक्ट्रोड के रूप में संतृप्त कैलोमेल इलेक्ट्रोड उत्क्रमणीय है तथा इसका विभव स्थिर होता है। इसे इस प्रकार दिखाया जाता है—



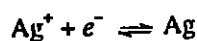
संतृप्त कैलोमेल इलेक्ट्रोड (Saturated Calomel Electrode—SCE) की सरल संरचना चित्र 17.6 में दर्शाई गई है। इसमें पारा, मरक्यूरस क्लोराइड (कैलोमेल) तथा क्लोराइड आयन (संतृप्त KCl से) के संपर्क में होता है। जब संतृप्त कैलोमेल इलेक्ट्रोड का कैथोड के रूप में प्रयोग किया जाता है तब मरक्यूरस क्लोराइड, पारे में अपचित हो जाता है। इसे निम्न समीकरण द्वारा दिखाया जा सकता है,



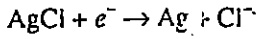
चित्र 17.6 : संतृप्त कैलोमेल इलेक्ट्रोड
A : संतृप्त KCl ; B : Hg_2Cl_2 ; C : Hg

संतृप्त कैलोमेल इलेक्ट्रोड का अर्ध-सेल विभव 0.2862 V होता है।

सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड इलेक्ट्रोड में Ag व विलयन में उपस्थित Ag^+ आयनों के बीच साम्य होता है।



चूँकि विलयन AgCl से संतृप्त होता है, जो Ag^+ आयन उत्पन्न होने से Cl^- आयनों से मिलकर अविलय AgCl बनाते हैं तथा इलेक्ट्रॉन इलेक्ट्रोडों पर स्थानांतरित हो जाता है।



इस सेल का मानक अर्ध-सेल विभव 0.2223 V होता है।

कला-इलेक्ट्रोड (Membrane electrode)

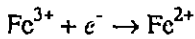
इस प्रकार के इलेक्ट्रोड (चित्र 17.7) में लवण MA के दो अलग-अलग सांद्रताओं वाले विलयनों को एक अर्ध-पारगम्य कला (semipermeable membrane) द्वारा अलग-अलग किया जाता है। यह कला दोनों में से किसी एक आयन, माना कि M^+ , के लिए पारगम्य है। इस आयन की अधिक तनु विलयन की ओर विसरित करने की प्रवृत्ति होती है। परंतु ऋणायन A^- उसका पीछा नहीं कर सकता इसलिए एक विभवांतर उत्पन्न हो जाता है। इस विभव के कारण M^+ का स्थानांतरण मंदित हो जाता है तथा कुछ समय पश्चात् उनमें साम्य स्थापित हो जाता है। इन परिस्थितियों में मानक विभवांतर को निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है—

$$E^\circ = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{M}^+]_\alpha}{[\text{M}^+]_\beta} \quad \dots(17.38)$$

जहाँ $[\text{M}^+]_\alpha$ तथा $[\text{M}^+]_\beta$ कला के आरपार दो हिस्सों में $[\text{M}^+]$ को दर्शाते हैं। इस प्रकार का सबसे सामान्य व उपयोगी इलेक्ट्रोड काँच का इलेक्ट्रोड (glass electrode) है। इस विलयन की pH को मापने के लिए प्रयोग में लाया जाता है। Na^+ , K^+ इत्यादि आयनों की सांद्रता को मापने के लिए भी आयन चयनात्मक इलेक्ट्रोड उपलब्ध हैं।

अपचयोपचय इलेक्ट्रोड

अपचयोपचय इलेक्ट्रोड वह निकाय होते हैं जिनमें कोई स्पीशीज़ दो अलग-अलग उपचयन अवस्थाओं में विलयन में उपस्थित होती है। इनमें इलेक्ट्रोड विलयन से अभिक्रिया नहीं करते तथा केवल इलेक्ट्रॉनों के वहन का कार्य करते हैं। इसका एक प्ररूपी उदाहरण $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ है जिसमें प्लेटिनम इलेक्ट्रोड को Fe^{3+} व Fe^{2+} आयनों वाले विलयन में डुबोया जाता है। अर्ध-सेल अभिक्रिया को इस प्रकार लिख सकते हैं,

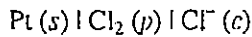


जिसका विभव निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है (298 K पर)

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad \dots(17.39)$$

बोध प्रश्न 6

क्लोरीन गैस इलेक्ट्रोड को इस प्रकार निरूपित किया जाता है :



इसके अर्ध-सेल विभव के लिए व्यंजक लिखें।

.....

.....

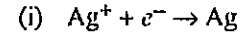
.....

.....

17.9 गैल्वैनी सेलों के प्रकार

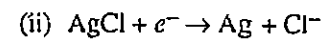
हमने अभी देखा कि इलेक्ट्रोडों के कई प्रकार होते हैं। यह सभी अलग-अलग तरह से मिलकर कई गैल्वैनी सेल दे सकते हैं। इसलिए इन्हें वर्गीकृत करना उपयोगी रहेगा। इन्हें मुख्यतः दो वर्गों में बांटा जाता है (1) रासायनिक सेल (2) सांद्रता सेल।

सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड इलेक्ट्रोड में निम्नलिखित में से किसी एक को अर्ध-सेल अभिक्रिया के रूप में लिया जा सकता है। E के परिकलन के लिए उपयुक्त E° मानों व व्यंजक के चयन में सावधानी बरतनी होगी।



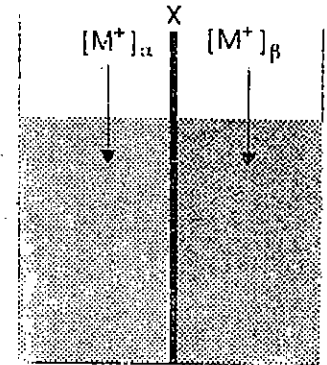
$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80 \text{ V तथा}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \left(0.80 - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right) \text{ V} \quad \dots(17.36)$$



$$E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = 0.2223 \text{ V तथा}$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = \left(0.2223 - \frac{2.303RT}{F} \log [\text{Cl}^-] \right) \text{ V} \quad \dots(17.37)$$



चित्र 17.7 : कला इलेक्ट्रोड

काँच के इलेक्ट्रोड व क्विनहाइड्रोन इलेक्ट्रोड (एक अपचयोपचय इलेक्ट्रोड) की चर्चा भाग 17.11 में की गई है।

इलेक्ट्रोड सांद्रता सेल के दो
उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

- 1) ऐसा सेल जिसके अमलगम इलेक्ट्रोडों में समान धातु की अलग-अलग सांद्रता हो।
- 2) ऐसा सेल जिसमें दोनों इलेक्ट्रोड हों परंतु उनमें हाइड्रोजन का दाब भिन्न हो।

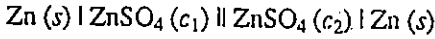
रासायनिक सेल (Chemical cells)

वह सेल जिसकी दो अर्ध-सेल अभिक्रियाओं में अलग-अलग अभिकारक होते हैं, उसे रासायनिक सेल कहते हैं। डेन्यल सेल इसका एक प्ररूपी उदाहरण है।

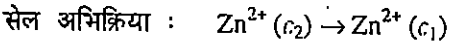
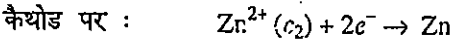
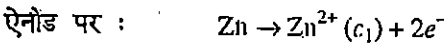
सांद्रता सेल (Concentration cells)

यदि दो अर्ध-सेलों में रासायनिक अभिक्रियाएं एक समान हैं परंतु विद्युत्-अपघट्य अथवा इलेक्ट्रोड के पदार्थ की सांद्रता भिन्न हो तो नेट अभिक्रिया में किसी स्पीशीज़ का उच्च सांद्रता से निम्न सांद्रता की ओर स्थानांतरण होता है। सेल में कोई नेट रासायनिक अभिक्रिया नहीं होती। इस प्रकार के सेलों को सांद्रता सेल कहते हैं।

उदाहरण के लिए एक सेल लें जिसके दो अर्ध-सेलों में Zn^{2+} आयनों की अलग-अलग सांद्रता (c_1 व c_2) है।



इसकी अभिक्रिया में Zn^{2+} आयन उच्च सांद्रता c_2 के विलयन से निम्न सांद्रता c_1 के विलयन में जाते हैं।



ध्यान रहे, सांद्रता सेल के लिए E°_{cell} का मान शून्य होता है। ऐसा इस प्रकार दर्शाया जा सकता है—

$$\begin{aligned} E^\circ_{cell} &= E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode} \\ &= -E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} \end{aligned}$$

इसलिए $E^\circ_{cell} = 0$

समीकरण 17.14 का उपयोग करके ऊपर दिए सांद्रता सेल EMF का परिकलित किया जा सकता है।

$$E_{cell} = \frac{2.303 RT}{2 F} \log \frac{c_1}{c_2} \quad \dots(17.40)$$

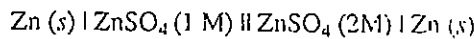
298 K पर, यह व्यंजक निम्न रूप लेता है :

$$E_{cell} = \frac{0.059}{2} \log \frac{c_2}{c_1} \quad \dots(17.41)$$

रासायनिक सेलों व सांद्रता सेलों को और आगे भी वर्गीकृत किया जा सकता है। ऐसा वर्गीकरण दो अर्ध-सेलों के बीच द्रव्य के स्थानांतरण पर आधारित होता है। हम इनकी चर्चा यहां नहीं करेंगे।

बोध प्रश्न 7

298 K पर निम्न सांद्रता सेल का परिकलित कीजिए।



.....

.....

.....

.....

ऊपर जिन गैल्वैनी सेलों का वर्णन किया गया है उनमें से अधिकतर प्राथमिक सेल हैं। इनमें जब सेल अभिक्रिया साम्य अवस्था पर पहुँच जाती है तब वहाँ पर विद्युत् का प्रवाह रुक जाता है तथा सेल कार्य करना बंद कर देता है। ऐसे सेल को "मृत सेल" कहते हैं। व्यावहारिक अनुप्रयोगों के लिए रासायनिक सेलों को अक्सर किसी पात्र में बंद किया जाता है। इन्हें सामान्यतः "शुष्क सेल" (dry cells) कहा जाता है। जिंक-कार्बन, सिल्वर आक्साइड-जिंक, जिंक-पारा इत्यादि इसके सामान्य उदाहरण हैं।

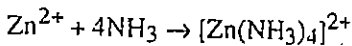
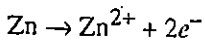
एक दूसरी तरह के सेलों को द्वितीयक सेल अथवा संचायक बैटरी (storage battery) कहा जाता है। इन बैटरियों को पहले किसी दूसरे ऊर्जा स्रोत से प्रारंभिक चार्जिंग किया जाता है। इससे अभिकारक असाम्य अवस्था में आ जाते हैं। इनके उपयोग से जब विद्युत् उत्पन्न की जाती है तो वह धीमे-धीमे साम्य अवस्था पर वापिस आ जाते हैं। इन बैटरियों को पुनः चार्ज किया जा सकता है तथा इस प्रक्रिया को कई बार दोहराया जा सकता है। लेड संचायक बैटरी व निकल-कैडमियम सेल इस वर्ग में आते हैं।

एक तीसरी प्रकार के व्यावहारिक सेल "ईंधन सेल" (fuel cells) कहलाते हैं। इनका अनुप्रयोग अंतरिक्षयानों (space-crafts) इत्यादि में पाया जाता है। आइए, अब हम इनमें से कुछ व्यावहारिक सेलों का अध्ययन करें। ईंधन सेलों के अलावा बाकी सेल दैनिक जीवन में उपयोग में आते हैं तथा आसानी से बाज़ार में मिल सकते हैं।

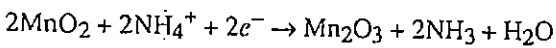
लैक्लांशे सेल

इसे जिंक-कार्बन शुष्क सेल भी कहा जाता है। इस प्रकार के सेलों का खिलौनों, क्षणदीप (flash light) इत्यादि में प्रयोग किया जाता है। इसमें जिंक का एक कप होता है जो ऐनोड की तरह कार्य करता है। इसमें स्टार्च व सूक्ष्म विभाजित कार्बन में अमोनियम क्लोराइड, मैंगनीज डाईऑक्साइड व जिंक क्लोराइड की नम पेस्ट भरी होती है। इस पेस्ट के बीच कार्बन की छड़ होती है जो कैथोड का कार्य करती है। इस पूरे के पूरे सेल को गले अथवा धातु के डिब्बे में बंद किया जाता है जो इसे वातावरण से बचाता है (देखें चित्र 17.8)। इस सेल में होने वाली वास्तविक अभिक्रिया अत्यंत जटिल होती है तथा यह पूरी तरह से ज्ञात नहीं है। परंतु इस अभिक्रिया का एक सरल प्ररूप नीचे दिया गया है—

ऐनोड पर



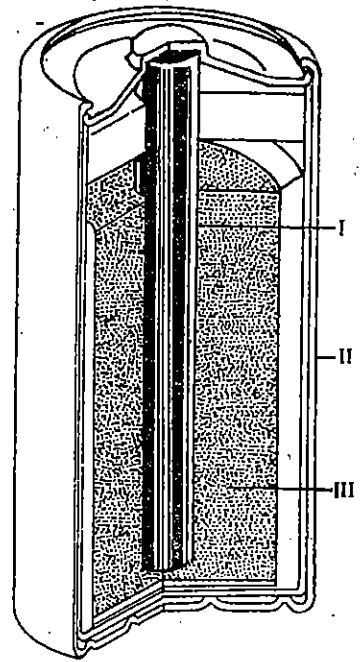
कैथोड पर



इस सेल में 1.5 V का विभव उत्पन्न होता है परंतु जैसे-जैसे अभिक्रिया होती जाती है इसका मान घटकर 0.8 V रह जाता है। ऐसा इसलिए होता है कि अभिक्रिया से जो उत्पाद प्राप्त होते हैं, वह विद्युत्-अपघट्य से विसरित नहीं हो पाते हैं। यदि इस सेल का कुछ समय तक इस्तेमाल न किया जाए तो वोल्टता बढ़कर लगभग 1.3 V हो जाती है। अत्यधिक मात्रा में उत्पन्न $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ के ऐनोड के आसपास क्रिस्टलन के कारण सेल मृत प्रतीत होता है। विद्युत्-अपघट्य प्रभावशाली रूप से विद्युत् धारा के प्रवाह के योग्य नहीं रहता। हल्का-सा गर्म करने पर संकुल विसरित हो सकता है तथा इसकी वोल्टता फिर से बढ़ जाती है।

क्षारकीय सेल

यह लैक्लांशे सेल के समान ही होते हैं परंतु अमोनियम क्लोराइड के स्थान पर इनमें पोटेशियम अथवा सोडियम हाइड्रॉक्साइड का उपयोग किया जाता है। इनकी निधानी आयु (shelf-life) अधिक होती है तथा इसकी कार्यक्षमता भी काफी अधिक होती है। क्षारकीय सेलों के बेहतर कार्यक्षमता के मुख्य कारण हैं—(1) ऐनोड संरक्ष होने के कारण अधिक प्रभावी क्षेत्र (2) अम्लीय माध्यम का न होना।



चित्र 17.8 : लैक्लांशे सेल

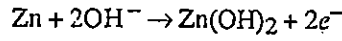
- I: ग्रेफाइट कैथोड
 II: जिंक कप ऐनोड
 III: NH_4Cl , MnO_2 , ZnCl_2
 तथा कार्बन की नम पेस्ट

ये सेल बिना उपयोग में लाए काफी समय तक रखने पर धीरे-धीरे विसर्जित हो जाते हैं। वह समय, जब तक कोई सेल अपनी वोल्टता कायम रख सकता है, उसकी निधानी-आयु (shelf-life) कहलाती है।

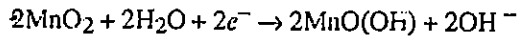
लैकलाशे सेल में NH_4^+ आयनों द्वारा उत्पन्न अम्लता के कारण इलेक्ट्रोड आसानी से संक्षारित हो जाते हैं।

क्षारकीय सेलों में होने वाली मूल अभिक्रियाएँ नीचे दी गई हैं—

ऐनोड पर



कैथोड पर

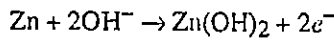


इस सेल का विभव लगभग होता है।

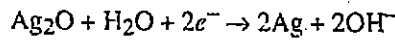
बटन सेल

यह छोटे-छोटे बटननुमा सेल होते हैं। इनका उपयोग घड़ियों, कैमरों व परिकलकों (calculators) इत्यादि में होता है। छोटा आकार व लगभग 1.3 से 1.5 V की स्थिर वोल्टता इसकी मुख्य विशेषताएँ हैं। इनमें से कुछ सेलों में HgO , Zn(OH)_2 व KOH का मिश्रण व अन्यो में Ag_2O , Zn(OH)_2 तथा KOH का उपयोग होता है। मरकरी सेल में कैथोड स्टील का होता है जबकि दूसरे सेल में यह सिल्वर आक्साइड का होता है (चित्र 17.9) दोनों स्थितियों में ऐनोड जिंक का होता है। इनकी अभिक्रियाएँ नीचे दी गई हैं—

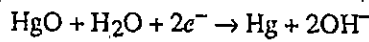
ऐनोड पर



कैथोड पर



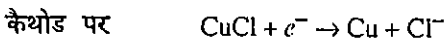
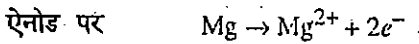
अथवा



आपातकालीन सेल

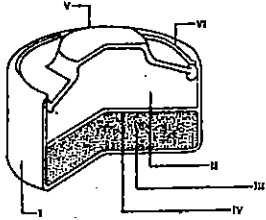
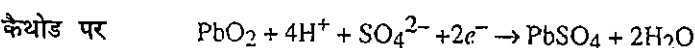
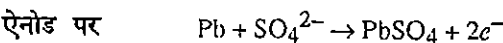
इनका उपयोग जीवन रक्षक कवच में किया जाता है। शुरू में इनमें विद्युत्-अपघट्य का विलयन नहीं होता, परंतु जब समुद्री जल इसमें घुस जाता है तब अभिक्रिया शुरू हो जाती है तथा इससे जुड़ा हुआ बल्ब प्रकाशित हो उठता है।

उदाहरण के लिए ऐसी ही एक बैटरी की इलेक्ट्रोड अभिक्रिया नीचे दी गई है।



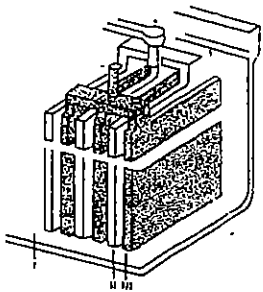
संचायक सेल

लेड संचायक बैटरी इस प्रकार का सबसे सामान्य उदाहरण है (चित्र 17.10)। इसका उपयोग कारों (cars) इत्यादि में होता है। इसमें लेड की प्लेटों की एक कतार सी होती है। अधिक कठोर होने के कारण लेड-ऐंटिमनी मिश्र धातु की प्लेटों को प्राथमिकता दी जाती है। इन प्लेटों पर लेड सल्फेट की पेस्ट की परत चढ़ाकर इन्हें तनु H_2SO_4 के विलयन में रख दिया जाता है। H_2SO_4 विद्युत्-अपघट्य का कार्य करता है। इन सबको एक श्रेणी में जोड़ जाता है ताकि बैटरी का emf सभी गैल्वैनी सेलों के emf के योग के बराबर हो जाए। बैटरी को पहले विद्युत् के किसी बाह्य स्रोत से जोड़कर चार्ज किया जाता है। चार्ज करते हुए एक इलेक्ट्रोड पर अपचयन होता है तथा PbSO_4 , लेड व सल्फेट आयनों में परिवर्तित हो जाता है। दूसरे इलेक्ट्रोड पर उपचयन होता है तथा प्लेट पर PbO_2 निक्षेपित हो जाता है। बैटरी के इस्तेमाल के दौरान निम्न अभिक्रियाएँ होती हैं—



चित्र 17.9 : बटन सेल

- I: धातु का कप
- II: जिंक का ऐनोड
- III: Ag_2O का कैथोड
- IV: पृथक्कारी
- V: ऐनोड के ऊपर का ढक्कन
- VI: गैस्केट



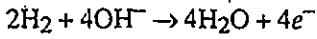
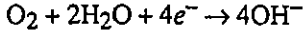
चित्र 17.10 : संचायक बैटरी का एक सेल Pb तथा PbO_2 की प्रत्यावर्ती प्लेटें दर्शाता हुआ।

- I : H_2SO_4 (विद्युत्-अपघट्य)
- II : PbO_2 (कैथोड)
- III : Pb (ऐनोड)

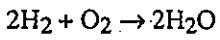
बैटरी को कई बार चार्ज किया जा सकता है। यदि इसे बिना उपयोग में लाए काफी समय तक रखा जाए तो इसमें धीरे-धीरे वोल्टता पात (Voltage drop) हो जाती है।

ईंधन सेल

यह सेल सामान्य गैल्वैनी सेलों जैसे ही होते हैं। परन्तु इनमें अभिकारकों को सेल में बंद नहीं किया जाता अपितु इनका लगातार संभरण किया जाता है। इसमें आसानी से मिलने वाले ईंधन जैसे कि हाइड्रोजन, ऑक्सीजन पेथेन इत्यादि को अभिकारकों के रूप में उपयोग में लाया जाता है। आइए, हम व्यावहारिक तौर पर उपयोगी हाइड्रोजन/ऑक्सीजन ईंधन सेल को लें। इलेक्ट्रोडों पर होने वाली मूल अभिक्रियाएँ हैं—

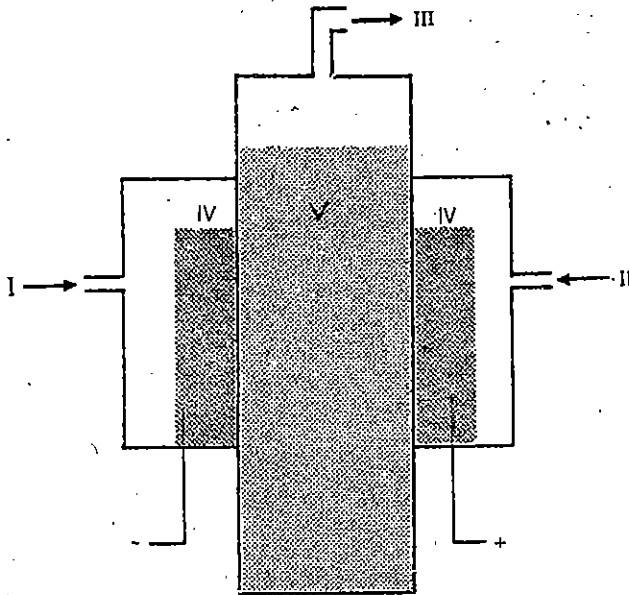


तथा कुल अभिक्रिया को हम लिख सकते हैं—



इसका emf 1.2 V का होता है।

चित्र 17.11 में H₂/O₂ ईंधन सेल के मूल अभिलक्षण दिखाए गए हैं। इसमें दो इलेक्ट्रोड (अक्सर प्लेटिनम या कार्बन) होते हैं जो संरक्षित होते हैं। इलेक्ट्रोडों के ऊपर हाइड्रोजन व ऑक्सीजन गैसें प्रवाहित की जाती हैं। यह विसर्जित होकर बीच के कक्ष में आ जाती है। जिसमें उच्च ताप (473 K) व दाब (30-40 atm) पर KOH होता है। इस अभिक्रिया में उत्पन्न जल वाष्पीकृत हो जाता है। इसे द्रवित करके पीने के काम में लाया जा सकता है। H₂ के स्थान पर CH₄, N₂H₄ इत्यादि का भी प्रयोग किया जाता है। H₂ व O₂ को जलाकर ऊष्मा प्राप्त करके विद्युत् उत्पन्न करना उचित नहीं है। इसका कारण यह है कि ईंधन सेल की ऊष्मागतिकीय दक्षता जलने की प्रक्रिया से कहीं अधिक होती है।



चित्र 17.11 : ईंधन सेल

I : H₂ के लिए प्रवेश द्वार, II : O₂ के लिए प्रवेश द्वार III : भाप के लिए निर्गम,
IV : संरक्षित कार्बन इलेक्ट्रोड, V : KOH का विलयन

निम्न बोध प्रश्न ऊपर दी गई जानकारी के आधार पर है।

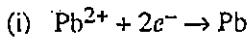
बोध प्रश्न 8

स्पष्ट कीजिए—

क) कुछ समय तक निष्कर्म छोड़ने पर शुष्क सेल पुनः जीवित हो जाता है।

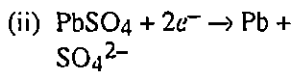
- (ब) ईंधन सेलों को समान ईंधन वाले विद्युत् ऊर्जा प्लांटों से बेहतर माना जाता है।
ग) क्षारकीय सेल, लैक्टाइस सेलों से बेहतर होते हैं।

ध्यान दीजिए कि Ag-AgCl इलेक्ट्रोड, जिसकी चर्चा भाग 17.8 में की गई थी, की तरह Pb-PbSO₄ इलेक्ट्रोड की अर्ध-सेल अभिक्रिया को निम्न में से किसी एक की तरह देखा जा सकता है।



$$E_{Pb^{2+}/Pb} = E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} - \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{1}{[Pb^{2+}]}$$

...(17.43)



$$E_{PbSO_4/SO_4^{2-}} = E^\circ_{PbSO_4/SO_4^{2-}} - \frac{2.303 RT}{2F} \log [SO_4^{2-}]$$

...(17.44)

वर्तमान परिकल्पना में ऊपर दी गई पहली अभिक्रिया को एनोड व Cu²⁺/Cu को कैथोड के रूप में लिखा गया है, इसलिए

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} -$$

$$\frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{[Pb^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

...(17.45)

ध्यान दीजिए

$$E^\circ_{cell} = -E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} + E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = -(-0.13) + 0.34 \text{ V} = 0.47 \text{ V}$$

17.11 EMF मापन के अनुप्रयोग

अपचोपचय अभिक्रिया के emf मापन से बड़ी मात्रा में उपयोगी आंकड़े प्राप्त किए जा सकते हैं। उदाहरण के लिए emf मापन द्वारा हम, अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक, अल्प विलेय लवण की विलेयता, विलयन की pH तथा किसी अभिक्रिया की ऊष्मागतिकीय राशियाँ प्राप्त कर सकते हैं। इससे अपचोपचय अनुमापन भी किया जा सकता है। प्रत्येक स्थिति में हमें एक उपयुक्त सेल बनाना होगा। हम कुछ सामान्य उदाहरणों द्वारा समझेंगे कि यह कैसे किया जाता है?

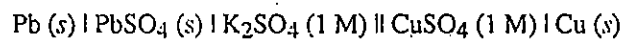
साम्य स्थिरांक का निर्धारण

भाग 17.7 में हमने देखा था कि किसी निकाय के मानक सेल विभव से हम उसका साम्य स्थिरांक परिकल्पित कर सकते हैं। हमने देखा था कि

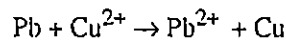
$$\log K = \frac{nFE^\circ}{2.303 RT} = \frac{nE^\circ}{0.059} \quad (298 \text{ K पर}) \quad \dots(17.42)$$

विलेयता गुणनफल का निर्धारण

मान लीजिए कि हम एक अल्प विलेय लवण PbSO₄ की विलेयता ज्ञात करना चाहते हैं। इसके लिए हम एक सेल बना सकते हैं, जिसमें एक इलेक्ट्रोड Pb/Pb²⁺ तथा दूसरा Cu²⁺/Cu का हो। दो कक्षों के विद्युत्-अपघटनों में SO₄²⁻ आयन 1 M सांद्रता पर हो तथा Cu²⁺ आयन की सांद्रता भी 1 M हो। दो अर्ध सेलों को एक लवण सेतु द्वारा जोड़ा जाता है। सेल को इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं,



तथा कुल अभिक्रिया होगी,



ऊपर दिए गए सेल में चूंकि Pb²⁺ आयन, ठोस PbSO₄ के साथ साम्यावस्था में है, यह एक संतुष्ट विलयन है। सारणी 17.1 में दिए गए मानक अपचयन विभवों के द्वारा इस सेल का परिकल्पित मानक सेल विभव 0.47 V आता है। एक प्रयोग में इस सेल का विभव 0.70 V मापा गया। इन मानों को समीकरण 17.45 में रखते हुए,

$$0.70 \text{ V} = \left(0.47 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Pb^{2+}]}{(1)} \right) \text{ V, क्योंकि } [Cu^{2+}] = 1 \text{ M}$$

$$\text{अथवा } [Pb^{2+}] = 1.6 \times 10^{-8} \text{ M}$$

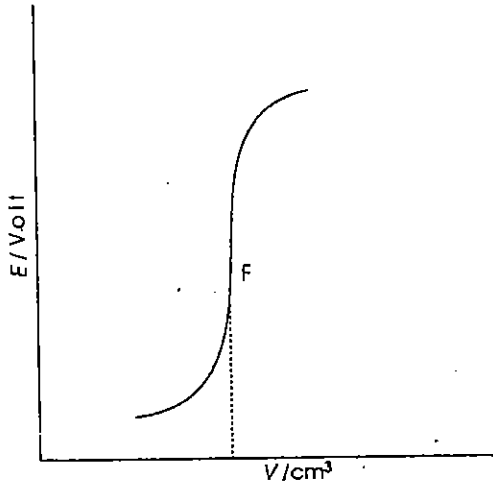
हमें मालूम है कि $K_{sp} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$,

$$PbSO_4 \text{ का } K_{sp} = (1.6 \times 10^{-8}) \times 1 \quad [\text{क्योंकि } [SO_4^{2-}] = 1 \text{ M}] = 1.6 \times 10^{-8}$$

विभवमितीय अनुमापन

कई तरह के अनुमापनों को emf मापन की सहायता से किया जा सकता है। आइए, ऐसा ही एक अनुमापन लें जिसमें ज्ञात सांद्रता वाले Ce⁴⁺ आयनों के विलयन से किसी विलयन में

उपस्थित आयनों की सांद्रता का निर्धारण करना है। हम एक सेल का निर्माण करेंगे जिसमें एक कक्ष में Fe^{2+} के विलयन की ज्ञात मात्रा में अक्रिय Pt का इलेक्ट्रोड लगे व दूसरे अर्ध-सेल के रूप में कैलोमेल इलेक्ट्रोड को निर्देश इलेक्ट्रोड के रूप में लगे। इन दोनों को लवण सेतु द्वारा जोड़ा जाएगा। ब्यूरेट द्वारा सेल में Ce^{4+} आयनों का विलयन डालने पर कुछ Fe^{2+} आयन Fe^{3+} आयन में परिवर्तित हो जाएंगे तथा विलयन Fe^{2+} में Fe^{3+} व आयनों का मिश्रण होगा। सेल का emf इनकी सांद्रता के अनुपात पर निर्भर होगा।



चित्र 17.12 : सेल विभव (E) व डाले गए Ce^{4+} आयनों के विलयन के आयतन (V) के बीच आरेख

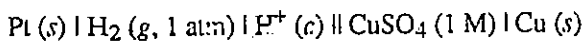
हम जैसे-जैसे Ce^{4+} आयन का विलयन डालते जाते हैं विलयन में Fe^{3+} आयनों की सांद्रता बढ़ती जाती है और Fe^{2+} आयनों की सांद्रता कम होती जाती है। इससे emf में आहिस्ता-आहिस्ता बढ़ोत्तरी होती रहती है। तुल्यता बिंदु पर emf में अत्यधिक परिवर्तन होता है। तुल्यता बिंदु के उपरांत सेल का emf $(Ce^{4+})/(Ce^{3+})$ के अनुपात पर निर्भर करता है। यदि हम सेल के emf (E) और Ce^{4+} के विलयन के आयतन (V) के बीच आलेख बनाएं तो चित्र 17.12 जैसा आलेख प्राप्त होगा जिससे तुल्यता बिंदु (F) का निर्धारण किया जा सकता है।

pH का निर्धारण.

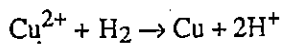
किसी विलयन की pH के निर्धारण के लिए एक इलेक्ट्रोड हाइड्रोजन अथवा क्विनहाईड्रोन इलेक्ट्रोड अथवा कांच का इलेक्ट्रोड होना चाहिए तथा दूसरा इलेक्ट्रोड कैलोमेल का हो या कोई अन्य इलेक्ट्रोड हो।

हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड का उपयोग

एक सेल ले जिसमें एक Cu^{2+}/Cu इलेक्ट्रोड को लवण सेतु द्वारा H_2/H^+ इलेक्ट्रोड से जोड़ा गया है। Cu^{2+} आयन की सांद्रता 1 M तथा हाइड्रोजन गैस का दाब 1 atm रखा गया है। सेल को इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं,



इसकी कुल अभिक्रिया होगी,



दिए गए मानों को समीकरण 17.14 में रखते हुए,

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}] p_{H_2}} \quad \dots(17.46)$$

$$E_{\text{cell}} = \left(0.34 - \frac{0.059}{2} \log [H^+]^2 \right) \text{ V क्योकि } [Cu^{2+}] = 1 \text{ M तथा } p_{H_2} = 1 \text{ atm}$$

$$E_{\text{cell}} = (0.34 + 0.059 \text{ pH}) \text{ V}$$

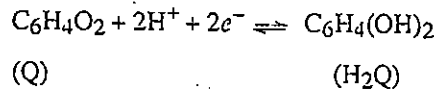
सामान्यतः विलयन की pH के निर्धारण के लिए हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के साथ कैलोमेल इलेक्ट्रोड का उपयोग किया जाता है।

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{cell}} &= E^{\circ}_{\text{anode}} + E^{\circ}_{\text{cathode}} \\ &= -E^{\circ}_{H^+/H_2} = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} \\ &= (-0 + 0.34) \text{ V} \\ &= 0.34 \text{ V} \end{aligned}$$

इस प्रकार सेल के emf को मापकर हम विलयन में हाइड्रोजन आयन सांद्रता अथवा pH का परिकलन कर सकते हैं।

क्विनहाइड्रोन इलेक्ट्रोड का उपयोग

भाग 17.8 में हमने बताया था कि किसी पदार्थ के उपचित व अपचित रूपों के मिश्रण में यदि हम एक अक्रिय धातु डाल दें तो वह एक अपचयोपचय इलेक्ट्रोड बन जाता है। क्विनोन-हाइड्रोक्विनोन इसका एक उदाहरण है। इसका प्रयोग सामान्यतः वैश्लेषिक रसायन में किया जाता है। इसे क्विनहाइड्रोन इलेक्ट्रोड भी कहा जाता है। इसकी अभिक्रिया में अपचित व उपचित रूपों के बीच इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण होता है। इसे निम्न समीकरण द्वारा दिखाया जा सकता है,



सामान्यतः हम हाइड्रोक्विनोन [C₆H₄(OH)₂] के लिए H₂Q तथा क्विनोन [C₆H₄O₂] के लिए Q चिह्न का उपयोग करते हैं।

समीकरण 17.14 द्वारा हम इलेक्ट्रोड के emf को इस प्रकार लिख सकते हैं—

$$E_{\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}} = E^\circ_{\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_2\text{Q}]}{[\text{Q}][\text{H}^+]^2} \quad \dots(17.47)$$

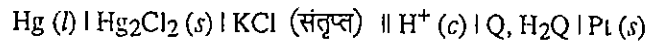
(जहाँ E_{Q/H₂Q} क्विनहाइड्रोन इलेक्ट्रोड का विभव है)

298 K पर E[°]_{Q/H₂Q} = + 0.6990 V होता है। यदि हम क्विनोन व हाइड्रोक्विनोन की समान मात्रा लें (यानि [Q] = [H₂Q]) तो हम 298 K के लिए ऊपर दिए गए समीकरण को इस प्रकार लिख सकते हैं—

$$E^\circ_{\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}} = \left(0.6990 + \frac{0.059}{2} \log [\text{H}^+]^2 \right) \text{V}$$

$$= (0.6990 - 0.059 \text{ pH}) \text{V} \quad \dots(17.48)$$

विलयन की pH को मापने के लिए इस इलेक्ट्रोड का उपयोग संतृप्त कैलोमेल इलेक्ट्रोड के साथ किया जाता है। इस सेल को निम्न प्रकार से निरूपित किया जाता है :



विलयन की pH को मापने के लिए सेल emf (E_{cell}) का मापा जाता है :

$$\text{परंतु } E_{\text{cell}} = E_{\text{anode}} + E_{\text{cathode}}$$

$$E_{\text{cell}} = -E_{\text{SCE}} + E_{\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}}$$

$$\text{यानि, } E_{\text{cell}} = (-E_{\text{SCE}} + 0.6990 - 0.059 \text{ pH}) \text{V}$$

$$= (-0.2682 + 0.6990 - 0.059 \text{ pH}) \text{V}$$

$$= (0.4308 - 0.059 \text{ pH}) \text{V}$$

$$\text{इसलिए } \text{pH} = \frac{(0.4308 - E_{\text{cell}})}{0.059} \quad \dots(17.49)$$

यदि E_{cell} ज्ञात हो तो pH का परिकलन किया जा सकता है।

क्विनोन व हाइड्रोक्विनोन का 1:1 मिश्रण क्विनहाइड्रोन कहलाता है।

हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड की अपेक्षा क्विनोन-हाइड्रोक्विनोन इलेक्ट्रोड बनाना सरल है तथा यह साम्यावस्था भी शीघ्रता से पा लेता है। इस इलेक्ट्रोड का मुख्य अवगुण केवल यही है कि क्षारकीय माध्यम में इसका उपयोग नहीं हो सकता।

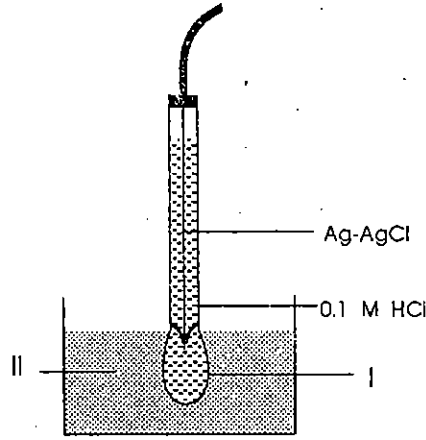
कांच के इलेक्ट्रोड का उपयोग

यह देखा गया है कि यदि मृदु कांच की एक पतली कला (thin membrane) दो विलयनों को अलग-अलग करती है तो उसके आरपार विभव उत्पन्न हो जाता है। यह विभव दो विलयनों की pH पर निर्भर करता है। इलेक्ट्रोड के emf को निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है :

$$E = E^\circ_{\text{glass}} - \frac{2.303RT}{nF} \log [\text{H}^+] \quad \dots(17.50)$$

$$= E^{\circ}_{\text{glass}} + \frac{2.303RT}{F} \text{pH (क्योंकि } n = 1)$$

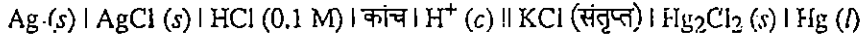
इसे, पतले कांच के बल्ब में 0.1 M HCl का विलयन लेकर व उसमें एक Ag-AgCl इलेक्ट्रोड डालकर बनाया जाता है। चित्र 17.13 में कांच का इलेक्ट्रोड दिखाया गया है।



चित्र 17.13 : कांच का इलेक्ट्रोड

I : पतले कांच की कला, II : H⁺ आयन

क्विनोन-हाइड्रोक्विनोन इलेक्ट्रोड की तरह इसका उपयोग भी संतृप्त कैलोमेल इलेक्ट्रोड के साथ किया जाता है। इसे इस तरह निरूपित किया जाता है—



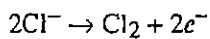
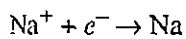
क्विनोन-हाइड्रोक्विनोन की तरह यहां भी यदि सेल का विभव व संतृप्त इलेक्ट्रोड का विभव ज्ञात हो तो विलयन की pH का परिकलन किया जा सकता है। चूंकि E°_{glass} का मान ज्ञात नहीं है, हम पहले एक ज्ञात हाइड्रोजन आयन सांद्रता वाले विलयन के लिए सेल विभव ज्ञात करते हैं। तब हम उसे सेट-अप से अज्ञात pH वाले विलयन का emf मापते हैं। ज्ञात व अज्ञात pH वाले विलयनों के विभवों के अंतर को हम इस प्रकार लिख सकते हैं—

$$E_{\text{ज्ञात}} - E_{\text{अज्ञात}} = 2.303 \frac{RT}{F} (\text{pH}_{\text{ज्ञात}} - \text{pH}_{\text{अज्ञात}}) \quad \dots(17.51)$$

17.12 विद्युत्-अपघटनी सेल

यद्यपि हमने विद्युत्-अपघटन के नियमों का अध्ययन इकाई 16 में किया था। हमने विभिन्न निकायों की इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं व उनके व्यावहारिक अनुप्रयोगों का अध्ययन नहीं किया। इनमें से कुछ पहलुओं की चर्चा हम इस भाग में करेंगे।

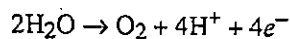
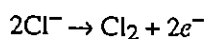
यदि हम किसी संगलित विद्युत्-अपघट्य (fused electrolyte) में विद्युत् का प्रवाह करें तो, उसमें कुछ परिवर्तन होते हैं जो अन्यथा नहीं होते। उदाहरण के लिए संगलित सोडियम क्लोराइड का विद्युत्-अपघटन में निम्न इलेक्ट्रोड अभिक्रिया होती है—



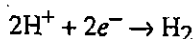
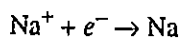
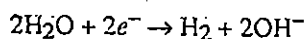
इस प्रकार कैथोड पर सोडियम धातु इकट्ठी की जा सकती है जबकि ऐनोड पर क्लोरिन गैस निकलती है। विद्युत्-अपघटन की मात्रा का निर्धारण फैराडे के नियमों के आधार पर होता है। यदि संगलित सोडियम क्लोराइड के स्थान पर हम सोडियम क्लोराइड का जलीय विलयन लें तो परिस्थिति जटिल हो जाती है।

सोडियम क्लोराइड के जलीय विलयन का विद्युत्-अपघटन

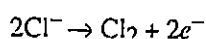
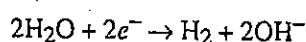
इस स्थिति में इलेक्ट्रोड अभिक्रिया का पूर्वानुमान लगाना सरल नहीं है क्योंकि इसकी एक से अधिक संभावना है। उदाहरण के लिए ऐनोड पर निम्न अभिक्रिया हो सकती है।



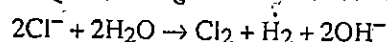
इसी प्रकार कैथोड पर निम्न अभिक्रिया संभव है—



इलेक्ट्रोड विभवों के आधार पर यह दिखाया जा सकता है कि दो इलेक्ट्रोडों पर निम्न अभिक्रियाएँ होती हैं—



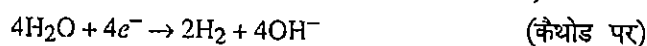
प्रायोगिक तौर पर भी यह देखा गया है कि ऐनोड Cl_2 पर तथा कैथोड पर H_2 गैस निकलती है। इसकी कुल अभिक्रिया को इस प्रकार लिख सकते हैं—



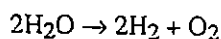
इससे यह जानकारी मिलती है कि जल की अपेक्षा Cl^- का उपचयन अधिक सरल है। और सोडियम व हाइड्रोजन आयनों की अपेक्षा जल का उपचयन सरल है।

सोडियम सल्फेट के जलीय विलयन का विद्युत्-अपघटन

इस स्थिति में कैथोडिक अभिक्रिया ऊपर दी गई अभिक्रिया के समान ही होती है और इसमें हाइड्रोजन गैस निकलती है। परंतु ऐनोड पर SO_4^{2-} आयनों का उपचयन जल के उपचयन की अपेक्षा कठिन होता है। इसलिए ऐनोड पर O_2 गैस निकलती है। इलेक्ट्रोड अभिक्रियाएँ निम्न हैं—



तथा कुल अभिक्रिया को हम इस प्रकार लिख सकते हैं—



एक प्रायोगिक तथ्य यह है कि उत्पादों को अच्छी मात्रा में प्राप्त करने के लिए परिकल्पित मान से कहीं अधिक सेल विभव लगाना पड़ता है। सेल विभव के अतिरिक्त जिस वोल्टता की आवश्यकता होती है उसे अधिवोल्टता (overvoltage) कहते हैं। यह मुख्यतः इलेक्ट्रोडों पर धीमी गति से साम्य स्थापित होने के कारण होती है तथा इलेक्ट्रोड की प्रकृति व भौतिक अवस्था तथा निक्षेपित पदार्थ की भौतिक अवस्था व अन्य कई कारणों पर निर्भर करती है।

हम अधिवोल्टता, संक्षारण (corrosion) तथा निश्चेष्टता (passivity) जैसी अनुत्क्रमणीय परिघटनाओं की विस्तृत चर्चा इस पाठ्यक्रम में नहीं करना चाहते। आइए, हम विद्युत्-अपघटन के कुछ अनुप्रयोगों को देखें।

17.13 विद्युत्-अपघटन के अनुप्रयोग

कई रासायनिक उद्योगों में विद्युत्-अपघटनी प्रक्रमों का उपयोग अत्यधिक शुद्ध अवस्था में उत्पादों को पाने के लिए किया जाता है। इसका उपयोग धात्विकी तथा कई धातुओं के शोधन में किया जाता है। कई अधातुओं जैसे कि हैलोजन इत्यादि व अन्य कई यौगिकों का उत्पादन विद्युत्-अपघटन पर आधारित है। विद्युत् लेपन भी इसका एक अनुप्रयोग है।

अधिवोल्टता

विद्युत्-अपघटनी सेल में इलेक्ट्रोडों पर पर्याप्त मात्रा में गैसें तभी निकलती हैं जब अनुप्रयुक्त विभव, सेल के लिए, परिकल्पित विभव के कहीं अधिक हो। उत्क्रमणीय विभव व अनुप्रयुक्त विभव के बीच का अंतर अधिवोल्टता कहलाता है।

संक्षारण

रासायनिक आक्रमण के कारण द्रव्य की क्षति को संक्षारण कहते हैं। उदाहरण के लिए जब लोहे की गीली सतह को वायु में छोड़ा जाता है तो उसमें संक्षारण हो जाता है। धात्विक लोहा उपचयित हो जाता है व ऑक्सीजन उपचयित होकर OH^- आयन देती है।

कई बार अयस्क के सांद्रण (concentration) व भर्जन (roasting) के उपरान्त हमें धातु का ऑक्साइड प्राप्त होता है। धातु प्राप्त करने के लिए इसे अपचयित करना पड़ता है। कार्बन जैसे साधारण अपचयको द्वारा धातु ऑक्साइड का अपचयन करना कई बार संभव नहीं होता। यह धातु कार्बाइड देता है। Na, Mg जैसे सक्रिय धातुओं को संगलित लवणों के विद्युत्-अपघटन द्वारा ही प्राप्त किया जाता है। ऐलुमिनियम की धात्विकी में बॉक्साइट अयस्क का शोधन करके शुद्ध Al_2O_3 प्राप्त किया जाता है। फिर इसका विद्युत्-अपघटन करके ऐलुमिनियम धातु प्राप्त किया जाता है।

अन्य रसायनों का उत्पादन

क्लोरीन जिसके प्रतिजीनाणुक तथा पीडकनाशी गुण होते हैं तथा जिसका पोलिविनाइल-क्लोराइड जैसे उपयोगी यौगिक बनाने में उपयोग किया जाता है, वह प्रकृति में मुक्त अवस्था में नहीं मिलता इसे विद्युत्-अपघटनी विधि से प्राप्त किया जाता है। इसी प्रकार फ्लूओरीन को भी विद्युत्-अपघटनी विधि में फ्लूओराइड आयन के अपचयन द्वारा प्राप्त किया जाता है। ऐसा इसलिए संभव है क्योंकि अनुप्रयुक्त वोल्टता को बढ़ाकर अपचयन क्षमता को बढ़ाया जा सकता है। कास्टिक सोडा व विरंजक चूर्ण (bleaching powder) जैसे उपयोगी यौगिकों का उत्पादन भी विद्युत्-अपघटनी तरीके से होता है।

विद्युत्-लेपन

किसी वस्तु पर, विद्युत्-अपघटन द्वारा किसी धातु की परत चढ़ाने को विद्युत्-लेपन कहते हैं। जिस वस्तु (कोई धातु व प्लास्टिक) पर विद्युत् लेपन करना होता है, उसे ग्रेफाइट अथवा किसी धातु (जैसे कि पैलेडियम) की परत चढ़ाकर कैथोड बनाया जाता है। जिस धातु का लेपन करना होता है उसके लवण का विलयन विद्युत्-अपघट्य होता है। एनोड अक्सर लेपन वाले धातु का अशुद्ध रूप होता है। उदाहरण के लिए, एक कॉपर सल्फेट का विलयन ले जिसमें कैथोड शुद्ध धातु की पतली पत्ती हो तथा एनोड अशुद्ध कॉपर की छड़। इसमें विद्युत् धारा प्रवाहित करने पर विद्युत्-अपघटन होता है। अशुद्ध कॉपर घुलने लगता है तथा कैथोड पर शुद्ध कॉपर का विक्षेपण होता है। सिल्वर, गोल्ड (सोना) इत्यादि जैसे अधुलनशील अपद्रव्य सेल के तले में इकट्ठे हो जाते हैं। सुन्दर होने के साथ-साथ विद्युत् लेपन का उपयोग संक्षारण की रोकथाम में भी किया जाता है। स्टील पर क्रोमियम के कारण लोहे को जंग नहीं लगता।

17.14 सारांश

हमने रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से विद्युत्-उत्पादन के मौलिक विवरण से अपना अध्ययन आरंभ किया। उसके बाद हमने देखा कि मानक परिस्थितियों में सेल का विभव किस प्रकार मापा जाता है। हमने मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड की व्याख्या की जिसके संदर्भ में अन्य इलेक्ट्रोडों के विभव को मापा जाता है। फिर हमने कुछ चुनी हुई अर्ध-सेल अभिक्रियाओं के लिए मानक अपचयन विभवों की सारणी के महत्व की चर्चा की। सेल विभव के माप तथा अपचित, उपचित स्पीशीज़ की सांद्रताओं से इसके संबंध को नेन्स्ट समीकरण के रूप में विकसित किया गया। फिर नेन्स्ट समीकरण के भिन्न-भिन्न अनुप्रयोगों की चर्चा की गई। उसके बाद हमने भिन्न-भिन्न प्रकारों के गैल्वैनी सेलों व कुछ व्यावहारिक सेलों का संक्षिप्त अध्ययन किया। अंत में हमने emf मापन के कुछ अनुप्रयोगों की चर्चा की।

17.15 अंत में कुछ प्रश्न

1. कॉपर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में घुलनशील नहीं है परंतु तनु नाइट्रिक अम्ल में घुल जाता है। व्याख्या कीजिए।

निश्चेष्टता
कई धातुओं, जैसे ऐलुमिनियम, की सतह पर धात्विक ऑक्साइड की एक पतली परत बन जाती है। इससे धातु की सक्रियता खत्म हो जाती है तथा धातु को निश्चेष्ट कहते हैं।

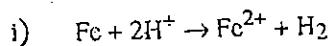
संकेत : Cu^{2+}/Cu व H^+/H_2 के E° मानों को देखे। साथ ही $E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}$ का मान 0.96 V है और यह मानें कि कॉपर अम्ल में घुलकर Cu^{2+} आयन देता है।

2. मानक अपचयन विभव मानों का उपयोग करते हुए निर्धारित कीजिए
क) MnO_4^- व $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ में से कौन बेहतर उपचायक है तथा
ख) Cl^- व Br^- में कौन बेहतर अपचायक है?
3. निम्न अभिक्रिया के लिए 298 K पर सेल विभव का परिकलन करें।
 $\text{Al}^{3+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Al} + \text{Fe}^{3+}$
 Al^{3+} व Fe^{3+} आयनों की सांद्रताएं क्रमशः 1.2 व 2.5 M हैं।
4. निम्न सेल के E° का परिकलन कीजिए—
 $\text{Zn}(s) | \text{Zn}^{2+}(1.0 \text{ M}) || \text{H}^+(1.0 \text{ M}) | \text{H}_2(g, 1 \text{ atm}) | \text{Pt}(s)$
और फिर निम्न अभिक्रिया के लिए 298 K पर साम्य स्थिरांक ज्ञात कीजिए—
 $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
5. निम्न अपचयोपचय निकाय के अर्ध-सेल के लिए व्यंजक लिखें :
 $\text{Pt}(s) | \text{Cr}_2\text{O}_7(c_1), \text{Cr}^{3+}(c_2), \text{H}^+(c_3); T = 298 \text{ K}$
6. निम्न सांद्रता सेल के लिए, 298 K पर कैथोडिक कक्ष में H^+ आयनों की सांद्रता व विलयन की pH परिकलित कीजिए।
 $\text{Pt}(s) | \text{H}_2(g, 1 \text{ atm}) | \text{H}^+(2 \times 10^{-4} \text{ M}) || \text{H}^+(c) | \text{H}_2(g, 1 \text{ atm}) | \text{Pt}(s)$
इस सेल का cmf 0.150 V है।
7. वेस्टन सेल का cmf 293 K पर 1.108 V है। इसका ताप गुणांक
 $\left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -4.00 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1}$ है। इस सेल की अभिक्रिया के लिए ΔG , ΔS व ΔH
का परिकलन कीजिए।

17.16 उत्तर

बोध प्रश्न

1. जिस इलेक्ट्रोड पर अपचयन होता है उसे ऐनोड तथा जहाँ अपचयन होता है, उसे कैथोड कहते हैं।
क) गैल्वनी सेल में कैथोड को धनात्मक व ऐनोड को ऋणात्मक चिह्न दिया जाता है।
ख) विद्युत् अपघटनी सेल में चिह्न उल्टे हो जाते हैं। ऐनोड को धनात्मक व कैथोड को ऋणात्मक चिह्न दिया जाता है।
2. जैसा कि भाग 17.4 में बताया गया है यदि किसी अभिक्रिया के लिए विभव ऋणात्मक होता है तो वह अभिक्रिया स्वतः नहीं होगी। इसलिए यह जानने के लिए कि कोई अभिक्रिया स्वतः होगी अथवा नहीं, हमें सेल विभव का परिकलन करना होगा।

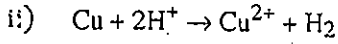


$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{anode}} + E^\circ_{\text{cathode}}$$

$$= [-(-0.44) + 0] \text{ V (क्योंकि } \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} \text{ के लिए मानक विभव } -0.44 \text{ V है)}$$

$$= 0.44 \text{ V}$$

यह अभिक्रिया स्वतः होगी।

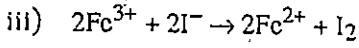


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E^{\circ}_{\text{anode}} + E^{\circ}_{\text{cathode}}$$

$$= [-(0.34)+0] \text{ V (क्योंकि } \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \text{ के लिए } E^{\circ} = 0.34 \text{ V)}$$

$$= -0.34 \text{ V}$$

अभिक्रिया स्वतः नहीं होगी।



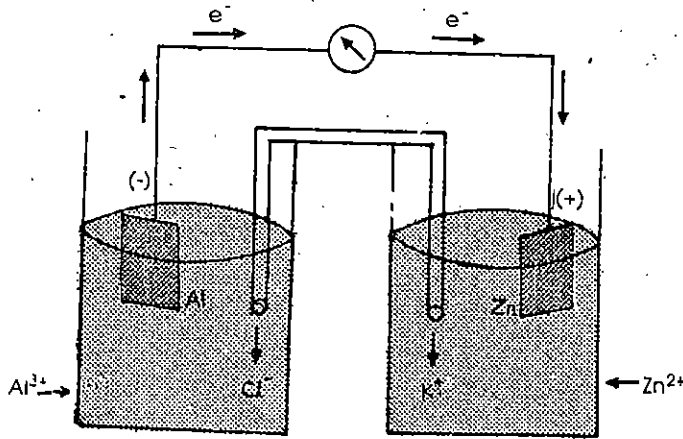
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E^{\circ}_{\text{anode}} + E^{\circ}_{\text{cathode}}$$

$$= [-(0.54)+0.77] \text{ V}$$

$$= 0.23 \text{ V}$$

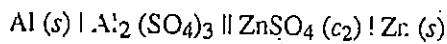
अभिक्रिया स्वतः होगी।

3. गैल्वेनी सेल में बाईं ओर के कक्ष में उपचयन व दाईं ओर के कक्ष में अपचयन होता है। तार में इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह एनोड से कैथोड की ओर होता है तथा दो कक्षों को लवण सेतु द्वारा अलग किया जाता है। इन सबके आधार पर चित्र 17.14 के अनुसार हम चित्र बना सकते हैं।

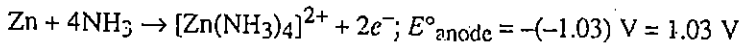
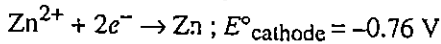


चित्र 17.14 : गैल्वेनी सेल

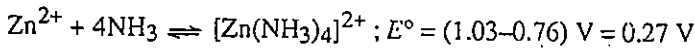
तथा भाग 17.5 में दिए गए निर्देशों के अनुसार सेल को निम्न प्रकार से निरूपित किया जा सकता है—



4. दिए गए मानों से हम अभिक्रिया के लिए E° का परिकलन इस प्रकार कर सकते हैं।



दोनों को मिलाने पर,



ध्यान दीजिए कि इस अभिक्रिया के लिए $n = 2$ है।

इन मानों को समीकरण 17.42 में रखते हुए,

$$\log K = n \left(\frac{F}{2.303 RT} \right) E^{\circ}$$

$$= 2 \times \frac{1}{0.059 \text{ V}} \times 0.27 \text{ V}$$

$$= 9.2$$

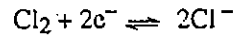
$$K = 10^{9.2} = 1.6 \times 10^9$$

5. समीकरण 17.6, 17.28 व 17.30 के समान हम लिख सकते हैं कि
 $\Delta G^\circ = nFE^\circ$

$$\Delta S^\circ = nF \left[\frac{(E^\circ_2 - E^\circ_1)}{(T_2 - T_1)} \right]_p$$

$$\Delta H^\circ = -nFE^\circ + TnF \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p$$

6. अर्ध-सेल अभिक्रिया है :



अर्ध-सेल विभव को इस प्रकार लिख सकते हैं—

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - \frac{0.059}{2} \log \frac{c^2}{p_{\text{Cl}_2}}$$

7. समीकरण 17.41 के द्वारा

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= (0.0295 \log 2) \text{ V} \\ &= 0.0295 \times 0.3010 \text{ V} \\ &= 8.88 \times 10^{-3} \text{ V} \end{aligned}$$

8. क) जैसे-जैसे अभिक्रिया के उत्पाद इलेक्ट्रोडों के समीप इकट्ठे होते हैं इलेक्ट्रोड-अभिक्रिया धीमी हो जाती है तथा अंततः रुक भी सकती है। सेल को कुछ समय तक कार्यहीन रखने पर उत्पाद विसरित हो जाते हैं तथा सेल एक बार फिर कार्य करना आरंभ कर देता है।

ख) ईंधन सेलों को बेहतर माना जाता है क्योंकि वह लगभग उत्क्रमणीय परिस्थितियों में कार्य करते हैं तथा उच्च दक्षता के कारण अधिक कार्य करते हैं।

ग) क्षारकीय शुष्क सेल अधिक चलते हैं क्योंकि अम्ल की अनुपस्थिति में जिंक इलेक्ट्रोड आसानी से संक्षारित नहीं होता।

अंत में कुछ प्रश्न

1. मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड, जिसका विभव 0.00 V होता है, की तुलना में
 $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

का मानक अपचयन विभव 0.34 V है। इसके अनुसार कॉपर हाइड्रोजन से दुर्बल अपचायक है। इसलिए यदि कॉपर के साथ NO_3^- जैसे उपचायक ऋणायन नहीं हो तो वह अम्लों में नहीं घुलता। चूँकि $E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}$, $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ की तुलना में अधिक है, इसलिए NO_3^- आयन को कॉपर द्वारा अपचित किया जा सकता है।

2. क) दो निकायों के इलेक्ट्रोड विभव निम्न हैं—

$$E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.33 \text{ V}$$

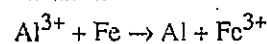
$$\text{तथा } E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.49 \text{ V}$$

इसलिए MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ की तुलना में एक बेहतर उपचायक है।

$$\text{ख) } E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.36 \text{ V} \text{ तथा } E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = 1.09 \text{ V}$$

इसलिए Br^- , Cl^- की तुलना में एक बेहतर अपचायक है।

3. अभिक्रिया



के लिए हम लिख सकते हैं कि

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Al}^{3+}]}$$

$$= -1.62 - \frac{0.059}{3} \log \frac{2.5}{1.2}$$

$$= -1.63 \text{ V}$$

4. $E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{anode}} + E^\circ_{\text{cathode}}$
 $= (-(-0.76) + 0) \text{ V} = 0.76 \text{ V}$

समीकरण 17.42 के अनुसार, $\log K = \frac{0.76 \times 2}{0.059} = 25.76$

$$\therefore K = 5.8 \times 10^{25}$$

5. अर्ध-सेल अभिक्रिया को इस प्रकार लिख सकते हैं,
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
 इसका अर्ध-सेल विभव होगा

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - \frac{0.059}{6} \log \frac{c_2}{c_1 c_3^{14}}$$

6. भाग 17.9 के अनुसार सेल अभिक्रिया होगी,
 $2\text{H}^+(c) \rightarrow 2\text{H}^+(2 \times 10^{-4} \text{ M})$

समीकरण 17.40 के द्वारा $E_{\text{cell}} = 0.150 \text{ V} = \left[-\frac{0.059}{2} \log \left(\frac{2 \times 10^{-4}}{c} \right)^2 \right] \text{ V}$

$$0.150 = 0.059 \log c - 0.059 \log (2 \times 10^{-4})$$

$$= 0.059 \log c + 0.2182$$

$$0.059 \log c = -0.0682$$

$$\log c = -1.16 \text{ व } \text{pH} = 1.16$$

कैथोड पर $[\text{H}^+] = c = 6.92 \times 10^{-2} \text{ M}$

7. दिए गए मानों को समीकरण 17.6 में रखते हुए,

$$\Delta G = -2 \times 96500 \text{ C} \times 1.018 \text{ V}$$

$$= -2 \times 96500 \times 1.018 \text{ J}$$

$$= -1.964 \times 10^5 \text{ J}$$

समीकरण 17.28 से,

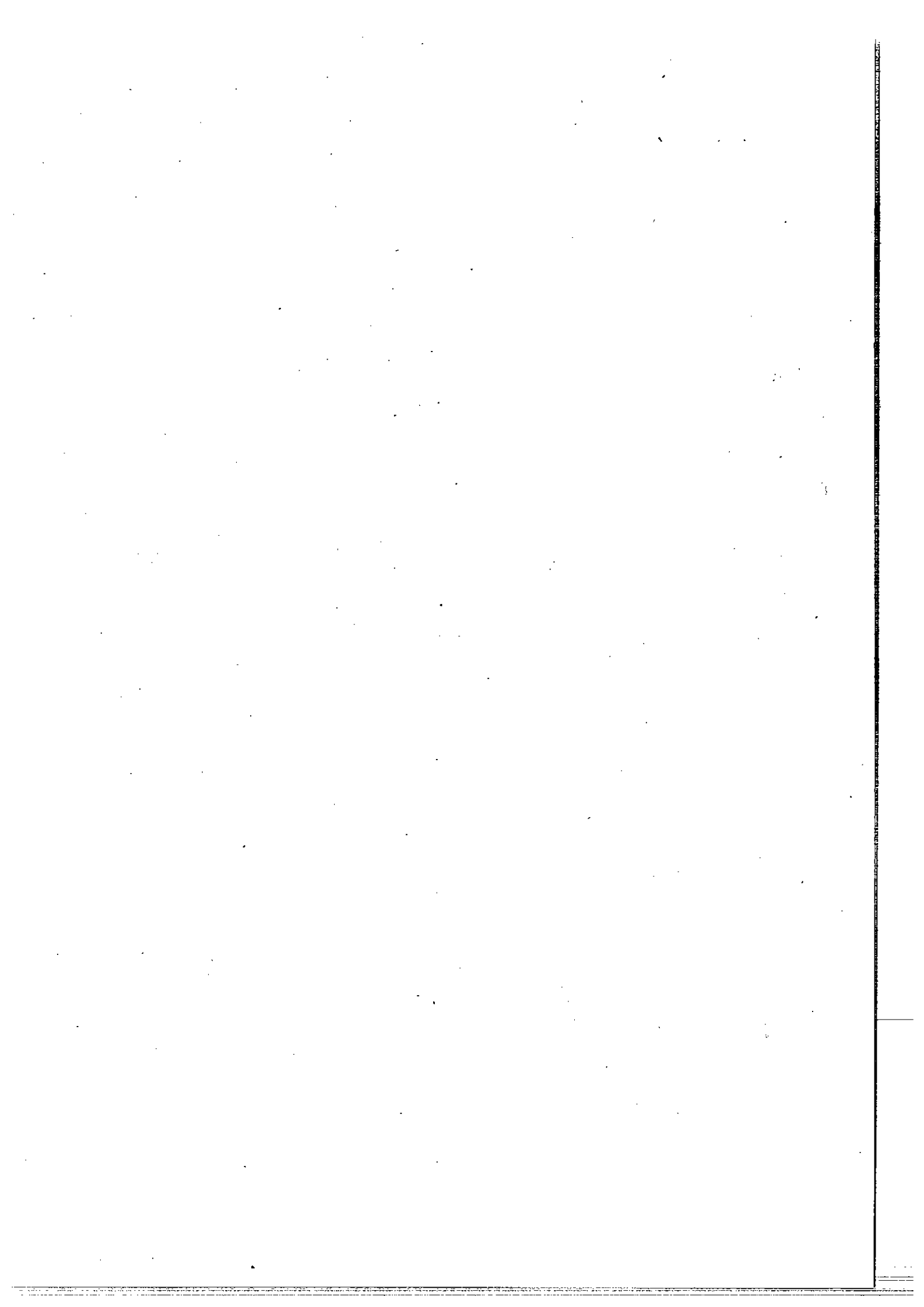
$$\Delta S = 2 \times 96500 \text{ C} \times (-4.00 \times 10^{-5}) \text{ V K}^{-1}$$

$$= -7.72 \text{ J K}^{-1}$$

तथा समीकरण 17.30 में मानों को रखने पर,

$$\Delta H = -2 \times 96500 \text{ C} \times 1.018 \text{ V} + [293 \text{ K} \times 2 \times 96500 \text{ C} \times (-4.00 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1})]$$

$$= -1.99 \times 10^5 \text{ J}$$





उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्ता विश्वविद्यालय

UGCHE-04

भौतिक रसायन-I

खंड

5

गति विज्ञान एवं बृहत्-अणु

इकाई 18

रासायनिक बलगतिकी

5

इकाई 19

प्रकाश रसायन

71

इकाई 20

कोलॉइड और बृहत्-अणु

101

इकाई 21

पृष्ठ रसायन एवं उत्प्रेरण

133

खंड 5 गति विज्ञान एवं बृहत्-अणु

रासायनिक अर्थ में गति विज्ञान अभिक्रिया गतिकी को संबोधित करता है। अभिक्रिया गतिकी रासायनिक अभिक्रियाओं पर सांद्रता, ताप, उत्प्रेरक इत्यादि के प्रभाव का अध्ययन है। इकाई 18, 19 तथा 21 में अभिक्रिया गतिकी के कुछ प्रकरणों की व्याख्या की गई है। रासायनिक अभिक्रियाओं की दरों पर अभिकारकों की सांद्रता तथा ताप के प्रभावों की व्याख्या हम इकाई 18 में करेंगे। इकाई 19 में, हम प्रकाश-प्रेरित अभिक्रियाओं की चर्चा करेंगे। इकाई 21 में, हम रासायनिक अभिक्रियाओं में उत्प्रेरकों की भूमिका का अध्ययन करेंगे।

इकाई 20 में, हम कोलॉइडों तथा बृहत्-अणुओं के कुछ प्रकरणों की चर्चा करेंगे। कोलॉइडों में, विलेय कणों का आकार विलायक कणों के आकार से अधिक होता है। बृहत्-अणुओं का मोलर द्रव्यमान अधिक होता है तथा इनमें से कई कोलॉइडी विलयन बनाते हैं। इसलिए कोलॉइडों तथा बृहत्-अणुओं का संयुक्त अध्ययन इकाई 20 में किया गया है।

खंड 4 के इकाई 14 में, हम ने निर्मित उत्पादों की मात्राओं पर दाब, सांद्रता तथा ताप के प्रभाव की चर्चा की है। उस इकाई में किसी अभिकारक के विशेष मात्रा के अभिक्रित होने में लगे समय पर विचार नहीं किया गया है। खंड 5 में इस प्रकरण की व्याख्या की गई है।

उद्देश्य

इस खंड के अध्ययन के बाद, आप

- रासायनिक अभिक्रियाओं की दरों पर सांद्रता तथा ताप के प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे,
- प्रकाश-प्रेरित अभिक्रियाओं के महत्व की चर्चा कर सकेंगे।
- रासायनिक अभिक्रियाओं में उत्प्रेरकों की भूमिका का वर्णन कर सकेंगे, तथा
- कोलॉइडों के गुणों की व्याख्या कर सकेंगे।

इकाई की रूपरेखा

- 18.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 18.2 कुछ मौलिक धारणाएं
- 18.3 दर अध्ययन की प्रायोगिक विधियां
- 18.4 प्रथम कोटि तथा द्वितीय कोटि अभिक्रियाएं
- 18.5 शून्य कोटि तथा तृतीय कोटि अभिक्रियाएं
- 18.6 छद्म प्रथम कोटि अभिक्रियाएं
- 18.7 अभिक्रिया कोटि का निर्धारण
- 18.8 कुछ अभिक्रियाओं की क्रिया विधियां
- 18.9 एकाणुक अभिक्रियाओं का सिद्धांत
- 18.10 अभिक्रिया दरों का सिद्धांत
- 18.11 तीव्र अभिक्रियाएं
- 18.12 सारांश
- 18.13 अंत में कुछ प्रश्न
- 18.14 उत्तर

18.1 प्रस्तावना

रासायनिक बलगतिकी रासायनिक अभिक्रियाओं की दरों तथा क्रियाविधियों का अध्ययन है। किसी अभिक्रिया की दर अधिकारकों की सांद्रता, ताप, उत्प्रेरक इत्यादि जैसे कई कारकों पर निर्भर करती है। इनमें से कुछ कारकों का परीक्षण इस इकाई में किया जाएगा। इस इकाई में, हम तापीय अभिक्रियाओं का अध्ययन करेंगे। तापीय अभिक्रियाओं में, अधिकारक अभिक्रिया के लिए आवश्यक ऊर्जा आणविक संघट्टनों से प्राप्त करते हैं। इकाई 19 में, हम प्रकाश द्वारा प्रेरित अभिक्रियाओं का अध्ययन करेंगे।

इस इकाई का प्रारम्भ हम अभिक्रिया दर की अधिकारकों की सांद्रता पर निर्भरता की व्याख्या से करेंगे। इस प्रक्रम में, हम किसी अभिक्रिया के दर समीकरण, दर नियम तथा कोटि जैसे पदों को परिभाषित करेंगे। तत्पश्चात्, हम प्रथम कोटि, द्वितीय कोटि तथा शून्य कोटि दर समीकरणों की व्युत्पत्ति करेंगे। इन समीकरणों का प्रयोग, अभिक्रियाओं के दर नियतांक के परिकलन के लिए किया जाएगा। फिर हम किसी अभिक्रिया के कोटि निर्धारण की विधियों की व्याख्या करेंगे।

हम सरल अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की चर्चा करेंगे। हम दर नियम की व्याख्या करने में, दर निर्धारण पद के महत्व की व्याख्या करेंगे। हम अभिक्रिया दरों पर ताप के प्रभाव का अध्ययन करेंगे। हम अभिक्रिया दरों के सिद्धान्तों का वक्तव्य देंगे। अन्त में, तीव्र अभिक्रियाओं के अध्ययन की विधियों का वर्णन किया जाएगा।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप

- किसी अभिक्रिया के दर नियम, दर नियतांक, तथा कोटि की परिभाषा दे सकेंगे,
- किसी अभिक्रिया की कोटि तथा रससमीकरणमिति के मध्य विभेद कर सकेंगे,
- अभिक्रिया दरों के अध्ययन की प्रायोगिक विधियां बता सकेंगे,

- प्रथम कोटि, द्वितीय कोटि तथा शून्य कोटि अभिक्रियाओं के लिए समाकलित दर नियमों की व्युत्पत्ति कर सकेंगे तथा दर नियतांकों के परिकलन के लिए उनका प्रयोग कर सकेंगे।
- किसी अभिक्रिया की कोटि निर्धारण की दिधियां बता सकेंगे,
- प्रासम्भिक अभिक्रिया तथा आणविकता की परिभाषा दे सकेंगे,
- प्रायोगिक दर नियम के प्रयोग से, सरल अभिक्रियाओं की क्रियाविधि प्रस्तावित कर सकेंगे,
- एकाणुक अभिक्रियाओं के सिद्धांत की चर्चा कर सकेंगे,
- आरेनियस समीकरण, संघट्टन सिद्धांत तथा सक्रियत संकुल सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे तथा
- तीव्र अभिक्रियाओं के अध्ययन की विधियों का वर्णन कर सकेंगे।

18.2 कुछ मौलिक धारणाएं

इस भाग में, हम अभिक्रिया की दर, दर नियम, दर नियतांक, अभिक्रिया की कोटि तथा रससमीकरणमिति जैसे कुछ पदों को परिभाषित करेंगे।

अभिक्रिया की दर

किसी विनिर्दिष्ट समय पर, किसी अभिक्रिया की दर अथवा अभिक्रिया का वेग इकाई समय में अभिकारक की सांद्रता में घटोत्तरी अथवा उत्पाद की सांद्रता में बढ़ोत्तरी से परिभाषित किया जाता है। किसी विनिर्दिष्ट समय पर अभिक्रिया की दर उस अभिक्रिया के तात्क्षणिक दर से जाना जाता है। इसको साधारणतया: समय विशेष पर स्पर्शीय विशेष की सांद्रता में परिवर्तन की दर से परिभाषित किया जा सकता है।

इस इकाई में 'अभिक्रिया की दर' का अर्थ तात्क्षणिक अभिक्रिया दर है।

अभिक्रिया दर को बताते समय, हमें उस घटक को लिखना चाहिए, जिसके सापेक्ष इसको कहा गया हो। आइए एक सरल अभिक्रिया पर विचार करें:



अभिक्रिया रससमीकरणमिति के अनुसार, A के प्रत्येक अणु का उपयोग होने पर, B का एक अणु बनता है। अभिक्रिया दर को निम्नलिखित तरीकों से व्यक्त किया जा सकता है:

- हम विभिन्न समयान्तराल पर अभिकारक की सांद्रता माप सकते हैं। इन मानों से, किसी क्षण विशेष पर, समय के साथ A की सांद्रता में घटोत्तरी बता सकते हैं। इस प्रकार प्राप्त अभिक्रिया दर λ उपभोग की दर होती है।

हम शीघ्र ही उन विधियों का अध्ययन करेंगे जिनके द्वारा विभिन्न समयान्तराल पर किसी घटक के सांद्रताओं के मानों से अभिक्रिया दरें प्राप्त की जाती हैं।

सकेत, ' Δ ' को डेल्टा पढ़ा जाता है। यह किसी गुण में परिवर्तन को प्रदर्शित करता है।

$$A \text{ के उपभोग की दर} = \frac{A \text{ की सांद्रता में घटोत्तरी}}{\text{समय में परिवर्तन}}$$

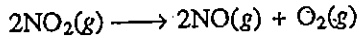
$$= \frac{-\Delta[A]}{\Delta t}$$

- $\Delta[A]$ का अर्थ A की सांद्रता में परिवर्तन है तथा $-\Delta[A]$ का अर्थ A की सांद्रता में घटोत्तरी है। अभिकारक के सापेक्ष दर व्यंजक लिखते समय पहले ऋण चिह्न का प्रयोग किया जाता है (क्योंकि अभिक्रिया की दर को धनात्मक राशि के रूप में व्यक्त करने की परिपाटी है)।
- हम विभिन्न समयान्तरालों पर उत्पाद B की सांद्रताएँ माप सकते हैं। इन मानों में से किसी क्षण विशेष पर B का निर्माण दर जान सकते हैं।

$$B \text{ का निर्माण दर} = \frac{B \text{ की सांद्रता में वृद्धि}}{\text{समय में परिवर्तन}}$$

$$= \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

अधिकारकों की उपभोग दरों तथा उत्पादों की निर्माण दरों का सम्बंध उनके रससमीकरणमितीय गुणांक से होता है। उदाहरणार्थ, NO₂ के अपघटन पर विचार करें।



हम NO₂ की उपभोग दरों तथा NO व O₂ की निर्माण दरों के मध्य सम्बंध निम्न प्रकार लिख सकते हैं;

$$\frac{1}{2} (\text{NO}_2 \text{ की उपभोग दर}) = \frac{1}{2} (\text{NO की निर्माण दर})$$

$$= \text{O}_2 \text{ की निर्माण दर} \quad \dots(18.1)$$

समीकरण 18.2 में व्यक्त परिपाटी के अनुसार, हम निम्न प्रकार लिख सकते हैं :

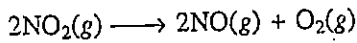
$$\text{अभिक्रिया दर} = \frac{1}{2} \left(\frac{-d[\text{NO}_2]}{dt} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{d[\text{NO}]}{dt} \right) = \left(\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \right)$$

आप उपरोक्त समीकरण समझ सकते हैं- यदि ध्यान रखें कि 2 अणु NO₂ का उपभोग होता है तथा साथ ही दो अणु NO व एक अणु O₂ का निर्माण होता है; दूसरे शब्दों में, अभिक्रिया दर

- NO₂ की उपभोग दर के आधे के बराबर होती है।
- NO की निर्माण दर के आधे के बराबर होती है।
- O₂ की निर्माण दर के बराबर होती है।

अभिक्रिया दर का परिकलन

आप यह जानने के लिए उत्सुक होंगे कि अभिक्रिया दरों का परिकलन कैसे किया जाता है। क्षणभर के लिए निम्नलिखित अभिक्रिया को लें;



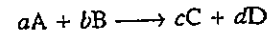
चित्रों 18.1(a), (b) तथा (c) में आप NO₂, NO, तथा O₂ के लिए समय (t) के विरुद्ध सांद्रता (c) का आलेख देख सकते हैं। सारणी 18.1 में दिए गए मान के अनुसार आलेख बनाया गया है। इन चित्रों में, NO₂ की उपभोग दरों तथा NO व O₂ की निर्माण दरों के परिकलन की आलेखी विधि की व्याख्या की गई है। किसी क्षण विशेष पर अभिक्रिया दर वक्र के स्पर्श रेखा के ढाल के परिकलन से प्राप्त किया जा सकता है।

सारणी 18.1 : विभिन्न समयान्तरो पर NO₂, NO तथा O₂ की सांद्रताएं (673 K)

t/s	$\frac{1}{2}$	[NO ₂]/M	[NO]/M	[O ₂]/M
0		0.0100	0	0
50		0.0079	0.0021	0.0011
100		0.0065	0.0035	0.0018
150		0.0055	0.0045	0.0022
200		0.0048	0.0052	0.0026
250		0.0043	0.0057	0.0029
300		0.0038	0.0062	0.0031
350		0.0034	0.0066	0.0033

अभिक्रिया दरों को व्यक्त करने की परिपाटी

अभिक्रिया दर के एकल मान प्राप्त करने के लिए, किसी अभिकारक की उपभोग दर अथवा उत्पाद की निर्माण दर को उसी स्पर्शीय के रससमीकरणमितीय गुणांक से भाग देते हैं। इसकी व्याख्या के लिए, आइए निम्न अभिक्रिया पर विचार करें :



इस अभिक्रिया में, A व B अभिकारक हैं तथा C व D उत्पाद हैं; a, b, c व d रससमीकरणमितीय गुणांक हैं। अभिक्रिया दर अभिकारकों की उपभोग दरों व उत्पादों की निर्माण दरों से निम्न प्रकार संबंधित होती है।

अभिक्रिया दर

$$= \frac{1}{a} \left(\frac{-d[A]}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(\frac{-d[B]}{dt} \right)$$

$$= \frac{1}{c} \left(\frac{d[C]}{dt} \right) = \frac{1}{d} \left(\frac{d[D]}{dt} \right) \quad \dots(18.2)$$

इस व्यापकीकृत समीकरण का प्रयोग कर आप समीकरण 18.1 का परीक्षण कर सकते हैं।

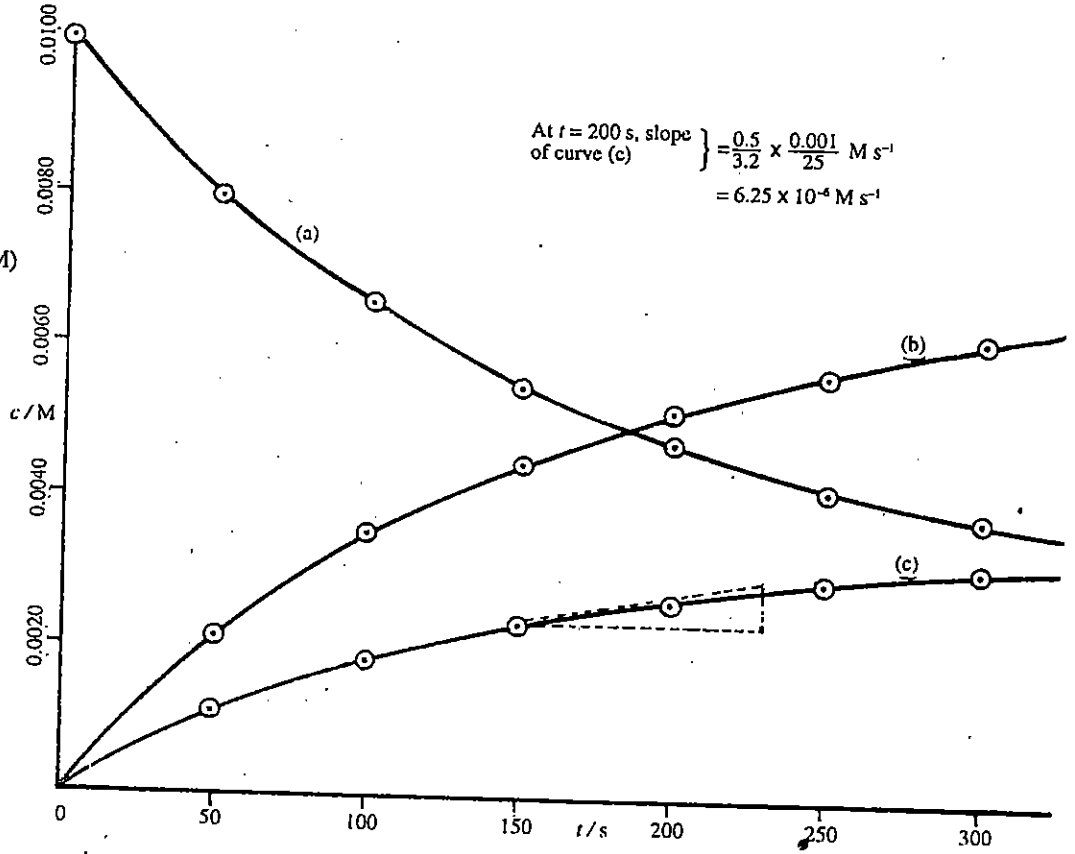
संतुलित समीकरण में किसी पदार्थ के सूत्र के पूर्व आने वाली संख्याएं रससमीकरणमितीय गुणांक होती हैं।

किसी घटक के लिए समय (t) के विरुद्ध सांद्रता (c) के वक्र पर किसी समय विशेष के संगत खींची गई स्पर्श रेखा के ढाल से हम अभिक्रिया दर प्राप्त कर सकते हैं।

$$\text{अभिक्रिया दर} = \frac{\text{(अभिकारक के लिए } t \text{ के विरुद्ध } c \text{ के वक्र पर स्पर्श रेखा की ढाल)}}{\text{(अभिकारक की रससमीकरणमितीय गुणांक)}}$$

$$= \frac{\text{(उत्पाद के लिए } t \text{ के विरुद्ध } c \text{ के वक्र पर स्पर्श रेखा की ढाल)}}{\text{(उत्पाद की रससमीकरणमितीय गुणांक)}}$$

घटकों की सांद्रताएं मोलरता (M) मात्रक में व्यक्त की जाती हैं।
1 M = 1 mol dm⁻³



चित्र 18.1 : a) NO₂ के लिए समय के विरुद्ध सांद्रता का अलेख। वक्र के पतन प्रकृति (falling nature) पर ध्यान दें जो कि किसी अभिकारक के लिए समय के विरुद्ध सांद्रता के अलेख का अभिलक्षण है।

$$\begin{aligned}
 t = 200 \text{ s पर NO}_2 \text{ की उपभोग दर} &= - (200 \text{ s पर स्पर्श रेखा का ढाल}) \\
 &= - (-1.31 \times 10^{-5}) \text{ M s}^{-1} \\
 &= 1.31 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{अभिक्रिया दर} &= \frac{1}{2} (\text{NO}_2 \text{ की उपभोग दर}) = \frac{1}{2} \times 1.31 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1} \\
 &= 6.55 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}
 \end{aligned}$$

b) NO के लिए समय के विरुद्ध सांद्रता का अलेख। वक्र के ऊत्थान प्रकृति (rising nature) पर ध्यान दें जो किसी उत्पाद के लिए समय के विरुद्ध सांद्रता के अलेख का अभिलक्षण है।

$$\begin{aligned}
 t = 200 \text{ s पर NO की निर्माण दर} &= (200 \text{ s पर स्पर्श रेखा का ढाल}) \\
 &= 1.30 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{अभिक्रिया दर} &= \frac{1}{2} (\text{NO की निर्माण दर}) = \frac{1}{2} \times 1.30 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1} \\
 &= 6.50 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}
 \end{aligned}$$

c) O₂ के लिए समय के विरुद्ध सांद्रता का अलेख; ऊत्थान वक्र पर ध्यान दें। NO के वक्र की तुलना में O₂ के वक्र का ऊत्थान धीरे-धीरे होता है।

$$\begin{aligned}
 t = 200 \text{ s पर O}_2 \text{ की निर्माण दर} &= (200 \text{ s पर स्पर्श रेखा का ढाल}) \\
 &= 6.25 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}
 \end{aligned}$$

अभिक्रिया दर = O₂ की निर्माण दर = 6.25 × 10⁻⁶ M s⁻¹

(a) तथा (b) बक्तों के लिए स्पर्स रेखाएं इंगित नहीं की गई हैं।

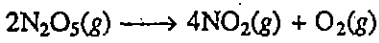
t = 200 s पर ढाल के मानों से आप देख सकते हैं कि निम्नलिखित संबंध लगभग ठीक है।

$$\begin{aligned} \text{अभिक्रिया दर} &= \frac{1}{2} (\text{NO}_2 \text{ की उपभोग दर}) \\ &= \frac{1}{2} (\text{NO की निर्माण दर}) = \text{O}_2 \text{ की निर्माण दर} \end{aligned}$$

अपनी चर्चा में हमारी मुख्य रुचि अभिकारकों के लिए समय के विरूद्ध सांद्रता के आलेख में है। दूसरे शब्दों में, हम अभिक्रियाओं का अध्ययन उन दशाओं में चाहते हैं जहां अग्र अभिक्रिया दर तो महत्वपूर्ण होती है परन्तु पश्च अभिक्रिया दर कम होती है। ऐसा तभी संभव है यदि हम अभिक्रिया का अध्ययन उस स्थिति में करें जब उत्पाद की मात्रा अधिक नहीं होती है। उदाहरणार्थ, NO₂ की अपघटन के दौरान, एक निश्चित समय तक NO₂ की सांद्रता में घटोत्तरी होती है। तत्पश्चात नाइट्रिक आक्साइड एवं O₂ पर्याप्त मात्रा में बन जाती है तथा पश्च अभिक्रिया सम्पन्न होने लगती है। पश्च अभिक्रिया के दौरान NO₂ का निर्माण होता है। ऐसी अभिक्रियाओं को आसानी से समझने के लिए उत्पाद की महत्वपूर्ण मात्रा बनने से पहले ही अभिक्रिया दरों का अध्ययन कर लेना अच्छा होता है। व्यापक तौर पर, किसी दिए गए समय पर अभिक्रियाओं की दरें अभिकारकों एवं उत्पादों की सांद्रताओं का जटिल फलन होती हैं। फिर भी, कुछ ऐसी अभिक्रियाएं होती हैं जिनमें दर अभिकारकों की सांद्रताओं के सरल घातों के समानुपाती होती हैं। इस वर्ग की अभिक्रियाओं से ही हमारा अधिकांश सम्बंध होगा।

N₂O₅ का अपघटन

गैसीय प्रावस्था में N₂O₅ के अपघटन का अध्ययन 323 K पर किया गया।



समय के विरूद्ध [N₂O₅] आलेख (चित्र 18.1 की भांति) से परिकल्पित इस अभिक्रिया की तात्क्षणिक दरें सारणी 18.2 में दी गई हैं।

सारणी 18.2 : 323 K पर N₂O₅ के अपघटन की अभिक्रिया दरें

[N ₂ O ₅]/M	दर M s ⁻¹	दर s [N ₂ O ₅]
(i)	(ii)	(iii)
0.300	2.73 × 10 ⁻⁴	9.1 × 10 ⁻⁴
0.150	1.37 × 10 ⁻⁴	9.1 × 10 ⁻⁴
0.100	9.10 × 10 ⁻⁵	9.1 × 10 ⁻⁴

कालम (i) तथा (ii) से आप देख सकते हैं कि N₂O₅ के अपघटन की दर इस की सांद्रता में घटोत्तरी के साथ घटती है। आगे, कालम (iii) में दर तथा N₂O₅ की सांद्रता का अनुपात प्रस्तुत है। सभी तीनों स्थितियों में यह एक नियतांक है। इससे यह प्रदर्शित होता है कि दर, N₂O₅ की सांद्रता के सीधे समानुपाती होती है।

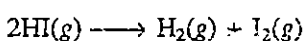
अर्थात्, $\frac{\text{दर}}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = k \quad \dots(18.3)$

इसलिए, दर = k[N₂O₅] $\dots(18.4)$

जहां k एक आनुपातिकता नियतांक है।

हाइड्रोजन आयोडाइड का अपघटन

हाइड्रोजन आयोडाइड के अपघटन का अध्ययन नियत ताप पर किया गया है,



इस अभिक्रिया की तात्क्षणिक दरों का परिकलन चित्र 18.1 के समान समय के विरुद्ध [HI] आलेख का प्रयोग कर किया गया है। ये मान सारणी 18.3 में दिए गए हैं।

सारणी 18.3 : HI के अपघटन की अभिक्रिया दरें

$\frac{[HI]}{M}$ (i)	दर $M s^{-1}$ (ii)	दर $\frac{दर}{[HI]} s$ (iii)	दर $\frac{दर}{[HI]^2} M s$ (iv)
3.00×10^{-2}	3.60×10^{-5}	1.2×10^{-3}	4.00×10^{-2}
2.00×10^{-2}	1.60×10^{-5}	8.0×10^{-4}	4.00×10^{-2}
1.50×10^{-2}	9.01×10^{-6}	6.0×10^{-4}	4.00×10^{-2}

सारणी 18.3 से, HI के अपघटन की दर इसकी सांद्रता में घटोत्तरी के साथ घटती है। आगे, कालम (iii) से यह स्पष्ट है कि दर $/[HI]$ एक नियतांक नहीं है। परंतु कालम (iv) के अनुसार दर $/[HI]^2$ एक नियतांक है।

सारणी 18.3 से, यह स्पष्ट है कि

$$\frac{दर}{[HI]^2} = k \quad \dots(18.5)$$

$$\text{इसलिए, दर} = k[HI]^2 \quad \dots(18.6)$$

जहां k एक आनुपातिकता नियतांक है।

कई रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए, अभिक्रिया दर तथा सांद्रता के मध्य सम्बंध को समीकरण 18.4 अथवा 18.6 की भांति एक सरल तरीके से बता सकते हैं।

पहले हम इन सरल अभिक्रियाओं पर विचार करेंगे। बाद में हम उन अभिक्रियाओं की चर्चा करेंगे जिनकी दर — सांद्रता सम्बंध अधिक जटिल है।

दर नियम तथा दर नियतांक

समीकरण 18.4 अथवा समीकरण 18.6 की भांति व्यंजक दर नियम कहलाता है। दर नियम एक ऐसा समीकरण है जो किसी अभिक्रिया के तात्क्षणिक अभिक्रिया दर तथा अभिकारक की सांद्रताओं के मध्य सम्बंध बताता है।

एक अभिकारक वाली किसी साधारण अभिक्रिया का दर नियम निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :

$$\text{अभिक्रिया दर} = k [\text{अभिकारक}]^n \quad \dots(18.7)$$

यहाँ k अभिक्रिया का नियतांक अथवा दर गुणांक अथवा विशिष्ट दर कहलाता है। इस प्रकार परिभाषा के अनुसार, दर नियतांक सांद्रता पर निर्भर नहीं करता परन्तु यह दूसरे कारकों पर निर्भर करता है। इस समीकरण में, n अभिक्रिया की कोटि (order of reaction) को संबोधित करता है। किसी घटक के सापेक्ष कोटि वह घात है जिसको दर नियम में उस घटक की सांद्रता के ऊपर लगाया जाता है। समीकरण 18.7 की तुलना समीकरणों 18.4 तथा 18.6 के साथ कर हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि

i) समीकरण 18.4 में $n = 1$; अर्थात् N_2O_5 का अपघटन प्रथम कोटि अभिक्रिया है। इस वक्तव्य का महत्व यह है कि अभिक्रिया दर N_2O_5 की सांद्रता के प्रथम घात के समानुपाती होती है।

$$\text{अर्थात्, दर} = k[N_2O_5]^1 \quad \dots(18.8)$$

जहां k प्रथम कोटि दर नियतांक है।

ii) HI के अपघटन के लिए, $n = 2$; अर्थात् HI का अपघटन द्वितीय कोटि अभिक्रिया है। इसका अर्थ यह है कि HI की अपघटन दर HI की सांद्रता के वर्ग अथवा द्वितीय घन के समानुपाती होता है।

अर्थात्, दर = $k [HI]^2$... (18.9)

जहाँ k द्वितीय कोटि दर नियतांक है।

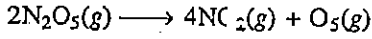
अभिक्रिया की कोटि तथा रससमीकरणमिति

दर नियम तथा अभिक्रिया की कोटि को प्रायोगिक तौर पर निर्धारित किया जाता है। इसकी प्रागुक्ति अभिक्रिया के रससमीकरणमिति से नहीं कर सकते। अभिक्रिया की रससमीकरणमिति अभिकारक की मात्रा तथा उत्पाद की मात्रा के मध्य सम्बंध देता है। किसी अभिक्रिया की कोटि से उस अभिक्रिया की रससमीकरणमिति का विभेद अवश्य होना चाहिए।

निम्नलिखित उदाहरणों पर विचार कीजिए।

उदाहरण 1

निश्चित ताप पर गैसीय प्रावस्था में N_2O_5 के अपघटन से NO_2 तथा O_2 बनता है।



इस अभिक्रिया के लिए, प्रायोगिक रूप से प्रेक्षित दर नियम निम्नलिखित है,

$$\text{दर} = k[N_2O_5]$$

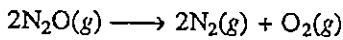
अभिक्रिया की कोटि तथा रससमीकरणमिति पर टिप्पणी कीजिए।

हल

यह देखा जा सकता है कि N_2O_5 की रससमीकरणमितीय गुणांक 2 है जबकि अभिक्रिया की कोटि 1 है।

उदाहरण 2

नाइट्रस आक्साइड के अपघटन का संतुलित समीकरण नीचे दिया गया है:



दर नियम है,

$$\text{दर} = k[N_2O]$$

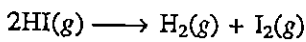
अभिक्रिया दर एवं रससमीकरणमिति पर टिप्पणी कीजिए।

हल

नाइट्रस आक्साइड का रससमीकरणमितीय गुणांक 2 है जबकि अभिक्रिया कोटि 1 है।

उपर्युक्त दो उदाहरणों में, अभिक्रिया की कोटि एवं रससमीकरणमिति असमान हैं। परन्तु कुछ अभिक्रिया में अभिक्रिया की दर तथा रससमीकरणमितीय गुणांक समान होते हैं।

निम्नलिखित अभिक्रिया में इस प्रकार का उदाहरण देखा जा सकता है



$$\text{दर} = k[HI]^2$$

HI के अपघटन में, अभिक्रिया की कोटि दो होती है। HI का रससमीकरणमितीय गुणांक भी 2 है।

उपर्युक्त उदाहरणों से, आप यह देख सकते हैं कि रससमीकरणमितीय गुणांक तथा अभिक्रिया दर सर्वत्र समान नहीं होते। दर नियम के निर्धारण के समय आप निम्नलिखित बातों पर निश्चित रूप से ध्यान दें :

- i) साधारण अभिक्रियाओं के लिए, अभिकारकों की सांद्रताएं दर नियम में लिखी जाती हैं; परन्तु उत्पादों की सांद्रताएं दर नियम में नहीं लिखी जाती हैं। ऐसा इसलिए किया जाता है क्योंकि पश्च अभिक्रिया दर नगण्य रूप से कम होती है।
- ii) अभिक्रिया की कोटि का निर्धारण प्रायोगिक रूप से किया जाता है। प्रायोगिक विधियों की चर्चा अगले भाग में किया जाएगा।
- iii) यह आवश्यक नहीं है कि अभिक्रिया की कोटि अभिकारक के रससमीकरणमितीय गुणांक के समान हो।

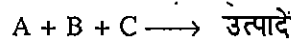
$\text{BrO}_3^- - \text{Br}^-$...
आइए हम प्रत्येक अभिकारक के लिए अभिक्रिया की कोटि तथा रससमीकरणमितीय गुणांक की तुलना करें।

	BrO_3^-	Br^-	H^+
कोटि	1	1	2
रससमीकरण	1	5	6
मितीय गुणांक			

यह जाना जा सकता है कि रससमीकरणमितीय गुणांक तथा संगत अभिक्रिया की कोटि समान नहीं है।

अब तक हमने केवल एक अभिकारक वाली अभिक्रियाओं पर विचार की है। कई अभिकारकों वाली अभिक्रियाओं में, अभिक्रिया की दर एक से अधिक अभिकारकों की सांद्रताओं पर निर्भर करती है। ऐसे अभिक्रियाओं में, हम विशेष अभिकारक के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि तथा कुल कोटि का परिकलन कर सकते हैं। कुल कोटि उन घातों के योग के बराबर होता है जो दर नियम में अलग-अलग सांद्रताओं के ऊपर लिखा जाता है।

व्यापक तौर पर, किसी अभिक्रिया के लिए,

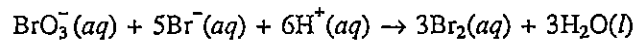


यदि दर नियम प्रायोगिक तौर पर निम्न प्रकार पाया जाए,

$$\text{दर} = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n [\text{C}]^p \quad \dots(18.10)$$

तब, अभिक्रिया की कुल कोटि = $m + n + p$

उदाहरणार्थ निम्नलिखित अभिक्रिया में,



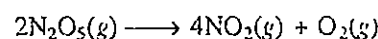
$$\text{दर} = k [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}^+]^2 \quad \dots(18.11)$$

अभिक्रिया की कुल कोटि चार है $-\text{BrO}_3^-$ के सापेक्ष प्रथम कोटि, Br^- के सापेक्ष प्रथम कोटि तथा H^+ के सापेक्ष द्वितीय कोटि।

अब तक चर्चित दर नियम अवकलन दर नियम (differential rate laws) कहलाते हैं। इस प्रकार के दर नियम अभिक्रिया के दर की सांद्रता पर निर्भरता का वर्णन करते हैं। इन अवकलन दर नियमों से, समाकलन द्वारा हम समाकलित दर नियम (integrated rate laws) प्राप्त कर सकते हैं। समाकलित दर नियम किसी पदार्थ की सांद्रता को समय के साथ संबंधित करने में मदद प्रदान करते हैं। दूसरे शब्दों में, समाकलित दर नियमों का प्रयोग कर, किसी विनिर्दिष्ट समय पर हम किसी पदार्थ की सांद्रता का परिकलन कर सकते हैं। भागों 18.4 तथा 18.5 में, हम दर नियमों के समाकलित रूपों की व्युत्पत्ति की चर्चा करेंगे। अगले भाग में हम अभिक्रिया दरों के अध्ययनों की कुछ प्रायोगिक विधियों की चर्चा करेंगे।

बोध प्रश्न 1

323 K पर किसी क्षण विशेष पर N_2O_5 के अपघटन के लिए अभिक्रिया दर $2.74 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ है। O_2 की निर्माण दर का परिकलन कीजिए। अभिक्रिया नीचे दी गई है :



बोध प्रश्न 2

हाइड्रोजन आयोडाइड के अपघटन में, HI की अपघटन दर तथा H₂ की निर्माण दर के मध्य क्या सम्बंध है ?

18.3 दर अध्ययन की प्रायोगिक विधियां

अभिक्रिया दरों के अध्ययन के लिए कई भौतिक एवं रासायनिक विधि उपलब्ध हैं :

i) आयतन अथवा दाब मापन

जब एक अथवा अधिक घटक गैस हों तब अभिक्रिया दर को आयतन अथवा दाब में परिवर्तन माप कर ज्ञात किया जा सकता है। स्पशीजों के आंशिक दाब का परिकलन अभिक्रिया रससमीकरणमिति का प्रयोग कर किया जा सकता है।

ii) अनुमापन मिति

अम्ल-क्षारक अथवा उपचयन (oxidation)-अपचयन (reduction) अनुमापन का प्रयोग अभिक्रिया दर के मापन के लिए तब किया जा सकता है जब कम से कम एक घटक अम्ल, क्षारक, उपचायक अथवा अपचायक हो।

iii) चालकता अथवा विभवमापी

यदि एक अथवा अधिक आयन अभिक्रिया में उपस्थित हों अथवा उत्पन्न होते हों, तो चालकता अथवा विभवमापी मापनों के आधार पर उचित विधियां अभिकल्पित की जा सकती हैं।

iv) स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी

जब अभिक्रिया में एक घटक का अवशोषण बैंड (absorption band) किसी विशेष तरंग दैर्घ्य क्षेत्र में प्रबल हो तो स्पेक्ट्रमी प्रकाश मापी का प्रयोग अभिक्रिया दर के मापन के लिए किया जा सकता है।

प्रकाश विद्युत वर्णमापी (Photoelectric colorimeters) सस्ते उपकरण हैं तथा दृश्य क्षेत्र में अभिक्रिया दर के अध्ययनों के लिए मुख्य रूप से उपयोगी हैं।

स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी (Spectrophotometry) में दृश्य तथा परावैगनी क्षेत्रों में लगभग एक वर्णाय विकिरण उत्पन्न करने की तथा अवशोषक पदार्थ से प्रेषित विकिरण के मापन की व्यवस्था होती है।

v) ध्रुवणमिति

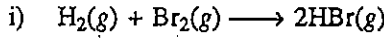
जब किसी अभिक्रिया में कम से कम एक घटक ध्रुवण घूर्णक (optically active) हो तो, अभिक्रिया दर का अध्ययन ध्रुवण घूर्णन के मापन से किया जाता है।

अध्ययन के लिए चुने गए अभिक्रिया पर निर्भर करते हुए, अभिकारक अथवा उत्पाद की सांद्रता उपर्युक्त विधियों में से किसी भी एक विधि का प्रयोग कर, विभिन्न समयान्तरालों पर ज्ञात किया जा सकता है, फिर ये मान दर नियतांक के परिकलन के लिए प्रयोग में लाए जाते हैं। अगले भाग में दर नियतांक के परिकलन से सम्बंधित उदाहरण दिए गए हैं। इन

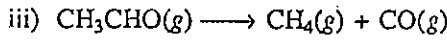
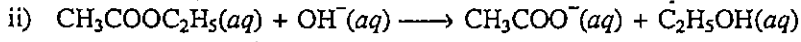
उदाहरणों का अध्ययन करने से पहले, हम उन दिधियों की चर्चा करेंगे जिनसे दर नियमों के समाकलित रूपों तक पहुँचा जा सकता है।

बोध प्रश्न 3

उस उचित प्रायोगिक विधि का चक्रव्य दीजिए जिसका प्रयोग निम्नलिखित अभिक्रियाओं में से प्रत्येक की अभिक्रिया दर मापने के लिए किया जा सकता है।



संकेत : ब्रोमीन दृश्य क्षेत्र में तीव्र अवशोषण करती है जबकि हाइड्रोजन तथा हाइड्रोजन ब्रोमाइड नहीं करते।



(नियत आयतन पर)

18.4 प्रथम कोटि तथा द्वितीय कोटि अभिक्रियाएं

इस भाग में, प्रथम तथा द्वितीय कोटि अभिक्रियाओं के लिए समाकलित दर नियमों की व्युत्पत्ति करेंगे।

प्रथम कोटि अभिक्रियाओं के लिए समाकलित दर नियम

आइए हम निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार करें, जो प्रायोगिक रूप से प्रथम कोटि की पाई गई है।



समीकरण 18.7 का लागु कर, हम लिख सकते हैं,

$$\text{दर} = - \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \dots(18.13)$$

जहाँ k प्रथम कोटि दर नियतांक है तथा $n = 1$ । इसका अर्थ यह है कि किसी दिए गए समय पर A की उपभोग दर उसी समय पर A की सांद्रता के प्रथम घात के समानुपाती होती है।

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए समाकलित दर नियम प्राप्त करने हेतु, हमें अभिक्रिया के प्रारम्भ तथा t समय पर A की सांद्रताएं जाननी होंगी जैसा कि नीचे दिया गया है :

$$\text{समय} = 0, A \text{ की सांद्रता} = [A]_0$$

$$\text{समय} = t \text{ पर, } A \text{ की सांद्रता} = [A]_t$$

सांद्रता तथा समय की इन सीमाओं का प्रयोग कर, हम समीकरण 18.13 को निम्न प्रकार पुनर्व्यवस्थित करने के पश्चात् समाकलित करते हैं।

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{-d[A]}{A} = \int_0^t k dt \quad \dots(18.14)$$

अर्थात्, $-\{\ln [A]\}_{[A]_0}^{[A]_t} = k[t]_0^t \quad \dots(18.15)$

$$-\{\ln [A]_t - \ln [A]_0\} = k(t - 0) \quad \dots(18.16)$$

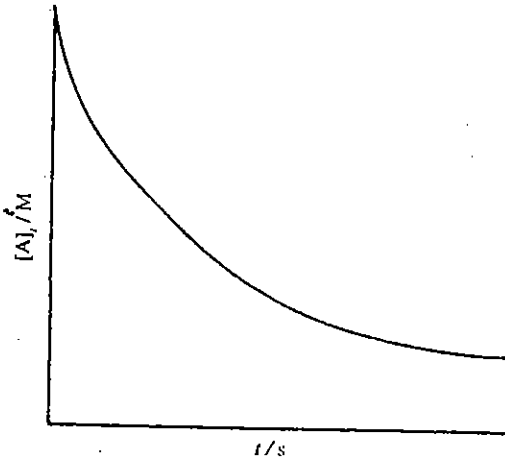
$$\ln [A]_0 - \ln [A]_t = kt \quad \dots(18.17)$$

इसलिए, $\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt \quad \dots(18.18)$

समीकरण 18.18 को घातीय रूप में निम्न प्रकार लिखा जा सकता है;

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \quad \dots(18.19)$$

समीकरण 18.19 के संगत, हम प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए समय के विरुद्ध सांद्रता आलेख खींच सकते हैं। यह वक्र चित्र 18.2 में प्रदर्शित वक्र के समान है। ऐसा वक्र चर घातांकी क्षय वक्र (exponential decay curve) कहलाता है। चर घातांकी क्षय वक्र में, प्रारम्भ में सांद्रता में तेजी से घटोत्तरी होती है। तत्पश्चात्, सांद्रता में घटोत्तरी धीरे-धीरे होती है। ध्यान रहे कि लंबे समयान्तराल के पश्चात् क्षय वक्र x-अक्ष के समांतर जाती है जिससे यह इंगित होता है कि पूर्णता के लिए अभिक्रिया अनन्त समय लेगी।



चित्र 18.2 : A का चरघातांकी क्षय।

रेडियोएक्टिव क्षय प्रथम कोटि अभिक्रिया का एक अच्छा उदाहरण है। रेडियोएक्टिव क्षय की व्याख्या परमाणु और अणु पाठ्यक्रम के इकाई 9 में दिया गया है।

अब हम समीकरण 18.18 तक वापस आते हैं। आधार 10 पर लघुगणक (logarithm to the base 10- सामान्य लघुगणक से जाना जाता है) लेना सुविधाजनक है।

इसलिए, समीकरण 18.18 को फिर से निम्न प्रकार लिख सकते हैं :

$$2.303 \log \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]_t} \quad \dots(18.20)$$

समीकरण 18.20 समय t पर अभिकारक की सांद्रता (अर्थात् $[A]_t$) के परिकलन में तब उपयोगी है जब प्रारंभिक सांद्रता $[A]_0$, k तथा t ज्ञात हो। k का भी परिकलन किया जा सकता है, यदि $[A]_0$, $[A]_t$ तथा t ज्ञात हों। ग्राफीय विधि का प्रयोग कर, हम इस बात का परीक्षण कर सकते हैं कि कोई अभिक्रिया प्रथम कोटि का पालन करती है अथवा नहीं।

समीकरण 18.14 के समीकरण 18.16 में रूपान्तरण को समझने के लिए इस पाठ्यक्रम के इकाई 6 के भाग 6.6 का अवलोकन कीजिए।

समीकरण 18.18 का समीकरण 18.19 में रूपान्तरण की व्याख्या निम्न प्रकार की जा सकती है :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt \quad \dots(18.18)$$

$$-\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = kt$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

प्रतिलघुगणक लेने पर, $\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt}$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \quad \dots(18.19)$$

निम्न सूत्र याद कीजिए :

$$\ln x = 2.303 \log x$$

प्रथम कोटि दर नियतांक के परिकलन की ग्राफीय विधि

ग्राफीय निरूपण को सुगम बनाने के लिए, समीकरण 18.20 को निम्न प्रकार रूपांतरित किया जा सकता है :

$$\log \frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{kt}{2.303} \quad \dots(18.21)$$

$$\text{इसलिए } \log [A]_0 - \log [A]_t = \frac{kt}{2.303} \quad \dots(18.22)$$

$$-\log [A]_t = \frac{kt}{2.303} - \log [A]_0 \quad \dots(18.23)$$

$$\log [A]_t = \left(\frac{-k}{2.303} \right) t + \log [A]_0 \quad \dots(18.24)$$

हम निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि समय के विरुद्ध $\log [A]_t$ का आलेख खींचने से प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए एक ऋजु रेखा प्राप्त होगी ।

ऐसे आलेख चित्रों 18.3-18.5 में प्रदर्शित हैं । ढाल से दर नियतांक का परिकलन निम्न प्रकार किया जा सकता है :

समीकरण 18.21 में समयान्तरालों t_1 तथा t_2 पर A की सांद्रताओं को प्रतिस्थापित कर समीकरण 18.27 की व्युत्पत्ति की जा सकती है;

$$k = -2.303 \times \text{ढाल} \quad \dots(18.25)$$

किसी समय विशेष पर प्रथम कोटि अभिक्रिया करने वाले अभिकारक की सांद्रता का ज्ञान होने पर, समीकरण 18.27 का प्रयोग कर अन्य समयान्तरालों पर उसकी सांद्रता का परिकलन किया जा सकता है ।

समय = t_1 ; A की सांद्रता = $[A]_1$
समय = t_2 ; A की सांद्रता = $[A]_2$

$$\log \frac{[A]_1}{[A]_2} = \frac{k}{2.303} (t_2 - t_1) \quad \dots(18.27)$$

$$\log \frac{[A]_0}{[A]_1} = \frac{kt_1}{2.303}$$

समाकलित दर नियम का प्रयोग कर दर नियतांक की गणना करते समय निम्नलिखित बात उपयोगी है

$$\log \frac{[A]_0}{[A]_2} = \frac{kt_2}{2.303}$$

i) यदि विभिन्न समयान्तरालों पर अभिकारक की सांद्रता दी गई हो तो $t = 0$ पर सांद्रता, $[A]_0$ के बराबर होती है तथा किसी दिए गए समय पर सांद्रता, $[A]_t$ होती है । t के विरुद्ध $\log [A]_t$ का आलेख बनाया जाता है जैसा कि पहले बताया गया है । ये सिद्धान्त उदाहरण 3 में अपनाए गए हैं ।

इसलिए

$$\log \frac{[A]_0}{[A]_2} - \log \frac{[A]_0}{[A]_1} = \frac{k}{2.303} (t_2 - t_1) \quad \dots(18.26)$$

ii) विभिन्न समयान्तरालों पर किसी अभिकारक की सांद्रताएं देने के बजाय, आशिक दाब, अवशोषणांक (absorbances), आयतन, अनुमाप मान (titre values) इत्यादि दिए जा सकते हैं । ये प्राचल अभिकारक की सांद्रता के समानुपाती होता है । इन विधियों में, $[A]_0$ तथा $[A]_t$ के बजाय शून्य समय तथा किसी दिए गए समय पर किए गए मापन प्रयोग में लाए जा सकते हैं । उदाहरणार्थ समीकरण 18.21 में अभिकारक की सांद्रता के बजाय उसके आशिक दाब को प्रतिस्थापित कर सकते हैं:

$$\text{अर्थात्, } \log \frac{[A]_1}{[A]_2} = \frac{k}{2.303} (t_2 - t_1) \quad \dots(18.27)$$

$$\log \frac{[p_A]_0}{[p_A]_t} = \frac{kt}{2.303} \quad \dots(18.28)$$

जहाँ $[p_A]_0$ तथा $[p_A]_t$ प्रारंभ तथा t समय पश्चात अभिकारक के आशिक दाब हैं । उदाहरण 4 में, हम इस विधि का प्रयोग किए हैं ।

iii) कभी-कभी दर उत्पाद की सांद्रताओं के पदों में मापे जाते हैं । यदि अभिक्रिया की रससमीकरणमिति ऐसी हो कि एक अणु अभिकारक के उपभोग पर एक अणु उत्पाद बनता हो तो $t = \infty$ पर उत्पाद की सांद्रता अभिकारक की प्रारम्भिक सांद्रता के समान होती है । आइए हम माने लें कि किसी दिए गए समय पर उत्पाद की सांद्रता x है । तब x, t

समय पश्चात अभिकारक की सांद्रता में घटोत्तरी भी प्रदर्शित करता है। इस प्रकार, $[A]_0 = \infty$ समय पर उत्पाद की सांद्रता, तथा $[A]_t = [A]_0 - x$.

इन संबंधों का प्रयोग कर समीकरण 18.21 को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है :

$$\log \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} = \frac{kt}{2.303} \quad \dots(18.29)$$

इस प्रकार का परिकलन उदाहरण 5 में दिया गया है।

आइए हम ग्राफीय विधि द्वारा k का परिकलन बताने के लिए कुछ उदाहरण हल करें।

उदाहरण 3

770 K तक साइक्लोप्रोपेन को गर्म करने पर, यह प्रोपीन में परिवर्तित हो जाता है। एक प्रयोग में, निम्नलिखित आंकड़े प्राप्त किए गए थे:

t/s	0	300	600	900
[साइक्लोप्रोपेन]/M	1.50×10^{-3}	1.24×10^{-3}	1.00×10^{-3}	8.3×10^{-4}

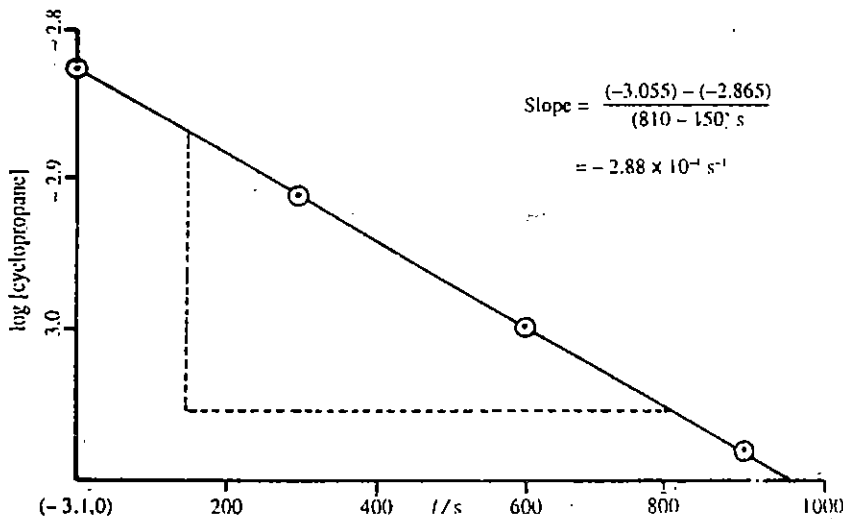
ग्राफीय विधि का प्रयोग कर इस बात की परीक्षा कीजिए कि उपर्युक्त आंकड़े प्रथम कोटि दर नियम को पालन करते हैं या नहीं। दर नियतांक परिकलित कीजिए।

हल

आंकड़ों का प्रयोग कर, \log [साइक्लोप्रोपेन]/M के मानों की गणना की जा सकती है तथा t के मानों के साथ इनको सारणीबद्ध किया जा सकता है।

\log [साइक्लोप्रोपेन]/M	-2.82	-2.91	-3.00	-3.08
t/s	0	300	600	900

t के विरुद्ध \log [साइक्लोप्रोपेन] का आलेख चित्र 18.3 में प्रदर्शित है।



चित्र 18.3 : t के विरुद्ध \log [साइक्लोप्रोपेन] का आलेख।

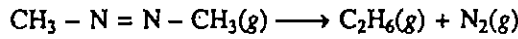
ग्राफ एक ऋजु रेखा है, जिससे यह सुनिश्चित होता है कि यह अभिक्रिया प्रथम कोटि की है।

$$k = -2.303 \times \text{ढाल} = -2.303 \times (-2.88 \times 10^{-4}) \text{ s}^{-1}$$

$$= 6.63 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

उदाहरण 4

ऐज़ोमेथेन ($\text{CH}_3 - \text{N} = \text{N} - \text{CH}_3$) का अपघटन 600.K पर निम्न समीकरण के अनुसार होता है:

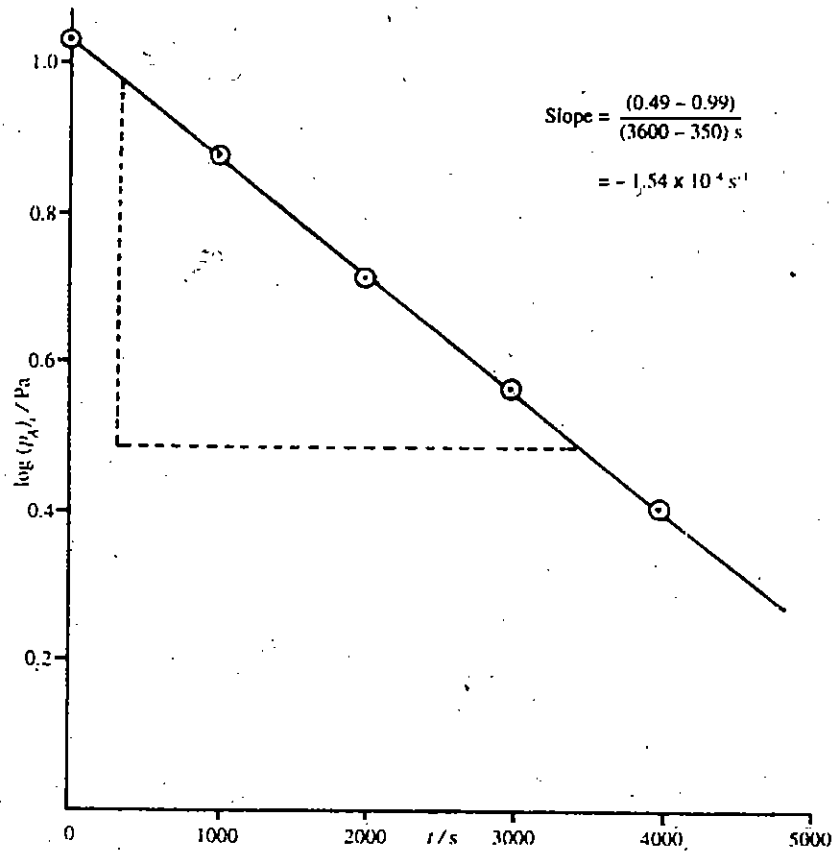


अभिक्रिया दर विभिन्न समयान्तरालों पर ऐज़ोमेथेन का आंशिक दाब माप कर निकाला गया है तथा आंकड़े नीचे दिए गए हैं :

p_A/Pa	10.9	7.6	5.3	3.7	2.6
t/s	0	1000	2000	3000	4000

उपर्युक्त आंकड़ों का प्रयोग कर, इस बात का परीक्षण कीजिए कि यह अभिक्रिया प्रथम कोटि की है अथवा नहीं। दर नियतांक की भी गणना कीजिए।

हल



चित्र 18.4 : ऐज़ोमेथेन की अपघटन के लिए t के विरुद्ध $\log(p_A)$ का आलेख।

इस पाठ्यक्रम के इकाई 2 में दिए गए समीकरण 2.41 का प्रयोग कर, ऐज़ोमेथेन की सांद्रता (c_A) को उसके आंशिक दाब (p_A) से निम्न प्रकार सम्बंधित किया जा सकता है :

$$p_A = c_A RT \quad \text{अथवा} \quad p_A \propto c_A$$

इसलिए हम समीकरण 18.21 में ऐज़ोमेथेन की सांद्रता के स्थान पर आंशिक दाब का प्रयोग कर सकते हैं। समीकरण 18.28 को पुनर्व्यवास्थित कर, हम पाते हैं ,

$$\log(p_A)_t = \log(p_A)_0 - \frac{kt}{2.303}$$

जहाँ $(p_A)_0$ तथा $(p_A)_t$ प्रारम्भ तथा t समय पर ऐज़ोमेथेन का क्रमशः आंशिक दाब है। इसी के अनुसार, हम आंकड़ों को सारणीबद्ध करते हैं :

$\log (p_A)_t / \text{Pa}$	1.04	0.88	0.72	0.57	0.41
t/s	0	1000	2000	3000	4000

t के विरुद्ध $\log (p_A)_t$ को आलेखित किया जाता है जैसा कि चित्र 18.4 में प्रदर्शित है।

चित्र 18.4 में, हम देखते हैं कि ग्राफ एक ऋजु रेखा है।

$$\text{ढाल} = -1.54 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k = -2.303 \times \text{ढाल} = -2.303 \times (-1.54 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) \\ = 3.55 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

उदाहरण 5

बेन्ज़ीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NCl}$) की जलीय विलयन में जल अपघटन दर विभिन्न समायन्तरालों पर मुक्त नाइट्रोजन का आयतन मापकर निकाला गया। अभिक्रिया प्रथम कोटि की है। नीचे दिए गए आंकड़ों का प्रयोग कर, प्रथम कोटि दर नियतांक का परिकलन कीजिए।

समय/s	0	1500	3000	4500	∞
$V_{\text{N}_2}/\text{cm}^3$	0	6.4	12.1	17.6	81

हल

इस उदाहरण में, उत्पाद की पदों में दर को मापा गया है। किसी दिए गए समय (t) पर उत्पन्न नाइट्रोजन का आयतन (V_t) उपभुक्त (consumed) बेन्ज़ीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड (x) की सांद्रता के समानुपाती होता है। $t = \infty$ पर आयतन (अर्थात् V_∞) बेन्ज़ीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड की पूर्ण जल-अपघटन द्वारा उत्पन्न नाइट्रोजन का आयतन प्रदर्शित करता है तथा यह बेन्ज़ीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड की प्रारम्भिक सांद्रता के समानुपाती होता है।

इसलिए,

$$[A]_0 \propto V_\infty$$

$$x \propto V_t$$

तथा $[A]_0 - x \propto (V_\infty - V_t)$

इसलिए,
$$\frac{[A]_0}{[A]_0 - x} = \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$$

समीकरण 18.29 में इस सम्बन्ध का प्रयोग कर,

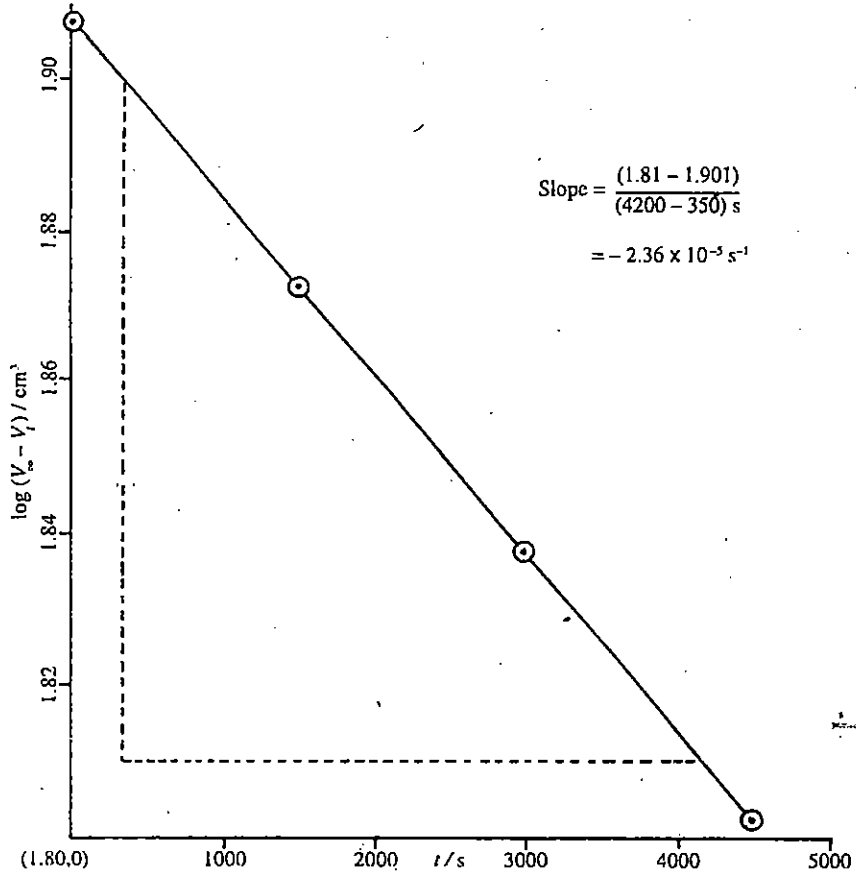
$$\log \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} = \log \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = \frac{kt}{2.303}$$

अर्थात्, $\log (V_\infty - V_t) = \log V_\infty - \frac{kt}{2.303}$ ऊपर दिए गए आंकड़ों का प्रयोग कर,

विभिन्न t मानों पर $(V_\infty - V_t)$ तथा $\log (V_\infty - V_t)$ मानों को सारणीबद्ध किया गया है।

t/s	0	1500	3000	4500
$(V_\infty - V_t)/\text{cm}^3$	81	74.6	68.9	63.4
$\log (V_\infty - V_t)/\text{cm}^3$	1.908	1.873	1.838	1.802

t के विरुद्ध $\log(V_\infty - V_t)$ आलेखित किया गया है, जैसा कि चित्र 18.5 में प्रदर्शित है।



चित्र 18.5: बेन्जीन डाइपेज़ोनियम क्लोराइड की जल-अपघटन का t के विरुद्ध $\log(V_\infty - V_t)$ आलेख।

चित्र 18.5 से,

$$\begin{aligned} \text{ढाल} &= -2.36 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}, \\ k &= -2.303 \times \text{ढाल} \\ &= -2.303 \times (-2.36 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) \\ &= 5.44 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

प्रथम कोटि अभिक्रियाओं की अर्ध आयु

किसी अभिकारक की सांद्रता को इसके प्रारम्भिक मान से आधे तक कम होने में लगा समय अभिक्रिया की अर्ध आयु कहलाता है। इसको संकेत $t_{1/2}$ से प्रदर्शित किया जाता है। समीकरण 18.21 का प्रयोग कर हम एक ऐसे व्यंजक की व्युत्पत्ति कर सकते हैं जो प्रथम कोटि की अभिक्रिया कर रहे किसी पदार्थ की अर्ध आयु की गणना करने में उपयोगी होता है।

$$\log \frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{kt}{2.303} \quad \dots(18.21)$$

हमें ध्यान रखना चाहिए कि जब

$$t = t_{1/2}, [A]_t = [A]_0/2$$

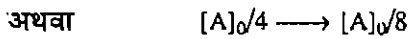
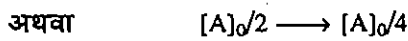
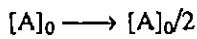
इन संबंधों का समीकरण 18.21 में प्रयोग कर, हम प्राप्त करते हैं,

$$\log \frac{[A]_0}{[A]_0/2} = \frac{kt_{1/2}}{2.303}$$

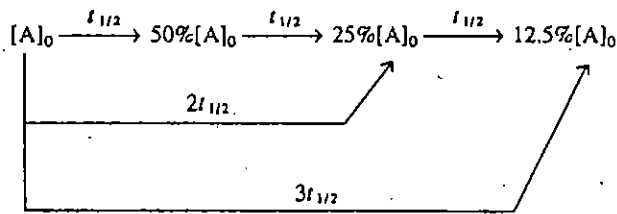
$$\text{अर्थात्, } \log 2 = \frac{kt_{1/2}}{2.303}$$

$$\text{अथवा } t_{1/2} = \frac{2.303 \log 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad \dots(18.30)$$

समीकरण 18.30 से, हम समझते हैं कि प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए $t_{1/2}$ किसी एदार्य की प्रारम्भिक सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है। इसका अर्थ यह हुआ कि किसी दिए गए प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए, अर्ध आयु काल समान होता है चाहे प्रारम्भिक सांद्रता कुछ भी हो। इससे रोचक परिणाम यह मिलता है कि अभिकारक की सांद्रता में परिवर्तन, जैसे



में लगा समय समान होता है। किसी प्रथम कोटि अभिक्रिया में अभिकारक की सांद्रता को इसके प्रारम्भिक सांद्रता के 12.5% तक घटने में लगा अर्ध आयु काल चित्र 18.6 की भांति प्रदर्शित किया जा सकता है।



चित्र 18.6 : किसी प्रथम कोटि अभिक्रिया के प्रथम तीन अर्ध आयु कालों तक $\% [A]_0$ में परिवर्तन।

उदाहरण 6

340 K पर N_2O_5 के अपघटन के लिए प्रथम कोटि दर नियतांक $5.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ है। N_2O_5 की सांद्रता के इसके प्रारम्भिक मान से (a) आधे तक तथा (b) एक-चौथाई तक घटने में लगे समय का परिकलन कीजिए।

हल

(a) समीकरण 18.30 का प्रयोग कर,

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{0.693}{k} \\ &= \frac{0.693}{5.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \\ &= 133 \text{ s.} \end{aligned}$$

इसलिए N_2O_5 की सांद्रता 50% कम होने में 133 s लगता है।

(a) N_2O_5 की सांद्रता के इसकी प्रारम्भिक सांद्रता से 25% तक कम होने में लगा समय अर्ध आयु काल का दोगुना अर्थात् 266 s होता है।

प्रथम कोटि दर नियतांक तथा अभिकारक के अर्ध आयु काल के परिकलन में उपयोगी समीकरणों के अध्ययन के पश्चात् आइए हम द्वितीय कोटि अभिक्रिया के लिए समान समीकरणों की व्युत्पत्ति करते हैं।

प्रथम कोटि अभिक्रिया में, n अर्ध आयु कालों के पश्चात् बचे अभिकारक की मात्रा निम्न सूत्र द्वारा दी जाती है :

$$\left. \begin{array}{l} n \text{ अर्ध आयु} \\ \text{कालों के} \\ \text{पश्चात् बचे} \\ \text{अभिकारक} \\ \text{की सांद्रता} \end{array} \right\} = (1/2)^n \left\{ \begin{array}{l} \text{अभिकारक} \\ \text{की प्रारम्भिक} \\ \text{सांद्रता} \end{array} \right. \quad \dots(18.31)$$

द्वितीय कोटि अभिक्रियाओं के लिए समाकलित दर नियम

दो प्रकार की द्वितीय कोटि अभिक्रियाएं होती हैं:

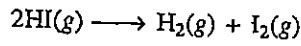
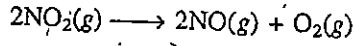
i) एक एकल अभिकारक द्वितीय कोटि अभिक्रिया द्वारा उत्पाद बनाता है।



दर नियम है :

$$\text{दर} = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \quad \dots(18.33)$$

जहाँ k द्वितीय कोटि दर नियतांक है। इस प्रकार के दो उदाहरण नीचे दिए गए हैं :



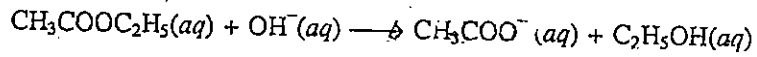
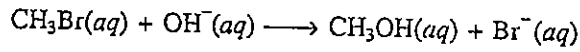
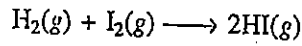
ii) दो विभिन्न अभिकारक अणु द्वितीय कोटि अभिक्रिया द्वारा उत्पाद बनाते हैं।



दर नियम है,

$$\text{अभिक्रिया दर} = k [A] [B] \quad \dots(18.35)$$

इस प्रकार के उदाहरण नीचे दिए गए हैं। ध्यान रहे कि अभिकारकों का रससमीकरणमितीय गुणांक 1 : 1 होता है।



फिर इन अभिक्रियाओं का अध्ययन सरल किया जा सकता है यदि दोनों अभिकारकों की प्रारम्भिक दरें $[A]_0$ तथा $[B]_0$ एक समान हों।

अर्थात् $[A]_0 = [B]_0$ तथा इसलिए $[A] = [B]$, जहाँ $[A]$ तथा $[B]$ किसी दिए गए समय, t पर अभिकारकों की सांद्रताएं हैं।

तब समीकरण 18.35 समीकरण 18.33 के समान होता है।

$$\begin{aligned} \text{दर} &= \frac{-d[A]}{dt} = k[A][B] = k[A][A] \\ &= k[A]^2 \end{aligned} \quad \dots(18.33)$$

इस प्रकार, हम देख सकते हैं कि द्वितीय कोटि अभिक्रिया के लिए दर समीकरण एक समान तब होता है यदि अभिक्रिया

- एकल अभिकारक के सापेक्ष द्वितीय कोटि की हो, अथवा
- दोनों अभिकारकों में से प्रत्येक के सापेक्ष प्रथम कोटि की है जिससे दोनों की सांद्रताएं पूर्ण अभिक्रिया के दौरान समान रहे।

इन दो प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए समीकरण 18.33 का प्रयोग कर हम समाकलित दर नियम की व्युत्पत्ति निम्न प्रकार कर सकते हैं :

केस (i) : समीकरण 18.33 के अनुसार अवकलित दर नियम का पालन करने वाली किसी अभिक्रिया के लिए समाकलित दर नियम

हम समीकरण 18.33 से प्रारम्भ करते हैं,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \dots(18.33)$$

इस समीकरण का समाकलित रूप निम्न सीमान्तप्रतिबन्धों का प्रयोग कर प्राप्त किया जा सकता है :

समय = 0 पर (अर्थात् प्रारम्भ में), A की सांद्रता = $[A]_0$; समय = t पर, A की सांद्रता = $[A]_t$

समीकरण 18.33 के पुनर्व्यवस्थित रूप पर इन सीमाओं को लागू कर, हम प्राप्त करते हैं,

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt \quad \dots(18.36)$$

$$-\left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]_t} = k(t - 0) \quad \dots(18.37)$$

$$-\left[\frac{-1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} \right] = kt \quad \dots(18.38)$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \dots(18.39)$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \dots(18.40)$$

द्वितीय-कोटि दर नियतांक का परिकलन t के विरुद्ध $\frac{1}{[A]_t}$ आलेखित कर किया जा

सकता है। एक ऋजु रेखा प्राप्त किया जाता है, यदि अभिकारकों के सापेक्ष अभिक्रिया द्वितीय कोटि की हो। ऋजु रेखा का ढाल द्वितीय कोटि नियतांक देता है।

$$k = \text{ढाल} \quad \dots(18.41)$$

द्वितीय कोटि अभिक्रिया की अर्ध आयु

समीकरण 18.33 के अनुसार द्वितीय कोटि दर का पालन करने वाली अभिक्रियाओं के लिए, एक समीकरण की व्युत्पत्ति की जा सकती है। यह समीकरण अर्ध आयु काल के परिकलन में उपयोगी होता है।

अर्ध आयु काल ($t = t_{1/2}$) पर, $[A]_t = [A]_0/2$ । इसका समीकरण 18.40 में प्रयोग कर,

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad \dots(18.42)$$

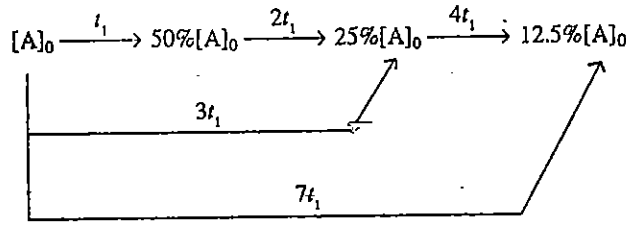
समीकरण 18.42 से, हम यह समझते हैं कि $t_{1/2}$ द्वितीय कोटि अभिक्रिया के लिए प्रारम्भिक सांद्रता के व्युत्क्रमानुपाती होता है। जैसे-जैसे अभिकारक की सांद्रता घटती है, $t_{1/2}$ बढ़ता है।

यदि A की सांद्रता को उसके प्रारम्भिक सांद्रता से आधे तक घटाने में 100 s लगता

प्रत्येक उत्तरोत्तर अर्ध आयु द्वितीय कोटि अभिक्रिया में पूर्ववर्ति (preceding) अर्ध आयु काल का दुगुना होता है। प्रथम कोटि अभिक्रिया में सभी उत्तरोत्तर अर्ध आयु काल समान होते हैं।

हो, तो 50% $[A]_0$ से 25% $[A]_0$ तक परिवर्तन के लिए 200 s की आवश्यकता पड़ेगी।

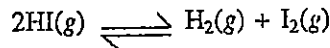
किसी द्वितीय कोटि अभिक्रिया के लिए तीन उत्तरोत्तर अर्ध आयु चित्र 18.7 द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं।



चित्र 18.7: किसी द्वितीय कोटि अभिक्रिया में तीन उत्तरोत्तर अर्ध आयुओं के पश्चात % $[A]_0$ में परिवर्तन; रूपांतरण $[A]_0 \rightarrow 50\%[A]_0$ में लगा समय t_1 है।

उदाहरण 7

700 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए



द्वितीय कोटि दर नियतांक $1.83 \times 10^{-3} M^{-1} s^{-1}$ है। $1.00 \times 10^{-2} M$ HI की सांद्रता में प्रारम्भिक सांद्रता के (a) 50% तथा (b) 12.5% तक घटोत्तरी में लगे समय का परिकलन कीजिए।

हल

(a) समीकरण 18.42 के प्रयोग से,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{1.83 \times 10^{-3} \times 1.00 \times 10^{-2}} \text{ s}$$

$$= 5.46 \times 10^4 \text{ s}$$

HI की सांद्रता में इसके प्रारम्भिक सांद्रता के 12.5% भाग तक घटोत्तरी में लगा समय उपरोक्त तरीके से परिकलित मान का सात गुना होता है, जैसा कि चित्र 18.7 में प्रदर्शित है; अर्थात् आवश्यक समय $3.82 \times 10^5 \text{ s}$ है।

अब हम एक ऐसी अभिक्रिया के लिए समाकलित दर नियम की व्युत्पत्ति करते हैं जिसकी कुल कोटि दो होती है तथा विभिन्न प्रारम्भिक सांद्रताओं वाली दो में से प्रत्येक अभिकारक के सापेक्ष कोटि एक होती है।

केस (ii) : समीकरण 18.35 के अनुसार दर नियम का पालन करने वाली किसी अभिक्रिया के लिए समाकलित दर नियम

आइए हम, A और B के मध्य अभिक्रिया प्रारंभ करें, जिनकी प्रारम्भिक सांद्रताएँ $[A]_0$ तथा $[B]_0$ हैं। $[A]_0, [B]_0$ से भिन्न है। समीकरण 18.35 में दिए गए दर नियम के अनुसार दोनों अभिक्रिया कर उत्पाद देते हैं।



$$\text{अभिक्रिया दर} = k[A][B] \quad \dots(18.35)$$

अभिक्रिया रससमीकरणमिति के अनुसार, A तथा B, 1 : 1 अनुपात में अभिक्रिया

करते हैं। t सेकंड पश्चात, A तथा B की सांद्रताएँ $[A]_0 - x$ तथा $[B]_0 - x$ हो जाती हैं।

$$\text{इसलिए, अभिक्रिया दर} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

$$\text{अर्थात् } \frac{-d([A]_0 - x)}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$\frac{-d[A]_0}{dt} + \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$\text{अर्थात्, } \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x) \quad \dots(18.43)$$

$$\frac{d[A]_0}{dt} = 0 \text{ चूँकि } [A]_0 \text{ एक नियतांक है।}$$

समाकलित रूप प्राप्त करने के लिए, हम समीकरण 18.43 को रूपान्तरित करते हैं जैसा कि नीचे प्रदर्शित है:

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = kdt \quad \dots(18.44)$$

$$\text{आइए हम व्यंजक } \frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)}$$

को निम्न प्रकार लिखें :

$$\frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{p}{([A]_0 - x)} + \frac{q}{([B]_0 - x)} \quad \dots(18.45)$$

$$\text{i.e., } \frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{p([B]_0 - x) + q([A]_0 - x)}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)}$$

$$\text{दूसरे शब्दों में, } p([B]_0 - x) + q([A]_0 - x) = 1 \quad \dots(18.46)$$

$$x = [A]_0 \text{ रखने पर } p([B]_0 - [A]_0) = 1$$

$$\text{अथवा } p = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \quad \dots(18.47)$$

$$\text{इसलिए, } p = -\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \quad \dots(18.48)$$

समीकरण 18.46 में $x = [B]_0$ रखने पर,

$$q([A]_0 - [B]_0) = 1$$

$$\text{अथवा } q = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \quad \dots(18.49)$$

सरलता के लिए, हम ऐसी अभिक्रिया लिए हैं जिसमें अभिकारकों की रससमीकरणमितीय गुणांक समान हैं। परन्तु समान विधि विभिन्न रससमीकरणमितीय गुणांक वाले अभिक्रियाओं के लिए भी अपनाया जा सकता है।

समीकरणों 18.45, 18.48 तथा 18.49 से,

$$\frac{1}{([A]_0 - x) ([B]_0 - x)} = - \frac{1}{([A]_0 - [B]_0) ([A]_0 - x)} + \frac{1}{([A]_0 - [B]_0) ([B]_0 - x)} \quad \dots(18.50)$$

उपरोक्त कदमों में हमने आंशिक भिन्न प्रक्रम (partial fraction procedure) अपनाया है।

समीकरण 18.44 में समीकरण 18.50 के प्रयोग से,

$$- \frac{dx}{([A]_0 - [B]_0) ([A]_0 - x)} + \frac{dx}{([A]_0 - [B]_0) ([B]_0 - x)} = kdt \quad \dots(18.51)$$

आप देख सकते हैं कि समीकरण 18.51 के बायीं तरफ हर में या $([A]_0 - x)$ अथवा $([B]_0 - x)$ होते हैं।

इस पाठ्यक्रम के इकाई 6 के भाग 6.6 में दिए गए सूत्र 1 और 2 का प्रयोग कर समीकरण 18.51 के क्रमशः दाईं तरफ और बाईं तरफ के व्यंजकों का समाकलित रूप प्राप्त किया जा सकता है।

समय = 0 पर, $x = 0$ ("x" अभिक्रिया के कारण A अथवा B की सांद्रता में परिवर्तन प्रदर्शित करता है।)

समय = t पर $x = x_t$

$$\int_0^{x_t} \frac{dx}{([A]_0 - [B]_0)([B]_0 - x)} - \int_0^{x_t} \frac{dx}{([A]_0 - [B]_0)([A]_0 - x)} = k \int_0^t dt \quad \dots(18.52)$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} [-\ln ([B]_0 - x)]_0^{x_t} - \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} [-\ln ([A]_0 - x)]_0^{x_t} = kt \quad \dots(18.53)$$

$$\frac{-1}{[A]_0 - [B]_0} \{ \ln ([B]_0 - x_t) - \ln [B]_0 \} + \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \{ \ln ([A]_0 - x_t) - \ln [A]_0 \} = kt$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{([A]_0 - x_t) [B]_0}{([B]_0 - x_t) [A]_0} = kt \quad \dots(18.54)$$

$$\log \frac{([A]_0 - x_t) [B]_0}{([B]_0 - x_t) [A]_0} = \frac{k \{ [A]_0 - [B]_0 \}}{2.303} t \quad \dots(18.55)$$

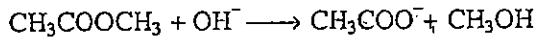
$$\log \frac{[A]_0 - x_t}{[B]_0 - x_t} = \log \frac{[A]_0}{[B]_0} + \frac{k \{ [A]_0 - [B]_0 \}}{2.303} t \quad \dots(18.56)$$

t के विरुद्ध $\log \frac{[A]_0 - x_t}{[B]_0 - x_t}$ आलेख खींचकर, एक ऋजु रेखा प्राप्त किया जाता है।

ऋजु रेखा का ढाल $\frac{k([A]_0 - [B]_0)}{2.303}$ के बराबर होता है।

$$k = \frac{2.303 \times \text{slope}}{([A]_0 - [B]_0)} \dots(18.57)$$

आइए हम द्वितीय-कोटि दर नियतांक के परिकलन के उदाहरण के रूप में एस्टर के साबुनीकरण (saponification) की चर्चा करें। किसी एस्टर का क्षार (alkali) द्वारा जल अपघटन साबुनीकरण कहलाता है। उदाहरणार्थ, मेथिल ऐसीटेट का साबुनीकरण निम्न समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है :



साबुनीकरण की दर का अध्ययन निम्न प्रकार किया जाता है। ज्ञात सांद्रताओं के क्षार तथा एस्टर का अभिक्रिया मिश्रण बनाया जाता है। नियमित अन्तरालों पर विलयन का निश्चित आयतन लिया जाता है तथा मानक HCl के विरुद्ध इसका अनुमापन किया जाता है। अनुमाप मान (titre value) से अनअभिक्रित क्षार तथा एस्टर (unreacted alkali and ester) को विभिन्न समयान्तरालों पर निर्धारित किया जा सकता है। दर नियतांक निम्न के प्रयोग से निर्धारित किया जा सकता है :

- i) समीकरण 18.40 तथा 18.41, यदि एस्टर तथा क्षार की प्रारम्भिक सांद्रताएं समान हों,
 - ii) समीकरण 18.56 तथा 18.57, यदि उनकी प्रारम्भिक सांद्रताएं भिन्न-भिन्न हों।
- अब निम्न उदाहरण का अध्ययन कीजिए।

उदाहरण 8

सोडियम हाइड्रॉक्साइड का प्रयोग कर मेथिल ऐसीटेट के साबुनीकरण का अध्ययन 298 K पर किया जाता है। अभिक्रिया मिश्रण में क्षार तथा एस्टर की प्रारम्भिक सांद्रताएं $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ थीं। अभिक्रिया दर को अभिक्रिया मिश्रण के निश्चित आयतन का अनुमापन मानक HCl द्वारा कर ज्ञात किया गया। विभिन्न समयान्तरालों पर अनभिकृत (unreacted) क्षार, $[A]_t$ की सांद्रताएं नीचे दी गई हैं :

समय /s	240	550	720	1000	1550
$10^3 [A]_t / \text{M}$	6.85	4.81	4.17	3.38	2.49

द्वितीय-कोटि दर नियतांक का परिकलन कीजिए।

हल

चूंकि क्षार तथा एस्टर की प्रारम्भिक सांद्रताएं एक समान हैं इसलिए इस समस्या को हल करने के लिए हम समीकरणों 18.40 तथा 18.41 का प्रयोग करते हैं। विभिन्न समयान्तरालों के विरुद्ध $\frac{1}{[A]_t}$ मानों को निम्न प्रकार सारणीबद्ध किया जाता है।

$\frac{1}{[A]_t} \text{ M}$	146	208	240	296	402
t/s	240	550	720	1000	1550

जैसा कि समीकरण 18.40 द्वारा सुझाया गया है, t के विरुद्ध $\frac{1}{[A]_t}$ आलेख एक ऋजु रेखा (चित्र 18.8) है जो प्रदर्शित करता है कि मेथिल ऐसीटेट का साबुनीकरण द्वितीय कोटि की बलगतिकी का पालन करता है।

समीकरण 18.41 के प्रयोग से, $k =$ ढाल
 $= 0.194 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

“साबुनीकरण” की व्युत्पत्ति इस तथ्य से हुई है कि साबुन दीर्घ शृंखल वसीय अम्लों के एस्टरों का क्षार द्वारा जल अपघटन से प्राप्त किया जाता है।

$\frac{1}{[A]_t}$ का परिकलन उसी प्रकार करते हैं जिस प्रकार निम्नलिखित उदाहरण में प्रदर्शित है :

$$10^3 [A]_t / \text{M} = 6.85; [A]_t / \text{M} = 6.85 \times 10^{-3}$$

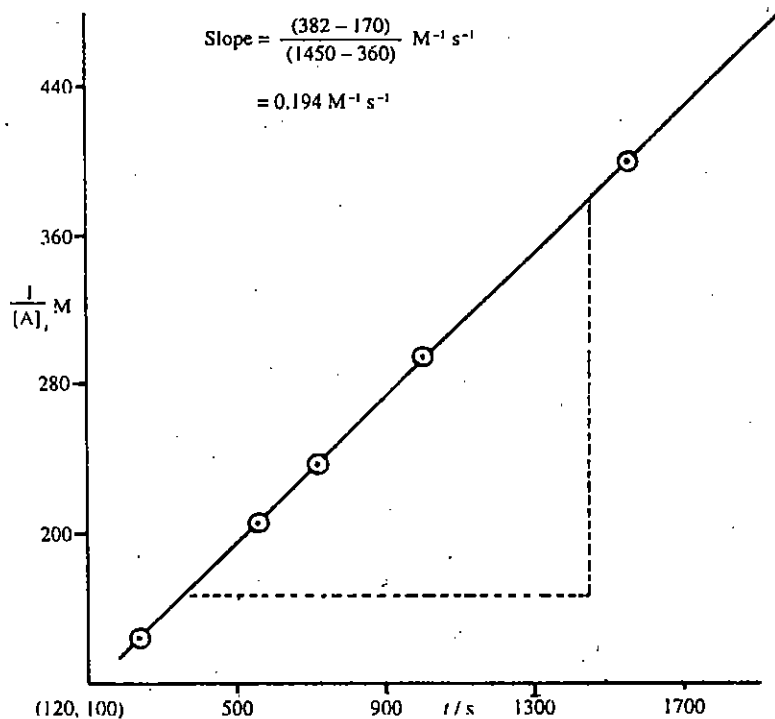
और

$$\frac{1}{[A]_t} \text{ M} = \frac{1}{6.85 \times 10^{-3}} = \frac{1000}{6.85} = 146$$

चित्र 18.8 में वक्र के ढाल के मात्रक पर ध्यान दें।

$$\text{ढाल का मात्रक} = \frac{\frac{1}{[A]_t} \text{ का मात्रक}}{t \text{ का मात्रक}} = \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

प्रथम कोटि तथा द्वितीय कोटि अभिक्रियाओं के लिए दर नियमों के अवकलित तथा समाकलित रूपों का अनुभव रखने के पश्चात, हम अगले भाग में शून्य कोटि अभिक्रियाओं की चर्चा करेंगे। हम तृतीय कोटि के कुछ उदाहरण भी देंगे।



चित्र 18.8 : मेथिल एसीटेट के सामुनीकरण का $1/[A]$, के विरुद्ध t आलेख।

बोध प्रश्न 4

शून्य कोटि, प्रथम कोटि तथा द्वितीय कोटि अभिक्रियाओं के लिए दर नियतांक के मात्रक बताइए। अभिक्रिया की दर $\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$ मात्रक में मापी गई है।

.....

.....

.....

बोध प्रश्न 5

HI का अपघटन एक द्वितीय कोटि अभिक्रिया है। 700 K पर अभिक्रिया का दर नियतांक $1.83 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ है। यदि HI की प्रारम्भिक सांद्रता $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ हो, तो $1.68 \times 10^5 \text{ s}$ पश्चात उसकी सांद्रता परिकलित कीजिए।

.....

.....

.....

18.5 शून्य कोटि तथा तृतीय कोटि अभिक्रियाएं

आइए हम शून्य कोटि अभिक्रियाओं का अध्ययन करें :

शून्य कोटि अभिक्रियाएं

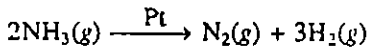
शून्य कोटि अभिक्रिया का दर नियम निम्न रूप में होता है :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \quad \dots(18.58)$$

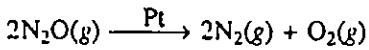
क्योंकि $[A]^0 = 1$

शून्य कोटि अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

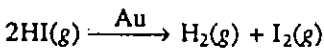
i) गर्म प्लैटिनम पृष्ठ पर अमोनिया का अपघटन



ii) गर्म प्लैटिनम पृष्ठ पर नाइट्रस आक्साइड का अपघटन



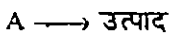
iii) 320 K पर सूक्ष्मविभाजित गोल्ड पर हाइड्रोजन आयोडाइड का अपघटन



आइए शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए समाकलित दर नियम की व्युत्पत्ति करें ।

शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए समाकलित दर नियम

आइए हम शून्य कोटि अभिक्रिया पर विचार करें:



मान लें कि प्रारम्भ में A की सांद्रता $[A]_0$ तथा समय t पर इसकी सांद्रता $[A]_t$ है ।

समीकरण 18.58 का समाकलित रूप की व्युत्पत्ति निम्न प्रकार की जा सकती है :

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} -d[A] = \int_0^t k dt \quad \dots(18.59)$$

$$\{-[A]\}_{[A]_0}^{[A]_t} = k(t - 0)$$

$$-[A]_t + [A]_0 = kt \quad \dots(18.60)$$

अथवा $[A]_t = [A]_0 - kt$

t के विरुद्ध $[A]_t$ को आलेखित करने पर, किसी शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए एक ऋजु रेखा प्राप्त होती है ।

ढाल, $-k$ के बराबर होती है ।

$$k = -\text{ढाल} \quad \dots(18.61)$$

उदाहरण 9

323 K पर गोल्ड पर हाइड्रोजन आयोडाइड का अपघटन एक शून्य कोटि अभिक्रिया है तथा इसकी दर नियतांक $1.20 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ है।

(a) यदि हाइड्रोजन आयोडाइड की प्रारम्भिक सांद्रता 0.500 M हो तो $3.00 \times 10^3 \text{ s}$ पश्चात इसकी सांद्रता की गणना करें।

(b) संपूर्ण हाइड्रोजन आयोडाइड के अपघटन में कितना समय लगेगा ?

हल

(a) समीकरण 18.60 के प्रयोग से,

$$\begin{aligned} [A]_t &= [A]_0 - kt \\ &= (0.500 - (1.20 \times 10^{-4} \times 3.00 \times 10^3)) \text{ M} \\ &= 0.140 \text{ M} \end{aligned}$$

(b) यदि हाइड्रोजन आयोडाइड पूर्णरूपेण अपघटित हो जाता है, तो $[A]_t = 0$

$$\begin{aligned} t &= \frac{[A]_0}{k} = \frac{0.500 \text{ M}}{1.20 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}} \\ &= 4.17 \times 10^3 \text{ s} \end{aligned}$$

इसलिए $4.17 \times 10^3 \text{ s}$ पश्चात पूरी अभिक्रिया हो जाएगी।

शून्य कोटि अभिक्रिया का अर्ध आयु काल

जैसा कि प्रथम एवं द्वितीय कोटि अभिक्रियाओं के बारे में चर्चा किया गया है :

जब $t = t_{1/2}$ तो $[A]_t = [A]_0/2$

इसलिए समीकरण 18.60 निम्न प्रकार हो जाता है।

$$[A]_0/2 = [A]_0 - kt_{1/2}$$

$$\text{or } kt_{1/2} = [A]_0/2$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad \dots(18.62)$$

इसकी अर्थ यह हुआ कि किसी शून्य कोटि अभिक्रिया का अर्ध आयु काल अभिकारक के प्रारम्भिक सांद्रता के सीधे समानुपाती होता है।

उदाहरण 10

323 K पर गोल्ड पर हाइड्रोजन आयोडाइड के अपघटन की अर्ध आयु का परिकलन कीजिए।

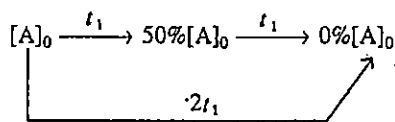
उदाहरण 9 से आंकड़ों का प्रयोग कीजिए।

हल

समीकरण 18.62 में दिए गए उदाहरण 9 के आंकड़ों के प्रयोग से,

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} = \frac{0.500 \text{ M}}{2 \times 1.20 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}} = 2.08 \times 10^3 \text{ s}$$

उदाहरण 9 तथा 10 से, आप समझ सकते हैं कि शून्य कोटि अभिक्रिया दो अर्ध आयुओं में पूर्ण होती है जैसा कि चित्र 18.9 में प्रदर्शित है।

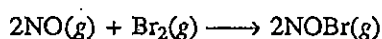
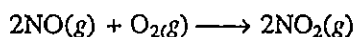


चित्र 18.9: किसी शून्य कोटि अभिक्रिया की पूर्तिकरण (completion);

दोनों रूपान्तरणों $[A]_0 \longrightarrow 50\% [A]_0$ तथा $50\% [A]_0 \longrightarrow 0\% [A]_0$ में लगा समय t_1 है।

तृतीय कोटि अभिक्रियाएं

तृतीय कोटि अभिक्रियाओं की संख्या अल्प होती है। दो उदाहरण नीचे दिए गए हैं :



तृतीय कोटि अभिक्रियाओं के लिए अवकलन तथा समाकलित दर नियम प्राप्त करने की विधियां प्रथम एवं द्वितीय कोटि अभिक्रियाओं के समान हैं। हम उनकी चर्चा नहीं करेंगे।

बोध प्रश्न 6

उदाहरण 9 के आंकड़ों का प्रयोग कर, 323 K पर गोल्ड पर HI के 75% अपघटन में आवश्यक समय की गणना कीजिए।

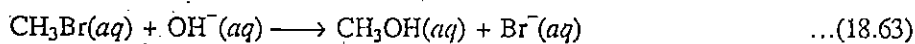
.....

.....

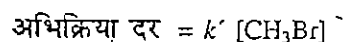
.....

18.6 छद्म प्रथम कोटि अभिक्रियाएं

एक से अधिक अभिकारक वाली अभिक्रियाओं के अध्ययन को सरल करने का एक तरीका यह है कि उनका अध्ययन छद्म प्रथम कोटि दशाओं में किया जाए। उदाहरणार्थ, निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार करें



यदि CH_3Br तथा OH^- की सांद्रताएं लगभग समान (comparable) हों, तो अभिक्रिया की कुल कोटि द्वितीय होती है जैसाकि समीकरण 18.64 द्वारा सूचित है। मान लीजिए कि OH^- की सांद्रता CH_3Br की सांद्रता की अपेक्षा बहुत अधिक (उदाहरणार्थ 10 गुना अधिक) है। ऐसे केसों में, OH^- की सांद्रता, अभिक्रिया के दौरान अधिक परिवर्तित नहीं होती तथा इसको नियत माना जा सकता है। इसलिए अभिक्रिया दर CH_3Br की सांद्रता पर निर्भर करती है।



जहाँ $k' = k [\text{OH}^-]$; k' छद्म प्रथम कोटि दर नियतांक है। परिकलनात्मक उद्देश्यों के लिए इस अभिक्रिया की कोटी प्रथम मानी जा सकती है। इसलिए, समाकलित दर नियम समीकरण 18.21 के समान है।

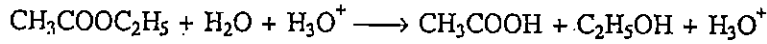
$$\log \frac{[\text{CH}_3\text{Br}]_0}{[\text{CH}_3\text{Br}]_t} = \frac{k't}{2.303}$$

सामान्यतौर पर, उपर्युक्त प्रकार की अभिक्रियाएँ जो प्रभावी रूप से किसी एक अभिकारक के अधिक्य के कारण प्रथम कोटि की हैं, छद्म प्रथम कोटि अभिक्रियाएँ कहलाती हैं। आइए निम्नलिखित दो अभिक्रियाओं की चर्चा करें, जिनका अध्ययन छद्म प्रथम कोटि दशाओं के अन्तर्गत किया जाता है।

i) एस्टर का अम्ल-जल अपघटन

अनन्त पाठ्यांक (infinite reading $-V_\infty$) प्रायः कुछ मिनट तक अभिक्रिया मिश्रण को गर्म करने के पश्चात् अथवा अभिक्रिया मिश्रण को लंबे समय तक प्रायोगिक ताप पर रखने के पश्चात् लिया जाता है।

खनिज अम्ल (जैसे HCl) की उपस्थिति में, एथिल ऐसिटेट का जल-अपघटन निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है :



अभिक्रिया दर—[एस्टर], [जल] तथा $[\text{H}_3\text{O}^+]$ पर निर्भर करती है। यहाँ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ उत्प्रेरक का कार्य करता है। चूँकि उत्प्रेरक की सांद्रता अभिक्रिया के दौरान परिवर्तित नहीं होती है तथा जल अधिक्य में उपस्थित है इसलिए अभिक्रिया एस्टर के सापेक्ष छद्म-प्रथम कोटि की होती है।

$$\text{दर} = k' [\text{एस्टर}]$$

जहाँ k' में जल तथा H_3O^+ की सांद्रताएँ शामिल हैं।

यदि अभिक्रिया को जल के बजाय और किसी विलायक में सम्पन्न कराया जाए, तो [जल] पर प्रथम कोटि की निर्भरता को देखा जा सकता है।

छद्म प्रथम कोटि दर नियतांक का निर्धारण एस्टर तथा HCl के अभिक्रिया मिश्रण की निश्चित आयतन का मानक क्षार द्वारा अनुमापन कर किया जा सकता है। मान लें कि V_0 , V_t तथा V_∞ मानक क्षार की प्रारम्भ, t समय पश्चात् तथा अभिक्रिया पूर्ण होने पर आयतन हैं।

V_∞ = क्षार का वह आयतन जो i) अभिक्रिया पूरी होने के पश्चात् मुक्त हुई ऐसीटिक अम्ल और ii) उपस्थित HCl के तुल्यांक है।

V_t = क्षार का वह आयतन जो i) t समय पर उत्पन्न ऐसीटिक अम्ल तथा ii) उपस्थित HCl के तुल्यांक है।

V_0 = केवल HCl के तुल्यांक आयतन

चूँकि HCl की सांद्रता पूरे प्रयोग के दौरान नियत रहती है,

$$\left. \begin{array}{l} [A]_0 \\ \text{(एस्टर की प्रारम्भिक सांद्रता)} \end{array} \right\} \propto (V_\infty - V_0)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{तथा } [A]_t \\ \text{(} t \text{ पर अनधिकृत (unreacted)} \\ \text{एस्टर की सांद्रता)} \end{array} \right\} \propto (V_\infty - V_t)$$

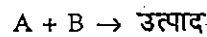
हम एथिल ऐसिटेट के जल-अपघटन के लिए छद्म प्रथम कोटि दर नियतांक का परिकलन समीकरण 18.21 के निम्न आपरिवर्तित रूप का प्रयोग कर सकते हैं।

18.7. अभिक्रिया कोटि का निर्धारण

दर नियम लिखने के लिए, हमें प्रत्येक अभिकारक के सापेक्ष अभिक्रिया कोटि की जानकारी होनी चाहिए। इस भाग में, हम अभिक्रिया कोटि के निर्धारण की कुछ विधियों की चर्चा करेंगे।

1) प्रारम्भिक दरों की विधि

आइए निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार करें :



अभिक्रिया दर को निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं :

$$v = k[A]^m [B]^n.$$

जहाँ m , A के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि तथा n , B के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि है। अभिक्रिया दर नियतांक k है। हमको कम से कम उन दो प्रयोगों के लिए प्रारम्भिक दर ज्ञात करनी है जिसमें A की प्रारम्भिक सांद्रताएँ (a_1 तथा a_2) भिन्न-भिन्न हों। B की प्रारम्भिक सांद्रता (b_1) नियत रहती है।

$$\text{प्रयोग I में दर} = v_1 = k a_1^m b_1^n$$

$$\text{प्रयोग II में दर} = v_2 = k a_2^m b_1^n$$

अनुपात $\frac{v_1}{v_2}$ से, हम m का परिकलन कर सकते हैं क्योंकि a_1 तथा a_2 ज्ञात हैं।

$$\frac{\text{प्रयोग I में दर}}{\text{प्रयोग II में दर}} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{k a_1^m b_1^n}{k a_2^m b_1^n} = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^m \quad \dots(18.67)$$

लघुगणक लेकर हम लिख सकते हैं,

$$\log \frac{v_1}{v_2} = m \log \frac{a_1}{a_2} \quad \dots(18.68)$$

इसी प्रकार किसी एक और प्रयोग में दर माप सकते हैं, जिसमें A की प्रारम्भिक सांद्रता a_2 है तथा B की प्रारम्भिक सांद्रता b_2 है।

इसलिए, प्रयोग III में दर $= v_3 = k a_2^m b_2^n$

$$\frac{\text{प्रयोग II में दर}}{\text{प्रयोग III में दर}} = \frac{v_2}{v_3} = \frac{k a_2^m b_1^n}{k a_2^m b_2^n} = \left(\frac{b_1}{b_2}\right)^n \quad \dots(18.69)$$

$$\text{अर्थात्, } \log \frac{v_2}{v_3} = n \log \frac{b_1}{b_2} \quad \dots(18.70)$$

चूँकि v_2 , v_3 तथा b_1 तथा b_2 ज्ञात हैं, इसलिए n को परिकलित किया जा सकता है। कुल अभिक्रिया कोटि $= m + n$ । आप निम्न उदाहरण से इस विधि को समझ सकते हैं।

उदाहरण 11

अभिक्रिया, $\text{Cl}_2(g) + 2\text{NO}(g) \longrightarrow 2\text{NOCl}(g)$, के लिए प्रारम्भिक सांद्रताएँ $[\text{Cl}_2]_0$ तथा $[\text{NO}]_0$ प्रारम्भिक दरों के साथ दिए गए हैं :

$$\text{दर} = \frac{-d[\text{Cl}_2]}{dt}$$

$[\text{Cl}_2]_0/\text{M}$	$[\text{NO}]_0/\text{M}$	प्रारम्भिक दर/ M s^{-1}
0.10	0.10	3.0×10^{-3}
0.20	0.10	6.0×10^{-3}
0.20	0.20	2.4×10^{-2}

(i) प्रत्येक अभिकारक के सापेक्ष अभिक्रिया कोटि तथा कुल अभिक्रिया कोटि का परिकलन कीजिए (ii) दर नियम क्या है ? (iii) दर नियतांक का परिकलन कीजिए।

हल

(i) हम दर नियम को निम्न प्रकार लिख सकते हैं :

$$\text{दर} = k [\text{Cl}_2]^m [\text{NO}]^n$$

समीकरण 18.68 तथा 18.70 के समान, हम लघुगणक अनुपात निम्न प्रकार लिख सकते हैं तथा m एवं n का परिकलन कर सकते हैं।

$$v_1 = k (0.10)^m (0.10)^n = 3.0 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$

$$v_2 = k (0.20)^m (0.10)^n = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$

$$v_3 = k (0.20)^m (0.20)^n = 2.4 \times 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$$

$$\text{समीकरण 18.68 के प्रयोग से, } m = \frac{\log \frac{3.0 \times 10^{-3}}{6.0 \times 10^{-3}}}{\log \frac{(0.10)}{(0.20)}} = \frac{\log \frac{6.0}{3.0}}{\log \frac{0.20}{0.10}} = 1$$

$$\text{समीकरण 18.70 के प्रयोग से, } n = \frac{\log \frac{6.0 \times 10^{-3}}{2.4 \times 10^{-2}}}{\log \frac{0.10}{0.20}} = \frac{\log \frac{24}{6.0}}{\log \frac{0.20}{0.10}} = 2$$

इसलिए, अभिक्रिया NO के सापेक्ष द्वितीय कोटि तथा Cl_2 के सापेक्ष प्रथम कोटि की है। कुल कोटि $2 + 1 = 3$ है।

ii) दर नियम नीचे दिया गया है :

$$\text{दर} = k [\text{Cl}_2] [\text{NO}]^2$$

iii) ऊपर दिए गए तीन दरों में से किसी एक का प्रयोग कर दर नियतांक का परिकलन किया जा सकता है।

$$v_1 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1} = k (0.10 \text{ M}) (0.10 \text{ M})^2$$

$$k = \frac{3.0 \times 10^{-3}}{(0.10)^3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} = 3.0 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

प्रारम्भिक दरों की विधि को लागू करते समय सावधानी बर्तनी चाहिए। जटिल अभिक्रियाओं जैसे HBr का निर्माण (अगले भाग में चर्चित) में उत्पाद भी दर को प्रभावित करते हैं। प्रारम्भिक दरों की विधि केवल सरल अभिक्रियाओं तक ही सीमित है।

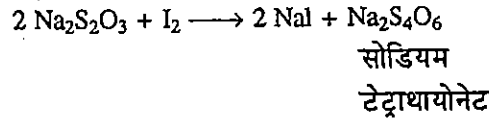
घड़ी अभिक्रियाएं

कुछ अभिक्रियाओं में, अभिक्रिया मिश्रण के रंग में परिवर्तन में लगे समय का प्रयोग प्रारम्भिक दर के मापन के लिए किया जाता है। इस प्रकार की स्वयं सूची अभिक्रियाएं (self-indicating reactions), घड़ी अभिक्रिया (clock reactions) से जानी जाती हैं। उदाहरणार्थ, निम्न अभिक्रिया की बलगतिकी को घड़ी अभिक्रिया के रूप में मानीटर किया जा सकता है।



केवल उन्हीं अभिक्रियाओं का घड़ी अभिक्रिया के रूप में प्रयोग किया जाता है जिनमें अभिक्रिया मिश्रण में रंग परिवर्तन होता है। इस प्रकार का रंग में परिवर्तन एक अभिकारक अथवा एक उत्पाद अथवा एक मिलाए गए सूचक (indicator) के कारण होता है।

उच्च सांद्रता वाले पोटैशियम परडाईसल्फेट ($K_2S_2O_8$) व पोटैशियम आयोडाइड (KI) तथा कम सांद्रता वाले सोडियम थायोसल्फेट ($Na_2S_2O_3$) का प्रयोग कर एक अभिक्रिया मिश्रण बनाया जाता है। अभिक्रिया मिश्रण में एक बूंद स्टार्च (starch) भी डाला जाता है। अभिक्रिया मिश्रण प्रारम्भ में रंगहीन रहता है तथा कुछ समय पश्चात नीला हो जाता है। अभिकारकों के मिलाए जाने तथा नीले रंग के प्रगट होने के मध्य समय Δt को नोट किया जाता है। नीला रंग निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार सोडियम थायोसल्फेट (कम सांद्रता में उपस्थित) के पूर्णरूपेण उपभोग के पश्चात आयोडीन निकलने का कारण बनता है।



$\frac{1}{\Delta t}$ प्रारम्भिक दर का मान है।

KI के सापेक्ष अभिक्रिया कोटि m तथा $K_2S_2O_8$ के सापेक्ष अभिक्रिया कोटि n निम्नलिखित सूत्र का प्रयोग कर परिकलित की जा सकती है।

$$\log\left(\frac{1}{\Delta t}\right) = m \log [KI] + n \log [K_2S_2O_8] + \text{constant}$$

$\log [KI]$ के विरुद्ध $\log\left(\frac{1}{\Delta t}\right)$ का आलेख $[K_2S_2O_8]$ को स्थिर रख तथा $[KI]$ को

परिवर्तित कर प्राप्त Δt के मानों के प्रयोग से बनाया जा सकता है। ऋजु रेखा का ढाल m

देता है। इसी प्रकार n , $\log [K_2S_2O_8]$ के विरुद्ध $\log\left(\frac{1}{\Delta t}\right)$ आलेखन द्वारा प्राप्त

ऋजु रेखा के ढाल से प्राप्त किया जा सकता है। द्वितीय आलेख के लिए $[KI]$ को स्थिर रख तथा $[K_2S_2O_8]$ को परिवर्तित कर Δt प्राप्त किया जाता है। प्रायोगिक रूप से यह पाया गया कि $m = 1$ तथा $n = 1$.

$$\text{इसलिए, } \frac{-d[K_2S_2O_8]}{dt} = k[KI][K_2S_2O_8]$$

घड़ी अभिक्रियाओं के दो और उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

- 1) एसीटोन का अम्ल उत्प्रेरित आयोडिनीकरण (iodination)
- 2) एस्टर का साबुनीकरण (फीनॉलफथोलिन सूचक का प्रयोग कर)

तीनों अभिक्रियाओं के अध्ययन की कुछ विधियों की चर्चा भाग 18.12 में की जाएगी।

2) जांच और भूल विधि

हम अभिक्रिया कोटि को निम्न प्रकार निर्धारित कर सकते हैं;

- 1) समीकरण 18.21, 18.40 तथा 18.60 में प्रायोगिक आंकड़ों के प्रतिस्थापन द्वारा अथवा

2) t के विरुद्ध $\log[A]_t$, t के विरुद्ध $\frac{1}{[A]_t}$ तथा t के विरुद्ध $[A]_t$, जैसे आलेखों का प्रयोग कर ग्राफी विधि द्वारा। अभिक्रिया कोटि निम्नलिखित पर निर्भर करते हुए एक, दो अथवा शून्य हो सकता है :

- i) कौन सा समीकरण k का नियत मान देता है अथवा
- ii) कौन सा आलेख एक ऋजु रेखा देता है।

3) अर्ध आयु विधि

अधिकारक की विभिन्न प्रारम्भिक सांद्रताओं का प्रयोग कर अर्ध आयुओं को निर्धारित किया जाता है। यदि अर्ध आयु प्रारम्भिक सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है तो अभिक्रिया प्रथम कोटि की होती है। यदि अर्ध आयु प्रारम्भिक सांद्रता के प्रथम घात के व्युत्क्रमानुपाती होता है तो अभिक्रिया द्वितीय कोटि की होती है। यदि अर्ध आयु प्रारम्भिक सांद्रता के एक घात के सीधे समानुपाती होता है तो अभिक्रिया शून्य कोटि की होती है।

यदि किसी अधिकारक की प्रारम्भिक सांद्रताएं $[A]_1$, तथा $[A]_2$ के संगत अर्ध आयु काल t_1 तथा t_2 हों तो

$$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{[A]_2}{[A]_1} \right)^{1-n} = \left(\frac{[A]_1}{[A]_2} \right)^{n-1}$$

$$n-1 = \frac{\log t_2/t_1}{\log [A]_1/[A]_2}$$

$$\text{अथवा } n = 1 + \frac{\log t_2/t_1}{\log [A]_1/[A]_2} \quad \dots(18.71)$$

उदाहरण 12

791 K पर गैस प्रावस्था में ऐसिटोएलिडहाइड के अपघटन के लिए अर्ध आयु काल 328 s तथा 572 s हैं। अर्ध आयु कालों के ये मान प्रारम्भिक सांद्रताएं $9.72 \times 10^{-3} \text{ M}$ तथा $4.56 \times 10^{-3} \text{ M}$ के संगत हैं। अभिक्रिया की कोटि क्या है ?

हल

समीकरण 18.71 के प्रयोग से,

$$n = 1 + \frac{\log 572/328}{\log 9.72 \times 10^{-3}/4.56 \times 10^{-3}} = 1 + \frac{0.2415}{0.3287} = 1.735$$

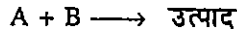
अभिक्रिया की कोटि 1.735 है। ध्यान रखें कि अभिक्रिया की कोटि भिन्नात्मक (fractional) है।

4. पृथक्करण विधि

एक से अधिक अधिकारक वाली अभिक्रियाओं में, दर नियम को सरल बनाया जा सकता है यदि एक के अतिरिक्त और सभी अधिकारकों की सांद्रताएं आधिक्य में ली जाती हैं। इन अभिक्रियाओं में अभिक्रिया दर कम मात्रा वाले अधिकारक पर निर्भर करती है। अभिक्रिया कोटि का निर्धारण ऊपर दिए गए विधियों में से किसी एक विधि द्वारा किया जाता है। यह विधि उन प्रत्येक अधिकारकों के लिए दुहराया जाता है जिनकी मात्राएं कम होती हैं। इन

अभिक्रियाओं में और दूसरे अभिकारक आधिक्य में होते हैं। यह विधि वाण्ट हाफ का पृथक्करण विधि कहलाता है।

उदाहरणार्थ, निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार कीजिए :



उसके लिए दर नियम निम्न है :

$$\text{दर} = k [A]^m [B]^n \quad \dots(18.72)$$

प्रयोगों के प्रथम सेट में [A] की अपेक्षा [B] इतना आधिक्य में है कि दर केवल [A] पर निर्भर करती है।

$$\text{इसलिए} \quad \text{दर} = k_1 [A]^m \quad \dots(18.73)$$

$$\text{जहां} \quad k_1 = k_2 (B \text{ की प्रारम्भिक सांद्रता})^n \quad \dots(18.74)$$

चूंकि [A] की अपेक्षा [B] का आधिक्य है, इसलिए पूरे प्रयोग के दौरान B की सांद्रता लगभग स्थिर रहती है। दर के मापन से m को ग्राफीय विधि का प्रयोग कर प्राप्त किया जा सकता है।

प्रयोगों के दूसरे सेट में, [B] की अपेक्षा, [A] का आधिक्य है। दरें मापी जाती हैं तथा नीचे दिया गया दर नियम का प्रयोग कर, n का परिकलन किया जाता है।

$$\text{दर} = k_3 [B]^n \quad \dots(18.75)$$

$$\text{जहां} \quad k_3 = k_4 (A \text{ की प्रारम्भिक सांद्रता})^m \quad \dots(18.76)$$

अभिक्रिया की कुल कोटि $m + n$ है।

बोध प्रश्न 8

एक एस्टर के क्षारीय जल-अपघटन के लिए, अर्ध आयु कालें तथा प्रारम्भिक सांद्रताएं नीचे दी गई हैं :

$[A]_0/10^{-2} \text{ M}$	5.00	4.00
$t_{1/2} / \text{s}$	240	300

अभिक्रिया कोटि का परिकलन कीजिए।

18.8 कुछ अभिक्रियाओं की क्रिया विधियां

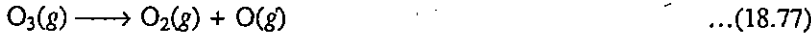
कई रासायनिक अभिक्रियाएं विभिन्न चरणों द्वारा सम्पन्न होती हैं। प्रत्येक चरण प्रारम्भिक अभिक्रिया (elementary reaction) से जाना जाता है। एक अभिक्रिया क्रिया विधि (reaction mechanism) प्रारम्भिक अभिक्रियाओं की वह श्रेणी है जिसको समग्र अभिक्रिया (overall reaction) दर नियम की व्याख्या के लिए प्रस्तावित किया जाता है। प्रारम्भिक अभिक्रियाएं रासायनिक समीकरण के समान लिखी जाती हैं। ऐसे रासायनिक समीकरण अभिक्रिया पथ की सम्भावित व्याख्या करते हैं।

प्रत्येक प्रारम्भिक अभिक्रिया का दर नियम आणविकता (molecularity) का प्रयोग कर लिखा जा सकता है। आणविकता किसी प्रारम्भिक अभिक्रिया के अभिकारक अणुओं अथवा

परमाणुओं की संख्या है। यदि किसी प्रारम्भिक अभिक्रिया में केवल एक अभिकारक अणु अथवा परमाणु हो, तो अभिक्रिया एकाणविक (unimolecular reaction) कहलाती है। जिस अभिक्रिया में दो अणु भाग लेते हैं, वह अभिक्रिया द्वि-आणविक अभिक्रिया (bimolecular reaction) कहलाती है। अधिकांश अभिक्रिया क्रिया विधियों में मुख्य रूप से एकाणविक तथा द्वि-आणविक अभिक्रियाओं पर विचार किया जाता है। त्रि-आणविक (termolecular) अभिक्रियाएँ (जिसमें तीन स्पीशीज संयुक्त होती हैं) संख्या में कम होती हैं। प्रत्येक एकाणविक तथा द्वि-आणविक अभिक्रियाओं का उदाहरण नीचे दिया गया है।

किसी प्रारम्भिक अभिक्रिया की आणविकता अभिक्रिया कोटि के बराबर होती है।

एकाणविक अभिक्रिया



एकाणविक अभिक्रिया प्रथम कोटि दर नियम का अनुगामी है। इसलिए O_3 की अपघटन दर निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है।

$$\text{दर} = k[\text{O}_3] \quad \dots(18.78)$$

द्वि-आणविक अभिक्रिया



एक द्वि-आणविक अभिक्रिया द्वितीय कोटि दर नियम का अनुगामी है। इनमें प्रत्येक अभिकारक के सापेक्ष अभिक्रिया कोटि एक होती है। इसलिए समीकरण 18.79 में दिए गए प्रारम्भिक अभिक्रिया के लिए, दर को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है ;

$$\text{दर} = k[\text{O}][\text{O}_3] \quad \dots(18.80)$$

किसी अभिक्रिया के क्रिया विधि का सुझाव देने के लिए अपनाई जाने वाली कुछ निर्देश नीचे दिए गए हैं :

- 1) किसी अभिक्रिया के प्रारम्भिक अभिक्रियाओं का योग उस अभिक्रिया के संतुलित रासायनिक समीकरण के समान होता है।

उदाहरणार्थ, ऊपरी वायुमंडल में, O_3 के अपघटन की कुल अभिक्रिया निम्नलिखित है,



इस अभिक्रिया को निम्नलिखित प्रारम्भिक अभिक्रियाओं के परिणाम के रूप में लिया जा सकता है,



कुल अभिक्रिया: $2\text{O}_3(g) \longrightarrow 3\text{O}_2(g)$ (समीकरण 18.81 के समान)

- 2) इस प्रकार की क्रियाविधि लिखते समय एक सम्भव आधार मध्यवर्तियों (intermediates) की उपस्थिति बताना है। उदाहरणार्थ, ऊपर सुझाए गए क्रिया विधि में, आक्सीजन परमाणु एक मध्यवर्ती का कार्य करता है। इस प्रकार के मध्यवर्ती भौतिक अथवा रासायनिक विधियों द्वारा पहचाने जाते हैं। आगे एक मध्यवर्ती उत्पन्न होता है तो अन्त में प्रयुक्त हो जाता है।
- 3) क्रिया विधि को प्रायोगिक रूप से निर्धारित समग्र दर नियम के साथ निश्चित रूप से सहमति व्यक्त करनी चाहिए। दूसरे शब्दों में, प्रारम्भिक अभिक्रियाओं के दर नियम इस प्रकार संयुक्त किए जाते हैं कि उससे समग्र दर नियम (overall rate law) व्याख्या हो जाती है। ऐसा करने के लिए हमें अवश्य रूप से दर निर्धारक चरण को जानना

चाहिए। सुझाए गए प्रारम्भिक अभिक्रियाओं में से, सबसे धीमी अभिक्रिया दर निर्धारक चरण (rate determining step) कहलाती है। समग्र अभिक्रिया दर (overall reaction rate) क्रिया विधि के अन्तर्गत होने वाली सबसे धीमी चरण के दर से ज्यादा नहीं हो सकती। दर निर्धारक चरण अभिक्रिया की दर निश्चित करता है।

उदाहरणार्थ, ओजोन (ozone) के अपघटन के लिए सुझाए गए क्रिया विधि में, चरण (ii) (अर्थात्, समीकरण 18.79) सम्भवतः दर निर्धारक चरण (possible rate determining step) है। हम इसकी व्याख्या शीघ्र ही करेंगे।

- 4) तीव्र गति से होने वाले अग्र तथा पश्च दोनों अभिक्रियाओं की सम्भावनाओं पर भी विचार किया जाता है। अर्थात्, गतिशील साम्य (dynamic equilibrium) की सम्भावना का भी परीक्षण किया जाना चाहिए।

यह एक ऐसा तरीका है, जिससे

- किसी मध्यवर्ती की सांद्रता व्यक्त करने के लिए उपयुक्त संबंध प्राप्त किया जाता है तथा
- कुल अभिक्रिया के दर व्यंजक से मध्यवर्ती की सांद्रता प्रदर्शित करने वाला पद विलुप्त हो जाता है,।

- 5) गतिज सूचना (kinetic information) किसी प्रस्तावित क्रिया विधि को केवल आधार प्रदान कर सकता है। इसको प्रमाण के तौर पर नहीं लेना चाहिए क्योंकि कोई भी क्रियाविधि निरपेक्ष (absolute) नहीं सिद्ध होती है।

किसी अभिक्रिया क्रिया विधि के प्रस्ताव के लिए यहां कुछ निर्देश दिए जा रहे हैं। फिर भी, ये सरल अभिक्रियाओं की अभिक्रिया क्रिया विधि के अध्ययन के लिए पर्याप्त हैं।

कार्बनिक एवं अकार्बनिक अभिक्रिया क्रिया विधि के अध्ययन से रसायन विज्ञान की अलग पाठ्यक्रमों का जन्म हुआ है। यदि आप कार्बनिक अभिक्रियाओं के सिद्धांतों का अध्ययन करना चाहते हैं तो आपको यह सुझाव दिया जाता है कि आप कार्बनिक अभिक्रिया क्रियाविधि (Organic Reaction Mechanisms) का पाठ्यक्रम को ऐच्छिक पाठ्यक्रम के रूप में पढ़ लें।

अब, हम निम्नलिखित को शामिल कर अभिक्रिया क्रिया विधियों की चर्चा करेंगे :

- तीव्र साम्य (dynamic equilibrium) जिसका अनुगामी धीमा चरण (slow step) है
- धीमी अभिक्रिया जिसकी अनुगामी तीव्र अभिक्रिया है
- शृंखल अभिक्रिया (chain reaction)

हम एक-एक उदाहरण के साथ निम्न प्रकार की अभिक्रियाओं की चर्चा तो करेंगे, परन्तु इनकी क्रिया विधियों की चर्चा नहीं करेंगे;

- क्रमागत अभिक्रियाएं (consecutive reactions)
- प्रतिकूल अभिक्रियाएं (opposing reactions) तथा
- समांतर अभिक्रियाएं (parallel reactions)

उदाहरण 13

O_3 की अपघटन के लिए,



कुल दर नियम नीचे दिया गया है :

$$\text{समग्र दर (overall rate)} = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]} \quad \dots(18.82)$$

प्रेक्षित दर की व्याख्या के लिए सम्भव क्रिया विधि (possible mechanism) का सुझाव दीजिए।

हल

हम देख सकते हैं कि समग्र दर में आक्सीजन की सांद्रता का पद शामिल है। आक्सीजन एक उत्पाद है। यह प्रदर्शित होता है कि इसमें एक से अधिक चरण हैं। समीकरणों 18.83 तथा 18.79 का प्रयोग कर एक संभव क्रिया विधि का सुझाव दिया जा सकता है।



ध्यान दें कि समीकरण 18.79 तथा समीकरण 18.83 के अग्र अभिक्रिया का योग समीकरण 18.81 के अनुसार संतुलित समीकरण देता है। ऊपर सुझाए गए क्रिया विधि में k_1 तथा k_{-1} अग्र तथा पश्च अभिक्रियाओं के लिए समीकरण 18.83 के अनुसार दर नियतांक हैं; k_2 समीकरण 18.79 के अनुसार अभिक्रिया का दर नियतांक है। ऊपर सुझाए गए क्रिया विधि के अनुसार,

$$\text{समग्र दर} = k_2 [\text{O}_3][\text{O}] \quad \dots(18.80)$$

$$\text{O परमाणु की निर्माण दर} = \text{O परमाणु की उपभोग दर} \quad \dots(18.84)$$

अब हम समीकरण 18.80 से $[\text{O}]$ विलुप्त करेंगे। इस उद्देश्य के लिए, हम मानते हैं कि

$$\text{O की निर्माण दर} = \text{O की उपभोग दर} \quad \dots(18.84)$$

$$\text{अर्थात्, } k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}] + k_2[\text{O}_3][\text{O}] \quad \dots(18.85)$$

यह कल्पना उचित है क्योंकि किसी दिए गए समय पर, $[\text{O}]$ अत्यन्त कम है। समय के साथ इसका परिवर्तन $(d[\text{O}]/dt)$ कम होता है तथा इसको शून्य माना जा सकता है। इस प्रकार की परिकल्पना स्थाई अवस्था सन्निकटन कहलाती है तथा हम इसकी चर्चा भाग 18.9 में करेंगे।

सुझाए गए क्रिया विधि के आधार पर उपर्युक्त समीकरण लिखा जाता है जिससे स्पष्ट है कि अग्र अभिक्रिया के चरण (i) में आक्सीजन परमाणु बनता है तथा चरण (i) के पश्च अभिक्रिया तथा चरण (ii) में इसका उपभोग होता है। चरण (i) की अग्र एवं पश्च अभिक्रियाओं की दर चरण (ii) की अग्र अभिक्रिया की दर से अधिक होती हैं। दूसरे शब्दों में $k_2[\text{O}_3][\text{O}]$, $k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}]$ की अपेक्षा बहुत कम होता और नगण्य माना जा सकता है।

इसलिए, समीकरण 18.85 निम्न प्रकार परिवर्तित हो जाता है।

$$k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}] \quad \dots(18.86)$$

$$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]} \quad \dots(18.87)$$

समीकरण 18.80 में समीकरण 18.87 का प्रयोग कर,

$$\begin{aligned} \text{समग्र दर} &= k_2[\text{O}_3][\text{O}] \\ &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{O}_3][\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} \quad \dots(18.88) \end{aligned}$$

$$\text{अर्थात् समग्र दर} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \quad \dots(18.89)$$

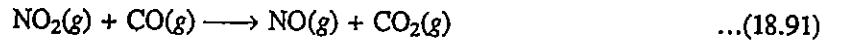
जहाँ k संयुक्त दर नियतांक है क्योंकि समीकरण के अनुसार इसमें दर नियतांक k_1, k_2 तथा k_{-1} संयुक्त होती है।

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad \dots(18.90)$$

आप देख सकते हैं कि समीकरण 18.89 समीकरण 18.82 के समान है।

उदाहरण 14

अभिक्रिया



का दर व्यंजक निम्नलिखित है;

$$\text{समग्र दर} = k[\text{NO}_2]^2 \quad \dots(18.92)$$

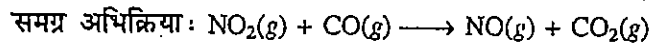
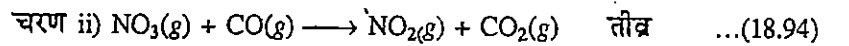
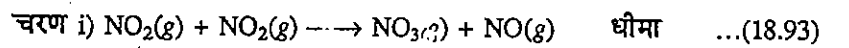
स्पेक्ट्रमिकी द्वारा NO_3 मूलक (radical) की पहचान की गई। इन तथ्यों को ध्यान में रखकर क्रिया विधि का सुझाव दीजिए।

हल

क्रिया विधि का सुझाव देते समय, निम्नलिखित तथ्यें ध्यान में रखनी चाहिए:

- समग्र अभिक्रिया की रससमीकरणमिति निश्चित रूप से समीकरण 18.91 के अनुसार होना चाहिए।
- समीकरण 18.92 के अनुसार, दर $[\text{CO}]$ पर निर्भर नहीं करती परन्तु $[\text{NO}_2]^2$ पर निर्भर करती है। इसका अर्थ यह हुआ कि अभिक्रिया एक से अधिक चरणों द्वारा सम्पन्न होती है तथा दर निर्धारक चरण में CO कोई भूमिका नहीं निभाती है।
- अभिक्रिया में NO_3 सम्भवतः मध्यवर्ती है।

उपरोक्त लक्षणों को ध्यान में रखकर निम्नलिखित क्रिया विधि प्रस्तावित की जाती है :



रससमीकरणमिति समीकरण 18.91 के अनुसार होती है। चूंकि $[\text{CO}]$ दर व्यंजक में प्रगट नहीं होता इसलिए चरण (ii) की अपेक्षा चरण (i) धीमा होता है।

यह माना जाता है कि मध्यवर्ती, NO_3 , की उपभोग दर इसके निर्माण दर से तीव्र होती है। दूसरे शब्दों में,

अर्थात् समग्र दर = NO_3 की निर्माण दर

$$\left. \begin{array}{l} \text{परन्तु } \text{NO}_3 \text{ की निर्माण दर} \\ \text{(समीकरण 18.93 के अनुसार)} \end{array} \right\} = k[\text{NO}_2]^2$$

इसलिए, समग्र दर = $k[\text{NO}_2]^2$

जो समीकरण 18.92 के समान है।

हाइड्रोजन तथा ब्रोमिन के मध्य अभिक्रिया दर व्यंजक अत्यन्त ही जटिल है जैसा कि इसको समीकरण 18.96 द्वारा व्यक्त किया गया है।

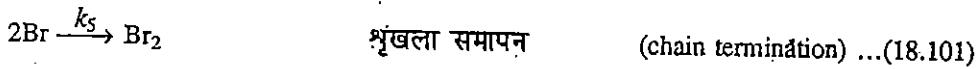
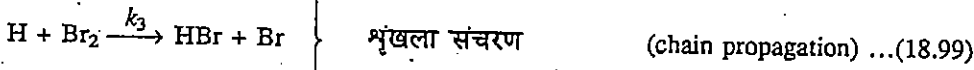
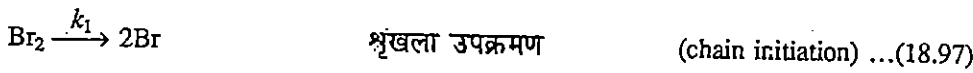


$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad \dots(18.96)$$

एक ऐसी क्रियाविधि का सुझाव दीजिए जो उपर्युक्त दर नियम की व्याख्या करती हो।

हल

दर नियम की व्याख्या करने के लिए, अभिक्रिया अनुक्रम को निम्न प्रकार प्रस्तावित किया जाता है :



अभिक्रिया दर को समीकरण 18.102 द्वारा यह सोचकर प्रदर्शित किया जाता है कि HBr का निर्माण समीकरण 18.98 तथा समीकरण 18.99 के अनुसार होता है तथा समीकरण 18.100 के अनुसार इसका उपभोग होता है।

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad \dots(18.102)$$

समीकरण 18.102 में $k_4[\text{H}][\text{HBr}]$ के पूर्व ऋणात्मक चिन्ह समीकरण 18.100 के अनुसार $[\text{HBr}]$ के उपभोग के कारण आता है। ऊपर दिया गया अभिक्रिया अनुक्रम एक शृंखला-अभिक्रिया का उदाहरण है। किसी शृंखला अभिक्रिया में, एक मध्यवर्ती दूसरा मध्यवर्ती बनाने के लिए अभिक्रिया करता है।

उदाहरणार्थ, Br जो समीकरण 18.97 के अनुसार निर्मित मध्यवर्ती है, H_2 से अभिक्रिया कर दूसरा मूलक मध्यवर्ती H बनाता है। फिर, H समीकरण 18.99 के अनुसार Br_2 से अभिक्रिया करता है जिससे Br बनता है तथा इस प्रकार अभिक्रिया जारी रहती है। समीकरण 18.97 द्वारा प्रदर्शित अभिक्रिया शृंखला उपक्रमण अभिक्रिया है क्योंकि यह शृंखला अभिक्रिया का प्रारम्भ है। समीकरणों 18.98—18.100 जैसी अभिक्रियाएं शृंखला संचरण अभिक्रिया से जानी जाती हैं। यद्यपि समीकरण 18.100 Br के उत्पादन में शृंखला संचरण अभिक्रिया है, फिर भी, यह HBr के उपभोग में भी बनता है। बाद वाले कारण से, समीकरण 18.100 एक संदमक अभिक्रिया (inhibiting reaction) प्रदर्शित करता है। समीकरण 18.101 एक शृंखला समापन अभिक्रिया (chain terminating reaction) है क्योंकि मध्यवर्ती एक अणु बनाने के लिए संयुक्त हो जाते हैं।

समीकरण 18.102 को सरल बनाने के लिए हमें $[\text{H}]$ तथा $[\text{Br}]$ को $[\text{Br}_2]$, $[\text{H}_2]$ तथा $[\text{HBr}]$ के पदों में व्यंजित करना चाहिए। इस प्रकार का चरण इसलिए आवश्यक है

किसी शृंखला अभिक्रिया में मध्यवर्ती प्रायः मुक्त मूलक (free radical) होता है। एक मुक्त मूलक ऐसा एक परमाणु अथवा किसी अणु का खण्ड होता है जिसमें एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन पाया जाता है।

क्योंकि मध्यवर्तियों की सांद्रताओं का मापन आसान नहीं है जबकि अभिकारकों एवं उत्पादों की सांद्रताएं मापी जा सकती हैं। इस प्रकार इस कल्पना के साथ सम्भव है कि मध्यवर्तियों की नेट निर्माण दरें शून्य होती हैं।

$$\text{अर्थात्, } \frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 \quad \dots(18.103)$$

$$\text{तथा } \frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 \quad \dots(18.104)$$

ऊपर दिए गए प्रारम्भिक अभिक्रियाओं में, Br समीकरणों 18.97, 18.99 तथा 18.100 के अनुसार बनती है; Br का उपभोग समीकरणों 18.98 तथा 18.101 के अनुसार होता है। प्रत्येक वियोजित ब्रोमीन अणु के लिए समीकरण 18.97 के अनुसार दो ब्रोमीन परमाणु भी बनते हैं तथा प्रत्येक निर्मित ब्रोमीन अणु के लिए समीकरण 18.101 के अनुसार दो ब्रोमीन परमाणुओं का उपभोग होता है। इन विचारों तथा समीकरण 18.103 का प्रयोग कर, हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}]^2 \quad \dots(18.105)$$

इसी प्रकार, समीकरण 18.98 के अनुसार H का निर्माण होता है तथा समीकरणों 18.99 तथा 18.100 के अनुसार इसका उपभोग होता है। इन विचारों तथा समीकरण 18.104 का प्रयोग कर, हम लिख सकते हैं :

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad \dots(18.106)$$

समीकरणों 18.105 तथा 18.106 से हम पाते हैं कि

$$2k_1[\text{Br}_2] = 2k_5[\text{Br}]^2$$

$$[\text{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} \quad \dots(18.107)$$

समीकरण 18.106 से, हम प्राप्त कर सकते हैं कि

$$[\text{H}] = \frac{k_2[\text{H}_2][\text{Br}]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad \dots(18.108)$$

समीकरणों 18.107 तथा 18.108 का प्रयोग कर, हम प्राप्त करते हैं कि

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad \dots(18.109)$$

समीकरण 18.102 को पुनर्व्यवस्थित कर, हम प्राप्त करते हैं कि

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{H}_2][\text{Br}] + [\text{H}] (k_3[\text{Br}_2] - k_4[\text{HBr}]) \quad \dots (18.110)$$

समीकरणों 18.107, 18.109 तथा 18.110 से हम पाते हैं कि

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] + \frac{(k_3[\text{Br}_2] - k_4[\text{HBr}]) k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}$$

$$= \frac{2k_2k_3(k_1/k_5)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}} [\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad \dots(18.111)$$

दाये पक्ष के अंश तथा हर को $k_3[\text{Br}_2]$ द्वारा भाग देने पर

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_5)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}} \quad \dots(18.112)$$

तुलनात्मक अध्ययन से, आप देख सकते हैं कि समीकरण 18.96 तथा 18.112 एक समान हैं जहां

$$k = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{एवं} \quad k' = \frac{k_4}{k_3}$$

समीकरण 18.96 अथवा समीकरण 18.112 के हर में पद $[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]$ की उपस्थिति का महत्व निम्नलिखित है :

- निर्मित $[\text{HBr}]$ अभिक्रिया दर का संदमन करता है
- उच्च $[\text{Br}_2]$ पर, संदमन अल्प होता है।
ये दोनों प्रागुक्तियां प्रायोगिक तौर पर सत्यापित की जा सकती हैं।

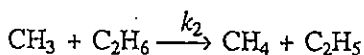
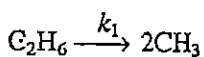
$\text{H}_2 - \text{Br}_2$ अभिक्रिया में, निर्मित उत्पाद के कारण संदमन होता है। कभी-कभी अनैच्छिक अभिक्रियाओं के संदमन के लिए कुछ पदार्थों के साथ अशुद्धियां जान बुझकर मिलाई जाती हैं। उदाहरणार्थ, खाद्य उत्पाद व्यापक तौर पर उन शृंखला अभिक्रियाओं द्वारा नष्ट हो जाते हैं जिनमें आक्सीकरण शामिल है। खाद्य उत्पादों के परिरक्षण (preservation) के लिए उन परिरक्षकों के प्रयोग करने की परिपाटी है जो आक्सीकरण का संदमन शृंखला संचरण मुक्त मूलक (chain propagating radicals) को दूर कर करते हैं। ऐसे प्रति-ऑक्सीकारक (anti-oxidant) प्लास्टिक तथा रबर के साथ भी मिलाए जाते हैं ताकि उनका अवकर्षण (degradation) रूक जाए।

मुक्त-मूलक अभिक्रियाएं

$\text{H}_2 - \text{Br}_2$ अभिक्रिया में, H तथा Br परमाणुओं के पास अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं तथा ये एकापरमाणुक मुक्त-मूलक कहलाते हैं। 1929 में, पैनथ और हौफेडिट्ज (Paneth and Hofeditz) ने यह बताई कि लेड टेट्रामेथिल ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$) के अपघटन द्वारा बहुपरमाणुक (polymeric) मुक्त मूलक (CH_3 मूलक) बनते हैं। यह पाया गया कि लेड दर्पण की भांति उस नली के गर्म भाग में निक्षेपित हो जाता है, जिसके द्वारा लेड टेट्रामेथिल वाष्प के साथ हाइड्रोजन गैस भेजा जाता है।



इस क्रिया विधि के अन्वेषण के पश्चात कई मुक्त मूलक अभिक्रियाओं का अध्ययन किया गया तथा उनकी अभिक्रिया दरों की व्याख्या के लिए शृंखला-क्रिया विधि प्रस्तावित की जा सकती है। इनका एक उदाहरण एथेन का तापीय अपघटन है जिसकी क्रिया विधि नीचे दी गई है :



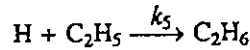
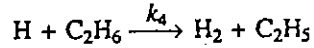
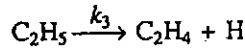
मूलक मध्यवर्तियों को NO जैसे पदार्थ का प्रयोग कर दूर किया जा सकता है। चूंकि NO अणु में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है। इसलिए यह मूलक मध्यवर्ती से संयुक्त हो जाता है। मूलक के पास भी एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है। इससे शृंखला समापन होता है। यहां NO अणु मूलक अपमार्जक (radical scavenger) कहलाता है। शृंखला-क्रिया विधि को सिद्ध करने के लिए, इस प्रकार के मूलक अपमार्जक प्रयोग किए जाते हैं।

जैसा कि हम मूलक अपमार्जक का प्रयोग कर किसी शृंखला अभिक्रिया को समाप्त कर सकते हैं वैसे ही मुक्त मूलक सुग्राहीकर (free radical sensitizer) जैसे

Pb(CH₃)₄ अथवा Hg(CH₃)₂ का प्रयोग कर हम किसी शृंखला अभिक्रिया का प्रारम्भ भी कर सकते हैं।

किसी कार्बनिक यौगिक की अपघटन दर बढ़ाने के लिए Pb(CH₃)₄ अथवा Hg(CH₃)₂ मिलाए जाते हैं। ऐसे पदार्थ अपघटित होते हैं तथा तंत्र में CH₃ मूलक बनते हैं। ये उस कार्बनिक यौगिकों का अपघटन शृंखला अभिक्रिया द्वारा प्रारम्भ करते हैं।

Pb(CH₃)₄ तथा Hg(CH₃)₂ के बारे में यह कहा जाता है कि ये किसी कार्बनिक यौगिकों के अपघटन के प्रति सुग्राही हैं।



मुक्त मूलकों जैसे CH₃ तथा C₂H₅ की पहिचान सीधे प्रायोगिक विधियों अथवा उनकी उत्पादों द्वारा की जाती है। प्रायोगिक रूप से प्राप्त दर नियम निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जाता है,

$$\text{दर} = k[C_2H_6] \quad \dots(18.114)$$

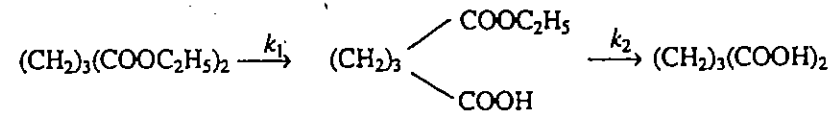
जहाँ k समग्र दर नियतांक है; k व्यष्टिगत प्रारम्भिक अभिक्रियाओं (individual elementary reactions) के दर नियतांकों का जटिल संयुग्मन (complex combination) है।

क्रमागत अभिक्रियाएं

हम मध्यवर्तियों की उपस्थिति की अभिधारणा (postulate) किए हैं। कई केसों में, एक चरण का मध्यवर्ती दूसरे चरण का अभिकारक होता है। ऐसी अभिक्रियाएं क्रमागत अभिक्रियाएं (consecutive reactions) कहलाती हैं। क्रमागत अभिक्रियाओं की दरों का वक्तव्य प्रारम्भ में ली गई अभिकारक की सांद्रताएं अथवा प्रत्येक स्तर पर निर्मित उत्पादों के पदों में दिया जा सकता है।

उदाहरण

डाइएथिल एडिपेट (diethyl adipate) का जल-अपघटन।



डाइएथिल एडिपेट

मोनोएथिल एस्टर

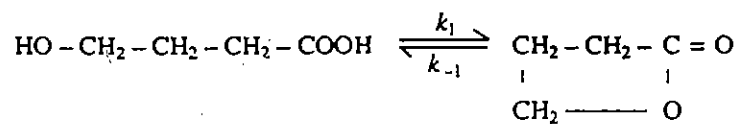
एडिपिक अम्ल

प्रतिकूल अभिक्रियाएं

प्रतिकूल अभिक्रियाओं (opposing reactions) में, अग्र एवं प्रतीप (reverse) दोनों अभिक्रियाओं की दरें महत्वपूर्ण होती हैं। क्रिया विधि प्रस्तावित करते समय दोनों अभिक्रिया दरों पर विचार किया जाता है।

उदाहरण

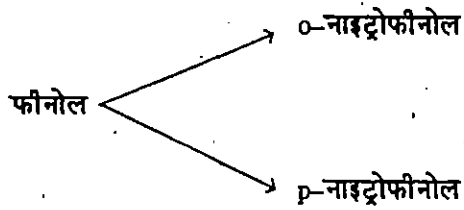
γ -हाइड्रॉक्सी ब्यूटरिक अम्ल (γ -hydroxy butyric acid) से ब्यूटिरोलैक्टोन (butyrolactone) का निर्माण।



समांतर अभिक्रियाएं

यदि एक अभिकारक एक से अधिक अभिक्रिया करता है, तो परिणामी अभिक्रियाएं समांतर अभिक्रियाएं (parallel reactions) कहलाती हैं। समांतर अभिक्रियाओं की दरें प्रत्येक केस में निर्मित उत्पादों की सांद्रताओं के पदों में मापी जा सकती हैं।

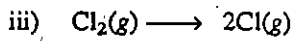
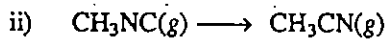
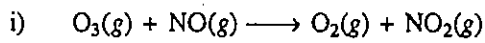
o-नाइट्रोफीनोल तथा p-नाइट्रोफीनोल देने वाला नाइट्रीकरण।



दूसरे भाग में हम एकाणुक अभिक्रिया दरों के सिद्धान्त की व्याख्या करेंगे।

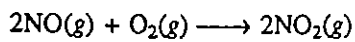
बोध प्रश्न 9

निम्नलिखित प्रारम्भिक अभिक्रियाओं के लिए, दर नियम लिखिए:



बोध प्रश्न 10

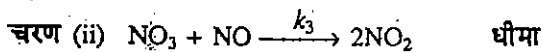
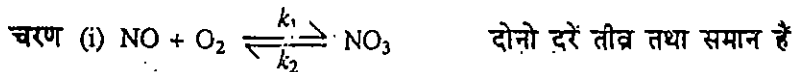
निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए,



दर नियम नीचे दिया गया है:

$$\text{दर} = k[NO]^2[O_2]$$

क्या दर नियम के साथ निम्नलिखित क्रिया विधि संगत है?



संकेत : NO_3 को एक मध्यवर्ती समझिए।

18.9 एकाणुक अभिक्रियाओं का सिद्धांत

एक एकाणुक अभिक्रिया एक ऐसी प्रारंभिक अभिक्रिया है जिसमें केवल एक अणु अथवा एक मूलक अभिक्रिया करता है। एकाणुक अभिक्रिया की कोटि एक होती है। कई गैस प्रावस्था की अभिक्रियाओं की भी कोटि एक होती है। ये अभिक्रियाएँ एकाणुक दर निर्धारक चरण द्वारा संपन्न होती हैं। परंतु, यह सवाल पैदा होता है कि अधिकारक अणु कैसे सक्रियण ऊर्जा प्राप्त करते हैं।

सक्रियण ऊर्जा (activation energy) वह न्यूनतम ऊर्जा है जिसकी आवश्यकता अधिकारक अणुओं द्वारा अभिक्रिया कर उत्पाद बनाने के लिए पड़ती है। यदि अणु अपनी सक्रियण ऊर्जा संघट्टन द्वारा प्राप्त करते हैं, तो प्रथम कोटि बलगतिकी की व्याख्या कठिन हो जाती है। एक संघट्टन प्रक्रिया में कम से कम दो अणु आवश्यक होते हैं, इसलिए द्वितीय कोटि बलगतिकी प्रत्याशित है न कि प्रथम कोटि बलगतिकी। 1922 में लिंडेमान तथा हिन्शैलवुड (Lindemann-Hinshelwood) ने एकाणुक अभिक्रियाओं की व्याख्या के लिए एक ऐसी क्रियाविधि प्रस्तावित की जिसमें अणु अपनी सक्रियण ऊर्जा संघट्टन द्वारा प्राप्त करते हैं।

आइए हम एक ऐसी अभिक्रिया पर विचार करें जिसमें अधिकारक गैस (X) के दो अणु संघट्टन कर एक सक्रियत अणु (X*) तथा एक सामान्य अणु (X) बनाते हैं। इस प्रकार का संघट्टन सक्रियणकारी संघट्टन (activating collision) कहलाता है।



$$X \text{ की सक्रियण दर} = k_a [X][X] \quad \dots(18.116)$$

सक्रियत अणु X* निम्नलिखित में से किसी एक के अनुसार अभिक्रिया कर सकता है।

- i) X* किसी दूसरे अणु X के साथ संघट्टन करता है तथा अतिरिक्त ऊर्जा खो देता है। इस प्रकार का संघट्टन निष्क्रियण संघट्टन (deactivating collision) कहलाता है।



$$X^* \text{ का निष्क्रियण दर} = k_a' [X^*][X] \quad \dots(18.118)$$

- ii) दूसरी तरफ, X* का क्षय, उत्पाद Y, दे सकता है।



$$X^* \text{ का क्षय दर} = \text{उत्पाद का निर्माण दर} = \frac{d[Y]}{dt} = k_b [X^*] \quad \dots(18.120)$$

ध्यान दें कि X* का क्षय एक एकाणविक अभिक्रिया है। यदि X* का उत्पाद में क्षय, दर निर्धारक चरण हो, तो समग्र अभिक्रिया दर निम्नलिखित व्यंजक द्वारा व्यक्त की जाती है।

$$\text{दर} = k_b [X^*] \quad \dots(18.121)$$

निम्नतम अवस्था (ground state) में अधिकारकों (अथवा उत्पादों) के पदों में किसी सक्रिय स्पीशीज, X*, की सांद्रता व्यक्त करने के लिए, स्थाई अवस्था सन्निकटन (steady state approximation) का प्रयोग किया जाता है।

इस प्रक्रम के अनुसार, यह माना जाता है कि अभिक्रिया प्रारम्भ होने के पश्चात् स्थाई अवस्था प्राप्त हो जाती है जैसे सक्रियित स्पीशीज़ की सांद्रता लगभग स्थिर रहे तथा समय के साथ परिवर्तित न हो।

अर्थात्, $\frac{d[X^*]}{dt} = 0$... (18.122)

स्थायी अवस्था सन्निकटन के अनुसार सभी अभिक्रियाशील मध्यवर्तियों की सांद्रताएं स्थिर रहें तथा अभिक्रिया के अधिकांश भाग के दौरान अल्प रहें।

इसका अर्थ यह है कि सक्रियित स्पीशीज़, X^* जैसे ही बनता है, उसका उपभोग भी हो जाता है। चूंकि X^* समीकरण 18.115 के अनुसार निर्मित होता है तथा समीकरणों 18.117 तथा 18.119 के अनुसार उनका उपभोग होता है,

$$\frac{d[X^*]}{dt} = 0 = k_a[X]^2 - k'_a[X][X^*] - k_b[X^*] \quad \dots(18.123)$$

$$[X^*](k'_a[X] + k_b) = k_a[X]^2$$

$$[X^*] = \frac{k_a[X]^2}{(k'_a[X] + k_b)} \quad \dots(18.124)$$

समीकरणों 18.121 तथा 18.124 का प्रयोग कर,

$$\text{दर} = \frac{k_a k_b [X]^2}{(k'_a [X] + k_b)} \quad \dots(18.125)$$

उच्च दाबों पर

उच्च दाबों पर, संघट्टन की संख्या बड़ी होती है तथा होने वाले निष्क्रियक संघट्टनों की प्राधिकता उच्च होती है। अर्थात्, निष्क्रियण की दर उत्पाद की निर्माण (क्षय द्वारा) दर से बड़ी होती है; X^* का एकाणविक क्षय दर उच्च दाब पर दर निर्धारक चरण होता है अर्थात्

$$k'_a [X^*][X] \gg k_b [X^*]$$

अथवा $k'_a [X] \gg k_b$... (18.126)

दूसरे शब्दों में,

$$k'_a [X] + k_b \approx k'_a [X] \quad \dots(18.127)$$

समीकरण 18.125 का प्रयोग कर, हम प्राप्त करते हैं कि

$$\text{दर} = \frac{k_a k_b [X]^2}{k'_a [X]} = \frac{k_a k_b}{k'_a} [X] \quad \dots(18.128)$$

दूसरे शब्दों में, दर की कोटि उच्च दाबों पर प्रथम होती है।

न्यून दाब पर

न्यून दाबों पर, संघट्टनों की संख्या घटती है। इसका अर्थ यह हुआ कि सक्रियित अणु जैसे ही निर्मित होते हैं, उत्पाद देना शुरू कर देते हैं तथा निष्क्रियक संघट्टनों के लिए अधिक समय नहीं बचता। दूसरे शब्दों में, X^* का द्विआणविक निर्माण दर निर्धारक चरण है। आगे, निष्क्रियक संघट्टनों की संख्या उत्पाद की निर्माण दर की तुलना में कम होती है।

$$k_b [X^*] \gg k'_a [X^*][X]$$

अथवा $k_b \gg k'_a [X]$... (18.129)

अथवा $k'_a [X] + k_b \approx k_b$... (18.130)

इस पाठ्यक्रम के समीकरण 2.41 से $p = cRT$ अथवा $p \propto c$. इसलिए जब किसी गैस का दाब उच्च होता है, तब उसकी सांद्रता भी उच्च होती है। जब सांद्रता उच्च होती है, तब संघट्टनों की संख्या अधिक होती है।

18.127 अथवा 18.130 जैसी समीकरणों सीमान्त दशाओं की उदाहरण हैं। इस प्रकार की सन्निकटन प्रक्रमों का प्रयोग कर, 18.125 जैसी जटिल समीकरण को सरल करना सम्भव है।

इसका समीकरण 18.125 में प्रयोग कर,

$$\text{दर} = \frac{k_a k_b [X]^2}{k_b} = k_a [X]^2 \quad \dots(18.131)$$

इसलिए न्यून दाबों पर यह अभिक्रिया द्वितीय कोटि इलगतिकी का पालन करता है। दाब के साथ अभिक्रिया की कोटि में परिवर्तन N_2O_5 के अपघटन जैसी अभिक्रियाओं में प्रेक्षित किया गया। इस प्रकार के परिवर्तन की प्रागुक्ति लिंडेमान-हिन्शैलवुड सिद्धान्त द्वारा भी किया जाता है। इस सिद्धान्त का प्रयोग कर, हम उच्च दाब पर N_2O_5 के एकाणविक अपघटन की व्याख्या कर सकते हैं।

18.10 अभिक्रिया दरों का सिद्धान्त

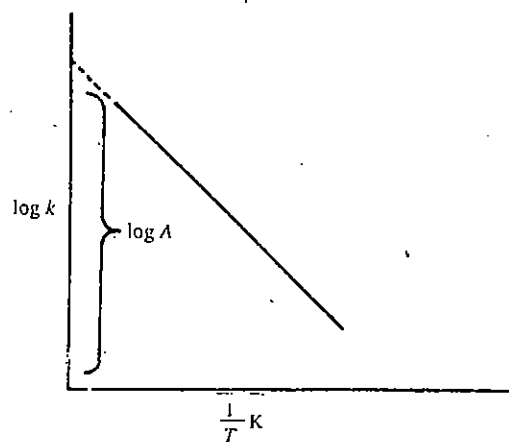
कई अभिक्रियाओं की दरें ताप में बढ़ोत्तरी के साथ बढ़ती हैं। आरेनिअस ने दर नियतांक, k , तथा ताप, T , के मध्य निम्नलिखित आनुभविक सम्बंध (empirical relationship) प्रस्तावित की।

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad \dots(18.132)$$

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT} \quad \dots(18.133)$$

चूँकि अभिक्रिया दर ताप के साथ बढ़ती है, दर नियतांकों के मानों के वक्तव्य के लिए ताप विनिर्दिष्ट किया जाता है।

जहाँ A आरेनिअस कारक (Arrhenius factor) अथवा आवृत्ति कारक (frequency factor) अथवा पूर्व चरघातांकी कारक (pre-exponential factor) कहलाता है तथा E_a सक्रियण ऊर्जा कहलाता है। सक्रियण ऊर्जा देहली ऊर्जा कहलाती है। यह ऊर्जा अधिकारकों को अभिक्रिया के लिए आवश्यक है। यदि $1/T$ के विरुद्ध $\log k$ का आलेख खींचा जाए तो कई अभिक्रियाओं के लिए एक ऋजु रेखा (चित्र 18.10) प्राप्त होती है। ऐसे केसों में, रेखा का ढाल $-E_a/2.303R$ होता है तथा $1/T = 0$ पर अन्तःखण्ड (intercept) से $\log A$ प्राप्त होता है।



चित्र 18.10 : $1/T$ के विरुद्ध $\log k$ का आलेख।

समीकरण 18.132 चरघातांकी रूप में निम्न प्रकार लिखा जाता है :

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \dots(18.134)$$

कुछ अभिक्रियाओं में आरेनिस समीकरण से विचलन के सम्भव कारण A तथा E_a का ताप के साथ परिवर्तन है। आरेनिस कारक की ताप पर निर्भरता की चर्चा संघट्टन सिद्धान्त में किया गया है। वर्तमान चर्चा में, हम मानते हैं कि A तथा E_a किसी अभिक्रिया के लिए नियतांक हैं।

यदि किसी अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा उच्च हो तो इसका अर्थ यह हुआ कि अभिक्रिया की ताप पर निर्भरता भी उच्च होती है। ऐसे केसों में, ताप में अल्प परिवर्तन से दर नियतांकों में अधिक परिवर्तन होता है।

यद्यपि किसी अभिक्रिया के सक्रियण ऊर्जा का परिकलन $1/T$ के विरुद्ध $\log k$ आलेख से किया जाता है, फिर भी इसको प्राप्त करने का दूसरा तरीका यह है कि दर नियतांकों (k_1 तथा k_2) का दो तापों (T_1 तथा T_2) पर परिकलन किया जाए। E_a तथा A को स्थिर मान तथा समीकरण 18.133 का प्रयोग कर, हम प्राप्त करते हैं कि

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_1} \quad \dots(18.135)$$

$$\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_2} \quad \dots(18.136)$$

समीकरण 18.135 के पदों को समीकरण 18.136 के पदों से घटाने पर,

$$\begin{aligned} \log \frac{k_2}{k_1} &= \frac{-E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &= \frac{-E_a}{2.303R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \end{aligned}$$

$$\text{अर्थात्, } \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad \dots(18.137)$$

आइए हम एक उदाहरण हल करें।

उदाहरण 16

SO_2Cl_2 के अपघटन के दर नियतांक 552 K पर $1.01 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ तथा 600 K पर $3.85 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ हैं। यह मानते हुए कि अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा तथा आवृत्ति कारक ताप पर निर्भर नहीं करते, इनका परिकलन कीजिए।

हल

समीकरण 18.137 से,

$$E_a = 2.303 \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1}$$

$$E_a = \left(\frac{2.303 \times 8.314 \times 552 \times 600}{48} \log \frac{3.85 \times 10^{-5}}{1.01 \times 10^{-6}} \right) \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_a = 2.09 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

समीकरण 18.133 में $T = 600 \text{ K}$ के लिए, $E_a = 2.09 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ तथा $k = 3.85 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ प्रतिस्थापित कर, हम पाते हैं कि

A का मात्रक k के मात्रक पर निर्भर करता है। प्रथम कोटि अभिक्रियाओं के लिए A का मात्रक s^{-1} होता है। यह आवृत्ति के समान हैं। यह इसका नाम, आवृत्ति कारक रखने का कारण है। A को पूर्व चरघातांकी कारक कहा जाता है क्योंकि यह समीकरण 18.134 में चरघातांकी पद के पूर्व आता है।

$$\log A = \log k + \frac{E_a}{2.303RT}$$

$$= -4.4145 + \frac{2.09 \times 10^5}{2.303 \times 8.314 \times 600}$$

$$\log A = -4.4145 + 18.1924 = 13.7779$$

$$A = \text{Antilog of } 13.7779$$

$$A = 6.00 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

अभिक्रिया दरों के संघट्टन सिद्धान्त की चर्चा के दौरान हम E_a , A तथा $e^{-E_a/RT}$ पदों का महत्व समझ सकते हैं।

संघट्टन सिद्धान्त

संघट्टन सिद्धान्त (collision theory) गैस प्रावस्था में द्विआणविक अभिक्रियाओं पर लागू होता है। कुछ परिवर्धनों के साथ, इसको एकाणविक (भाग 18.9 देखें) तथा त्रि-आणविक अभिक्रियाओं पर भी लागू किया जा सकता है। हम संघट्टन सिद्धान्त की व्याख्या निम्न प्रकार की गैस-प्रावस्था में द्वि-आणविक प्रारम्भिक अभिक्रियाओं के प्रयोग से कर सकते हैं।



संघट्टन सिद्धान्त के अनुसार, द्विआणविक अभिक्रिया की दर निम्न पर निर्भर करती है।

- समग्र संघट्टन आवृत्ति तथा
- बोल्ट्समान गुणक (Boltzmann factor)

यद्यपि अभिक्रिया दर के परिकलन के समय त्रिविम विन्यास कारक (steric factor) को भी लेते हैं। फिर भी इसको, संघट्टन सिद्धान्त के अधिशोधन (refinement) में समझते हैं।

समग्र संघट्टन आवृत्ति

समग्र संघट्टन आवृत्ति (Z_{XY}) मात्रक समय तथा मात्रक आयतन में X तथा Y के अणुओं के मध्य संघट्टन की संख्या है। केवल $X-Y$ संघट्टन को गिना जाता है न कि $X-X$ अथवा $Y-Y$ को, क्योंकि केवल $X-Y$ संघट्टन ही समीकरण 18.138 में इंगित अभिक्रिया के लिए जिम्मेदार हैं।

इस पाठ्यक्रम के इकाई 2 के भाग 2.11 में, हम एक गैस के अणुओं के बीच समग्र संघट्टन आवृत्ति के परिकलन के लिए समीकरण 2.52 की व्युत्पत्ति किए। समग्र संघट्टन आवृत्ति (Z) की व्युत्पत्ति निम्नलिखित व्यापक सम्बंध का प्रयोग कर किया जा सकता है।

$$Z = \pi \times (\text{संघट्टन त्रिज्या})^2 \times$$

$$(\text{गैस अणुओं की औसत आपेक्षिक चाल}) \times \dots(18.139)$$

$$(\text{संख्या घनत्व}) \times (\text{संख्या घनत्व}) \times (\text{संशोधन गुणक})$$

समग्र संघट्टन आवृत्ति (Z_{XY}) के परिकलन के लिए समीकरण 18.139 के अनुसार, हम निम्नलिखित सम्बंधों का प्रयोग करेंगे।

$$(i) \text{ संघट्टन त्रिज्या} = \sigma_{XY} = \frac{1}{2} (\sigma_X + \sigma_Y) \quad \dots(18.140)$$

जहां σ_X तथा σ_Y अणुओं X तथा Y की त्रिज्याएँ हैं। संघट्टन त्रिज्या σ_{XY} एक X अणु तथा एक Y अणु के मध्य निकटतम उपगमन (closest approach) की दूरी है।

(ii) अणुओं X तथा Y की औसत आपेक्षिक चाल = $\left(\frac{8k_b T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$... (18.141)

जहाँ k_b बोल्ट्समान नियतांक है (पदाक्षर b, k के साथ इसलिए जोड़ा जाता है कि इसका दर नियतांक से विभेद हो सके), T ताप है तथा μ समानीत द्रव्यमान (reduced mass) है।

ध्यान रहे $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_X} + \frac{1}{m_Y}$... (18.142)

अथवा $\mu = \frac{m_X m_Y}{m_X + m_Y}$... (18.143)

जहाँ m_X तथा m_Y , X तथा Y के एक अणु के द्रव्यमान हैं।

(iii) आइए अब हम कारक (संख्या घनत्व \times संख्या घनत्व) का परिकलन करते हैं। चूँकि हमारे पास दो प्रकार के अणु X तथा Y है इसलिए हमें समीकरण 18.148 का प्रयोग कर X तथा Y दोनों के लिए संख्या घनत्वों पर विचार करना चाहिए।

(X का संख्या घनत्व) \times (Y का संख्या घनत्व)
 $= N_A[X] \cdot N_A[Y] = N_A^2 [X][Y]$... (18.149)

X तथा Y के अणुओं के मध्य संघट्टन के केस में (अर्थात् विभिन्न गैसों के अणुओं के मध्य) संशोधन गुणक (correction factor) की आवश्यकता नहीं है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि X के प्रत्येक अणु तथा Y के प्रत्येक अणु के मध्य संघट्टन का परिकलन करते हैं। प्रत्येक संघट्टन को केवल एक बार गिना जाता है। इसलिए संशोधन गुणक को छोड़कर तथा समीकरणों 18.139, 18.140, 18.141 तथा 18.149 का प्रयोग कर, हम प्राप्त करते हैं कि

$Z_{XY} = \pi\sigma_{XY}^2 \left(\frac{8k_b T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} N_A^2 [X][Y]$... (18.150)

इस प्रकार हम X के प्रत्येक अणु तथा Y के प्रत्येक अणु के मध्य संघट्टन की समग्र संघट्टन आवृत्ति के परिकलन में उपयोगी संबंध प्राप्त किए। इसके और आगे हम बोल्ट्समान गुणक के महत्व का अध्ययन करेंगे।

बोल्ट्समान गुणक

आप निश्चित रूप से महसूस करेंगे कि X तथा Y के अणुओं के मध्य सभी संघट्टनें उत्पाद नहीं बनाती हैं। केवल वे संघट्टन जिसमें संघट्टन करने वाली अणुओं की ऊर्जा कुछ क्रान्तिक मान E_a (इसको ओरनिअस समीकरण के अनुसार सक्रियण ऊर्जा से जाना जाता है) के बराबर अथवा अधिक होती है, X तथा Y के मध्य अधिक्रिया सम्पन्न कराने में प्रभावी होते हैं। यदि $E_a \gg RT$ तो बोल्ट्समान कारक, $e^{-E_a/RT}$ उन संघट्टनों का अंश देते हैं जिसमें संघट्टनकारी अणुओं की ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर अथवा अधिक होती है।

बोल्ट्समान गुणक = $e^{-E_a/RT}$... (18.151)

अधिक्रिया दर का परिकलन

समग्र संघट्टन आवृत्ति तथा बोल्ट्समान गुणक का गुणनफल प्रति मात्रक समय तथा प्रति मात्रक आयतन में अधिकारी X तथा Y के अणुओं की संख्या देता है। यह पदों,

इकाई 2 के भाग 2.9 के समीकरण 2.47 के अनुसार,

किसी गैस अणु का औसत चाल (\bar{c}) = $\left(\frac{8RT}{\pi M_m}\right)^{\frac{1}{2}}$

अर्थात्, किसी गैस अणु का औसत चाल = $\left(\frac{8k_b T}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$... (18.144)

चूँकि $R = N_A k_b$, $M_m = N_A m$ जहाँ M_m मोलर द्रव्यमान है तथा m गैस के एक अणु का द्रव्यमान है तथा N_A आवोगाद्रो नियतांक है।

कणों की आपेक्षिक चाल के परिकलन के समय गैस के एक अणु के द्रव्यमान के स्थान पर समानीत द्रव्यमान μ के प्रयोग का प्रचलन है।

इसलिए X तथा Y अणुओं की औसत आपेक्षिक चाल = $\left(\frac{8k_b T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$

यह समीकरण 18.141 के समान है।
 $\mu = \frac{M_X M_Y}{M_X + M_Y} \cdot \frac{1}{N_A}$... (18.145)

जहाँ M_X, M_Y तथा N_A , X का मोलर द्रव्यमान, Y का मोलर द्रव्यमान तथा आवोगाद्रो नियतांक हैं। समीकरण 18.145 समीकरण 18.143 से आता है क्योंकि

किसी पदार्थ के एक अणु का द्रव्यमान = $\frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{\text{आवोगाद्रो नियतांक}}$

किसी गैस का संख्या घनत्व इकाई 2 के उपभाग 2.8.2 में परिभाषित किया गया है;

संख्या घनत्व = $\frac{\text{गैस अणुओं की संख्या}}{\text{गैस का आयतन}}$
 $= \frac{\text{गैस का दाब}}{\text{बोल्ट्समान नियतांक} \times \text{ताप}}$
 $= \frac{P}{k_b T}$... (18.146)

समीकरण 2.41 से ध्यान रखें कि गैस की सांद्रता

$$= \frac{\text{गैस मोलों की संख्या}}{\text{गैस का आयतन}} \\ = \frac{P}{RT}$$

अर्थात् गैस की सांद्रता = $\frac{P}{N_A k_b T}$

$$= \frac{\text{संख्या घनत्व}}{N_A} \quad \dots(18.147)$$

जहां N_A आवोगाद्रो नियतांक है।

अर्थात्, गैस का } = $N_A \times$ (गैस }
संख्या घनत्व } की सांद्रता }
... (18.148)

बोल्ट्समान गुणक किसी विशिष्ट मान के बराबर अथवा अधिक ऊर्जा रखने वाले अणुओं की संख्या के परिकलन में उपयोगी होता है। बोल्ट्समान गुणक दूसरे शब्दों में ऊर्जा स्तरों की समष्टि (population of energy levels) के परिकलन में सहायक है।

$$[X] = \frac{X \text{ के मोलों की संख्या}}{\text{आयतन}} \\ = \frac{X \text{ के अणुओं की संख्या}}{N_A \times \text{आयतन}} \\ = \frac{X \text{ का संख्या घनत्व}}{N_A}$$

समग्र संघट्टन आवृत्ति तथा बोल्ट्समान गुणक के परिभाषाओं का पालन करता है। मात्रक समय में प्रयुक्त X अथवा Y की सांद्रताओं (अथवा मात्रक आयतन में X अथवा Y के मोलों की संख्या) के पदों में अभिक्रिया दर प्राप्त करने के लिए, हम गुणनफल $Z_{XY} e^{-E_a/RT}$ को आवोगाद्रो नियतांक द्वारा भाग देते हैं।

$$\text{अभिक्रिया दर} = \frac{-d[X]}{dt} = \frac{-d[Y]}{dt} \\ = \frac{Z_{XY} e^{-E_a/RT}}{N_A} \quad \dots(18.152)$$

समीकरणों 18.150 तथा 18.152 का प्रयोग कर,

अभिक्रिया दर

$$= \pi \sigma_{XY}^2 \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A^2 [X][Y] e^{-E_a/RT} \times \frac{1}{N_A} \\ = \pi \sigma_{XY}^2 \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A [X][Y] e^{-E_a/RT} \quad \dots(18.153)$$

परिभाषा द्वारा, किसी द्वि-आणविक प्रारम्भिक अभिक्रिया दर समीकरण 18.138 के अनुसार निम्नलिखित है :

$$\text{अभिक्रिया दर} = k [X][Y] \quad \dots(18.154)$$

समीकरणों 18.153 तथा 18.154 की तुलना करने पर,

$$k = \pi \sigma_{XY}^2 \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A e^{-E_a/RT} \quad \dots(18.155)$$

समीकरण 18.155 संघट्टन सिद्धान्त के अनुसार किसी द्वि-आणविक अभिक्रिया के लिए दर नियतांक का सैद्धान्तिक मान देता है। $\pi \sigma_{XY}^2$ औसत संघट्ट परिक्षेत्र (mean-collision cross section) कहलाता है।

संघट्टन सिद्धान्त तथा आरेनिअस सिद्धान्त (एक तुलना)

आप आरेनिअस (समीकरण 18.134) की तुलना 18.155 के साथ करें। आप देख सकते हैं कि आवृत्ति कारक A को निम्न प्रकार व्यक्त किया जाता है,

$$A = \pi \sigma_{XY}^2 \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A \quad \dots(18.156)$$

समीकरण 18.156 से, आप देख सकते हैं कि A ताप पर निर्भर करता है जैसा कि आरेनिअस समीकरण द्वारा इसकी प्राप्ति की गई। फिर भी, ताप के छोटे परास तक A में परिवर्तन सार्थक नहीं है। आरेनिअस कारक, A' तथा $T^{1/2}$ के गुणनफल के रूप में व्यक्त किया जाता है जहां A' ताप स्वतंत्र नियतांक तथा T ताप है।

$$A = A' T^{1/2}$$

जहां $A' = \pi \sigma_{XY}^2 \left(\frac{8k_b}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A$

कारक $T^{1/2}$, A की ताप पर निर्भरता इंगित करता है, जैसा कि समीकरण 18.156 में दिया गया है।

$$\text{इसलिए } \log A = \log A' T^{1/2} = \log A' + \frac{1}{2} \log T$$

समीकरण 18.133 में इसका प्रयोग कर

$$\log k = \log A' + \frac{1}{2} \log T - E_a/2.303RT$$

$$\log k - \frac{1}{2} \log T = \log A' - E_a/2.303RT$$

E_a तथा A के प्रायोगिक मानों को प्राप्त करने की अच्छी विधि यह है कि $1/T$ के विरुद्ध $\log k - \frac{1}{2} \log T$ को आलेखित किया जाए।

आलेख का ढाल E_a देता है क्योंकि

$$\text{ढाल} = -E_a/2.303R$$

अन्तःखण्ड $\log A'$ मान देता है। A' मानों से किसी ताप पर A प्राप्त किया जा सकता है क्योंकि

$$A = A' T^{1/2}$$

इस प्रकार प्राप्त किया A का मान प्रायोगिक मान होता है।

यह पाया गया कि सरल अणुओं के मध्य अभिक्रियाओं में, A के प्रायोगिक मान तथा संघट्टन सिद्धान्त से (समीकरण 18.156) प्राप्त मान के मध्य अच्छी सहमति होती है। जटिल अणुओं वाले अभिक्रियाओं में A के दोनो मानों के मध्य विसंगति पाई जाती है। A के दोनो मानों के मध्य विसंगति की व्याख्या करने के लिए त्रिविम विन्यास कारक (steric factor) के पदों में समीकरणों 18.155 तथा 18.156 में अधिशोधन का सुझाव दिया गया।

त्रिविम विन्यास कारक

यद्यपि अणुओं को संघट्टनों से आवश्यक ऊर्जा मिलती है, फिर भी अभिक्रिया तभी होती है, जब अणुओं में उचित विन्यास हो। दूसरे शब्दों में, अधिकारी स्पीशीज में उचित स्थानिक विन्यास (spatial orientation) होता है जिससे अभिक्रिया संपन्न होती है। जटिल अणुओं के केस में, अभिक्रिया के लिए उचित विन्यास प्राप्त करने की प्रायिकता सरल अणुओं की तुलना में कम होती है। उचित स्थानिक विन्यास की आवश्यकता पूरा करने के लिए त्रिविम विन्यास अथवा प्रायिकता कारक (P) भी समीकरण 18.155 के दायीं तरफ जोड़ा गया।

$$\text{इसलिए } k = P \pi \sigma_{XY}^2 \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_a/RT} \quad \dots(18.157)$$

$$\text{तथा } A = P \pi \sigma_{XY}^2 \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A \quad \dots(18.158)$$

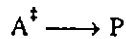
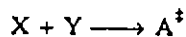
$$\text{और } P = \frac{A \text{ (प्रायोगिक)}}{A \text{ (सैद्धांतिक)}} \quad \dots(18.159)$$

जटिल अणुओं के मध्य अभिक्रिया के लिए त्रिविम विन्यास मान बहुत कम होता है। हम यह प्रत्याशा करते हैं कि त्रिविम विन्यास कारक एक से कम होता है। परन्तु कई तीव्र अभिक्रियाएं ज्ञात हैं जिनके लिए त्रिविम विन्यास कारक एक से बहुत अधिक होता है। संघट्टन सिद्धान्त ऐसे केसों की व्याख्या नहीं करता है। आइए अब हम सक्रियित संकुल सिद्धान्त का अध्ययन करें जो अभिक्रिया दरों के परिकलन की अच्छी विधि देता है।

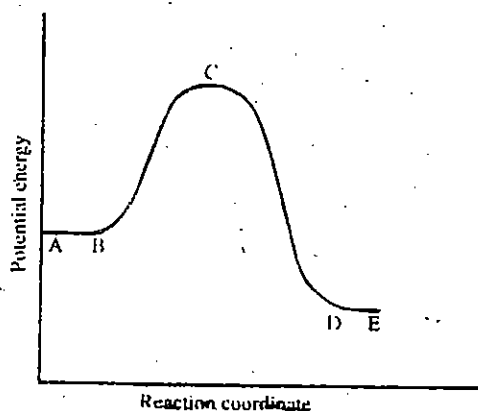
सक्रियित संकुल सिद्धान्त

सक्रियित संकुल सिद्धान्त (Activated complex theory) अथवा अभिक्रिया दरों का निरपेक्ष

सिद्धांत उत्पाद, P, के निर्माण के लिए पूर्वागत चरण के रूप में अभिकारकों (X तथा Y) से सक्रियित संकुल (A^\ddagger) का निर्माण देता है।



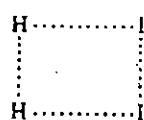
सक्रियित संकुल सिद्धांत के मुख्य लक्षण नीचे दिए गए हैं। अभिकारक अणु एक दूसरे के संस्पर्श में आते हैं। इस प्रक्रम में कुछ आवंध विकृत (distorted) हो जाते हैं। कुछ आवंध परमाणुओं अथवा समूहों के विनिमय अथवा निकलने से बनते हैं। उत्पाद के निर्माण से पूर्व अभिकारकों से निर्मित संयुक्त अणु (composite molecule) सक्रियित संकुल (activated complex) कहलाता है। तत्पश्चात् सक्रियित संकुल उत्पाद में अपघटित हो जाता है। अभिक्रिया अनुक्रम चित्र 18.11 की भांति निरूपित किया जा सकता है।



चित्र 18.11 : अभिक्रिया निर्देशांक (Reaction coordinate) के फलन के रूप में स्थितिज ऊर्जा (potential energy) में परिवर्तन का ग्राफीय निरूपण।

तंत्र की कुल स्थितिज ऊर्जा y अक्ष पर दिया गया है तथा अभिक्रिया निर्देशांक x अक्ष पर दिया गया है। अभिक्रिया निर्देशांक बन्ध दूरियों तथा बन्ध कोणों में तत्कालिक परिवर्तनों का अनुक्रम है। ऐसे परिवर्तन अभिकारकों से उत्पादों के निर्माण के दौरान होते हैं।

एक अणु H_2 तथा एक अणु I_2 के मध्य अभिक्रिया पर विचार करें। आइए हम कल्पना करें कि प्रारंभ में दोनों अणु काफी दूर हैं तथा तंत्र की कुल स्थितिज ऊर्जा H_2 तथा I_2 की स्थितिज ऊर्जाओं के योग के बराबर होता है। अभिक्रिया के इस भाग को चित्र 18.11 के AB वक्र के क्षैतिज (horizontal) भाग में प्रदर्शित किया गया है। जैसे-जैसे दो अणु एक दूसरे के करीब उस सीमा तक पहुँचते हैं कि कक्षकों का अतिव्यापन (overlap) प्रारंभ हो जाता है (वक्र में बिंदु B), H-H तथा I-I बंध तानित हो जाते हैं तथा HI बंध बनना प्रारंभ हो जाता है। कुल स्थितिज ऊर्जा बढ़ना प्रारंभ हो जाता है तथा इसको वक्र BC के ऊत्थान भाग द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। जैसे-जैसे भाग H-H तथा I-I बंधों के टूटने तथा I-H बंध के निर्माण की सीमा बढ़ती है तो एक ऐसा बिंदु मिलता है जिस पर स्थितिज ऊर्जा सबसे अधिक होती है (बिंदु C)। सक्रियित संकुल को नीचे संयुक्त अणु के रूप में प्रदर्शित किया गया है। इसकी स्थितिज ऊर्जा अधिकतम होती है।



सक्रियित संकुल

स्थितिज ऊर्जा वक्र में उच्चिष्ठ बिंदु संक्रमण अवस्था कहलाता है। बन्धों में थोड़ी सी भी विकृति जैसे H-I बंध में संपीडन (compression) तथा H-H व I-I बंधों के तनन

(stretching) में से सक्रियित संकुल संक्रमण अवस्था से गुजर सकता है। CD के अनुगत पथ घटनाओं के उस अनुक्रम को प्रदर्शित करता है जिससे H-H तथा I-I बंध पूर्णतः भंग हो जाते हैं तथा H-I बंध बनता है। क्षैतिज भाग DE दो H-I अणुओं की कुल स्थितिज ऊर्जा प्रदर्शित करता है। यद्यपि सक्रियित संकुल अणुओं का अंश अभिकारक बना सकता है (CB पथ के अनुगत) साथ ही उत्पादों का निर्माण भी निश्चित है। ऐसा तब होता है जब सक्रियित संकुल संक्रमण अवस्था में होते हैं। सक्रियित संकुल का वह अंश जो उत्पाद में परिवर्तित हो जाते हैं, पारगमन गुणांक (transmission coefficient) कहलाता है तथा अधिकांश केसों में, यह 1 के बराबर होता है।

अभिक्रिया के लिए ऊर्जा की आवश्यकता

आइए अब हम अभिक्रिया के लिए ऊर्जा लक्षण पर विचार करें। ऊर्जा-रोधिका (energy barrier) पार करने के लिए अभिकारकों को ऊर्जा की आवश्यकता की पूर्ति अणुओं की स्थानांतरीय तथा कम्पन ऊर्जा से होती है। संक्रमण अवस्था पर, सक्रियित संकुल में सभी परमाणुओं की गति जटिल कम्पनिक होती है। सक्रियित संकुल में एक विशिष्ट कम्पन की विधा होती है जिससे यह अस्थाई हो जाता है। यदि सक्रियित संकुल इस कम्पनिक विधा के संगत आवृत्ति से कम्पन करे, तो यह उत्पादों में अपघटित हो जाता है।

सक्रियित संकुल उन परमाणुओं का विन्यास है जिससे अभिकारक अणु ऊर्जा रोधिका के शिखर के नजदीक होती है। अभिकारक तथा उत्पाद इससे अलग होते हैं। संक्रमण अवस्था स्थितिज ऊर्जा वक्र के उच्चिष्ठ बिन्दु होता है।

सक्रियित संकुल सिद्धांत के प्रयोग से दर नियतांक का परिकलन

सांख्यिकीय ऊष्मागतिकी (Statistical thermodynamics) के आधार पर, इरिंग (Eyring) सक्रियित संकुल सिद्धांत का विकास किया। इस सिद्धांत का आधारीय अभिगृहीत यह है कि सक्रियित संकुल तथा अभिकारकों के मध्य साम्य रहता है। आइए हम द्वि-आणविक गैस प्रावस्था अभिक्रिया का विचार करें,



जहां X तथा Y अभिकारक हैं तथा A^\ddagger सक्रियित संकुल है। तब सक्रियित संकुल अपघटित होकर उत्पाद P देता है।



उत्पाद की निर्माण दर निम्नलिखित पर निर्भर करती है:

- (i) सक्रियित संकुल की सांद्रता तथा
- (ii) वह आवृत्ति जिससे यह उत्पाद में रूपान्तरित होता है। यह एक उस कम्पनिक विधा की आवृत्ति है, जिसके सापेक्ष सक्रियित संकुल अस्थाई होता है।

विस्तृत परिकलन का प्रयोग कर, एक ऐसे व्यंजक की व्युत्पत्ति संभव है जो प्रारम्भिक अभिक्रिया, $X + Y \longrightarrow P$, के दर नियतांक (k) के परिकलन में उपयोगी होता है (इस अभिक्रिया के लिए चरण समीकरण 18.160 तथा 18.161 में दिए गए हैं)। हम केवल अतिम व्यंजक का वक्तव्य देंगे। लेकिन विस्तृत व्युत्पत्ति नहीं देंगे।

$$k = \frac{RT}{p^0} \cdot \frac{k_b T}{h} \cdot K_p = \frac{Rk_b T^2}{p^0 h} \cdot K_p \quad \dots(18.162)$$

जहां K_p = सक्रियित संकुल की निर्माण का साम्य नियतांक है। यह नियतांक सक्रियित संकुल के उस कम्पन को समायोजित करने के पश्चात लिया गया है जिसके सापेक्ष यह अस्थाई होता है।

T = ताप

k_b = बोल्ट्समान नियतांक

आबंध विखंडन (bond breaking) एक ऊर्जा आवश्यक प्रक्रम है तथा आबंध निर्माण ऊर्जा मुक्त करने वाला प्रक्रम है। सक्रियित संकुल के निर्माण तथा इसकी उत्पादों में अपघटन के लिए नेट ऊर्जा की आवश्यकता की पूर्ति अभिकारकों के स्थानान्तरण अथवा कम्पन ऊर्जाओं से होती है।

$$\frac{RT}{p^\circ} = \text{ऐसी संशोधन है जिसमें } p^\circ \text{ मानक दाब है (1 bar)}$$

$$h = \text{प्लांक नियतांक}$$

$$R = \text{गैस नियतांक}$$

वान्ट हाफ समताप (इस पाठ्यक्रम के इकाई 14 के समीकरण 14.17) का प्रयोग कर,

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_p \quad \dots(18.163)$$

जहाँ ΔG^\ddagger सक्रियण का मोलर गिब्स ऊर्जा है।

$$\text{इसलिए } K_p = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad \dots(18.164)$$

समीकरण 18.162 में समीकरण 18.164 का प्रयोग करने से,

$$k = \frac{Rk_b T^2}{hp^\circ} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad \dots(18.165)$$

इकाई 9 के समीकरण 9.15 के प्रयोग से

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \dots(18.166)$$

जहाँ ΔH^\ddagger तथा ΔS^\ddagger क्रमशः सक्रियण की मोलर एन्थैल्पी (enthalpy of activation) तथा सक्रियण की मोलर एन्ट्रॉपी (entropy of activation) हैं। समीकरण 18.165 में समीकरण 18.166 के प्रयोग से,

$$k = \frac{Rk_b T^2}{hp^\circ} e^{-(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)/RT}$$

$$\text{अर्थात् } k = \frac{Rk_b T^2}{hp^\circ} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad \dots(18.167)$$

समीकरण 18.132 के अवकल रूप के प्रयोग से, किसी द्वि-आणविक गैस प्रावस्था अभिक्रिया का निम्नलिखित संबंध प्राप्त करना सम्भव है (परिशिष्ट II देखें)

$$\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT \quad \dots(18.168)$$

समीकरण 18.167 तथा 18.168 के प्रयोग से,

$$k = \frac{Rk_b T^2}{hp^\circ} e^{-(E_a - 2RT)/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

$$k = \frac{Rk_b T^2}{hp^\circ} e^{-E_a/RT} e^2 e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad \dots(18.169)$$

समीकरण 18.169 के साथ आरेनियस समीकरण (समीकरण 18.134) की तुलना करने पर

$$e = 1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \dots$$

$$\approx 2.718$$

$$\text{जहाँ } 1! = 1$$

$$2! = 1 \times 2$$

$$3! = 1 \times 2 \times 3$$

ध्यान रखें कि 1!, 2!, इत्यादि को एक का क्रमगुणित, दो का क्रमगुणित इत्यादि के रूप में पढ़ा जाता है। उपरोक्त व्यंजक में, '.....', अनंत श्रेणी को इंगित करता है।

$$A = \frac{Rk_b T^2}{hp^\circ} e^2 e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad \dots(18.170)$$

$$\text{इसलिए } e^{\Delta S^\ddagger/R} = \frac{hp^\circ}{Rk_b T^2 e^2} \cdot A$$

$$\text{अर्थात् } e^{\Delta S^\ddagger/R} = 7.8119 \times 10^{-11} \frac{A}{T^2} \quad \dots(18.171)$$

(नियतांकों को प्रतिस्थापित करने पर)

$$\text{प्राकृतिक लघुगणक का प्रयोग करने से, } \Delta S^\ddagger/R = \ln 7.8119 \times 10^{-11} \frac{A}{T^2}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta S^\ddagger &= 2.303R (\log 7.8119 \times 10^{-11} + \log A/T^2) \\ &= (19.15 \log A/T^2 - 193.6) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad \dots(18.172)$$

इस प्रकार ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger तथा ΔG^\ddagger का परिकलन किसी दिए गए ताप पर तब किया जा सकता है यदि A तथा E_a ओरेनिअस आलेख (चित्र 18.10) से ज्ञात हों।

संघट्टन सिद्धांत तथा सक्रियित संकुल सिद्धांत की तुलना

प्रायोगिक तौर पर प्राप्त A के मान तथा संघट्टन सिद्धांत के अनुसार परिकलित A के मान के मध्य विसंगति की व्याख्या के लिए हमने समीकरण 18.157 में त्रिविम विन्यास का प्रयोग किया। सक्रियित संकुल सिद्धांत में कारक $e^{\Delta S^\ddagger/R}$ होता है जो त्रिविम विन्यास के लिए जिम्मेदार है।

यह प्रेक्षित किया गया है कि कई अभिक्रियाओं के लिए ΔS^\ddagger ऋणात्मक होता है। इस प्रकार का ऋणात्मक मान अव्यवस्था (disorderliness) में घटोत्तरी को इंगित करता है। यह समझने योग्य है क्योंकि संघट्टन के दौरान, कण एक दूसरे के करीब पहुँच जाते हैं जिससे यादृच्छिकता में घटोत्तरी होता है। ΔS^\ddagger का ऋणात्मक मान, $e^{\Delta S^\ddagger/R}$ के मान को घटाता है तथा इससे समीकरण 18.170 के अनुसार A भी घटता है। सक्रियण की एन्ट्रॉपी की बड़े ऋणात्मक मान व्यापक तौर पर जटिल अणुओं वाली अभिक्रियाओं में प्रेक्षित किया गया है। उचित अभिविन्यास की जरूरत जटिल अणु के केस में अधिक होता है तथा इससे यादृच्छिकता में अधिक कमी होती है। इस प्रकार सक्रियण की एन्ट्रॉपी तथा आवृत्ति कारक के जटिल अणुओं वाली अभिक्रियाओं में बहुत कम होने की प्रत्याशा की गई।

संघट्टन सिद्धांत अथवा सक्रियित संकुल सिद्धांत की चर्चा के दौरान हम केवल गैस प्रावस्था अभिक्रियाओं पर विचार करते हैं। विलयन में अभिक्रिया दरों का अध्ययन विलायक की भूमिका के कारण जटिल है। इस पाठ्यक्रम में, हम विलयनों में अभिक्रिया दरों की चर्चा नहीं करेंगे।

बोध प्रश्न 11

किसी अभिक्रिया के लिए द्वितीय कोटि दर नियतांक दो तापों पर नीचे दिए गए हैं।

T/K	298	308
$10^5 \times k/M^{-1} s^{-1}$	8.8	28

इस अभिक्रिया के सक्रियण ऊर्जा का परिकलन कीजिए।

बोध प्रश्न 12

अभिक्रिया, $2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$ के लिए ओरेनिअस गुणांक का मान $9.4 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ है। 298 K पर इस अभिक्रिया की सक्रियण एन्ट्रॉपी का परिकलन कीजिए।

18.11 तीव्र अभिक्रियाएं

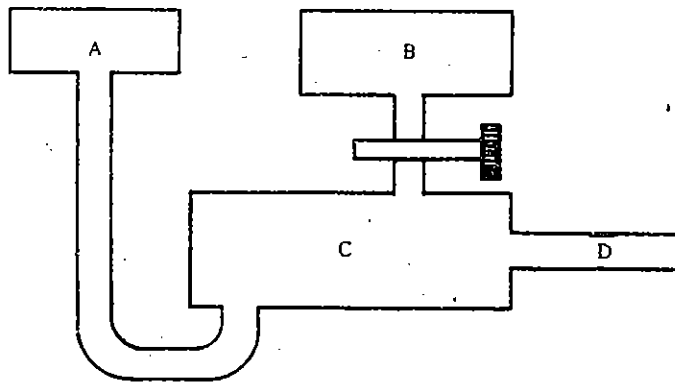
कई अभिक्रियाएं इतनी तीव्र होती हैं कि भाग 18.3 में व्यक्त साधारण प्रायोगिक विधियां इनकी दरों अथवा दर नियतांकों के मापन के लिए अनुपयुक्त होती हैं। इस प्रकार की अभिक्रियाएं तीव्र अभिक्रिया कहलाती हैं। तथा इनकी अर्ध आयु काल $10^{-2} s$ से कम होता है। तीव्र अभिक्रियाओं के दर नियतांकों के मापन हेतु कुछ विशेष तकनीकों का प्रयोग किया जाता है :

- स्फुर प्रकाशी अपघटन (flash photolysis)
- प्रवाह विधि (flow method) तथा
- विश्रान्ति विधि (relaxation method)

उपर्युक्त तीन विधियों में से हम पहली विधि की चर्चा इस पाठ्यक्रम के इकाई 19 में करेंगे। अब हम अन्य दो विधियों के सिद्धांतों पर विचार करते हैं।

प्रवाह विधि

प्रवाह विधि में दो युक्तियां होती हैं। सतत प्रवाह विधि (चित्र 18.12) में, अभिक्रियाशील विलयन अथवा गैस अलग-अलग बर्तनों (A तथा B) में लिए जाते हैं तथा ये एक प्रेक्षण नली (D) में मिश्रण चैम्बर (C) द्वारा भेजा जाता है। प्रेक्षण नली के अनुगत विभिन्न स्थानों पर, मिश्रण का सांद्रता कुछ भौतिक विधियों द्वारा ज्ञात किया जाता है।



चित्र 18.12 : सतत प्रवाह विधि-उपकरण।

इस विधि का प्रयोग कर, 10^{-3} s में पूर्ण होने वाली अभिक्रियाओं का अध्ययन किया जा सकता है। परंतु इस विधि में अभिकारकों के अधिक आयतन की आवश्यकता होती है। किसी प्रतिदर्श के कम आयतन का प्रयोग कर अभिक्रिया दरों के अध्ययन के लिए, एक परिष्कृत विधि (refined method) प्रयोग में लाई जाती है। इसको परिरुद्ध प्रवाह विधि (stopped flow method) से जाना जाता है। अभिक्रियाशील विलयनों को एक उस मिश्रक चैम्बर में (mixing chamber) जेटों (jets) द्वारा भेजा जाता है जहाँ मिश्रण बहुत तीव्र होता है (10^{-3} s में)। विलयन मिश्रण चैम्बर से अभिक्रिया चैम्बर में चला जाता है। फिर प्रवाह को अचानक रोक दिया जाता है तथा उपयुक्त भौतिक विधियों का प्रयोग कर मापन लिए जाते हैं। इस विधि का व्यापक तौर पर प्रयोग एन्जाइम बलगतिकी (enzyme kinetics) के अध्ययन के लिए किया जाता है।

विश्रान्ति विधि

ताप झंप (temperature jump) एक ऐसा प्रक्रम है जिसमें ताप में अचानक परिवर्तन कर साम्य स्थिति को बदला जाता है। विद्युत् विसर्जन (electric discharge) अथवा लेसर विसर्जन (laser discharge) के प्रयोग से 10^{-7} s में 5 K से 10 K तक का ताप झंप कराया जा सकता है।

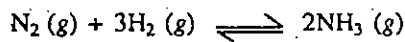
10^{-5} s अथवा इससे भी कम समय में पूर्ण होने वाली अभिक्रियाओं के अध्ययन में एक समस्या यह आती है कि अभिकारकों के मिश्रण में लगा समय अभिक्रिया के पूर्ण होने में लगे समय से अधिक कम होना चाहिए। इस समस्या को दूर करने के लिए विश्रान्ति विधियों का विकास किया गया। विश्रान्ति विधि में, साम्य पर किसी अभिक्रिया में विक्षोभ (disturbance) किसी बाह्य प्रभाव जैसे ताप अथवा दाब में अचानक परिवर्तन द्वारा किया जाता है। यह प्रक्रम ताप झंप अथवा दाब झंप (temperature jump or pressure jump) कहलाता है। तत्पश्चात्, तंत्र नए साम्य स्थिति में आ जाता है। विश्रान्ति, क्षोभयुक्त तंत्र के नए साम्य में संक्रमण को संबोधित करता है। विभिन्न समयान्तराल पर तंत्र की सांद्रता उचित भौतिक विधियों का प्रयोग कर अभिलिखित की जाती है। इन मापनों से, दर नियतांकों का मापन संभव है।

18.12 सारांश

इस इकाई में, हम पदों जैसे, अभिक्रिया दर, दर नियम, अभिक्रिया कोटि तथा रससमीकरणमिति की परिभाषाओं से प्रारम्भ किए हैं। हम दर अध्ययनों के लिए प्रायोगिक विधियों का अध्ययन किए हैं। हम प्रथम कोटि, द्वितीय कोटि तथा शून्य कोटि अभिक्रियाओं के दर व्यंजकों के समाकलित रूपों की व्युत्पत्ति किए हैं। हम छद्म प्रथम कोटि अभिक्रियाओं को परिभाषित किए हैं तथा इनका वर्णन किए हैं। हम अभिक्रिया कोटि निर्धारण की विधियों की व्याख्या किए हैं। हम सरल अभिक्रियाओं की क्रिया विधि तक पहुंचने में चरणों की चर्चा किए हैं। हम एकाणविक अभिक्रिया दरों के सिद्धांत का वर्णन किए हैं। आरेनिअस समीकरण संघट्टन सिद्धांत तथा सक्रियत संकुल सिद्धान्त की चर्चा की गई है। अंत में हम तीव्र अभिक्रियाओं के अध्ययन की विभिन्न विधियों की रूप रेखा दिए हैं।

18.13 अंत में कुछ प्रश्न

1) अमोनिया के निर्माण में,



किसी क्षण विशेष पर हाइड्रोजन की उपभोग दर $4.78 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ है।

अमोनिया की निर्माण दर क्या है ?

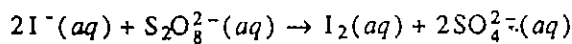
2) 340 K पर N_2O_5 के अपघटन के लिए दर नियतांक $5.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ है।

यह अभिक्रिया प्रथम कोटि बलगतिकी का अनुगामी है। यदि N_2O_5 की अपघटन की प्रारम्भिक दर $2.60 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ हो, तो N_2O_5 के प्रारम्भिक सांद्रता का परिकलन कीजिए।

3) 340 K पर N_2O_5 की 87.5% अपघटन के लिए कितने समय की आवश्यकता है ? प्रश्न 2 से आंकड़ों का इस्तेमाल कीजिए।

4) पेजोमेथेन के 600 K पर प्रथम कोटि अपघटन का अर्ध आयु काल कितना होगा यदि $k = 3.55 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ है ?

5) अभिक्रिया,



का अध्ययन 298 K पर किया गया। निम्न उत्तर प्राप्त किए गए जहाँ

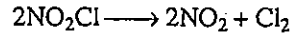
$$\text{दर} = v = -\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t}$$

[I]. तथा $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ दो स्पीशीजों की प्रारम्भिक सांद्रताएँ हैं।

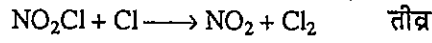
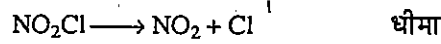
$10^2 \times [\text{I}^-]_0 / \text{M}$	$10^2 \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 / \text{M}$	$10^6 \times \text{प्रारम्भिक दर} / \text{M s}^{-1}$
8.0	4.0	12.50
4.0	4.0	6.25
4.0	2.0	3.12

दर नियम निर्धारण कीजिए।

6) निम्नलिखित अभिक्रिया में



नीचे प्रस्तावित क्रिया विधि प्रायोगिक रूप से प्रेक्षित दर नियम से सहमति व्यक्त करती है :



दर नियम क्या है ?

7) 773 K पर N_2O के अपघटन के लिए $k = 1.00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ तथा $E_a = 250 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। आरेनियस समीकरण का प्रयोग कर A का परिकलन कीजिए।

8) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$

अभिक्रिया के लिए त्रिविम विन्यास कारक 1.7×10^{-6} है तथा औसत संघट्ट परिक्षेत्र (mean-collision cross section $-\pi \sigma^2$) 0.46 nm^2 है। 628 K पर A का परिकलन कीजिए। समीकरण 18.158 का प्रयोग कीजिए।

दिया गया है : i) $k_b = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

ii) एथिलीन तथा हाइड्रोजन की आपेक्षिक आणविक द्रव्यमान क्रमशः 28.05 तथा 2.016 हैं।

iii) $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

9) कई अभिक्रियाओं में सक्रियण के एन्ट्रॉपी के ऋणात्मक मान के कारण की व्याख्या कीजिए।

10) तीव्र अभिक्रियाओं के अध्ययन की दो विधियों की व्याख्या कीजिए।

11) विश्रान्ति विधियाँ तीव्र अभिक्रियाओं के दर मापन के लिए उपयुक्त हैं। प्रायोगिक तकनीकियाँ (जैसा कि भाग 18.3 में दिया गया अनुमापनमिति) इस उद्देश्य में सहायक नहीं होता। कारण की व्याख्या कीजिए।

18.14 उत्तर

बोध प्रश्न

1) समीकरण 18.2 के प्रयोग से,

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \text{दर}$$

$$= 2.74 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$$

$$2) \frac{1}{2} \frac{-d[\text{HI}]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

3) i) स्पेक्ट्रोमी प्रकाशमापी

ii) pH मापन, चालकता अथवा अनुमापन

iii) दाब मापन

4) k का मात्रक :

$$\text{शून्य कोटि} : \text{M s}^{-1}$$

प्रथम कोटि : s^{-1}

द्वितीय कोटि : $M^{-1} s^{-1}$

5) समीकरण 18.40 में प्रतिस्थापित कर,

$$\frac{1}{[A]_t} = \left(\frac{1}{[1.00 \times 10^{-2}]} + (1.83 \times 10^{-3} \times 1.68 \times 10^5) \right) M^{-1}$$

$$[A]_t = 2.45 \times 10^{-3} M$$

6) समीकरण 18.60 के प्रयोग से,

$$[A]_t = \frac{25}{100} \times 0.500 M = 0.125 M$$

$$t = \frac{(0.500 - 0.125)}{1.20 \times 10^{-4}} s$$

$$= 3.13 \times 10^3 s$$

7) i) जैसा कि भाग 18.6 में व्याख्या किया गया है, V_0 , V_1 व V_∞ प्राप्त करने के पश्चात, t के विरुद्ध $\log (V_\infty - V_1)$ आलेखित किया गया है।

$$k' = -2.303 \times \text{ढाल}$$

जहाँ k' एस्टर के अम्ल जल-अपघटन का छद्म प्रथम कोटि दर नियतांक है।

ii) r_0 , r_t तथा r_∞ मानों का प्रयोग कर, t के विरुद्ध $\log (r_t - r_\infty)$ आलेखित किया जाता है।

$$k' = -2.303 \times \text{ढाल}$$

जहाँ k' सुक्रोस के प्रतिलोमन का छद्म प्रथम कोटि दर नियतांक है।

8) समीकरण 18.7 का प्रयोग कर,

$$n = 1 + \frac{\log 300/240}{\log 5.00 \times 10^{-2} / 4.00 \times 10^{-2}}$$

$$n = 1 + \frac{0.0969}{0.0969} = 2$$

9) i) दर = $k[O_3][NO]$

ii) दर = $k[CH_3NC]$

iii) दर = $k[Cl_2]$

10) प्रस्तावित क्रिया विधि के अनुसार दर नियम नीचे दिया गया है

$$\text{दर} = k_3[NO_3][NO] \quad \dots(1)$$

$$\text{परंतु } K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[NO_3]}{[NO][O_2]}$$

$$\text{इसलिए } [NO_3] = K[NO][O_2] \quad \dots(2)$$

(1) में (2) के प्रयोग से दर = $k_3 K [NO]^2 [O_2] = k[NO]^2 [O_2]$

यह प्रायोगिक रूप से प्राप्त दर नियम के समान है।

11) समीकरण 18.137 के प्रयोग से,

$$E_a = \frac{2.303 RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \log k_2/k_1$$

$$= \frac{2.303 \times 8.314 \times 298 \times 308}{10} \log \frac{28 \times 10^{-5}}{8.8 \times 10^{-5}}$$

$$= 88.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

12) समीकरण 18.172 के अनुसार,

$$\Delta S^\ddagger = (19.15 \log A/T^2 - 193.6) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= \left(19.15 \log \frac{9.4 \times 10^9}{298^2} - 193.6 \right) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -97.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

अंत में कुछ प्रश्न

1. $\frac{1}{3} \left(\frac{-d[\text{H}_2]}{dt} \right) = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$

इसलिए, $\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{2}{3} \left(\frac{-d[\text{H}_2]}{dt} \right) = \frac{2}{3} \times 4.78 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$

$$= 3.19 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$$

2. $\frac{-d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

इसलिए, $[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{1}{k} \frac{-d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{2.60 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}}{5.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$

$$= 5.00 \times 10^{-2} \text{ M}$$

3. $[\text{A}]_t = 12.5\%[\text{A}]_0 = [\text{A}]_0/8$

समीकरण 18.20 के प्रयोग से, $t = \frac{2.303}{k} \log \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_t/8}$

$$= \left(\frac{2.303}{5.20 \times 10^{-3}} \log 8 \right) \text{ s} = 400 \text{ s}$$

4. समीकरण 18.30 के प्रयोग से $t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{3.55 \times 10^{-4}} \text{ s} = 1950 \text{ s}$

5. आइए हम दर नियम को निम्न प्रकार लिखते हैं,

$$v = k[\text{I}^-]^m[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^n$$

$$m = \frac{\log 12.50 \times 10^{-6} / 6.25 \times 10^{-6}}{\log 8.0 \times 10^{-2} / 4.0 \times 10^{-2}} = 1$$

$$n = \frac{\log 6.25 \times 10^{-6} / 3.12 \times 10^{-6}}{\log 4.0 \times 10^{-2} / 2.0 \times 10^{-2}} = 1$$

दर नियम है,

$$\text{दर} = k[\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

6. दर = $k[\text{NO}_2\text{Cl}]$

7. समीकरण 18.133 के प्रयोग से, $\log A = E_a / 2.303 RT + \log k$
 $= (250 \times 10^3 / 2.303 \times 8.314 \times 773) + \log (1.00 \times 10^{-5})$

$$\log A = -5.00 + 16.89$$

अर्थात् $A = 7.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$

8. किसी पदार्थ के एक अणु का द्रव्यमान = $\frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{N_A}$

$$\text{एथिलीन के एक अणु का द्रव्यमान} = \frac{28.05 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ kg}$$

$$\text{हाईड्रोजन के एक अणु का द्रव्यमान} = \frac{2.016 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ kg}$$

समीकरण 18.143 के प्रयोग से, $\mu = \frac{28.05 \times 2.016}{30.07 \times 6.022 \times 10^{26}} \text{ kg}$
 $= 3.12 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$$\left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8 \times 1.381 \times 10^{-23} \times 628}{3.143 \times 3.12 \times 10^{-27}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\text{J K}^{-1} \text{K}}{\text{kg}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 2.66 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

समीकरण 18.158 के प्रयोग से

$$A = P \pi \sigma^2 \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A$$

$$= 1.7 \times 10^{-6} \times 0.46 \times (10^{-9} \text{ m})^2 \times 2.66 \times 10^3 \text{ m s}^{-1} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 1.25 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$= 1.25 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ dm}^3)$$

$$A = 1.25 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

9. भाग 18.10 के सक्रियत संकुल सिद्धांत में देखें।

10. भाग 18.11 में देखें।

11. अनुमापन मिति जैसी विधियों में अभिकारकों को मिश्रित करना आवश्यक है। कई तीव्र अभिक्रियाओं में अभिक्रिया, अभिकारकों के मिश्रित करने के सख्त से तीव्र होती है।

इसलिए, अनुमापन मिति जैसी विधियां तीव्र अभिक्रियाओं की दर मापने के लिए उपयोगी नहीं है। विश्रान्ति विधि में विलयनों को मिश्रित करने की समस्या नहीं है तथा इसलिए तीव्र अभिक्रियाओं की दर मापने के लिए उपयोगी है।

समग्र संघट्टन आवृत्ति के परिकलन में समीकरण 18.139 का प्रयोग

दो गैसों X तथा Y के अणुओं के मध्य समग्र संघट्टन आवृत्ति के समीकरण 18.150 की उत्पत्ति समझने के लिए, इकाई 2 के भाग 2.11 में दिया गया समीकरण 2.52 की उत्पत्ति समझना अच्छा है। भिन्न प्रक्रम के प्रयोग से, एकल गैस के अणुओं के मध्य समग्र संघट्टन आवृत्ति के परिकलन के लिए समीकरण 2.52 की व्युत्पत्ति की गई।

समीकरण 18.143 में प्रत्येक अणु का द्रव्यमान (m) एक समान है तथा $m_X = m_Y = m$

समीकरण 18.139 का प्रयोग एक अथवा दो विभिन्न गैसों के अणुओं के मध्य समग्र संघट्टन आवृत्ति की व्युत्पत्ति के लिए कर सकते हैं। अब आइए हम यह देखें कि समीकरण 18.139 का प्रयोग किस प्रकार एक गैस के अणुओं के मध्य समग्र संघट्टन आवृत्ति की उत्पत्ति के लिए किया जाता है (अर्थात् समीकरण 2.52)।

एकल गैस की संघट्टन त्रिज्या = σ (जैसा कि इकाई 2 के भाग 2.11 में दिया गया है)

$$\left. \begin{array}{l} \text{संघट्टन करने वाली गैस के} \\ \text{दो अणुओं के तंत्र का समानीत} \\ \text{द्रव्यमान} \end{array} \right\} = \mu = \frac{m^2}{2m} = \frac{m}{2}$$

(समीकरण 18.143 में प्रत्येक अणु का द्रव्यमान (m) एक समान है तथा $m_X = m_Y = m$)

ध्यान रखे कि अणुओं की आपेक्षिक गति की व्याख्या करते समय हमें दो अणुओं वाले तंत्र की समानीत द्रव्यमान का प्रयोग करना चाहिए न कि अणु के द्रव्यमान की। उपरोक्त दिए गए μ मानों का समीकरण 18.141 में प्रयोग से,

$$\left. \begin{array}{l} \text{गैस के दो अणुओं की} \\ \text{औसत आपेक्षिक चाल} \end{array} \right\} = \left(\frac{8k_b T}{\pi m/2} \right)^{\frac{1}{2}} = 2^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8k_b T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 2^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8k_b T N_A}{\pi m N_A} \right)^{\frac{1}{2}} = 2^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8RT}{\pi M_m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 2^{\frac{1}{2}} \bar{u} \quad (\text{समीकरण 2.47 के प्रयोग से})$$

किसी गैस के एक अणु का द्रव्यमान

मोलर द्रव्यमान (M_m)
आवोगाद्रो नियतांक (N_A)

तथा $k_b N_A = R$

गैस की संख्या घनत्व = n_0 (समीकरण 2.40 के प्रयोग से)

अब, आइए हम एक गैस के अणुओं के मध्य समग्र संघट्टन आवृत्ति के परिकलन के लिए आवश्यक संशोधन कारक पर विचार करते हैं। मान लें कि किसी गैस में N अणु 1, 2, 3, 4,..... N हैं। संघट्टनों की कुल संख्या के परिकलन के लिए, हम निम्नलिखित विधि का प्रयोग करेंगे :

सर्वप्रथम मान लें कि अणु 1 प्रत्येक अणु 2, 3, 4,..... N से संघट्टन करता है तथा संघट्टन की संख्या की गिनती करें।

तब, मान लें कि अणु 2 प्रत्येक अणु 1, 3, 4,..... N के साथ संघट्टन करते हैं तथा संघट्टनों की संख्या की गिनती करें। इस प्रक्रम को तब तक जारी रखें जब तक कि N अणु के प्रत्येक अणु 1, 2, 3,..... $(N-1)$ से संघट्टन तक न पहुँच जाए तथा प्रत्येक केस में संघट्टनों की संख्या की गिनती करें।

प्रत्येक केस में प्राप्त संघट्टनों की संख्या को जोड़ें। इस प्रक्रम में प्रत्येक संघट्टन की दो बार गिनती की गई है। उदाहरणार्थ, अणुओं 1 तथा 2 के मध्य संघट्टन की गिनती दो बार की गई है जैसा कि अणु 1 अणु 2 से संघट्टन करता है तथा अणु 2, अणु 1 से संघट्टन करता है।

इसलिए संशोधन कारक, $1/2$, का समाकलन 18.139 में निश्चित रूप से तब शामिल करना चाहिए जब किसी गैस के अणुओं के मध्य समग्र संघट्टन आवृत्ति का परिकलन किया जाता है। ऐसा इसलिए किया जाता है क्योंकि प्रत्येक संघट्टन की गिनती केवल एकबार की जाती है।

$$\text{अर्थात्, संशोधन कारक} = \frac{1}{2}$$

समीकरण 18.139 में विभिन्न कारकों को प्रतिस्थापित करने पर

$$\left. \begin{array}{l} \text{किसी गैस के अणुओं के मध्य} \\ \text{समग्र संघट्टन आवृत्ति} \\ \text{(भाग 2.11 में} \\ \text{Z}_{11} \text{ से प्रदर्शित)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} = \pi \cdot \sigma^2 \cdot 2^{1/2} \cdot \bar{u} \cdot n_0 \cdot n_0 \cdot \frac{1}{2} \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 \bar{u} n_0^2 \end{array}$$

यह समीकरण, समीकरण 2.52 के समान है।

दो विभिन्न गैसों जैसे X तथा Y के अणुओं के मध्य समग्र संघट्टन आवृत्ति के परिकलन के समय, जैसा कि इस भाग में चर्चा किया गया है संशोधन कारक की आवश्यकता नहीं है। हम संघट्टनों की उस संख्या को जोड़ते हैं जो X का प्रत्येक अणु Y के प्रत्येक अणु के साथ होता है। इसका विवेचन नीचे दिया गया है :

आइए मान लें कि गैस X के अणुओं को निम्न प्रकार चिह्नित किया गया है,

$$X_1, X_2, X_3 \dots X_N.$$

आइए मान लें कि गैस Y के अणुओं को निम्न प्रकार चिह्नित किया गया है,

$$Y_1, Y_2, Y_3 \dots Y_N.$$

संघट्टनों की संख्या की गिनती उसी प्रकार कीजिए जिस प्रकार नीचे इंगित है।

आइए मान लें कि $Y_1, Y_2, Y_3 \dots Y_N$ के प्रत्येक अणुओं के साथ अणु X_1 , संघट्टन करता है तथा संघट्टनों की संख्या की गिनती करें।

प्रक्रम को दुहराइए तथा उन संघट्टनों की संख्या की गिनती करें जो X_2 का, $Y_1, Y_2, Y_3 \dots Y_N$ के साथ होता है तथा संघट्टनों की संख्या की गिनती करें। प्रक्रम को तब तक दुहराइए जब तक $Y_1, Y_2, Y_3 \dots Y_N$ के प्रत्येक अणुओं के साथ X_N तक के अणुओं के संघट्टनों की गिनती न हो जाए।

प्रत्येक केस के संघट्टनों की संख्याओं को जोड़ें। इस प्रक्रम में, X के एक अणु तथा Y के एक अणु के मध्य प्रत्येक संघट्टन केवल एक बार गिना जाता है। इसलिए विभिन्न गैसों के अणुओं के मध्य समग्र संघट्टन आवृत्ति के परिकलन के समय संशोधन कारक की आवश्यकता नहीं होती है। इस केस में, हम निम्नलिखित की गिनती नहीं करते हैं :

- i) केवल X के अणुओं के मध्य संघट्टन अथवा
- ii) केवल Y के अणुओं के मध्य संघट्टन

परिशिष्ट - II

समीकरण 18.168 की व्युत्पत्ति : $\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT$

समीकरण 18.132 के अनुसार, $\ln k = \ln A - E_a/RT$

ताप के सापेक्ष अवकलन करने पर तथा यह मानने पर कि A एवं E_a ताप पर निर्भर नहीं करते हैं,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dt}$$

किसी स्पीशीज की सांद्रता में परिवर्तन निम्नलिखित से सम्बंधित होता है;

- स्पीशीज की मात्रा में परिवर्तन तथा

- तंत्र के आयतन में परिवर्तन

यदि तंत्र का आयतन स्थिर रखा जाए, स्पीशीज की सांद्रता में परिवर्तन को स्पीशीज की मात्रा में परिवर्तन से सम्बंधित किया जा सकता है। इसको

इस समीकरण को नियत आयतन दशाओं में निम्नलिखित रूप में प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$E_a = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_V \quad \dots(A.1)$$

$$= RT^2 \left(\frac{\partial k/k}{\partial T} \right)_V = \frac{RT^2}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_V \quad \dots(A.2)$$

समीकरण 18.162 को पुनः लिखने पर

$$k = \frac{RT}{p^0} \cdot \frac{k_b T}{h} \cdot K_p$$

$$k = V^0 \cdot \frac{k_b T}{h} \cdot K_p \quad \dots(A.3)$$

जहाँ $\frac{RT}{p^0} = V^0 =$ मानक आयतन

$$\left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_V = \frac{V^0 k_b}{h} \left[\frac{\partial (TK_p)}{\partial T} \right]_V$$

$$\left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_V = \frac{V^0 k_b}{h} \left[K_p + T \left(\frac{\partial K_p}{\partial T} \right)_V \right] \quad \dots(A.4)$$

समीकरण A.3 तथा A.4 के प्रयोग से,

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_V &= \frac{h}{V^0 k_b TK_p} \frac{V^0 k_b}{h} \left[K_p + T \left(\frac{\partial K_p}{\partial T} \right)_V \right] \\ &= \frac{1}{TK_p} \left[K_p + T \left(\frac{\partial K_p}{\partial T} \right)_V \right] \quad \dots(A.5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{RT^2}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_V &= \frac{RT^2}{TK_p} \left[K_p + T \left(\frac{\partial K_p}{\partial T} \right)_V \right] \\ &= \frac{RT}{K_p} \left[K_p + T \left(\frac{\partial K_p}{\partial T} \right)_V \right] \\ &= RT \left[1 + T \cdot \frac{1}{K_p} \left(\frac{\partial K_p}{\partial T} \right)_V \right] \end{aligned}$$

$$\frac{RT^2}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_V = RT + RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_V \quad \dots(A.6)$$

(A.2) तथा (A.6) के प्रयोग से

$$E_a = RT + RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_V \quad \dots(A.7)$$

अब हम इस पाठ्यक्रम के इकाई 14 के समीकरण 14.33 का प्रयोग करने जा रहे हैं। नियत आयतन दशाओं में, समीकरण 14.33 निम्न रूप लेता है

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_V = \Delta U^\ddagger \quad \dots(A.8)$$

जहाँ ΔU^\ddagger मोलर सक्रियण आंतरिक ऊर्जा है।

समीकरण A.7 तथा A.8 से

$$E_a = RT + \Delta U^\ddagger \quad \dots(A.9)$$

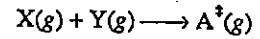
इकाई 7 के समीकरण 7.15 को लागू करने पर,

$$\Delta H^\ddagger = \Delta U^\ddagger + \Delta n_g RT$$

$\Delta n_g =$ गैसीय अभिकारक तथा गैसीय उत्पादों के मध्य मोलों की संख्या में अंतर
 $= -1$ (समीकरण 18.160 के अनुसार सक्रियित संकुल के निर्माण के लिए)

समीकरण 18.160 नीचे लिखा गया है। यह भौतिक अवस्था को विनिर्दिष्ट करता है।

इसलिए $\Delta H^\ddagger = \Delta U^\ddagger - RT \quad \dots(A.10)$

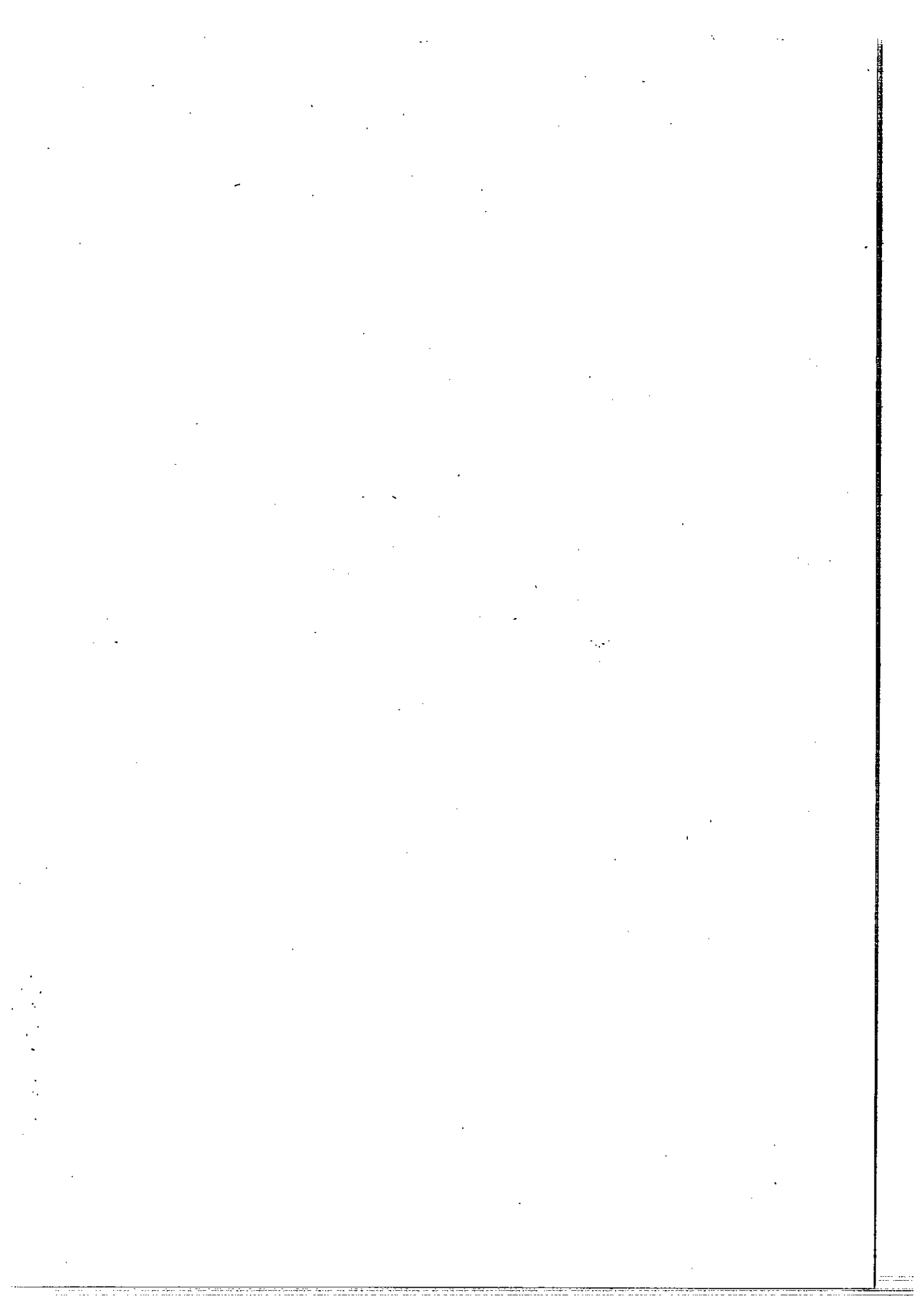


समीकरणों (A.9) तथा (A.10) के प्रयोग से

$$E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT$$

अथवा $\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT$

अंतिम समीकरण, समीकरण 18.168 है।



इकाई 19 प्रकाश रसायन

इकाई की रूपरेखा

- 19.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 19.2 प्रकाश रसायन के नियम
- 19.3 क्वान्टम दक्षता का प्रायोगिक निर्धारण
- 19.4 प्रकाश रासायनिक वियोजन
- 19.5 कुछ प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाएँ
- 19.6 प्रकाश भौतिक प्रक्रम
- 19.7 प्रकाश सुग्राहीकरण
- 19.8 प्रकाश रसायन के अनुप्रयोग
- 19.9 रासायनिक संदीप्ति
- 19.10 सारांश
- 19.11 अंत में कुछ प्रश्न
- 19.12 उत्तर

19.1 प्रस्तावना

इस पाठ्यक्रम के अंतर्गत इकाई 9 में हमने पढ़ा कि किसी भौतिक अथवा रासायनिक प्रक्रम के होने के लिए निश्चय ही मुक्त ऊर्जा में कमी होनी चाहिए। यह नियम ऊष्मीय अभिक्रियाओं के लिए भी लागू होता है (ऊष्मीय अभिक्रियाओं को अदीप्त अभिक्रियाएँ (dark reactions) भी कहते हैं)। कार्बन डाइऑक्साइड और जल का स्टार्च में रूपान्तरण एक ऐसी अभिक्रिया है जिसमें मुक्त ऊर्जा में वृद्धि होती है। प्रयोगशाला की परिस्थितियों में यह अभिक्रिया नहीं हो सकती है। किन्तु पौधे सूर्य की रोशनी में स्टार्च का संश्लेषण करते हैं। ऑक्सीजन का आज़ोनीकरण और अमोनिया का अपघटन प्रयोगशाला की परिस्थितियों में स्वतः होने वाली अभिक्रियाएँ नहीं हैं, किन्तु उपयुक्त ऊर्जा वाले प्रकाश की उपस्थिति में ये अभिक्रियाएँ संभव हैं। नई अभिक्रियाओं और नई संश्लेषण-विधियों की ऐसी संभावनाओं ने वैज्ञानिकों को प्रकाश द्वारा आरम्भ होने वाली अभिक्रियाओं के अध्ययन के लिए उत्साहित किया।

प्रकाश रसायन में द्रव्य द्वारा प्रकाश के अवशोषण और उत्सर्जन का अध्ययन किया जाता है जिसमें अनेक प्रकाश भौतिक प्रक्रमों और प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं की चर्चा की जाती है।

प्रतिदीप्ति (fluorescence) और स्फुरदीप्ति (phosphorescence) दो महत्वपूर्ण प्रकाश भौतिक प्रक्रम हैं। प्रतिदीप्ति में उत्तेजक विकिरण की उपस्थिति में प्रकाश-उत्सर्जन होता है और जैसे ही उत्तेजक विकिरण को हटाया जाता है, प्रकाश-उत्सर्जन बंद हो जाता है। इससे पृथक स्फुरदीप्ति में उत्तेजक विकिरण को हटाने के बाद भी प्रकाश उत्सर्जन होता रहता है।

प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं में पदार्थ प्रकाश-अवशोषण द्वारा आवश्यक सक्रियण ऊर्जा प्राप्त करते हैं। यह भी ऊष्मीय अभिक्रियाओं की अपेक्षा भिन्न है। ऊष्मीय अभिक्रियाओं में अभिकारक अणुओं के संघट्टन द्वारा सक्रियण ऊर्जा प्राप्त करते हैं।

इस इकाई में हम प्रकाश रसायन के नियमों पर विचार करेंगे। उसके बाद कुछ प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं और प्रकाश भौतिक प्रक्रमों का उल्लेख किया जाएगा। कुछ प्रकाश

सुग्राहित अभिक्रियाओं को भी स्पष्ट किया जाएगा। अंत में प्रकाश रासायनिक अध्ययन के अनुप्रयोगों की चर्चा की जाएगी।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

- बियर-लैम्बर्ट नियम के गणितीय रूप की व्याख्या कर सकेंगे,
- ग्रोथस-ड्रेपर नियम और स्टार्क-आइन्स्टाइन नियम को बता सकेंगे,
- प्राप्त प्रायोगिक आंकड़ों के आधार पर किसी अभिक्रिया की क्वांटमी लब्धि परिकलित कर सकेंगे,
- किसी अणु के तापीय वियोजन की तुलना में प्रकाश रासायनिक वियोजन के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता का कारण बता सकेंगे,
- प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए दर-व्यंजकों की व्युत्पत्ति कर सकेंगे,
- प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति जैसे कुछ प्रकाश भौतिक गुणधर्मों की व्याख्या कर सकेंगे,
- कुछ प्रकाश सुग्राहित अभिक्रियाओं को सूचिबद्ध कर सकेंगे,
- प्रकाश रासायनिक अध्ययन के अनुप्रयोग बता सकेंगे, और
- रासायनिक संदीप्ति की परिभाषा दे सकेंगे।

19.1 प्रकाश रसायन के नियम

द्रव्य और प्रकाश की अन्योन्य क्रिया से संबंधित दो नियम हैं — पहला ग्रोथस-ड्रेपर नियम और दूसरा स्टार्क-आइन्स्टाइन नियम। इन दो नियमों पर विचार करने से पहले आइए बियर-लैम्बर्ट नियम के गणितीय रूप को स्पष्ट करें जिसकी चर्चा "परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम के अंतर्गत इकाई 8 में की गई थी।

बियर-लैम्बर्ट नियम की सहायता से किसी विलयन द्वारा अवशोषित प्रकाश के आधार पर उसकी सान्द्रता को परिकलित किया जा सकता है। यह नियम पारगत एकवर्णी प्रकाश की तीव्रता का, विलयन की सान्द्रता और जिस सेल में विलयन रखा होता है, की मोटाई के बीच संबंध स्थापित करता है।

बियर-लैम्बर्ट नियम का गणितीय रूप नीचे दिया गया है :

$$\log I_0/I = A = \epsilon cl \quad \dots(19.1)$$

जिसमें I_0 = आपतित विकिरण की तीव्रता

I = पारगत विकिरण की तीव्रता

$A = \log I_0/I$ = विलयन का अवशोषणांक अथवा प्रकाशिक घनत्व

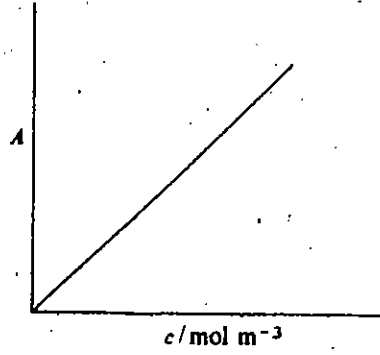
c = विलयन की सान्द्रता जिसे mol m^{-3} मात्रकों में व्यक्त किया जाता है।

l = सेल की मोटाई

ϵ = मोलर विलोप गुणांक, जिसे $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ मात्रकों में व्यक्त किया जाता है।

वर्णमापी और स्पट्टमी प्रकाशमापी द्वारा, किसी पदार्थ का मोलर विलोप गुणांक ज्ञात किया जा सकता है जैसाकि नीचे दिया गया है। ज्ञात मोटाई l वाले सेल का उपयोग कर विभिन्न ज्ञात सान्द्रताओं पर किसी विलयन के अवशोषणांक माप लिए जाते हैं। A के सम्मुख c के आलेखन से एक ऋजु रेखा प्राप्त होती है (देखें 19.1) जिसकी प्रवणता (slope) ϵl के बराबर होती है।

इसलिए $\epsilon = \frac{\text{प्रवणता}}{l}$



चित्र 19.1 : A प्रति c ग्राफ ।

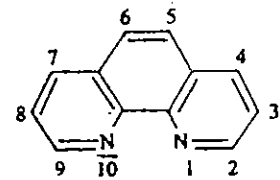
। ज्ञात है इसलिए ϵ परिकलित किया जा सकता है । अवशोषणांक मापकर ϵ के इस मान द्वारा विलयन की सांद्रता ज्ञात की जा सकती है ।

अवशोषणांक को मापने के लिए प्रयुक्त वर्णमापी और स्पेक्ट्रोमी प्रकाशमापी बाजार में उपलब्ध हैं । वर्णमापियों में आपतित विकिरण को किसी विशेष तरंगदैर्घ्य-परास में प्राप्त करने के लिए वर्ण-निस्यंदकों का उपयोग किया जाता है । स्पेक्ट्रोमी प्रकाशमापियों में लगभग एकवर्णी आपतित विकिरण को प्राप्त करने के लिए व्यवस्था रहती है । वर्णमापी और स्पेक्ट्रोमी प्रकाशमापी दोनों में पारगत प्रकाश को संसूचक (detector) द्वारा उपयुक्त संकेत में परिवर्तित करने की युक्ति होती है (देखिए भाग 19.3) । पारगत प्रकाश से उत्पन्न संकेत को सीधे अवशोषणांक मान के रूप में पढ़ा जाता है ।

निम्नलिखित उदाहरण का सावधानीपूर्वक अध्ययन कीजिए । नीचे दिए गए परिकलन का उपयोग रासायनिक ऐक्टिनोमीटरों में किसी प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया के लिए अवशोषित प्रकाश की तीव्रता के परिकलन के लिए किया जाता है (देखिए, भाग 19.3 में उदाहरण 3) । इस उदाहरण से स्पष्ट ज्ञात होता है कि किसी विलयन की सांद्रता के परिकलन में समीकरण 19.1 का प्रयोग किया जा सकता है ।

उदाहरण 1

Fe^{2+} आयन द्वारा 1,10-फिनेन्थ्रोलीन के साथ बने लाल संकुल के विलयन को एक सेल में लिया गया जिसकी मोटाई 1.00 cm है । यदि संकुल का ϵ मान $1.11 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ और विलयन का अवशोषणांक 0.391 हो तो संकुल की सांद्रता mol m^{-3} मात्रकों में परिकलित कीजिए ।



1,10-फिनेन्थ्रोलीन (फेन)

हल

$A = 0.391; l = 1.00 \text{ cm} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ m};$

$\epsilon = 1.11 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$

समीकरण 19.1 को पुनर्व्यवस्थित करने से,

$$c = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0.391}{1.11 \times 10^3 \times 1.00 \times 10^{-2}} \text{ mol m}^{-3}$$

$$= 0.0352 \text{ mol m}^{-3}$$

अब हम प्रकाश रसायन के दो नियमों के बारे में पढ़ेंगे ।

ग्रोथस-ड्रेपर नियम (Grothuss-Draper Law)

इस नियम के अनुसार केवल अणु द्वारा अवशोषित प्रकाश ही उसमें (अणु में) प्रकाश

रासायनिक परिवर्तन उत्पन्न कर सकता है। इसका यह अर्थ हुआ कि रासायनिक अभिक्रिया करने के लिए किसी पदार्थ में प्रकाश का गुजरना ही पर्याप्त नहीं है बल्कि उसे प्रकाश का अवशोषण भी करना चाहिए। प्रकाश रासायनिक तुल्यता संबंधी स्टार्क-आइन्स्टाइन नियम, ग्रोथस-ड्रेपर नियम को क्वांटम यांत्रिकीय रूप प्रदान करता है।

प्रकाश रासायनिक तुल्यता का स्टार्क-आइन्स्टाइन नियम

प्रकाश रासायनिक तुल्यता संबंधी स्टार्क-आइन्स्टाइन नियम को इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं :

" प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने वाला प्रत्येक अणु एक क्वांटम विकिरण का अवशोषण करता है जिसके कारण अभिक्रिया होती है। "

स्टार्क-आइन्स्टाइन नियम केवल तब लागू होता है जब प्रकाश की तीव्रता बहुत अधिक न हो।

यह नियम प्रकाश अवशोषण द्वारा किसी अणु के उत्तेजन संबंधी प्रारंभिक कार्य के लिए लागू होता है। इस नियम से क्वांटम दक्षता (ϕ) के परिकलन में सहायता मिलती है जो किसी प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया में प्रकाश के उपयोग की दक्षता का माप होती है।

किसी उत्पाद के बनने अथवा अभिकारक के लुप्त होने की क्वांटम दक्षताओं की परिभाषा इस प्रकार की जा सकती है :

प्रत्येक फोटॉन में प्रकाश का एक क्वांटम होता है।

$$\begin{aligned} \text{उत्पाद के बनने की क्वांटम दक्षता } (\phi_p) &= \frac{1 \text{ सेकंड में बने अणुओं की संख्या}}{1 \text{ सेकंड में अवशोषित क्वांटमों की संख्या}} \\ &= \frac{dN_p/dt}{I_a} \quad \dots(19.2) \end{aligned}$$

इस समीकरण में dN_p/dt उत्पाद के बनने की दर को व्यक्त करता है। dN_p/dt का मात्रक अणु प्रति सेकंड है। I_a प्रति सेकंड अवशोषित फोटॉनों की संख्या को व्यक्त करता है। इस प्रकार किसी अभिकारक के लुप्त होने की क्वांटम दक्षता की भी परिभाषा दी जा सकती है।

$$\begin{aligned} \text{अभिकारक के लुप्त होने की क्वांटम दक्षता } (\phi_R) &= \frac{1 \text{ सेकंड में उपभुक्त (consumed) अभिकारक के अणुओं की संख्या}}{1 \text{ सेकंड में अवशोषित क्वांटमों की संख्या}} \\ &= \frac{-dN_R/dt}{I_a} \quad \dots(19.3) \end{aligned}$$

जिसमें $-dN_R/dt$ अभिकारक की उपभोग-दर है।

$-dN_R/dt$ में ऋण चिह्न समय के साथ अभिकारक की सांद्रता में होने वाली कमी को बतलाता है।

स्टार्क-आइन्स्टाइन नियम के अनुसार प्रत्येक अभिकारक अणु एक क्वांटम प्रकाश का अवशोषण करता है। इसलिए,

$$\begin{aligned} \text{प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया कर रहे पदार्थ के एक मोल द्वारा अवशोषित ऊर्जा} &= -N_A h \nu = \frac{N_A h c}{\lambda} \quad \dots(19.4) \end{aligned}$$

ऊर्जा की इस मात्रा को आइन्स्टाइन भी कहते हैं। समीकरण 19.4 से स्पष्ट है कि आइन्स्टाइन का मान ν अथवा λ पर निर्भर करता है। समीकरण 19.4 में,

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

λ = प्रकाश का तरंगदैर्घ्य, m मात्रक में

ν = आवृत्ति, s^{-1} मात्रक में

क्वान्टम दक्षता परिकलित करने के लिए निम्नलिखित पदों का उपयोग कीजिए :

i) प्रति क्वान्टम अवशोषित ऊर्जा का परिकलन

$$\begin{aligned} \text{प्रति क्वान्टम अवशोषित विकिरण} \\ \text{के संगत ऊर्जा} \end{aligned} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

ii) I_a का परिकलन

सामान्यतया, अवशोषित प्रकाश की तीव्रता J s^{-1} मात्रकों में व्यक्त की जाती है। इसलिए निम्नलिखित समीकरण का उपयोगकर I_a को परिकलित किया जा सकता है :

$$\begin{aligned} \text{1 सेकंड में अवशोषित} \\ \text{फोटॉनों की संख्या के} \\ \text{रूप में व्यक्त तीव्रता } (I_a) \end{aligned} = \frac{\text{J s}^{-1} \text{ मात्रकों में तीव्रता}}{\text{ऊर्जा प्रति क्वान्टम}}$$

$$\begin{aligned} \text{प्रति क्वान्टम ऊर्जा का मात्रक} &= \text{joule photon}^{-1} \\ I_a \text{ का मात्रक} &= \frac{\text{joule second}^{-1}}{\text{joule photon}^{-1}} \\ &= \text{photon second}^{-1} \end{aligned}$$

iii) $\frac{-dN_R}{dt}$ अथवा $\frac{-dN_P}{dt}$ का परिकलन

पहले हमें 1 सेकंड में उपभुक्त अभिकारक अथवा प्राप्त उत्पाद के मोलों की संख्या ज्ञात करनी है। इसके लिए क्रमिक मात्राओं में समय (सेकंड में) का भाग दिया जाता है।

अणु प्रति सेकंड मात्रकों में अभिकारक के लुप्त होने की दर अथवा उत्पाद के बनने की दर के परिकलन के लिए हमें निम्नलिखित समीकरणों का प्रयोग करना होगा।

$$\frac{-dN_R}{dt} = \left. \begin{array}{l} \text{1 सेकंड में उपभुक्त अभिकारक} \\ \text{के मोलों की संख्या} \end{array} \right\} \times N_A \quad \dots(19.5)$$

$$\text{और } \frac{dN_P}{dt} = \left. \begin{array}{l} \text{1 सेकंड में उत्पाद} \\ \text{के मोलों की संख्या} \end{array} \right\} \times N_A \quad \dots(19.6)$$

iv) क्वान्टम दक्षता का परिकलन

समीकरण 19.2 अथवा 19.3 के द्वारा ϕ_p अथवा ϕ_R का परिकलन किया जा सकता है।

आइए, उदाहरण द्वारा किसी अभिक्रिया के लिए क्वान्टम दक्षता के परिकलन को समझें।

उदाहरण 2

313 nm वाले प्रकाश द्वारा ऐसीटोन के प्रकाश रासायनिक अपघटन से 20 मिनट में 7.57×10^{-6} मोल कार्बन मोनोक्साइड प्राप्त हुई। यदि $2.41 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1}$ के तुल्य प्रकाश का अवशोषण हुआ हो तो कार्बन मोनोक्साइड के बनने की क्वान्टम दक्षता परिकलन कीजिए।

$$\begin{aligned} \text{i) प्रति क्वान्टम} \\ \text{अवशोषित ऊर्जा} \end{aligned} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{313 \times 10^{-9}} \text{ joule photon}^{-1} \\ = 6.35 \times 10^{-19} \text{ joule photon}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{ii) } I_a &= \frac{\text{तीव्रता, joule second}^{-1} \text{ में}}{6.35 \times 10^{-19} \text{ joule photon}^{-1}} \\ &= \frac{2.41 \times 10^{-3} \text{ joule second}^{-1}}{6.35 \times 10^{-19} \text{ joule photon}^{-1}} \end{aligned}$$

अर्थात्, $I_a = 3.80 \times 10^{15} \text{ photon second}^{-1}$

$$\text{iii) } \begin{aligned} &1 \text{ सेकंड में बनी} \\ &\text{कार्बन मोनोक्साइड} = \frac{7.57 \times 10^{-6} \text{ mole}}{20 \times 60 \text{ s}} = 6.31 \times 10^{-9} \text{ mole second}^{-1} \\ &\text{की मात्रा} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\text{CO}}}{dt} &= 6.31 \times 10^{-9} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ molecule second}^{-1} \\ &= 3.80 \times 10^{15} \text{ molecule second}^{-1} \end{aligned}$$

iv) समीकरण 19.2 के उपयोग से ϕ_{CO} = कार्बन मोनोक्साइड के बनने की क्वान्टम दक्षता

$$\begin{aligned} &\frac{dN_{\text{CO}}}{dt} \\ &= \frac{dN_{\text{CO}}}{I_a} = 1 \end{aligned}$$

आगामी भाग में किसी अभिक्रिया की क्वान्टम दक्षता ज्ञात करने की प्रायोगिक विधि की चर्चा की जाएगी। उससे पहले नीचे दिए गए बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 1

250 nm वाले विकिरण को HI पर आपतित करने से एक निश्चित अवधि में 1.85×10^{-2} मोल का अपघटन होता है। इस अवधि में 4.18 kJ प्रकाश ऊर्जा का अवशोषण होता है। HI के अपघटन की क्वान्टम दक्षता परिकलित कीजिए।

.....

.....

.....

19.3 क्वान्टम दक्षता का प्रायोगिक निर्धारण

प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया की क्वान्टम दक्षता को निर्धारित करने के लिए निम्नलिखित को ज्ञात करना होगा :

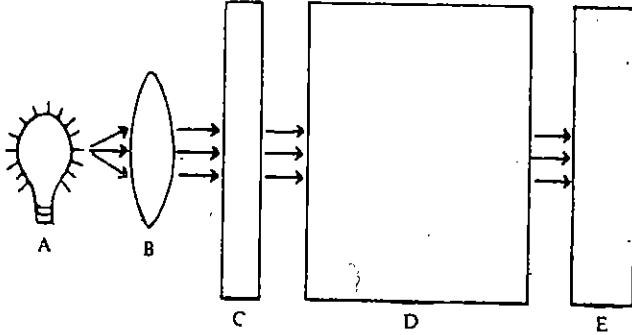
- अभिकारकों के उपभोग की दर अथवा उत्पादों के निर्माण की दर। यह इकाई 18 में चर्चित किसी भी विधि द्वारा ज्ञात की जा सकती है।
- किसी निश्चित समय में अवशोषित क्वान्टमों की संख्या।

संक्षेप में हम कह सकते हैं कि हमें अवशोषित प्रकाश की मात्रा को मापने की आवश्यकता होती है। यदि हम किसी विधि द्वारा अभिक्रिया मिश्रण पर आपतित प्रकाश की तीव्रता I_0 और उसके द्वारा पारगत प्रकाश की तीव्रता I का आकलन कर सकें तो नीचे दिए गए संबंध द्वारा अवशोषित प्रकाश की तीव्रता (I_a) परिकलित की जा सकती है।

$$I_a = I_0 - I$$

I_0 और I का मापने के लिए एक ही सेल का प्रयोग किया जाता है। I_0 , रिक्त सेल के साथ (जिसे ब्लैंक (blank) कहते हैं) तीव्रता की माप के तदनुरूप और I अभिक्रिया मिश्रण युक्त सेल के साथ तीव्रता की माप के तदनुरूप होती है।

प्रकाश की तीव्रता को मापने के लिए प्रयुक्त प्रायोगिक व्यवस्था चित्र 19.2 में दी गई है।



चित्र 19.2 : प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया के दौरान प्रकाश की तीव्रता की माप।

दृश्य प्रकाश के स्रोत A के रूप में, उच्च तीव्रता वाले टंगस्टेन लैम्प अथवा स्फटिक (quartz) हैलोजन लैम्प अथवा जीनान आर्क लैम्प का उपयोग किया जा सकता है। पराबैंगनी प्रकाश प्राप्त करने के लिए हाइड्रोजन लैम्प अथवा ड्यूटीरियम लैम्प उत्तम स्रोत हैं। समांतर किरण पुंज प्राप्त करने के लिए पहले प्रकाश को एक लेन्स B और उसके बाद एकवर्णित्र (monochromator) (C) से प्रविष्ट किया जाता है। एकवर्णित्र से वाछित तरंगदैर्घ्य वाले प्रकाश का संकीर्ण बैंड प्राप्त होता है। उसके बाद एकवर्णी प्रकाश, अभिक्रिया सेल (D) से गुजरता है। अभिक्रिया सेल द्वारा पारगत प्रकाश, संसूचक (detector) (E) में पहुंचता है।

संसूचक का प्रयोग प्रकाश की तीव्रता को मापने के लिए किया जाता है। ऊर्जा-रूपांतरण अथवा रासायनिक अभिक्रिया पर आधारित प्रकाश की तीव्रता के मात्रात्मक माप को ऐक्टिनोमीट्री (actinometry) कहते हैं। ताप-वैद्युत पुंज (thermopile) और प्रकाश विद्युत् सेल (photoelectric cell) जैसे संसूचक, ऊर्जा रूपांतरण सिद्धांत पर कार्य करते हैं। नीचे उनमें से प्रत्येक की संक्षिप्त चर्चा की जाएगी।

ताप-वैद्युत पुंज

ताप-वैद्युत पुंज एक उपयोगी युक्ति है जिसमें प्रकाश को ऊष्मा में और बाद में ऊष्मा को विद्युत् में परिवर्तित किया जाता है। उसमें विभिन्न धातुओं की संधियों का समुच्चय होता है जिनका पृष्ठ काला कर दिया जाता है ताकि उन पर पड़ने वाले सभी विकिरणों का अवशोषण हो जाए। इस प्रकार अवशोषित ऊर्जा से धातुओं का ताप बढ़ जाता है। ताप-वैद्युत पुंज इस ताप वृद्धि को विभवान्तर में परिवर्तित कर देता है।

इस प्रकार प्रकाश की तीव्रता का संबंध उससे उत्पन्न विद्युत् से होता है। संसूचक युक्ति को मानक प्रकाश स्रोत के सम्मुख अंशकित किया जाता है। ताप-वैद्युत पुंज का उपयोग किसी भी तरंग-दैर्घ्य के प्रकाश के लिए संसूचक के रूप में किया जाता है।

प्रकाश विद्युत् सेल

प्रकाश विद्युत् सेल प्रकाश को सीधे विद्युत् में परिवर्तित कर देता है। उत्पन्न धारा, प्रकाश की तीव्रता के समानुपाती होती है।

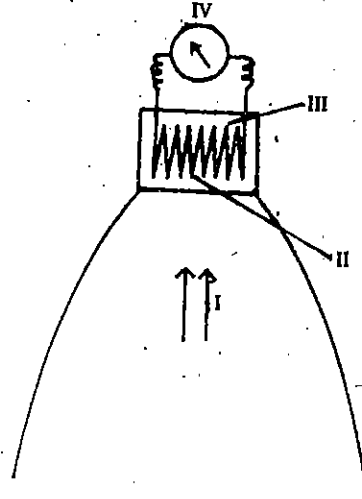
प्रकाश विद्युत् सेल एक निर्वातित बल्ब होता है जिसमें प्रकाशसुग्राही कैथोड होता है। प्रकाश विकिरण के कारण कैथोड से इलेक्ट्रॉनों का उत्सर्जन होता है जो ऐनोड पर एकत्रित हो

पराबैंगनी प्रकाश का विकिरण-स्रोत के रूप में उपयोग करते समय स्फटिक क्यूवेट (cuvettes) (सेलों) और लेन्सों को इस्तेमाल करना चाहिए।

पाइरेक्स काँच 300 nm से कम तरंग-दैर्घ्य के प्रकाश का अवशोषण करता है इसलिए उसका उपयोग केवल 300 nm से अधिक तरंग-दैर्घ्य के विकिरण के लिए ही हो सकता है।

दृश्य-प्रकाश का तरंगदैर्घ्य 300-380 nm के बीच होता है। पराबैंगनी प्रकाश का तरंग-दैर्घ्य 380 nm से कम और 10 nm से अधिक होता है।

ताप-वैद्युत पुंज में ताप-वैद्युत युग्म (thermocouples) श्रेणी में संबद्ध रहते हैं। उसे गरम करने पर विद्युत् उत्पन्न होती है।

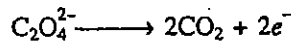
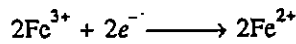


चित्र 19.3 : ताप-वैद्युत पुंज ; I प्रकाश विकिरण ; II विकिरण के लिए उद्भासित (exposed) काला पृष्ठ ; III पीछे का अनुच्छादित (unexposed) पृष्ठ ; IV वोल्टमीटर ।

जाते हैं। इस प्रकार विद्युत्-धारा प्रवाहित होने लगती है। प्रकाश विद्युत् सेल, प्रयुक्त प्रकाश के तरंगदैर्घ्य के प्रति सुग्राही होता है और ताप-वैद्युत् पुंज द्वारा उसका अशाकन किया जा सकता है।

रासायनिक ऐक्टिनोमीटर

प्रकाश द्वारा निर्मित अथवा अपघटित पदार्थ के मात्रात्मक आकलन द्वारा प्रकाश की तीव्रता का परिकलन किया जा सकता है। तरंगदैर्घ्य परास 250 nm और 577 nm के बीच प्रकाश की तीव्रता के आकलन के लिए प्रायः $K_3Fe(C_2O_4)_3$ के प्रकाश रासायनिक अपघटन का उपयोग किया जाता है। इस तरंगदैर्घ्य-परास में प्रकाश के कारण, सल्फ्यूरिक अम्ल में घुला $K_3Fe(C_2O_4)_3$ निम्न प्रकार अभिक्रिया करता है :



Fe^{2+} की सान्द्रता का आकलन 1,10-फिनेन्थ्रोलीन के साथ संकुल बनाकर वर्णमितीयतः किया जाता है (देखिए उदाहरण 1)। इस संकुल का गहरा लाल रंग होता है। संकुल की सान्द्रता संकुलन से पहले विद्यमान Fe^{2+} की सान्द्रता के बराबर होती है। इसे स्पष्ट करने के लिए नीचे एक उदाहरण दिया गया है।

उदाहरण 3

पोटेशियम फेरीऑक्सैलेट ऐक्टिनोमीटर में 480 nm तरंग-दैर्घ्य पर Fe^{2+} उत्पादन के लिए क्वान्टम दक्षता (ϕ_{ps}) 0.95 है। पोटेशियम फेरीऑक्सैलेट विलयन का 20 मिनट तक किरणन करने के बाद संपूर्ण मात्रा को 200 cm³ के अनुमापी फ्लास्क में स्थानांतरित कर दिया गया। उसमें संकुल बनाने के लिए 1,10-फिनेन्थ्रोलीन की आवश्यक मात्रा मिलाई गई और बफ़र विलयन मिलाकर फ्लास्क को निशान तक भर दिया गया। वर्णमितीय अनुमापन के लिए इस संकुल के प्रतिदर्श को 1.00 cm मोटाई वाले सेल में डाला गया। यदि संकुल का अवशोषणांक 0.391 cm हो और उसका ϵ मान $1.11 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ हो तो निम्न लिखित को परिकलित कीजिए :

- i) संकुल की सान्द्रता,
 ii) किरण के कारण ऐक्टिनोमीटर में बने Fe^{2+} आयनों की संख्या
 iii) Fe^{2+} आयनों के उत्पादन की दर (dN_{FS}/dt)
 iv) I_a (प्रति सेकंड अवशोषित फोटॉनों की संख्या)

यह मान लीजिए कि एक Fe^{2+} आयन 1,10-फिनेन्थ्रोलीन के साथ एक संकुल अणु बनाता है।

हल

- i) यह ध्यान देने योग्य है कि संकुल की सान्द्रता वही है जो समीकरण 19.1 द्वारा, उदाहरण 1 में परिकल्पित की गई थी।

$$c = \text{संकुल की सान्द्रता} = 0.0352 \text{ mol m}^{-3}$$

और

$$Fe^{2+} \text{ आयनों की सान्द्रता} = \text{संकुल की सान्द्रता} = 0.0352 \text{ mol m}^{-3}$$

- ii) 200 cm^3 विलयन में उपस्थित Fe^{2+} आयन के मोलों की संख्या = $\left\{ \begin{array}{l} Fe^{2+} \text{ आयनों की सान्द्रता} \end{array} \right\} \times \left\{ \begin{array}{l} \text{विलयन का आयतन, } m^3 \text{ मात्रकों में} \end{array} \right\}$

$$= 0.0352 \times 200 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$= 7.04 \times 10^{-6} \text{ mol (क्योंकि } 200 \text{ cm}^3 = 200 \times 10^{-6} \text{ m}^3)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{इसलिए ऐक्टिनोमीटर में बने } Fe^{2+} \text{ आयन के मोलों की संख्या} \end{array} \right\} = 7.04 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{ऐक्टिनोमीटर में बने } Fe^{2+} \text{ आयनों की संख्या} \end{array} \right\} \begin{array}{l} = 7.04 \times 10^{-6} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ आयन} \\ = 4.24 \times 10^{18} \text{ आयन} \end{array}$$

$$\text{iii) } \frac{dN_{FS}}{dt} = \frac{\text{निर्मित } Fe^{2+} \text{ आयनों की संख्या}}{\text{समय (सेकंड में)}} = \frac{4.24 \times 10^{18}}{1200} \text{ आयन सेकंड}^{-1}$$

$$= 3.53 \times 10^{15} \text{ आयन सेकंड}^{-1}$$

$$\text{iv) समीकरण 19.2 के अनुसार } \phi_{FS} = \frac{\frac{dN_{FS}}{dt}}{I_a}$$

दिया है $\phi_{FS} = 0.95$

$$\text{इसलिए } I_a = \frac{\frac{dN_{FS}}{dt}}{0.95} \times 1$$

$$= \frac{3.53 \times 10^{15}}{0.95} \text{ फ़ोटॉन सेकंड}^{-1}$$

$$= 3.72 \times 10^{15} \text{ फ़ोटॉन सेकंड}^{-1}$$

कुछ अभिक्रियाओं की क्वान्टम दक्षताएं

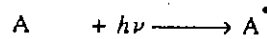
यदि कोई प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया, स्टार्क-आइन्स्टाइन नियम का अनुसरण करती है, तो ϕ का मान एक होना चाहिए। अनेक प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन से ज्ञात होता है कि उनमें से कुछ स्टार्क-आइन्स्टाइन नियम का अनुसरण करती हैं जबकि कई अन्य नहीं करती। कुछ प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं की क्वान्टम दक्षताएं और उनके प्रभावी तरंग-दैर्घ्य सारणी 19.1 में दिए गए हैं।

सारणी 19.1 : कुछ प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं की क्वान्टम दक्षताएं और प्रभावी तरंग-दैर्घ्य

अभिक्रिया	प्रभावी तरंग-दैर्घ्य/nm	ϕ
$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	<210	0.2
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	<366	0.7
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	<511	0.01
$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$	<208	1.0
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	<327	2.0
$3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$	<175	3.0
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	<478	10^6

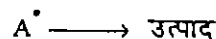
जिन प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं के क्वान्टम दक्षता मान छोटे पूर्णांकों में होते हैं वे स्टार्क-आइन्स्टाइन नियम का अनुसरण करती हैं। H_2S का वियोजन अथवा ऑक्सीजन का ओज़ोनीकरण इसके उदाहरण हैं। जिन अभिक्रियाओं द्वारा हाइड्रोजन क्लोराइड अथवा हाइड्रोजन ब्रोमाइड बनते हैं वे स्टार्क-आइन्स्टाइन नियम का अनुसरण नहीं करती हैं। हाइड्रोजन क्लोराइड के निर्माण में क्वान्टम दक्षता बहुत अधिक और हाइड्रोजन ब्रोमाइड के निर्माण में बहुत कम होती है। इन विसंगतियों की व्याख्या करते हुए बोडेन्स्टाइन ने बताया कि प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं में दो भिन्न प्रक्रम होते हैं :

- i) प्राथमिक प्रक्रम में प्रकाश के एक क्वान्टम के अवशोषण से एक अणु अथवा एक परमाणु (A) का उत्तेजन होता है जिससे उत्तेजित स्पीशीज़, A^* प्राप्त होती है।



परमाणु अथवा उत्तेजित
अणु स्पीशीज़

- ii) द्वितीयक प्रक्रम में उत्तेजित स्पीशीज़ में रासायनिक परिवर्तन होता है



बोडेन्स्टाइन के अनुसार स्टार्क-आइन्स्टाइन नियम से विचलन का कारण द्वितीयक प्रक्रम है।

अल्प क्वान्टम लब्धि वाली अभिक्रियाओं में एक क्वान्टम विकिरण के अवशोषण से अपघटित अणुओं की संख्या एक से कम होती है। अल्प क्वान्टम लब्धि के संभावित कारण इस प्रकार हैं :

- पहले पद में बने उत्तेजित स्पीशीज़ का उत्पाद बनने से पहले की संघट्टन द्वारा निष्क्रियण हो जाता है। इस प्रक्रम को शमन (quenching) कहते हैं। कभी-कभी

ऑक्सीजन, नाइट्रिक ऑक्साइड आदि अनुचुंबकीय पदार्थों की उपस्थिति के कारण शमन हो सकता है जिससे रासायनिक अभिक्रिया की अल्प क्वान्टम लब्धि होती है।

- द्वितीयक प्रक्रमों में एक अथवा अधिक अभिक्रियाएं ऊष्माशोषी (endothermic) हो सकती है। उच्च ऊर्जा की आवश्यकता होने के कारण उनकी अभिक्रिया दर कम हो सकती है। भाग 19.5 में हम देखेंगे कि ब्रोमीन और हाइड्रोजन के बीच ऊष्माशोषी अभिक्रिया होने के कारण हाइड्रोजन ब्रोमाइड के निर्माण के लिए क्वान्टम लब्धि कम होती है (देखिए-भाग 19.5 में उदाहरण 5)।
- उत्तेजित स्पीशीज के पुनः संयोजन से अधिकारक अणु प्राप्त हो सकता है। हाइड्रोजन ब्रोमाइड के निर्माण में अल्प क्वान्टम लब्धि का दूसरा कारण यह है कि प्राथमिक पद में बने ब्रोमीन के परमाणु पुनःसंयुक्त हो जाते हैं।

उच्च क्वान्टम लब्धि वाली अभिक्रियाओं में पहले पद में बने उत्तेजित स्पीशीज अनेक शृंखला-अभिक्रियाओं को आरंभ कर सकते हैं। इसके कारण अणु, प्रकाश के एक क्वान्टम का अवशोषण कर अभिक्रिया करते हैं जैसाकि हाइड्रोजन क्लोराइड के निर्माण में होता है (देखिए भाग 19.5)।

यदि आप इस भाग में दी गई पाठ्य सामग्री को भलीभांति समझ गए हों तो आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का सही उत्तर दे सकते हैं।

बोध प्रश्न 2

ऑक्सीजन की अनुस्थिति में हाइड्रोजन क्लोराइड के प्रकाश रासायनिक निर्माण के लिए क्वान्टम लब्धि का मान उच्च होता है किन्तु ऑक्सीजन की उपस्थिति में यह मान कम होता है। कारण बताइए।

19.4 प्रकाश रासायनिक वियोजन

"परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम की इकाई 3 में कहा गया है कि आबंध एन्थैल्पी के द्वारा किसी आबंध को तोड़ने के लिए आवश्यक औसत ऊर्जा का आकलन किया जा सकता है। इन आबंध एन्थैल्पी की व्युत्पत्ति ऊष्मरासायनिक परिकलनों द्वारा की जा सकती है (देखिए इस पाठ्यक्रम की इकाई 7 का भाग 7.8)। प्रायः देखा गया है कि प्रकाश अवशोषण द्वारा किसी आबंध के वियोजन के लिए आवश्यक ऊर्जा, उसके आबंध एन्थैल्पी मान की अपेक्षा बहुत अधिक होती है। सारणी 19.2 में इसे कुछ द्वि-परमाणुक अणुओं के लिए स्पष्ट किया गया है।

सारणी 19.2 : प्रकाश रासायनिक वियोजन ऊर्जाओं और आबंध एन्थैल्पी की तुलना

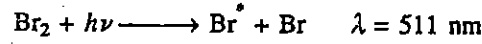
वियोजित होने वाला अणु	λ/nm^*	प्रकाश रासायनिक ** वियोजन ऊर्जा/ kJ mol^{-1}	आबंध एन्थैल्पी *** kJ mol^{-1}
H ₂	84.5	1420	436
Cl ₂	478	250	242
Br ₂	511	235	193
HI	327	367	299
O ₂	176	682	497

किसी द्वि-परमाणुक अणु की आबंध-एन्थैल्पी उसके तापीय वियोजन के लिए आवश्यक ऊर्जा को व्यक्त करती है।

- * λ मान, प्रत्यक्ष किरणन द्वारा अपघटन के लिए आवश्यक प्रकाश के अधिकतम तरंग-दैर्घ्य के तदनु रूप होता है।
- ** एक मोल के लिए प्रकाश रासायनिक वियोजन-ऊर्जा का परिकलन करने के लिए समीकरण 19.5 में λ का मान प्रतिस्थापित किया जाता है।
- *** HI के अतिरिक्त दूसरे अणुओं के लिए आबंध-एन्थैल्पी का मान " परमाणु और अणु " पाठ्यक्रम के अंतर्गत इकाई 3 की सारणी 3.9 से लिया गया है।

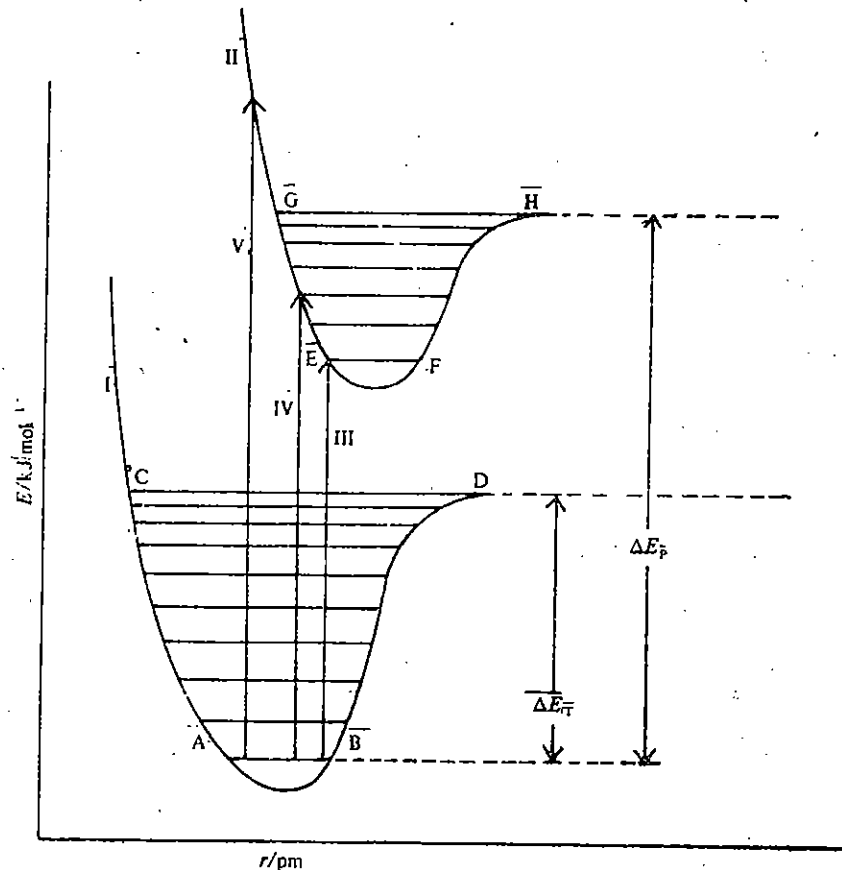
आबंध एन्थैल्पी की तुलना में प्रकाश रासायनिक वियोजन ऊर्जाओं के उच्चमान होते हैं जिसके निम्नलिखित कारण हैं :

- प्रकाश अवशोषण द्वारा किसी अणु के वियोजन के लिए उपयुक्त ऊर्जा स्तरों वाली उच्चतर इलेक्ट्रॉनिक अवस्था होनी चाहिए। तापीय अपघटन के लिए ऐसा कोई प्रतिबंध नहीं है।
- प्रकाश रासायनिक वियोजन के दौरान उत्पाद उत्तेजित और/अथवा मूल अवस्था में हो सकता है। उदाहरण के लिए, 511 nm तरंग-दैर्घ्य वाले प्रकाश के अवशोषण द्वारा ब्रोमीन के अपघटन को इस प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं :



तारक चिह्न वाला परमाणु उत्तेजित अवस्था को व्यक्त करता है। इस प्रकार, ब्रोमीन के प्रकाश रासायनिक अपघटन के लिए 235 kJ mol^{-1} की आवश्यकता होती है। किन्तु ब्रोमीन के तापीय अपघटन के लिए केवल 193 kJ mol^{-1} की आवश्यकता होती है, क्योंकि इसमें दोनों ब्रोमीन परमाणु मूल अवस्था में बनते हैं।

अणुओं के प्रकाश रासायनिक वियोजन को प्रकाश-अपघटन (photolysis) भी कहते हैं। प्रकाश-अपघटन को " परमाणु और अणु " पाठ्यक्रम की इकाई 4 में वर्णित स्थितिज ऊर्जा आरेखों द्वारा समझा जा सकता है। चित्र 19.4 में मूल अवस्था और उत्तेजित अवस्था को क्रमशः स्थितिज ऊर्जा आरेख I और II द्वारा निरूपित किया जा सकता है। इनमें से प्रत्येक अवस्था में क्वान्टित कंपनिक उपस्तरों को AB, EF आदि क्षैतिज रेखाओं द्वारा प्रदर्शित किया गया है।



चित्र 19.4 : इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजन : E (स्थितिज ऊर्जा) के समुच्चय r (अंतराणु दूरी)।

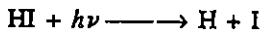
जब किसी अणु को मूल इलेक्ट्रॉनिक अवस्था के शून्य कंपनिक स्तर AB से ऊपरी इलेक्ट्रॉनिक अवस्था में GH से नीचे वाली किसी भी कंपनिक अवस्था में उत्तेजित किया जाता है तो प्राप्त इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम में कंपन-घूर्णन सूक्ष्म संरचना वाले अवशोषण बैंड दिखाई देते हैं। यह सूक्ष्म संरचना अनेक संक्रमणों (III, IV आदि) के कारण उत्पन्न होती है जो निम्न इलेक्ट्रॉनिक अवस्था में शून्य कंपनिक स्तर AB से ऊपरी इलेक्ट्रॉनिक अवस्था में किसी भी क्वांटित कंपनिक स्तरों में संभव हैं। यह बात इस तथ्य से और भी समझ में आ सकती है कि प्रत्येक कंपनिक स्तर के अपने ही घूर्णन उपस्तर होते हैं।

यदि कोई अणु इतनी पर्याप्त ऊर्जा का अवशोषण कर ले कि वह मूल अवस्था से ऊपरी इलेक्ट्रॉनिक अवस्था में, GH में या उससे ऊपर स्थानांतरित हो जाए तो अणु का प्रकाश रासायनिक वियोजन होता है। अणु के वियोजित हो जाने पर स्पेक्ट्रम में संततता (असंतत रेखाओं का न होना) दिखाई देती है। AB और GH स्तरों के बीच ऊर्जा का अंतर (ΔE_p), प्रकाश रासायनिक वियोजन ऊर्जा कहलाता है। द्वि-परमाणुक अणुओं में तापीय वियोजन ऊर्जा (ΔE_T) आबंध एन्थैल्पी के बराबर होती है जो मूल अवस्था में निम्नतम और उच्चतम कंपनिक स्तरों (AB और CD) के बीच का ऊर्जा-अंतर होता है। उल्लेखनीय है कि $\Delta E_p > \Delta E_T$ ।

ऊपर हमने प्रकाश-अपघटन की विस्तृत चर्चा की है क्योंकि यह अनेक प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं में प्रारंभिक अभिक्रिया होती है। किसी अणु के प्रकाश-अपघटन से बना उत्तेजित परमाणु अथवा मूलक बहुधा श्रृंखला अभिक्रिया आरंभ करता है। इस सिद्धांत का उपयोग आगामी भाग में कुछ प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन में किया जाएगा। उससे पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए जो आपको उदाहरण 4 को समझने में सहायक होगा।

बोध प्रश्न 3

HI के प्रकाश रासायनिक वियोजन में पहला पद नीचे दिया गया है :



माना निर्मित H परमाणु उत्तेजित अवस्था में है जबकि I परमाणु मूल अवस्था में है। सारणी 19.2 का उपयोग कर यह परिकल्पित कीजिए कि मूल अवस्था के हाइड्रोजन परमाणु की तुलना में उत्तेजित हाइड्रोजन परमाणु में कितनी अधिक ऊर्जा होती है।

तापीय अपघटन की तुलना में प्रकाश रासायनिक अपघटन में जो अतिरिक्त ऊर्जा ($\Delta E_p - \Delta E_T$) प्राप्त होती है वह निर्मित परमाणुओं में से एक को मिल जाती है। इस परमाणु को उत्तेजित अवस्था में कहा जाता है।

19.5 कुछ प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाएं

इस भाग में हम पहले कुछ प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की चर्चा करेंगे और उसके बाद स्फुर प्रकाशी-अपघटन (flash photolysis) की व्याख्या की जाएगी। नीचे दी गई पहली दो अभिक्रियाओं के लिए दर-समीकरणों की व्युत्पत्ति भी की जाएगी। आप इन व्युत्पत्तियों को ध्यानपूर्वक पढ़ें। इन दो उदाहरणों से अनुमान लगा सकते हैं कि प्रकाश रासायनिक दर-व्यंजक कैसे लिखे जाते हैं।

दोनों ही उदाहरणों में पहले पद में प्रकाश-अपघटन होता है। प्रकाश-अपघटन पद की दर I_0 द्वारा व्यक्त की जाती है जो प्रकाश के अवशोषण की दर है (प्राप्त सेकंड अवशोषित क्वान्टमों की संख्या)। प्रारंभिक प्रकाश-अपघटन के बाद ऊष्मीय (अथवा अदीप्ति)

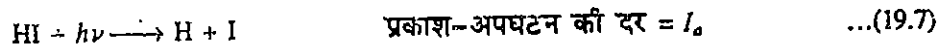
अभिक्रियाएं होती हैं जिनके गतिक व्यंजक इकाई 18 में चर्चित व्यंजकों के समान होते हैं।

उदाहरण 4

हाइड्रोजन अणुओं का प्रकाश रासायनिक अपघटन

आइए HI की अपघटन-दर और इस अभिक्रिया की क्वान्टम दक्षता को परिकलित करने में उपयोगी व्यंजकों की व्युत्पत्ति करें।

327 nm से नीचे HI का प्रकाश रासायनिक अपघटन होता है। इसकी क्रियाविधि नीचे दी गई है:



ऐसे पद ऊर्जा को ध्यान में रखते हुए लिखे जाते हैं। यदि आपने पिछले भाग के बोध प्रश्न का सही उत्तर दिया हो तो आप समझ सकते हैं कि दूसरे पद में H परमाणु HI के साथ क्यों क्रिया करता है जबकि I नहीं करता है।

HI का उपभोग (consumption) दो प्रकार से होता है जैसाकि समीकरण 19.7 और 19.8 से स्पष्ट है। HI की क्षीयन-दर को इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$\frac{-d[\text{HI}]}{dt} = I_0 + k_2[\text{H}][\text{HI}] \quad \dots(19.10)$$

इकाई 18 में चर्चित स्थायी अवस्था सन्निकटन के अनुसार सक्रिय स्पीशीज H की सान्द्रता स्थिर रहती है।

दूसरे शब्दों में, समय के साथ उसकी सान्द्रता में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

दर-व्यंजकों की व्युत्पत्ति करते समय हम स्थायी अवस्था सिद्धांत द्वारा सक्रिय स्पीशीज वाले पदों का निराकरण करने का प्रयत्न करते हैं।

$$\text{अर्थात्} \quad \frac{-d[\text{H}]}{dt} = 0 = I_0 - k_2[\text{H}][\text{HI}] \quad \dots(19.11)$$

उल्लेखनीय है कि H समीकरण 19.7 के अनुसार बनता है और समीकरण 19.8 के अनुसार उपभुक्त होता है।

$$\text{अथवा} \quad k_2[\text{H}][\text{HI}] = I_0 \quad \dots(19.12)$$

समीकरण 19.10 और 19.12 का उपयोग करते हुए हम पाते हैं कि

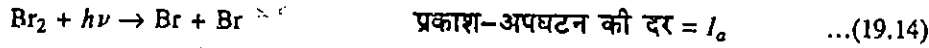
$$\frac{-d[\text{HI}]}{dt} = 2I_0 \quad \dots(19.13)$$

प्रयोग द्वारा यह ज्ञात है कि HI अपघटन की क्वान्टम दक्षता 2 है (आपको बोध प्रश्न 1 से भी यही परिणाम प्राप्त हुआ होगा)। यह ध्यान देने की बात है कि HI की अपघटन-दर समीकरण 19.13 के अनुसार अवशोषित प्रकाश की तीव्रता पर निर्भर करती है।

उदाहरण 5

H₂ और Br₂ के बीच प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया

H₂ और Br₂ 511 nm से कम तरंग-दैर्घ्य पर नीचे दी गई क्रियाविधि के अनुसार के संयुक्त होकर HBr बनाते हैं। आइए, HBr की निर्माण-दर तथा इस अभिक्रिया की क्वान्टम दक्षता को परिकलित करें।



HBr की निर्माण-दर को इस प्रकार लिख सकते हैं ;

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad \dots(19.19)$$

यह ध्यान देने योग्य है कि Br और H सक्रिय स्पीशीज़ हैं और इनके लिए स्थायी अवस्था सन्निकटन प्रयुक्त हो सकता है।

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 = 2I_a - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}]^2 \quad \dots(19.20)$$

$2I_a$ और $2k_5[\text{Br}]^2$ में गुणांक 2 का कारण क्रमिक पदों में ब्रोमीन के दो परमाणुओं का बनना और विलुप्त होना है।

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad \dots(19.21)$$

समीकरण 19.20 और 19.21 का योग करने के बाद पुनर्विन्यास करने से,

$$2k_5[\text{Br}]^2 = 2I_a \quad \dots(19.22)$$

$$\text{अथवा } [\text{Br}] = (I_a/k_5)^{1/2} \quad \dots(19.23)$$

समीकरण 19.21 के पुनर्विन्यास करने और समीकरण 19.23 का उपयोग करने से, हम पाते हैं कि

$$[\text{H}] = \frac{k_2[\text{Br}][\text{H}_2]}{k_4[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} = \frac{k_2[\text{H}_2](I_a/k_5)^{1/2}}{k_4[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} \quad \dots(19.24)$$

समीकरण 19.19, 19.23 और 19.24 के उपयोग से,

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} &= k_2(I_a/k_5)^{1/2}[\text{H}_2] + \left[\frac{k_3[\text{H}_2](I_a/k_5)^{1/2}}{k_4[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} \right] \\ &= \frac{2k_2k_3(I_a/k_5)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]}{k_4[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2k_3^{-1/2}I_a^{1/2}[\text{H}_2]}{1 + k_4[\text{HBr}]/k_3[\text{Br}_2]} \quad \left(\begin{array}{l} \text{दाई ओर के अंश और} \\ \text{हर को } k_3[\text{Br}_2] \text{ से} \\ \text{भाग करने पर} \end{array} \right) \quad \dots(19.25)$$

$$\text{अर्थात् } \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \propto I_a^{1/2} \quad \dots(19.26)$$

इससे प्रदर्शित होता है कि HBr के बनने की दर, अवशोषित तीव्रता के वर्गमूल के समानुपाती होती है। इसे प्रायोगिक रूप प्रमाणित किया जा चुका है।

उपर्युक्त दो उदाहरणों में हमने दर-व्यंजकों की व्युत्पत्ति की। अब हम गुणात्मक दृष्टि से H_2 और Cl_2 के बीच अभिक्रिया का अध्ययन करेंगे और उसके बाद आप दमक प्रकाश-अपघटन के सिद्धांतों का अध्ययन करेंगे।

हाइड्रोजन क्लोराइड अभिक्रिया

हाइड्रोजन और क्लोरीन के प्रकाश रासायनिक संयोजन की क्वान्टम दक्षता बहुत अधिक होती है। 478 nm तरंग-दैर्घ्य के प्रकाश में उद्भासित करने पर प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया में प्राथमिक प्रक्रम क्लोरीन का अपघटन है।



इसके बाद निम्नलिखित द्वितीयक प्रक्रम होता है :



समीकरण 19.28 में दी गई Cl और H_2 की ऊष्माक्षेपी और तीव्र अभिक्रिया होती है।

इसके फलस्वरूप श्रृंखला अभिक्रिया का संचरण, उच्च दक्षता के साथ होता है।

श्रृंखला-समापन पद में पात्र की दीवारों पर क्लोरीन परमाणुओं के पुनः संयोजन से क्लोरीन अणु बनता है।



अब हम स्फुर प्रकाशी-अपघटन के प्रमुख लक्षणों की संक्षेप में व्याख्या करेंगे। स्फुर प्रकाशी-अपघटन किसी अभिक्रिया अनुक्रम में अल्पजीवी मध्यवर्तियों की पहचान करने में उपयोगी होता है। अभिक्रिया की क्रियाविधियों को स्फुर प्रकाशी-अपघटन के परिणामों के आधार-पर प्रस्तुत किया गया है।

स्फुर प्रकाशी-अपघटन

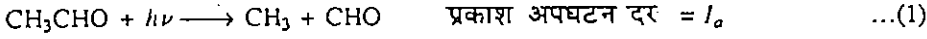
स्फुर प्रकाशी-अपघटन का विकास सन् 1949 में नॉरिश और पोर्टर ने किया। साधारण प्रकाश-अपघटन में मध्यवर्तियों की स्थायी अवस्था सान्द्रताएं इतनी कम होती हैं कि उनका संसूचन अवशोषण स्पेक्ट्रम प्रकाशमापियों द्वारा नहीं किया जा सकता है। स्फुर प्रकाशी-अपघटन में पदार्थ के प्रकाश-अपघटन के लिए माइक्रोसेकंड अवधि के लिए उच्च तीव्रता की दमक का उपयोग किया जाता है और उत्पादों की पहचान के लिए अवशोषण स्पेक्ट्रम प्रकाशमापियों का उपयोग किया जाता है। दमक अवधि को मध्यवर्तियों की क्षय-दर के अनुरूप होना चाहिए। दमक-लैम्प लगभग $15 \mu\text{s}$ तक काम करते हैं। इस कारण $100 \mu\text{s}$ के लगभग जीवन-काल वाले मध्यवर्तियों के अध्ययन के लिए उनका उपयोग हो सकता है। हाल के वर्षों में लेसर दमक-स्रोतों का विकास किया गया है जिनकी दमक-अवधि लगभग 10^{-1}s है।

जहां तक इस भाग का संबंध है, निःसंदेह आपको हाइड्रोजन आयोडाइड की अपघटन-दर और हाइड्रोजन ब्रोमाइड की निर्माण-दर के परिकलन संबंधी व्युत्पत्तियों को अच्छी तरह समझ लेना चाहिए। इससे आप प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं के ऐसे सरल दर-व्यंजकों को ज्ञात कर सकते हैं जिनके अभिक्रिया अनुक्रम (जैसे समीकरण 19.14 से समीकरण 19.18 तक) ज्ञात हों। नीचे दिए गए बोध प्रश्न का उत्तर देकर आप अपने ज्ञान पर विश्वास कर सकते हैं। इस बोध प्रश्न का उद्देश्य यह है कि आप (i) कार्बन मोनोक्साइड की निर्माण-दर (ii) ऐसीटैल्डहाइड के प्रकाश-अपघटन में उसकी

क्वान्टम-लब्धि के लिए व्यंजकों की व्युत्पत्ति कर सकें। आपकी सहायता के लिए अनेक पदों में उपयोगी संकेत दिए गए हैं जिसके कारण प्रश्न कुछ लंबा हो गया है। आशा है आप इसका बुरा नहीं मानेंगे।

बोध प्रश्न 4

ऐसीटैल्डहाइड के प्रकाश-अपघटन का अभिक्रिया-अनुक्रम इस प्रकार है :



I_0 अवशोषित प्रकाश की तीव्रता है जो (समीकरण 1 के अनुसार) प्रकाश रासायनिक उत्तेजन दर को निरूपित करता है।

उपर्युक्त क्रियाविधि द्वारा निम्नलिखित स्पीशीज़ के व्यंजकों की व्युत्पत्ति कीजिए :

i) $\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt}$ ii) $\frac{d[\text{CH}_3]}{dt}$

(संकेत : CH_3CO और CH_3 सक्रिय स्पीशीज़ हैं। CH_3CO समीकरण (2) के अनुसार बनता है और समीकरण (3) के अनुसार उपभुक्त होता है। CH_3 समीकरणों (1) और (3) के अनुसार बनता है तथा समीकरणों (2) और (4) के अनुसार उपभुक्त होता है। समीकरणों 19.21 और 19.22 का मॉडल के रूप में उपयोग कर (i) और (ii) के उत्तर प्राप्त हो सकते हैं। ध्यान देने की बात है कि समीकरण (4) के अनुसार एथेन के एक अणु के निर्माण के लिए दो CH_3 मूलकों का उपभोग होता है।

iii) $\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} + \frac{d[\text{CH}_3]}{dt}$ के लिए संयुक्त व्यंजक की व्युत्पत्ति कीजिए।

(संकेत : (i) और (ii) के उत्तरों के लिए प्राप्त व्यंजकों का योग कीजिए)

(iv) $[\text{CH}_3]$ और I_0 के बीच संबंध स्थापित कीजिए।

(संकेत : (iii) के उत्तर को पुनर्व्यवस्थित कीजिए)

v) $\frac{d[\text{CO}]}{dt}$ और $[\text{CH}_3\text{CO}]$ के बीच संबंध बताइए।

(संकेत : समीकरण (3) का उपयोग कीजिए)

vi) CO की निर्माण-दर और अवशोषित प्रकाश तीव्रता के बीच संबंध स्थापित कीजिए।

(संकेत : पहले (v) और (i) के उत्तरों को संयुक्त कीजिए, उसके बाद (iv) का उत्तर प्रयोग कीजिए)।

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

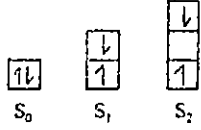
.....

.....

.....

19.6 प्रकाश भौतिक प्रक्रम

2-इलेक्ट्रॉनों वाले तंत्र के लिए पहली तीन एकक अवस्थाएँ नीचे दी गई हैं :

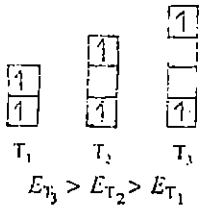


ध्यान देने योग्य है कि

$$E_{S_2} > E_{S_1} > E_{S_0}$$

जिसमें E , एक विशेष स्तर की ऊर्जा को व्यक्त करता है।

इसी प्रकार, 2-इलेक्ट्रॉनों वाले तंत्र की पहली तीन त्रिक अवस्थाएँ नीचे दी गई हैं :



$$E_{T_3} > E_{T_2} > E_{T_1}$$

सामान्यतया मूल अवस्था के अणु के उत्तेजन से केवल एक उत्तेजित एकक अवस्था प्राप्त होती है। किन्तु कुछ विशेष मामलों में S_0 से सीधे त्रिक स्तर में उत्तेजन भी संभव है। हम अपनी चर्चा $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ आदि संक्रमणों तक ही सीमित रखेंगे।

किसी अवस्था की बहुकता

$2S + 1$ व्यंजक द्वारा व्यक्त की जाती है जिसमें S (तिरछा टाइप) इलेक्ट्रॉनों के प्रचक्रण मानों का योग है। S प्रतीक को भ्रमवश S (रोमन टाइप) नहीं मान लेना चाहिए जो एकक अवस्था को बतलाता है।

किसी अणु द्वारा अवशोषित प्रकाश का उपयोग हमेशा रासायनिक अभिक्रिया के लिए नहीं होता है। अवशोषित ऊर्जा अनेक भौतिक प्रक्रमों द्वारा भी नष्ट हो सकती है। इस भाग में ऐसे ही भौतिक प्रक्रमों का उल्लेख किया जाएगा।

पराबैंगनी अथवा दृश्य-प्रकाश के अवशोषण के फलस्वरूप इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा की मूल अवस्था से उत्तेजित अवस्था में वृद्धि हो जाती है। इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजन से घूर्णन और कंपनिक ऊर्जा स्तरों में भी वृद्धि होती है। सुविधा के लिए हम केवल इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तरों के बीच संक्रमणों की चर्चा करेंगे। इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों की प्रकृति को समझने के लिए प्रचक्रण-बहुकता (spin multiplicity) की संकल्पना को समझना आवश्यक है। जिस अणु में इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं और उनके प्रति समांतर (anti-parallel) प्रचक्रण होते हैं, उसे एकक (singlet) मूल अवस्था (S_0) में माना जाता है। जिस उत्तेजित अणु के दो इलेक्ट्रॉन अयुग्मित और प्रति समांतर प्रचक्रण वाले होते हैं उसे उत्तेजित एकक अवस्था में कहा जाता है जैसे $S_1, S_2, S_3 \dots$ आदि। जिस उत्तेजित अणु में दो इलेक्ट्रॉन अयुग्मित होते हैं, किन्तु समांतर प्रचक्रण होते हैं उसे उत्तेजित त्रिक अवस्था में माना जाता है, जैसे $T_1, T_2, T_3 \dots$ आदि।

सामान्य रूप से S_0 अवस्था में जब कोई अणु एक क्वान्टम प्रकाश का अवशोषण करता है तो उसके दो युग्मित इलेक्ट्रॉन, अयुग्मित हो जाते हैं और वह S_1 अथवा S_2 अथवा $S_3 \dots$ स्तरों में स्थानांतरित हो जाता है किन्तु T_1 अथवा T_2 अथवा T_3 आदि स्तरों में स्थानांतरित नहीं होता। अर्थात् उत्तेजन के कारण सामान्यतया प्रचक्रण बहुकता में प्रायः कोई परिवर्तन नहीं होता है। इस प्रतिबंध को इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण का वरण नियम (selection rule) कहते हैं। दूसरे शब्दों में, मूल अवस्था में अणु द्वारा ऊर्जा के अवशोषण से अनुमत (allowed) संक्रमण होते हैं, जैसे $S_0 \rightarrow S_1, S_0 \rightarrow S_2, S_0 \rightarrow S_3$ आदि। इस प्रकार उत्तेजनों को और उसके बाद मूल-अवस्था में पहुंचने में होने वाली ऊर्जा-हानि को चित्र 19.5 में जैवलोन्की आरेख द्वारा दिखाया गया है। ऊपर की ओर संकेत करने वाला सीधी रेखा वाला तीर, ऊर्जा-अवशोषण को व्यक्त करता है। नीचे की ओर संकेत करने वाले सीधी रेखा वाले तीर, प्रकाश के रूप में ऊर्जा-उत्सर्जन को व्यक्त करते हैं जिन्हें विकिरणी संक्रमण कहते हैं। तरंगित (wavy) क्षैतिज तीर, उत्तेजित एकक और त्रिक अवस्थाओं के बीच, ऊर्जा-हानि के बिना वाले संक्रमण को बतलाते हैं। जबकि तरंगित ऊर्ध्वाधर तीर, एकक-एकक अथवा त्रिक-त्रिक स्तरों के बीच वाले, ऊष्मा के रूप में ऊर्जा की हानि वाले, संक्रमणों को व्यक्त करते हैं (जिसे चित्र 19.5 में नहीं दिखाया गया है)। तरंगित तीर अविकिरणी संक्रमणों (प्रकाश उत्सर्जन के बिना होने वाले संक्रमणों) को व्यक्त करते हैं।

चित्र 19.5 में दिए गए कुछ पदों का विवरण नीचे दिया गया है।

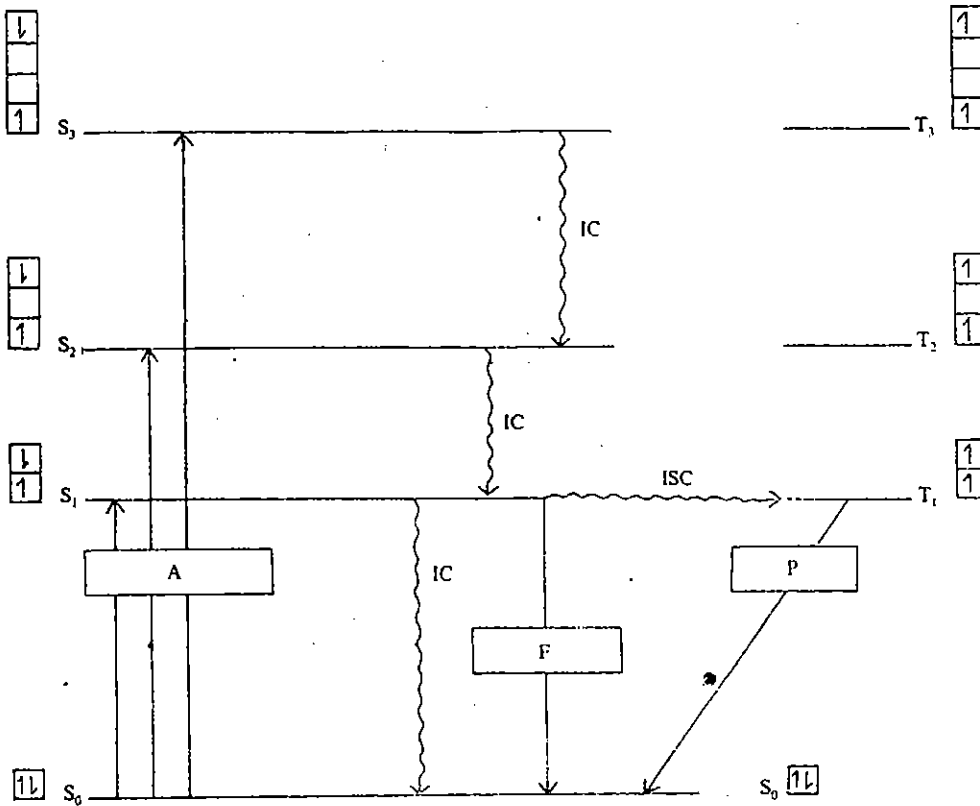
A = क्वान्टमों का अवशोषण जिसके फलस्वरूप S_1, S_2 और S_3 स्तरों में उत्तेजन होता है। विभिन्न S स्तरों में प्रति-समांतर प्रचक्रणों पर ध्यान दें।

IC = S_3 से S_2 में, S_2 से S_1 में और S_1 से S_0 में आंतरिक रूपांतरण (internal conversion)

F = प्रतिदीप्ति, प्रकाश-उत्सर्जन के साथ $S_1 \rightarrow S_0$ में संक्रमण।

ISC = अंतरा तंत्र लंघन (intersystem crossing), $S_1 \rightarrow T_1$ संक्रमण। विभिन्न T स्तरों पर समांतर प्रचक्रणों पर ध्यान दें।

P = स्फुरदीप्ति, प्रकाश उत्सर्जन के साथ $T_1 \rightarrow S_0$ में संक्रमण। स्पष्टता के लिए T_2 और T_3 के परस्पर संक्रमणों को नहीं दिखाया गया है।



चित्र 19.5 : जैवसंज्ञकी अवस्था ।

चित्र 19.5 में एकक मूल अवस्था से उत्तेजित एकक स्तरों \$S_1\$, \$S_2\$ और \$S_3\$ में होने वाले उत्तेजनों को A द्वारा चिह्नित ऊर्ध्वाधर तीरों द्वारा दिखाया गया है। \$S_2\$ और \$S_3\$ पर उपस्थित उत्तेजित स्पीशीज का अत्यल्प जीवन-काल होता है और वे लगभग 10^{-11} सेकंड में ऊष्मा के रूप में अपनी ऊर्जा माध्यम को देकर \$S_1\$ स्तर पर पहुंच जाती हैं। इस प्रकार के एकक-एकक संक्रमण को आंतरिक रूपांतरण (आई.सी.) कहते हैं। \$S_1\$ अवस्था में अणु का जीवन-काल 10^{-8} - 10^{-10} सेकंड का होता है। \$S_1\$ पर तंत्र का निम्नलिखित में से कोई भी रूपांतरण हो सकता है:

i) प्रतिदीप्ति (Fluorescence)

उत्तेजित अणु का प्रकाश के उत्सर्जन के साथ $S_1 \rightarrow S_0$ संक्रमण हो सकता है। इस परिघटना को प्रतिदीप्ति (F)-कहते हैं। क्योंकि संक्रमण, वरण नियम द्वारा अनुमत (allowed) है, अतः वह तीव्र गति से होता है। दूसरे शब्दों में, पदार्थ विकिरण की उपस्थिति में प्रतिदीप्ति होते हैं। जैसे ही उत्तेजक विकिरण बन्द होता है प्रतिदीप्ति भी समाप्त हो जाती है।

ii) आंतरिक रूपांतरण (Internal conversion)

जब $S_1 \rightarrow S_0$ संक्रमण होता है तो अतिरिक्त ऊर्जा, ऊष्मा के रूप में नष्ट हो सकती है जो आंतरिक रूपांतरण और विकिरणहीन संक्रमण की स्थिति होती है।

एकक अवस्था के एक अणु की कल्पना कीजिए। उसमें प्रति-समांतर प्रचक्रण (जैसे 1b) वाले दो इलेक्ट्रॉन होते हैं। इलेक्ट्रॉन प्रचक्रणों का योग,

$$S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

$$\text{इसलिए बहुकता} = 2S + 1$$

$$= (2 \times 0) + 1 = 1$$

इस प्रकार एकक अवस्था में प्रति-समांतर प्रचक्रणों वाले दो इलेक्ट्रॉन होते हैं और उसका $2S + 1$ मान 1 होता है। चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में एकक अवस्था का और विभाजन नहीं होता है।

त्रिक अवस्था वाले अणु में समांतर प्रचक्रण (जैसे 1l) वाले दो इलेक्ट्रॉन होते हैं, अतः इलेक्ट्रॉन प्रचक्रणों का योग

$$= S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$\text{अतः बहुकता} = (2S + 1) = 3$$

इस प्रकार त्रिक अवस्था वाले अणु में समांतर प्रचक्रणों वाले दो इलेक्ट्रॉन होते हैं और उसका $(2S + 1)$ मान 3 होता है।

चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में त्रिक अवस्था, तीन ऊर्जा-स्तरो में विभाजित हो जाती है।

प्रतिदीप्ति (फ्लोरोसेन्स) नाम, फ्लोरोराइट खनिज के नाम पर रखा गया है जो परादेहनी विकिरण में उद्भासित होने पर दृश्य प्रकाश उत्सर्जित करता है।

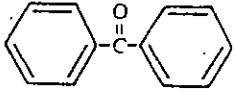
iii) अंतरा तंत्र लंघन (Intersystem crossing)

उत्तेजित अणु, $S_1 \rightarrow T_1$ संक्रमण द्वारा पहली त्रिक अवस्था में क्रॉस (cross) कर सकता है। इस प्रकार के संक्रमण में प्रचक्रण प्रतिलोमन (spin inversion) होता है। इस प्रकार के अंतरातंत्र क्रॉसिंग लंघन (आइ.एस.सी.) के लिए S_1 और T_1 स्तरों में ऊर्जा-अंतर कम होना चाहिए।

कीटोनों में S_1 और T_1 स्तरों के बीच ऊर्जा-अंतर बहुत कम और अंतरा तंत्र लंघन के लिए उच्च दक्षता होती है। इस प्रकार बेन्जोफ़ीरोन के अंतरा तंत्र लंघन के लिए 100% दक्षता होती है। अंतरा तंत्र लंघन में कीटोनों की तुलना में हाइड्रोकार्बन कम क्षमतापूर्ण तथा ओलिफ़िन और भी कम क्षमतापूर्ण होते हैं। आइए, अब ऐसे दो प्रक्रमों का अध्ययन करें जिनके द्वारा अणु त्रिक अवस्था से मूल अवस्था में पहुँच सकते हैं।

i) स्फुरदीप्ति (Phosphorescence)

प्रकाश-उत्सर्जन एक दिलचस्प भौतिक प्रक्रम है जिससे द्वारा T_1 स्तर पर उत्तेजित स्पीशीज़ का S_0 स्तर में संक्रमण हो सकता है। $T_1 \rightarrow S_0$ संक्रमण को, जिसमें प्रकाश का उत्सर्जन होता है, स्फुरदीप्ति (P) कहते हैं। इस प्रक्रम में प्रचक्रण में परिवर्तन होता है और यह एक वर्जित संक्रमण है। इसलिए प्रतिदीप्ति के विपरीत स्फुरदीप्ति में प्रकाश-उत्सर्जन मंद होता है और उत्तेजक विकिरण को हटाने के बाद भी यह क्रिया होती रहती है।



Benzophenone

स्फुरदीप्ति (फ़ॉस्फोरेसेन्स) की व्युत्पत्ति से फ़ॉस्फोरेसेन्स से हुई है जो अंधेरे में चमकता रहता है यद्यपि यह पूर्ण रूप से स्फुरदीप्त नहीं होता है (देखिए भाग 19.9)।

ii) ऊर्जा स्थानांतरण (Energy transfer)

ऊर्जा स्थानांतरण एक अन्य प्रक्रम है जिसके द्वारा त्रिक अवस्था में कोई अणु (जिसे दाता अणु कहते हैं) अपनी अतिरिक्त ऊर्जा को ग्राही अणु को दे देता है। यह सुग्राहीकरण (sensitisation) का उदाहरण है जिसकी चर्चा भाग 19.7 में की जाएगी।

इस भाग में हमने कुछ महत्वपूर्ण भौतिक प्रक्रमों पर विचार किया। आइए, अब भौतिक प्रक्रमों के अध्ययन के कुछ अनुप्रयोगों पर ध्यान दें। पदार्थों के प्रतिदीप्त व्यवहार का अध्ययन करने से प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रमिकी का विकास हुआ। स्पेक्ट्रम प्रतिदीप्तिमापियों द्वारा एक की विलयन में उपस्थित प्रतिदीप्ति करने वाले अनेक पदार्थों की पहचान करना संभव है बशर्ते उनके प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रम पर्याप्त रूप से भिन्न हों। यह विधि संवेदनशील भी है और वरणात्मक भी। यहाँ तक कि इससे 10^9 g cm^{-3} तक की अल्प सान्द्रता वाले पदार्थों का भी संसूचन किया जा सकता है। उदाहरण के लिए यह विधि औषधियों, पीड़क-नाशियों (pesticides) और वायुमंडलीय प्रदूषकों के विश्लेषण में बहुत उपयोगी होती है जो लेशमात्राओं (trace amounts) में विद्यमान रहते हैं। प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति पर आधारित अध्ययन से उत्तेजित अवस्थाओं के गुणधर्मों, जैसे, जीवन-काल, ऊर्जा और इलेक्ट्रॉनिक विन्यास आदि पर महत्वपूर्ण आँकड़े प्राप्त होते हैं।

व्यापारिक दृष्टि से प्रतिदीप्त लैम्प, प्रतिदीप्ति परिवटना का अनुप्रयोग है। प्रतिदीप्ति लैम्प में एक काँच की नली में निम्नलिखित अवयव होते हैं :

- पारे की अल्प मात्रा,
- दो इलेक्ट्रोड, और
- संदीपक (phosphor) का विलेपन।

संदीपक (फॉस्फर) एक ठोस पदार्थ होता है जो पराबैगनी प्रकाश द्वारा उत्तेजित होने पर प्रतिदीप्ति प्रकाश उत्सर्जित करता है। इलेक्ट्रोडों द्वारा एक विद्युत-आर्क उत्पन्न होता है जो पारे के अणुओं का वाष्पन और उत्तेजन करता है। पारे के उत्तेजित परमाणु पराबैगनी विकिरण को उत्सर्जित करते हैं। फॉस्फर पराबैगनी विकिरण द्वारा उत्तेजित होकर प्रतिदीप्ति उत्पन्न करता है।

प्रतिदीप्ति के कुछ अन्य व्यापारिक अनुप्रयोग इस प्रकार हैं।

प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति उन पदार्थों द्वारा प्रदर्शित होती है जो विकिरण के तरंगदैर्घ्य पर रासायनिक अभिक्रिया नहीं करते।

- वस्त्रों में अतिरिक्त चमक उत्पन्न करने के लिए प्रकाशिक प्रद्योतक (optical brighteners) मिलाए जाते हैं। प्रकाशिक प्रद्योतक सूर्य की रोशनी में प्रतिदीप्ति उत्पन्न करते हैं।
- उपयुक्त योज्यों को धिलाकर प्रतिदीप्ति पेन्ट बनाए जाते हैं।
- फॉस्फर के उपयोग से विभिन्न रंगों के टी. वी. परदे (screen) बनाये जाते हैं।

यद्यपि अणु अपनी उत्तेजित एकक और त्रिक अवस्थाओं में विशेष रासायनिक व्यवहार प्रदर्शित कर सकते हैं, किन्तु उनका अध्ययन " कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि " पाठ्यक्रम की इकाई 14 में शामिल किया गया है। आगामी भाग में हम प्रकाश सुग्राहीकरण के बारे में पढ़ेंगे जिससे आप जान पाएंगे कि प्रकाश रासायनिक रूप से उत्तेजित पदार्थ की उपस्थिति में किसी अन्य पदार्थ में प्रकाश रासायनिक सक्रियता कैसे उत्पन्न होती है। अब आप इस भाग की पाठ्य सामग्री के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 5

प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति में दो अंतर बताइए।

19.7 प्रकाश सुग्राहीकरण

प्रकाश सुग्राहीकरण वह प्रक्रम है जिसमें पहले से उत्तेजित अणु से ऊर्जा स्थानांतरण द्वारा किसी अन्य अणु को उत्तेजित किया जाता है। प्रक्रम में दाता अणु (D), एक क्वान्टम प्रकाश का अवशोषण कर उत्तेजित अणु (D*) में परिवर्तित हो जाता है। उसके बाद वह उत्तेजित दाता अणु अपनी उत्तेजन ऊर्जा को मूल अवस्था के किसी ग्राही अणु (A) को स्थानांतरित कर देता है ताकि वह उत्तेजित हो जाए। इसकी व्याख्या निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम द्वारा की जा सकती है :

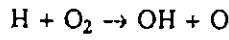
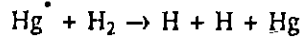
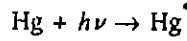


दाता अणु को सुग्राहीकर (sensitiser) कहते हैं। भाग 19.6 में उत्तेजित अणु द्वारा होने वाले ऐसे ऊर्जा स्थानांतरण का उल्लेख किया गया था। उत्तेजित ग्राही अणु A* रासायनिक अभिक्रियाओं अथवा भौतिक प्रक्रमों में भाग ले सकता है जिनकी नीचे चर्चा की जाएगी।

प्रकाश सुग्राहीकृत रासायनिक अभिक्रियाएँ

यदि उत्तेजित अणु A* को पर्याप्त ऊर्जा प्राप्त हो जाए तो वह वियोजित होकर रासायनिक अभिक्रिया आरंभ कर देगा। किसी अणु के प्रकाश सुग्राहीकृत वियोजन का लाभ यह है कि उसके वियोजन के लिए उसकी आबंध-एन्थैल्पी के तुल्य ऊर्जा को स्थानांतरित करना पर्याप्त होता है। इसका कारण यह है कि प्रकाश सुग्राहीकृत अणु मूल अवस्था में ही वियोजित हो जाता है। यह प्रत्यक्ष प्रकाश रासायनिक अपघटन के विपरीत है जिसके लिए बहुत अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है क्योंकि अणु को ऊपरी इलेक्ट्रॉनिक अवस्था तक उत्तेजित करना होता है (देखिए, भाग 19.4)। इस प्रकार किसी अणु के प्रकाश सुग्राहीकृत वियोजन के लिए आवश्यक ऊर्जा, प्रकाश रासायनिक वियोजन ऊर्जा की तुलना में कम होती है।

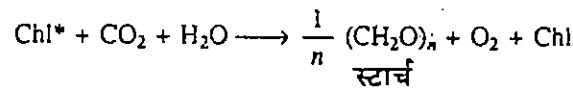
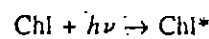
आइए, इसे स्पष्ट करने के लिए एक उदाहरण लें। 257.7 nm के विकिरण के साथ किरणन करने पर हाइड्रोजन और ऑक्सीजन, पारे के वाष्प की उपस्थिति में क्रिया करते हैं किन्तु पारे की अनुपस्थिति में क्रिया नहीं करते। पारे का वाष्प सुग्राहीकर का कार्य करता है। अभिक्रिया क्रम इस प्रकार होता है :



श्रृंखला अभिक्रिया और आगे बढ़ती जाती है। उत्तेजित पारे के परमाणु द्वारा हाइड्रोजन अणु को स्थानांतरित ऊर्जा 472 kJ mol^{-1} के बराबर होती है। (समीकरण 19.5 के अनुसार जिसमें $\lambda = 253.7 \text{ nm}$) यह ऊर्जा हाइड्रोजन के तापीय वियोजन के लिए पर्याप्त होती है क्योंकि उसकी आबंध-एन्थैल्पी 436 kJ mol^{-1} है (देखिए सारणी 9.2)। ध्यान देने की बात है कि उत्तेजित पारे का परमाणु सीधे आक्सीजन अणु का वियोजन नहीं कर सकता है क्योंकि उसकी आबंध-एन्थैल्पी अधिक (497 kJ mol^{-1}) होती है। इसके अलावा पारे के वाष्प की अनुपस्थिति में 253.7 nm वाला (अथवा 472 kJ mol^{-1} ऊर्जा) प्रकाश, हाइड्रोजन अथवा आक्सीजन का सीधे प्रकाश अपघटन कर सकता है क्योंकि उनके प्रकाश रासायनिक वियोजन के लिए आवश्यक ऊर्जाएं बहुत अधिक (क्रमशः 1420 kJ mol^{-1} और 682 kJ mol^{-1}) होती हैं। इसलिए $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ पर $\text{H}_2 - \text{O}_2$ प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया के लिए सुग्राहीकर के रूप में पारे का वाष्प, आवश्यक है।

प्रकाश संश्लेषण एक सुविदित प्रकाश सुग्राहीकृत अभिक्रिया है।

कार्बन डाइऑक्साइड और जल से स्टार्च के संश्लेषण में क्लोरोफिल ("Chl") और अन्य वनस्पति वर्ण प्रकाश सुग्राहीकर का काम करते हैं। सरलीकृत अभिक्रिया क्रम इस प्रकार होता है :



इस अभिक्रिया की क्रियाविधि अत्यंत जटिल है। ऊर्जा-परिकलनों से ज्ञात होता है कि क्लोरोफिल के अलावा कुछ अन्य प्रकाश अवशोषक पदार्थ (वर्णक) भी होने चाहिए जो स्टार्च के संश्लेषण के लिए आवश्यक ऊर्जा प्रदान करते हैं।

प्रकाश सुग्राहीकरण का उपयोग रसायनज्ञ बहुधा ऐसे यौगिकों को बनाने के लिए करते हैं जिन्हें तापीय अथवा प्रत्यक्ष किरणन विधि द्वारा नहीं बनाया जा सकता है।

सुग्राहीकृत प्रतिदीप्ति (Sensitised fluorescence)

आइए, अब एक ऐसे भौतिक प्रक्रम पर विचार करें जो सुग्राहीकरण द्वारा होता है। यदि थैलियम वाष्प का 253.7 nm तरंग-दैर्घ्य के प्रकाश के साथ सीधे किरणन किया जाए तो प्रतिदीप्ति उत्पन्न नहीं होती है। किन्तु यदि अभिक्रिया पात्र में पारे के वाष्प भी मिलाए जाए तो थैलियम प्रतिदीप्ति प्रदर्शित करता है। पहले पारे के परमाणु उत्तेजित होते हैं और फिर ऊर्जा को थैलियम परमाणुओं को स्थानांतरित कर उन्हें उत्तेजित कर देते हैं। उत्तेजित थैलियम परमाणु जब मूल अवस्था में जाते हैं तो प्रतिदीप्ति उत्पन्न करते हैं।

इस भाग में आपने जो कुछ पढ़ा, उसके आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 6

आक्सैलिक अम्ल 335 nm वाले तरंग-दैर्घ्य के प्रकाश द्वारा सीधे अपघटित नहीं होता है। यूरेनिल आयनों (UO_2^+) की उपस्थिति में किरणन करने से आक्सैलिक अम्ल का कार्बन मोनोक्साइड और कार्बन डाइऑक्साइड में अपघटन हो जाता है।

यौगिकों के एक वर्ण को क्लोरोफिल नाम दिया गया है जिनकी संरचना में बहुत कम भिन्नता होती है। क्लोरोफिल-a सूर्य की रोशनी के रक्त क्षेत्र में भलीभांति अवशोषण करता है। सूर्य की रोशनी में रक्त-प्रकाश पर्याप्त मात्रा में पाया जाता है।

i) आप इस अभिक्रिया की व्याख्या कैसे करेंगे ?

ii) इस अभिक्रिया का क्रम सुझाइए।

टिप्पणी : उपर्युक्त प्रक्रिया का उपयोग पहले रासायनिक ऐक्टिनोमीट्री विधि द्वारा प्रकाश की तीव्रता को ज्ञात करने के लिए किया जाता था। ज्ञात सान्द्रता के आक्सैलिक अम्ल विलयन का यूरेनिल आयनों की उपस्थिति में किरणन किया जाता था और अनभिक्रियत आक्सैलिक अम्ल का आकलन, पोटैशियम परमेगनेट विलयन द्वारा किया जाता था। अभिक्रियित आक्सैलिक अम्ल की मात्रा से प्रकाश की तीव्रता किसी विशिष्ट तरंग-दैर्घ्य के लिए ϕ का उपयोग करके परिकलित की गई।

19.8 प्रकाश रसायन के अनुप्रयोग

हम पहले प्रतिदीप्ति, स्फुरदीप्ति, दमक प्रकाश-अपघटन और प्रकाश सुग्राहीकरण के अनुप्रयोगों का उल्लेख कर चुके हैं। इनके अतिरिक्त कुछ अन्य अनुप्रयोग भी उल्लेखनीय हैं।

कार्बनिक रसायनज्ञ, संश्लेषण के लिए उत्तरोत्तर प्रकाश रासायनिक विधियों का उपयोग कर रहे हैं क्योंकि अदीप्त अभिक्रियाओं की अपेक्षा उनकी दक्षता और वरणात्मकता अधिक होती है। प्रकाश रसायन द्वारा ऐसी अभिक्रियाओं को भी किया जा सकता है जो ऊष्मागतिकतः संभव नहीं हैं।

प्रदूषकों के विश्लेषण में प्रकाश रसायन महत्वपूर्ण भूमिका अदा करता है। उदाहरण के लिए, प्रकाश रासायनिक अध्ययनों से ज्ञात हुआ है कि क्लोरोफ्लुओरोकार्बनों (फ्रेऑन) का ओजोन परत पर किस प्रकार बुरा प्रभाव पड़ता है। क्लोरोफ्लुओरोकार्बनों का उपयोग प्रशीतकों, विलायकों और फुहार-नोदकों (spray-propellants) के रूप में किया जाता है। CF_2Cl_2 एक सरलतम फ्रेऑन है। फ्रेऑन रसायनतः निष्क्रिय होता है और वर्षों तक रखा जा सकता है। किन्तु जब वह भू-पृष्ठ से 10 km से 50 km ऊपर समतापमंडल (stratosphere) में पहुंचता है तो अपघटित होकर मुक्त क्लोरीन परमाणु उत्पन्न करता है। ये क्लोरीन परमाणु समतापमंडल में उपस्थित ओजोन के साथ अभिक्रिया कर उसका अपघटन कर देते हैं। इससे ओजोन परत का हास हो जाता है। यह अत्यंत चिन्ता का विषय है क्योंकि ओजोन परत हमारी पृथ्वी की सूर्य की किरणों के निम्न तरंग-दैर्घ्य (290 nm-320 nm तरंग-दैर्घ्य) वाले भाग से रक्षा करती है। ऐसे उच्च ऊर्जा वाले विकिरणों से त्वचा-कैंसर हो सकता है। प्रकाश रासायनिक अध्ययनों के परिणामस्वरूप फ्रेऑन के विकल्प के लिए परीक्षण किए जा रहे हैं।

वर्तमान ऊर्जा संकट ने वैज्ञानिकों को ऊर्जा के वैकल्पिक स्रोतों की तलाश करने के लिए बाध्य किया है। यदि सौर ऊर्जा का उचित प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा उपयोग किया जाए तो इस समस्या का हल मिल सकता है। इस संबंध में अब हम प्रकाश गैल्वेनी सेल की कार्य प्रणाली का अध्ययन करेंगे जिसके द्वारा सौर ऊर्जा का, रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से, रूपंतरण किया जा सकता है।

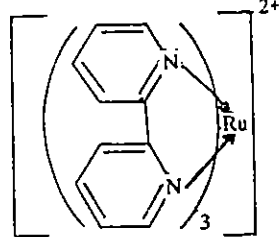
प्रकाश गैल्वैनी सेल

प्रकाश को विद्युत् में परिवर्तित करने के लिए साधारणतः तीन प्रकार के सेलों का उपयोग किया जाता है जैसाकि नीचे दिया गया है :

i) प्रकाश विद्युत् सेल अथवा प्रकाश सेल जो प्रकाश सुग्राही कैथोड द्वारा प्रकाश को विद्युत् में परिवर्तित करते हैं (देखिए भाग 19.3) ।

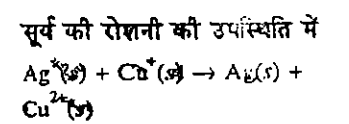
ii) प्रकाश वोल्टीय सेल में दो असमान सिलिकन (अथवा जर्मेनियम) क्रिस्टल होते हैं जो एक-दूसरे के संपर्क में रहते हैं । प्रकाश द्वारा किरणन करने से इलेक्ट्रॉन एक क्रिस्टल से दूसरे क्रिस्टल में प्रवाहित होते हैं । परिकलित्रों (calculators) में प्रयुक्त सौर सेल, प्रकाश वोल्टीय सेल ही होते हैं ।

iii) प्रकाश गैल्वैनी सेल, रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा प्रकाश को विद्युत् में परिवर्तित करते हैं ।



ट्रिस-(2,2'-बाइपिरिडीन) रूथीनियम (II) आयन

प्रकाश वर्णकता (photochromism) प्रकाश द्वारा प्रेरित उत्क्रमणीय रंग परिवर्तन को कहते हैं । रंग परिवर्तन उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं द्वारा किया जाता है । प्रकाश वर्णक धूप का चश्मा, सूर्य की रोशनी में गहरे रंग का हो जाता है और आंखों की तेज़ रोशनी से रक्षा करता है । धूप के चश्मे में Ag^+ और Cu^+ आयन होते हैं, जो उत्क्रमणीयतः इस प्रकार अभिक्रिया करते हैं :



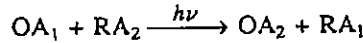
रजत के बनने के कारण धूप चश्मे का रंग गहरा हो जाता है । सूर्य की रोशनी की अनुपस्थिति में
 $Ag(s) + Cu^{2+}(s) \rightarrow Ag^+(s) + Cu^+(s)$

रजत के ऑक्सीकरण के कारण चश्मे का रंग हल्का हो जाता है ।

प्रकाश गैल्वैनी सेल एक उत्क्रमणीय सेल है जो मध्यवर्ती रासायनिक अभिक्रिया द्वारा प्रकाश को विद्युत् में परिवर्तित कर देता है । इसमें चक्रीय आवेशन (cyclic charging) और पुनः आवेशन होता है जैसाकि नीचे बताया गया है :

प्रकाश की उपस्थिति में आवेशन

प्रकाश की उपस्थिति में दो पदार्थों का ऑक्सीकरण-अपचयन होता है



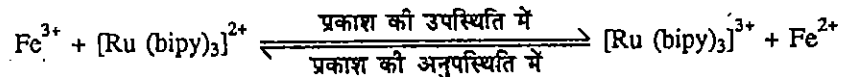
इसमें OA_1 और RA_1 , पदार्थ 1 के ऑक्सीकृत और अपचिंत रूपों को व्यक्त करते हैं जबकि OA_2 और RA_2 पदार्थ 2 के ऑक्सीकृत और अपचिंत रूपों को व्यक्त करते हैं । इस प्रक्रम में प्रकाश का उपयोग रासायनिक अभिक्रिया करने में होता है । यह प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया ऊष्मागतिकतः स्वतः अप्रवर्तित (thermodynamically non-spontaneous) होती है ($\Delta G > 0$) । सेल को उपर्युक्त प्रकाश रासायनिक प्रक्रम द्वारा चार्ज (आवेशित) किया जाता है ।

प्रकाश की अनुपस्थिति में निरावेशन (Discharging)

प्रकाश की अनुपस्थिति में अभिक्रिया स्वतः उत्क्रमित हो जाती है ($\Delta G < 0$)

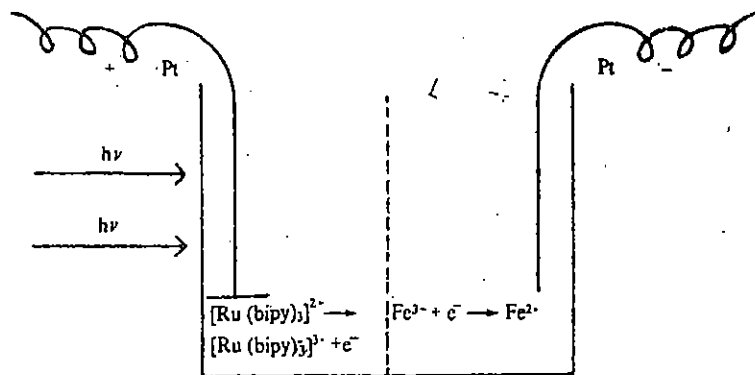


आवेशन के समय प्राप्त रासायनिक ऊर्जा का विद्युत् ऊर्जा में रूपांतरण हो जाता है और सेल निरावेशित हो जाता है ऐसे एक तंत्र का एक उदाहरण नीचे दिया गया है ।



इस तंत्र में ट्रिस-(2,2'-बाइपिरिडीन रूथीनियम(II)-ट्रिस-(2,2'-बाइपिरिडीन रूथीनियम(III) और $Fe(II) - Fe(III)$ दो रेडॉक्स युग्म हैं ।

प्लैटिनम इलेक्ट्रोड, विद्युत्-संपर्क का कार्य करते हैं (देखें, चित्र 19.6) ।



चित्र 19.6 : प्रकाश गैल्वैनी सेल ।

आगामी भाग में आप रासायनिक संदीप्ति का अध्ययन करेंगे जो एक प्रकार से प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया की विपरीत क्रिया है ।

बोध प्रश्न 7

गैल्वैनी सेल (इकाई 17 में वर्णित) और प्रकाश गैल्वैनी सेल में एक मौलिक अंतर बताइए ।

19.9 रासायनिक संदीप्ति

सामान्य ताप पर रासायनिक अभिक्रिया के फलस्वरूप प्रकाश के उत्सर्जन को रासायनिक संदीप्ति कहते हैं। यह बात भलीभांति समझ लोनी चाहिए कि रासायनिक संदीप्ति किसी प्रकाश भौतिक प्रक्रम के कारण नहीं होती है, जबकि स्फुरदीप्ति अथवा प्रतिदीप्ति प्रकाश भौतिक प्रक्रम के कारण होते हैं। रासायनिक संदीप्ति के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

- फ्लोस्फोरस के चमकने का कारण उसका मंद ऑक्सीकरण है। वह स्फुरदीप्ति के कारण नहीं चमकता है जैसाकि नाम से आभास होता है।
- वायु अथवा ऑक्सीजन द्वारा ग्रीनियार यौगिकों के ऑक्सीकरण से हरी-पीली संदीप्ति उत्पन्न होती है।
- भास्वर मरीचिका (*Will O' the wisp*) (जिसे अंधविश्वास के कारण भूत-प्रेतों द्वारा उत्पन्न प्रकाश माना जाता है) का कारण दलदली भूमि में सड़ रही लकड़ी का ऑक्सीकरण है।
- जुगनू द्वारा प्रकाश के उत्सर्जन का कारण उसके शरीर में कुछ प्रोटीनों का ऑक्सीकरण है। इस क्रिया को जीव-संदीप्ति (bioluminescence) भी कहते हैं।

19.10 सारांश

इस इकाई में हमने प्रकाश-अवशोषण के साथ होने वाले भौतिक और रासायनिक प्रक्रमों की चर्चा की।

- प्रकाश रसायन के नियमों का उल्लेख एवं उनकी व्याख्या की गई।
- क्वान्टम-लब्धि की परिभाषा दी गई और उसे ज्ञात करने की विधि बताई।
- प्रकाश रासायनिक और तापीय वियोजन के लिए आवश्यक ऊर्जा में भिन्नता की चर्चा की।
- कुछ प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए दर-व्यंजकों की व्युत्पत्ति की।
- प्रकाश भौतिक प्रक्रमों की व्याख्या की तथा प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति के अनुप्रयोग बताए।
- प्रकाश सुग्राहीकरण की उदाहरण देकर व्याख्या की।
- प्रकाश रासायनिक अध्ययन के अनुप्रयोगों को सूचीबद्ध किया।
- रासायनिक संदीप्ति की परिभाषा दी।

19.11 अंत में कुछ प्रश्न

1. रासायनिक अभिक्रिया और प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया में दो अंतर बताइए।
2. यदि 100 W तापदीप्ति (incandescent bulb) की 10% ऊर्जा से उत्पन्न दृश्य प्रकाश

का औसत तरंग-दैर्घ्य 600 nm हो, तो 10 मिनट में प्रकाश के कितने क्वान्टमों का उत्सर्जन होगा ? ($W = 1 \text{ J s}^{-1}$) ।

(संकेत : टंग्स्टेन फिलामेंट तंतु बल्ब, तापदीप्त बल्ब का उदाहरण है। तीव्र ऊष्मा द्वारा प्रकाश उत्सर्जन को तापदीप्ति (incandescence) कहते हैं।

3. एक पदार्थ का विलोप-गुणांक, ϵ , $4.66 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ है। उसके विलयन की सान्द्रता (मोलरता में) परिकलित कीजिए जिसके लिए $\frac{I}{I_0} = 0.2$ है और सेल की मोटाई 1.00 cm है।

4. 478 nm पर हाइड्रोजन और क्लोरीन के संयोजन से हाइड्रोजन क्लोराइड बनता है जिसकी क्वान्टम दक्षता 1.00×10^6 है। यदि अवशोषित तीव्रता $2.50 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1}$ हो तो 10 मिनट में निर्मित हाइड्रोजन क्लोराइड की मात्रा बताइए।

(संकेत : मात्रा की इकाई मोल है)।

5. प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति अध्ययन के कुछ अनुप्रयोग बताइए।

6. 514 nm तरंग-दैर्घ्य पर हाइड्रोजन और ब्रोमीन के बीच प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया में पहले ब्रोमीन का प्रकाश अपघटन होता है न कि हाइड्रोजन का। क्यों ?

(संकेत : सारणी 19.2 का उपयोग कीजिए)।

7. रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए :

i) $S_1 \rightarrow S_0$ संक्रमण में होने वाले प्रकाश-उत्सर्जन को _____ कहते हैं।

ii) $T_1 \rightarrow S_0$ संक्रमण में होने वाले प्रकाश-उत्सर्जन को _____ कहते हैं।

iii) ब्रोमीन के प्रकाश अपघटन के लिए आवश्यक ऊर्जा उसकी आबंध एन्थैल्पी की अपेक्षा _____ होती है।

8. सुग्राहीकर द्वारा किसी अणु का प्रकाश अपघटन करने के लिए कौन-सी शर्त पूरी होनी चाहिए।

19.12 उत्तर

बोब प्रश्न

$$1. \text{ प्रति फ़ोटॉन अवशोषित ऊर्जा} = \frac{6.626 \times 10^{-19} \times 3 \times 10^{19}}{250 \times 10^{-19}} \text{ joule}$$

$$= 7.95 \times 10^{-19} \text{ joule}$$

याना अभिक्रिया t सेकंड तक होती है।

$$\text{इसलिए } I_a = \frac{\text{तीव्रता joule second}^{-1} \text{ में}}{7.95 \times 10^{-19} \text{ joule photon}^{-1}}$$

$$= \frac{4.18 \times 10^3 \text{ joule/t second}}{7.95 \times 10^{-19} \text{ joule photon}^{-1}}$$

$$= \frac{5.26 \times 10^{21}}{t} \text{ photon second}^{-1}$$

$$1 \text{ सेकंड में अपघटित HI की मात्रा} = \frac{1.85 \times 10^{-2} \text{ mol}}{t \text{ second}}$$

$$\begin{aligned} \frac{-dN_{HI}}{dt} &= \frac{1.85 \times 10^{-2}}{t} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ molecule second}^{-1} \\ &= \frac{1.114 \times 10^{22}}{t} \text{ molecule second}^{-1} \end{aligned}$$

समीकरण 19.3 के उपयोग से $\phi_{HI} = \frac{-dN_{HI}/dt}{I_a} = \frac{1.114 \times 10^{22}/t}{5.26 \times 10^{21}/t} = 2.12$

2. ऑक्सीजन अणु उत्तेजित स्पीशीज का शमन कर सकते हैं। इसलिए ऑक्सीजन की उपस्थिति में ϕ_{HI} कम होता है।
3. HI के लिए, प्रकाश रासायनिक वियोजन ऊर्जा और आबंध एन्थैल्पी के बीच का अंतर 68 kJ mol^{-1} है और यह अतिरिक्त ऊर्जा उत्तेजित हाइड्रोजन परमाणु में रहती है।

4. i) $\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} = 0 = k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}]$

ii) $\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0 = I_a - k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}] - 2k_4[\text{CH}_3]^2$

iii) $\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} + \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0 = I_a - 2k_4[\text{CH}_3]^2$

iv) $[\text{CH}_3] = \left(\frac{I_a}{2k_4} \right)^{\frac{1}{2}}$

v) $\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_3[\text{CH}_3\text{CO}]$

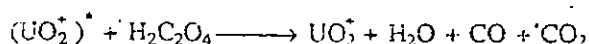
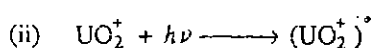
vi) $\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]$

$$= k_2 \left(\frac{I_a}{2k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

5. प्रतिदीप्ति के समय प्रकाश-उत्सर्जन का कारण $S_1 \rightarrow S_0$ संक्रमण है। प्रतिदीप्ति अनुमत संक्रमण के कारण होती है। वह बहुत तीव्र गति से होती है और उत्तेजक स्रोत को हटाने ही समाप्त हो जाती है।

स्फुरदीप्ति के समय प्रकाश-उत्सर्जन का कारण $T_1 \rightarrow S_0$ संक्रमण है। यह संक्रमण वर्जित है इसलिए मंद गति से होता है और स्रोत को हटाने के बाद भी होता रहता है।

6. (i) UO_2^+ आयन प्रकाश सुग्राहीकर का काम करता है और ऑक्सैलिक अम्ल के अपघटन में सहायता करता है।



7. गैल्वैनी सेल में विभवांतर का कारण रासायनिक ऊर्जा का विद्युत्-ऊर्जा में परिवर्तित होना है।

प्रकाश गैल्वैनी सेल में प्रकाश ऊर्जा का रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तन होता है और फिर रासायनिक ऊर्जा विद्युत् में परिवर्तित हो जाती है।

अंत में कुछ प्रश्न

1. यदि ΔG का मान धनात्मक हो तो भी प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया हो सकती है। रासायनिक अभिक्रिया के होने के लिए किसी दिए गए दाब और ताप पर ΔG का मान ऋणात्मक होना चाहिए।

प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया में अभिक्रिया करने वाले अणुओं को प्रकाश अवशोषण द्वारा उत्तेजन-ऊर्जा प्राप्त होती है। रासायनिक अभिक्रिया करने वाले अणुओं को संघट्टन द्वारा उत्तेजन-ऊर्जा प्राप्त होती है।

2. 100 W का बल्ब $J s^{-1}$ उत्सर्जित करता है जिसमें से $10 J s^{-1}$ प्रकाश रूप में प्राप्त होता है।

$$\begin{aligned} \text{प्रति क्वान्टम ऊर्जा} &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{600 \times 10^{-9}} \text{ joule photon}^{-1} \\ &= 3.31 \times 10^{-19} \text{ joule photon}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{प्रति सेकंड उत्सर्जित क्वान्टमों की संख्या} &= \frac{\text{प्रति सेकंड उत्सर्जित ऊर्जा}}{\text{प्रति फोटॉन ऊर्जा}} \\ &= \frac{10 \text{ joule second}^{-1}}{3.31 \times 10^{-19} \text{ joule photon}^{-1}} \end{aligned}$$

$$= 3.02 \times 10^{19} \text{ photon second}^{-1}$$

$$10 \text{ मिनट में उत्सर्जित क्वान्टमों की संख्या} = 3.02 \times 10^{19} \times 600 \text{ photons}$$

$$= 1.81 \times 10^{22} \text{ photons}$$

$$3. \quad I/I_0 = 0.2; \quad \frac{I_0}{I} = 5$$

$$A = \log I_0/I = 0.699 = ecl$$

$$c = \frac{0.699}{el} = \frac{0.699}{4.66 \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$= 15 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 15 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} = 0.015 \text{ M}$$

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

और

$$1 \text{ m}^{-3} = (10 \text{ dm})^{-3} = 10^{-3} \text{ dm}^{-3}$$

$$4. \quad \text{प्रति क्वान्टम ऊर्जा} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{478 \times 10^{-9}} \text{ joule photon}^{-1}$$

$$= 4.16 \times 10^{-19} \text{ joule photon}^{-1}$$

$$I_e \text{ (प्रति सेकंड क्वान्टमों की संख्या)} = \frac{\text{तीव्रता joule second}^{-1} \text{ में}}{\text{ऊर्जा प्रति फोटॉन}}$$

$$= \frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ joule second}^{-1}}{4.16 \times 10^{-19} \text{ joule photon}^{-1}}$$

$$= 6.01 \times 10^{15} \text{ photons second}^{-1}$$

$$\phi_{\text{HCl}} = \frac{dN_{\text{HCl}}}{dt} \quad ; \quad \text{अतः} \quad \frac{dN_{\text{HCl}}}{dt} = \phi_{\text{HCl}} I_a$$

$$\text{अर्थात्} \quad \frac{dN_{\text{HCl}}}{dt} = 1.00 \times 10^6 \times 6.01 \times 10^{15} \text{ molecules second}^{-1}$$

$$= 6.01 \times 10^{21} \text{ molecules second}^{-1}$$

$$10 \text{ मिनट में बने HCl के अणुओं की संख्या} = 6.01 \times 10^{21} \times 600 \text{ molecules}$$

$$= 3.61 \times 10^{24} \text{ molecules}$$

$$10 \text{ मिनट में बनी HCl की मात्रा} = \frac{3.61 \times 10^{24}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ mole}$$

5. देखिए भाग 19.6

6. 511 nm तरंग-दैर्घ्य का प्रकाश, ब्रोमीन अणु के प्रकाश अपघटन के लिए पर्याप्त होता है। हाइड्रोजन अणु के प्रत्यक्ष अपघटन के लिए उच्च ऊर्जा वाले प्रकाश की आवश्यकता होती है।

7. i) प्रतिदीप्ति ii) स्फुरदीप्ति iii) उच्चतर

8. मूल अवस्था में वापस आते समय उत्तेजित सुग्राहीकर द्वारा उत्सर्जित ऊर्जा, कम से कम, अणु के तापीय वियोजन के लिए आवश्यक ऊर्जा के बराबर होनी चाहिए।

इकाई 20 कोलॉइड और बृहत्-अणु

इकाई की रूपरेखा

- 20.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 20.2 कोलॉइडों, विलयनों और स्थूल निलंबनों में अंतर
- 20.3 कोलॉइडी परिक्षेपण
 - कोलॉइडी परिक्षेपणों को बनाने की विधियाँ
 - कोलॉइडी परिक्षेपणों के शोधन की विधियाँ
- 20.4 संगुणित कोलॉइड
- 20.5 बृहत्-आणविक विलयन
 - संख्या औसत मोलर द्रव्यमान
 - द्रव्यमान औसत मोलर द्रव्यमान
- 20.6 कोलॉइडी तंत्रों के गुणधर्म
 - भौतिक गुणधर्म
 - गतिक गुणधर्म
 - प्रकाशिक गुणधर्म
 - वैद्युत् गुणधर्म
 - कोलॉइडों का स्थायित्व
- 20.7 पायस
- 20.8 जेल
- 20.9 मोलर द्रव्यमान निर्धारित करने की विधियाँ
- 20.10 अनुप्रयोग
- 20.11 सारांश
- 20.12 अंत में कुछ प्रश्न
- 20.13 उत्तर

20.1 प्रस्तावना

इकाई 10 में हमने विलयनों के गुणधर्मों का अध्ययन किया। वास्तविक विलयन में विलेय के कण समांग रूप से वितरित रहते हैं और उनके अणुओं का परिमाण वही होता है जो विलायक के कणों का होता है। उदाहरण के लिए, चीनी के विलयन में चीनी और जल के अणु पूरे आयतन में समांग रूप से वितरित रहते हैं। ऐसे विलयन को **आणविक विलयन** (molecular solution) कहते हैं ताकि उनमें और बृहत् अणुओं (अर्थात् अधिक मोलर द्रव्यमान वाले अणुओं) के विलयन में भेद किया जा सके। दूसरी ओर **स्थूल-निलंबन** (coarse suspension) होते हैं जो उन पदार्थों से बनते हैं जो विलायक में नहीं घुलते हैं बल्कि विलायक के साथ दो अथवा अधिक पृथक प्रावस्थायें बनाते हैं। CaCO_3 को जल में भिलाना इसका एक उदाहरण है। एक तीसरी संभावना भी होती है जिसमें विलायक-अणु के आमाप की अपेक्षा विलेय-कण का आमाप बहुत बड़ा होता है किन्तु इतना बड़ा नहीं होता है कि आँखों से देखा जा सके। इस प्रकार एक पदार्थ के कणों के दूसरे पदार्थ में परिक्षेपण को **कोलॉइड** (colloid) कहते हैं। आरंभ में किसी संतत माध्यम में छोटे कणों के निलंबन को कोलॉइड कहा जाता था। किन्तु अब उस तंत्र को कोलॉइडी अवस्था में कहा जाता है जिसके एक अथवा अधिक घटकों के कणों के परिमाण 1 से 1000 nm के परास में होते हैं। उन्हें तीन वर्गों में विभाजित किया जाता है :

- 1) कोलॉइडी परिक्षेपण (colloidal dispersions)
- 2) संगुणित कोलॉइड (associated colloids) और
- 3) बृहत्-अणुओं (macromolecules) के विलयन ।

इस इकाई में उपर्युक्त तीनों अवस्थाओं में से प्रत्येक की चर्चा की जायेगी ; इसके अलावा आप कोलॉइडों को बनाने की विधियों, उनके गुणधर्मों और उपयोगों का अध्ययन भी करेंगे ।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

- कोलॉइडों की परिभाषा दे सकेंगे तथा उनमें और वास्तविक विलयनों एवं स्थूल निलंबनों में भेद कर सकेंगे,
- कोलॉइडों को बनाने की और उनके शोधन की विधियों का वर्णन कर सकेंगे,
- कोलॉइडों के अभिलक्षणिक गुणधर्मों की व्याख्या कर सकेंगे,
- कोलॉइडों के स्थायित्व के लिये उत्तरदायी कारकों की चर्चा कर सकेंगे,
- बहुलकों के मोलर द्रव्यमानों को निर्धारित करने की विभिन्न विधियों का वर्णन कर सकेंगे, और
- कोलॉइडों के कुछ अनुप्रयोगों को बता सकेंगे ।

20.2 कोलॉइडों, विलयनों और स्थूल निलंबनों में अंतर

कोलॉइडी तंत्र स्थूल निलंबनों और वास्तविक विलयनों से अनेक प्रकार से भिन्न हैं जैसाकि निम्नलिखित चर्चा से स्पष्ट है ।

(क) आमाप (size)

जैसाकि पहले बताया जा चुका है कोलॉइड में एक प्रावस्था का आमाप 1 से 1000 nm परास के बीच होता है । स्थूल निलंबनों में निलंबित कणों का आमाप सदैव 1000 nm से अधिक होता है जबकि वास्तविक समांगी विलयनों में विलेय के अणुओं का आमाप 1 nm से कम होता है ।

(ख) निस्यंदनीयता (filterability)

साधारण निस्यंदक पत्र (filter paper) द्वारा स्थूल निलंबनों को आसानी से छानकर दो प्रावस्थाओं में पृथक किया जा सकता है । कोलॉइडी तंत्र का निस्यंदन साधारण निस्यंदक पत्र द्वारा नहीं किया जा सकता है बल्कि उसके लिये विशिष्ट परानिस्यंदक पत्र (ultrafilter paper) की आवश्यकता होती है (देखिये उपभाग 20.3.2) । आणविक विलयन, परानिस्यंदक पत्रों से भी निकल जाते हैं ।

(ग) स्वरूप (appearance)

स्थूल निलंबन देखने में विषमगामी होते हैं जबकि कोलॉइडी तंत्र और आणविक विलयन स्वच्छ और समांगी दिखाई देते हैं (देखिये उपभाग 20.6.3) ।

(घ) विसरणशीलता (diffusibility)

आणविक-विलयनों में विद्यमान विलेय-अणु, झिल्लियों (membranes) में से अपेक्षाकृत शीघ्र विसरित हो जाते हैं जबकि स्थूल निलंबनों अथवा कोलॉइडी तंत्रों के कण बहुत धीरे-धीरे विसरित होते हैं ।

अगले भाग में विभिन्न प्रकार के कोलॉइडी परिक्षेपणों की चर्चा की जायेगी ।

झिल्लियां, जन्तुओं अथवा पादपों के ऊतकों अथवा सश्लिष्ट बहुलकों की पतली, मुलायम परतें होती हैं ।

20.3 कोलॉइडी परिक्षेपण

कोलॉइडी परिक्षेपण एक द्विषमांगी तंत्र होता है जिसमें कोलॉइडी कण (परिक्षिप्त प्रावस्था) किसी संतत प्रावस्था (परिक्षेपण माध्यम) में परिक्षिप्त रहते हैं। कोलॉइड में उपस्थित दो प्रावस्थाओं की अवस्था (ठोस, द्रव, गैस) के अनुसार कोलॉइडी परिक्षेपणों का वर्गीकरण किया जाता है। सारणी 20.1 में विभिन्न प्रकार के कोलॉइडी परिक्षेपणों की सूची दी गई है। साथ ही उनके सामान्य नाम और उपयुक्त उदाहरण भी दिये गये हैं।

सारणी 20.1 : विभिन्न प्रकार के कोलॉइडी परिक्षेपण

परिक्षिप्त प्रावस्था	परिक्षेपण माध्यम	सामान्य नाम	उदाहरण
द्रव	गैस	ऐरोसॉल (aerosol) (द्रव कणों का)	कुहासा (mist)
द्रव	द्रव	पायस (emulsion)	क्रीम
द्रव	ठोस	ठोस पायस और जेल	जेली (jelly)
ठोस	गैस	ऐरोसॉल (ठोस कणों का)	धुआँ
ठोस	द्रव	सॉल	Fe(OH) ₃ का हाइड्रोसॉल
ठोस	ठोस	ठोस निलंबन	रत्न
गैस	द्रव	फोम (foam)	फेटी हुई क्रीम
गैस	ठोस	ठोस फोम	पॉलिस्टाइरीन

उल्लेखनीय है कि सभी गैसों के परस्पर सभी समानुपातों में विलेय होने के कारण एक गैस का दूसरी गैस में कोलॉइडी परिक्षेपण संभव नहीं है।

यदि परिक्षेपण माध्यम कोई द्रव अथवा गैस हो तो उसमें कोलॉइडी परिक्षेपण को सॉल कहते हैं। परिक्षेपण माध्यम को अभिन्नक्षित करने के लिये सॉल शब्द के पहले उपसर्ग लगा दिया जाता है। कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं; हाइड्रोसॉल, ऐरोसॉल, ऐल्कोसॉल।

ठोस-द्रव सॉलों को दो वर्गों में विभाजित किया जा सकता है : (1) द्रवरागी (lyophilic) और (2) द्रवविरोधी (lyophobic)। यह वर्गीकरण कोलॉइडी कणों और माध्यम के बीच अन्योन्य क्रिया पर निर्भर करता है। द्रवरागी का शाब्दिक अर्थ है—विलायक के साथ स्नेह करने वाला। द्रवरागी कोलॉइड, बहुलकी अणुओं के परिक्षेपण होते हैं। इनमें परिक्षिप्त कणों और परिक्षेपण माध्यम के बीच प्रबल अन्योन्य क्रिया होती है।

उदाहरण : जल में स्टार्च, बेन्जीन में रबर, ऐसीटोन में सेलुलोस नाइट्रेट (कोलोडियन) आदि।

द्रवविरोधी शब्द का अर्थ है द्रव को नापसंद करने वाला। अविलेय पदार्थों को विलायक में परिक्षेपित करके द्रवविरोधी कोलॉइड बनाये जाते हैं। द्रवविरोधी कोलॉइड छोटे अणुओं अथवा सूत्र इकाइयों (formula units) (जहाँ अणु के रूप में वर्गीकृत करना कठिन होता है), का संग्रह होता है।

उदाहरण : स्वर्ण सॉल, गंधक सॉल, फेरिक हाइड्रॉक्साइड सॉल, सिल्वर आयोडाइड सॉल आदि।

आइये, अब द्रवरागी और द्रवविरोधी सॉलों को बनाने की विधियों की चर्चा करें।

20.3.1 कोलॉइडी परिक्षेपणों को बनाने की विधियाँ

द्रवरागी कोलॉइडी परिक्षेपणों को बनाना बहुत सरल है। परिक्षेपण माध्यम के साथ परिक्षिप्त प्रावस्था को जोर से हिलाने से द्रवरागी सॉल प्राप्त होते हैं। कम स्थायित्व के कारण द्रवविरोधी सॉलों को बनाने में अधिक कठिनाई होती है। उन्हें सामान्यतया निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जाता है :

कुछ गैसें अति उच्च दाब पर असमांगी क्षेत्र प्रदर्शित करती हैं।

अधिकांश मामलों में द्रवरागी कोलॉइडों को जेल कहते हैं। जेल, द्रवरागी सॉल का अर्धठोस (semisolid) द्रव्यमान होता है जिसमें कण, संपूर्ण विलायक को अवशोषित कर लेते हैं।

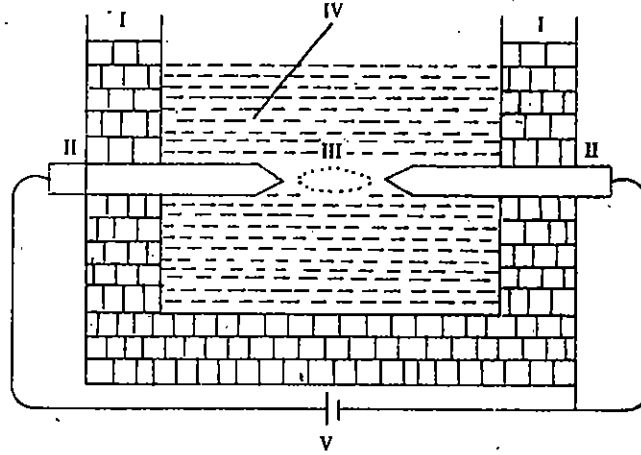
क) संघनन विधियाँ

इन विधियों में छोटे कण आपस में मिलकर कोलॉइडी परिमाण के कण बनाते हैं। आइये, कुछ उदाहरणों पर विचार करें।

1. ब्रेडिग आर्क विधि (Bredig's Arc Method)

यह विधि धातुओं के कोलॉइडी सॉलो को बनाने के लिये विशेष रूप से उपयुक्त है। सोना, प्लैटिनम आदि किसी धातु की दो छड़ों को जल अथवा कार्बनिक विलायक आदि किसी उपयुक्त द्रव में डालते हैं जिसमें क्षार की अल्प मात्रा मिली हो (चित्र 20.1)।

उपयुक्त विधियों द्वारा धातु सॉलो से धातुओं को अवक्षेपित किया जा सकता है, (भाग 20.6)। इस प्रकार, अवक्षेपित धातु सूक्ष्म विभाजित अवस्था में प्राप्त होती है। सूक्ष्म विभाजित अवस्था में धातु कणों का बहुत अधिक पृष्ठीय क्षेत्रफल होता है जिस कारण वे प्रभावकारी उत्प्रेरक होते हैं (देखिये भाग 20.10)।

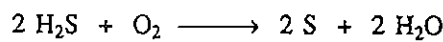


चित्र 20.1 : ब्रेडिग आर्क विधि : I बर्फ, II इलेक्ट्रोड, III अर्क, IV विलायक+क्षार ; V विद्युत् प्रदाय (power supply)।

उनके बीच विद्युत्-आर्क उत्पन्न किया जाता है। आर्क द्वारा उत्पन्न ऊष्मा, धातु को वाष्प में परिवर्तित कर देती है। ये वाष्प, द्रव में संघनित होकर वाछित कोलॉइडी सॉल बनाते हैं।

2. रासायनिक अभिक्रिया द्वारा

रासायनिक अभिक्रिया में उत्पन्न अनेक अणुओं के पुंजन (aggregation) से कोलॉइडी परिमाण के कण प्राप्त होते हैं। उदाहरण के लिये, हाइड्रोजन सल्फाइड के ऑक्सीकरण द्वारा गंधक सॉल बनाये जा सकते हैं :



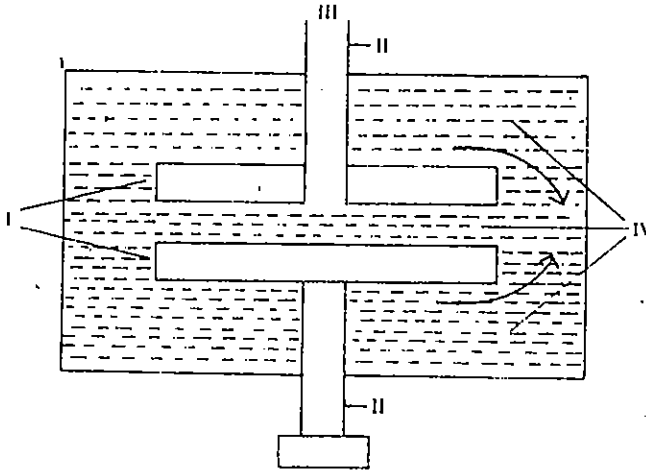
HAuCl_4 ($\text{AuCl}_3 + \text{HCl}$) के अपचयन से स्वर्ण सॉल बनाये जा सकते हैं जिसमें फॉर्मिलिडहाइड अथवा हाइड्रोजीन का अपचायक के रूप में उपयोग किया जाता है। सामान्यतया इस विधि से धातु सॉल और धातु हाइड्रॉक्साइड सॉल बनाये जाते हैं जो अनेक उद्योगों में बहुत उपयोगी होते हैं।

3. दूसरे विलायक के उपयोग द्वारा

यह संभव है कि कोई पदार्थ एक द्रव में आपणविक विलयन बनाये और दूसरे द्रव में अविलेय हो। यदि किसी पदार्थ के संतृप्त विलयन में किसी अन्य द्रव को मिलाकर उसे तनु किया जाय जिसमें वह अविलेय हो तो कोलॉइडी सॉल बन सकता है। किन्तु दोनों द्रव मिश्रणीय होने चाहिये। इस प्रकार जब ऐल्कोहॉल में गंधक के संतृप्त विलयन को जल मिलाकर तनु किया जाता है तो जल में गंधक का सॉल प्राप्त होता है।

ख) परिक्षेपण विधियाँ

इस विधि में बड़े कणों को कोलॉइडी परिमाण के छोटे कणों में विभाजित किया जाता है। इसके लिये या तो यांत्रिक विधियों का अथवा पेप्टीकारकों (peptizing agents) का उपयोग किया जाता है।



चित्र 20.2 : कोलॉइड मिल : I भारी डिस्क, II ऐक्सल, III टोस निलंबन को परिक्षेपण माध्यम में प्रविष्ट करने का द्वार, IV सॉल, दो तीर विपरीत दिशाओं में होने वाली गति को व्यक्त करते हैं।

जिस पदार्थ के कोलॉइडी कण बनाने होते हैं उसे एक कोलॉइड मिल में प्रविष्ट किया जाता है, (चित्र 20.2)। इस मिल में एक ही ऐक्सल पर दो डिस्क तेज़ी से विपरीत दिशाओं में घूमती हैं। डिस्कों के बीच बहुत अधिक बल होने के कारण कण छोटे कणों में विभाजित हो जाते हैं। इस विधि से मुद्रण स्याही, पेन्ट (paint) आदि अनेक व्यावसायिक कोलॉइड बनाये जाते हैं।

2. पेप्टीकरण (peptisation)

इस प्रक्रम में परिक्षेपण माध्यम में विद्युत्-अपघट्य (electrolyte) मिलाकर अवक्षेप को कोलॉइड में परिवर्तित किया जाता है। विद्युत्-अपघट्य से उपयुक्त आयनों के अधिशोषण से कोलॉइडी कणों का स्थायीकरण हो जाता है। इसमें विद्युत्-अपघट्य को पेप्टीकारक कहते हैं। उदाहरण के लिये, फेरिक हाइड्रॉक्साइड सॉल को बनाने में फेरिक हाइड्रॉक्साइड के ताजे अवक्षेप को एक बीकर में लिया जाता है जिसमें जल और पेप्टीकारक (फेरिक क्लोराइड) की अल्प मात्रा मौजूद होती है। फेरिक क्लोराइड के आयनन से प्राप्त फेरिक आयन वरणात्मकतः (preferentially) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ कणों के पृष्ठ पर अवशोषित हो जाते हैं। फेरिक हाइड्रॉक्साइड के धन आवेशित कण एक दूसरे का प्रतिकर्षण करते हैं और पूरे माध्यम में भरी भाँति परिक्षेपित होकर फेरिक हाइड्रॉक्साइड का कोलॉइडी सॉल बनाते हैं। इसी प्रकार, अन्य अनेक पदार्थों के अवक्षेपों में उभयनिष्ठ आयन मिलाने से कोलॉइडी सॉल प्राप्त होते हैं।

20.3.2 कोलॉइडी परिक्षेपणों के शोधन की विधियाँ

यदि कोलॉइडी सॉल में कोई अपद्रव्य उपस्थित हो तो उसमें सॉल अस्थायी हो जाता है। इसलिये सॉल का अध्ययन करने से पहले उसका शोधन आवश्यक है। सामान्यतया सॉलों के शोधन के लिये निम्नलिखित विधियों का उपयोग किया जाता है।

1. परानिस्यंदन (ultrafiltration)

हम जानते हैं कि कोलॉइडी तंत्र को साधारण निस्यंदक पत्र से नहीं छान सकते हैं। उसके लिये विशेष परानिस्यंदक पत्रों की आवश्यकता होती है। परानिस्यंदक पत्रों को बनाने के लिये साधारण निस्यंदक पत्रों अथवा अन्य सरल पदार्थों के रेश के आमाप को कम किया जाता है। इसके लिये निस्यंदक पत्र को जिलेटिन के विलयन अथवा कोलोडियन के विलयन के साथ अंतर्भरित (impregnate) किया जाता है। उसके बाद कोलॉइडी तंत्रों को परानिस्यंदकों में से छाना जा सकता है। इस प्रक्रम को परानिस्यंदन कहते हैं।

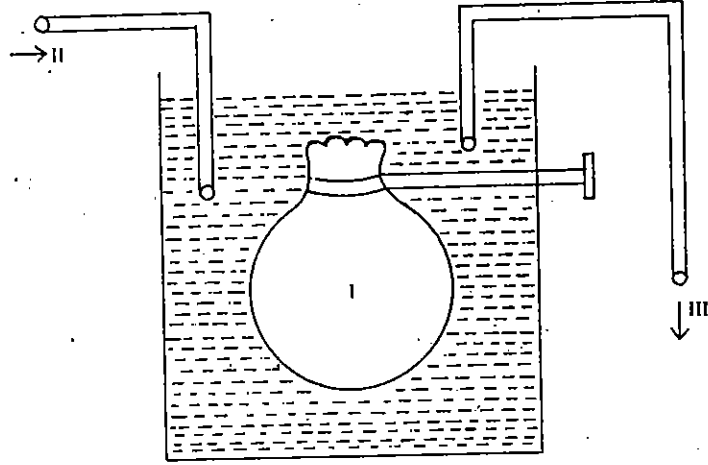
जिलेटिन एक जन्तु प्रोटीन है जिससे जल बनाया जा सकता है।

शुद्ध सॉल प्राप्त करने के लिये अशुद्ध सॉल को परानिस्यंदकों में प्रविष्ट किया जाता है। परानिस्यंदकों में से विलेय अपद्रव्य निकल जाते हैं किन्तु कोलॉइडी कण नहीं निकलते हैं। किन्तु यह विधि बहुत मंद गति से होती है और हमेशा सफल नहीं होती है।

2. अपोहन (dialysis)

यह शोधन की एक बेहतर विधि है। यह देखा गया है कि कोलॉइडी कण, चर्मपत्र थैली (parchment bag) के समान कुछ अर्धपारगम्य झिल्लियों को पार नहीं कर सकते हैं जबकि छोटे कण अथवा आयन कर लेते हैं। अपोहन में छोटे कणों कोलॉइडी कणों से पृथक् करने के लिये ऐसी ही झिल्लियों का उपयोग किया जाता है। इस विधि की चित्र 20.3 में व्याख्या की गई है।

चर्मपत्र : भेड़, बकरी अथवा दूसरे जानवरों की त्वचा जिसका उपयोग लिखने के लिये किया जाता है।

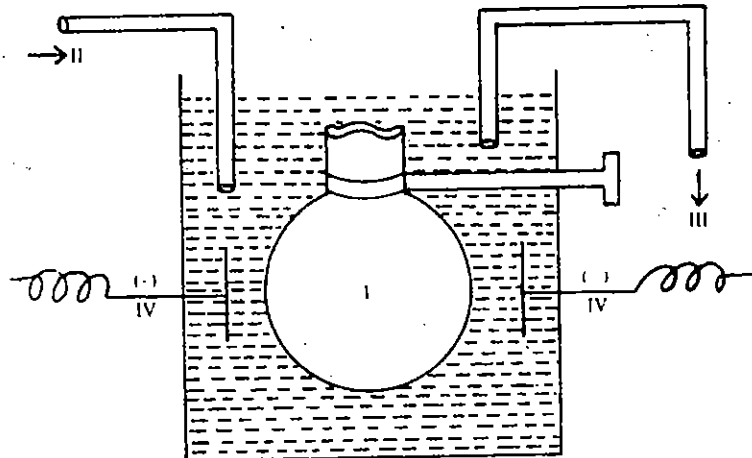


चित्र 20.3 : अपोहन उपकरण : I चर्मपत्र थैली में सॉल ; II जल प्रवेश-द्वार ; III जल निर्गम-द्वार।

उपयुक्त झिल्ली की थैली में सॉल डालकर उसे एक ऐसे पात्र में लटका दिया जाता है जिसमें से ताज़ा जल लगातार गुजरता रहता है। थैली के अंदर से आयन अथवा छोटे अणु विसरण द्वारा बाहर निकल आते हैं और शुद्ध सॉल थैली में शेष रह जाता है। ठंडे जल के स्थान पर गरम जल का उपयोग कर विसरण की गति तीव्र की जा सकती है। किन्तु इस बात को नहीं भूलना चाहिये कि अत्यधिक अपोहन करने से सॉल का अस्थायीकरण हो जाता है जिससे अवक्षेप प्राप्त हो सकता है।

3. विद्युत्-अपोहन (electrodialysis)

यह अपोहन का संशोधित रूप है और इसका उपयोग विशेष रूप से तब किया जाता है जब अपद्रव्य, आयन अवस्था में विद्यमान हों। प्रयुक्त उपकरण चित्र 20.4 में दिखाया गया है।



चित्र 20.4 : विद्युत्-अपोहन उपकरण : I चर्मपत्र थैली में सॉल ; II जल का प्रवेश द्वार ; III जल का निर्गम द्वार ; IV इलेक्ट्रोड।

एक चर्मपत्र थैली में सॉल लेकर उसे किसी द्रव में (सामान्यतया जल में) डुबा दिया जाता है। इस द्रव में दो इलेक्ट्रोडों को डुबोया जाता है। जब इलेक्ट्रोडों द्वारा विद्युत् क्षेत्र प्रयुक्त किया जाता है तो धन-आयन, कैथोड की ओर और ऋण-आयन, ऐनोड की ओर, झिल्ली से होते हुये द्रव में, गमन करते हैं। विद्युत् क्षेत्र के प्रयोग से विसरण-दर में बहुत वृद्धि होती है और यह प्रक्रम बहुत जल्दी होता है।

अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दे सकते हैं।

बोध प्रश्न

प्लैटिनम को सूक्ष्म विभाजित अवस्था में प्राप्त करने के लिये $1.00 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ प्लैटिनम का उपयोग कर प्लैटिनम सॉल बनाया जाता है। यह मानते हुए कि परिक्षेपण में प्रत्येक प्लैटिनम कण 50 nm त्रिज्या का गोला है एक cm^3 सॉल में उपस्थित सभी प्लैटिनम कणों का कुल पृष्ठ-क्षेत्रफल परिकलित कीजिये।

हकैत : क) प्रत्येक प्लैटिनम कण का आयतन $\frac{4}{3} \pi r^3$ सूत्र द्वारा ज्ञात किया जा सकता है।

ख) $1.00 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ प्लैटिनम से बनाये जा सकने वाले कणों की संख्या परिकलित कीजिये जो

$$= \frac{1 \times 10^{-6}}{\frac{4}{3} \pi r^3} = n \text{ (माना)}$$

ग) प्रत्येक प्लैटिनम कण का पृष्ठ-क्षेत्रफल $4\pi r^2$ सूत्र से प्राप्त होता है।

घ) सॉल में उपस्थित सभी प्लैटिनम कणों का पृष्ठ-क्षेत्रफल $= 4\pi r^2 n$

अंत में धातुक को cm^3 में परिवर्तित कीजिए।

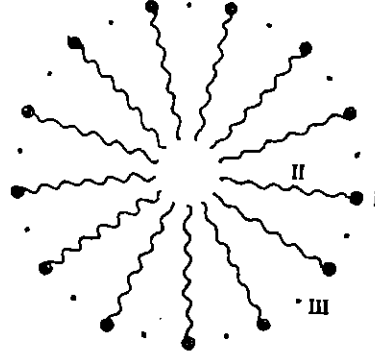
बोध प्रश्न 2

लोह सिल्वर क्लोराइड से सिल्वर क्लोराइड सॉल बनाने के लिये प्रयुक्त पेटीकारक का नाम बताइये।

20.4 संगुणित कोलॉइड

साबुन, रजक आदि कुछ पदार्थों के अणुओं की किसी विलायक में घुलने पर पुंजित अथवा संयुक्त होने की प्रवृत्ति होती है। इस प्रकार प्राप्त होने वाले पुंजों को **मिसेल (micelle)** कहते हैं। जिन तंत्रों में विलेय के अणु पुंजित होकर कोलॉइडी परिमाण के कण बनाते हैं, संगुणित कोलॉइड कहलाते हैं। संगुणित कोलॉइडों के अणुओं में द्रवविरोधी और द्रवरागी दोनों प्रकार के समूह होते हैं। आइये, एक उदाहरण लेकर इनका विस्तार से अध्ययन करें। साबुन के अणुओं का सामान्य सूत्र $\text{COO}^- \text{M}^+$, है जिसमें R, 10 से 20 कार्बन परमाणुओं की ऋजु शृंखला है और M^+ , Na^+ अथवा K^+ को व्यक्त करता है। हम देखते हैं कि साबुन विलयनों के अनेक गुणधर्मों (जैसे पृष्ठ-तनाव, वैद्युत् चालकता,

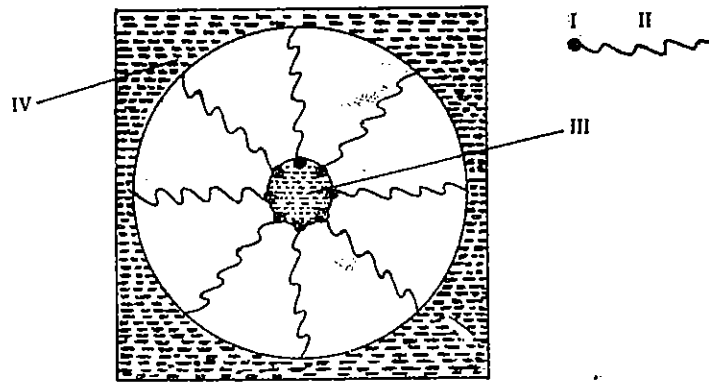
परासरण दाब आदि) में एक विशिष्ट सान्द्रता पर एकाएक परिवर्तन होता है। इस सान्द्रता को क्रांतिक मिसेल सान्द्रता (critical micelle concentration) (सी.एम.सी.) कहते हैं। इन प्रेक्षणों की व्याख्या इस आधार पर की जाती है कि सी.एम.सी. से अधिक सान्द्रता पर विलेय आयनों ($RCOO^-$) का पर्याप्त भाग पुंजित होकर कोलॉइडी परिमाण के कण बना लेता है जिन्हें मिसेल कहते हैं। प्रयोगों द्वारा मिसेल-निर्माण की पुष्टि हो चुकी है। मिसेलों में 20-100 यूनिट होते हैं जो विलयन में साबुन और अन्य पदार्थों की सान्द्रता पर निर्भर करता है। साबुन मिसेल की संरचना चित्र 20.5 में दिखाई गई है।



चित्र 20.5 : मिसेल की संरचना : I ध्रुवीय समूह, II अध्रुवीय समूह, III प्रतिआयन।

साबुन मिसेल की गोलीय संरचना होती है जिसमें अध्रुवीय हाइड्रोकार्बन भाग गोले के भीतर और ध्रुवीय $RCOO^-$ समूह उसके पृष्ठ पर होता है। ध्रुवीय समूह जल के अणुओं के साथ प्रबल अन्योन्य क्रिया करता है। अनेक M^+ आयन मिसेल के पृष्ठ पर प्रतिआयनों के रूप में आबद्ध रहते हैं और इससे उसके आवेश को कम करने में सहायता मिलती है। मिसेल का बनना उत्क्रमणीय क्रिया है। मिसेल के निर्माण से विद्युत्-अपघट्य की वैद्युत चालकता और विलयन का परासरण दाब कम हो जाता है। हाइड्रोकार्बन अणुओं को मिसेल के अंदर समाविष्ट करके साबुन का विलयन हाइड्रोकार्बनों (ग्रीस) के लिये विलायक का काम करता है। साबुन की निर्मलक के रूप में क्रिया करना उसके इसी गुणधर्म पर निर्भर करता है। इसकी चर्चा भाग 20.7 में की जायेगी।

आजकल एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रियाओं के अध्ययन में उत्क्रम-मिसेल (reverse micelles) अत्यंत उपयोगी हैं। जैसाकि उनके नाम से स्पष्ट है ध्रुवीय भाग जल को घेरे रहता है और अध्रुवीय भाग कार्बनिक प्रावस्था से घिरा रहता है (चित्र 20.6)।



चित्र 20.6 : उत्क्रम-मिसेल की संरचना : I ध्रुवीय समूह, II अध्रुवीय समूह, III जल, IV कार्बनिक प्रावस्था।

उत्क्रम-मिसेल की संरचना जैव तंत्र की कोशिका की संरचना से मिलती-जुलती है।

निम्नलिखित बोध प्रश्न मिसेल के आवेश के परिकलन पर आधारित है। उसे हल कीजिये।

बोध प्रश्न 3

माना आरंभ में 100 Na⁺ आयन और 100 RCOO⁻ आयन हैं और सभी RCOO⁻ आयन पुंजित होकर एक मिसेल बनाते हैं। यह मिसेल पृष्ठ पर 80 Na⁺ आयनों को प्रतिआयनों के रूप में आवद्ध करता है।

i) मिसेल आयन पर विद्यमान आवेश ज्ञात कीजिये।

संकेत : मिसेल आयन पर विद्यमान आवेश

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{सभी RCOO}^- \text{ आयनों} \\ \text{के कारण प्राप्त आवेश} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Na}^+ \text{ प्रतिआयनों के कारण प्राप्त} \\ \text{आवेश} \end{array} \right\}$$

मिसेल-आयन के बनने में प्रतिआयनों द्वारा सभी RCOO⁻ आयनों के कारण प्राप्त आवेश कम हो जाता है।

ii) मिसेल निर्माण के बाद विद्यमान आयनों की संख्या परिकलित कीजिये।

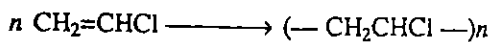
संकेत : RCOO⁻ आयनों के पुंज और प्रतिआयनों की गणना केवल एक आयन के रूप में कीजिये।

iii) क्या आप बता सकते हैं कि मिसेल निर्माण के कारण दैद्युत चालकता और परासरण दाब में कमी क्यों हो जाती है ?

20.5 बृहत्-आणविक विलयन

यदि किसी वास्तविक विलयन के घटक के अणु इतने बड़े हों कि वे कोलोइडी परास में आ सकें (जैसे, प्रोटीन के अणु) तो उसे भी कोलोइडी विलयन माना जाता है। इसका कारण यह है कि ऐसे बृहत् अणुओं के विलयनों के गुणधर्म, कोलोइडी परिक्षेपणों के समान होते हैं और उनके अध्ययन के लिये भी समान तकनीकों का उपयोग किया जाता है।

प्रकृति में पाये जाने वाले कुछ अणु इस प्रकार हैं : स्टार्च, प्रोटीन, रबर, सेलुलोस, सिलिकेट, पॉलिफॉस्फेट, प्लास्टिक गंधक। प्रकृति में प्राप्त इन बृहत्-अणुओं की संख्या बहुत अधिक है। इनके अतिरिक्त अनेक प्रकार के बृहत्-अणुओं का संश्लेषण किया जा सकता है जिन्हें बहुलक कहते हैं। ये बहुलक, एकलक इकाई के गुणक होते हैं। साधारणतया ऐसे अणुओं को संकलन अभिक्रिया द्वारा एकलक के बहुलकीकरण से बनाया जाता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है :



वाइनिल क्लोराइड

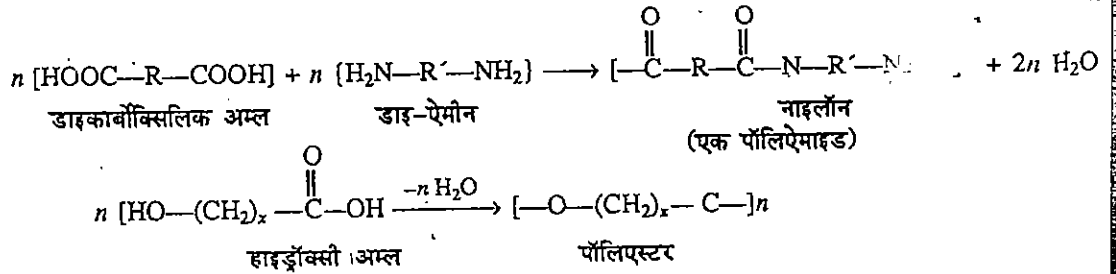
पॉलिविनाइल क्लोराइड अथवा पी. वी. सी.

कुछ बहुलकों को संघनन प्रक्रम द्वारा भी बनाया जाता है, उदाहरण के लिये,

संकलन बहुलक में पुनरावर्ती इकाई का रासायनिक संघटन वही होता है जो एकलक का।

संघनन बहुलक में पुनरावर्ती इकाई का रासायनिक संघटन, एकलक से भिन्न होता है।

संघनन बहुलक के बनने में जल का अणु अथवा अन्य कोई छोटा अणु निष्कासित होता है।



यहाँ पर बहुलकों का उल्लेख करने का आशय केवल यह बताना है कि विलयन में उनका व्यवहार कोलॉइडों के समान होता है। यहाँ आप उनका विस्तृत अध्ययन नहीं करेंगे। बृहत्-आणविक विलयनों के गुणधर्म बहुत-कुछ प्रतिदर्श में बृहत्-अणुओं के आमाप और वितरण पर निर्भर करते हैं। बहुलकों के संश्लेषण में अभिक्रिया की परिस्थितियों के अनुसार भिन्न-भिन्न मोलर द्रव्यमान के बृहत्-अणु प्राप्त होते हैं। इस प्रकार बहुलकों के अध्ययन में औसत मोलर द्रव्यमान का निर्धारण महत्वपूर्ण होता है। औसत मोलर द्रव्यमान की परिभाषा विभिन्न तरीकों से दी जा सकती है और प्रयोग द्वारा प्राप्त मान, निर्धारण की विधि पर निर्भर करते हैं। औसत मोलर द्रव्यमान को परिभाषित करने की दो सर्वाधिक प्रयुक्त विधियाँ नीचे दी गई हैं।

किसी बहुलक के औसत मोलर द्रव्यमान की परिभाषा अनेक प्रकार से की जा सकती है। योग द्वारा प्राप्त औसत मोलर द्रव्यमान मान भी निर्धारण विधि पर निर्भर करते हैं।

20.5.1 संख्या औसत मोलर द्रव्यमान

माना किसी प्रतिदर्श में अनेक प्रकार के बहुलक हैं जिनमें N_1, N_2, N_3, \dots उन बहुलक अणुओं की संख्याएँ हैं जिनके आणविक-द्रव्यमान क्रमशः M_1, M_2, M_3, \dots हैं। इस प्रकार प्रतिदर्श का कुल द्रव्यमान $N_1M_1 + N_2M_2 + \dots$ और अणुओं की कुल संख्या $N_1 + N_2 + N_3 + \dots$ है। प्रतिदर्श के, संख्या औसत मोलर द्रव्यमान \bar{M}_n को इस प्रकार लिख सकते हैं।

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \dots(20.1)$$

जिसमें N_i , i वें स्पीशीज़ के अणुओं की संख्या है जिसका मोलर द्रव्यमान M_i है। यदि अंश और हर के प्रत्येक पद के आवोगाद्रो संख्या N_A , से भाग किया जाय तो हम इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i \frac{N_i}{N_A} M_i}{\sum_i \frac{N_i}{N_A}} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \dots(20.2)$$

जिसमें $n_i = N_i/N_A$, उस स्पीशीज़ की मात्रा (मोलों की संख्या) है जिसका मोलर द्रव्यमान, M_i है। इस प्रकार, प्रतिदर्श के कुल द्रव्यमान को मोलों की कुल संख्या से भाग करने पर \bar{M}_n प्राप्त होता है अर्थात्

समीकरण 20.2 में, N_i/N_A i वें बहुलक स्पीशीज़ के मोलों की संख्या है।

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{n} = \sum_i \frac{n_i M_i}{n} = \sum_i x_i M_i \quad \dots(20.3)$$

जिसमें $n = \sum_i n_i$ और

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

= उन अणुओं का मोल अंश जिनका मोलर द्रव्यमान M_i है।

नीचे दिये गये उदाहरण से यह स्पष्ट हो जायेगा।

उदाहरण 1

उस बहुलक के एक प्रतिदर्श का संख्या औसत मोलर द्रव्यमान ज्ञात कीजिये जिसका मोलर द्रव्यमान वितरण इस प्रकार है :

N_i	5	5	10	10	5	5
$\frac{M_i}{\text{kg mol}^{-1}}$	1.000	2.000	50.000	10.000	12.000	20.000

हल

समीकरण 20.1 के अनुसार, हम पाते हैं कि

$$\bar{M}_n = \frac{(5 \times 1.000) + (5 \times 2.000) + (10 \times 50.000) + (10 \times 10.000) + (5 \times 12.000) + (5 \times 20.000)}{5 + 5 + 10 + 10 + 5 + 5} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$= 19.375 \text{ kg mol}^{-1}$$

संख्या औसत मोलर द्रव्यमान, कम मोलर द्रव्यमान वाले स्पीशीज़ के लिये सुग्राही होता है। यदि ऐसे स्पीशीज़, अपद्रव्यों के रूप में विद्यमान हों तो औसत मोलर द्रव्यमान का बहुत कम आकलन होता है। औसत मोलर द्रव्यमान का प्रायोगिक निर्धारण भाग 20.9 में दिया गया है।

20.5.2 द्रव्यमान औसत मोलर द्रव्यमान

मोलर द्रव्यमान को निर्धारित करने की कुछ विधियाँ बहुलक अणुओं की संख्या के बजाय उनके द्रव्यमानों द्वारा उत्पन्न प्रभाव पर निर्भर करती हैं। इसलिये औसत निकालने के प्रक्रम में किसी अणु (i) के मोलर द्रव्यमान (M_i) को उसके द्रव्यमान (w_i) से गुणा कर देते हैं। इस प्रकार द्रव्यमान औसत मोलर द्रव्यमान निकालने के लिये सभी अणुओं के

$\sum_i w_i M_i$ के योग को प्रतिदर्श के कुल द्रव्यमान ($\sum_i w_i$) से भाग कर देते हैं। अतः

द्रव्यमान औसत मोलर द्रव्यमान (\bar{M}_w) को इस प्रकार लिख सकते हैं ;

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad \dots(20.4)$$

$$\text{किन्तु } w_i = n_i M_i \quad \dots(20.5)$$

जिसमें n_i , i वें स्पीशीज़ के मोलों की संख्या है।

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad \dots(20.6)$$

अथवा

$$\bar{M}_w = \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2 + \dots}{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots} \quad \dots(20.7)$$

समीकरण 20.8 को सूचीकरण 20.9 में रूपांतरित करने के लिये निम्नलिखित संबंध का उपयोग किया जाता है :

$$n_i = \frac{N_i}{N_A}$$

अथवा

$$N_i = n_i N_A$$

जिसमें बहुलक के प्रतिदर्श में $n_1, n_2 \dots$ उन स्पीशीज़ के मोलों की संख्या है जिनके मोलर द्रव्यमान क्रमशः $M_1, M_2 \dots$ हैं।

समीकरण 20.6 के दायीं ओर, अंश और हर को आवोगाद्रो संख्या से गुणा करने पर,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i N_A M_i^2}{\sum_i n_i N_A M_i} \quad \dots(20.8)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad \dots(20.9)$$

जिसमें N_i, i वें प्रकार के अणुओं की संख्या है।

उदाहरण 2

उदाहरण 1 में दिये गये आंकड़ों से द्रव्यमान औसत मोलर द्रव्यमान परिकलित कीजिये।

हल

समीकरण 20.9 के अनुसार,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$\frac{5(1.000)^2 + 5(2.000)^2 + 10(50.000)^2 + 10(10.000)^2 + 5(12.000)^2 + 5(20.000)^2}{(5 \times 1.000) + (5 \times 2.000) + (10 \times 50.000) + (10 \times 10.000) + (5 \times 12.000) + (5 \times 20.000)}$$

$$\text{अर्थात् } \bar{M}_w = 37.09 \text{ kg mol}^{-1}$$

हम देख सकते हैं कि \bar{M}_w से \bar{M}_n बड़ा है। \bar{M}_w / \bar{M}_n अनुपात को बहुपरिक्षेपिता सूचकांक (polydispersity index) कहते हैं। आगामी भाग में हम कोलॉइड परिक्षेपण के कुछ गुणधर्मों पर विचार करेंगे।

उपर्युक्त दो मोलर द्रव्यमान समीकरणों के अतिरिक्त कभी-कभी निम्नलिखित संबंधों का उपयोग भी किया जाता है किन्तु उनकी यहाँ विस्तार पूर्वक चर्चा नहीं की जायेगी।

$$\bar{M}_{rms} = \text{वर्ग-माध्य-मूल (root mean square) मोलर द्रव्यमान} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i} \quad \dots(20.10)$$

$$\bar{M}_v = \text{श्यानता (viscosity) औसत मोलर द्रव्यमान} = \left(\frac{\sum_i n_i M_i^{(1+\alpha)}}{\sum_i n_i M_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad \dots(20.11)$$

जिसमें α एक स्थिरांक है जिसका मान 0.5 और 0.8 के बीच होता है।

अगले भाग का अध्ययन करने से पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्नों का उत्तर दीजिये।

बोध प्रश्न 4

बहुपरिक्षेपिता सूचकांक एक के बराबर किस अवस्था में होगा ?

.....

.....

.....

बोध प्रश्न 5

सिद्ध कीजिये कि $\bar{M}_{rms} = \bar{M}_n \times \bar{M}_w$

.....

.....

.....

20.6 कोलोइडी तंत्रों के गुणधर्म

जैसा कि पहले बताया गया है, कोलोइडी तंत्रों के कुछ अभिलाक्षणिक गुणधर्म होते हैं जो वास्तविक विलयनों और स्थूल परिक्षेपणों के गुणधर्मों से भिन्न होते हैं। इन गुणधर्मों को तीन भागों में वर्गीकृत किया जा सकता है (1) भौतिक गुणधर्म (2) प्रकाशिक गुणधर्म और (3) वैद्युत् गुणधर्म। अब हम इनमें से प्रत्येक का विस्तार से अध्ययन करेंगे।

(3) (3) वै गुणधर्म। अब हम इनमें से प्रत्येक का विस्तार से अध्ययन करेंगे।

20.6.1 भौतिक गुणधर्म

1. अवसादन (sedimentation)

कोलोइडी परिक्षेपण प्रायः स्थायी होते हैं और आसानी से नीचे नहीं बैठते। द्रुत-अपकेन्द्रित्र (ultracentrifuge) का उपयोग कर अवसादन की गति बढ़ाई जा सकती है। द्रुत-अपकेन्द्रित्र में एक सिलिंडर होता है जिसमें एक घूर्णक लगा रहता है जिसे उच्च गति से चलाया जा सकता है। अपने अक्ष के चारों ओर सिलिंडर की घूर्णी गति के कारण कण नीचे बैठ जाते हैं। कणों पर अपकेन्द्र बल घूर्णी-गति द्वारा उत्पन्न होता है जिसका घर्षण बल विरोध करता है। इन बलों के कारण कोलोइडी कण बाहर की ओर गमन करते हैं जिसके फलस्वरूप सिलिंडर के केन्द्र की तुलना में उसके किनारे के आसपास कणों की सान्द्रता अधिक होती है। अवसादन की दर कणों के आकार और आमाप पर निर्भर करती है।

अवसादन : अविलीन पदार्थ का निक्षेपण।

2. विसरणशीलता

भाग 20.2 में आप पढ़ चुके हैं कि कोलोइडी निलंबन के कण, झिल्ली में से बहुत धीरे-धीरे विसरण करते हैं। जैसा कि भाग 20.3 में बताया गया है कोलोइडी कण परानिस्यंदन पत्र अथवा अर्धपारगम्य झिल्लियों (जैसे चर्मपत्र थैली) में से पार नहीं जा सकते हैं।

3. श्यानता

बृहत्-अणु वाले विलयन की कम सान्द्रता पर भी उच्च श्यानता होती है। ऐसे विलयन के श्यानता की माप से बृहत्-अणुओं के मोलर द्रव्यमानों को ज्ञात किया जा सकता है (देखिये भाग 20.9)।

4. अणुसंख्य गुणधर्म

वास्तविक विलयन की भांति कोलोइडी परिक्षेपण भी अणुसंख्य गुणधर्म प्रदर्शित करते हैं।

(mean square speed) है। अतः उनकी क्रमिक वर्ग-माध्य-मूल चालों (root mean square speeds) ($u_{rms 1}$ और $u_{rms 2}$) को इस प्रकार लिख सकते हैं।

$$\sqrt{\frac{u_1^2}{u_2^2}} = \frac{u_{rms 1}}{u_{rms 2}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-23}}{2.99 \times 10^{-26}}} = 18.3$$

इस प्रकार जल के अणुओं की वर्ग-माध्य-मूल चाल, कोलॉइडी कणों की वर्ग-माध्य-मूल चाल से लगभग 18.3 गुना होती है।

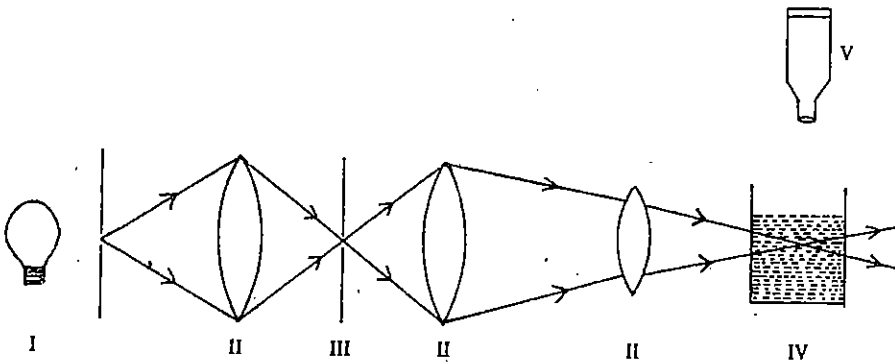
20.6.3 प्रकाशिक गुणधर्म

जब किसी स्वच्छ विलयन में प्रकाश के किरण-पुंज को प्रविष्ट कर उसकी दिशा के समकोण से देखा जाता है तो विलयन पूरी तरह अदीप्त दिखाई देता है। किन्तु कोलॉइडी सॉल के मामले में अंधेरी, पृष्ठभूमि में कुछ चमकीले बिन्दु दिखाई देते हैं। यह कोलॉइडी कणों द्वारा प्रकाश के प्रकीर्णन के कारण होता है और इसे टिन्डल प्रभाव कहते हैं। यद्यपि यह परिघटना अधिकांश गैसों, द्रवों और विलयनों में भी होती है किन्तु उनमें प्रकीर्णित प्रकाश की तीव्रता नगण्य होती है। इसका कारण उनमें छोटे आमाप के कणों का होना है। किन्तु कोलॉइडी कणों का आमाप बहुत बड़ा होने के कारण प्रकाश का पर्याप्त मात्रा में प्रकीर्णन होता है। यह देखा गया है कि प्रकाश-बिन्दु लगातार बदलते रहते हैं जो सॉल के विषमांगी लक्षण और कणों में लगातार हो रही गति को बतलाता है।

टिन्डल प्रभाव का सामान्य उदाहरण सिनेमा हॉल में दृष्टिगोचर होता है। सिनेमा हॉल में निलंबित धूल के कणों द्वारा प्रकाश के प्रकीर्णन के कारण आप प्रक्षेपित्र (projector) से परदे तक प्रक्षेपण किरण-पुंज को स्पष्ट देख सकते हैं।

टिन्डल प्रभाव परिक्षिप्त प्रावस्था और परिक्षेपण माध्यम दोनों के अपवर्तनांकों पर निर्भर करता है। यह सबसे अच्छा तब दिखाई देता है जब दोनों के अपवर्तनांकों में पर्याप्त भिन्नता हो और कणों का आमाप उसी परास में हो जिसमें प्रयुक्त प्रकाश का तरंग-दैर्घ्य।

टिन्डल प्रभाव के अनेक व्यावहारिक उपयोग हैं। उनमें एक अति सूक्ष्मदर्शी (ultramicroscope) की रचना है, (चित्र 20.8)।



चित्र 20.8 : अति सूक्ष्मदर्शी : I प्रकाश-स्रोत ; II लेन्स ; III रेखाछिद्र ; IV सॉल ; V सूक्ष्मदर्शी।

जब प्रकाश के संकीर्ण किरणपुंज को सॉल में उसके मार्ग के समकोण से देखा जाता है तो कण, प्रकाश के खंडों के रूप में दृष्टिगोचर होते हैं जो लगातार सभी दिशाओं में गमन करते हैं। अतिसूक्ष्मदर्शी की सहायता से विभिन्न कोलॉइडी कणों को, उनके द्वारा प्रकीर्णित प्रकाश के आधार पर पहचाना जा सकता है।

20.6.4 वैद्युत् गुणधर्म

परिक्षेपण माध्यम में कोलॉइडी कणों के पृष्ठ पर आवेश होता है। यह आवेश धनात्मक

आपको याद होगा कि u_{rms} और मोलर द्रव्यमान के पारस्परिक संबंध की व्युत्पत्ति इस पाठ्यक्रम के अंतर्गत इकाई 2 के समीकरण 2.43 में की गई थी यद्यपि उसका अभिप्राय गैसों से था।

(जैसे फेरिक हाइड्रॉक्साइड सॉल में) अथवा ऋणात्मक (जैसे आर्सेनियस सल्फाइड सॉल में) हो सकता है। किन्तु कोलॉइडी कणों का कुल आवेश परिक्षेपण माध्यम के कणों के आवेश द्वारा अथवा अन्य आयनों के आवेश द्वारा पूरी तरह संतुलित हो जाता है और इस प्रकार सॉल की वैद्युत् उदासीनता बनी रहती है। आवेश उत्पन्न होने के मुख्यतः दो कारण हैं :

1. पृष्ठ समूहों का प्रत्यक्ष आयनीकरण

प्रोटीनों में अनेक अम्लीय और क्षारीय समूह होते हैं जो आयननीय (ionisable) होते हैं। प्रोटीन सॉल के कणों में धन-आवेश अथवा ऋण-आवेश होता है जो माध्यम की अम्लता पर निर्भर करता है। इसी प्रकार साबुन, अपमार्जक आदि संगुणित कोलॉइडों में आयनित अणुओं के संगुणन से मिसेल बनते हैं जिनका बाहरी पृष्ठ आवेशयुक्त हो जाता है (देखिये भाग 20.4)।

2. अधिशोषण (adsorption)

कुछ उदाहरणों में माध्यम में विद्यमान धनात्मक आयन अथवा ऋणात्मक आयन, कोलॉइडी कणों के पृष्ठ पर अधिशोषित हो जाते हैं। उदाहरण के लिये, सिल्वर आयोडाइड सॉल में, कण विलयन से आयोडाइड आयनों का अवशोषण करते हैं और ऋण आवेश युक्त हो जाते हैं।

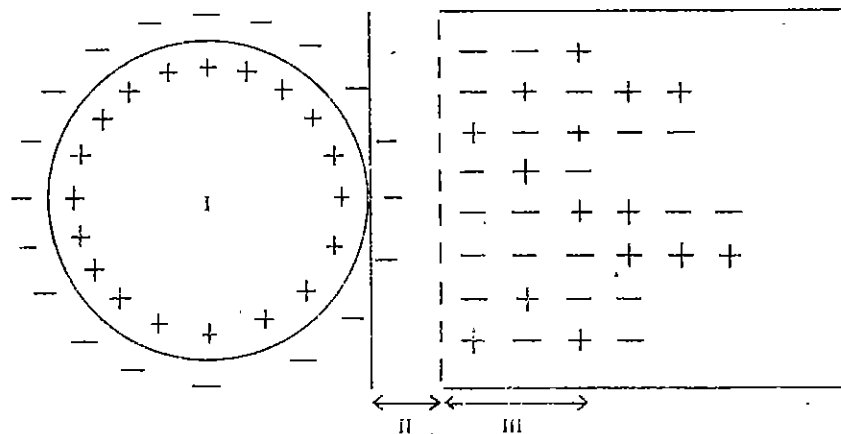
इसी प्रकार, कुछ अणु, कोलॉइडी कणों के पृष्ठ पर अवशोषित होकर वियोजित हो जाते हैं और पृष्ठ पर आवेश शेष रह जाता है। उदाहरण के लिये, आर्सेनियस सल्फाइड सॉल, H_2S अणुओं का अवशोषण करता है जिसके वियोजन से ऋण आवेश युक्त सॉल प्राप्त होता है।

3. वैद्युत् दोहरी स्तर (electrical double layer)

कोलॉइडी कणों में उपस्थित आवेश का प्रभाव परिक्षेपण माध्यम में आवेश के वितरण पर पड़ता है। इस प्रकार, कोलॉइडी कणों के आवेश, विपरीत आवेश वाले आयनों (प्रतिआयनों) को आकर्षित करते हैं और समान आवेश वाले आयनों (सहआयनों) का प्रतिकर्षण करते हैं। दोहरी स्तर के आवेशों के बनने का यही आधार है। कोलॉइडी कणों के आसपास सहआयनों की अपेक्षा प्रतिआयनों की सान्द्रता अधिक होती है। जैसे-जैसे दूरी बढ़ती है, प्रतिआयनों की सान्द्रता धीरे-धीरे कम होती जाती है और अंतःप्रतिआयनों और सहआयनों की सान्द्रता बराबर हो जाती है।

चित्र 20.9 में कोलॉइडी कण (I) के चारों ओर दोहरी स्तर दिखाया गया है जिसमें धन आवेश के आयन अवशोषित रहते हैं। दोहरी स्तर में नीचे दिये गये दो स्तर होते हैं :

(i) संहत स्तर (II) जो अतिरिक्त प्रतिआयनों से बना होता है और (ii) विसरित स्तर (III)। इसमें जैसे-जैसे दूरी बढ़ती है सहआयनों की सान्द्रता भी बढ़ती जाती है। एक विशिष्ट दूरी पर सहआयनों और प्रतिआयनों की सान्द्रता बराबर हो जाती है। विसरित स्तर शिथिल रूप से जुड़ा होता है और इसलिये गतिशील होता है।



चित्र 20.9 : कोलॉइडी कण के चारों ओर दोहरी स्तर जिसमें धन आवेश युक्त आयन अवशोषित हैं।

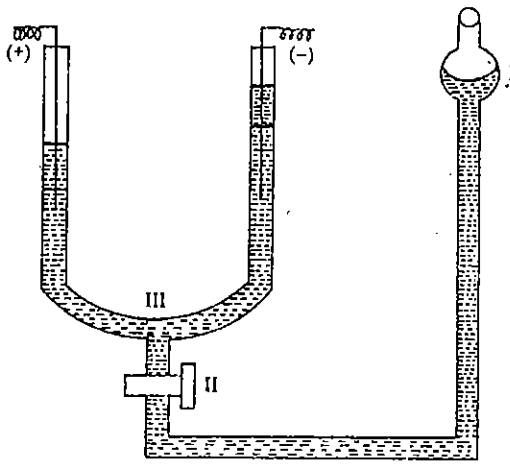
यद्यपि दोहरी स्तर सिद्धान्त से निम्नलिखित परिघटनाओं की व्याख्या करने में सहायता मिलती है :

- वैद्युत कण-संचलन (electrophoresis),
- विद्युत्-परासरण,
- द्रवविरोधी सॉलों का स्थायित्व ।

किन्तु इन परिघटनाओं का केवल सांक्षिप्त उल्लेख किया जायेगा ।

4. वैद्युत कण-संचलन

कोलॉइडी कणों में आवेश होने के कारण वैद्युत विभव प्रयुक्त करने पर वे उपयुक्त इलेक्ट्रोड की ओर गमन करते हैं । विद्युत्-क्षेत्र के प्रभाव में कोलॉइडी कणों के कैथोड अथवा ऐनोड की ओर इस गमन को वैद्युत कण-संचलन कहते हैं । वैद्युत कण-संचलन को एक U-नली में देखा जा सकता है जिसमें एक रोधनी (stop cock) लगी होती है और जिसे सॉल के कुंड (reservoir) से जोड़ दिया जाता है (चित्र 20.10 क) ।



चित्र 20.10 : वैद्युत कण-संचलन के लिये उपकरण : I सॉल का कुंड-; II रोधनी ; III जल : कैथोड वाले भाग में सतह का ऊपर को उठना ; कोलॉइडी कण धन आवेशित हैं ।

U-नली की प्रत्येक भुजा में एक-एक प्लैटिनम इलेक्ट्रोड लगा होता है । U-नली में आंशिक रूप से विलायक भरा रहता है । सॉल को कुंड से रोधनी के द्वारा U-नली में प्रविष्ट किया जाता है । इलेक्ट्रोडों को विलायक में डूबा रहना चाहिये । इलेक्ट्रोडों पर 50 V से 250 V परास की दिष्ट धारा वोल्टता (direct current voltage) प्रयुक्त की जाती है । यदि कोलॉइडी कणों के पृष्ठ पर धन आवेश हो तो वे कैथोड की ओर गमन करेंगे । इससे कैथोडी भुजा में विलायक का तल ऊपर उठेगा और ऐनोडी भुजा में तदनुसार नीचे जाएगा । दूसरी ओर यदि कण, ऋण आवेशित हों तो दो भुजाओं में गति इसके विपरीत दिशा में होगी ।

विभव प्रवणता की परिभाषा इस पाठ्यक्रम के अंतर्गत इकाई 16 के भाग 16.7 में दी गई है ।

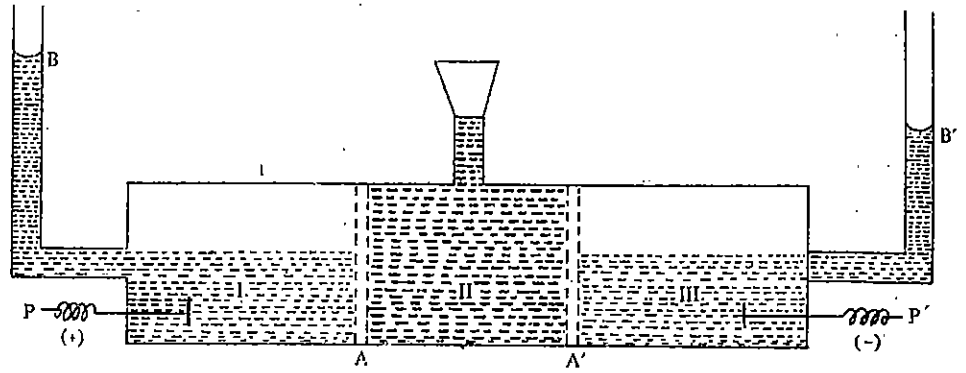
दो भुजाओं में गतियों की दिशा से ज्ञात किया जा सकता है कि कण, धन आवेशित हैं अथवा ऋण आवेशित । कण जिस वेग से गमन करते हैं वह प्रयुक्त वोल्टता पर निर्भर करता है । इकाई विभव प्रवणता (potential gradient) में कण की गति ज्ञात की जा सकती है जिसे वैद्युत कण-संचलन गतिशीलता (electrophoretic mobility) कहते हैं ।

वैद्युत कण-संचलन का उपयोग मिश्रण से विभिन्न प्रकार के कोलॉइडी कणों को पृथक् करने के लिये किया जाता है । क्योंकि भिन्न-भिन्न कण भिन्न-भिन्न वेगों से गमन करते हैं अतः उन्हें पृथक् करना आसान होता है ।

5. विद्युत्-परासरण

यदि किन्हीं भौतिक बाधाओं के कारण कोलॉइडी कण विद्युत् क्षेत्र के प्रभाव में गमन न कर सके तो परिक्षेपण माध्यम स्वयं गमन करता है । इस परिघटना को विद्युत्-परासरण

कहते हैं। इसके अध्ययन के लिये एक साधारण उपकरण का उपयोग किया जाता है जिसे चित्र 20.11 में दिखाया गया है।



चित्र 20.11 : विद्युत्-परासरण के लिये प्रयुक्त उपकरण : ध्यान दें कि ऐनोड-कक्ष में विलायक की सतह ऊपर है; कोलॉइडी कण धन आवेशित हैं।

इसमें एक पात्र होता है जो A और A' अर्धपारगम्य झिल्लियों द्वारा तीन कक्षों I, II, और III में विभाजित रहता है। बाहरी कक्षों I और III में केशिकायें B और B' तथा प्लैटिनम इलेक्ट्रोड P और P' लगे हैं और उनमें विलायक भर दिया जाता है। P और P' में से विद्युत् धारा प्रवाहित करने पर एक केशिका में विलायक तल ऊपर उठता है और दूसरे में गिरता है। इन दो केशिकाओं में विलायक के तलों में अंतर, विद्युत्-क्षेत्र के प्रभाव में परिक्षेपण माध्यम की गति का माप होता है। यदि कोलॉइडी कण, धन आवेशित हों तो परिक्षेपण माध्यम ऋण आवेशित होगा और ऐनोड कक्ष से संबद्ध नली में तल उठेगा। इसी प्रकार यदि कोलॉइडी कण ऋण आवेशित हों तो कैथोड कक्ष से संबद्ध नली में तल उठेगा।

20.6.5 कोलॉइडों का स्थायित्व

कभी-कभी कोलॉइडी कणों को परिक्षेपण माध्यम से पृथक करने की आवश्यकता होती है। यह समुच्चयन द्वारा बड़े कणों को बनाकर किया जाता है। इस प्रक्रम को स्कंदन (coagulation) कहते हैं। कभी-कभी कोलॉइडी सॉल के परिरक्षण की और उसके स्कंदन को रोकने की आवश्यकता होती है। इसके लिये कोलॉइडों का रक्षण किया जाता है। आइये, इन दो प्रक्रमों का अलग-अलग अध्ययन करें।

1. स्कंदन

हम द्रवरागी और द्रवविरोधी सॉलों के स्कंदन का अलग-अलग अध्ययन करेंगे।

द्रवरागी सॉल

द्रवविरोधी सॉलों की अपेक्षा द्रवरागी सॉल अधिक स्थायी होते हैं। द्रवरागी सॉलों में कोलॉइडी कणों और परिक्षेपण माध्यम के अणुओं के बीच प्रबल अन्योन्य क्रिया होती है। फलस्वरूप, द्रवरागी सॉलों में अत्यधिक विलायकीयित कण होते हैं। ऐसे तंत्र में स्कंदन करने के लिये कणों को घेरने वाले विलायक अणुओं को हटाना पड़ता है ताकि कण एक-दूसरे के निकट आ सकें। इसके लिये विलायक अणु के लिये कोई प्रतियोगी कर्मक (competing agent) मिलाया जाता है। इसके दो तरीके हैं—पहला किसी अन्य विलायक का उपयोग करके और दूसरा विद्युत्-अपघट्य मिलाकर।

(i) उपयुक्त विलायक मिलाकर

यदि द्रवरागी सॉल में परिक्षेपण माध्यम के साथ प्रबल अन्योन्य क्रिया करने वाला कोई अन्य विलायक मिलाया जाय तो स्कंदन होता है। इस प्रकार, ऐल्कोहॉल मिलाकर प्रोटीन-जल सॉल का स्कंदन किया जा सकता है। जल के अणु ऐल्कोहॉल के अणुओं के साथ प्रबल अन्योन्य क्रिया करते हैं और प्रोटीन के अणु अविलायकीयित (desolvated) हो जाते हैं अर्थात् आसपास के विलायक अणु हट जाते हैं।

जब द्रवरागी सॉलों में विद्युत्-अपघट्य मिलाये जाते हैं तो विद्युत्-अपघट्य के आयन विलायक अणुओं के लिये प्रतिस्पर्धा (compete) करते हैं। यदि विद्युत्-अपघट्य की पर्याप्त मात्रा मिलाई जाय तो सॉल का स्कंदन हो जाता है। इस विधि को सॉल का लवण-क्षेपण (salting-out) कहते हैं।

द्रवविरोधी सॉल

द्रवरागी सॉलों की अपेक्षा द्रवविरोधी सॉलों के स्थायित्व में भिन्नता होती है। द्रवविरोधी सॉलों का स्थायित्व वैद्युत् दोहरी स्तर के कारण होता है। इसलिये उनके स्कंदन के लिये इस दोहरी स्तर को पूरी तरह हटाना अथवा समाप्त करना होता है।

इसकी एक विधि यह है कि ऐसे दो सॉलों को आपस में मिला दिया जाय जिनके कणों में विपरीत आवेश हों। इससे दोनों सॉल स्कंदित हो जाते हैं। उदाहरण के लिये, फेरिक हाइड्रॉक्साइड सॉल को आर्सेनियस सल्फाइड सॉल के साथ मिलाने से दोनों सॉलों के आवेशों का उदासीनीकरण हो जाता है और दोनों का स्कंदन हो जाता है।

दूसरी विधि में, पहले की भाँति, विद्युत्-अपघट्य मिलाया जाता है। किन्तु इसमें स्कंदन की क्रियाविधि भिन्न होती है। इसमें विद्युत्-अपघट्य के आयन कोलॉइडी कणों के साथ संलग्न हो जाते हैं। इससे कणों पर आवेश का उदासीनीकरण हो जाता है और विभिन्न कोलॉइडी कणों का आपस में प्रतिकर्षण कम हो जाता है। कभी-कभी कोलॉइडी कणों के स्कंदन को ऊर्जन (flocculation) भी कहते हैं। किसी विद्युत्-अपघट्य की ऊर्जन करने की क्षमता उसके ऊर्जन-मान से ज्ञात हो सकती है। यह मिलिमोल प्रति लिटर (अथवा घन डेसीमीटर) में व्यक्त वह सान्द्रता है जो किसी सॉल के ऊर्जन के लिये आवश्यक होती है। आर्सेनियस सल्फाइड और फेरिक हाइड्रॉक्साइड सॉलों के लिये कुछ साधारण विद्युत्-अपघट्यों के ऊर्जन-मान सारणी 20.2 में दिये गये हैं।

सारणी 20.2 : आर्सेनियस सल्फाइड और फेरिक हाइड्रॉक्साइड सॉलों के लिये कुछ साधारण विद्युत्-अपघट्यों के ऊर्जन-मान

आर्सेनियस सल्फाइड सॉल (ऋण आवेशित)		फेरिक हाइड्रॉक्साइड सॉल (धन आवेशित)	
विद्युत्-अपघट्य	ऊर्जन-मान ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)	विद्युत्-अपघट्य	ऊर्जन-मान ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)
NaCl	51.00	NaCl	9.00
KNO ₃	50.00	KCl	9.00
KCl	50.00	KNO ₃	12.00
CaCl ₂	0.65	K ₂ SO ₄	0.21
Al(NO ₃) ₃	0.095	Tl ₂ SO ₄	0.22

ऊर्जन-मान पर प्रतिआयनों के आवेश का प्रभाव शुल्से-हार्डी (Schulze-Hardy) नियम द्वारा ज्ञात किया जाता है। यह नियम बतलाता है कि अधिक आवेश वाले प्रतिआयनों की किसी सॉल का ऊर्जन करने की अधिक क्षमता होती है। इस नियम के अनुसार किसी विद्युत्-अपघट्य का ऊर्जन-मान प्रतिआयनों की संयोजकता की छठी घात के व्युत्क्रमानुपाती होता है। उदाहरण के लिये, आर्सेनियस सल्फाइड सॉल (ऋण आवेशित सॉल) के लिये सोडियम क्लोराइड विलयन का ऊर्जन-मान ($51 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) और पोटेशियम क्लोराइड विलयन का ऊर्जन-मान $50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ है। ये मान लगभग समान हैं क्योंकि प्रतिआयनों Na⁺ और K⁺ के आवेश समान हैं। किन्तु यदि आर्सेनियस सल्फाइड सॉल के ऊर्जन के लिये विद्युत्-अपघट्य के रूप में कैल्सियम क्लोराइड विलयन का उपयोग किया जाय तो ऊर्जन-मान बहुत कम ($0.65 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) होता है। इसका कारण यह है कि प्रतिआयन अर्थात् कैल्सियम आयन में +2 आवेश है जो आर्सेनियस सल्फाइड के ऋण

भाग 20.3 में बताया गया है कि द्रवविरोधी कोलॉइड जिन पदार्थों के बने होते हैं वे परिक्षेपण माध्यम में अविलेय होते हैं। यदि दोहरी स्तर न हो तो अविलेय पदार्थ के कण, वान्डर वाल्स बलों के कारण, एक-दूसरे के समीप आ जाते। इससे द्रवविरोधी कोलॉइड अस्थायीकृत हो जाता और फलस्वरूप कोलॉइड का अवक्षेपण हो जाता। दोहरी स्तर के कारण कणों के बीच प्रतिकर्षण होता है। इससे अवक्षेपण को रोकने और द्रवविरोधी कोलॉइडों के स्थायीकरण में सहायता मिलती है।

आवेशित सॉल के ऊर्णन के लिये एक-धनात्मक, K^+ अथवा Na^+ आयनों की अपेक्षा अधिक प्रभावकारी होता है। सारणी 20.2 से स्पष्ट है कि अनेक विद्युत्-अपघट्य इस नियम का पालन करते हैं। केवल कुछ ही विद्युत्-अपघट्य इसका पालन नहीं करते हैं तथा उनके मामले में विद्युत्-अपघट्यों के दोनों आयन, ऊर्णन-मान निर्धारित करते हैं।

2. कोलॉइडों का रक्षण

यह देखा गया है कि विद्युत्-अपघट्य की अल्प मात्रा मिलाने पर, द्रवरागी सॉलों के विपरीत, द्रवविरोधी सॉलों का ऊर्णन आसानी से हो जाता है। द्रवरागी सॉलों के अपेक्षाकृत उच्च स्थायित्व का कारण परिक्षेपित कणों और परिक्षेपण माध्यम के बीच आकर्षण है। कुछ द्रवरागी सॉल इतने अधिक स्थायी होते हैं कि उन्हें मिलाने से द्रवविरोधी सॉलों के स्थायित्व में भी वृद्धि हो जाती है। ऐसे द्रवरागी सॉलों को रक्षी कोलॉइड (protective colloid) कहते हैं। द्रवविरोधी कोलॉइडों के प्रति उनकी स्थायीकरण क्रिया को रक्षी क्रिया कहते हैं। स्थायीकरण का कारण अवशोषण है। दूसरे शब्दों में, द्रवविरोधी कोलॉइडी कणों के पृष्ठ पर द्रवरागी कोलॉइडी कण अवशोषित हो जाते हैं। इससे उनकी परिक्षेपण माध्यम के साथ अन्योन्यक्रिया करने की क्षमता बढ़ जाती है। सामान्यतया रक्षी कोलॉइडों के रूप में जिलेटिन, स्टार्च आदि बृहत्-अणुओं का उपयोग किया जाता है। कोलॉइडों के रक्षण का अत्यंत औद्योगिक महत्व है। कोलॉइडों की रक्षण-शक्ति को स्वर्णांक (gold number) द्वारा व्यक्त किया जाता है। स्वर्णांक, रक्षी कोलॉइड के मिलीग्रामों में वह संख्या है जो 10% सोडियम क्लोराइड विलयन का 1 ml मिलाने पर 10 ml स्वर्ण सॉल के स्कंदन को रोक देता है। जिस समय स्वर्ण सॉल का रंग लाल से नीला हो जाता है उस समय ऊर्णन का आरंभ होना माना जाता है। स्वर्ण कणों का आमाप लाल सॉल में कम और नीले सॉल में अधिक होता है। नीले रंग के बनने का अर्थ है आंशिक ऊर्णन होना। यह स्पष्ट है कि किसी कोलॉइड का स्वर्णांक जितना कम होगा उसकी रक्षण शक्ति उतनी ही अधिक होगी। कुछ जलरागी (जल स्नेही) सॉलों के स्वर्णांक मान सारणी 20.3 में दिये गये हैं।

अंड-एल्ब्यूमिन : अंडे में पाया जानेवाला जल-विलेय प्रोटीन।

सारणी 20.3 : कुछ द्रवरागी सॉलों के स्वर्णांक

सॉल	स्वर्णांक
जिलेटिन	0.005-0.010
अंड-एल्ब्यूमिन	0.08-0.10
बबूल का गोद (गम अरेबिक)	0.10-0.15
विलेय स्टार्च	10-15

बबूल का गोद : विशेष प्रकार के वृक्षों में पाया जाने वाला गोद।

विलेय स्टार्च : स्टार्च में 75% जल-विलेय अंश होता है जिसे ऐमिलोपेक्टिन कहते हैं। इसकी शाखित-शृंखला संरचना होती है जिसमें अनेक ग्लूकोस इकाइयों संयुक्त रहती हैं।

अभी तक हमने सॉलों के गुणधर्मों का अध्ययन किया। आगामी भाग में पायसों के विरचन और अभिलक्षणों का अध्ययन किया जायेगा। आगामी भाग आरंभ करने से पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्नों का उत्तर दीजिये।

बोध प्रश्न 6

वैद्युत् कण-संचलन और वैद्युत परासरण में अंतर बताइये।

बोध प्रश्न 7

स्वर्ण सॉल में सोडियम क्लोराइड विलयन मिलाने से उसका स्कंदन हो जाता है। किन्तु यदि इस अभिक्रिया को किसी विलेय स्टार्च की निश्चित मात्रा की उपस्थिति में किया जाय तो स्वर्ण का अवक्षेपण नहीं होता है। कारण सहित स्पष्ट कीजिये।

20.7 पायस

पायस वे कोलोइडी तंत्र हैं जिनमें परिक्षेपित प्रावस्था और परिक्षेपण माध्यम दोनों द्रव होते हैं।

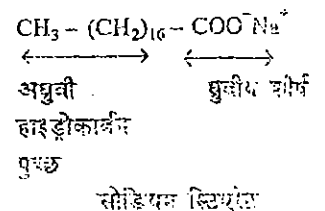
पायस किन्हीं दो अमिश्रणीय द्रवों से बन सकते हैं किन्तु साधारण रूप से हम जल और किसी तेल से बने पायसों से परिचित होते हैं। वे दो प्रकार के होते हैं। (1) तैले-जलम् पायस (oil in water), जिनमें परिक्षेपण माध्यम जल होता है और (2) जले-तैलम् (water in oil) पायस, जिनमें परिक्षेपण माध्यम तेल होता है। नीचे दी गई किसी भी विधि द्वारा इन दो किस्मों में भेद किया जा सकता है :

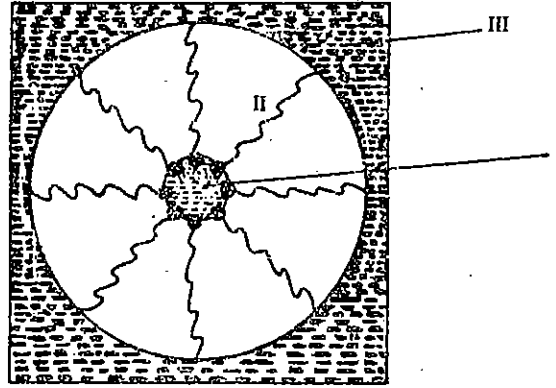
1. पायस में तेल-विलेय रंजक की अल्प मात्रा मिलाकर सूक्ष्मदर्शी द्वारा प्रेक्षण किया जाता है। यदि संपूर्ण पृष्ठभूमि रंगीन हो जाय तो पायस, जले-तैलम् किस्म का है। किन्तु यदि केवल रंगीन बूंदें दिखाई दें तो पायस तैले-जलम् किस्म का होगा।
2. जले-तैलम् प्रकार के पायसों की अपेक्षा तैले-जलम् प्रकार के पायसों की उच्च चालकता होती है। इसका कारण यह है कि जल की तुलना में कार्बनिक द्रवों की चालकता बहुत कम होती है।
3. तैले-जलम् पायस तैलीय पृष्ठ पर नहीं फैलते हैं जबकि जले-तैलम् पायस फैलते हैं। इसलिये दोनों में भेद किया जा सकता है।

पायस में एक द्रव की गोलिकायें (globules) दूसरे द्रव में विलंबित रहती हैं। किन्तु अधिकांश मामलों में ये गोलिकायें अस्थायी होती हैं और तंत्र दो द्रव की परतों में पृथक् हो जाता है। पायसों को स्थायी करने के लिये उनमें पायसीकारकों (emulsifiers) को मिलाने की आवश्यकता होती है। पायसीकारक प्रायः लंबी शृंखला वाले हाइड्रोकार्बन अणु होते हैं जिनके एक सिरे पर ध्रुवीय समूह होता है। इस प्रकार साबुन, प्रोटीन, लंबी शृंखला वाले सल्फोनिक अम्ल आदि पायसीकारक का कार्य करते हैं। पायसीकारक मिलाकर किसी पायस के स्थायीकरण को पायसीकरण कहते हैं। पहले पायसीकारक को किसी एक द्रव के साथ मिलाया जाता है और फिर उसमें दूसरा द्रव मिलाया जाता है।

पायसीकारक का काम मुख्यतः दो द्रवों के बीच अंतरापृष्ठीय तनाव को कम करना है ताकि उनके बीच अधिक अन्योन्य क्रिया हो सके। अंतरापृष्ठीय तनाव के कम होने का कारण यह है कि अंतरापृष्ठ पर पायसीकारक अवशोषित हो जाता है। इसके कारण पायसीकारक अणुओं का वरणात्मक अभिविन्यास होता है जिसमें ध्रुवीय समूह जल की ओर, और लंबी हाइड्रोकार्बन शृंखला तेल की ओर दिष्ट होते हैं जैसाकि चित्र 20.12 में दिखाया गया है।

पायसों का उपयोग बहुधा औषधियों, रोगानुनाशियों आदि को बनाने में किया जाता है। साबुन की निर्मलन क्रिया की क्रियाविधि में साबुन विलयनों द्वारा ग्रीस युक्त पदार्थों का पायसीकरण होता है। यदि पायस में पायसीकारक को नष्ट करने वाला कोई पदार्थ मिलाया जाय तो पायसों के स्थायित्व को कम किया जा सकता है। कभी-कभी अपकेन्द्रण अथवा हिमीकरण से पायस का अस्थायीकरण किया जा सकता है।





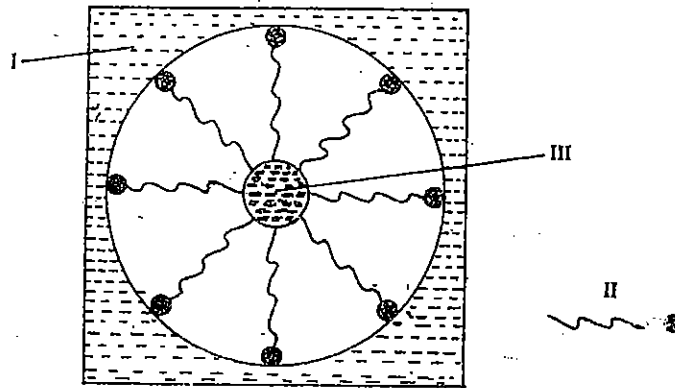
चित्र 20.12 : पायसीकारक का अभिविन्यास : I जल, II पायसीकारक अणु जिसका ध्रुवीय समूह जल की ओर, और अध्रुवी समूह तेल की ओर है, III तेल।

साबुनों और अपयार्जकों की निर्मलन क्रिया

जैसाकि भाग 20.4 में स्पष्ट किया गया है, साबुन, लंबी शृंखला वाले वसा अम्लों के लवण होते हैं जिसका सामान्य उदाहरण सोडियम स्टिप्रेट, $C_{17}H_{35}COO^-Na^+$ है। आइये, अब साबुन की निर्मलन क्रिया को समझें।

वस्त्रों के रेशों पर चिपके मैल के कण तेल की परत से ढके होते हैं जिसे ग्रीस कहते हैं। ये तेल के अणु अध्रुवी होते हैं इसलिये जल का प्रतिकर्षण करते हैं। इसलिये स्वयं जल मैल के कणों को नहीं धो सकता है।

साबुन मिलाने पर (i) ग्रीस अणु लंडन बलों के कारण स्टिप्रेट ऋणायन के अध्रुवी हाइड्रोकार्बन पुच्छ के साथ संलग्न हो जाते हैं और (ii) स्टिप्रेट ऋणायन का ध्रुवीय शीर्ष (आयन-द्विध्रुव अन्वोन्यक्रिया के कारण) जल की ओर दिष्ट हो जाता है। इससे ग्रीस और जल के बीच अंतरापृष्ठीय तनाव कम हो जाता है। साबुन की इस पायसीकारक क्रिया के कारण ग्रीस और उसके साथ मैल वस्त्रों से धुल जाती है (चित्र 20.13)।

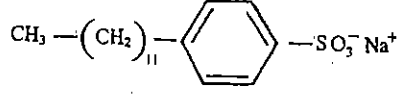


चित्र 20.13 : ग्रीस के साथ अन्वोन्य क्रिया करते साबुन मिसेल : I जल, II स्टिप्रेट ऋणायन, III स्टिप्रेट ऋणायन के अध्रुवी पुच्छ से संलग्न ग्रीस-अणु।

साबुन, कठोर जल में निर्मलक के रूप में प्रभावकारी नहीं होते हैं, क्योंकि कठोर जल में विद्यमान कैल्सियम और मैग्नीशियम आयन, कैल्सियम स्टिप्रेट और मैग्नीशियम स्टिप्रेट का अवक्षेप बनाते हैं। इसके कारण,

- जल में स्टिप्रेट आयनों की सान्द्रता कम हो जाने से साबुन की निर्मलन क्रिया समाप्त हो जाती है,
- वस्त्र पर अधिक ग्रीस जम जाने के कारण रंग धुंधला हो जाता है।

कठोर जल की समस्या को हल करने के लिये साबुन के स्थान पर अपमार्जकों का उपयोग किया जाता है। अपमार्जक दो प्रकार के होते हैं—ऋणायनी और धनायनी। ऋणायनी अपमार्जक, प्रायः रैखिक ऐल्किलबेन्जीन (एल.ए.बी.) सल्फोनिंक अम्लों के सोडियम लवण होते हैं।



चित्र 20.14 : रैखिक ऐल्किलबेन्जीन सल्फोनेट (सोडियम लवण)।

धनायनी अपमार्जक, चतुष्क अमोनियम लवण होते हैं जैसा कि नीचे दिखाया गया है।

अंतरापृष्ठीय तनाव को कम करके साबुन और अपमार्जक, जल के क्लेदन में और अघुवी (ग्रीस) अणुओं को निलंबित करने में सहायता करते हैं, इसलिये उन्हें क्लेदक (wetting agents) अथवा पृष्ठ सक्रियक कहते हैं।

अपमार्जक कृत्रिम साबुन होते हैं।

जिसमें R ऐल्किल समूहों की लंबी श्रृंखला है जिसमें 12 से 18 तक कार्बन परमाणु होते हैं। जहां तक निर्मलन क्रिया का संबंध है, साबुनों की भांति अपमार्जक भी ग्रीस और जल के बीच पायसीकारक का काम करते हैं। इसके अलावा कठोर जल की उपस्थिति में अपमार्जक, अवक्षेप नहीं बनाते हैं। उदाहरण के लिये, एल.ए.बी. सल्फोनेटों के कैल्सियम अथवा मैग्नीशियम लवण जल में विलेय हैं। इसलिये अपमार्जकों का उपयोग कठोर जल में भी हो सकता है।

इस भाग के अध्ययन से आपको निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देने में सहायता मिलेगी। अगले भाग में जेलों के अभिलक्षणों की चर्चा की जायेगी।

बोध प्रश्न 0

रैखिक ऐल्किलबेन्जीन सल्फोनेटों (RSO_3^-) की अपमार्जक क्रिया की व्याख्या कीजिये।

.....

.....

.....

20.8 जेल

जब कुछ पदार्थों के गरम विलयनों को ठंडा किया जाता है तो वे अर्धठोस संघति बनाते हैं। ये पदार्थ सामान्यतया द्रवरागी सौल बनाते हैं। जब विलयन ठंडा होता है तो विलेय के अणु एक-दूसरे के निकट आकर बड़े पुंज बनाते हैं। ऐसा करते समय वे एक जाल बनाते हैं जिसमें पुंजों के बीच काफी जगह होती है। जाल के इन खाली स्थानों में विलायक फंस जाता है। ये जेल दो प्रकार के होते हैं। पहले प्रकार के जेल वै हैं जिन्हें रखने पर जल निकल जाता है और वे प्रत्यास्थ ठोस बन जाते हैं। किन्तु इस ठोस में जल मिलाने पर जेल पुनः प्राप्त हो जाता है। ऐसे जेलों को प्रत्यास्थ जेल कहते हैं। प्रत्यास्थ जेल का सामान्य उदाहरण गोंद अथवा सरेस है जिसे कागज चिपकाने के काम में लाया जाता है। दूसरे प्रकार के जेल के निर्जलीकरण से चूर्ण प्राप्त होता है जिससे पुनः जेल नहीं बनाया जा सकता है। इन जेलों को अप्रत्यास्थ जेल कहते हैं।

इस इकाई में अभी तक कुछ कोलॉइडी परिक्षेपणों के अभिलक्षणों की चर्चा की गई। अगले भाग में आप बृहत्-अणु-तंत्रों के मोलर द्रव्यमान को निर्धारित करने की विधियों का अध्ययन करेंगे। ये विधियाँ कोलॉइडी परिक्षेपणों के अभिलक्षणों पर आधारित हैं।

20.9 मोलर द्रव्यमान निर्धारित करने की विधियाँ

भाग 20.5 में बताया गया है कि बृहत्-आणविक विलयनों में बृहत्-अणुओं का वितरण एक समान नहीं होता है। इसलिये प्रयोग द्वारा एक प्रकार का औसत मोलर द्रव्यमान मान ज्ञात किया जाता है। इन मापों के लिये प्रतिदर्श के ऐसे गुणधर्म का उपयोग किया जाता है जिसका मोलर द्रव्यमान से सीधा संबंध हो। उनमें से कुछ विधियों की चर्चा इस भाग में की जायेगी।

1. श्यानता विधि

बृहत्-आणविक विलयन कम सान्द्रताओं पर भी उच्च श्यानतायें प्रदर्शित करते हैं। इसके निम्नलिखित कारण हो सकते हैं :

- विलेय के अणुओं का उच्च विलायकीयन (solvation) जिससे विलायक मुक्त रूप से गमन नहीं कर सकता है, अथवा
- बड़े आमाप के कारण बृहत्-अणु एक-दूसरे में फँस जाते हैं। और इस प्रकार विलायक की गति सीमित हो जाती है।

श्यानता को मापना आसान होता है इसलिये बहुलकों के मोलर द्रव्यमान के निर्धारण में इस विधि का विस्तृत उपयोग किया जाता है। पहले चरण में विभिन्न सान्द्रताओं के बहुलक-विलयनों की श्यानतायें निर्धारित की जाती हैं। इन मापों से नैज श्यानता (intrinsic viscosity) का मान ज्ञात कर लेते हैं जिसके लिये निम्नलिखित सूत्र का उपयोग किया जाता है :

$$\text{नैज श्यानता } [\eta] = \lim_{d \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_0 - \eta_0}{d\eta_0} \right] \quad \dots(20.12)$$

जिसमें η और η_0 क्रमशः विलयन और विलायक की श्यानतायें हैं और d बहुलक विलयन की सान्द्रता है जिसे विलयन के एक इकाई आयतन के लिये बहुलक के द्रव्यमान के रूप में व्यक्त किया जाता है।

$[\eta]$ का मान ज्ञात करने के लिये d के सम्मुख $\frac{\eta_0 - \eta_0}{d\eta_0}$ का ग्राफ खींचा जाता है जिससे सरल रेखा प्राप्त होती है। इस रेखा को शून्य सान्द्रता तक बहिर्वेशित (extrapolate) किया जाता है और प्राप्त अंतःखंड से नैज श्यानता का मान प्राप्त होता है।

नैज श्यानता और आपेक्षिक अणु-द्रव्यमान (M) के संबंध को निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad \dots(20.13)$$

$$\text{अथवा } \log [\eta] = \log K + \alpha \log M$$

जिसमें K और α स्थिरांक हैं जो बहुलक की प्रकृति, विलयन और ताप पर निर्भर करते हैं। K और α के मानों के निर्धारण के लिये पहले ज्ञात आपेक्षिक अणु द्रव्यमान वाले बहुलक के विलयन लेकर उसके $\log [\eta]$ और $\log M$ मानों के बीच ग्राफ खींचते हैं। रेखा की ढाल से α का मान और अंतःखंड से $\log K$ का मान प्राप्त होता है।

K और α के इन मानों का उपयोग कर उसी प्रकार के किसी अन्य बहुलक का आपेक्षिक अणु द्रव्यमान ज्ञात किया जा सकता है। इससे बहुलक का श्यानता औसत मोलर द्रव्यमान \bar{M}_v प्राप्त हो जाता है। आइये, एक उदाहरण लें।

उदाहरण 4

किसी दिये गये बहुलक की नैज श्यानता $0.96 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ है। यदि उसके K और α मान क्रमशः $1.2 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ और 0.75 हों तो बहुलक का आपेक्षिक अणु-द्रव्यमान ज्ञात कीजिये।

हल

$$[\eta] = KM^\alpha$$

$$0.96 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} = 1.2 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \times M^{0.75}$$

$$M^{0.75} = \frac{0.96}{1.2 \times 10^{-1}}$$

$$\text{या } M = \left(\frac{0.96}{1.2 \times 10^{-1}} \right)^{4/3}$$

अथवा आपेक्षिक अणु-द्रव्यमान = 1,60,000

अथवा मोलर द्रव्यमान = 160 kg mol^{-1}

2. परासरण दाब विधि

कम मोलरता वाले विलयनों द्वारा उत्पन्न परासरण दाबों को भी आसानी से मापा जा सकता है। अतः इस विधि का बहुलकों के मोलर द्रव्यमानों को मापने के लिये विस्तृत उपयोग किया जाता है। तनु विलयनों के लिये बहुलक के मोलर द्रव्यमान और परासरण दाब के बीच संबंध को समीकरण 12.49 के आधार पर इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\Pi = \frac{wRT}{MV} \quad \dots(20.14)$$

$$\Pi = \frac{wRT}{VM} \quad \dots(20.15)$$

जिसमें w और M बहुलक का क्रमशः द्रव्यमान और मोलर द्रव्यमान है, R गैस स्थिरांक, T ताप, V विलयन का आयतन और Π उसका परासरण दाब है।

w/V के स्थान पर d रखने से समीकरण 20.15 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$\Pi = \frac{dRT}{M} \quad \dots(20.16)$$

$$\text{अथवा } \frac{\Pi}{d} = \frac{RT}{M} \quad \dots(20.17)$$

जिसमें d विलयन की kg m^{-3} मात्रक में सांद्रता है।

यह समीकरण केवल तनु विलयनों के लिये लागू होता है जो सामान्य व्यवहार से विचलन प्रदर्शित नहीं करते हैं। ऐसी अवस्था को निरूपित करने के लिये सीमांत प्रतिबंध (limiting condition) $d \rightarrow 0$ का उपयोग किया जाता है जिसका अर्थ है कि विलयन की सांद्रता शून्य की ओर प्रवृत्त हो रही है।

समीकरण 12.49 की व्युत्पत्ति इकाई 12 में किसी अवाष्पशील विलय के मोलर द्रव्यमान का विलयन के परासरण दाब के साथ संबंध स्थापित करने के लिये की गई थी।

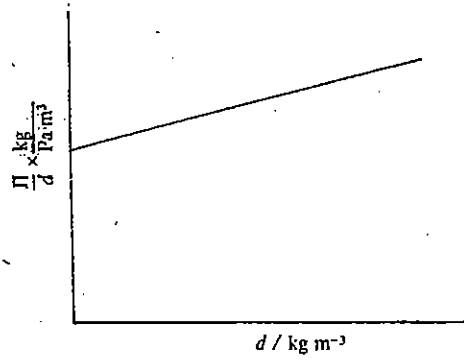
$$\lim_{d \rightarrow 0} \frac{\Pi}{d} = \frac{RT}{M} \quad \dots(20.18)$$

मापी जाने योग्य सान्द्रता के बहुलक विलयन, आदर्श व्यवहार से विचलन (deviation) प्रदर्शित करते हैं और समीकरण 20.17 में संशोधक पद Bd शामिल करना होता है। इसमें B बहुलक-विलायक तंत्र और दोनों की पारस्परिक अन्योन्य क्रिया की मात्रा पर निर्भर करता है।

इसलिये,

$$\frac{\Pi}{d} = \frac{RT}{M} + Bd \quad \dots(20.19)$$

धरासरण दाब को मापने की विधि का उल्लेख इकाई 12 में किया गया है। Π/d और d के बीच ग्राफ आलेखित किया जाता है जिसमें सरल रेखा प्राप्त होती है (चित्र 20.15)।



चित्र 20.15 : d के समुच्च Π/d का आलेख।

सरल रेखा को शून्य d मान तक बहिर्वेशित करने से अंतःखंड RT/M प्राप्त होता है जो समीकरण 20.18 में बायीं ओर के बराबर है। इससे M का मान ज्ञात हो जाता है जो बहुलक का संख्या औसत मोलर द्रव्यमान है।

3. प्रकाश प्रकीर्णन विधि

शुद्ध द्रवों में समय-समय पर घनत्व में स्थानीय परिवर्तनों के कारण प्रकाश प्रकीर्णन होता है। इससे माध्यम के अपवर्तनांक में उच्चावचन (fluctuation) होता है। विलयनों के लिये ये उच्चावचन अधिक मात्रा में होते हैं। इस प्रकार जब प्रकाश की किरण विलयन में प्रवेश करती है तो उसका सभी दिशाओं में प्रकीर्णन होता है जिससे विलयन आविल (turbid)

दिखाई देता है। जैसाकि समीकरण 20.20 से स्पष्ट है, आविलता (τ) आपतित प्रकाश की तीव्रता (I_0), प्रकीर्णन प्रकाश की तीव्रता (I) और प्रकाश द्वारा विलयन में पार की गई दूरी (x) पर निर्भर करती है।

$$I = I_0 e^{-\tau x}$$

$$\text{अथवा} \quad \frac{I}{I_0} = e^{-\tau x} \quad \dots(20.20)$$

I/I_0 का संबंध विलायक के अपवर्तनांक, प्रकीर्णन-कोण, सान्द्रता के साथ विलयन के अपवर्तनांक में परिवर्तन, आपतित प्रकाश के तरंग दैर्घ्य आदि से भी होता है। अब हम निम्नलिखित संबंध लिख सकते हैं किन्तु हम इसकी व्युत्पत्ति नहीं करेंगे।

$$\tau = HMC \quad \dots(20.21)$$

जिसमें H में वे सभी कारक शामिल हैं जिनका उल्लेख ऊपर किया गया है और जिनके मान ज्ञात हैं, M मोलर द्रव्यमान है और C बहुलक की सान्द्रता है। इस व्यंजक की व्युत्पत्ति एक आदर्श तंत्र के लिये की गई है तथा वास्तविक तंत्र में अनुप्रयोग के लिये अन्य सान्द्रता-पद शामिल करना पड़ेगा जैसाकि नीचे दिया गया है :

$$\frac{HC}{r} = \frac{1}{M} + 2BC$$

जिसमें B एक स्थिरांक है।

HC/r को सान्द्रता के समुच्च आलेखित करने पर सरल रेखा प्राप्त होती है जिसे शून्य सान्द्रता तक बहिर्वेशित करने पर प्राप्त अंतः खंड $1/M$ के बराबर होता है। अति उच्च मोलर द्रव्यमान के निर्धारण के लिये प्रकीर्णन-विधि उपयुक्त रहती है। आजकल आविलता मापने का उपकरण बाजार में उपलब्ध है। इस विधि द्वारा द्रव्यमान औसत मोलर द्रव्यमान प्राप्त होता है।

4. अवसादन विधि (sedimentation method)

जब किसी बहुलक अथवा कोलोइडी सॉल को किसी पात्र में कुछ समय के लिए छोड़ दिया जाता है तो कोलोइडी कण गुरुत्व बल के प्रभाव से नीचे बैठ जाते हैं। सॉल पर अति उच्च गुरुत्व बल लगाकर इस प्रक्रम को त्वरित किया जा सकता है जिसके लिये सॉल वाले सेल को द्रुत-अपकेन्द्रित (ultracentrifuge) में रखकर उच्च गति से घूर्णन किया जाता है। वैश्लेषिक अपकेन्द्रित में सेल की विभिन्न ऊंचाइयों में बहुलक अणुओं की सान्द्रता के निर्धारण के लिये एक प्रकाशिक व्यवस्था रहती है। बहुलक के मोलर द्रव्यमान के निर्धारण के लिये द्रुत-अपकेन्द्रित का उपयोग या तो अवसादन वेग विधि द्वारा अथवा अवसादन साम्य विधि द्वारा किया जाता है। किन्तु यहां इन विधियों की विस्तृत चर्चा नहीं की जायेगी।

यदि आप किसी बहुलक के मोलर द्रव्यमान को निर्धारित करने की परासरण दाब विधि को समझ गये हों तो निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दे सकते हैं।

बोध प्रश्न 9

100 m^3 विलयन में 2.50 kg बहुलक है जिसका परासरण दाब 298 K पर 250 Pa है। यदि विलयन आदर्श व्यवहार से विचलित न होता हो तो बहुलक का मोलर द्रव्यमान परिकल्पित कीजिये।

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

20.10 अनुप्रयोग

दैनिक जीवन में और उद्योगों में कोलोइडों के अनेक अनुप्रयोग हैं जिनमें से कुछ महत्वपूर्ण अनुप्रयोग नीचे दिये गये हैं।

खाद्य पदार्थ: कोलोइडी तंत्रों के अध्ययन से दूध, मक्खन, स्टार्च, प्रोटीन, दही, आइस-क्रीम और पनीर के प्रक्रमण में सहायता मिली है।

औषधि: अनेक औषधियां पायस और कोलोइडी सॉल होते हैं। उन्हें बनाने और उनके स्थायीकरण के लिये कोलोइडी विज्ञान की जानकारी आवश्यक होती है। रुधिर आदि अनेक जैव तरल कोलोइडी परिक्षेपण होते हैं।

कृषि: मिट्टी में मृत्तिका, कार्बनिक पदार्थों और लवणों का मिश्रण होता है जो कोलॉइडी व्यवहार प्रदर्शित करते हैं। मिट्टी की प्रकृति, उसके नमी अवशोषक गुणधर्म, ह्यूमस द्वारा रक्षी कोलॉइडों का निर्माण, आयन-विनिमय आदि को समझने में कोलॉइडों का अध्ययन महत्वपूर्ण होता है।

रबर: रबर लेटेक्स एक कोलॉइडी निलंबन है। रबर के कण ऋण आवेशित होते हैं इसलिये विद्युत् कण-संचलन प्रक्रम में सांचे को ऐनोड बनाकर उन्हें सीधे निक्षेपित किया जा सकता है भले ही सांचा किसी भी आकार अथवा आमाप का हो।

जल-विद्येचन: नदियों, तालाबों आदि के जल में कोलॉइडी अपद्रव्यों की बहुत अधिक मात्रायें होती हैं जिनका फिटकरी मिलाकर शोधन किया जाता है। इससे कोलॉइडी कण स्कंदित हो जाते हैं।

मल-व्ययन: मल के जल में धूल, कूड़ा और दूसरे अपद्रव्य, कोलॉइडी निलंबन के रूप में मौजूद रहते हैं। मल-व्ययन टकियों में आवेशित इलैक्ट्रोड फिट रहते हैं। कोलॉइडी कण, उपयुक्त इलैक्ट्रोड की ओर गमन कर निरावेशित हो जाते हैं। इस प्रकार ये कण इलैक्ट्रोडों पर स्कंदित हो जाते हैं। मल-आपक (sewage sludge) का उपचार करने के बाद खाद के रूप में उपयोग किया जाता है। टकियों से प्राप्त स्वच्छ जल का सिंचाई के लिये इस्तेमाल होता है।

धूम-निष्कासन: औद्योगिक शहरों को धूम-प्रदूषण से बचाने के लिये फैक्टरियों की चिमनियों में कॉट्रोल उपकरण लगा दिया जाता है। इस उपकरण में दो इलैक्ट्रोड होते हैं, एक बेलनाकार होता है और दूसरा समाक्ष नुकीली शलाका। इन इलैक्ट्रोडों को अति उच्च विभवांतर (50000 वोल्ट) पर रखा जाता है। धूम-कण इलैक्ट्रोडों के बीच से जाते हुये उपयुक्त इलैक्ट्रोड पर अवक्षेपित हो जाते हैं जहाँ से उन्हें खुरच कर अलग कर दिया जाता है।

उत्प्रेरकों को बनाना: हम जानते हैं कि उत्प्रेरक सबसे अधिक प्रभावकारी तब होते हैं जब उनका सूक्ष्म विभाजित कणों के रूप में उपयोग किया जाता है (देखिये बोध प्रश्न 1)। पहले उन्हें कोलॉइडी अवस्था में प्राप्त किया जाता है और फिर उपयुक्त आधार-पदार्थ पर स्कंदित कर दिया जाता है।

खाल: मरे जानवरों से पृथक किया गया चमड़ा।

चर्म-संस्करण: रासायनिक उपचार द्वारा खाल से चमड़ा बनाना।

क्रोम चर्म-संस्करण: क्रोमियम यौगिकों द्वारा चर्म-संस्करण करना।

चर्म उद्योग: खाल में प्रोटीन कोलॉइडी रूप में होते हैं जिन्हें चर्म-संस्करण (tanning) प्रक्रम द्वारा अवक्षेपित किया जाता है। चर्म का प्रायः क्रोम-संस्करण किया जाता है जिसमें हाइड्रस क्रोमिक ऑक्साइड के घन आवेशित कणों को जानवरों की खाल के संपर्क में लाया जाता है।

अन्य उद्योग: अनेक औद्योगिक उत्पाद जैसे पेन्ट, वार्निश, मुद्रण स्याही, गोद, रेजिन और आंसजक सब कोलॉइडी पदार्थ हैं। ऐसी औद्योगिक वस्तुओं की सूची बहुत लंबी है और उसे यहाँ देना संभव नहीं है।

छद्मावरण (camouflaging): इस शब्द का प्रयोग युद्ध में होता है। इसके द्वारा सेना, जलयानों, बन्दूकों आदि को शत्रु से छिपाया जाता है।

धूमपट: आजकल युद्ध में, हवा में परिक्षेपित सूक्ष्म विभाजित टाइटेनियम डाइऑक्साइड के कणों का छद्मावरण के लिये धूम पट के रूप में उपयोग किया जाता है।

20.11 सारांश

इस इकाई में, हमने कोलॉइडी तंत्र के मुख्य लक्षणों की चर्चा की।

- हमने कोलॉइडी तंत्र की परिभाषा दी और उनके वर्गीकरण की चर्चा की।
- हमने कोलॉइडों के अभिलक्षणिक गुणधर्मों का वर्णन किया।
- कोलॉइडी कणों में आवेश के उद्गम की चर्चा की।

- वृहत्-आणविक विलयनों के अभिलक्षणों की चर्चा की। उसके बाद संख्या औसत मोलर द्रव्यमान और द्रव्यमान औसत मोलर द्रव्यमान की परिभाषा की।
- मोलर द्रव्यमान को निर्धारित करने की विधियों का वर्णन किया।
- उद्योग में और दैनिक जीवन में कोलॉइडों के अनुप्रयोगों की संक्षिप्त चर्चा की।

20.12 अंत में कुछ प्रश्न

1. 1.00 m^3 सॉल में 10^{16} कण हैं और प्रत्येक कण की त्रिज्या 100 nm है। 1.00 dm^3 सॉल बनाने के लिये आवश्यक ठोस का द्रव्यमान परिकलित कीजिये। ठोस का घनत्व $1.50 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ है।

(संकेत : (i) सॉल के कणों को गोलाकार मानकर नीचे दिये गये सूत्र द्वारा प्रत्येक कण का आयतन परिकलित कीजिये।)

$$\text{आयतन} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

- (ii) 1.00 m^3 सॉल में कणों द्वारा घिरी जगह को परिकलित कीजिये। इसके लिये (i) के उत्तर को 10^{16} से गुणा कीजिये।
- (iii) 1 m^3 सॉल में परिक्षेपित पदार्थ को परिकलित कीजिये।

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ m}^3 \text{ सॉल में} \\ \text{विद्यमान पदार्थ} \\ \text{का द्रव्यमान} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ m}^3 \text{ सॉल में} \\ \text{कणों का आयतन} \end{array} \right\} \times \left\{ \begin{array}{l} \text{पदार्थ का} \\ \text{घनत्व} \end{array} \right\}$$

- (iv) 1 dm^3 सॉल बनाने के लिये आवश्यक पदार्थ का द्रव्यमान परिकलित कीजिये। इसके लिये (iii) के उत्तर को 10^{-3} से गुणा कर दीजिये।

2. अपने दैनिक जीवन में प्रयुक्त होने वाले कोलॉइडों के उदाहरण दीजिये।
3. कोलॉइडी कणों में आवेश का उद्गम स्रोत क्या है? आवेशित कोलॉइडी कणों के चारों ओर सहआयन और प्रतिआयन किस प्रकार वितरित रहते हैं?
4. यदि BaCl_2 का ऊर्णन मान 4 हो तो 1 dm^3 आर्सेनियस सल्फाइड सॉल के स्कंदन के लिये आवश्यक 0.1 M BaCl_2 विलयन का आयतन (cm^3 मात्रक में) परिकलित कीजिये।
5. टिन्डल प्रभाव किसे कहते हैं? इसका एक अनुप्रयोग बताइये।
6. किसी बहुलक के प्रतिदर्श का संख्या औसत मोलर द्रव्यमान और द्रव्यमान औसत मोलर द्रव्यमान परिकलित कीजिये जिसमें मोलर द्रव्यमानों का वितरण इस प्रकार है :
- | | | | | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| N_i | 100 | 250 | 400 | 300 | 200 | 100 |
| $M_i / \text{kg mol}^{-1}$ | 2.000 | 3.000 | 5.000 | 7.000 | 10.000 | 15.000 |
- बहुपरिक्षेपिता अंक भी परिकलित कीजिये।
7. कोलॉइडों के रक्षण से आप क्या समझते हैं? कोलॉइडों के रक्षण की क्रियाविधि की स्पष्ट व्याख्या कीजिये।
8. विद्युत् कण-संचलन की व्याख्या कीजिये। इसके दो अनुप्रयोग बताइये।

20.13 उतर

बोध प्रश्न

1. प्रत्येक प्लैटिनम कण का आयतन $= \frac{4}{3} \times 3.14 \times (50 \times 10^{-9})^3 \text{ m}^3$
 $= 5.23 \times 10^{-23} \text{ m}^3$

$1.00 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ प्लैटिनम से
 बनने वाले कणों की संख्या } $= \frac{1.00 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{5.23 \times 10^{-23} \text{ m}^3}$
 $= 1.91 \times 10^{15}$

प्रत्येक प्लैटिनम कण का पृष्ठ क्षेत्रफल $= 4\pi r^2$
 $= 4 \times 3.14 \times (50 \times 10^{-9})^2 \text{ m}^2$
 $= 3.14 \times 10^{-14} \text{ m}^2$

सभी प्लैटिनम कणों का कुल पृष्ठ क्षेत्रफल $= 1.91 \times 10^{15} \times 3.14 \times 10^{-14} \text{ m}^2$
 $= 60.0 \text{ m}^2$
 $= 6.00 \times 10^5 \text{ cm}^2$

2. ठोस सिल्वर क्लोराइड से सिल्वर क्लोराइड सॉल बनाने में एक तनु विलयन, जिसमें Cl^- अथवा Ag^+ आयन हों, पेप्टीकारक का काम कर सकता है।

3. (i) मिसेली आयन पर आवेश $= [(-100) - (+80)]$ इकाई
 $= -20$ इकाई

(ii) मिसेल बनने के बाद
 विद्यमान आयनों
 का संख्या } $= \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ (मिसेल से)} + 20 \text{ (मुक्त)} \\ \text{Na}^+ \text{ आयनों से} \end{array} \right\} = 21$

(iii) मिसेल बनने से पहले आयनों की संख्या = 200
 मिसेल बनने के बाद आयनों की संख्या = 21

स्पष्ट है कि विद्युत् धारा ले जाने वाले आयनों की संख्या में कमी हो जाने से चालकता कम हो जाती है। क्योंकि परासरण दाब अणुसंख्य गुणधर्म है इसलिये यह उचित ही है कि स्पीशीज़ की संख्या कम हो जाने पर परासरण दाब भी कम हो जाता है।

4. यदि सभी बहुलकों के मोलर द्रव्यमान समान हों तो बहुपरिक्षेपिता अंक एक होगा। यदि समीकरणों 20.1 और 20.9 में M_i के स्थान पर M लिखा जाय और उसे Σ चिह्न से बाहर ले लें तो यही परिणाम प्राप्त होगा।

5. $\bar{M}_n \bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i} = M_{rms}$ (समीकरण 20.10 के अनुसार)

6. विद्युत् कण-संचलन में कोलॉइडी कण इलेक्ट्रोड की ओर गमन करते हैं जबकि विद्युत् परासरण में परिक्षेपण माध्यम चलता है।

7. स्वर्ण-सॉल में सोडियम क्लोराइड विलयन मिलाने से वह कोलॉइडी कणों के आवेश का उदासीनीकरण कर देता है जिससे स्कंदन हो जाता है। विलेय स्टार्च के कण,

स्वर्ण-सॉल के कणों के पृष्ठ पर अधिशोषित हो जाते हैं और इस प्रकार परिक्षेपण माध्यम के साथ उनकी क्रिया करने की उनकी क्षमता बढ़ जाती है जिससे स्कंदन रुक जाता है।

8. रैखिक पेट्रिकलबेन्जीन सल्फोनेटों की अपमार्जक क्रिया वैसी ही है जैसी स्टिपरेटों की। उनमें मुख्य अंतर यह है कि पहले में सल्फोनेट आयन ध्रुवीय भाग बनाता है जबकि बाद वाले में कार्बोक्सिलेट आयन ध्रुवीय भाग बनाता है।
9. समीकरण 20.15 के अनुसार, $M = \frac{wRT}{VII}$

$$= \frac{2.50 \text{ kg} \times 8.314 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1.00 \text{ m}^3 \times 250 \text{ Pa}}$$

$$= 24.8 \text{ kg mol}^{-1}$$

अंत में कुछ प्रश्न

1. प्रत्येक कण का आयतन $= \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \times 3.14 \times (100 \times 10^{-9} \text{ m})^3$

$$= 4.19 \times 10^{-21} \text{ m}^3$$

1.00 m³ सॉल में 10¹⁶ कण हैं

$$1.00 \text{ m}^3 \text{ सॉल में विद्यमान कणों का आयतन} = 4.19 \times 10^{-21} \times 10^{16} \text{ m}^3$$

$$= 4.19 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

1 m³ सॉल बनाने के लिये आवश्यक पदार्थ का द्रव्यमान

$$= 4.19 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \times 1.50 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

$$= 6.29 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

1 dm³ सॉल बनाने के लिये आवश्यक पदार्थ का द्रव्यमान

$$= 6.29 \times 10^{-2} \times 10^{-3} \text{ kg}$$

$$= 6.29 \times 10^{-5} \text{ kg}$$

2. दही, पनीर, मक्खन, आइसक्रीम, पेन्ट, स्याही, टूथ-पेस्ट और आसंजक कुछ उदाहरण हैं।

3. देखिये, उपभाग 20.6.4।

4. बेरियम क्लोराइड का ऊर्णन मान 4 है, इसलिये 1 dm³ आर्सेनियस सल्फाइड सॉल बनाने के लिये 4 मिलीमोल BaCl₂ की आवश्यकता होती है। 0.1 M BaCl₂ विलयन के 1 dm³ में, BaCl₂ के 0.1 मोल होते हैं। इसलिये 0.1 M BaCl₂ विलयन के 1 dm³ में, BaCl₂ के 0.1 मिलीमोल होते हैं।

4 मिलीमोल प्राप्त करने

के लिये BaCl₂ विलयन

का आवश्यक आयतन

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} = \frac{4}{0.1} \text{ cm}^3 \\ = 40 \text{ cm}^3 \end{array}$$

5. देखिये, उपभाग 20.6.3।

6. $\bar{M}_n = 6.33 \text{ kg}$

$\bar{M}_w = 8.17 \text{ kg}$

बहुपरिक्षेपिता अंक $= \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{8.17}{6.33} = 1.29$

7. देखिये, उपभाग 20.6.5 ।

8. विद्युत् कण-संचलन शब्द की व्याख्या के लिये उपभाग 20.6.4 देखिए । अनुप्रयोगों के लिये भाग 20.10 के अंतर्गत निम्नलिखित शीर्षकों को देखिये :

रबर, मल-व्ययन और धूम-निष्कासन ।

इकाई 21 पृष्ठ रसायन एवं उत्प्रेरण

इकाई की रूपरेखा

- 21.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 21.2 विलयनों का पृष्ठ तनाव
- 21.3 ठोसों पर अधिशोषण
- 21.4 अधिशोषण समताप
- 21.5 भौतिक अधिशोषण एवं रसोशोषण
- 21.6 पृष्ठ अध्ययनों की आधुनिक विधियाँ
- 21.7 उत्प्रेरकों के प्रकार
- 21.8 उत्प्रेरकी अभिक्रियाओं की क्रियाविधि
- 21.9 संदमन तथा विषाक्तन
- 21.10 सारांश
- 21.11 अंत में कुछ प्रश्न
- 21.12 उत्तर

21.1 प्रस्तावना

इकाई 18 में हमने अभिकारकों की सांद्रता तथा ताप पर अभिक्रिया की दरों की निर्भरता का वर्णन किया है। इकाई 20 में, हमने कोलॉइडों के अभिलक्षणों का वर्णन किया है, जिसमें पृष्ठ सक्रियता की भी चर्चा शामिल है। इस इकाई में हम रासायनिक अभिक्रियाशीलता पर पृष्ठ के प्रभाव का वर्णन करेंगे।

रासायनिक विचार से पृष्ठ एक प्रावस्था सीमा है। ज्यामितीय विचार से पृष्ठ का क्षेत्रफल तो होता है परंतु उसकी मोटाई नहीं होती। पृष्ठ एक अंतरापृष्ठ क्षेत्र है जहाँ एक प्रावस्था समाप्त होती है तथा दूसरी प्रारंभ होती है। रासायनिक तौर पर यह एक ऐसा क्षेत्र है जिसमें गुण एक प्रावस्था से दूसरी प्रावस्था तक परिवर्तित होते हैं। ऐसा संक्रमण आणविक परिमाण तक की दूरियों तक ही होता है। इस प्रकार, रसायनज्ञ के लिए पृष्ठ की मोटाई होती है, जो ज्यामितीय वर्णन के आदर्श दशाओं में घटकर शून्य हो जाती है। इस इकाई में, हम उस अंतरापृष्ठ का वर्णन करेंगे, जो द्रव / वाष्प, ठोस / द्रव अथवा ठोस / गैस हो सकता है। हम ठोस पृष्ठों पर गैसों के अधिशोषण का भी वर्णन करेंगे। यह वर्णन इसलिए महत्वपूर्ण है कि औद्योगिक अथवा जैविक तंत्रों में होने वाली विभिन्न प्रकार की रासायनिक अभिक्रियाएँ अंतरापृष्ठ पर सम्पन्न होती हैं। हम विभिन्न प्रकार के उत्प्रेरक, उत्प्रेरकों का संदमन तथा उत्प्रेरकी विषाक्तन का भी वर्णन करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप :

- अंतरापृष्ठ को परिभाषित कर सकेंगे,
- पृष्ठ-सक्रिय विलेय की सांद्रता तथा विलयन के पृष्ठ तनाव के मध्य संबंध का वर्णन कर सकेंगे,
- ठोस पृष्ठों पर होने वाले अधिशोषण के लिए विभिन्न समतापों का वर्णन कर सकेंगे,
- पृष्ठ रासायनिक विश्लेषण में फोटोइलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी की भूमिका का वर्णन कर सकेंगे,
- विभिन्न प्रकार के उत्प्रेरकों के क्रियान्वयन की व्याख्या कर सकेंगे, और
- रासायनिक अभिक्रियाओं के संदमन तथा उत्प्रेरकों के विषाक्तन की व्याख्या कर सकेंगे।

21.2 विलयनों का पृष्ठ तनाव

द्रव कम से कम पृष्ठ क्षेत्रफल की आकृति ग्रहण करते हैं। प्रकाय में उपस्थित अणुओं की ऊर्जा पृष्ठ पर उपस्थित अणुओं की ऊर्जा से कम होती है, क्योंकि प्रकाय में उपस्थित एक अणु से अन्योन्यक्रिया करने वाली अन्य अणुओं की संख्या पृष्ठ पर उपस्थित एक अणु से अन्योन्यक्रिया करने वाली अन्य अणुओं की संख्या से अधिक होती है। आप जानते हैं कि कोई भी तंत्र ऐसी अवस्था ग्रहण करना चाहता है, जिसमें उसकी ऊर्जा न्यूनतम रहे। इसीलिए द्रव न्यूनतम पृष्ठ क्षेत्रफल वाली आकृति ग्रहण करना चाहते हैं। द्रवों द्वारा ग्रहण की गई आकृति गोलीय होती है क्योंकि गोले के लिए क्षेत्रफल तथा आयतन का अनुपात सबसे कम होता है। वह बल जो द्रव के क्षेत्रफल में बढ़ोत्तरी के विरुद्ध कार्य करता है, पृष्ठ तनाव कहलाता है। इस पाठ्यक्रम की इकाई 4 में, हमने पृष्ठ तनाव को पृष्ठ के इकाई लंबाई पर कार्यरत उस बल से परिभाषित किया है, जो पृष्ठ क्षेत्रफल में विस्तार का विरोध करता है। इसकी एक दूसरी परिभाषा भी सुझाई गई है जिसके अनुसार पृष्ठ तनाव पृष्ठ के इकाई क्षेत्रफल की पृष्ठ ऊर्जा है।

जब हम किसी विलायक में विलेय घोलते हैं, तो विलयन का पृष्ठ तनाव परिवर्तित हो जाता है। पृष्ठ तनाव को कम करने वाले किसी विलेय का सांद्रता विलायक के प्रकाय की अपेक्षा उसके पृष्ठ पर अधिक होता है। इस तथ्य को स्थापित करने के लिए एक संबंध की व्युत्पत्ति की जा सकती है। यही गिब्ज के अधिशोषण समताप का आधार है। यहाँ, हमारा उद्देश्य इसका विस्तृत चर्चा करना नहीं है। वे पदार्थ जिनके कारण अन्तरापृष्ठ तनाव में महत्वपूर्ण कमी होती है, पृष्ठ सक्रिय कारक अथवा पृष्ठ सक्रियक कहलाते हैं। इकाई 20 के भाग 20.7 में हम पृष्ठ सक्रियकों के एक अनुप्रयोग के बारे में वहाँ पढ़ें हैं, जहाँ साबुन तथा अपमार्जकों के निर्मलन क्रिया का वर्णन किया गया है। पृष्ठ सक्रियकों का दूसरा अनुप्रयोग पृष्ठ फिल्म बनाने में है। दीर्घ शृंखल वसा अम्ल (long-chain fatty acids) तथा ऐल्कोहॉल जैसे, कुछ अविलेय पदार्थ जल पृष्ठ पर फैल जाते हैं, जिसमें पतली फिल्म बनती है। दीर्घ शृंखल ऐल्कोहॉलों के प्रयोग से ऐसी पृष्ठ फिल्मों का बनना जलाशय से जल के वाष्पीकरण को कम करने में सहायक सिद्ध होता है।

बोध प्रश्न 1

किसी पृष्ठ सक्रिय कारक का आवश्यक अभिलक्षण क्या है ?

.....

.....

.....

21.3 ठोसों पर अधिशोषण

भाग 21.2 में हमने यह अध्ययन किया है कि किसी द्रव के पृष्ठ पर उपस्थित अणु अंदर के तरफ खिंचाव का अनुभव करते हैं। इस प्रकार द्रव पृष्ठ असंतुप्त अवस्था में रहता है। ठोस पृष्ठ भी इसी प्रकार व्यवहार करते हैं। ठोस में क्रिस्टल पर उपस्थित आयनों अथवा अणुओं की सभी संयोजकताएं दूसरे कणों से संयोग कर संतुष्ट नहीं होतीं। ऐसे बलों के उत्पन्न होने का एक कारण यह भी है कि ठोस के विखंडन के दौरान जब एक नया ठोस पृष्ठ बनता है, तो कुछ अंतरापरमाणुक बन्ध टूट जाते हैं तथा पृष्ठ परमाणुओं की संयोजकताएं असंतुष्ट रह जाती हैं। इस प्रकार के अवशोषी बलों के फलस्वरूप, ठोस पृष्ठ की प्रवृत्ति यह होती है कि वह उपलब्ध अन्य अणुओं को अपनी तरफ आकर्षित करें तथा उन्हें धारण करें। ऐसी परिस्थिति ठोस की ऊर्जा घटाने में सहायक होती है। इस प्रकार

आकर्षित होने वाले अणु ठोस के पृष्ठ पर ही रुक जाते हैं तथा प्रकाय की गहराई में नहीं जा पाते। उनकी सांद्रता ठोस के प्रकाय की अपेक्षा पृष्ठ पर अधिक होती है। ठोस पृष्ठ पर किसी पदार्थ की सांद्रता बढ़ने की प्रवृत्ति अधिशोषण (adsorption) कहलाती है। पृष्ठ पर आकर्षित होने वाला पदार्थ अधिशोष्य (adsorbate) कहलाता है जबकि वह पदार्थ जिससे अधिशोष्य जुड़ता है, अधिशोषक (adsorbent) कहलाता है। उदाहरणार्थ, चारकोल (charcoal—काष्ठ-कोयला) एसीटिक अम्ल का अधिशोषण तब करता है जब इसको उसके संपर्क में रखा जाता है। यहाँ एसीटिक अम्ल अधिशोष्य है तथा चारकोल अधिशोषक है।

अधिशोषण को अवशोषण से स्पष्टतया अलग समझना चाहिए। अवशोषण में, पदार्थ केवल पृष्ठ पर ही नहीं रुकते बल्कि पृष्ठ से होकर गुजरते हैं तथा ठोस के प्रकाय में वितरित हो जाते हैं। इस प्रकार निर्जल कैल्सियम क्लोराइड जल का अवशोषण कर हाइड्रेट बनाता है जबकि एसीटिक अम्ल अपने विलयन से चारकोल द्वारा अधिशोषित हो जाता है।

कभी-कभी शोषण (sorption) शब्द का भी प्रयोग किया जाता है। ऐसा तभी किया जाता है, जब प्रक्रिया के बारे में यह भ्रम हो कि वह अधिशोषण है अथवा अवशोषण।

ठोसों द्वारा गैसों का अधिशोषण

ठोसों द्वारा गैसों के अधिशोषण का अध्ययन ठोसों द्वारा द्रवों के अधिशोषण के अध्ययन के समान है। इस इकाई में, हम मुख्य रूप से ठोसों द्वारा गैसों के अधिशोषण का अध्ययन करेंगे। यद्यपि सभी ठोस गैसों का अधिशोषण करते हैं, परंतु यह अधिशोषण तब तक स्पष्ट नहीं होता, जब तक कि अधिशोषक सरंभ नहीं होते हैं तथा किसी दिए गए द्रव्यमान के लिए इसका क्षेत्रफल बहुत बड़ा न हो। यही कारण है कि सिलिका जेल (silica gel) तथा चारकोल जिनकी संरचना सरंभ होती है, अधिशोषक के रूप में बहुत प्रभावकारी सिद्ध होते हैं।

ठोस द्वारा अधिशोषित गैस की मात्रा निम्नलिखित पर निर्भर करती है :

- गैस तथा अधिशोषक की प्रकृति
- अधिशोषक का पृष्ठ क्षेत्रफल तथा
- अधिशोषक-अधिशोष्य निकाय के ताप व दाब

सारणी 21.1 में विभिन्न गैसों का आयतन प्रस्तुत है, जो 288 K पर 1.00 kg चारकोल द्वारा अधिशोषित होता है। गैसों का आयतन 273 K ताप तथा 1.013×10^5 Pa दाब तक घटने दिया गया है। सारणी 21.1 से यह देखा जा सकता है कि वे गैसों जिन का द्रवण आसानी से होता है, अधिक तेजी से अधिशोषित होती हैं।

सारणी 21.1 : चारकोल पर गैसों का अधिशोषण

गैस	अधिशोषित आयतन m^3	क्रांतिक ताप K
H ₂	4.7×10^{-3}	33
N ₂	8.0×10^{-3}	126
CO	9.3×10^{-3}	134
CO ₂	4.8×10^{-2}	304
HCl	7.2×10^{-2}	324
H ₂ S	9.9×10^{-2}	373
NH ₃	1.8×10^{-1}	406

सरंभ पदार्थ : वह पदार्थ जिसमें छोटे छिद्र होते हैं तथा इन्हीं छिद्रों से होकर द्रव अथवा वायु गुजरते हैं।

सक्रियण प्रक्रिया के प्रयोग से काष्ठ-कोयला द्वारा अधिशोषण की मात्रा बढ़ाई जा सकती है। इस प्रक्रिया में, निर्वात, वायु, भाप, क्लोरीन अथवा कार्बन डाइऑक्साइड की उपस्थिति में काष्ठ कोयला को 625 K तथा 1275 K के मध्य गर्म किया जाता है। सक्रियण के दौरान, काष्ठ-कोयला द्वारा हाइड्रोकार्बन तथा दूसरे प्रकार की अशुद्धियाँ दूर हो जाती हैं जिससे अधिशोषण के लिए पृष्ठ क्षेत्रफल बढ़ जाता है। इस प्रक्रिया द्वारा प्राप्त परिणामी पदार्थ को सक्रियित काष्ठ-कोयला (activated charcoal) कहा जाता है।

अधिशोषित गैस की कुल मात्रा अधिशोषक के पृष्ठ क्षेत्रफल में बढ़ोत्तरी के साथ बढ़ती है। अधिशोषण के दौरान ठोस के संपर्क में उपस्थित गैस तथा पृष्ठ पर उपस्थित गैस के मध्य साम्य स्थापित हो जाता है। ताप में बढ़ोत्तरी से अधिशोषित गैस की मात्रा घटती है। दूसरे भाग में, हम अधिशोषण के कुछ मात्रात्मक संबंधों का वर्णन करेंगे।

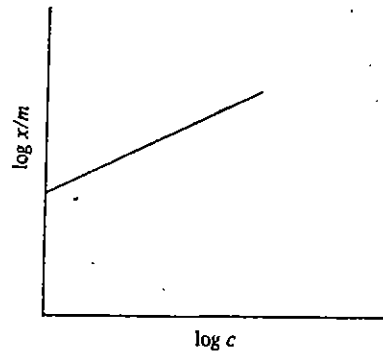
21.4 अधिशोषण समताप

स्थिर ताप पर किसी अधिशोषक द्वारा अधिशोषित पदार्थ की मात्रा अधिशोष्य की सांद्रता अथवा दाब पर निर्भर करती है। किसी ठोस अधिशोषक द्वारा विलयन में उपस्थित पदार्थ (अधिशोष्य) के अधिशोषण के लिए, फ्रॉयन्डलिक ने एक आनुभविक समीकरण (empirical equation) दिया। यह समीकरण एक विशेष ताप पर किसी अधिशोषक की विशिष्ट मात्रा (x) द्वारा अधिशोषित अधिशोष्य के द्रव्यमान (m) तथा विलयन में अधिशोष्य की साम्य सांद्रता (c) के मध्य संबंध देता है, जैसा कि नीचे प्रस्तुत है।

$$\frac{x}{m} = Kc^{1/n} \quad \dots(21.1)$$

जहाँ K तथा n नियतांक हैं। समीकरण 21.1 फ्रॉयन्डलिक अधिशोषण समताप का एक रूप है। $\log c$, के विरुद्ध $\log x/m$ का आरेख खींचकर (चित्र 21.1), हम K तथा n का मान ज्ञात कर सकते हैं। K तथा n मान निम्नलिखित पर निर्भर करता है :

- अधिशोष्य की प्रकृति
- अधिशोषक की प्रकृति तथा कण का आधार
- ताप



चित्र 21.1 : फ्रॉयन्डलिक अधिशोषण समताप का आरेखी निरूपण।

यह तथ्य ध्यान देने योग्य है कि जैसे-जैसे कण का आकार छोटा होता जाता है, पृष्ठ क्षेत्रफल बढ़ता जाता है। परिणामस्वरूप अधिशोषक की अधिशोषण क्षमता बढ़ती है।

ठोस द्वारा गैस के अधिशोषण को निम्नलिखित प्रकार से व्यक्त करने के लिए, समीकरण 21.1 में अल्प परिवर्तन किया गया।

$$\frac{x}{m} = Kp^{1/n} \quad \dots(21.2)$$

इस समीकरण में, p अधिशोष्य गैस का दाब है। दूसरे पदों का महत्व समीकरण 21.1 के समान है।

फ्रॉयन्डलिक समताप (समीकरण 21.1 अथवा 21.2) केवल तभी लागू होता है, जब अधिशोष्य का दाब कम हो।

लैंगम्यूर ठोस द्वारा गैस के अधिशोषण के लिए एक संबंध प्राप्त किया।

लैंगम्यूर निम्नलिखित परिकल्पनाओं को आधार मानकर अपना कार्य प्रारम्भ किया :

- अधिशोषित गैसे वाष्प प्रावस्था में आदर्श व्यवहार प्रस्तुत करती है। गैस अणुओं में न तो आकर्षण होता है, ना ही प्रतिकर्षण।
- ठोस का पृष्ठ समांगी होता है तथा उनमें अधिशोषण स्थानों की संख्या निश्चित होती है। प्रत्येक स्थान से गैस अणुओं का समान आकर्षण होता है।
- प्रत्येक अधिशोषण स्थान केवल एक अणु का आकर्षण कर सकता है। कोई ठोस पृष्ठ वैसी परत नहीं बना सकता, जिसकी गहराई में एक से अधिक अणु होते हों। दूसरे शब्दों में गैस के अधिशोषण से ठोस पर एकाणुक परत बनती है।
- अधिशोषक पर गैसों के संघनन तथा विशोषण (desorption) के मध्य साम्य होता है। ठोस पृष्ठ पर गैस अणुओं के संघनन की प्रारम्भिक दर उच्च होती है तथा अधिशोषण के लिए उपलब्ध क्षेत्रफल के घटने के साथ-साथ यह घटती है। विशोषण तापीय प्रक्षोभन द्वारा संपन्न होता है तथा विशोषण की दर गैस अणुओं द्वारा आच्छादित (covered) ठोस पृष्ठ की मात्रा पर निर्भर करती है। जैसे-जैसे पृष्ठ अधिक संतृप्त होता जाता है, यह बढ़ती है। संघनन तथा विशोषण की दरें एक निश्चित अवस्था में समान होती हैं तथा साम्यावस्था स्थापित हो जाती है।

विशोषण एक प्रक्रिया है जिसमें अधिशोषित अणुएं मुक्त होती हैं। विशोषण अधिशोषित अणुओं का वाष्पीकरण भी कहलाता है।

उपरोक्त परिकल्पनाओं का प्रयोग कर अधिशोषण के लिए लैंगम्यूर समीकरण की व्युत्पत्ति निम्न प्रकार की जा सकती है :

आइए, मान लें कि गैस अणुओं द्वारा आच्छादित कुल पृष्ठ का अंश θ है, तब अधिशोषण के लिए उपलब्ध पृष्ठ $(1 - \theta)$ होगा। गैसों के अणुगति सिद्धांत के अनुसार वह दर जिस पर अणु पृष्ठ की इकाई क्षेत्रफल से संघट्टन करते हैं, गैस के दाब के समानुपाती होती है। यदि p साम्य दाब हो, तो

$$\begin{aligned} \text{संघनन की दर} &\propto (1 - \theta) p \\ &= k_1 (1 - \theta) p \end{aligned} \quad \dots(21.3)$$

जहाँ k_1 आनुपातिकता स्थिरांक है।

पृष्ठ से वाष्पीकरण की दर पृष्ठ के केवल उस अंश के समानुपाती होगी जिस पर गैस अणु अधिशोषित हो चुके हैं। इस प्रकार

$$\text{वाष्पीकरण की दर} = k_2 \theta \quad \dots(21.4)$$

यहाँ k_2 भी आनुपातिकता स्थिरांक है।

साम्य पर, संघनन तथा वाष्पीकरण की दरें समान होती हैं। अतः

$$k_1 p (1 - \theta) = k_2 \theta \quad \dots(21.5)$$

समीकरण 21.5 को पुनर्व्यवस्थित कर, हम प्राप्त कर सकते हैं कि

$$\theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} = \frac{(k_1/k_2) p}{1 + (k_1/k_2) p}$$

(अंश तथा हर को k_2 से भाग देने पर)

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (\text{जहाँ } k_1/k_2 = K, \text{ दूसरा नियतांक}) \quad \dots(21.6)$$

अधिशोषित गैस की मात्रा तथा गैस दाब के मध्य एक संबंध प्राप्त करने के लिए समीकरण 21.6 को रूपांतरित किया जा सकता है।

दाब p पर किसी गैस की अधिशोषित मात्रा (y) गैस अणुओं द्वारा आच्छादित कुल पृष्ठ के अंश θ के समानुपाती होता है, अर्थात् $y \propto \theta$

$$\text{अतः } y = y_m \theta \text{ अथवा } y/y_m = \theta \quad \dots(21.7)$$

जहाँ y_m अनुपातिकता स्थिरांक है तथा यह एकाणुक परत बनाने के लिए आवश्यक गैस अणुओं की मात्रा के तुल्य होता है अर्थात्

$$y = y_m \theta \text{ जब } \theta = 1$$

समीकरण 21.6 तथा 21.7 के प्रयोग से,

$$\frac{y}{y_m} = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

$$y = \frac{y_m K p}{1 + K p}$$

$$\text{अथवा } \frac{p}{y} = \frac{1 + K p}{y_m K} = \frac{1}{y_m K} + \frac{p}{y_m} \quad \dots(21.8)$$

समीकरण 21.8 को लैंगम्यूर अधिशोषण समताप से जाना जाता है।

- जब गैस दाब कम होता है, तब $1/y_m K$ की तुलना में p/y_m भी कम होता है।

$$\text{इसलिए } \frac{p}{y} = \frac{1}{y_m K}$$

या $p/y =$ स्थिरांक क्योंकि y_m तथा K स्थिरांक है।

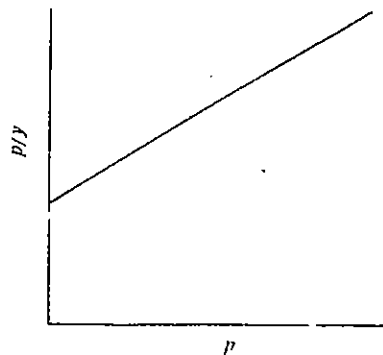
$$\text{अथवा } p \propto y$$

इसका अर्थ यह हुआ कि कम दाबों पर, अधिशोषित गैस की मात्रा उसके दाब के समानुपाती होती है।

- जब गैस दाब उच्च होता है, तब p/y_m भी $1/y_m K$ की अपेक्षा अधिक होता है। अतः समीकरण 21.8 को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है :

$$\frac{p}{y} = \frac{p}{y_m}$$

अथवा $y = y_m$ जिसका अर्थ है कि उच्च दाब पर, अधिशोषित गैस की मात्रा एकाणुक परत बनाने के लिए पर्याप्त है। लैंगम्यूर समताप (समीकरण 21.8) को सत्यापित करने का एक तरीका p के विरुद्ध p/y का आरेख खींचना है। एक ऋजु रेखा मिलनी चाहिए (चित्र 21.2)।



चित्र 21.2 : लैंगम्यूर अधिशोषण समताप का आरेखी निरूपण।

यह प्रेक्षित किया गया है कि ऋजु रेखीय आरेख तभी प्राप्त होता है जब पृष्ठ चिकना हो, अरंध्री (nonporous) हो तथा दाब अधिक उच्च न हो।

इन दशाओं में, समीकरण 21.8 का पालन होता है। लैंगम्यूर अधिशोषण समतापी से विचलन तभी होता है, यदि

- पृष्ठ सरंध्री (porous) हो (अर्थात् अच्छा अधिशोषक) तथा
- दाब बहुत उच्च हो।

इन दशाओं में, ठोस पर गैसों का अधिशोषण बहुपत्ती होता है तथा यही समीकरण 21.8 से विचलन के लिए जिम्मेदार है। बहुपत्ती अधिशोषण की व्याख्या के लिए ब्रूनर, इमेट तथा टेलर ने एक मॉडल प्रस्तावित किया, जिसको BET समताप से जाना जाता है। हम इसकी विस्तृत चर्चा नहीं करेंगे।

बोध प्रश्न 2

समीकरण 21.6 से प्रारंभ कर निम्नलिखित समीकरण की व्युत्पत्ति कीजिए।

$$P = \frac{\theta}{K(1-\theta)}$$

21.5 भौतिक अधिशोषण एवं रसोशोषण

अधिशोष्य तथा अधिशोषक के मध्य अन्वोन्यक्रिया पर निर्भर करते हुए अधिशोषण दो प्रकार का होता है—भौतिक अधिशोषण तथा रसोशोषण (रासायनिक शोषण)।

भौतिक अधिशोषण

यदि अधिशोष्य अणु अधिशोषक से दुर्बल बन्धों द्वारा बंधा हो, तो उसका भौतिक अधिशोषण (physical adsorption or physisorption) के रूप में वर्गीकृत किया जाता है। इसको वान्डरवाल्स अधिशोषण से भी जाना जाता है क्योंकि इसमें कार्यरत बल वान्डरवाल्स बल ही होते हैं तथा इनका परिमाण गैसों के द्रवण में कार्यरत बलों के परिमाण के बराबर होता है। भौतिक अधिशोषण के दौरान होने वाले एन्थैल्पी में घटोत्तरी ($-\Delta H$) बहुत ही कम (40 kJ mol^{-1} से भी कम) होती है तथा यह मान अधिशोष्य के संघनन एन्थैल्पी के बराबर होता है। ताप में बढ़ोत्तरी भौतिक अधिशोषण के अनुकूल नहीं होती। चारकोल द्वारा गैसों का अधिशोषण भौतिक अधिशोषण का उदाहरण है। भौतिक अधिशोषण साधारणतया अधिशोष्य के रासायनिक प्रवृत्ति पर निर्भर नहीं करता है। सभी गैसों वान्डरवाल्स अधिशोषण प्रदर्शित करती हैं।

रसोशोषण

यदि अधिशोषित अणुएं पृष्ठ से रासायनिक तौर पर अभिक्रिया करें तो हम इसे रसोशोषण (chemical adsorption or chemisorption) कहते हैं। रसोशोषण के दौरान एन्थैल्पी में घटोत्तरी अत्यधिक होती है (40 kJ mol^{-1} तथा 400 kJ mol^{-1} के मध्य)। यह आबंध एन्थैल्पी के बराबर है। हम भाग 21.8 में देखेंगे कि अधिशोषक तथा अधिशोष्य के मध्य रसोशोषण से बनने वाले बंध किस प्रकार अभिक्रिया पैटर्न को निर्धारित करते हैं।

आइए हम समझें कि लोह पृष्ठ पर होने वाले नाइट्रोजन के विभिन्न प्रकार का अधिशोषण

भौतिक अधिशोषण तथा रसोशोषण दोनों ही साधारणतया ऊष्माक्षेपी प्रक्रियाएं हैं। यही कारण है कि भौतिक अधिशोषण तथा रसोशोषण की ऊर्जाओं की तुलना करने पर हम पाते हैं कि एन्थैल्पी घटती है।

पृष्ठ की असंतुष्ट संयोजकताएं रसोशोषित अणुओं में बंध को तोड़ सकती हैं। इस प्रक्रिया के परिणामस्वरूप बने खंड (fragments) रासायनिक सक्रियता में बढ़ोत्तरी के लिए जिम्मेदार हैं।

नाइट्रोजन की उच्च आवंध्य एन्थैल्पी (945 kJ mol^{-1}) ही इसके कम अभिक्रियाशीलता के लिए जिम्मेदार है।

वैज्ञानिक तर्क में प्रचलित पद्धतियों में से एक यह है कि एक से अधिक विधियों द्वारा एक ही निष्कर्ष पर पहुँचा जाए। क्षण भर के लिए अमोनिया के औद्योगिक निर्माण पर विचार करें। हम इकाई 14 में लाशतैलैल सिद्धांत के आधार पर यह बता चुके हैं कि अमोनिया के अधिक उत्पादन के लिए उच्च दाब ($200\text{-}300 \text{ atm}$) तथा अनुकूलतम ताप ($670 \text{ K}\text{-}870 \text{ K}$) आवश्यक हैं। इन निष्कर्षों पर पृष्ठ अध्ययनों द्वारा भी पहुँचा जा सकता है।

इस भाग में हमने यह वर्णन किया है कि लोहे पर नाइट्रोजन का रसोशोषण 770 K के निर्द अधिक मात्रा में होता है तथा इससे अमोनिया का निर्माण भी अधिक मात्रा में होता है इस अभिक्रिया के लिए उच्च दाब की आवश्यकता की व्याख्या के रूप में बोध प्रश्न 3 का जवाब दें।

ताप के साथ किस प्रकार परिवर्तित होता है। लोह पृष्ठ पर नाइट्रोजन के अधिशोषण का अध्ययन यह इंगित करता है कि लगभग 770 K पर (हाबर प्रक्रिया के लिए चुना गया ताप) लोह पृष्ठ पर नाइट्रोजन का रसोशोषण होता है जिसके दौरान अत्यधिक मात्रा में ऊर्जा निकलती है। किसी अभिक्रिया के लिए चुना गया अनुकूलतम ताप तथा रसोशोषण के दौरान मुक्त हुई ऊर्जा नाइट्रोजन की उच्च आवंध्य एन्थैल्पी का सामना करने में सहायक सिद्ध होती है क्योंकि मुक्त हुई ऊर्जा का मान आवंध्य एन्थैल्पी से अधिक होता है। इसलिए, 770 K पर जब नाइट्रोजन अधिशोषित होता है तो नाइट्रोजन परमाणुओं के रूप में उपस्थित होता है न कि नाइट्रोजन अणु के रूप में।

770 K से कम ताप पर, लोह पृष्ठ पर नाइट्रोजन का रसोशोषण अधिक नहीं होता। कमरे के ताप पर लोहा नाइट्रोजन का अधिशोषण नहीं करता, परंतु जैसे-जैसे ताप कम किया जाता है, तथा 80 K , जो द्रव नाइट्रोजन का क्वथनांक है, के नजदीक लाया जाता है, तो लोहा द्वारा नाइट्रोजन का N_2 अणुओं के रूप में भौतिक अधिशोषण होता है। संक्षेप में 770 K के नजदीक लोहा द्वारा नाइट्रोजन का रसोशोषण नाइट्रोजन परमाणु के रूप में होता है तथा 80 K के नजदीक लोहा द्वारा नाइट्रोजन का भौतिक अधिशोषण न नाइट्रोजन अणु के रूप में होता है।

770 K पर लोह पृष्ठ पर नाइट्रोजन अणु का वियोजन इसकी अभिक्रिया, जैसे हाबर प्रक्रिया द्वारा अमोनिया के निर्माण, को सुगम बना देता है। यद्यपि हाबर प्रक्रिया में लोह-उत्प्रेरण की क्रियाविधि पूर्णरूपेण ज्ञात नहीं है, फिर भी यह कहा जा सकता है कि नाइट्रोजन का लोहे पर रसोशोषण निश्चित रूप से इसमें मुख्य भूमिका निभाता है।

बोध प्रश्न 3

यह मानते हुए कि 770 K पर लोहे पर नाइट्रोजन का रसोशोषण लैंगम्यूर समताप का पालन करता है, क्या आप अमोनिया के औद्योगिक निर्माण की हाबर प्रक्रिया में उच्च दाब के प्रयोग का औचित्य बता सकते हैं ?

21.6 पृष्ठ अध्ययनों की आधुनिक विधियाँ

ओजे प्रभाव उस द्वितीय इलेक्ट्रॉन का उत्सर्जन है, जो उच्च ऊर्जा के विकिरण द्वारा एक इलेक्ट्रॉन के बहिष्कासन के बाद होता है। ओजे प्रभाव ओजे स्पेक्ट्रमिकी का आधार है तथा इसका अधिक प्रयोग सूक्ष्मइलेक्ट्रॉनिक औद्योगिकी में किया जाता है।

अधिशोषक पृष्ठ का संघटन, अधिशोषक तथा अधिशोष्य के मध्य आवंध्य की प्रकृति तथा पृष्ठ आच्छादनीयता की सीमा इत्यादि का अध्ययन X-किरण अथवा परावैगनी फोटोइलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी, (X-ray or UV photoelectron spectroscopy) ओजेस्पेक्ट्रमिकी (Auger spectroscopy) तथा निम्न ऊर्जा इलेक्ट्रॉन विवर्तन (low energy electron diffraction-LEED) जैसी विधियों का प्रयोग कर किया जा सकता है। इन विधियों में से हम यहां केवल X-किरण तथा परावैगनी स्पेक्ट्रमिकी की व्याख्या करेंगे।

परमाणु और अणु पाठ्यक्रम की इकाई 1 में हमने प्रकाशविद्युत प्रभाव की व्याख्या की है। इसके अनुसार, धातुपृष्ठ पर परावैगनी किरण किरणित कर प्रकाश इलेक्ट्रॉनों को बहिःक्षिप्त किया जाता है। प्रकाश इलेक्ट्रॉन के उत्सर्जन के लिए फोटॉन (परावैगनी किरण) की ऊर्जा संयोजक इलेक्ट्रॉन के आयनन ऊर्जा के बराबर होना चाहिए। यदि हम आंतरइलेक्ट्रॉनों का उत्सर्जन चाहें, तो हमें X-किरणों का प्रयोग करना होगा।

X-किरण अथवा परावैगनी किरण द्वारा उत्सर्जित इलेक्ट्रॉनों का अध्ययन X-किरण अथवा परावैगनी फोटोइलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी कहलाता है (X p.e.s. अथवा UV p.e.s.), क्योंकि इस प्रकार के फोटोइलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी द्वारा अध्ययन किसी पदार्थ के पृष्ठ पर उपस्थित

विभिन्न पदार्थों का निशान प्राप्त करने में सहायक है। इसलिए ये विधियाँ रासायनिक विश्लेषण में प्रयोग की जाने वाली इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी (Electron spectroscopy for chemical analysis—ESCA) से जानी जाती है।

X-किरण अथवा पराबैंगनी इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी के प्रयोग से किसी दिए गए पृष्ठ पर उपस्थित तत्व की पहचान संभव है क्योंकि प्रत्येक तत्व की आंतरकोश आयनन ऊर्जाओं का मान अभिलक्षणिक होता है। पृष्ठ का अध्ययन इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी (ESCA) द्वारा संभव है क्योंकि पृष्ठ से कुछ नैनोमीटर गहराई तक के ही इलेक्ट्रॉनों का पलायन हो सकता है। इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी से उत्प्रेरक पृष्ठ तथा अधिकारक के मध्य रसोशोषण की प्रकृति के बारे में जानकारी हासिल की जा सकती है।

निम्न ऊर्जा इलेक्ट्रॉन विवर्तन पृष्ठ के परमाणुओं द्वारा निम्न ऊर्जा वाले इलेक्ट्रॉन का विवर्तन है। निम्न ऊर्जा इलेक्ट्रॉन विवर्तन पैटर्न किसी पृष्ठ की द्विविमीय संरचना प्रस्तुत करता है। निम्न ऊर्जा इलेक्ट्रॉनों का प्रयोग केवल पृष्ठ पर उपस्थित परमाणुओं द्वारा विवर्तन को सुनिश्चित करने के लिए किया जाता है न कि प्रकाय में उपस्थित परमाणुओं द्वारा विवर्तन को सुनिश्चित करने में।

बोध प्रश्न 4

पृष्ठ पर होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए प्रयुक्त इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी (ESCA) अध्ययनों का आधारभूत सिद्धांत क्या है ?

21.7 उत्प्रेरकों के प्रकार

इकाई 18 में हम देख चुके हैं कि ताप बढ़ाकर किसी रासायनिक अभिक्रिया की दर बढ़ायी जा सकती है। इससे कुछ अणुओं की ऊर्जा देहली ऊर्जा (threshold energy) से अधिक हो जाती है। किसी रासायनिक अभिक्रिया की दर बढ़ाने का एक दूसरा तरीका यह है कि उस अभिक्रिया के लिए एक ऐसा अन्य पथ प्राप्त किया जाए, जिसकी सक्रियण ऊर्जा कम होती हो। उत्प्रेरक अभिक्रिया के लिए अन्य पथ प्रदान करता है। उत्प्रेरक का मुख्य कार्य सक्रियण ऊर्जा कम करना है, इस प्रकार, मैंगनीज डाइऑक्साइड की थोड़ी मात्रा $KClO_3$ के अपघटन की दर बढ़ाता है; आयोडीन, नाइट्रस ऑक्साइड के अपघटन की दर को त्वरित करता है; Ni की उपस्थिति में असंतृप्त हाइड्रोकार्बन का संतृप्त हाइड्रोकार्बन में हाइड्रोजनीकरण किया जा सकता है। वह पदार्थ, जो रासायनिक अभिक्रिया को परिवर्तित करता है, परंतु स्वयं रासायनिक रूप से अपरिवर्तित रहता है, उत्प्रेरक कहलाता है।

देहली ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर होती है।

उत्प्रेरक उन रासायनिक अभिक्रियाओं को प्रारंभ नहीं कर सकता जो उनकी अनुपस्थिति में संपन्न नहीं होते हैं। उत्प्रेरक साम्य स्थिति को परिवर्तित नहीं करता है। दूसरे शब्दों में, वह साम्य पर उपस्थित अधिकारकों एवं उत्पादों की आपेक्षिक मात्रा को परिवर्तित नहीं करता। परिणामस्वरूप उत्प्रेरक अग्र एवं पश्च दोनों ही अभिक्रियाओं को समान रूप से त्वरित करता है। उत्प्रेरक अपने कार्य के प्रति अधिक विशिष्ट होता है। उदाहरण के लिए, MnO_2 , $KClO_3$ के अपघटन को उत्प्रेरित तो करता है परंतु KNO_3 के अपघटन को नहीं उत्प्रेरित करता। कुछ निश्चित अभिक्रियाओं में, उत्पादों में से कोई एक उत्पाद अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है। क्षण भर के लिए अम्लीकृत $KMnO_4$ द्वारा ऑक्सैलिक अम्ल के ऑक्सीकरण की अभिक्रिया के दौरान Mn^{2+} आयन बनता है जो अभिक्रिया की दर बढ़ाता है। इस प्रकार की अपघटना स्वोत्प्रेरण (autocatalysis) कहलाती है।

उत्प्रेरण दो प्रकार का होता है, समांगी अथवा विषमांगी। समांगी उत्प्रेरण में, उत्प्रेरक अधिकारकों तथा उत्पादों के साथ एकल प्रावस्था बनाता है, जबकि विषमांगी उत्प्रेरण में, यह एक अलग प्रावस्था बनाता है।

एक दूसरे प्रकार के उत्प्रेरण को एन्जाइम उत्प्रेरण से जाना जाता है। एन्जाइमों का आपेक्षिक

आणविक द्रव्यमान उच्च होता है तथा ये प्रोटीन अणु होते हैं। एन्जाइम सजीवों (living organisms) में विभिन्न प्रकार की रासायनिक अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करते हैं। एन्जाइम अभिक्रिया के माध्यम की प्रवृत्ति कोलॉइडी होती है तथा स्पष्ट शब्दों में, एन्जाइम उत्प्रेरण समांगी अथवा विषमांगी उत्प्रेरण नहीं होते। एन्जाइमों की एक विशेषता यह होती है कि वे किसी विशेष अभिक्रिया को ही उत्प्रेरित करते हैं। एन्जाइम सक्रियता माध्यम के pH पर निर्भर करती है।

तीनों प्रकार के उत्प्रेरण का उदाहरण सारणी 21.2 में दिया गया है।

सारणी 21.2 : उत्प्रेरण के तीन प्रकार

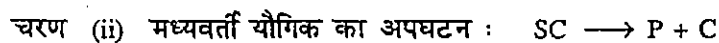
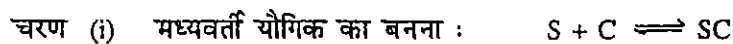
प्रकार	अभिक्रिया	उत्प्रेरक
समांगी उत्प्रेरण	1) $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{SO}_3(g)$	$\text{NO}(g)$
	2) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(l) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(l) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$	$\text{H}_3\text{O}^+(aq)$
विषामांगी उत्प्रेरण	1) $\text{HCOOH}(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}(g)$	$\text{Al}_2\text{O}_3(s)$
	2) $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{SO}_3(g)$	$\text{Pt}(s)$
एन्जाइम उत्प्रेरण*	1) $\text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$	यूरेज
	2) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$	ज़ाइमेज

* ध्यान दीजिए कि एन्जाइम उत्प्रेरण में हमने पदार्थों की अवस्था को विनिर्दिष्ट नहीं किया है।

अगले भाग में हम, उत्प्रेरण के सिद्धान्तों का वर्णन करेंगे।

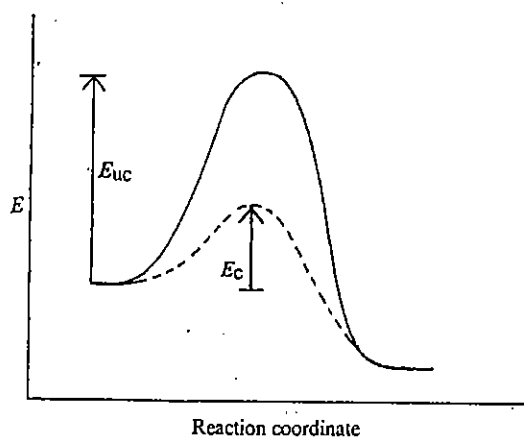
21.8 उत्प्रेरकी अभिक्रियाओं की क्रियाविधि

समांगी अथवा एन्जाइम उत्प्रेरण में, अधिकारक तथा उत्प्रेरक या एन्जाइम के मध्य अभिक्रिया मध्यवर्ती (reaction intermediate) बनता है। तत्पश्चात् मध्यवर्ती यौगिक अपघटित होता है, जिससे उत्पाद बनता है। इस अभिक्रिया के अनुक्रम को निम्नलिखित रूप में प्रदर्शित किया जा सकता है :



जहाँ S तथा P अधिकारक एवं उत्पाद हैं। C उत्प्रेरक अथवा एन्जाइम है। SC मध्यवर्ती यौगिक है। उत्प्रेरक अथवा एन्जाइम की भूमिका यह होती है कि वह अग्र एवं पश्च दोनों अभिक्रियाओं की सक्रियण ऊर्जाएं कम करे। चित्र 21.3 में E_c उत्प्रेरक की उपस्थिति में अधिकारक से उत्पाद परिवर्तन की सक्रियण ऊर्जा है तथा E_{uc} उसी अभिक्रिया की उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में सक्रियण ऊर्जा है। आप समझ सकते हैं कि $E_c < E_{uc}$ । यह संबंध पश्च अभिक्रिया पर भी लागू होता है।

एन्जाइमों की विशिष्टता की क्रियाविधि यह सुझाव देती है कि अभिक्रिया करने वाली अणुओं तथा एन्जाइमों की आकृतियां ताले तथा कुंजी की भांति एक साथ बंध जाती हैं। अधिकारक तथा एन्जाइम के सक्रिय स्थान हाइड्रोजन आबंधन आयनिक आबंधन अथवा धातु-संलग्नी आबंधन अथवा उनके संयुग्मन द्वारा जुड़ते हैं।



Reaction coordinate
= अभिक्रिया निर्देशांक

चित्र 21.3 : उत्प्रेरित तथा अनुत्प्रेरित अभिक्रियाओं की आपेक्षिक सक्रियण ऊर्जाएं।

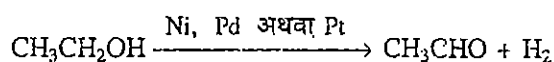
यह जानकारी आपके लिए रोचक होगी कि विभिन्न प्रकार की जैविक अभिक्रियाएँ एन्जाइमों द्वारा उत्प्रेरित होती हैं क्योंकि इन अभिक्रियाओं की सक्रियण ऊर्जाएँ रासायनिक उत्प्रेरकों वाली अभिक्रियाओं की सक्रियण ऊर्जाओं की तुलना में कम होती हैं।

सारणी 21.3 का अवलोकन करें। यह विभिन्न दशाओं में हाइड्रोजन पेरॉक्साइड के अपघटन की सक्रियण ऊर्जाएँ प्रस्तुत करता है। इस सारणी से अपना निजी फैसला करें।

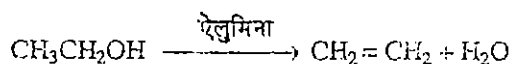
सारणी 21.3 : हाइड्रोजन पेरॉक्साइड विलयन के अपघटन की सक्रियण ऊर्जाएँ

उत्प्रेरक	सक्रियण ऊर्जा/ kJ mol^{-1}	अभिक्रिया की आपेक्षिक दर
कोई नहीं	75.3	1
I (aq) (समांगी)	56.5	2.0×10^3
Pt(s) विषमांगी	49.0	4.1×10^4
काटलेस (एन्जाइम)	8	6.3×10^{11}

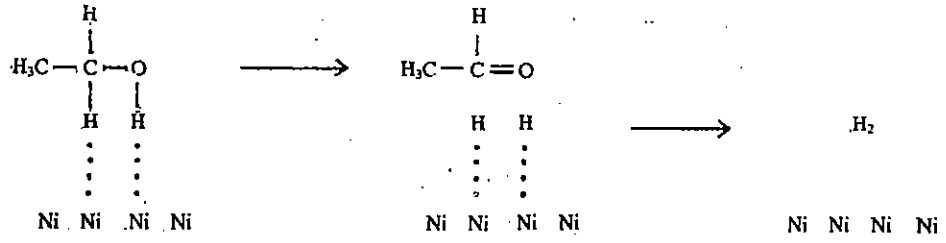
विषमांगी उत्प्रेरण में भी, उत्प्रेरक पृष्ठ की भूमिका यह होती है कि वह अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जाओं को कम करें। ऐसा रसोशोषण के कारण होता है जो समांगी उत्प्रेरण में मध्यवर्ती यौगिक बनने के समान है। पृष्ठ पर अभिकारक अणुओं के रसोशोषण की क्षमता पृष्ठ के रासायनिक प्रकृति पर निर्भर करती है। रासायनिक विश्लेषण के लिए प्रयोग की जाने वाली इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिक्री (ESCA) पृष्ठ तथा अभिकारक अणुओं के मध्य रसोशोषण की प्रकृति निर्धारित करने में सहायक है। रसोशोषण की प्रकृति में अंतर से भिन्न-भिन्न उत्पाद बन सकते हैं जबकि अभिकारक वही रहते हैं। उदाहरणार्थ, Ni, Pd अथवा Pt उत्प्रेरकों पर एथिल ऐल्कोहॉल का विहाइड्रोजनीकरण (dehydrogenation) होता है तथा ऐसिटैलिडहाइड बनता है।



दूसरी तरफ, ऐलुमिना पर एथिल ऐल्कोहॉल की निर्जलीकरण (dehydration) अभिक्रिया होती है।

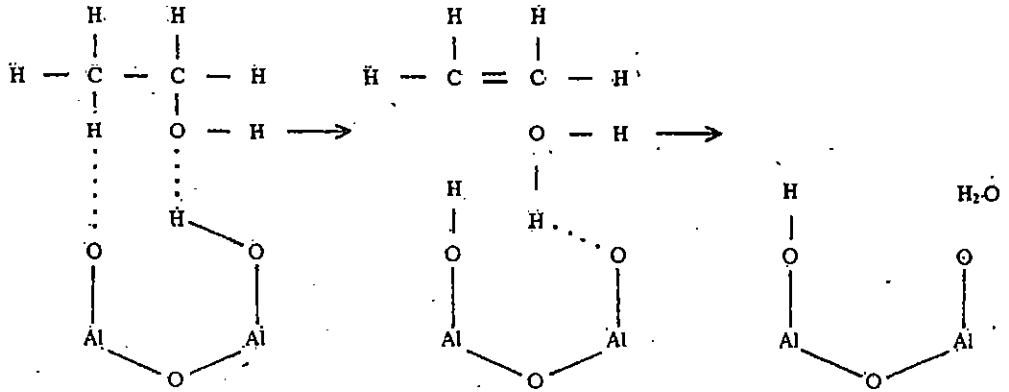


Ni, Pd अथवा Pt पृष्ठों पर, एथिल ऐल्कोहॉल दो हाइड्रोजन परमाणुओं द्वारा बंधता है (चित्र 21.4)। Ni तथा हाइड्रोजन के मध्य प्रबल बंधुता के कारण एथिल ऐल्कोहॉल से दो हाइड्रोजन परमाणु निकलते हैं।



चित्र 21.4 : Ni पर विहाइड्रोजनीकरण प्रक्रिया ।

दूसरी तरफ, ऐलुमिना अपने भिन्न संरचना के कारण भिन्न व्यवहार करता है। ऐलुमिना में ऑक्साइड तथा हाइड्रॉक्सिल दोनों ही समूह होते हैं। ऐलुमिना से एथिल ऐल्कोहॉल का हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं द्वारा बंधता है, जैसा कि चित्र 21.5 में प्रदर्शित किया गया है। संलग्न कार्बन परमाणुओं से हाइड्रोजन तथा हाइड्रॉक्सिल समूहों के निष्कासन से निर्जलीकरण अभिक्रिया संपन्न होती है।



चित्र 21.5 : ऐलुमिना पर निर्जलीकरण प्रक्रिया ।

कुछ निश्चित पदार्थ उत्प्रेरक की सक्रियता बढ़ाते हैं; ऐसे पदार्थ वर्धक (promoters) कहलाते हैं। ये पदार्थ स्वयं प्रभावकारी उत्प्रेरक नहीं होते। वर्धक उत्प्रेरक पृष्ठ पर सक्रिय स्थानों की संख्या बढ़ाता है। उपरोक्त वर्णन के अनुसार, आइए हम अमोनिया निर्माण की हाबर प्रक्रिया में प्रयुक्त उत्प्रेरण का अध्ययन करें। आइरन ऑक्साइड, पोटैशियम ऑक्साइड तथा ऐलुमिनियम ऑक्साइड का मिश्रण इस अभिक्रिया को सुगम बना देता है। हाइड्रोजन के वातावरण में आइरन ऑक्साइड सरन्धी लोह में अपचयित हो जाता है। सरन्धी लोह पृष्ठ का क्षेत्रफल अधिक होता है तथा यह उत्प्रेरक का कार्य करता है। पोटैशियम ऑक्साइड तथा ऐलुमिनियम ऑक्साइड का मिश्रण वर्धक का कार्य करता है।

आइए, अब हम उत्प्रेरकों के रासायनिक औद्योगिकी में अनुप्रयोग पर विचार करें।

- वनस्पति बसा तथा प्राणि बसा से खाद्य बसा के निर्माण में, निकैल उत्प्रेरक की उपस्थिति में नियंत्रित आंशिक हाइड्रोजनीकरण (controlled partial hydrogenation) द्वि-आबंधों की संख्या घटाने में मदद करता है। हाइड्रोजनीकरण की अनुपस्थिति में, ये द्वि-आबंध वायु द्वारा ऑक्सीकृत हो जाते हैं जिसकी वजह से संचयन (storage) के दौरान तेल की गंध विकृत होने लगती है।
- उत्प्रेरक पृष्ठों का सावधानीपूर्वक अध्ययन किसी एक अधिकारक से प्रारंभ कर एक उत्पाद के वर्णात्मक निर्माण (preferential formation) में सहायक है। इस प्रकार उत्प्रेरकों तथा अभिक्रियाओं की दशाओं के उपयुक्त चुनाव से एथिलीन के विभिन्न ऑक्सीकरण उत्पादों जैसे एथानॉल, ऐसिटैलिडहाइड, वाइनिल क्लोराइड अथवा वाइनिल ऐसीटेट इत्यादि का विरचन संभव है।

आप एन्जाइम अभिक्रियाओं के महत्व का अन्दाजा इस तथ्य से लगा सकते हैं कि नाइट्रोजिनेस एन्जाइम के प्रयोग द्वारा नाइट्रोजन से उत्पन्न अमोनिया की मात्रा हाबर प्रक्रिया द्वारा उत्पन्न अमोनिया की मात्रा से दस गुना अधिक होता है। आगे, कमरे के ताप एवं दाय पर ही एन्जाइम अमोनिया का अच्छा उत्पादन देते हैं। इसकी तुलना हाबर प्रक्रिया में आवश्यक प्रायोगिक दशाओं (200-300 aun दाब तथा 670-870 K ताप) से करें।

- आप जानते हैं कि भंजन (cracking) एक प्रक्रिया है जिसमें दीर्घ शृंखल हाइड्रोकार्बन अणुओं के खंडन से छोटे-छोटे कार्बनिक अणु बनते हैं। इस उद्देश्य के लिए प्रायोगिक रूप से सिलिका-ऐलुमिना उत्प्रेरक का प्रयोग किया जाता है। शाखित शृंखल समावयवी हाइड्रोकार्बन (branched chain isomeric hydrocarbons) बनाने के लिए भंजन की आवश्यकता पड़ती है। आटोमोबाइल इंजनों में इनकी ईंधन क्षमता अधिक होती है।

पोष प्रश्न 5

310 K (रुधिर ताप) पर सैकरेस (saccharase) एन्जाइम अथवा खनिज अम्ल द्वारा स्यूक्रोस (sucrose) का जल-अपघटन किया जा सकता है। इनमें एक अभिक्रिया की दर दूसरे से 10^{12} गुना अधिक होती है। तीव्र अभिक्रिया की पहचान कीजिए।

.....

.....

.....

पोष प्रश्न 6

इकाई 18 में, इसकी व्याख्या की गई है कि किसी अभिक्रिया की दर $e^{-E/RT}$ के समानुपाती होती है। अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$ की प्लैटिनम उत्प्रेरक की उपस्थिति में सक्रियण ऊर्जा 184 kJ mol^{-1} से घटकर 59 kJ mol^{-1} हो जाता है। प्लैटिनम द्वारा 600 K पर अभिक्रिया की दर किस गुणक से बढ़ेगा? मान लीजिए कि आरेनिअस गुणक (Arrhenius factor) अपरिवर्तित रहता है।

.....

.....

.....

21.9 संदमन तथा विषाक्तन

हम अध्ययन कर चुके हैं कि पृष्ठ से प्रभावित होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए अभिकारक पृष्ठ पर अधिशोषित हो जाते हैं। अभिक्रिया दर में बढ़ोत्तरी के लिए अभिकारकों का अधिशोषण लगभग समान होना चाहिए। यदि अभिकारकों में से कोई एक दूसरे की अपेक्षा अधिक मजबूती से अधिशोषित होता है अथवा उत्पाद अभिकारक की अपेक्षा अधिक मजबूती से अधिशोषित होता है तो उत्प्रेरक पृष्ठ पर सक्रिय स्थान अभिक्रिया के लिए पूर्णरूपेण उपलब्ध नहीं हो पाते तथा अभिक्रिया की दर घटने लगती है। इस प्रकार की स्थिति उत्प्रेरक का संदमन (inhibition) कहलाती है। अभिकारकों अथवा उत्पादों में से कोई एक जो मजबूती से अधिशोषित होता है तथा अभिक्रिया की दर घटाता है, संदमक (inhibitor) कहलाता है। उदाहरणार्थ, प्लैटिनम पृष्ठ पर अमोनिया के अपघटन में हाइड्रोजन (एक उत्पाद) मजबूती से अधिशोषित होता है तथा अभिक्रिया को संदमित करता है।

यह संभव है कि कोई अभिक्रिया उन बाह्य अणु द्वारा संदमित की जा सकती है जो अभिक्रिया में भाग नहीं लेता। किसी अभिक्रिया का इस प्रकार का संदमन उत्प्रेरकी विषाक्तन (catalytic poisoning) कहलाता है। यह प्रेक्षित किया गया है कि उत्प्रेरकी विष की अल्प मात्रा भी एक अभिक्रिया को रोकने में प्रभावकारी सिद्ध हो सकता है। इस परिघटना की व्याख्या इस तथ्य द्वारा की जा सकती है कि सक्रिय स्थान किसी उत्प्रेरक पर उपस्थित कुल पृष्ठ स्थानों का छोटा अंश होते हैं और विष की थोड़ी मात्रा ही उन स्थानों

को ग्रहण करने के लिए पर्याप्त होती है। इससे अभिकारक अणु उन स्थानों को ग्रहण नहीं कर पाते हैं। उदाहरणार्थ, सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण की संस्पर्श प्रक्रम (contact process) में आर्सेनिक अशुद्धि की थोड़ी सी भी मात्रा प्लैटिनीकृत एम्बेटॉस को विषाक्त कर देता है तथा अभिक्रिया पूरी तरह रुक जाती है।

बोधा प्रश्न 7

उन दशाओं का उल्लेख कीजिए, जिनमें एक उत्प्रेरक अभिक्रिया पर अपना प्रभाव खो देता है।

21.10 सारांश

इस इकाई में, हमने रासायनिक अभिक्रियाओं में पृष्ठ की भूमिका का वर्णन किया है। इसके अंदर निम्नलिखित बातों पर ध्यान दिया गया है :

- पृष्ठ सक्रिय कारक की परिभाषा,
- अधिशोषण समताप का महत्व,
- भौतिक अधिशोषण तथा रसोशोषण की व्याख्या,
- पृष्ठ अध्ययनों की आधुनिक विधियों की रूपरेखा,
- उत्प्रेरकों के प्रकार तथा उनकी सक्रियता की क्रियाविधि का वर्णन, तथा
- उत्प्रेरकों के संदमन तथा विषाक्तन का वर्णन।

21.11 अंत में कुछ प्रश्न

1. अमोनिया के अनुत्प्रेरित अपघटन तथा टंगस्टेन की उपस्थिति में अपघटन के लिए आवश्यक सक्रियण ऊर्जाएं क्रमशः 350 तथा 162 kJ mol⁻¹ हैं। इस अंतर के कारण की व्याख्या सक्रियण ऊर्जा के पदों में कीजिए।
2. किसी गैस का अधिशोषण लैंगम्यूर समताप का पालन करता है। इसके लिए 298 K पर $K = 8.50 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ है। उस दाब को बताइए जिस पर पृष्ठ आच्छादनीयता (क) 15.0% तथा (ख) 95.0% होती है। अपने उत्तर पर टिप्पणी कीजिए।
3. विषमांगी उत्प्रेरक सूक्ष्म विभाजित पाउडर के रूप में लिया जाता है न कि चिकने पृष्ठ वाले रूप में। इसकी व्याख्या कीजिए।
4. अधिशोषण अध्ययनों के आधार पर, हाबर प्रक्रम के लिए ताप में चुनाव का औचित्य बताइए।
5. हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन से वाष्प बनने की प्रक्रिया को ताम्र उत्प्रेरित करता है। इस अभिक्रिया में CuO मध्यवर्ती का कार्य करता है। इस दशा के लिए अभिक्रिया अनुक्रम का सुझाव दीजिए।
6. निम्नलिखित पदों को परिभाषित कीजिए :

(i) अधिशोषण

(ii) अधिशोष्य

(iii) अधिशोषक

7. किसी दिए गए ताप पर चारकोल का एक निश्चित द्रव्यमान हाइड्रोजन की अपेक्षा अमोनिया का अधिक आयतन अधिशोषित करता है। व्याख्या कीजिए।
8. अधिशोषण के दौरान मुक्त ऊर्जा के आधार पर, आप भौतिक अधिशोषण तथा रसोशोषण के मध्य कैसे विभेद करेंगे ?

21.12 उत्तर

बोध प्रश्न

1. किसी विलयन का पृष्ठ तनाव तब निश्चित रूप से घटता है, जब पृष्ठ सक्रिय कारक मिलाया जाता है। इससे उसकी सांद्रता प्रकाय की अपेक्षा पृष्ठ पर अधिक हो जाती है।

2. समीकरण 21.6 के अनुसार

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

$$\theta (1 + Kp) = Kp$$

$$Kp (\theta - 1) = -\theta$$

$$Kp (1 - \theta) = \theta$$

इसलिए

$$p = \frac{\theta}{K(1 - \theta)}$$

3. समीकरण 21.6 के अनुसार, पर्याप्त उच्च दाब पर, $\theta = 1$ । इस प्रकार उच्च दाब पर, हम लोह पृष्ठ पर नाइट्रोजन द्वारा बड़े आच्छादनीयता को प्रत्याशित कर सकते हैं, जिससे इसका वियोजन होता है तथा इसकी हाइड्रोजन के साथ अभिक्रिया द्वारा बड़े पैमाने पर अमोनिया बनती है।
4. यद्यपि X-किरण प्रतिदर्श के प्रकार को वेध सकती हैं, फिर भी उस भाग से बहिःक्षिप्त इलेक्ट्रॉनों का पलायन नहीं होता, अपवाद के लिए, पृष्ठ से कुछ नैनोमीटर तक की गहराई से निकलने वाले इलेक्ट्रॉन पलायित हो सकते हैं। इसलिए यह तकनीक मुख्य रूप से पृष्ठ परतों के अध्ययन तक सीमित है।
5. एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा खनिज अम्ल उत्प्रेरित अभिक्रियाओं की सक्रियण ऊर्जा की अपेक्षा कम होती है। इसलिए, एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रिया दूसरी अभिक्रियाओं की अपेक्षा तीव्र होती है।
6. आइए, मान लें कि r_1 तथा r_2 क्रमशः प्लैटिनम की अनुपस्थिति एवं उपस्थिति में होने वाली अभिक्रियाओं की दरें हैं। E_1 तथा E_2 उन अभिक्रियाओं की संगत सक्रियण ऊर्जाएँ हैं। यह मानते हुए कि $A_1 = A_2$,

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{e^{-E_1/RT}}{e^{-E_2/RT}} = e^{(E_2 - E_1)/RT}$$

प्राकृतिक लघुगुणक लेने पर, $\ln \frac{r_1}{r_2} = \frac{E_2 - E_1}{RT}$

$$2.303 \log \frac{r_1}{r_2} = \frac{E_2 - E_1}{RT}$$

$$\text{अथवा } \log \frac{r_2}{r_1} = \frac{E_1 - E_2}{2.303RT}$$

$$\frac{r_2}{r_1} = \left[\frac{E_1 - E_2}{2.303RT} \right] \text{ का प्रतिलघु (antilog)}$$

$$\frac{r_2}{r_1} = \left[\frac{125 \times 10^3}{2.303 \times 8.314 \times 600} \right] \text{ का प्रतिलघु}$$

$$\frac{r_2}{r_1} = 7.6 \times 10^{10}$$

इसलिए प्लैटिनम द्वारा उत्प्रेरित अभिक्रिया की दर अनुत्प्रेरित अभिक्रिया की दर का 7.6×10^{10} गुना हो जाती है।

7. जब एक उत्प्रेरक पृष्ठ अधिकारक अथवा उत्पाद अथवा दूसरे गैस अणुओं द्वारा मजबूती से अधिशोषित हो जाए, तो यह अभिक्रिया दर को प्रभावित नहीं कर सकता।

अंत में कुछ प्रश्न

1. टंग्स्टेन उत्प्रेरक की उपस्थिति में, रसोशोषण होता है जो एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है। इससे अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा कम करने में मदद मिलती है।
2. क) 208 Pa,
ख) 2.24×10^4 Pa
यह देखा जाता है कि यदि गैस का अधिशोषण लैंगम्यूर समताप का पालन करे तो पृष्ठ की बड़े आच्छादनीयता के लिए उच्च दाब की आवश्यकता पड़ती है।
3. किसी प्रभावकारी विषमांगी उत्प्रेरक के लिए, बड़े पृष्ठ क्षेत्रफल की आवश्यकता होती है। चूंकि सूक्ष्म विभाजित पाउडर का क्षेत्रफल अधिक होता है, इसलिए विषमांगी उत्प्रेरकों का प्रयोग इसी रूप में किया जाता है।
4. भाग 21.5 देखिए।
5. $\text{Cu}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CuO}(s)$
 $\text{CuO}(s) + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g) + \text{Cu}(s)$
6. भाग 21.3 देखिए।
7. चारकोल तथा अमोनिया व हाइड्रोजन जैसी गैसों के मध्य अन्योन्यक्रिया एक प्रकार की वान्डरवाल्स अन्योन्यक्रिया है। चूंकि अमोनिया का द्रवण आसानी से होता है, इसलिए हाइड्रोजन की अपेक्षा इसका अधिशोषण भी आसानी से होता है। भौतिक अधिशोषण एवं द्रवण के लिए जिम्मेदार बल एक ही होती है।
8. रसोशोषण के दौरान मुक्त ऊर्जा भौतिक अधिशोषण के दौरान मुक्त ऊर्जा से अधिक होता है।

