UNIVERSAL
LIBRARY

OU_186409

UNIVERSAL
LIBRARY

OUP—67—11-1-68—5,000.

OSMANIA UNIVERSITY LIBRARY

Call No. H 541 M 49 B Accession No. 44024

Author मेहरोत्रा, रामचरण.

Title भौतिक रसायन की रूपरेखा. 1954.

This book should be returned on or before the date last marked below.

भौतिक रसायन की रूपरेखा

भौतिक रसायन की रूपरेखा

Elements of Physical Chemistry

[भारतीय विश्वविद्यालयों की बी० एस-सी० कक्षाओं के लिए]

डा० रामचरण मेहरोत्रा

डी० फिल० (इलाहाबाद), पी० एच० डी० (लन्दन),
एफ० आर० आई० सी०

प्रयाग विश्वविद्यालय

अजन्ता विभाग
आगत ( ) दि 15 July 1954
उत्तरित ( ) दि

प्रकाशक

उत्तर प्रदेश हिन्दी साहित्य सम्मेलन

प्रयाग

प्रकाशक
उत्तर प्रदेश हिन्दी साहित्य सम्मेलन
प्रयाग

प्रथम संस्करण, १०००
१९५४

मुद्रक
सम्मेलन मुद्रणालय
प्रयाग

प्रकाशकीय

अब राष्ट्रभाषा पद पर अभिषिक्त होने के अनन्तर हिन्दी का उत्तरदायित्व बहुत बढ गया है। आगामी दस-बारह वर्षों के भीतर ही हिन्दी को अँगरेजी का सम्पूर्ण स्थान ग्रहण कर लेना है और यह तभी सम्भव है, जब ज्ञान-विज्ञान की यथेष्ट मौलिक पुस्तकें हिन्दी मे उपलब्ध हो जायँ। आधुनिक विज्ञान पश्चिम की उपज है और स्वभावतः उसका समस्त ज्ञान-कोष विदेशी भाषा में है। हिन्दी में वैज्ञानिक साहित्य का अभी अभाव है। इधर कुछ वर्षों से जब अनेक भारतीय विश्वविद्यालयों ने हिन्दी को न केवल शिक्षण का ही माध्यम स्वीकार किया, वरन् कुछ ने परीक्षा के प्रश्नपत्रों को भी हिन्दी में रखने का निश्चय किया तो उन्हें हिन्दी मे उपयुक्त पाठ्य पुस्तकों की विशेष कमी अनुभव हुई। इसका परिणाम यह हुआ कि अभी तक सच्चे अर्थों में हिन्दी को किसी भी विश्वविद्यालय की शिक्षण एव परीक्षण व्यवस्था का माध्यम नही बनाया जा सका। विशेषकर वैज्ञानिक विषयों के सम्बन्ध में तो यह कठिनाई सर्वाधिक प्रतीत हुई। हिन्दी की उन्नति के पथ में यह अभाव सब से अधिक बाधक है। इसी अभाव की पूर्ति के लिए उत्तरप्रदेश हिन्दी-साहित्यसम्मेलन ने प्रस्तुत पुस्तक का प्रकाशन कार्य अंगीकार किया। इसके लेखक डा० रामचरण मेहरोत्र प्रयाग विश्वविद्यालय के ख्यातनामा प्राध्यापक ही नही, अपने विषय के अधिकारी विद्वान् एवं लेखक है। उन्होंने बी० एस-सी० कक्षा के लिए इसे मौलिक रूप में, हिन्दी में, प्रस्तुत किया है। हमें विश्वास है, यह रचना भौतिक रसायन (Physical Chemistry) के विद्यार्थियों के लिए नितान्त उपयोगी होगी और अध्यापक समाज भी इसे स्वीकार करेगा। हमारी योजना है कि भविष्य मे भी हम इस उद्देश्य की पूर्ति में बराबर लगे रहें और शीघ्र ही विज्ञान की अन्य शाखाओं पर भी हिन्दी में अन्य मौलिक रचनाएं प्रकाशित कर सकें।

इस अवसर पर उत्तर प्रदेश की लोकप्रिय सरकार के शिक्षा विभाग के प्रति हम अपनी आन्तरिक कृतज्ञता प्रकट कर देना अपना कर्तव्य समझते है, जिसने २५००) का अनुदान देकर प्रस्तुत पुस्तक के प्रकाशन में हमे सक्रिय सहयोग प्रदान किया है।

उदयनारायण तिवारी, एम० ए० डी० लिट्०
प्रधानमंत्री
उत्तरप्रदेश हिन्दीसाहित्यसम्मेलन, प्रयाग

भूमिका

कई वर्षो से अनेक भारतीय विश्वविद्यालयो ने शिक्षण तथा परीक्षण का माध्यम राष्ट्रभाषा हिन्दी कर दिया है, परन्तु पुस्तकों के अभाव के कारण अभी तक अधिकतर शिक्षा केन्द्रों मे यह निश्चय व्यवहारिक रूप नही ले पाया है। इस अभाव की पूर्ति के उद्देश्य से यह पुस्तक लिखी गई है; इसमे लगभग सभी भारतीय विश्वविद्यालयों के भौतिक रसायन के बी० एस-सी० तक के पाठ्यक्रम को सम्मिलित कर लिया गया है। यदि इस पुस्तक मे व्यवहारिक रूप मे शिक्षा का माध्यम हिन्दी होने मे सहायता मिले, तो लेखक अपने परिश्रम को सफल समझेगा।

रसायन शास्त्र की पारिभाषिक शब्दावली के सम्बन्ध मे अनेक प्रयास हुए है। भारत सरकार ने १९५० मे एक कमेटी स्थापित की थी जिसने माध्यमिक कक्षाओ तक के लिए एक कोष तैयार किया है। इस कोष के अधिकतर शब्द इस पुस्तक मे ले लिए गए है। डा० सत्यप्रकाश जी ने अकार्बनिक रसायन पर बी० एस-सी० कक्षा के विद्यार्थियो के लिए एक पुस्तक कुछ दिन हुए लिखी थी; लेखक ने यह ध्यान रक्खा है कि यथा-सम्भव दोनो पुस्तको के पारिभाषिक शब्द समान रहे। इसके अतिरिक्त लेखक ने हाई स्कूल तथा इण्टरमीडिएट की अपनी पुस्तको मे यही शब्दावली प्रयोग की है, जिससे विद्यार्थियों को इस पुस्तक के समझने मे कोई कठिनाई नही होना चाहिए। इस पुस्तक मे मुख्य उद्देश्य यही रक्खा गया है कि सुबोधता का ध्यान रखते हुए, अधिकतम हिन्दी का प्रयोग किया जाए। इसी सिद्धान्त पर पुस्तक मे केवल हिन्दी के अंक प्रयोग किए गए है। तत्त्वो तथा यौगिको के नाम अधिकतर अग्रेजी के ही ले लिए गए है और 'इण्डरनेशनल वेब्स्टर डिक्शनरी' के आधार पर उनका निकटतम उच्चारण स्थिर किया गया है। डा० सत्य-प्रकाश जी ने अपनी सामान्य रसायन-शास्त्र वाली पुस्तक मे रासायनिक तत्त्वों के लिए हिन्दी सकेतो की एक सूची दी है, आवश्यक सशोधनों के बाद यही सूची

इस पुस्तक में अपना ली गई है। इन संकेतों का प्रयोग कर के रसायनिक सूत्रों तथा समीकरणों को हिन्दी मे लिखने का प्रयास किया गया है। परन्तु हिन्दी के साथ ही साथ अंग्रेज़ी के सूत्र तथा समीकरण भी दे दिए गए हैं, जिससे जो पाठक चाहें वे अंग्रेज़ी के समीकरणों का ही प्रयोग कर सकते है। पुस्तक के अन्त में अनुक्रमणिका दी गई है जिसमे हिन्दी के साथ साथ अंग्रेज़ी शब्द भी लिख दिए गए हैं; साथ ही साथ अंग्रेज़ी से हिन्दी मे एक पारिभाषिक शब्दावली भी दे दी गई है।

रसायन शास्त्र की सब शाखाओं मे से भौतिक रसायन अधिकतर विद्यार्थियो को अपेक्षाकृत कठिन लगता है। इस बात को ध्यान मे रखते हुए, प्रस्तुत पुस्तक में विषय के अन्तर्गत सिद्धान्तों को अधिक विस्तृत तथा सुबोध कर दिया गया है। विद्यार्थियो की सुविधा के लिए प्रत्येक अध्याय के अन्त मे विभिन्न विश्वविद्यालयों की परीक्षाओ मे पूँछे गए प्रश्न भी दे दिए गए है। पुस्तक मे अनेको उदाहरण भी दिए गए है जिनकी सहायता से उपर्युक्त सब प्रश्न सुगमता से निकाले जा सकते है। इसके अतिरिक्त विभिन्न विधियो तथा प्रयुक्त उपकरणो को समझाने के लिए पुस्तक मे ८३ चित्र भी दिए गए है।

इस पुस्तक को लिखने की प्रेरणा मुझे परमपूज्य श्री पुरुषोत्तमदास जी टण्डन से मिली और समय समय पर भाषा के सम्बन्ध मे जो उनकी बहुमूल्य सम्मतियाँ मिली, उनके लिए हृदय से आभारी हूँ। इसके अतिरिक्त डा० सत्यप्रकाश जी तथा डा० सन्तप्रसाद जी टण्डन से इस पुस्तक के लिखने मे विशेष सहायता मिली है, जिसके लिए मै बहुत कृतज्ञ हूँ।

अन्त मे मेरा कर्त्तव्य है कि हिन्दी साहित्य सम्मेलन मुद्रणालय के कार्य्यकर्त्ताओं को धन्यवाद दूँ जिन्होंने विशेष रुचि ले कर अनेको कठिनाइयो के होते हुए भी इस पुस्तक को यथा-सम्भव सुन्दर रूप मे प्रस्तुत करने का प्रयत्न किया है।

१५ जनवरी, १९५४ रामचरण मेहरोत्रा

विषय सूची

अध्याय		पृष्ठ
१.	रासायनिक संयोग के नियम तथा परमाणु सिद्धान्त (Laws of Chemical Combination and Atomic Theory)	१
२.	तत्त्वों का वर्गीकरण (Classification of Elements)	२९
३.	परमाणु रचना (Atomic Structure)	४५
४	रेडियमधर्मत्व तथा समस्थानिक (Radioactivity and Isotopes)	६६
५.	सयोजकता का ऋणाणु सिद्धान्त (Electronic Theory of Valency)	८२
६	गैसीय अवस्था तथा गत्यात्मक सिद्धान्त (Gaseous State and Kinetic Theory)	९३
७.	मात्रा अनुपाती नियम (Law of Mass Action)	१२८
८.	विषमावयवी साम्य तथा कला नियम (Heterogeneous equilibrium and Phase Rule)	१५७
९.	विलयन (Solutions)	१८८
१०.	वितरण नियम (Distribution Law)	२१३
११	तनु विलयन (Dilute Solutions)	२२५

अध्याय	पृष्ठ
१२. अणु भार निकालने की विधियाँ (Determination of molecular weights)	२६०
१३. विद्युत् विच्छेदन तथा आरहीनियस का सिद्धान्त (Electrolysis and Arrhenius' Theory)	२७४
१४. विद्युत् वैच्छेदिक चालकता तथा कोलराउश का सिद्धान्त (Electrolytic Conductivity and Kohlrausch's principle)	२८९
१५. आयनों का साम्य (Ionic Equilibria)	३२३
१६. अम्ल, क्षार तथा जल-वैच्छेदन (Acids, Bases and Hydrolysis)	३३६
१७. श्लैष रसायन (Colloid Chemistry)	३६२
१८. उत्प्रेरण (Catalysis)	३८४
१९. ताप-रसायन (Thermochemistry)	३९५
अनुक्रमणिका (Index)	४११
पारिभाषिक शब्द	४१७

अध्याय १

रासायनिक संयोग के नियम तथा परमाणु सिद्धांत

(Laws of Chemical Combination and Atomic Theory)

१. **रासायनिक संयोग के नियम**––यदि विभिन्न प्रकार की अनेक रासायनिक क्रियाओं का अध्ययन किया जाय, तो ऐसा प्रतीत होता है कि सब क्रियाये एक दूसरे से बिल्कुल भिन्न हैं और उनमे कुछ भी समानता नहीं है। परन्तु अठारहवी शताब्दी के अन्तिम काल मे गूढ एव विस्तृत अध्ययन के पश्चात् रसायनज्ञ इस निष्कर्ष पर पहुंचे कि प्रत्यक्ष रूप मे सर्वदा भिन्न प्रतीत होने वाली क्रियाये भी कुछ साधारण नियमो का पालन अवश्य करती है। इन नियमों को **'रासायनिक संयोग के नियम'** कहा जाता है। ये नियम इतने व्यापक है कि प्रत्येक रासायनिक क्रिया के लिए सत्य सिद्ध हुए है और कोई भी क्रिया इन नियमो का उल्लघन नही करती, इसीलिए इन नियमो को रसायन शास्त्र का मूल आधार माना जाता है।

रासायनिक सयोग के ४ नियम है––

(१) **द्रव्य का नित्यत्व या मात्रा की अविनश्वरता** (law of indestructability of matter or conservation of mass), (२) **स्थिर या निश्चित अनुपात का नियम** (law of constant composition or of definite proportions), (३) **गुणित या अपवर्त्य अनुपात का नियम** (law of multiple proportions), और (४) **तुल्य या व्युत्क्रम अनुपात का नियम** (law of reciprocal proportions or equivalent weights)।

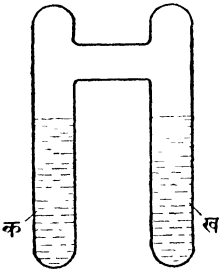
अब इन नियमों का एक एक कर के संक्षिप्त वर्णन दिया जायगा।

२. द्रव्य का नित्यत्व या मात्रा की अविनश्वरता—इस नियम को प्रसिद्ध फ्रांसीसी वैज्ञानिक लेव्वाजिए (Lavoisier) ने सन् १७७४ मे प्रतिपादित किया था—

"रासायनिक परिवर्तनों मे न तो द्रव्य की सृष्टि होती है और न उसका विनाश, अर्थात् समस्त रासायनिक क्रियाओं मे सब प्रतिकारकों का कुल भार समस्त प्रतिक्रिया फलों के कुल भार के बराबर होता है।"

ऐसा अनुमान किया जाता है कि लेव्वाज़िए के बहुत पूर्व ही भारतीय तथा यूनानी दार्शनिको ने इस नियम को मालूम कर लिया था; गीता के एक श्लोक "नासतो विद्यते भावो ना भावो विद्यते सत." (जो नही है वह पैदा नही होता, जो है वह नष्ट नही होता) मे इस नियम का पूरा परिचय मिल जाता है।

बीसवी शताब्दी के आरम्भ काल मे लैण्डो (Landolt) और हेदवाइलर (Heydweiller) नामक वैज्ञानिको ने प्रयोगों की एक बडी संख्या द्वारा इस नियम की सत्यता को सिद्ध कर दिया। वैज्ञानिक लैण्डो ने अपने प्रयोगो मे अंग्रेजी अक्षर H की शक्ल की एक नली प्रयोग की (चित्र १)।



चित्र १—लैण्डो की नली

उदाहरण के लिए लैण्डो-नली की एक शाखा मे बेरियम क्लोराइड का विलयन लो और दूसरी मे सोडियम सलफेट का । अब इस बात का ध्यान रखते हुए कि दोनों विलयन परस्पर मिलने न पाये, लैण्डो-नली को विलयनों के साथ तोल लो। तौलने के बाद नली को हिला कर दोनों विलयनों को मिलने दो, जिससे बेरियम सलफेट अवक्षिप्त हो जाय। क्रिया के बाद नली को दुबारा तौलने पर मालूम होगा कि अवक्षेपण की प्रतिक्रिया के कारण भार में कोई भी अन्तर नही हुआ है ।

इसी प्रकार लैण्डो ने १५ क्रियाओं को विस्तारपूर्वक बार बार दुहरा कर स्पष्ट कर दिया कि अविनश्वरता नियम पूर्णतया सत्य है। लैण्डो द्वारा प्रयोगित क्रियाओं में से कुछ निम्नलिखित थी—

(१) लोहस (फेरस) सलफेट तथा रजत (सिलवर) नाइट्रेट के विलयनों के मिश्रण पर रजत नाइट्रेट का धात्विक रजत में अपचित होना,

(२) सोडियम सलफाइट और आयोडीन की क्रिया से सोडियम सलफेट और हाइड्रोआयोडिक अम्ल प्राप्त होना,

(३) क्लोरल हाइड्रेट विलयन का पोटैसियम हाइड्रौक्साइड द्वारा जल विच्छेदित हो कर क्लोरोफार्म का पायस बनाना।

इन सब क्रियाओं मे एक विशेषता यह थी कि उनमें उर्जा(energy)की बहुत थोड़ी मात्रा शोषित या क्षेपित होती थी। विस्फोटक प्रकार की उन क्रियाओं मे जिनमें उर्जा बहुत अधिक मात्रा मे शोषित या क्षेपित होती है,इस नियम को सत्य सिद्ध करना बहुत कठिन कार्य है। एक दीर्घ काल तक वैज्ञानिक अविनश्वरता के इस नियम को स्वय सिद्ध मानते रहे क्योंकि रसायन-शास्त्र का समस्त प्रयोगात्मक कार्य इसी नियम पर आधारित था और फिर भी रासायनिक गणनाओं मे कभी कोई कठिनाई नही पडती थी। परन्तु सापेक्षवाद सिद्धान्त के अनुसार यदि किसी क्रिया मे 'उ' मान की उर्जा क्षेपित हो तो क्रिया के बाद क्रियाफलों का भार प्रतिकारकों के भार से 'उ/ग^{२}' कम हो जायेगा ('ग' प्रकाश के वेग को सूचित करता है)। इसी प्रकार यदि किसी क्रिया में उर्जा 'उ' शोषित हो जाए तो 'उ/ग^{२}' के बराबर भार बढ जायेगा। साधारण क्रियाओं मे उर्जा का क्षेपण या शोषण इतना कम होता है कि भार के इस सूक्ष्म अन्तर को प्रयोगों द्वारा मालूम करना लगभग असम्भव हो जाता है। परन्तु विस्फोटक क्रियाओं में उर्जा की बड़ी मात्रा क्षेपित होती है और इसलिए ऐसी क्रियाओ मे भार-परिवर्तन पर्याप्त होता है। इस प्रकार सापेक्ष-वाद सिद्धान्त के अनुसार, अविनश्वरता नियम को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है—

"यदि क्रिया में होने वाले उर्जा-परिवर्तन के लिए संशोधन कर दिया जाय, तो किसी भी रासायनिक क्रिया के प्रतिकारकों का कुल भार क्रिया फलों के कुल भार के बराबर होगा।"

३. स्थिर या निश्चित अनुपात का नियम—यौगिकों के विश्लेषणात्मक अध्ययन के फलस्वरूप वैज्ञानिक प्राउस्ट (Proust) ने सन् १७९९ मे निम्न नियम प्रतिपादित किया—

"प्रत्येक विशिष्ट यौगिक के विश्लेषण पर उसमें उपस्थित तत्व एक ही (स्थिर) अनुपात मे संयोजित मिलेंगे अथवा तत्त्व परस्पर एक ही निश्चित अनुपात मे संयोग कर के कोई विशिष्ट यौगिक बनाते है।"

उदाहरण के लिए किसी भी प्रकार का जल लिया जाय, चाहे वह झरने का हो या नदी का या समुद्र का या वर्षा का अथवा प्रयोगशाला मे हाइड्रोजन तथा ऑक्सिजन के पारस्परिक सयोग से बनाया गया हो, प्रत्येक प्रकार के जल मे शुद्ध अवस्था मे हाइड्रोजन और ऑक्सिजन १:८ के अनुपात मे सयुक्त मिलेगे।

इसी प्रकार भिन्न विधियो से एक ही यौगिक बना कर प्राउस्ट ने अपने नियम की सत्यता को सिद्ध किया।

आज रसायन शास्त्र का ज्ञान इतना बढ़ गया है कि स्थिर अनुपात का यह नियम हमे स्वय-स्पष्ट सा दिखलाई देता है; परन्तु आरम्भिक काल मे यही सिद्धान्त इसके प्रतिपादक प्राउस्ट व फ्रासीसी वैज्ञानिक बरथोले (Berthollet) के बीच बहुत वादविवाद का कारण रहा, परन्तु प्राउस्ट ने बरथोले के समस्त आक्षेपों को निर्मूल सिद्ध कर दिया।

यद्यपि स्थिर अनुपात का नियम प्रत्येक रासायनिक यौगिक के लिए सत्य सिद्ध हुआ है और प्रत्येक यौगिक का रासायनिक संगठन सदैव एक समान ही होता है, तथापि इस नियम का विपर्यय सत्य न होगा। यदि दो यौगिकों का रासायनिक संगठन एक समान ही हो, तो भी यह आवश्यक नहीं है कि वे दोनों यौगिक एक ही हो। उदाहरण के लिए एथिल एलकोहल और डाइमेथिल ईथर दोनों का रासायनिक संगठन बिल्कुल एक सा होगा; दोनों में कार्बन, हाइड्रोजन और ऑक्सिजन क्रमशः ५२·२, १३·० तथा ३४·८ प्रतिशत के अनुपात में उपस्थित होंगे। परन्तु ये दोनों यौगिक एक दूसरे से बिल्कुल भिन्न है। ऐसे यौगिकों को **'समावयवी यौगिक'** (isomers) कहते है।

४. अपवर्त्य या गुणित अनुपात का नियम—प्रायः दो तत्त्व एक दूसरे से सयोग कर के एक से अधिक यौगिक बनाते है; ऐसे यौगिकों के लिए वैज्ञानिक

डाल्टन (Dalton) ने सन् १८०३ में निम्नलिखित नियम दिया, जिसे अपवर्त्य या गुणित अनुपात का नियम कहते हैं—

"जब दो तत्त्व 'क' और 'ख' पारस्परिक संयोग से एक से अधिक यौगिक बनाते हैं, तो 'क' की विभिन्न मात्रायें, जो 'ख' की एक निश्चित मात्रा से संयोग करती हैं, परस्पर अपवर्त्य होती हैं अर्थात् इन विभिन्न मात्राओं में एक सरल अनुपात होता है।"

उदाहरणार्थ कार्बन ओर ऑक्सिजन दो यौगिक कार्बन मोनौक्साइड और कार्बन डाइ-ऑक्साइड बनाते हैं; इनमें प्रथम में १२ भाग कार्बन १६ भाग ऑक्सिजन से और द्वितीय में १२ भाग कार्बन ३२ भाग ऑक्सिजन से सयुक्त होते हैं, अर्थात् ऑक्सिजन की वह मात्रा जो एक निश्चित मात्रा कार्बन से सयोग करती है परस्पर १:२ के सरल अनुपात में होती है।

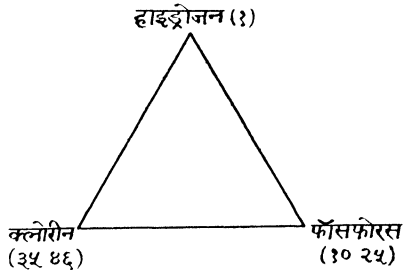
इसी प्रकार नाइट्रोजन और ऑक्सिजन मिलकर ५ यौगिक बनाते हैं—नाइट्रस ऑक्साइड, नाइट्रिक ऑक्साइड, नाइट्रोजन ट्राइ-ऑक्साइड, नाइट्रोजन टेट्रौक्साइड और पेण्टौक्साइड। इन पाँच यौगिकों में ऑक्सिजन की जो मात्रायें नाइट्रोजन की एक निश्चित मात्रा से सयोग करती हैं, परस्पर १:२·३.४:५ के सरल अनुपात में होती हैं।

५. तुल्य या व्युत्क्रम अनुपात का नियम—प्रसिद्ध वैज्ञानिक कैवेण्डिश (Cavendish) ने सन् १७६६ में सर्वप्रथम रासायनिक तुल्यता की कल्पना की, परन्तु तुल्य अनुपात के नियम को वैज्ञानिक रिक्टर (Richter) ने १७९२-९४ में प्रतिपादित किया —

"भिन्न तत्त्वों की जो मात्रायें पृथक् पृथक् किसी अन्य तत्त्व की एक निश्चित मात्रा से संयुक्त हो सकती हैं, वे उन मात्राओं के अनुपात में होंगी जिनमें स्वयं वे तत्व परस्पर संयोग कर सकते हैं।"

उदाहरण के लिए, १ भाग हाइड्रोजन ३५·४६ भाग क्लोरीन से सयोग कर के हाइड्रोक्लोरिक अम्ल बनाता है और इसी १ भाग हाइड्रोजन तथा १०·२५ भाग फॉसफोरस के संयोग से फॉसफीन गैस बनती है। प्रयोग द्वारा ज्ञात हुआ है कि फॉसफोरस क्लोरीन से भी संयुक्त हो सकता है और इस यौगिक (फॉसफोरस ट्राइक्लोराइड) के क्लोरीन और फॉसफोरस में ३५·४६ : १० २५ का अनुपात है। हम यह कह सकते हैं कि ३५·४६ भाग क्लोरीन १ भाग हाइड्रोजन के **तुल्यशक्तिक**

है, और फॉसफोरस के १०·२५ भाग हाइड्रोजन के १ भाग के तुल्यशक्तिक हैं। अतः यह भी कहा जा सकता है कि ३५·४६ भाग क्लोरीन १०·२५ भाग फॉसफोरस के तुल्य-शक्तिक है। इस प्रकार सिद्धान्त यह निकला कि दो तत्वों की जो मात्रायें किसी तीसरे द्रव्य की एक निश्चित मात्रा के तुल्यशक्तिक होती हैं वे मात्रायें परस्पर भी तुल्यशक्तिक होती हैं। यह बात निम्न चित्र से स्पष्ट हो जाती है—



चित्र २

६. **तुल्यांक भार**—यदि तुल्य या व्युत्क्रम अनुपात के नियम को विस्तृत रूप मे प्रयोग किया जाय, तो अन्त में हम प्रत्येक तत्त्व के लिए एक संख्या निश्चित कर सकेंगे, जो किन्ही भी दो तत्त्वों के लिए उस अनुपात को अंकित करेगी जिसमे वे परस्पर सयुक्त होगे। उदाहरण के लिए यदि हाइड्रोजन के लिए १ का प्रयोग किया जाय; तो ऑक्सिजन के लिए ८ का प्रयोग करेगे क्योंकि ऑक्सिजन के ८ भाग हाइड्रोजन के १ भाग से संयोग करते है और इसी प्रकार क्लोरीन के लिए ३५·४६ का प्रयोग करना होगा। इन संख्याओं को तत्त्वों का **तुल्यांक भार** (equivalent weight) कहते है।

इस प्रकार **किसी तत्त्व का वह भार जो १ इकाई भार हाइड्रोजन से संयुक्त हो सके, अथवा जो १ इकाई भार हाइड्रोजन को विस्थापित कर सके, तत्त्व का तुल्यांक भार कहलाता है।** इस परिभाषा के अनुसार ऑक्सिजन और क्लोरीन का तुल्यांक भार क्रमशः ८ और ३५·४६ है।

तत्त्वो के तुल्याक भार की इकाई हाइड्रोजन मानी गयी क्योकि हाइड्रोजन सब से हल्का तत्त्व है और इसका तुल्यांक भार सब से कम है। कुछ अनुभव के बाद यह विदित हुआ कि यदि हाइड्रोजन को इकाई माना भी जाय तो भी तुल्यांक भार

निकालने के लिए अधिकतर ऑक्सिजन ही का प्रयोग करना पडता था, क्योकि प्राय: तत्त्व ऑक्सिजन से तो संयोग कर सकते है पर हाइड्रोजन से नही। इसलिए किसी तत्त्व का तुल्यांक भार निकालने के लिए पहले उसकी ऑक्सिजन के प्रति तुल्याक शक्ति निकाल कर ऑक्सिजन के तुल्याक भार से गुणित करना पडता था। इस कठिनाई को दूर करने के लिए अब ऑक्सिजन के ८ भागो को ही तुल्याक भार निकालने का मापदण्ड मान लिया गया है। इस मापदण्ड पर हाइड्रोजन, क्लोरीन और रजत (सिलवर) का तुल्याक भार क्रमश: १·००७८, ३५·४५७ और १०७·८८० है। ये सब संख्यायें बहुत महत्त्वपूर्ण है क्योकि इनमे से प्रत्येक का प्रयोग कुछ तत्त्वो का तुल्यांक भार निकालने मे अवश्य हुआ है। जो तत्त्व ऑक्सिजन या हाइड्रोजन से सीधे संयोग करने की क्षमता नही रखते, उनका तुल्याक भार क्लोरीन या रजत के प्रति निकाला जा सकता है।

७. तुल्यांक भार निकालने की विधियाँ—तत्त्वों का तुल्याक भार अनेक विधियो से निकाला जा सकता है, जिनमे से मुख्य निम्न लिखित है—

(१) **हाइड्रोजन के संयोग से**—जो तत्त्व हाइड्रोजन से स्वय सयोग करते है उनका तुल्यांक भार सुगमता से मालूम किया जा सकता है। यौगिको के विश्लेषण द्वारा यह निर्धारित कर लिया जाता है कि किसी तत्त्व के कितने भाग हाइड्रोजन के १·००७८ भागो से संयोग करते है; उदाहरणार्थ नाइट्रोजन के ४·६६९ भाग हाइड्रोजन के १·००७८ भागों से संयुक्त होते है, अत. नाइट्रोजन का तुल्यांक भार ४·६६९ है। इस विधि से मुख्यत. अधातुओ ही का तुल्याक भार निकाला जा सकता है क्योंकि अधिकतर अधातुयें ही हाइड्रोजन से सयोजन-क्षमता रखती है।

(२) **हाइड्रोजन के विस्थापन द्वारा**—इस विधि मे धातुओ का तुल्याक भार सुगमता से निर्धारित किया जा सकता है। धातुये जब अम्लो पर क्रिया करती है, तो हाइड्रोजन को विस्थापित कर देती है। यदि निकले हुए हाइड्रोजन को तौल कर या उसका आयतन नाप कर यह मालूम कर लिया जाय कि कितनी धातु १·००७८ भाग हाइड्रोजन को विस्थापित करने के लिए आवश्यक होगी, तो वही उसका तुल्यांक भार होगा।

(३) **ऑक्सिजन के संयोग से**—यह विधि भी बिल्कुल पहली विधि के समान है, परन्तु यह उससे अधिक तत्त्वो के तुल्याक भार निर्धारण मे प्रयुक्त हुई है क्योकि ऑक्सिजन तत्त्वो की अधिक सख्या से सयुक्त हो सकता है। किसी विशिष्ट

तत्त्व के ऑक्साइडो के संश्लेषण या विश्लेषण द्वारा यह आसानी से निकाला जा सकता है कि उस तत्त्व के कितने भाग ऑक्सिजन के ८ भागो मे सयुक्त होते है और यही उस तत्त्व का तुल्याक भार होगा। उदाहरणार्थ प्रयोगों द्वारा निर्धारित किया गया कि १२·१६ भाग मेगनीशियम तथा ८ भाग ऑक्सिजन के सयोजन से मेगनीशियम ऑक्साइड बनता है, अत मेगनीशियम का तुल्यांक भार १२·१६ है।

(४) **तत्त्व को क्लोराइड मे परिवर्तित करके**—रजत, स्वर्ण (गोल्ड) तथा प्लैटिनम जैसे कुछ तत्त्व न तो हाइड्रोजन से सयोग करते है, न उसे विस्थापित करने की शक्ति रखते है और न ऑक्सिजन ही से सुगमता से संयुक्त होते है। ऐसे तत्त्वो का क्लोराइड लवण प्रायः बहुत आसानी से बनाया जा सकता है और इस प्रकार इनका तुल्याक भार निकालने के लिए यह निर्धारित कर लिया जाता है कि तत्त्व के कितने भाग क्लोरीन के ३५·४६ भाग से संयुक्त होते है और यही उस तत्त्व का तुल्यांक भार होगा।

उदाहरण—०·२१५० ग्राम रजत को नाइट्रिक अम्ल मे घोल कर सोडियम क्लोराइड द्वारा अवक्षिप्त करने पर ०·२८५६ ग्राम रजत क्लोराइड बना, तो रजत का तुल्याक भार निकालो—

∴ ०·२१५० ग्राम रजत ०.०७०६ ग्राम क्लोरीन से संयोग करता है

∴ ३५·४६ ग्राम क्लोरीन $\frac{०·२१५० \times ३५·४६}{०·०७०६}$ ग्राम रजत से संयोजित होगी

$= १०८$ ग्राम रजत

अतः रजत का तुल्याक भार $= १०८$

(५) **तत्त्वों के पारस्परिक विस्थापन द्वारा**—यदि नीले तूतिये के घोल मे जस्ते को डाला जाय तो जस्ता घोल मे घुल कर ताँबे को अवक्षिप्त कर देगा या ताँबा जस्ते के ऊपर जमा हो जायगा। यह विस्थापन की क्रिया धातुओ मे परस्पर तुल्यात्मक मात्रा मे होती है—

$$\frac{\text{अवक्षिप्त ताँबे का भार}}{\text{विलयन मे गए जस्ते का भार}} = \frac{\text{ताँबे का तुल्याक भार}}{\text{जस्ते का तुल्याक भार}}$$

अब यदि एक धातु का तुल्यांक भार मालूम है तो उपर्युक्त समीकरण से दूसरी धातु का तुल्याक भार सुगमता से निकाला जा सकता है।

उदाहरण—यदि १ ग्राम यशद (जस्ते) द्वारा नीले तूतिये के घोल मे से ०·९७० ग्राम ताँबा अवक्षिप्त हुआ, तो ताँबे का तुल्याक भार निकालो, यदि यशद का तुल्यांक भार ३२·६९ है।

$$\frac{\text{ताँबे का तुल्याक भार}}{\text{यशद का तुल्याक भार}} = \frac{\text{अवक्षिप्त ताँबे का भार}}{\text{विलीन यशद का भार}}$$

$$\therefore \quad \frac{\text{ताँबे का तुल्याक भार}}{३२·६९} = \frac{०·९७०}{१}$$

$\therefore$ ताँबे का तुल्याक भार = ३१·७१

(६) एक यौगिक को दूसरे में परिवर्तित करके—यदि किसी तत्त्व के लिए ऊपर दी गई विधियो मे से कोई भी विधि उपयुक्त न हो, तो इस विधि का प्रयोग किया जा सकता है। इस विधि द्वारा तत्त्वो ही का नही, मूलकों (radicals) का भी तुल्याक भार निकाला जा सकता है। इस विधि का सिद्धान्त निम्न उदाहरणो से स्पष्ट हो जायेगा।

उदाहरण—किसी धातु के २·२५ ग्राम क्लोराइड को पानी मे घोल कर उसमे रजत नाइट्रेट की मात्रा आधिक्य मे डाली गई। रजत क्लोराइड का अवक्षेप तौलने पर ४·७४ ग्राम निकला। उस धातु का तुल्याक भार निकालो।

क्लोरीन का तुल्यांक भार = ३५·४६

रजत का तुल्याक भार = १०७·८८

$\therefore$ (१०७·८८ + ३५·४६) ग्राम रजत क्लोराइड मे ३५·४६ ग्राम क्लोरीन होता है

$\therefore$ ४·७४ ग्राम क्लोराइड मे $\frac{३५·४६ \times ४·७४}{१४३·३४}$ ग्राम क्लोरीन होगा

$\therefore$,, ,, ,, १·१७ ग्राम क्लोरीन होगा

अतः २·२५ ग्राम क्लोराइड मे १·१७ ग्राम क्लोरीन है

अर्थात् १·१७ ग्राम क्लोरीन धातु के १·०८ ग्राम से संयोग करता है

$$\therefore \quad 35.46 \quad ,, \quad ,, \quad ,, \quad \frac{1.08 \times 35.46}{1.17} \quad ,, \quad ,,$$

$$\therefore \quad ,, \quad ,, \quad ,, \quad ,, \quad 32.72 \quad ,, \quad ,,$$

अर्थात् धातु का तुल्यांक भार = ३२.७२

उदाहरण—यदि १.६९९ ग्राम रजत नाइट्रेट से अवक्षेपण पर १.४३४ ग्राम रजत क्लोराइड प्राप्त हुआ, तो नाइट्रेट मूलक का तुल्यांक भार निकालो।

रजत का तुल्यांक भार = १०७.९

क्लोरीन का तुल्यांक भार = ३५.५

अत. (१०७.९ + ३५.५) ग्राम रजत क्लोराइड में १०७.९ ग्राम रजत होता है

$$\therefore \quad 1.434 \quad ,, \quad ,, \quad ,, \quad \frac{107.9 \times 1.434}{143.4} \quad ,, \quad ,, \quad ,,$$

$$\therefore \quad ,, \quad ,, \quad ,, \quad ,, \quad 1.079 \text{ ग्राम} \quad ,, \quad ,, \quad ,,$$

∴ १.६९९ ग्राम रजत नाइट्रेट मे १.०७९ ग्राम रजत है

∴ १.०७९ ग्राम रजत ०.६२० ग्राम नाइट्रेट मूलक से संयोग करता है

∴ १०७.९ ,, ,, ६२.० ,, ,, ,, ,,

अर्थात् नाइट्रेट मूलक का तुल्याक भार = ६२.०

८ गे लूसक (Gay Lussac) **का नियम**—वैज्ञानिक गे लूसक ने उन्नीसवी शताब्दी के आरम्भिक काल मे गैसो के सयोजन के बारे मे बहुत से प्रयोग किए और अपने प्रयोगों के फलो से वह इस निष्कर्ष पर पहुँचे—**जब गैसें परस्पर संयोग करती है तो उनके संयोग करने वाले आयतनों में और प्राप्त क्रिया फल (यदि क्रियाफल गैसीय है) के आयतन में परस्पर सरल अनुपात होता है।** यह तो स्पष्ट ही है कि सब गैसों (वायव्यों) का आयतन एक ही तापक्रम तथा समान दबाव (निपीड, pressure) पर नापा जाना चाहिए।

गे लूसक के नियम को अनेक उदाहरणो से स्पष्ट किया जा सकता है—

(१) हाइड्रोजन के दो आयतन, ऑक्सिजन के एक आयतन से संयुक्त हो कर भाप के दो आयतन बनाते है।

(२) नाइट्रोजन का एक आयतन, हाइड्रोजन के तीन आयतनों से संयोग करके अमोनिया गैस के दो आयतन बनाता है।

(३) हाइड्रोजन के एक आयतन और क्लोरीन के एक आयतन के सयोग से हाइड्रोक्लोरिक अम्ल गैस के दो आयतन बनते है।

(४) कार्बन मोनोक्साइड के दो आयतन ऑक्सिजन के एक आयतन से संयुक्त हो कर दो आयतन कार्बन डाइ-ऑक्साइड बनता है।

९. डाल्टन (Dalton) **का परमाणु सिद्धान्त**—द्रव्य की रचना के सम्बन्ध मे मानव बहुत दीर्घ काल से कल्पनाये करता रहा है। आज से २५०० वर्ष पहले यूनानी दार्शनिकों ल्यूकीपस (Leukippos) तथा डिमाक्रिटस (Demokritos) ने द्रव्य के पारमाणविक संगठन की कल्पना की थी। आचार्य्य प्रफुल्लचन्द्र राय का मत है कि इससे बहुत पूर्व ही भारतीय ऋषि कणाद द्रव्य की रचना के बारे मे प्राय: उसी सिद्धान्त पर पहुँचे थे जिस पर आधुनिक काल में डाल्टन पहुँचे है।

कुछ भी हो, परमाणु सिद्धान्त को वैज्ञानिक रूप से व्यक्त करने का प्रथम श्रेय डाल्टन को ही है। डाल्टन ने भी इस सिद्धान्त को अपने प्रयोगो के परिणामों के फलस्वरूप नही निकाला, वरन् उन्होने क्रमश: द्रव्य के पारमाणविक सगठन के बारे में कल्पनाये की। कुछ काल तक वे प्राय: इन विचारों को अपने भाषणों मे व्यक्त करते रहे और अत मे सन् १८०१ मे उन्होंने परमाणु सिद्धान्त को स्पष्ट रूप से व्यक्त किया। इसके अनन्तर उन्होने प्रयोगो द्वारा अपने सिद्धान्तो के तथ्यो की पुष्टि की। उनके सिद्धान्त के दो मुख्य भाग है—

(१) प्रत्येक द्रव्य अत्यन्त सूक्ष्म कणो की एक बहुत बडी सख्या से बना है और इन छोटे-छोटे कणो को परमाणु (atoms) कहा जा सकता है। ये परमाणु अविभाज्य तथा अविनाशी होते है।

(२) एक ही तत्त्व के समस्त परमाणु, भार तथा अन्य समस्त गुणो मे बिल्कुल अभिन्न होते है। जब तत्त्व सयोग करते है, तो उनके परमाणु सरल संख्याओं के अनुपात मे सयुक्त होकर "यौगिक परमाणु" (compound atoms) बनाते है।

डाल्टन का परमाणु सिद्धान्त अपने समय के बिल्कुल अनुकूल था, इससे रासायनिक संयोग के नियमो की पुष्टि मे यथेष्ट सहायता मिली। यह इन सब नियमों को सुगमता से स्पष्ट कर देता था परन्तु जब गे लूसक के आयतन सम्बन्धी नियम पर इससे प्रकाश डालने का प्रयत्न किया गया तो कठिनाई हुई और इस कठिनाई ने एवोगैड्रो (Avogadro) के नियम की नीव डाली।

१० एवोगैड्रो का नियम—गे लूसक के नियम के अनुसार गैसो के संयोग करने वाले आयतनो मे सरल अनुपात होता है और डाल्टन के परमाणु सिद्धान्त के अनुसार तत्त्वो के सयोग करने वाले परमाणुओं की संख्या मे सरल अनुपात होता है, इन दोनो सिद्धान्तो को एक साथ देखने पर ऐसा भास होता है कि गैसो के बराबर आयतनो मे उपस्थित परमाणुओ की सख्या या तो एक ही होना चाहिए या उनमें कोई सरल निष्पत्ति होनी चाहिए। वैज्ञानिक बर्जीलियस (Berzelius) ने यही मत प्रकट किया कि समान तापक्रम तथा दबाव पर सब गैसो के एक निश्चित आयतन मे उपस्थित परमाणुओ की सख्या एक ही होती है। परन्तु ध्यान से देखने पर पता चला कि बर्जीलियस का यह सिद्धान्त डाल्टन के परमाणु सिद्धान्त के प्रतिकूल था।

उदाहरणार्थ हाइड्रोजन के एक आयतन तथा क्लोरीन के एक आयतन के पारस्परिक सयोग से दो आयतन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल गैस के बनते है—या दूसरे शब्दो मे हाइड्रोजन का १ परमाणु क्लोरीन के १ परमाणु से सयोग कर के हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के २ परमाणु बनाता है, अर्थात् हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के १ परमाणु मे $\frac{१}{२}$ परमाणु हाइड्रोजन तथा $\frac{१}{२}$ परमाणु क्लोरीन का होगा। डाल्टन के परमाणु सिद्धान्त के अनुसार परमाणु अविभाज्य है और $\frac{१}{२}$ परमाणु का कुछ भी अभिप्राय नही हो सकता। अस्तु शीघ्र ही बर्जीलियस का उपर्युक्त मत निर्मूल सिद्ध हो गया।

इस कठिनाई को इटली के वैज्ञानिक एवोगैड्रो ने बडी सुगमता से सुलझा दिया। डाल्टन ने यौगिक के सब से छोटे कण को भी 'यौगिक-परमाणु' का नाम दिया था। अस्तु यौगिक परमाणु उस यौगिक के गुणो वाला सब से सूक्ष्म कण तो अवश्य था परन्तु तत्त्वो के परमाणुओ की भाति अविभाज्य नही था। यौगिक परमाणु के विभाजन पर सयोजित तत्त्वो के परमाणु प्राप्त किए जा सकते थे। यौगिक परमाणुओ की विभाज्यता को देखते हुए एवोगैड्रो ने उनको 'परमाणु' नाम से सम्बन्धित रखना अनुचित समझा। उन्होने यह मत प्रकट किया कि इन्हे **'अणु'** (molecule) का नाम दिया जाए। अस्तु **अणु यौगिक का वह सब से छोटा कण है जो स्वतन्त्र अवस्था मे रह सकता है और जिसमें यौगिक के समस्त गुण विद्यमान रहते है।** एवोगैड्रो ने तत्त्वो के स्वतत्र अवस्था मे रह सकने वाले सब से छोटे कणो को भी अणु का नाम दिया। तत्त्व के अणु उसी

तत्त्व के एक या एक से अधिक परमाणुओं से मिल कर बनते है। तत्त्वों तथा यौगिकों के अणुओं मे यही भेद विशेष है कि तत्त्वो के अणुओं मे उपस्थित परमाणु एक से होते है, परन्तु यौगिकों के अणुओं मे उपस्थित परमाणु एक दूसरे से भिन्न होते है।

द्रव्य के सूक्ष्मतम कणो को दो भिन्न प्रकारों मे विभाजित कर एवोगैड्रो ने बर्जीलियस की कल्पना को इस प्रकार सशोधित किया कि **सब गैसों (चाहे वे तत्त्व हों या यौगिक) के समान आयतन मे उपस्थित अणुओं की संख्या एक ही होती है।** अब इस सशोधित सिद्धान्त से डाल्टन के परमाणु सिद्धान्त की प्रतिकूलता नही रहती। उपर्युक्त उदाहरण मे एवोगैड्रो के नियम के अनुसार हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का एक अणु १/२ अणु हाइड्रोजन और १/२ अणु क्लोरीन से बना है। एवोगैड्रो के नियम के अनुसार अणु तो विभाजित हो ही सकते है, इसलिए १/२ अणु की उपस्थिति किसी सिद्धान्त का उल्लघन नही करती। हाइड्रोजन तथा क्लोरीन के एक अणु मे दो परमाणु मान लेने पर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का एक अणु-हाइड्रोजन और क्लोरीन के एक एक परमाणु से मिल कर बना होता है।

एवोगैड्रो के नियम से यौगिक गैसो के अणु भार निकालने मे बहुत सहायता मिली है और आज यह नियम रासायनिक शास्त्र का एक मूल-नियम समझा जाता है।

११. अणुभार तथा परमाणुभार—परमाणु द्रव्य के सूक्ष्मतम कण है; इनकी सूक्ष्मता का अनुमान इसी से लगाया जा सकता है कि यदि दस करोड़ ($१०^८$) परमाणुओं को एक पक्ति मे रक्खा जाए तो लगभग १ सेण्टीमीटर लम्बी पक्ति बनेगी। परमाणुओ की सूक्ष्मता से यह तो स्पष्ट हो गया होगा कि किसी भी सुग्राही से सुग्राही तुला पर परमाणुओ या अणुओं की तौल करना असम्भव है। परमाणुओ का केवल आपेक्षिक भार निकालना ही सम्भव हो सकता है। इस कार्य्य के लिए पहले हाइड्रोजन के एक परमाणु को इकाई के रूप में लिया गया था और किसी भी तत्त्व का परमाणु भार वह संख्या थी जो यह व्यक्त करती थी कि उस तत्त्व का एक परमाणु हाइड्रोजन के एक परमाणु से कितने गुना भारी है। इस पैमाने पर ऑक्सिजन का परमाणु भार १५·८८ आता है। कुछ काल बाद तुल्यांक भार की इकाई ही की भाँति परमाणु भार की भी इकाई को हाइड्रोजन = १ से बदल कर ऑक्सिजन = १६ कर दिया गया। अब इस पैमाने पर हाइड्रोजन का

परमाणु भार १·००७८ है। अतः किसी भी तत्त्व के परमाणु भार को निम्न समीकरण से स्पष्ट कर सकते है—

$$\text{किसी तत्त्व का परमाणु भार} = \frac{\text{तत्त्व के १ परमाणु का भार}}{\text{ऑक्सिजन के १ परमाणु का भार}} \times १६$$

इसी प्रकार किसी भी तत्त्व या यौगिक का अणु भार निम्न सम्बन्ध से व्यक्त किया जा सकता है—

$$\text{किसी तत्त्व या यौगिक का अणु भार} = \frac{\text{उसके १ अणु का भार}}{\text{ऑक्सिजन के १ परमाणु का भार}} \times १६$$

एवोगैड्रो के नियम की सहायता से यह सुगमता से दिखलाया जा सकता है कि गैसों (वायव्यो) तथा वाष्पो (vapours) का अणु भार उनके वाष्प घनत्व का दुगना होगा, क्योकि

$$\text{किसी गैस का अणु भार} = \frac{\text{उस गैस के एक अणु का भार}}{\text{हाइड्रोजन के एक परमाणु का भार}}$$

$$= \frac{\text{उस गैस के एक अणु का भार}}{\text{हाइड्रोजन के एक अणु का भार}} \times २$$

$$= \frac{\text{उस गैस के एक आयतन का भार}}{\text{गैस के बराबर हाइड्रोजन के आयतन का भार}} \times २$$

$$= \text{वाष्प घनत्व} \times २$$

१२. अणु भार निकालने की विधियाँ—वाष्पशील पदार्थो का अणु भार बहुत सुगमता से उनके वाष्प-घनत्व का निर्धारण करके मालूम किया जा सकता है। अवाष्पशील पदार्थो के लिए किसी विलायक में उन्हे घोल कर विलायक के क्वथनांक का उन्नयन (elevation of boiling point) या उसके हिमांक का अवनमन (depression of freezing point) नाप कर विलेय पदार्थ का अणु भार निकाला जा सकता है। इन सब विधियो का विस्तृत उल्लेख एक अगले अध्याय मे किया जायगा।

१३. ग्राम-अणु भार तथा ग्राम-अणु आयतन—पदार्थों के अणु-भार को यदि ग्रामों में व्यक्त किया जाय तो वे उनके ग्राम-अणुभार होंगे। उदाहरण के लिए ऑक्सिजन का ग्राम-अणुभार ३२ ग्राम है। प्रयोग

द्वारा मालूम किया जा सकता है कि ०° सेण्टीग्रेड तथा ७६० मिलीमीटर दबाव (ये सामान्य तापक्रम तथा दबाव कहलाते हैं और स० त० द० से व्यक्त किये जा सकते हैं) पर १ लिटर ऑक्सिजन का भार १·४२४ ग्राम है, तो ३२ ग्राम ऑक्सिजन का आयतन ३२/१·४२४=२२·४ लिटर होगा।

एवोगैड्रो के नियम की सहायता से यह स्पष्ट है कि प्रत्येक गैस के २२·४ लिटर मे उपस्थित अणुओ की सख्या एक ही होगी, अतः प्रत्येक गैस के २२·४ लिटर आयतन का भार स० त० द० पर उसके ग्राम-अणु-भार के बराबर होगा। **इस विशिष्ट (२२·४ लिटर) आयतन को गैसों का ग्राम-अणु-आयतन कहते है।**

विगत कुछ वर्षो मे बहुत सी विधियो से यह प्रयत्न किया गया कि गैसो के एक ग्राम-अणु-आयतन मे उपस्थित अणुओ की सख्या मालूम कर ली जाय। इस सख्या को **एवोगैड्रो संख्या** (Avogadro number) का नाम दिया गया है और इसका मान $६·०६ \times १०^{२३}$ मालूम हुआ है।

१४. संयोजकता—उन्नीसवी शताब्दी के आरम्भ मे जब रसायन शास्त्र के नियमों का तथा परमाणु सिद्धान्त का प्रतिपादन हो रहा था, यौगिको मे उपस्थित तत्त्वो के पारस्परिक बन्धनो (bonds) का स्वभाव अनेक कल्पनाओ का विषय था। ऐतिहासिक दृष्टिकोण से सब से पहले वैज्ञानिक डैवी (Davy) ने १८०७ मे यह कल्पना की कि द्रव्य के सूक्ष्मतम कणो मे आवेश (charge) होता है और इसी आवेश के शिथिलीकरण (neutralisation) से तत्त्व के यौगिक बनते हैं। बर्जीलियस ने रासायनिक बन्धनो को अपने **द्वैत सिद्धान्त** (dualistic theory) से समझाने का प्रयत्न किया। बर्जीलियस ने यह कल्पना की कि यद्यपि तत्त्वो के परमाणुओ पर दोनो प्रकार का आवेश होता है तथापि बाह्य प्रयोजनो के लिए उस पर केवल एक प्रकार का आवेश प्रतीत होगा और भिन्न आवेशो के तत्त्वों के परमाणुओ के सयोग से यौगिक के अणु बनते हैं। यह आवश्यक नही है कि इस प्रकार के सयोजन मे संयोग करने वाले परमाणुओं का आवेश पूर्णतया शिथिल (उदासीन) हो जाय, वरन् आवेशो का आंशिक शिथिलीकरण भी तत्त्वो के सयोजन का कारण हो सकता है। उदाहरण के लिए—

$$\text{ताँबा}^{+} + \text{ऑक्सिजन}^{-} = \text{ताँबा ऑक्साइड}^{+}$$

$$\text{गन्धक}^{+} + \text{ऑक्सिजन}^{-} = \text{गन्धक ट्राइऑक्साइड}^{-}$$

उपर्युक्त उदाहरण मे ताँबे और गन्धक के परमाणुओ पर धनात्मक आवेश है और ऑक्सिजन पर ऋणात्मक आवेश इन दो भिन्न स्वभाव के आवेशों के आंशिक शिथिलीकरण से धनात्मक आविष्ट (positively charged) ताँबा ऑक्साइड तथा ऋणात्मक आविष्ट गन्धक ट्राइ-ऑक्साइड बने। अब इन दोनों भिन्न स्वभाव के आवेशो से रोहित योगिको मे परस्पर सयोग करने की शक्ति होनी चाहिए--

$$\text{ताँबा ऑक्साइड}^{+} + \text{गन्धक ट्राइऑक्साइड}^{-} = \text{ताम्र (ताबा) सलफेट}^{+}$$

अब भी ताम्र सलफेट का अणु पूर्णतया शिथिल नही है, उस पर बहुत थोडा सा अवशिष्ट आवेश है; यह अवशिष्ट आवेश इसको प्रति अणु पाँच अणु पानी से सयोग करने की शक्ति देता है।

बर्जीलियम का यह सिद्धान्त दीर्घकाल तक वादविवाद का केन्द्र बना रहा। कार्बनिक (Organic) रसायन की उन्नति ने उसे क्षीण कर दिया, अन्त में डूमा (Dumas) के प्रतिस्थापन (displacement) के सिद्धान्त ने इसकी कमर ही तोड दी। उदाहरण के लिए एसीटिक अम्ल के अणु मे जब धनात्मक आविष्ट परमाणु हाइड्रोजन को ऋणात्मक आविष्ट परमाणु क्लोरीन से विस्थापित कर देते है, तो बर्जीलियस के सिद्धान्त के अनुसार इस नये योगिक क्लोर-एसीटिक अम्ल के गुण एसीटिक अम्ल से बिल्कुल भिन्न होने चाहिए। परन्तु दोनो यौगिको के गुण लगभग समान ही है जिससे बर्जीलियस के सिद्धान्त की निर्मूलता स्पष्ट हो जाती है। यहाँ पर यह इगित कर देना आवश्यक है कि यद्यपि बर्जीलियस का द्वैत सिद्धान्त उस काल मे अपने विरोधियों से होड न ले सका तथापि सयोजकता के बारे में हमारे वर्तमान विचार उस सिद्धान्त के बहुत निकट है।

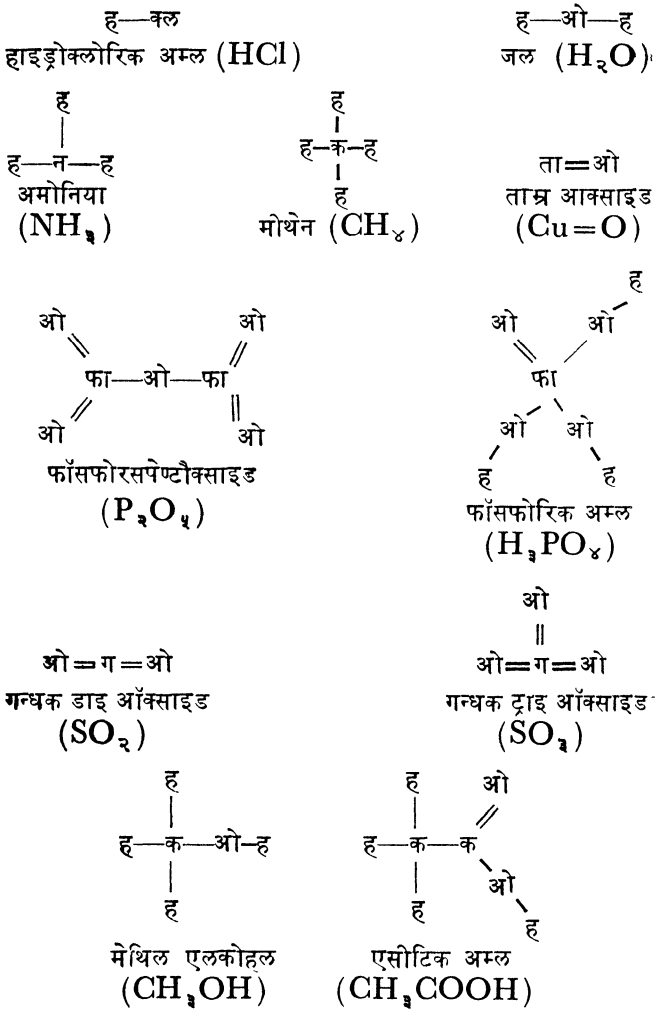
बर्जीलियस के सिद्धान्त की निर्मूलता सिद्ध हो जाने पर उसका स्थान शीघ्र ही डूमा (Dumas) तथा गरहार्ड्ट (Gerhardt) के **'प्रतिनिधि यौगिकों के सिद्धान्त'** (theory of types) ने ले लिया। इसके अनुसार समस्त रासायनिक

यौगिक चार आदर्श यौगिकों में से एक के सदृश होगे। ये चार आदर्श यौगिक जल, हाइडक्लोरिक अम्ल, अमोनिया तथा हाइड्रोजन है। उदाहरण के लिए इन यौगिकों में यदि एक हाइड्रोजन परमाणु को एथिल (ethyl) मूलक द्वारा विस्थापित करदे तो चार अन्य यौगिक एथिल एलकोहल, एथिल क्लोराइड, एथिल एमीन तथा एथेन प्राप्त होगे। जो क्रमशः उपर्युक्त चार आदर्श यौगिकों के सदृश होंगे।

गरहार्ड्ट के साथ ही साथ अग्रेज रसायनज्ञ फ्रैंकलैण्ड (Frankland) तथा जरमन रसायनज्ञ कोल्बे (Kolbe) ने सयोजकता के बारे मे अपनी कल्पनाये प्रकट की। फ्रैंकलैण्ड के शब्दों मे, "यदि अकार्बनिक (inorganic) यौगिको के सूत्रो (formulas) का अध्ययन किया जाय तो एक बात स्पष्ट हो जाती है कि विभिन्न यौगिको के सगठन मे एक विशेष प्रकार का सादृश्य है। उदाहरणार्थ नाइट्रोजन, फॉसफोरस तथा आर्सेनिक अपने यौगिको मे अन्य तत्वों के ३ या ५ तुल्याकों से सयोजन करते हैं। इस प्रकार ऐसा प्रतीत होता है कि संयुक्त होने वाले तत्त्वो की सयोजन शक्ति सदैव अन्य परमाणुओ की एक निश्चित संख्या से सतुष्ट हो सकती है।" तत्त्वो की इस सयोजन-शक्ति (combining power) को **संयोजकता** (valency) का नाम दिया गया है।

अस्तु यदि हाइड्रोजन को सयोजकता की इकाई मान लिया जाय, तो **किसी तत्त्व की संयोजकता उस संख्या के बराबर होगी जितने हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ उस तत्त्व का एक परमाणु संयोग कर सकता है।** उदाहरणार्थ क्लोरीन, ऑक्सिजन, नाइट्रोजन तथा कार्बन के एक परमाणु हाइड्रोजन के क्रमशः १, २, ३, तथा ४ परमाणुओ से सयोग करते हैं, इसलिए क्लोरीन, ऑक्सिजन, नाइट्रोजन तथा कार्बन की सयोजकताये क्रमशः १, २, ३ तथा ४ है। कुछ तत्त्व हाइड्रोजन के साथ सयोग नही करते, उनकी संयोजकता क्लोरीन या ऑक्सिजन की संयोजकता को क्रमशः १ तथा २ मानकर निकाली जा सकती है। उदाहरण के लिए ताँबें का एक परमाणु ऑक्सिजन के एक परमाणु तथा क्लोरीन के दो परमाणुओं मे संयोग करता है अतः ताँबे की सयोजकता २ है।

प्रायः तत्त्वो की संयोजकता को रेखाओं द्वारा दिखाया जाता है, इन रेखाओ को 'सयोजक बन्धन' (valency bonds) कहा जा सकता है। इन बन्धनो का प्रयोग करते हुए कुछ यौगिकों का सूत्र नीचे दिखलाया गया है:—



संयोजकता के बारे मे केकूले (Kekule) के विचार भी फ्रैंकलेण्ड के विचारों से सहमत थे; केवल एक बात मे दोनों मे तीव्र मतभेद था। जैसा ऊपर कहा जा चुका है कि फ्रैंकलैण्ड के अनुसार किसी भी तत्त्व की सयोजकता बिल्कुल स्थिर नही रहती और विभिन्न यौगिकों मे भिन्न हो सकती है, परतु केकूले अधिकतर कार्बनिक (organic) योगिकों पर

कार्य्य कर रहे थे। अधिकांश कार्बनिक यौगिक तीन तत्त्वों कार्बन, ऑक्सिजन तथा हाइड्रोजन के संयोजन से बनते हैं। इन यौगिकों के अध्ययन से केकूले महाशय इस निष्कर्ष पर पहुँचे कि समस्त योगिकों में कार्बन, ऑक्सिजन तथा हाइड्रोजन की सयोजकता ४, २ तथा १ है और इसमें कभी परिवर्तन नही होता। उन्होने अपने इस विचार को अधिक विस्तृत कर अकार्बनिक योगिकों जैसे फॉसफोरस ट्राइ-क्लोराइड एव पेण्टा-क्लोराइड के संगठन को भी समझाने का प्रयत्न किया। उनके विचारो के अनुसार फॉसफोरस की संयोजकता समस्त यौगिकों मे अपरिवर्तनशील तीन है, परन्तु प्रायः अणु भी परस्पर संयोग कर सकते है और फॉसफोरस ट्राइ क्लोराइड तथा क्लोरीन के अणुओं के संयोजन से फॉसफोरस पेण्टा-क्लोराइड बनता है। इस प्रकार के सयोजन को उन्होंने 'आणविक सयोजन' का नाम दिया। साधारण सयोजन को इस संयोजन से पहचानने के लिए उसे 'परमाणविक सयोजन' कह सकते है। केकूले के मत के अनुसार 'आणविक यौगिक' कम स्थायी होते है, उदाहरणार्थ फॉसफोरस पेण्टा-क्लोराइड गरम करने पर क्लोरीन तथा फॉसफोरस ट्राइ-क्लोराइड मे विघटित हो जाता है। परन्तु शीघ्र ही फॉसफोरस पेण्टा फ्लोराइड ऐसे स्थायी यौगिकों की गवेषणा से केकूले के उपर्युक्त विचारों को बहुत धक्का लगा और क्रमशः यह स्पष्ट हो गया कि साधारणतया कार्बनिक यौगिकों में तो कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सिजन, नाइट्रोजन आदि की संयोजकता स्थिर एवं अपरिवर्तनशील रहती है परन्तु अकार्बनिक योगिको में तत्त्व परिवर्तनशील (variable) संयोजकता प्रदर्शित करते हैं। सयोजकता के बारे मे आधुनिक विचारों का वर्णन तुमको एक अगले अध्याय में मिलेगा।

१५. परमाणु भार, संयोजन भार तथा संयोजकता का सम्बन्ध—हम देख चुके है कि यदि किसी तत्त्व का १ परमाणु हाइड्रोजन के 'न' परमाणुओ से संयोग करता है, तो उसकी संयोजकता 'न' होगी, और उसका १ परमाणु भार 'प' हाइड्रोजन के 'न' भागों से सयोग करता है इसलिए उसका तुल्यांक भार 'प/न' होगा, अस्तु किसी तत्त्व का तुल्यांक भार $=\frac{\text{प}}{\text{न}}=\frac{\text{उस तत्त्व का परमाणु भार}}{\text{उस तत्त्व की सयोजकता}}$

अथवा, परमाणु भार = तुल्यांक भार × संयोजकता

इस सम्बन्ध को तत्त्वों की संयोजकता तथा परमाणु भार निकालने में बहुत प्रयोग किया जाता है।

१६. तत्त्वों का परमाणु भार तथा संयोजकता निकालने की विधियाँ—इस अध्याय के आरम्भ में तत्त्वों के तुल्यांक भार निकालने की विधियों का वर्णन किया जा चुका है। किसी तत्त्व का परमाणु भार निकालने के लिए पहले उसका तुल्याक भार प्रयोग द्वारा निर्धारित करते हैं। इसके बाद नीचे दी गयी विधियों मे से किसी के द्वारा उस तत्त्व की संयोजकता निकाल ली जाती है। सयोजकता को परिभाषा से यह स्पष्ट है कि वह सदैव एक पूर्ण संख्या होगी। उसका आशिक संख्या या भिन्न होना असम्भव है। इस स्पष्ट तथ्य से संयोजकता निकालने मे बहुत सहायता मिलती है। अब संयोजकता का मान निकालने के बाद तुल्याक भार को संयोजकता से गुणा कर के परमाणु भार निकाला जा सकता है। इस प्रकार आप समझ गए होंगे कि तत्त्व का तुल्यांक भार बहुत ही सावधानी से निकालना चाहिए क्योंकि इसी राशि की यथार्थता (accuracy) पर परमाणु भार की यथार्थता स्थिर है। अब हम तत्त्वों की सयोजकता तथा परमाणु भार निकालने की कुछ विधियों का वर्णन करेंगे।

(१) वाष्पीय घनत्व की सहायता से—यदि तत्त्व के कुछ यौगिक सुगमता मे वाष्पीकृत हो सकते हों, तो उसके यौगिकों का वाष्प घनत्व निकाल कर उन्हे दुगना करने पर उन यौगिको का अणु भार मालूम हो जाता है। फिर नीचे दिए गए उदाहरण की भाँति तत्त्व की संयोजकता एवं परमाणु भार को निर्धारित किया जा सकता है—

उदाहरण—एक धातु तत्त्व 'ध' (M) वाष्पशील क्लोराइड बनाता है जिसका वाष्प घनत्व ७७·५ है। यदि तत्त्व का संयोजन भार ४० हो, तो उसकी सयोजकता तथा परमाणु भार निकालो, (क्लोरीन का परमाणु भार = ३५·५)।

मान लो कि तत्त्व की संयोजकता '*न*' है।

अतः उसके क्लोराइड का सूत्र ध क्लो$_{न}$ ($M\ Cl_{न}$) होगा

ध क्लो$_{न}$ का वाष्प घनत्व = ७७·५

∴ ,, ,, अणु भार = १५५

तत्त्व का तुल्याक भार = ४०

तत्त्व की संयोजकता = *न*

$\therefore$ तत्त्व का परमाणु भार $= (४० \times न)$

अर्थात् ध क्लो$_{न}$ का अणु भार $= (४० \times न) + (न \times ३५{\cdot}५)$

$\therefore (४० \times न) + (न \times ३५{\cdot}५) = १५५$

$$\therefore \quad न = \frac{१५५}{७५{\cdot}५}$$

$$= २{\cdot}०५$$

अब यह स्पष्ट है कि तत्त्व की संयोजकता ($न$) पूर्ण संख्या होगी। वाष्प घनत्व के निर्धारण में प्रायोगिक ग़लतियाँ होने की सम्भावना अधिक है, इसलिए सन्निकट संख्या २ को तत्त्व की सयोजकता माना जा सकता है। अतः तत्त्व का परमाणु भार $४० \times २ = ८०$ होगा।

(२) **परमाणु ताप की सहायता से**—तत्त्वों के विशिष्ट ताप के अध्ययन के फलस्वरूप डूलॉन तथा पेटी (Dulong and Petit) वैज्ञानिकों ने सन् १८१९ में परमाणु ताप का नियम प्रतिपादित किया। इसके अनुसार **समस्त ठोस तत्त्वों के लिए परमाणु भार और विशिष्टताप का गुणनफल लगभग ६.४ होता है।** इस गुणनफल को परमाणु-ताप का नाम दिया जा सकता है। यह बात ध्यान देने की है कि ६·४ केवल एक औसत राशि को प्रकट करता है; भिन्न तत्त्वों का परमाणु ताप साधारण तापक्रम पर ५·८ से ६·७ तक होता है। कुछ तत्त्व इस नियम को बिल्कुल पालन करते नहीं प्रतीत होते हैं; इनमें से कार्बन, सिलिकन, बेरीलियम तथा बोरन विशेष हैं। इन अपवादों का कारण यह ज्ञात हुआ है कि इन तत्त्वों का विशिष्ट ताप तापक्रम के साथ बढ़ता है और केवल ऊँचे तापक्रम पर परमाणु ताप ६·४ के निकट पहुँच पाता है।

परमाणु ताप की लगभग स्थिरता के तथ्य को किसी तत्त्व का परमाणु भार निर्धारित करने के लिए इस भाँति प्रयोग करते हैं। पहले उस तत्त्व का विशिष्ट ताप निकाल कर, ६·४ को उसके प्रयोग-लब्ध विशिष्ट ताप से भाग दे देते हैं, तो भजन फल द्वारा हमें तत्त्व के परमाणु भार की सन्निकट राशि प्राप्त हो जाती है। यदि किसी विधि से तत्त्व का तुल्यांक भार निकाल लिया जाय, तो तत्त्व की संयोजकता को मालूम किया जा सकता है। सयोजकता को पूर्ण संख्या लेकर तुल्याक भार की सहायता से परमाणु भार निकालना बहुत सरल है।

उदाहरण—प्लैटिनम का विशिष्ट ताप ०·०३२ है। यदि उसका तुल्यांक भार ४८·८१ है, तो उसकी संयोजकता तथा परमाणु भार निकालो।

$$\text{प्लैटिनम का सन्निकट परमाणु भार} = \frac{६·४}{०·०३२}$$

$$= २००$$

$$\text{प्लैटिनम की सन्निकट संयोजकता} = \frac{२००}{४८·८१} = ४·१$$

अतः प्लैटिनम की संयोजकता पूर्ण संख्या ४ होगी और प्लैटिनम का परमाणु भार ४८·८१ × ४ = १९५·२४ होगा।

(३) **समाकृतित्व** (isomorphism) **सिद्धान्त की सहायता से**—मणिभ-विज्ञान के संस्थापक हवे (Hauy) ने सन् १७८४ में यह नियम प्रतिपादित किया कि प्रत्येक रासायनिक यौगिक का एक विशेष लाक्षणिक मणिभीय रूप होता है। उनके मतानुसार किन्हीं भी दो यौगिकों का बिल्कुल एक मणिभीय रूप नहीं हो सकता। इसके विपरीत सन् १८१९ में वैज्ञानिक मिचरलिक (Mitscherlich) ने यह नियम प्रतिपादित किया कि **परमाणुओं की एक ही संख्याये एक ही प्रकार से संयोग कर के जो यौगिक बनाती हैं, उन यौगिकों का एक ही सा मणिभीय रूप होता है और उनको समाकृत** (isomorph) **यौगिक कहा जा सकता है।** समाकृत यौगिकों का एक विशेष गुण यह होता है कि मिश्र घोलों में वे मिश्र-मणिभ बनाते हैं।

उदाहरण के लिए ऐल्यूमिनियम, क्रोमियम तथा लोहे के ट्राइऑक्साइडों को लिया जा सकता है। ऐल्यूमिनियम क्लोराइड वाष्पशील होता है और उसके वाष्प घनत्व को निकाल कर उसका सूत्र ऐ क्ल$_३$ ($Al Cl_३$) स्थापित किया जा सकता है। इसलिए इन धातुओं के ऑक्साइडों का सूत्र ऐ$_२$ ओ$_३$ ($Al_२O_३$), क्र$_२$ ओ$_३$ ($Cr_२ O_३$) तथा लो$_२$ ओ$_३$ ($Fe_२ O_३$) लिखा जा सकता है। अब यदि विश्लेषण द्वारा इन ऑक्साइडों में धातुओं की प्रतिशतकता निकाल ली जाय, तो उनका परमाणु भार सुगमता से मालूम किया जा सकता है।

उदाहरण—समाकृतित्व सिद्धान्त से क्रोमियम ऑक्साइड का सूत्र क्र$_२$ ओ$_३$ ($Cr_२ O_३$) निर्धारित हुआ है; यदि ऑक्साइड में ६८·४% क्रोमियम हो, तो क्रोमियम का परमाणु भार निकालो।

मान लो क्रोमियम का परमाणु भार '*प*' है, तो

$$२ \, प : ४८ = ६८·४ : ३१·६$$

$$\therefore \quad प = \frac{६८·४ \times ४८}{३१·६ \times २} = ५१·९५$$

सन् १८३६ तक रजत का परमाणु भार २१६ समझा जाता था और ताँबे का ६३·५। इसी वर्ष डूमा ने देखा कि खनिज चैलकोसाइट (Chalcocite) तथा एकानथाइट (acanthite) दोनों समाकृत हैं। उस समय उन्हें क्रमशः ता$_२$ ग (Cu$_2$S) तथा र ग (Ag S) सूत्रों से प्रकट करते थे। समाकृतित्व गुण के कारण एकानथाइट का सूत्र र$_२$ ग (Ag$_2$S) किया गया और इससे रजत का परमाणु भार में संशोधन कर के उसे १०८ माना गया।

समाकृतित्व सिद्धान्त की सहायता से वेनेडियम और सेलीनियम तत्त्वों के परमाणु भार भी निर्धारित किए गए हैं।

१७ परमाणु भार निर्धारित करने की अन्य विधियाँ तथा परमाणु भार की तालिका—परमाणु भार निकालने की तीन विधियाँ ऊपर दी गयी हैं। उन्नीसवीं शताब्दी में मुख्यतः यही तीन विधियाँ प्रयोग की गई और इनकी सहायता से वैज्ञानिक स्टास (Stas), मैरिगनेक (Marignac) तथा रिचर्ड्स (Richards) ने लगभग सभी तत्त्वों के परमाणु भार बड़ी सावधानी से निर्धारित किए। ये तीनों विधियाँ रासायनिक हैं। रासायनिक विधियों में इन तीन के अतिरिक्त मेण्डलीफ (Mendeleef) की विधि भी उल्लेखनीय है। मैण्डलीफ ने अपनी **आवर्त्त-तालिका** (periodic-table) में कुछ तत्त्वों की स्थिति को ठीक करने के लिए अपनी तालिका के आधार पर कुछ तत्त्वों का परमाणु भार बदल दिया—बाद को प्रयोगों द्वारा सिद्ध हो चुका है कि मैण्डलीफ के संशोधन सब यथार्थ थे।

इन विधियों के अतिरिक्त कुछ अन्य भौतिक विधियाँ भी प्रयोग की गई हैं। गैसों के लिए सब से सुगम विधि यह है कि उनके वाष्प घनत्व को दुगना कर उनका अणुभार निर्धारित कर लिया जाय और प्राप्त अणु भार को गैस के एक अणु में उपस्थित परमाणुओं की संख्या से विभाजित करने पर परमाणुभार निकल आएगा। गैसों के गत्यात्मक सिद्धान्त (kinetic theory of gases) के अध्याय में बतलाया जायगा कि विशिष्ट ताप की सहायता से किसी गैस के

एक अणु मे उपस्थित परमाणुओ की सख्या को किस प्रकार निर्धारित किया जा सकता है, उदाहरणार्थ आर्गन, नीअन आदि गैसो के अणुओं में एक परमाणु होता है, इसलिए उनका परमाणु भार अणुभार के बराबर होगा। इसी प्रकार द्वि-पारमाणविक अणुवाली गैसो जैसे ऑक्सिजन, हाइड्रोजन, नाइट्रोजन क्लोरीन आदि का परमाणु भार उनके अणु भार का आधा होगा।

उपर्युक्त भौतिक विधि के अतिरिक्त बीसवी शताब्दी मे तत्त्वो के परमाणु भार निकालने मे अनेक नवीन भौतिक विधियो का प्रयोग हुआ है, जिनमे ऐस्टन (Aston) की भार-वर्ण-पट (mass spectrum) की विधि सब से प्रमुख है। न सब विधियो का वर्णन परमाणु रचना के अध्ययन मे मिलेगा।

निम्नतालिका मे तत्त्वो के परमाणु भार दिए गये है। सुविधा के लिए उन्हे 'परमाणु-सख्या' (atomic number) के क्रम से तालिका मे रक्खा गया है और हिन्दी के नाम ओर सकेत के साथ ही साथ अग्रेजी का नाम तथा सकेत भी दे दिया गया है।

तत्त्वों के परमाणु भार

परमाणु संख्या	तत्त्व का नाम (अग्रेजी)	सकेत अग्रेजी	तत्त्व का नाम (हिन्दी)	सकेत हिंदी	परमाणु-भार
१	Hydrogen	H	हाइड्रोजन	ह	१·००८
२	Helium	He	हीलियम	ही	४·००३
३	Lithium	Li	लीथियम	ली	६·९४
४	Beryllium	Be	बेरीलियम	ब	९·०१३
५	Boron	B	बोरन	बो	१०·८२
६	Carbon	C	कार्बन	क	१२·०१
७	Nitrogen	N	नाइट्रोजन	न	१४·००८
८	Oxygen	O	ऑक्सिजन	ओ	१६·००
९	Fluorine	F	फ्लोरीन	फ	१९·००
१०	Neon	Ne	नीअन	नी	२०·१८३
११	Sodium	Na	सोडियम	सो	२२·९९७
१२	Magnesium	Mg	मेगनीशियम	म	२४·३२
१३	Aluminium	Al	ऐल्यूमिनियम	ऐ	२६·९८
१४	Silicon	Si	सिलिकन	सि	२८·०९
१५	Phosphorus	P	फॉसफोरस	फा	३०·९७५

परमाणु संख्या	तत्त्व का नाम (अंग्रेजी)	संकेत अंग्रेजी	तत्त्व का नाम (हिन्दी)	संकेत हिन्दी	परमाणु-भार
१६	Sulphur	S	गन्धक (सलफर)	ग	३२ ०६६
१७	Chlorine	Cl	क्लोरीन	क्ल	३५·४५७
१८	Argon	A	आर्गन	आ	३९·९४८
१९	Potassium	K	पोटैसियम	प	३९·१
२०	Calcium	Ca	कैलसियम	कै	४०·०८
२१	Scandium	Sc	स्कैण्डियम	स्क	४४ ९६
२२	Titanium	Ti	टाइटैनियम	टा	४७ ९०
२३	Vanadium	V	वेनेडियम	वे	५०·९५
२४	Chromium	Cr	क्रोमियम	क्र	५२ ०१
२५	Manganese	Mn	मैगनीज	मा	५४·९३
२६	Iron	Fe	लोहा (आइरन)	लो	५५ ८५
२७	Cobalt	Co	कोबल्ट	को	५८·९४
२८	Nickel	Ni	निकेल	नि	५८·६९
२९	Copper	Cu	ताँबा, ताम्र (कापर)	ता	६३·५४
३०	Zinc	Zn	यशद, जस्ता	य	६५·३८
३१	Gallium	Ga	गैलियम	गै	६९·७२
३२	Germanium	Ge	जर्मेनियम	ज	७२·६०
३३	Arsenic	As	आर्सेनिक	अ	७४ ९१
३४	Selenium	Se	सेलीनियम	से	७८·९६
३५	Bromine	Br	ब्रोमीन	ब्र	७९ ९१६
३६	Krypton	Kr	क्रुप्टन	क्रु	८३·८
३७	Rubidium	Rb	रुबिडियम		८५·४८
३८	Strontium	Sr	स्ट्रौशियम	स्ट्र	८७·६३
३९	Yttrium	Y	यिट्रियम	यि	८८ ९२
४०	Zirconium	Zr	ज़रकोनियम	जि	९१·२२
४१	Niobium	Nb	नायोबियम	ना	९२·९१
४२	Molybdenum	Mo	मॉलिबडीनम	मो	९५·९५
४३	Technetium	Tc	टेक्नीशियम	ट	—
४४	Ruthenium	Ru	रूथेनियम	रू	१०१·७
४५	Rhodium	Rh	रोडियम	रो	१०२·९१
४६	Palladium	Pd	पैलेडियम	पै	१०६·७
४७	Silver	Ag	चाँदी, रजत, सिलवर	र	१०७·८८
४८	Cadmium	Cd	कैडमियम	का	११२·४१
४९	Indium	In	इण्डियम	डि	११४·७६
५०	Tin	Sn	वग, राँगा (टिन)	टि	११८·७०

परमाणु संख्या	तत्त्व का नाम अंग्रेजी	संकेत अंग्रेजी	तत्त्व का नाम (हिन्दी)	संकेत हिन्दी	परमाणु-भार
५१	Antimony	Sb	एण्टिमनी, स्टीबियम	स्ट	१२१·७६
५२	Tellurium	Te	टेलूरियम	टे	१२७·६१
५३	Iodine	I	आयोडीन	इ	१२६·९१
५४	Xenon	Xe	जीनन	जी	१३१·३
५५	Caesium	Cs	सीजियम	सै	१३२·९१
५६	Barium	Ba	बेरियम	बे	१३७ ३६
५७	Lanthanum	La	लैन्थेनम	लै	१३८·९२
५८	Cerium	Ce	सीरियम	स	१४०·१३
५९	Praseodymium	Pr	प्रेसिओडीमियम	प्र	१४०·९२
६०	Neodymium	Nd	नोओडोमियम	नो	१४४·२७
६१	Promethium	Pm	प्रोमेथियम	प्रू	—
६२	Samarium	Sm	सेमेरियम	स्म	१५०·४३
६३	Europium	Eu	यूरोपियम	यू	१५२ ०
६४	Gadolinium	Gd	गैडोलीनियम	गा	१५६·९
६५	Terbium	Tb	टरबियम	ट्र	१५९ २
६६	Dysprosium	Dy	डिस्प्रोसियम	ड	१६२·४६
६७	Holmium	Ho	होलमियम	हौ	१६२ ९४
६८	Erbium	Er	एरबियम	ए	१६७·२
६९	Thulium	Tm	थूलियम	थू	१६९·४
७०	Ytterbium	Yb	यिटरबियम	ब	१७३·०४
७१	Lutetium	Lu	लुटेशियम	लु	१७४·९९
७२	Hafnium	Hf	हैफनियम	हैं	१७८ ६
७३	Tantalum	Ta	टैण्टलम	टं	१८०·८८
७४	Tungsten	W	टग्सटन, वुल्फ्राम	वु	१८३·९२
७५	Rhenium	Re	रैनियम	रै	१८६·३१
७६	Osmium	Os	ऑसमियम	मि	१९०·२
७७	Iridium	Ir	इरीडियम	री	१९३·१
७८	Platinum	Pt	प्लैटिनम	प्ल	१९५·२३
७९	Gold	Au	सोना, स्वर्ण (गोल्ड)	स्व	१९७·२
८०	Mercury	Hg	पारा, पारद, मरकरी	पा	२००·६१
८१	Thallium	Tl	थैलियम	थै	२०४·३९
८२	Lead	Pb	सीसा (लेड)	सी	२०७·२१
८३	Bismuth	Bi	बिसमथ	बि	२०९·०
८४	Polonium	Po	पोलोनियम	पो	२१०
८५	Astatine	At	एस्टैटोन	स्टै	—

परमाणु संख्या	तत्त्व का नाम (अंग्रेजी)	संकेत अंग्रेजी	तत्त्व का नाम (हिन्दी)	संकेत हिन्दी	परमाणु-भार
८६	Radon	Rn	रैडन	रै	२२२
८७	Francium	Fr	फ्रैंसियम	फ्र	—
८८	Radium	Ra	रेडियम	रे	२२६·०५
८९	Actinium	Ac	ऐक्टीनियम	न्य	२२७
९०	Thorium	Th	थोरियम	थो	२३२·१२
९१	Protactinium	Pa	प्रोटैक्टीनियम	प्रो	२३१
९२	Uranium	U	यूरेनियम	यू	२३८·०७
९३	Neptunium	Np	नेपट्यूनियम	नै	
९४	Plutonium	Pu	प्लूटोनियम	प्लू	
९५	Americium	Am	अमेरिकियम	मृ	
९६	Curium	Cm	क्यूरियम	क्यू	
९७	Berkelium	Bk	बर्केलियम	बा	
९८	Californium	Cf	कैलीफोरनियम	क्ली	

प्रश्न

१ रासायनिक सयोग के नियम क्या है ? प्रत्येक का एक एक उदाहरण दो। इनका परमाणु-वाद से क्या सम्बन्ध है ?

२. द्रव्य के नित्यत्व नियम की विवेचना करो। इस नियम का वर्त्तमान रूप क्या है ?

३ डाल्टन के परमाणु-वाद का सक्षिप्त वर्णन दो। इसके लिए क्या रासायनिक प्रमाण है ? आधुनिक अनुसन्धानो ने इस वाद मे क्या परिवर्तन किया है ?

४. तत्त्वो के तुल्याक भार निकालने की विधियो का वर्णन करो।

५ एवोगैड्रो नियम क्या है ? किन विचारो के आधारो पर एवोगैड्रो ने अपनी कल्पना प्रस्तुत की ? बताओ रसायन शास्त्र मे इसका क्या महत्व है ?

६ सयोजकता की परिभाषा लिखो। संयोजकता के बारे मे फ्रैंकलैण्ड तथा केकूले के विचारो का वर्णन करो।

७. रसायन शास्त्र की प्रगति के साथ सयोजकता सम्बन्धी धारणाओ में जो परिवर्तन हुए, उनका उल्लेख सक्षेप मे दो।

८. ०·०३९६ ग्राम धातु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में पूर्णतया घोली गयी। यदि प्राप्त हाइड्रोजन को जल में परिवर्तित करने के लिए २७° श तथा ६८० मि० मी० दबाव पर १३·७५ घ० से० आक्सिजन की आवश्यकता हुई, तो उस धातु का तुल्याक भार निकालो।

(मैसूर बी० एस-सी०; उत्तर, १९·६५)

९. १९३२ में बैक्सटर तथा बेरेन्स नामक वैज्ञानिको ने लैन्थेनम का परमाणु भार निकालने के लिए उसके ब्रोमाइड को रजत नाइट्रेट से अवक्षिप्त किया और अवक्षेप का भार मालूम किया। उनके कुछ प्रयोग-फल निम्न थे--

लैन्थेनम ब्रोमाइड की मात्रा	रजत ब्रोमाइड की मात्रा
४·०१०९० ग्राम	५·९६७४३ ग्राम
६·५७७२७ ग्राम	९·७८५४३ ग्राम

रजत तथा ब्रोमीन का परमाणु भार १०७·८८ तथा ७९·९१६ मान कर लैन्थेनम का परमाणु भार निकालो।

(उत्तर, १३८·९२, १३८·९३)

१०. किसी नए तत्त्व का परमाणु भार किस प्रकार निर्धारित करोगे ?

एक तत्त्व के क्लोराइड में ३७·३२२% क्लोरीन है। क्लोराइड का वाष्पीय घनत्व १९० है तथा तत्त्व का विशिष्ट ताप ०·०२७६ है। तत्त्व का परमाणु भार तथा क्लोराइड का सूत्र निकालो।

(देहली बी० एस-सी० १९३७; उत्तर, २३८·५६, त क्ल$_4$)

११. किसी तत्त्व 'त' के क्लोराइड में २९·३४% क्लोरीन है और यह क्लोराइड सोडियम क्लोराइड से समाकृतत्व प्रदर्शित करता है। तत्त्व का परमाणु भार निकालो तथा अपनी विधि में प्रयोगित सिद्धान्तों का भली भाँति स्पष्टीकरण करो। परमाणु भार के प्राप्त मान की पुष्टि के लिए तुम क्या प्रयोग कर सकते हो ?

(कलकत्ता, बी० एस-सी०, १९३८; उत्तर ८५·५)

१२. आयोडीन का परमाणु भार निकालने के लिए १४·४१८८९ ग्राम रजत आयोडाइड को रजत क्लोराइड में परिवर्तित करने पर ८·८०२२८ ग्राम क्लोराइड प्राप्त हुआ, तो आयोडीन का परमाणु भार निकालो। रजत तथा क्लोरीन का परमाणु भार क्रमशः १०७·८८ तथा ३५·४५७ है।

(उत्तर, १२६·९१८)

अध्याय २

तत्त्वों का वर्गीकरण

(Classification of Elements)

१८. धात्वीय तथा अधात्वीय तत्त्व—रसायन शास्त्र के उत्थान के साथ ही साथ विभिन्न तत्त्वों तथा उनके यौगिकों के गुणों का ज्ञान अधिक विस्तृत होता गया और शीघ्र ही वैज्ञानिक इस बढते हुए ज्ञान को स्मरण रखने मे अपने को असमर्थ पाने लगे। इस कठिनाई के समाधान के लिए रसायनज्ञो ने तत्त्वो को उनके गुणो के आधार पर वर्गीकृत करने का प्रयत्न किया।

इस दिशा मे सबसे पहला प्रयत्न तत्त्वों को धातु तथा अधातु समूहो मे बाँटने का किया गया। धातु समूह मे सोडियम, मेगनीशियम के समान हलके तत्त्वो से लेकर सोना, चाँदी, ताँबा, सीसा आदि के समान भारी घनत्व वाले तत्त्व भी रक्खे गए। अधातु वर्ग में हाइड्रोजन, ऑक्सिजन के समान गैसीय तत्त्व, ब्रोमीन तथा आयोडीन के समान वाष्पशील तत्त्व तथा कार्बन, सिलिकन, फॉसफोरस ऐसे अवाष्पशील तत्त्व तक सम्मिलित किए गए। इस वर्गीकरण मे आरम्भ ही से यह कठिनाई पड़ी कि कुछ तत्त्वों मे धात्वीय तथा अधात्वीय दोनों गुण विद्यमान थे जिससे यह निर्णय करना कठिन था कि उन्हे किस समूह मे रक्खा जाए। आर्सेनिक, एण्टिमनी, टेलूरियम आदि ऐसे तत्त्वों के उदाहरण है जिनमें दोनों समूहो के गुण विद्यमान है और इन्हे एक तीसरे समूह मे रक्खा गया जिसको **उपधातु** (metalloid) कहा जाता है। निम्न तालिका में धातुओं तथा अधातुओं के गुणों की तुलना दी गयी है—

धातु	अधातु
१. भास्मिक ऑक्साइड बनाते है।	अम्लीय ऑक्साइड बनाते है।
२. बहुधा खनिज अम्लो मे घुल कर हाइड्रोजन मुक्त करते है।	साधारणतया खनिज अम्लो मेंन ही घुलते।
३. हाइड्रोजन के साथ यौगिक नहीं बनाते और यदि यौगिक बनाते भी है, तो इनके हाइड्राइड बडे अस्थायी होते है।	हाइड्रोजन के साथ स्थायी हाइड्राइड बनाते है।
४. पारे को छोड कर अन्य धातुये साधारण तापक्रम पर ठोस होती है। इनका द्रवणांक और क्वथनाक बहुत ऊँचा होता है।	कार्बन, बोरन तथा सिलिकन को छोड कर अन्य अधातुये या तो द्रव या गैस होती है या निम्न द्रवणाक तथा क्वथनाक वाले ठोस होते है।
५. इनका घनत्व अधिक होता है।	इनका घनत्व कम होता है।
६. घनवर्धनीय होते है।	अघनवर्धनीय होते है।
७. ताप तथा विद्युत् के सुचालक होते है और इनकी चालकता तापक्रम के साथ बढती है।	ताप तथा विद्युत् के कुचालक होते है ओर इनकी चालकता तापक्रम के साथ घटती है।

१९. डोबरीनर के त्रिक् समूह—डोबरीनर (Dobereiner) ने १८२० के लगभग तत्त्वों के गुणों का अध्ययन करने पर यह देखा कि समान रासायनिक गुण वाले तत्त्वों के परमाणु भारों के बीच एक विशेष सम्बन्ध विद्यमान है। जैसे ब्रोमीन का परमाणु भार क्लोरीन तथा आयोडीन के परमाणु भारों का मध्यमान (average) है। इसी तरह सोडियम का परमाणु भार लीथियम तथा पोटैसियम के परमाणु भारो का मध्यमान है और सोडियम के गुण भी लीथियम तथा पोटैसियम के गुणो के बीच के ही है। अर्थात् डोबरीनर ने देखा कि समान गुणों वाले तीन तत्त्वो के समूह पाए जाते है जिनमे मध्य तत्त्व का परमाणु भार तथा अन्य गुण अन्य दो तत्त्वों के परमाणु भारों तथा गुणों के मध्यमान होते है। इन तीन तत्त्वों के समूहो को 'डोबरीनर के त्रिक्' (triad) कहते है।

उदाहरणार्थ—

(१)	क्लोरीन	ब्रोमीन	आयोडीन
	३५·५	८०	१२७
(२)	लीथियम	सोडियम	पोटैसियम
	६·९४	२३·००	३९·१
(३)	कैलसियम	स्ट्रोशियम	बेरियम
	४०·०८	८७·६३	१३७·३६
(४)	गन्धक	सेलीनियम	टेलूरियम
	३२	७९	१२८

इनके अतिरिक्त डोबरीनर ने एक अन्य प्रकार के त्रिक् समूहो की ओर ध्यान दिलाया जिनके परमाणु भार लगभग बराबर होते है—

(१)	लोहा	कोबल्ट	निकेल
	५५·४८	५८·९४	५८·६९
(२)	रूथेनियम	रोडियम	पैलेडियम
	१०१·७	१०२·९१	१०६·७
(३)	ऑसमियम	इरीडियम	प्लैटिनम
	१९०·२	१९३ १	१९५·२५

१९. न्यूलैण्ड्स के सप्तक समूह—सन् १८५२ मे ग्लैडस्टन (Gladstone) ने सर्व प्रथम परमाणु भारो के आधार पर तत्त्वो के वर्गीकरण का प्रयत्न किया परन्तु उन दिनों परमाणु भारों की कई प्रणालियाँ प्रचलित थीं और अनेक परमाणु भार गलत थे, इसलिए उसका यह प्रयत्न बिल्कुल असफल रहा। सन् १८५६ में कैनित्सारो (Cannizaro) की परमाणु-भार की प्रणाली सब वैज्ञानिकों द्वारा स्वीकृत हो गयी और स्टास (Stas) ने उसकी और भी उन्नति की। इसके अनन्तर सन् १८६४ मे वैज्ञानिक न्यूलैण्ड्स (Newlands) ने इन नये परमाणु भारों के आधार पर तत्त्वो को वर्गीकृत किया। उसने एक के बाद एक क्रमशः गुरुतर परमाणु भारों की अपेक्षा से तत्त्वो को इस प्रकार रक्खा—

हाइड्रोजन	लीथियम	बेरीलियम	बोरन	कार्बन	नाइट्रोजन	ऑक्सिजन
१	७	९	११	१२	१४	१६

इस प्रकार जब उसने ७ तत्त्व रख लिए तब ऑक्सिजन के आगे आठवाँ तत्त्व क्लोरीन मिला, जो हाइड्रोजन के समान गैस था, नवाँ तत्त्व सोडियम लीथियम से मिलता जुलता था, दसवाँ तत्त्व मेगनीशियम बेरीलियम के सदृश था; अतः उसने ८ वें तत्त्व से एक नयी पंक्ति आरम्भ की। १७ वें तत्त्व क्लोरीन पहुँचने पर उसने फ्लोरीन और क्लोरीन की स्पष्ट सादृश्य को ध्यान में रखते हुए क्लोरीन को फ्लोरीन के नीचे रक्खा और फिर अगले तत्त्वों को तीसरी पंक्ति में लिखा। इस प्रकार प्रथम २१ तत्त्वों को न्यूलैण्ड्स ने इस प्रकार लिखा।

हाइड्रोजन	लीथियम	बेरीलियम	बोरन	कार्बन	नाइट्रोजन	ऑक्सिजन
१	७	९	११	१२	१४	१६
फ्लोरीन	सोडियम	मेगनीशियम	ऐल्यूमिनियम	सिलिकन	फॉसफोरस	गंधक
१९	२३	२४	२७	२८	३१	३२
क्लोरीन	पोटैसियम	कैलसियम	क्रोमियम	टाइटेनियम	मैंगनीज	लोहा
३५.४	३९	४०	५२	४८	५५	५६

यह ध्यान रखना चाहिए कि न्यूलैण्ड्स के समय सब तत्त्व ज्ञात न थे और बहुत से तत्त्वों का परमाणु भार ठीक मालूम न था (नहीं तो वह क्रोमियम के बाद टाइटेनियम को न रखता)। कैलसियम तक तो यह क्रम ठीक चला, परन्तु न्यूलैण्ड्स को इस बात का इतना दृढ विश्वास हो गया कि सात-सात तत्त्वों की पंक्तियाँ बनाई जा सकती हैं कि उसने तत्त्वों के गुणों की अवहेलना कर के भी फॉसफोरस वर्ग में मैंगनीज और गन्धक वर्ग में लोहे को रख दिया। प्रत्येक पंक्ति को एक **सप्तक** (octave) कहते हैं; न्यूलैण्ड्स ने सप्तक का यह विचार 'स रे ग म प ध नि' संगीत के सप्तक से लिया था। इस वर्गीकरण में इतने स्पष्ट दोष थे कि वैज्ञानिक इसकी ओर विशेष आकर्षित नहीं हुए और कुछ ने तो न्यूलैंड्स के इस वर्गीकरण का बहुत परिहास उड़ाया, परन्तु २१ वर्ष बाद रॉयल सोसायटी ने न्यूलैण्ड्स को परमाणु भार के आधार पर तत्त्वों के वर्गीकरण के उपलक्ष में डेवी पदक प्रदान किया।

इसी प्रकार वैज्ञानिक 'डि चैंकोर्टों' (de Chancourtois) ने सन् १८६२ में परमाणु-भारों के क्रम से तत्त्वों को एक सर्पिल-कुण्डली के रूप में रखने का प्रयत्न किया, परन्तु इस ओर भी वैज्ञानिकों का ध्यान बहुत कम आकर्षित हुआ और अब ये प्रयास केवल ऐतिहासिक महत्व के माने जाते हैं।

२०. मैण्डलीफ (Mendeleeff) का आवर्त्त-नियम—सन् १८६९ मे रूस के एक नवयुवक रसायनज्ञ मैण्डलीफ ने अपना आवर्त्त-नियम घोषित किया। मैंण्डलीफ का जन्म १८३४ में एक निर्धन अध्यापक के घर में हुआ था, प्रारम्भिक शिक्षा के बाद उसने २ वर्ष जर्मनी के हाइडेलबर्ग मे व्यतीत किए और सन् १८६७ मे उसे सेण्ट पीटर्सबर्ग विश्वविद्यालय मे सामान्य रसायन का आचार्य नियुक्त किया गया। अपने विद्यार्थियों को असख्य रासायनिक पदार्थो के गुणों को समझाने के लिए मैण्डलीफ ने अपने समय को बिल्कुल अपर्याप्त पाया। इस कठिनाई का समाधान करने के लिए उसने यह प्रयत्न आरम्भ किया कि समान गुणों वाले तत्त्वो को एक वर्ग मे पढाया जाए। इन्ही प्रयत्नों के फलस्वरूप उसने आवर्त्त नियम की घोषणा की। इस नियम के अनुसार—**तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुण उनके परमाणु भारों के आवर्त्त फलक है।**

मैण्डलीफ ने भी न्यूलैण्ड्स ही की भांति परमाणु भारो के क्रम मे तत्त्वों का वर्गीकरण आरम्भ किया, पर वह सप्तक-सिद्धान्त के प्रति अन्धविश्वासी न था। उसका मुख्य उद्देश्य समान गुणों वाले तत्त्वो को एक वर्ग मे रखना था; कही कही तो उसे गुणो की समानता के समवन्य मे परमाणु भार के क्रम की भी उपेक्षा करनी पडी। उदाहरणार्थ टेलूरियम का परमाणु भार (१२७·५) आयोडीन के परमाणु भार (१२६·९२) से अधिक था, फिर भी उसने आयोडीन को टेलूरियम के बाद स्थान दिया क्योकि इससे समान गुणों वाले तत्त्व 'फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन' एक वर्ग मे आ जाते थे।

नये तत्त्वों की कल्पना—इसके अतिरिक्त एक अन्य कठिनाई के समाधान मे तो मैण्डलीफ ने और भी अधिक कुशाग्र-बुद्धि तथा दूर-दर्शिता का परिचय दिया। मैण्डलीफ के काल मे सब तत्त्व ज्ञात नही थे; उसने जब प्रथम आवर्त्त-संविभाग (periodic classification) दिया तो उसमें केवल ६३ तत्त्व थे। पहले तत्त्व हाइड्रोजन से ले कर सत्रहवें तत्त्व कैलसियम तक मैडण्लीफ का वर्गीकरण न्यूलैण्ड्स ही के समान था। न्यूलैण्ड्स ने कैलसियम के बाद क्रोमियम को स्थान दिया था और उसके बाद टाइटेनियम को; परन्तु १८६५ में रास्को (Roscoe) नामक वैज्ञानिक ने वेनेडियम की पञ्च-संयोजकता को प्रदर्शित कर उसका परमाणु भार ५१

निर्धारित किया और इस प्रकार संशोधित परमाणु भारों को ध्यान मे रखते हुए कैलसियम के बाद बोरन ओर ऐल्यूमिनियम के नीचे टाइटेनियम आता था; कार्बन तथा सिलिकन के नीचे वेनेडियम को स्थान मिलता था। यह स्पष्ट था कि टाइटेनियम की ४ सयोजकता और अन्य गुणो को ध्यान मे रखते हुए उसके लिए अधिक उपयुक्त स्थान कार्बन तथा सिलिकन के नीचे था। और इसी प्रकार वेनेडियम के लिए अधिक उपयुक्त स्थान नाइट्रोजन और फॉस-फोरस के नीचे था। मैण्डलीफ ने गुणों का अधिक ध्यान रक्खा और इन तत्त्वों को उनके उपयुक्त स्थानों में स्थान दिया, इससे ऐल्यूमिनियम के नीचे एक स्थान रिक्त रह गया। मैण्डलीफ ने कहा कि यह एक अज्ञात तत्त्व के लिए स्थान खाली है। इस प्रकार अज्ञात तत्त्वों के लिए स्थान रिक्त छोड कर मैण्डलीफ ने समान गुणों वाले तत्त्वों को ही एक वर्ग मे रक्खा। परन्तु इस कुशाग्र-बुद्धिवाले रसायनज्ञ ने उन स्थानों को रिक्त ही न छोड कर कल्पित तत्त्वों जैसे एका-ऐल्यूमिनियम, एकासिलिकन तथा एका-बोरन द्वारा उन स्थानो की पूर्ति की और आस-पास वाले तत्त्वों के गुणों के आधार पर उसने इन अज्ञात कल्पित तत्त्वों के गुणों का भी वर्णन किया। वर्षो बाद जब अन्य रसायनज्ञ इन तत्त्वों की यथार्थ गवेषणा में सफल हुए, तो उन्होने देखा कि मैण्डलीफ द्वारा जो गुण इन्हे दिए गए थे वे बिल्कुल ही ठीक थे। उदाहरणार्थ निम्न तालिका मे १८७१ मे मैण्ड-लीफ द्वारा कल्पित तत्त्व 'एका सिलिकन' तथा १८८६ मे विकलर (Winkler) द्वारा गवेषित गए तत्त्व 'जरमेनियम' के गुणों की तुलना दी गई है—

एका-सिलिकन (मैण्डलीफ का अनुमान १८७१)	जरमेनियम (विंकलर १८८६)
१. परमाणु भार ७२	परमाणु भार ७२.६।
२. आपेक्षिक घनत्व ५.५	आपेक्षिक घनत्व ५.४७।
३. पारमाणविक आयतन १३	पारमाणविक आयतन १३.२।
४. रग मैला धूसर	रंग धूसर श्वेत।
५. जलने पर श्वेत चूर्ण ऑक्साइड	जलने पर श्वेत ऑक्साइड।
६. भाप को कठिनाई से विभाजित करेगा।	भाप को विभाजित नही करता।

एका-सिलिकन (मैण्डलीफ का अनुमान १८७१)	जरमेनियम (विंकलर १८८६)
७. अम्ल के साथ क्षीण प्रतिक्रिया होगी	हाइड्रो क्लोरिक अम्ल से प्रतिक्रिया नहीं करता।
८. क्षारों से विशेष क्रिया न होगी	कास्टिक पोटाश के घोल से कोई क्रिया नही करता। द्रवित कास्टिक पोटाश ऑक्सीकृत कर देता है।
९. ऑक्साइड का घनत्व ४.७ होगा	ऑक्साइड का घनत्व ४.७०३ है।
१०. टेट्राक्लोराइड द्रव होगा जिसका क्वथनांक १००° से नीचा होगा और ०° श पर उसका घनत्व १.९ होगा	टेट्रा क्लोराइड द्रव है जिसका क्वथनांक ८६° श है और १८° श पर उसका धनत्व १.८८७ है।

इसी प्रकार मैण्डलीफ ने जिन तत्त्वों एका-ऐल्यूमिनयम तथा एका-बोरन की कल्पना की थी, उनके गुण गैलियम (१८७६) तथा स्कैंडियम (१८७९) के समान सिद्ध हुए। इसके अतिरिक्त मैगनीज के सप्तम समूह मे मैंडलीफ ने एका-मैगनीज तथा द्वि-मैंगनीज की कल्पना भी की थी। ये तत्त्व बाद को नोडक (Noddack) तथा टके (Tacke) ने १९२५ मे पता लगाए और इनका नाम मैसूरियम (masurium) तथा रैनियम (rhenium) रक्खा गया। गत कुछ वर्षो मे यह सिद्ध हुआ है कि मैसूरियम की गवेषणा भ्रान्तिपूर्ण थी और वह प्रकृति में नही पाया जाता। उसे पेरियर (Perrier) तथा सेग्र (Segre) नामक वैज्ञानिको ने कृत्रिम विधियों से बनाया और इसे टेक्नीशियम(technetium) (यूनानी शब्द technetos का अर्थ है कृत्रिम) का नाम दिया गया।

परमाणुभारों का संशोधन—मैण्डलीफ के समय मे तत्त्वो के जो परमाणु भार ज्ञात थे उनके आधार पर कुछ तत्त्वों का स्थान आवर्त्त संविभाग में ठीक नही बैठता था। मैण्डलीफ को अपने आवर्त्त नियम पर इतना विश्वास था कि उन्होने यह विचार प्रस्तुत किया कि इन तत्त्वों के परमाणु भार ठीक नही है और उन्होंने उन्हे संशोधित किया। बात यह

थी कि इन तत्त्वों के तुल्यांक भार तो ठीक निकाले गए थे परन्तु संयोजकताये ठीक प्रकार निश्चित नही की जा सकी थी, जिससे इनके परमाणु भार गलत आए थे।

उदाहरणार्थ इण्डियम का तुल्याक भार ३७.७ निर्धारित हुआ। खनिजो में यशद (जस्ते) के साथ पाए जाने के कारण इसको भी यशद की ही तरह द्वि-सयोजक मानकर इसका परमाणुभार ३७·७ × २ = ७५·४ निश्चित हुआ। इस प्रकार परमाणुभार के दृष्टि कोण से इसे आर्सेनिक (७५) तथा सेलेनियम (७९·२) के बीच मे स्थान मिलना चाहिए, परन्तु इन वर्गो के तत्त्वो के गुणों से इस तत्त्व के गुण बिल्कुल भिन्न है, इस लिए गुणो के आधार पर इण्डियम को इस स्थान पर रखना अनुचित था। मैण्डलीफ ने घोषित किया कि इण्डियम की सयोजकता २ नही वरन् ३ है, इसलिए इसका परमाणु भार ३७·७ × ३ = ११३ १ होना चाहिए। इण्डियम त्रि-सयोजक तत्त्व ऐल्यूमिनयम की भाँति फिटकरी बनाता है जिसमे इण्डियम त्रि-सयोजक है। यदि इण्डियम का परमाणुभार ११३·१ मान लिया जाए, तो उसे कैडमियम तथा वग (टिन) के बीच में स्थान मिल जायगा; वहाँ के कोष्ठक में एक स्थान रिक्त भी था। बाद को प्रयोग से यह भी सिद्ध हुआ कि इण्डियम का सच्चा परमाणुभार ११४ ८ है। इस प्रकार मैण्डलीफ का अनुमान सत्य निकला। इसके अतिरिक्त मैण्डलीफ ने बेरीलियम, सीजियम, यूरेनियम तथा प्लैटिनम के परमाणु भार भी सशोधित किए।

२१. वर्त्तमान आवर्त संविभाग—उपर्युक्त विवेचन से मैण्डलीफ के आवर्त्त नियम की सत्यता स्पष्ट हो गई होगी। मैण्डलीफ के समय मे केवल ६३ तत्त्व ज्ञात थे ओर जैसे जैसे नए तत्त्वों की गवेषणा होती गई उन्हें **मैण्डलीफ के आवर्त्त संविभाग** मे स्थान मिलता गया। आधुनिक रसायनज्ञ ९८ तत्त्वों से परिचित है ओर वर्त्तमान आवर्त्त सविभाग को अगले पृष्ठ पर दिखलाया गया है।

(१) मैण्डलीफ की पद्धति पर वर्त्तमान सारणी में ९ समूह है जो ऊर्ध्व रेखा में स्थित है। ये समूह क्रमशः शून्य समूह, प्रथम समूह, द्वितीय समूह, तृतीय समूह....तथा अष्ठम समूह कहलाते है। अष्ठम समूह को **परिवर्तनीय** (transitional) समूह भी कहते है।

(२) प्रथम समूह से लेकर सप्तम समूह तक प्रत्येक समूह दो उपसमूहो मे विभाजित है। इन्हे क-उपसमूह तथा ख-उपमसूह कहते है। शून्य और अष्टम समूहों मे कोई उपसमूह नही है।

(३) दाये से वाये जाने वाली ७ अनुप्रस्थ श्रेणियाँ है। पहली श्रेणी या पक्ति मे एक तत्त्व हाइड्रोजन है। दूसरी तथा तीसरी पक्ति दोनो मे ८-८ तत्त्व है। इन दोनों पंक्तियों के तत्त्वो के गुण परस्पर बहुत मिलते है। उदाहरणार्थ लीथियम तथा सोडियम; बेरीलियम तथा मेगनीशियम; फ्लोरीन तथा क्लोरीन के गुणों में बहुत निकट समानता है। इस प्रकार यदि आठ तत्त्वो की पहली पंक्ति को **'प्रथम आवृत्ति'** का नाम दे तो यह स्पष्ट है कि प्रथम तथा द्वितीय आवृत्ति के गुण परस्पर बहुत मिलते है। इन दो आवृत्तियो के तत्त्वो को **प्रतिनिधि तत्त्व** (typical elements) माना जाता है।

मैण्डलीफ सविभाग के तीसरी तथा चौथी आवृत्ति मे १८-१८ तत्त्व है इसलिए उन्हे प्रथम तथा द्वितीय दीर्घ आवृत्ति भी कहा जा सकता है। पाँचवी आवृत्ति मे ज़ीनन से लेकर स्टैटिन तक ३२ तत्त्व है और छठी आवृत्ति अभी तक अपूर्ण है ओर इस अन्तिम आवृत्ति के केवल १३ तत्त्व अभी तक ज्ञात है।

(४) अष्टम समूह मे लगभग समान परमाणु भार वाले तीन तीन तत्त्व एक ही कोष्ठ मे रख दिए गए है। ये तत्त्व चौथी, पाँचवी तथा छठी श्रेणी के प्रथम आठ तत्त्वो को अपने बाद वाले तत्त्वो से प्रथक करते है। इन पहले वाले आठ तत्त्वों को सारिणी मे थोडा बाँयी ओर खिसका कर लिखा गया है और परिवर्तनीय (आठवाँ) समूह के बाद वाले तत्त्वो को थोडा दायी ओर खिसका कर लिखा जाता है। इस प्रकार खिसका कर रखने से क-उपसमूह तथा ख-उप-समूह अच्छी तरह व्यक्त हो जाते है।

(५) लैन्थेनम के बाद सीरियम (परमाणु सख्या ५८) से लेकर लुटेशियम (७१) तक के १४ तत्त्व एक ही स्थान पर दिखला दिए गए है। इन तत्त्वो के पर-माणु भारो मे थोडा थोडा अन्तर है, परन्तु भौतिक तथा रासायनिक गुणो मे ये तत्त्व परस्पर इतने समान है कि इनको पृथक करना बहुत कठिन कार्य्य है। इन १४ तत्त्वो के समूह को **दुष्प्राप्य पार्थिव** (rare earths) का नाम दिया गया है। ये १४ तत्त्व आवर्त्त सविभाग के नीचे एक पृथक् पक्ति मे दिखाए गए है।

(६) जैसा ऊपर कहा गया है मैण्डलीफ ने अष्टम समूह के तत्त्वों को परिवर्तनीय तत्त्व का नाम दिया। परन्तु आधुनिक रसायन शास्त्र में परिवर्तनीय तत्त्वों की परिभाषा को विस्तृत कर के इनमे दीर्घ आवृत्तियों के मध्य के कुछ और तत्त्व भी सम्मिलित कर लिए गए हैं। उदाहरण के लिए प्रथम दीर्घ आवृत्ति में स्कैण्डियम से यशद तक और द्वितीय दीर्घ आवृत्ति मे यिट्रियम से कैडमियम तक के तत्त्वों को **परिवर्तनीय** (transition) **तत्त्व** कहा जाता है। इन तत्त्वों की संयोजकता स्थिर नही होती, साधारणतः इनके आयन रंगीन होते है और ये अनु-चुम्बकत्व (paramagnetism) प्रदर्शित करते है।

इन परिवर्तनीय तत्त्वों को यदि आवर्त्त संविभाग मे निकाले दें तो प्रत्येक आवृत्ति में पहली दो लघु आवृत्तियों के समान आठ-आठ तत्त्व ही बच जाते हैं और प्रत्येक आवृत्ति के तत्त्वो के गुण **प्रतिनिधि तत्त्वों** (typical elements) के गुणों के बिल्कुल समान होते है—

ही (He)	ली (Li)	ब (Be)	बो (B)	क (C)	न (N)	ओ (O)	फ (F)
नी (Ne)	सो (Na)	म (Mg)	ऐ (Al)	सि (Si)	फा (P)	ग (S)	क्ल (Cl)
आ (A)	प (K)	कै (Ca)	गै (Ga)	ज (Ge)	अ (As)	से (Se)	ब्र (Br)
क्र (Kr)	रु (Rb)	स्ट्र (Sr)	डि (In)	टि (Sn)	स्ट (Sb)	टे (Te)	इ (I)

(७) सातवी श्रेणी मे अभी केवल १३ तत्त्व ज्ञात है। इनमें से अन्तिम ६ तत्त्वों की गवेषणा पिछले ७-८ वर्षों ही मे हुई है और इन्हे **यूरेनियमोत्तर** (trans-uranic) तत्त्व पुकारा जाता है।

२२. आवर्त्त संविभाग की विशेषताएँ- –(१) इस संविभाग से यह स्पष्ट है कि तत्त्वो के भौतिक तथा रासायनिक गुण उनके परमाणु-भारों के आवर्त्त फलक है। इस सविभाग से रसायन-शास्त्र के ज्ञान में बहुत वृद्धि हुई है और गवेषणा कार्य्य में इस संविभाग से आश्चर्यजनक सहायता मिलती है।

(२) एक ही समूह के तत्त्व परस्पर गुणों मे समान होते है। उदाहरणतः शून्य समूह के तत्त्वों हीलियम, नीअन आदि के गुणों में समानता स्पष्ट है। जैसा ऊपर

लिखा गया है कि प्रथम से सप्तम समूह तक के तत्त्व दो उपसमूहों मे विभाजित किए गए हैं। 'क' तथा 'ख' उपसमूहों के तत्त्वों के गुणों में उतनी समानता नही होती जितनी स्वयं 'क' या 'ख' उपसमूह के तत्त्वों में परस्पर होती है। उदाहरण के लिए प्रथम 'क' उपसमूह के तत्त्व लीथियम, सोडियम, पोटैसियम, रुबीडियम तथा सीजियम परस्पर एक दूसरे से बहुत मिलते-जुलते हैं और प्रथम-ख उपसमूह के तत्त्वों ताम्र, रजत तथा स्वर्ण के गुणों मे भी समानता पाई जाती है; परन्तु 'क' उपसमूह के तत्त्वों तथा 'ख' उपसमूह के तत्त्वों मे बहुत कम समानता है।

(३) एक समूह मे (तथा एक ही उपसमूह में) रक्खे गए तत्त्वों की सयोजकता भी एक ही है। उदाहरणतः ऑक्सिजन के प्रति प्रथम समूह के तत्त्वो की सयोजकता १ है, द्वितीय की २, तृतीय की तीन तथा सप्तम की ७ है। इन सयोजकताओं को प्रदर्शित करने वाले योगिको के उदाहरण स्वरूप सो$_२$ ओ (Na_2O), ता ओ (CuO), ऐ$_२$ ओ$_३$ (Al_2O_3), तथा क्ल$_२$ ओ$_७$ (Cl_2O_7) को दिया जा सकता है। अन्तिम समूह के तत्त्व कुछ योगिकों में जैसे मि$_२$ ओ$_८$ (Os_2O_8) मे ऑक्सिजन के प्रति ८ संयोजकता प्रदर्शित करते है।

इसी प्रकार क्लोरीन तथा हाइड्रोजन के प्रति भी प्रथम समूह के तत्त्व १ सयोजकता, द्वितीय के २, तृतीय के ३, चतुर्थ के ४, पञ्चम के ३, छठवे के २ तथा सप्तम समूह के तत्त्व १ सयोजकता प्रदर्शित करते है। इन संयोजकताओं को प्रदर्शित करने वाले योगिकों के निम्न उदाहरण दिए जा सकते है—सो क्ल ($NaCl$), म क्ल$_२$ ($MgCl_2$), ऐ क्ल$_३$ ($AlCl_3$), क क्ल$_४$ (CCl_4), न क्ल$_३$ (NCl_3), क्ल$_२$ ओ (Cl_2O), सो ह (NaH), कै ह$_२$ (CaH_2), ब ह$_३$ (BH_3), क ह$_४$ (CH_4), न ह$_३$ (NH_3), ह$_२$ ओ (H_2O), ह क्ल (HCl)।

(४) मैण्डलीफ के आवर्त्त सविभाग मे किसी भी तत्त्व का स्थान ज्ञात हो जाने पर उसके आस-पास तथा ऊपर नीचे वाले तत्त्वो के गुणो को देख कर उस तत्त्व के गुणों का अनुमान लगाया जा सकता है।

२३. आवर्त्त संविभाग में अपवाद—(१) **हाइड्रोजन का स्थान**—हाइड्रोजन की सयोजकता क्लोरीन के प्रति १ है, अस्तु इसे या तो क्षारीय तत्त्वों के साथ प्रथम समूह मे या फ्लोरीन, क्लोरीन के साथ सप्तम

समूह मे रक्खा जा सकता है। क्षारीय तत्त्वो से अधिक समानता के कारण इसे साधारणतः प्रथम समूह मे स्थान देते है, परन्तु ऐसा करने से हाइड्रोजन और हीलियम के बीच मे कई स्थान रिक्त हो जाते है। इस प्रकार मेण्डलीफ के आवर्त्त संविभाग मे हाइड्रोजन के लिए कोई बिल्कुल उपयुक्त स्थान नही है।

(२) **दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्वों का स्थान**--मैण्डलीफ के सविभाग मे लैन्थेनम के बाद वाले १४ तत्त्वो को एक ही स्थान मे रक्खा जाता है।

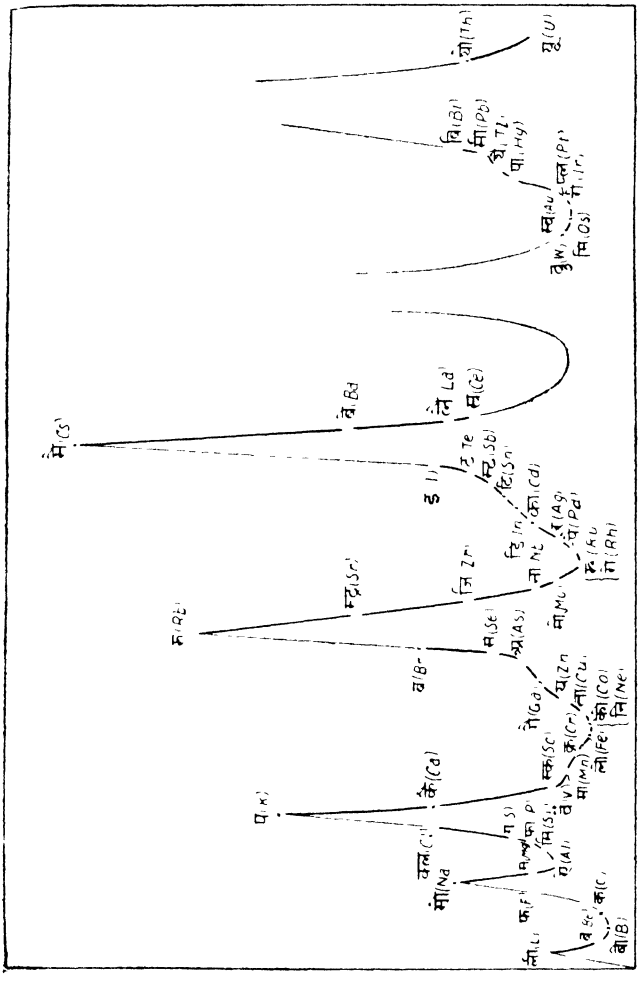
(३) **परमाणु भारों के क्रम का अपवाद**--मैण्डलीफ के सविभाग मे तत्त्व बढ़ते हुए परमाणु भारो के क्रम मे रक्खे गए है, परन्तु तीन स्थानो पर यह क्रम नही माना गया है। पोटैसियम का परमाणु भार (३९.१) आर्गन के परमाणु भार (३९.९४) से कम होते हुए भी उसे आर्गन के बाद स्थान दिया जाता है। इसी प्रकार आयोडीन (१२६.९१) तथा निकेल (५८.६९) के परमाणु भार क्रमशः टेलूरियम (१२७.६) तथा कोबल्ट (५८.९४) के परमाणु-भारों से कम है, तो भी उन्हे टेलूरियम तथा कोबल्ट के बाद स्थान मिलता है।

मैण्डलीफ के समय मे ये तीन तत्त्व आवर्त्त नियम के अपवाद माने जाते थे। गत ४०-५० वर्ष की गवेषणाओ के फलस्वरूप आज रसायनज्ञ यह जानते है कि तत्त्वों का परमाणु-भार कोई स्थिर सख्या नही है; एक ही तत्त्व के भिन्न परमाणुओं का भार भिन्न हो सकता है। इस प्रकार परमाणु भार मे भिन्न परन्तु अन्य सब गुणो मे समान तत्त्वों को **समस्थानिक** (isotopes) पुकारा जाता है क्योकि मैण्डलीफ के सविभाग मे किसी तत्त्व के समस्थानिकों को एक ही स्थान दिया जाता है। चौथे अध्याय मे तुम पढोगे कि किसी तत्त्व के समस्थानिको के केन्द्र (nucleus) पर उपस्थित धनावेश एक ही होता है और केन्द्र के बाहर भ्रमण करने वाले ऋणाणुओ (electrons) की सख्या भी एक ही होती है। ऋणाणुओ की इस सख्या को **परमाणु सख्या** (atomic number) कहते है और यह आवर्त्त संविभाग मे उस तत्त्व की क्रम-सख्या के बराबर होती है। उदाहरणत. हाइड्रोजन की परमाणु संख्या १ है ओर यूरेनियम की ९२। यदि परमाणु-भार के स्थान पर तत्त्वों को परमाणु-सख्या के आधार पर रक्खा जाए, तो आवर्त्त संविभाग मे उपर्युक्त तीन अपवाद नही रहते। अस्तु

मैण्डलीफ के आवर्त्त नियम को अब हम सशोधित रूप में इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं—

"तत्त्वों के भौतिक एवं रासायनिक गुण उन तत्त्वों की परमाणु संख्या के आवर्त्त-फलक हैं।"

२४ लोथर मेयर (Lothar Meyer) **का आवर्त्त वक्र**—मैण्डलीफ ने जिस समय आवर्त्त नियम का आविष्कार किया, लगभग उन्ही वर्षो (१८७०-७१)



चित्र ३
लोथर मेयर का आवर्त्त-वक्र

मे लोथर मेयर ने भी इस नियम को दूसरी तरह व्यक्त किया। यदि तत्त्वों के परमाणु भारो को उनकी ठोस अवस्था वाले घनत्व से भाग दे दिया जाय, तो जो भागफल आएगा, उसे **परमाणु आयतन** (atomic volume) कहा जा सकता है। लोथर मेयर ने इस वक्र को इस प्रकार खीचा कि य-अक्ष पर उसने परमाणु-भार लिए और र-अक्ष पर परमाणु-आयतन (चित्र ३)।

ऐसा करने पर उसे एक आवर्त्त वक्र मिला, अर्थात् ऐसा वक्र जो पहले ऊपर चढ़ता है और कुछ दूर जा कर फिर नीचे उतरता है, और फिर ऊपर उठता है, फिर नीचे उतरता है। ऐसा लगभग ५-६ बार होता है। इस वक्र से निम्न विशेषतायें स्पष्ट होती हैं—

(१) वक्र के शिखर पर लोथियम, सोडियम, पोटैसियम, रुबीडियम और सीजियम तत्त्व हैं (प्रथम समूह के क्षारीय तत्त्व)।

(२) शिखर से बायी ओर नीचे उतर कर क्षार तत्त्वों से ठीक पहले शून्य समूह के तत्त्व हीलियम, नीअन आदि को स्थान मिलेगा, ये तत्त्व लोथर मेयर के वक्र पर नही दिखलाए गए है, क्योकि ये उस समय अज्ञात थे।

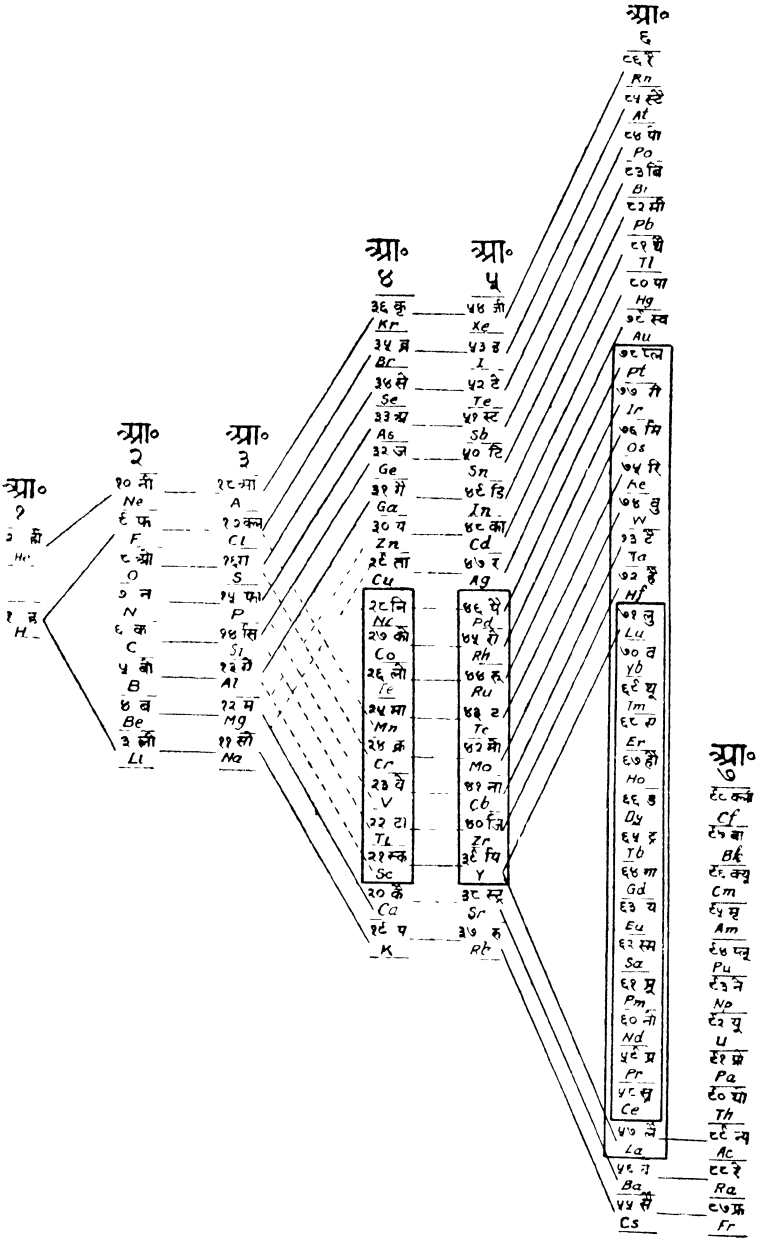
(३) शून्य ममूह के तत्त्वो के नीचे ही सप्तम समूह के हेलोजन तत्त्व फ्लोरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन है।

(४) वक्र के शिखर से दायी ओर नीचे उतरने पर द्वितीय समूह के तत्त्व बेरीलियम, मेगनीशियम, कैलसियम, स्ट्रौशियम तथा बेरियम है।

(५) अष्टम समूह के परिवर्त्तनीय तत्त्व (लोहा, कोबल्ट, निकेल), (रूथेनियम, रोडियम, पैलेडियम), और (ऑसमियम, इरीडियम, प्लैटिनम) इन वक्रो के पेदो मे समान रूप से स्थित है। इनसे ठीक ऊपर पेदे के दाहिनी ओर के भाग पर क्रमशः ताम्र, रजत तथा स्वर्ण है और बायी ओर मेगनीज, रैनियम ओर इनसे पूर्व क्रोमियम, मोलिबडीनम और टग्सटन है।

सक्षेप मे मैण्डलीफ के संविभाग से व्यक्त होने वाली विशेषतायें लोथर मेयर के वक्र मे भी व्यक्त होती है।

२५. **तत्त्वों के वर्गीकरण के अन्य प्रयास**—तत्त्वो के वर्गीकरण के अब तक अनेक प्रयास किए गए है जिनमे मैण्डलीफ के संविभाग के अपवाद दूर हो सके। इन सब मे जूलियस थॉमसन (Julius Thomson) का वर्गीकरण महत्त्वपूर्ण है ओर इसे चित्र ४ मे दिखलाया गया है।



चित्र ४—जूलियस थॉमसन द्वारा तत्त्वों का वर्गीकरण

इस संविभाग की मुख्य विशेषता यह है कि परिवर्तनीय (transition) तथा दुष्प्राप्य पार्थिव (rare earth) तत्त्वो को पृथक् कोष्ठों में दिखलाया जा सकता है। इस वर्गीकरण के ही आधार पर वैज्ञानिक बोर (Bohr) ने तत्त्वो के ऋणाणु विन्यास के बारे मे अपनी कल्पनाये प्रस्तुत की। इनका वर्णन अगले अध्याय मे किया जायगा।

प्रश्न

१. आवर्त्त संविभाग की प्रगति का इतिहास लिखो। उसका वर्त्तमान रूप क्या है?

२. मैण्डलीफ का आवर्त्त नियम क्या है? इसके उपयोग क्या है? इसमे क्या अपवाद हैं?

(प्रयाग बी० एस-सी०, १९३६)

३ मैण्डलीफ की आवर्त्त तालिका मे क्या दोष थे? बतलाओ कि आधुनिक तालिकाओ मे इन्हे किस प्रकार दूर किया गया।

(लखनऊ बी० एस-सी०, १९३७)

४. आवर्त्त संविभाग पर एक निबन्ध लिखो तथा उसमे शून्य समूह की गैसो के स्थान की विवेचना करो।

(देहली बी० एस-सी०, १९४१)

५ तुमने एक नवीन तत्त्व का आविष्कार किया है। आवर्त्त तालिका मे उसको किस प्रकार उचित स्थान दोगे?

६ जूलियस थॉमसन ने तत्त्वो को किस प्रकार वर्गीकृत किया है; उनकी तालिका मैण्डलीफ की तालिका से किस प्रकार अच्छी है?

अध्याय ३

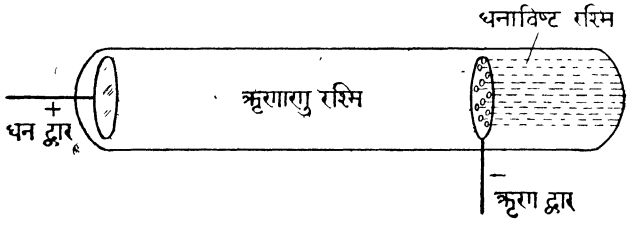
परमाणु रचना

(Atomic Structure)

२६. विषय प्रवेश—सोलहवी शताब्दी मे बॉयल (Boyle) ने यह बताया था कि तत्त्वों का फिर आगे विभाजन नही किया जा सकता। यह बात लगभग ४०० वर्षो तक ठीक मानी जाती रही। उन्नीसवी शताब्दी के अन्तिम काल में सर जे० जे० थामसन (J. J. Thomson) ने गैसों मे विरल दवाव पर विद्युत् विसर्ग प्रवाहित करने के प्रयोग किए। इन प्रयोगो के फलस्वरूप वैज्ञानिक इस निष्कर्ष पर पहुँचे कि समस्त तत्त्वों मे बहुत हलके और ऋण-वैद्युताविष्ट कण उपस्थित है जिन्हें **इलेक्ट्रन** (electron) या ऋणाणु का नाम दिया गया। इसके कुछ ही काल बाद **रेडियम-धर्मा** (radioactive) तत्त्वों के अध्ययन से रथरफोर्ड (Rutherford) ने यह पता लगाया कि परमाणुओं के मध्य मे एक बहुत ही ठोस **केन्द्र** (nucleus) होता है। इस केन्द्र पर धनावेश होता है और इसके चारो ओर ऋणाणु परिक्रमा किया करते है। हाइड्रोजन के केन्द्र पर धनावेश एक होता है और उसे **प्रोटोन** (proton) का नाम दिया गया है। हीलियम के केन्द्र पर दो धनावेश होते है और उसे **एलफा-कण** (alpha-particle) कहते है क्योकि रेडियम धर्मा पदार्थो से हीलियम के केन्द्र निकलते है जिन्हे एलफा कण का नाम दिया गया था। सन् १९१३ मे मोजले (Moseley) नामक एक नवयुवक ने तत्त्वों की परमाणु संख्या निकालने की विधि बतलाई और शीघ्र ही वैज्ञानिक इस निष्कर्ष पर पहुँचे कि तत्त्वो के केन्द्र पर धनावेश उनकी परमाणु संख्या के बराबर होता है। इसके बाद **न्यूट्रोन** (neutron), **धनाणु** (position) कणो तथा **कृत्रिम-रेडियम-धर्मत्व** (artificial radio-

activity) की गवेषणाओं से परमाणु की रचना के बारे में ज्ञान बहुत विस्तृत हुआ।

२७. इलेक्ट्रन या ऋणाणु—यदि किसी विसर्ग नलिका (discharge-tube) में बहुत विरल दबाव (०·०१ मि० मी०) पर गैस ली जाए और उसमे विद्युत् विसर्ग प्रवाहित किया जाए तो ऋणद्वार या केथोड (cathode) से एक नीले रग की दीप्ति निकलती प्रतीत होती है। सन् १७८६ मे इन रश्मियों को गोल्डस्टाइन (Goldstein) ने **'केथोड-किरण'** का नाम दिया। १८५८ मे प्लूकर (Plucker) ने यह देखा कि चुम्बक पास ले जाने पर ये किरणे अपने मार्ग से विचलित हो जाती है और इससे कुछ वर्ष बाद हिटार्फ (Hittorf) ने प्रदर्शित किया कि यदि इनके बीच में कोई पदार्थ रख दिया जाए तो इन किरणों की छाया भी पड सकती है। ये केथोड किरणें ऋणद्वार की लम्ब दिशा मे चलती है और इनके संबंध में बहुत दिनों तक विवाद रहा कि ये क्या है। क्रुक्स (Crooks) ने १८७९ में यह कल्पना की कि ये किरणें द्रव्य का चौथा रूप है (तीन साधारण रूप ठोस, द्रव तथा गैस है)। परन्तु सन् १८९७ मे सर जे० जे० थामसन ने अपने प्रयोगों द्वारा यह सिद्ध कर दिया कि केथोड-किरणे ऋण-वैद्युताविष्ट कणों की बनी होती है। इन कणों का नाम ऋणाणु या इलेक्ट्रन पड़ा। ये ऋणाणु इतने सूक्ष्म होते है कि इनका भार हाइड्रोजन परमाणु के भार का $\frac{१}{१८३६}$ होता है। ऋणाणु से छोटा कोई कण आज तक नही पाया गया है और इसकी गवेषणा से परमाणु रचना के अध्ययन में बहुत सहायता मिली।



चित्र ५—विसर्ग नली मे वैद्युत्-प्रवाह

२८. धनाविष्ट रश्मियाँ—(positive rays)—परमाणु वैद्युत् रूप से शिथिल होता है। विसर्ग नली मे गैस के परमाणुओं मे से ऋणाणु पृथक्

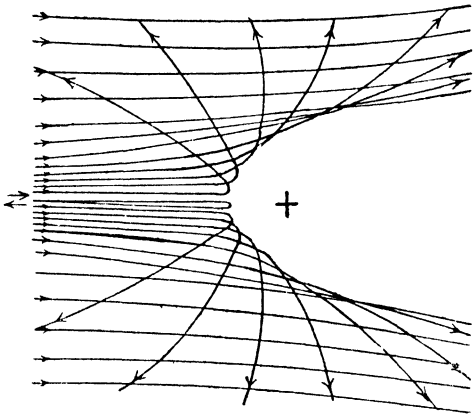
होकर धनद्वार की ओर जाते है। इन ऋणाणुओं के निकलने के बाद परमाणु का जो अंश बच रहता है उस पर धनावेश होना स्वाभाविक है। ये धनाविष्ट कण धनद्वार से ऋणद्वार की ओर जायेगे। यदि ऋणद्वार मे छेद कर दिए जाएं तो ये कण इन छेदों से निकल कर **'धनाविष्ट रश्मियों'** (positive rays) का रूप ले लेंगे (चित्र ५)। इन रश्मियों का आविष्कार गोल्डस्टाइन (Goldstein) ने १८८६ मे किया था परन्तु इनके गुणो का विस्तृत अध्ययन सर जे० जे० थामसन ने किया।

चुम्बकीय या वैद्युत् क्षेत्र मे ये रश्मियाँ भी अपने मूल मार्ग से विचलित हो जाती है, परन्तु इनका विचलन ऋणाणु रश्मियो की विपरीत दिशा मे होता है। इससे यह स्पष्ट है कि इन कणो पर धनावेश है। इन कणो पर आवेश की मात्रा तथा इनका भार उस गैस पर निर्भर होता है जो विसर्ग नली मे उपस्थित थी। प्रयोगों द्वारा यह पता चला कि इन कणो का भार इस गैस के परमाणु भार के लगभग बराबर ही होता है।

इस प्रकार गैसों में वेद्युत्-विसर्ग के प्रयोगो से यह स्पष्ट हो गया कि परमाणुओं मे दो प्रकार के कण होते है—

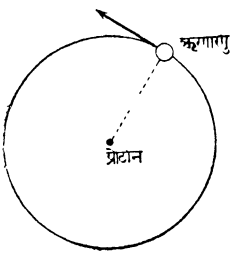
(१) ऋणाणु तथा (२) धनाविष्ट अवशेष जिसका भार परमाणु के भार के लगभग बराबर होता है।

२९. परमाणु का केन्द्र—(nucleus of the atom)—यदि तीव्र गति वाले एलफा-कण किसी द्रव्य पर डाले जाएँ, तो उनमे से अधिकतर बिना अपने मार्ग से विचलित हुए सीधे निकल जाते है, अर्थात् उनमे से अधिकतर किसी परमाणु के सघर्ष मे नही आते। सन् १९११ मे रथरफोर्ड ने सर्व प्रथम यह प्रयोग किया और इस प्रकार परमाणुओ का खोखलापन प्रदर्शित किया। उन्होंने यह भी देखा कि कुछ एलफा कण अवश्य अपने मार्ग से विचलित हो गए तथा कुछ तो उसी दिशा मे परावर्त्तित हो गए जिधर से वे आए थे। ऊपर बतलाया जा चुका है कि एलफा कणो पर धनावेश होता है। इसलिए यह स्पष्ट है कि धनावेश वाले कण तभी विचलित होगे जब कोई अन्य धनावेश वाला कण उनके मार्ग मे आएगा। विचलन (deflection) की मात्रा मे रथरफोर्ड परमाणुओं के केन्द्रों पर धनावेश की मात्रा अनुमान लगाने मे सफल हो गए। उदाहरणतः उनके अनुमान के अनुसार स्वर्ण परमाणुओ पर



चित्र ६—केन्द्र द्वारा एल्फा कणो का विचलन

७९-८० के लगभग धनावेश है और यह कुल धनावेश लगभग $१०^{-१३}$ से० मी० व्यास के ठोस पिण्ड पर स्थित है। यदि परमाणुओ का व्यास लगभग $१०^{-८}$ से० मी० मान लिया जाए, तो द्रव्य का खोखलापन स्पष्ट हो जाता है। इस प्रकार रथरफोर्ड ने कल्पना की कि परमाणुओं के केन्द्रो पर अतिसूक्ष्म धनाविष्ट पिण्ड होता है। परमाणु वैद्युत् दृष्टिकोण से शिथिल होते है इसलिए केन्द्र पर धनावेश की मात्रा के बराबर सख्या मे ऋणाणु भी केन्द्र के आसपास अवश्य होगे। यदि ये ऋणाणु स्थिर होते तो धनाविष्ट केन्द्र की ओर आकर्षित होकर उससे मिल जाते। इसलिए यह स्पष्ट है कि ये ऋणाणु केन्द्र के चारो ओर चक्कर लगाया करते है। चित्र ७ मे इस कल्पना के आधार पर हाइड्रोजन का चित्र दिखलाया गया है।



चित्र ७—हाइड्रोजन का परमाणु

इसके केन्द्र मे एक प्रोटोन है जिसके चारो ओर एक ऋणाणु चक्कर लगा रहा है। परमाणु के स्थायित्व के लिए यह आवश्यक है कि चक्कर लगाने के कारण केन्द्रोत्सारी (centrifugal) बल प्रोटोन तथा ऋणाणु के पारस्परिक आकर्षण बल के बराबर होना चाहिए। गणना से यह निकाला जा सकता है कि इस गोलाकार कक्ष का अर्द्ध व्यास ०.५३×१०^{-८} से० मी० होगा और ऋणाणु की गति २.२×१०^{८} से० मी० प्रति सेकण्ड होगी।

३०. परमाणु रचना के बारे में बोर (Bohr) के विचार—सन् १९१३ मे बोर (Bohr) ने इस ओर सकेत किया कि रथरफोर्ड द्वारा कल्पित परमाणु अस्थायी होगा। गति विज्ञान (dynamics) के सिद्धान्तो के अनुसार केन्द्र के चारो ओर परिक्रमा करने वाले ऋणाणु क्रमश: उर्जा क्षेपित करेगे और फलत: उनकी परिधि का व्यास कम होता जाएगा। वैज्ञानिक बोर ने इस कठिनाई का समाधान इस कल्पना से किया कि ऋणाणु सतत रूप से (continuous) उर्जा क्षेपित या शोषित नही करते वरन् **क्वाण्टमवाद** (quantum theory) के अनुसार उर्जा का क्षेपण या शोषण निश्चित मात्राओ मे ही होना सम्भव है। इस कल्पना के अनुसार ऋणाणु कुछ विशिष्ट व्यास वाली कक्षो (shells) ही मे रह सकते है। प्रत्येक कक्ष मे ऋणाणु का एक निश्चित उर्जा-तल होता है और अपने कक्ष मे ऋणाणु बिना उर्जा क्षेपण के परिक्रमा किया करते है। उर्जा परिवर्तन तभी होता है जब ऋणाणु एक कक्ष से दूसरे मे जाते है।

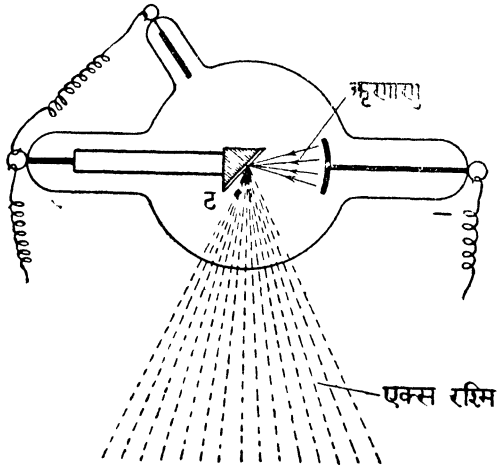
जैसा ऊपर दिखलाया गया है, हाइड्रोजन के केन्द्र पर आवेश एक होता है और एक ऋणाणु उसके चारो ओर चक्कर लगाता है। क्वाण्टम सिद्धान्त के अनुसार ऋणाणु कुछ विशिष्ट व्यास वाली कक्षों ही मे रह सकता है। जब परमाणु उर्जा शोषित करता है तो ऋणाणु इन्ही किसी एक कक्ष से केन्द्र के किसी अधिक दूर वाले कक्ष मे चला जाता है। इसी प्रकार जब ऋणाणु दूर वाले कक्ष से निकट वाले कक्ष मे जाता है तो उर्जा क्षेपण होता है। यही उर्जा हाइड्रोजन के **वर्णक्रम** (spectrum) के रूप मे प्रकट होती है। इस प्रकार बोर ने हाइड्रोजन के वर्णक्रम मे उपस्थित रश्मियो की विवेचना बडे सरल ढग से की।

रथरफोर्ड तथा बोर द्वारा कल्पित परमाणु की समता सौर मण्डल से की जा सकती है और केन्द्र के चारों ओर घूमने वाले ऋणाणुओ को इसी तुलना पर **नक्षत्रीय-ऋणाणु** (planetary electrons) भी कहते है। कुछ काल बाद सॉमरफेल्ड (Sommerfeld) ने यह प्रदर्शित किया कि ऋणाणु गोलाकार कक्षों मे नही घूमते वरन् उनके कक्ष दीर्घवृत्ताकार (elliptical) होते है।

३१. परमाणु संख्या (atomic number)—उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट हो गया होगा कि परमाणुओं के केन्द्र पर धनावेश होता है और

इस धनावेश की मात्रा के बराबर संख्या में ऋणाणु केन्द्र के चारों ओर चक्कर लगाते हैं। धनावेश की मात्रा का व्यक्तीकरण सब से पहले मोसले (Moseley) नामक एक तरुण वैज्ञानिक ने १९१३ में किया।

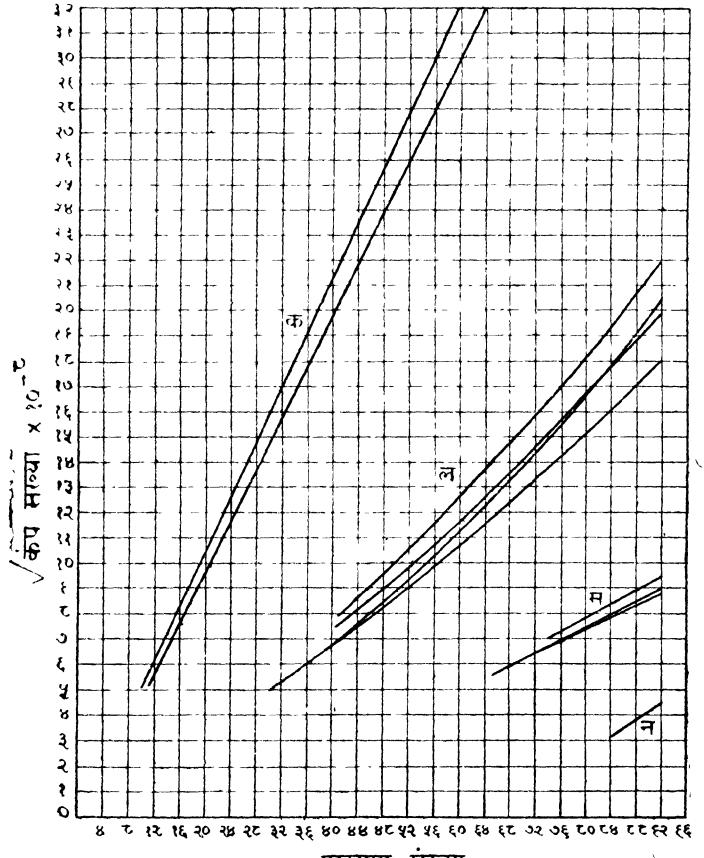
वैज्ञानिक मोसले ने देखा कि जब केथोड किरणे (ऋणाणु रश्मियाँ) किसी धातु (ट) या अन्य तत्त्व पर आघात करती है तो उनसे रॉञ्जन किरणे या एक्स रश्मियाँ (Rontgen or X-rays) निकलती हैं (चित्र ८)।



चित्र ८—एक्स रश्मियाँ

नापने पर मालूम हुआ कि इन रॉञ्जन किरणों का तरंग-दैर्घ्य (wave length) भिन्न-भिन्न तत्त्वो के लिए अलग-अलग है। केथोड किरणे एल्यूमिनियम पर आघात करके जो रॉञ्जन किरणें देगी, उनका-तरंग दैर्घ्य वही न होगा जो लोहे, निकेल या ताँबे से निकली किरणो का है। साथ ही साथ एक ही धातु से निकली किरणें भी सब एक ही तरंग-दैर्घ्य की नही होती वरन् उनको तीन या चार मुख्य भागो मे बाँटा जा सकता है। सबसे छोटी तरंग-दैर्घ्य वाली किरणो को क–रश्मि (K-radiation), उससे बड़ी को ल–रश्मि (L-radiation), उससे बडी को म–रश्मि (M-radiation) और इसी क्रम मे आगे तरग-दैर्घ्य वाली रश्मि को न–रश्मि (N-radiation) कहते है।

यदि विभिन्न धातुओं से निकली क–, ल–, म–, तथा न–रश्मियों की $\sqrt{\text{कप संख्या (freuency)}}\left(=\sqrt{\frac{१}{\text{तरग दैर्घ}}}\right)$ को 'र' अक्ष पर अंकित किया जाए और 'य' अक्ष उन धातुओं की परमाणु संख्या ली जाए, तो जैसा चित्र संख्या ९ में दिखलाया गया है प्रत्येक प्रकार की रश्मि के लिए एक



चित्र ९

सीधी रेखा प्राप्त होगी। या दूसरे शब्दों में विभिन्न तत्त्वों द्वारा निकली क–रश्मि की तरंग-दैर्घ्य निम्न समीकरण से व्यक्त की जा सकती है––

$$\sqrt{\frac{१}{\text{तरंग दैर्घ्य}}} = \text{स्थिरांक}_{१} \times (\text{परमाणु संख्या} - \text{स्थिरांक}_{२})$$

आधुनिक परमाणु रचना सिद्धान्त के अनुसार यह परमाणु सख्या परमाणु के केन्द्र पर आवेश की मात्रा या उन ऋणाणुओं की संख्या की सूचक है जो धन केन्द्र के चारों ओर परिक्रमा कर रहे है। हाइड्रोजन की परमाणु सख्या १ है, इसका अभिप्राय यह है कि हाइड्रोजन के केन्द्र पर धनावेश १ इकाई है और धन केन्द्र के चारो ओर १ ऋणाणु चक्कर लगाता है। क्लोरीन की परमाणु सख्या १७ है, अर्थात् क्लोरीन के धन केन्द्र पर धनावेश १७ इकाई है और क्लोरीन के धन केन्द्र के चारो ओर १७ ऋणाणु चक्कर लगा रहे है। इसी प्रकार 'स' परमाणु संख्या के तत्त्व के परमाणु केन्द्र पर 'स' इकाई धनावेश होगा और उसके धन केन्द्र के चारो ओर 'स' ऋणाणु चक्कर लगाते है।

३२. परमाणुओं के केन्द्रों की रचना—सब से हलके तत्त्व हाइड्रोजन के केन्द्र पर आवेश १ होता है और उसका भार भी इकाई ही है। अतः पहले तत्त्व हाइड्रोजन के धन केन्द्र को **प्रोटोन** (यूनानी शब्द proton का अर्थ है--पहला) का नाम दिया गया है। 'स' परमाणु संख्या वाले तत्त्व के केन्द्र पर आवेश 'स' इकाइयो के बराबर होगा। इसलिए यदि उस तत्त्व का परमाणु भार 'भ' हो, तो ऐसे तत्त्व के लिए यह कल्पना की गई कि उसके परमाणु केन्द्र मे 'भ' प्रोटोन तथा '(भ–स)' ऋणाणु होंगे। 'भ' प्रोटोनों से उसका भार तो परमाणु भार के बराबर हो ही जायेगा और उसके केन्द्र पर धनावेश [भ–(भ–स)] = 'स' इकाइयों के बराबर होगा। उदाहरण के लिए, कार्बन का परमाणु भार १२ तथा परमाणु सख्या ६ है। इसलिए कार्बन के परमाणु केन्द्र मे १२ प्रोटोन तथा ६ ऋणाणु होगे जिससे कि उस पर परमाणु संख्या के बराबर ६ इकाई धनावेश होगा। इस कल्पना के अनुसार निम्न तालिका मे कुछ तत्त्वों की परमाणु रचना प्रदर्शित की गई है--

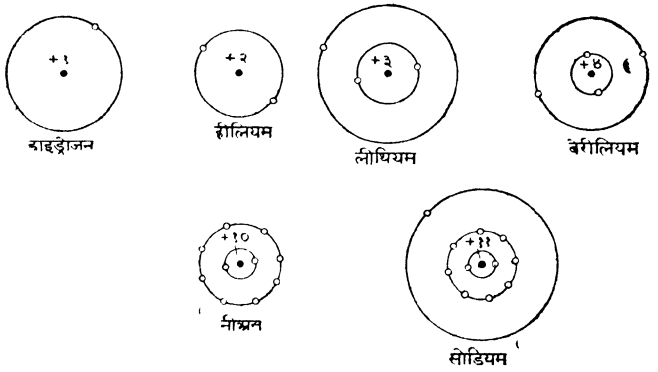
तत्त्व	परमाणु संख्या 'स'	परमाणु भार 'भ'	नक्षत्रीय ऋणाणु ='स'	परमाणु केन्द्र	
				प्रोटोन ='भ'	ऋणाणु ='भ-स'
हाइड्रोजन	१	१ ००७८	१	१	०
हीलियम	२	४·००३	२	४	२
लीथियम	३	६ ९४	३	७	४
कार्बन	६	१२·०८	६	१२	६
नाइट्रोजन	७	१४·००८	७	१४	७
ऑक्सिजन	८	१६ ००	८	१६	८
सोडियम	११	२२·९९७	११	२३	१२
बिस्मथ	८३	२०९ ०	८३	२०९	१२६
यूरेनियम	९२	२३८·०७	९२	२३८	१४६

कृत्रिम रेडियमधर्मत्व के अध्याय में तुम **न्यूट्रोन** (neutron) की गवेषणा के बारे मे पढोगे। न्यूट्रोन का भार प्रोटोन के बराबर होता है परन्तु उस पर आवेश नही होता। परमाणुओं के केन्द्रों की जो रचना उपर्युक्त सारणी मे दी गयी है उसमे एक कठिनाई आरम्भ से स्पष्ट थी कि ऋणाणु का व्यास परमाणु केन्द्र के व्यास से बडा होता है। इसलिए यह समझना कठिन था कि परमाणु के केन्द्र मे ऋणाणु कैसे उपस्थित रह सकते है। इस कठिनाई का समाधान न्यूट्रोन की गवेषणा से हो गया। आधुनिक मत के अनुसार परमाणु के केन्द्र में परमाणु सख्या के बराबर प्रोटोन होते है और बाकी न्यूट्रोन, अर्थात 'स' परमाणु सख्या तथा 'भ' परमाणु-भार वाले तत्त्व के केन्द्र में 'स' प्रोटोन तथा (भ-स) न्यूट्रोन होते है। इस प्रकार विभिन्न तत्त्वो के केन्द्रो मे उपस्थित कण निम्न सारणी दिखलाए गए है—

तत्त्व	परमाणु संख्या 'स'	परमाणु भार 'भ'	नक्षत्रीय ऋणाणु =स	परमाणु केन्द्र	
				प्रोटोन 'स'	न्यूट्रोन 'भ-स'
हाइड्रोजन	१	१·००७८	१	१	०
हीलियम	२	४·००३	२	२	२
लीथियम	३	६·९४	३	३	४
कार्बन	६	१२·०८	६	६	६
नाइट्रोजन	७	१४·००८	७	७	७
ऑक्सिजन	८	१६·००	८	८	८
सोडियम	११	२२·९९७	११	११	१२
बिस्मथ	८	२०९·०	८३	८३	१२६
यूरेनियम	९२	२३८·०७	९२	९२	१४६

३३. परमाणुओं की परिधियों (orbits) पर ऋणाणुओं का विन्यास — उपर्युक्त विवेचन से यह तो स्पष्ट हो गया कि किसी परमाणु के केन्द्र के चारों तरफ परिधियों में चक्कर लगाने वाले ऋणाणुओं की सख्या उस तत्त्व की परमाणु सख्या के बराबर होती है। परमाणु रचना के समझने के लिए अब यह जानना आवश्यक है कि क्या सब ऋणाणु एक ही परिधि पर चक्कर लगाते है अथवा प्रत्येक परिधि पर चक्कर लगाने वाले ऋणाणुओ की सख्या निश्चित है। तत्त्वों के रासायनिक गुणों तथा वर्णक्रमों के अध्ययन से वैज्ञानिक क्रमशः इस निष्कर्ष पर पहुँचे कि प्रत्येक परिधि पर एक निश्चित संख्या से अधिक ऋणाणु नही रह सकते। उदाहरण के लिए प्रथम परिधि पर २ से अधिक ऋणाणु नही रहेगे; अतः लीथियम के ३ नक्षत्रीय ऋणाणुओं मे से २ तो पहली परिधि पर होंगे और तीसरा दूसरी परिधि पर होगा। इसी प्रकार नोअन के १० ऋणाणुओं मे से २ तो पहली परिधि पर होते है और ८ दूसरी

परिधि पर। दूसरी परिधि पर ८ से अधिक ऋणाणु नहीं रह सकते, इसलिए अगले तत्त्व सोडियम का ग्यारहवाँ ऋणाणु एक नयी परिधि का आरम्भ करता है ।



चित्र १०—परमाणुओं की परिधियों पर ऋणाणुओं का विन्यास

३४. लैङ्गम्योर के विचार—हम देखते हैं कि शून्य समूह की निष्क्रिय गैसों की परमाणु संख्यायें क्रमशः २, १०, १८, ३६, ५४ तथा ८६ हैं। इन संख्याओं को निम्न श्रेणी से व्यक्त किया जा सकता है—

$$२ = २ . १^२$$
$$१० = २ \ (१^२ + २^२)$$
$$१८ = २ \ (१^२ + २^२ + २^२)$$
$$३६ = २ \ (१^२ + २^२ + २^२ + ३^२)$$
$$५४ = २ \ (१^२ + २^२ + २^२ + ३^२ + ३^२)$$
$$८६ = २ \ (१^२ + २^२ + २^२ + ३^२ + ३^२ + ४^२)$$

उपर्युक्त श्रेणी को **रीडबर्ग श्रेणी** (Rydberg Series) कहा जाता है। लैंगम्योर (Langmuir) ने सन् १९१९ में यह कल्पना की कि इस श्रेणी द्वारा निष्क्रिय गैसों के नक्षत्रीय ऋणाणुओं की परिधियों को भी व्यक्त किया जा सकता है। उनकी कल्पना के अनुसार हीलियम के २ ऋणाणु पहली परिधि पर रहते हैं। नीअन के २ ऋणाणु पहली परिधि पर और बाकी ८ ऋणाणु दूसरी परिधि पर चक्कर लगाते हैं। इसी प्रकार आर्गन के ऋणाणु २, ८, ८ की परिधियों में होते हैं तथा रैडन के ८६ ऋणाणु ६ परिधियों में विभाजित होते हैं जिनमें क्रमशः २, ८, ८, १८, १८ तथा ३२ ऋणाणु होते हैं।

३५. बोर तथा बेरी के विचार—सन् १९२१ में बोर (Bohr) नामक वैज्ञानिक ने लैंगम्योर के विचारों में कुछ संशोधन किए। लगभग इसी समय स्वतन्त्र रूप से बेरी (Bury) ने भी विभिन्न परिधियों में ऋणाणुओं के विन्यास के बारे में अपने विचार प्रकाशित किए। बोर तथा बेरी के विचारों में आश्चर्यजनक सादृश्य था। तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुण इन विचारों द्वारा बहुत सुगमता से समझे जा सकते हैं इसलिए शीघ्र ही वैज्ञानिकों ने लैंगम्योर के विचारों के स्थान पर बोर तथा बेरी के विचारों को स्वीकार कर लिया। इनके अनुसार--

(१) पहली परिधि पर अधिकतम २ ऋणाणु स्थित रह सकते हैं, दूसरी पर ८, तीसरी पर १८ तथा चौथी पर ३२। ये संख्यायें विभिन्न परिधियों पर उपस्थित अधिकतम ऋणाणुओं को व्यक्त करती हैं परन्तु साथ ही, ऋणाणु विन्यास के संबंध में एक अन्य नियम भी है। इसके अनुसार **"किसी परिधि पर उपस्थित रह सकने वाले ऋणाणुओं की अधिकतम संख्या कुछ भी क्यों न हो, जब तक यह परिधि बाह्यतम परिधि है, इस पर ८ से अधिक ऋणाणु न होंगे।"**

उदाहरणार्थ तीसरी परिधि पर अधिक से अधिक १८ ऋणाणु रह सकते हैं। परन्तु यदि किसी परमाणु में ३ ही परिधियाँ हैं तो तीसरी परिधि पर, जो बाह्यतम परिधि होगी, ८ से अधिक ऋणाणु नहीं रहेंगे।

बोर तथा बेरी के मतानुसार शून्य समूह के तत्त्वों के ऋणाणुओं का विन्यास भिन्न भिन्न परिधियों में निम्न प्रकार है--

परिधि	१	२	३	४	५	६
२ हीलियम	२					
१०. नीअन	२	८				
१८. आर्गन	२	८	८			
३६ क्रप्टन	२	८	१८	८		
५४ जीनन	२	८	१८	१८	८	
८६. रैडन	२	८	१८	३२	१८	८

विभिन्न परिधियों में स्थित ऋणाणुओं का उर्जा तल भिन्न होता है, साथ ही एक ही परिधि के सब ऋणाणुओं का तल या स्तर (level) एक नहीं होता। स्तर के अनुसार ४ भेद और किए गए हैं जिन्हें स (s), प (p), ड (d) तथा फ (f)* अक्षरों से सूचित किया जाता है। प्रत्येक परिधि के प्रथम २ ऋणाणु 'स–स्तर' के माने जाते हैं, फिर बाद के ६ ऋणाणु 'प–स्तर' के और उसके बाद १० ऋणाणु 'ड–स्तर' के तथा इसके बाद अन्तिम १४ ऋणाणु 'फ–स्तर' के माने जाते हैं। इस प्रकार चौथी परिधि के ३२ ऋणाणुओं में से पहले २ स-स्तर के माने जायेंगे। उन्हें ४ s^2 से व्यक्त किया जा सकता है क्योंकि वे चौथी परिधि के हैं। इसी प्रकार चौथी परिधि के कुल ३२ ऋणाणुओं को निम्न प्रकार से दिखला सकते हैं––

$$४\ स^2,\ ४\ प^6,\ ४\ द^{10},\ ४\ फ^{14}$$

इस पद्धति के अनुसार शून्य समूह के तत्त्वों का ऋणाणु उपक्रम निम्न प्रकार से चित्रित किया जा सकता है––

हीलियम (२)––१ $स^2$.

नीअन (१०)––१ $स^2$. २ $स^2$. २ $प^6$.

आर्गन (१८)––१ $स^2$. २ $स^2$. २ $प^6$. ३ $स^2$. ३ $प^6$.

क्रृप्टन (३६)––१ $स^2$. २ $स^2$. २ $प^6$. ३ $स^2$ ३ $प^6$. ३ $ड^{10}$. ४ $स^2$. ४ $प^6$.

जीनन (५४)––१ $स^2$. २ $स^2$. २ $प^6$ ३ $स^2$. ३ $प^6$. ३ $ड^{10}$. ४ $स^2$. ४ $प^6$. ४ $ड^{10}$. ५ $स^2$. ५ $प^6$

रैडन (८६)––१ $स^2$. २ $स^2$. २ $प^6$. ३ $स^2$ ३ $प^6$ ३ $ड^{10}$. ४ $स^2$. ४ $प^6$. ४ $ड^{10}$. ४ $फ^{14}$. ५ $स^2$. ५ $प^6$. ५ $ड^{10}$. ६ $स^2$. ६ $प^6$.

---

* 's' का अर्थ है sharp; 'p' का अर्थ principal; 'd' का अर्थ diffused और 'f' का अर्थ fundamental। आरम्भ में यह कल्पना की जाती थी कि वर्णक्रमों की विभिन्नता ऋणाणुओं की उर्जा-स्तरों से सम्बन्धित थी और इसलिए इन स्तरों को ये नाम दिए गए थे परन्तु अब इन नामों का कोई महत्व नहीं रह गया है।

तत्त्वों का ऋणाणु-उपक्रम

तत्त्व	परमाणु संख्या	१	२		३			४				५			६			७
		स s	स s	प p	स s	प p	ड d	स s	प p	ड d	फ f	स s	प p	ड d	स s	प p	ड d	स s
हाइड्रोजन	१	१																
हीलियम	२	२																
लीथियम	३	२	१															
बेरीलियम	४	२	२															
बोरन	५	२	२	१														
कार्बन	६	२	२	२														
नाइट्रोजन	७	२	२	३														
ऑक्सिजन	८	२	२	४														
फ्लोरीन	९	२	२	५														
नीअन	१०	२	२	६														
सोडियम	११	२	२	६	१													
मेगनीशियम	१२	२	२	६	२													
ऐल्यूमिनियम	१३	२	२	६	२	१												
सिलिकन	१४	२	२	६	२	२												
फॉसफोरस	१५	२	२	६	२	३												
गन्धक	१६	२	२	६	२	४												
क्लोरीन	१७	२	२	६	२	५												

तत्त्व	परमाणु संख्या	१	२		३			४				५			६			७
		स s	स s	प p	स s	प p	ड d	स s	प p	ड d	फ f	स s	प p	ड d	स s	प p	ड d	स s
आर्गन	१८	२	२	६	२	६												
पोटैसियम	१९	२	२	६	२	६		१										
कैलसियम	२०	२	२	६	२	६		२										
स्कैण्डियम	२१	२	२	६	२	६	१	२										
टाइटेनियम	२२	२	२	६	२	६	२	२										
वेनेडियम	२३	२	२	६	२	६	३	२										
क्रोमियम	२४	२	२	६	२	६	४	२										
मैंगनीज	२५	२	२	६	२	६	५	२										
लोहा	२६	२	२	६	२	६	६	२										
कोबल्ट	२७	२	२	६	२	६	७	२										
निकेल	२८	२	२	६	२	६	८	२										
ताम्र	२९	२	२	६	२	६	१०	१										
यशद	३०	२	२	६	२	६	१०	२										
गैलियम	३१	२	२	६	२	६	१०	२	१									
जर्मेनियम	३२	२	२	६	२	६	१०	२	२									
आर्सेनिक	३३	२	२	६	२	६	१०	२	३									
सेलीनियम	३४	२	२	६	२	६	१०	२	४									
ब्रोमीन	३५	२	२	६	२	६	१०	२	५									
क्रुप्टन	३६	२	२	६	२	६	१०	२	६									

तत्त्व	परमाणु संख्या	१	२		३			४				५			६			७
		म s	म s	प p	म s	प p	ड d	म s	प p	ड d	फ f	म s	प p	ड d	स s	प p	ड d	स s
रुबिडियम	३७	२	२	६	२	६	१०	२	६			१						
स्ट्रौशियम	३८	२	२	६	२	६	१०	२	६			२						
यिट्रियम	३९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१		२						
जरकोनियम	४०	२	२	६	२	६	१०	२	६	२		२						
नायोबियम	४१	२	२	६	२	६	१०	२	६	४		१						
मॉलिबडीनम	४२	२	२	६	२	६	१०	२	६	५		१						
टेक्नीशियम	४३	२	२	६	२	६	१०	२	६	६		१						
रूथेनियम	४४	२	२	६	२	६	१०	२	६	७		१						
रोडियम	४५	२	२	६	२	६	१०	२	६	८		१						
पैलेडियम	४६	२	२	६	२	६	१०	२	६	९		१						
रजत	४७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		१						
कैडमियम	४८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२						
इण्डियम	४९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	१					
टिन	५०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	२					
स्टीबियम	५१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	३					
टेलूरियम	५२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	४					
आयोडीन	५३	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	५					
जीनन	५४	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	६					
साजियम	५५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०		२	६		१			

तत्व	परमाणु संख्या	२		८		१८			३२			१८			८			२	
		स	प	स	प	स	प	द	स	प	द	स	प	द	स	प	द	स	प
बेरियम	५६	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
लैंथेनम	५७	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
सीरियम	५८	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
प्रेसियोडाइमियम	५९	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
नियोडाइमियम	६०	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
प्रमेथियम	६१	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
समारियम	६२	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
यूरोपियम	६३	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
गैडोलिनियम	६४	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
टर्बियम	६५	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
डिसप्रोसियम	६६	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
हॉलमियम	६७	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
एर्बियम	६८	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
थूलियम	६९	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
यिटर्बियम	७०	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
लूटेशियम	७१	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
हैफनियम	७२	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
टैण्टलम	७३	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६
वुलफ्राम	७४	२	६	२	६	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६	१०	२	६

तत्त्व	परमाणु संख्या	१	२		३			४				५			६			७
		स s	स s	प p	स s	प p	ड d	स s	प p	ड d	फ f	स s	प d	ड d	स s	प p	ड d	स s
रैनियम	७५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	५	२			
आसमियम	७६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	६	२			
इरीडियम	७७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	७	२			
प्लैटिनम	७८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	८	२			
स्वर्ण	७९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	१			
पारद	८०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२			
थैलियम	८१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	१		
सीसा	८२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	२		
बिसमथ	८३	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	३		
पोलोनियम	८४	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	४		
एस्टैटीन	८५	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	५		
रैडन	८६	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६		
फ्रैसियम	८७	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६		१
रेडियम	८८	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६		२
ऐक्टीनियम	८९	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६	१	२
थोरियम	९०	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६	२	१
प्रोटैक्टीनियम	९१	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६	४	१
यूरेनियम	९२	२	२	६	२	६	१०	२	६	१०	१४	२	६	१०	२	६	५	१
												२						

३६. तत्त्वों का ऋणाणु विन्यास तथा आवर्त्त तालिका—तुम अगले अध्यायों मे पढ़ोगे कि तत्त्वों के समस्त रासायनिक गुण उनके नक्षत्रीय ऋणाणुओं के विन्यास पर निर्भर होते हैं। यहाँ पर हम तत्त्वों के ऋणाणु विन्यास तथा आवर्त्त तालिका के सम्बन्ध का संक्षेप मे वर्णन करेंगे।

हाइड्रोजन तथा हीलियम के नक्षत्रीय ऋणाणु पहली परिधि मे है। लीथियम से दूसरी परिधि का बनना आरम्भ होता है। अगले तत्त्व बेरीलियम की दूसरी परिधि मे २ ऋणाणु, बोरन की दूसरी परिधि मे ३--इसी प्रकार नीअन की दूसरी परिधि मे ८ ऋणाणु है जिससे यह परिधि सतृप्त हो जाती है। इसलिए अगले तत्त्व सोडियम मे तीसरी परिधि का आरम्भ होता है। लीथियम से नीअन तक के तत्त्व इस प्रकार प्रथम लघु आवृत्ति बनाते है। सोडियम से लेकर आर्गन तक पहली लघु आवृत्ति के तत्त्वो की भाँति बाह्यतम परिधि मे एक एक ऋणाणु भरता जाता है। आर्गन मे तीसरी परिधि मे ८ ऋणाणु हो जाते है। यद्यपि तीसरी परिधि में १८ तक ऋणाणु रह सकते है परन्तु बोर तथा बेरो के विचारों के अनुसार यह बाह्यतम परिधि है इसलिए इसमे ८ से अधिक ऋणाणु नही रह सकते। अतः आर्गन से अगले तत्त्व पोटैसियम से चौथी परिधि का आरम्भ होता है और सोडियम से आर्गन तक के ८ तत्त्व द्वितीय लघु आवृत्ति के सदस्य माने जाते है। पोटैसियम से आगे वाले तत्त्व कैलसियम मे उपर्युक्त आवृत्तियो के तत्त्वों की भाँति अन्तिम परिधि मे २ ऋणाणु है। इस प्रकार कैलसियम तथा बेरीलियम और मेगनिशियम के ऋणाणु विन्यास का सादृश्य स्पष्ट हो जाता है--

बेरीलियम	१ स^{२}.	२ स^{२}							
मेगनीशियम	१ स^{२}.	२ स^{२}.	२ प^{६}.	३ स^{२}					
कैलसियम	१ स^{२}.	२ स^{२}.	२ प^{६}.	३ स^{२}.	३ प^{६}.	४ स^{२}।			

कैलसियम से आगे वाले तत्त्व स्कैण्डियम से ऋणाणु विन्यास के नये क्रम का आरम्भ होता है। स्कैण्डियम का एक अधिक ऋणाणु बाह्यतम चौथी परिधि मे न जाकर तीसरी असतृप्त परिधि मे जाता है। इस प्रकार स्कैण्डियम का ऋणाणु विन्यास (१ स^{२}. २ स^{२}. २ प^{६}. ३ स^{२}. ३ प^{६}. ३ ड^{१}. ४ स^{२}) है। यह बोरन तथा ऐल्यूमिनियम के ऋणाणु विन्यास से भिन्न है क्योंकि इसकी अन्तिम परिधि मे तीन तीन ऋणाणु है।

इस प्रकार स्कैण्डियम से यशद तक ऋणाणु बाह्यतम (चौथी) परिधि मे न जाकर उससे पहले वाली (तीसरी) परिधि मे जाते है। तुमने पिछले अध्याय मे पढा है कि ये तत्त्व परिवर्तनीय तत्त्व कहलाते है। इनकी यह विशेषता इनके ऋणाणु विन्यास ही के कारण है। यशद के बाद गैलियम से फिर चौथी परिधि का भरना आरम्भ होता है और क्रुप्टन पहुंचने पर बाह्यतम चौथी परिधि मे ८ ऋणाणु हो जाते है। इस प्रकार तीसरी आवृत्ति की समाप्ति १८ तत्त्वो के बाद क्रुप्टन पर होती है।

चौथी आवृत्ति रुबिडियम से जीनन तक जाती है। इसमे भी १८ तत्त्व है जिनमे से यिट्रियम से कैडमियम तक परिवर्तनीय तत्त्व है। इस प्रकार चौथी आवृत्ति बिल्कुल तीसरी आवृत्ति की भाँति है।

पाँचवी आवृत्ति मे फिर कर एक नया परिवर्तन होता है। सीरियम से लेकर लुटेशियम तक ऋणाणु बाह्यतम छठवी परिधि से एक अन्दर पाँचवी परिधि मे नही वरन् दो अन्दर चौथी वाली परिधि मे जाते है। इसी कारण इन १४ तत्त्वो के गुण इतने समान है। मैण्डलीफ की आवर्त्त तालिका मे ये तत्त्व दुष्प्राप्य पार्थिव तत्त्व के नाम से एक ही स्थान पर रख दिये गए है। लुटेशियम के बाद इस आवृत्ति के तत्त्वो का ऋणाणु विन्यास पिछली दो आवृत्तियों के तत्त्वो की ही भाँति है और यह आवृत्ति रैडन मे समाप्त होती है। इस प्रकार इस आवृत्ति मे १८ के स्थान पर ३२ तत्त्व होते है।

इससे अगली आवृत्ति अभी अपूर्ण है; परन्तु ऐसी कल्पना की जाती है कि उसमे भी ऐक्टीनियम मे एक नयी दुष्प्राप्य पार्थिव श्रेणी का आरम्भ होता है।

प्रश्न

१—परमाणु सख्या किसे कहते है? परमाणु सख्या निकालने की मोजले-विधि का वर्णन करो।

२—विस्तार से लिखो कि निम्न गवेषणाओ से परमाणु रचना पर क्या प्रकाश पडा—

(१) ऋणाणु रश्मि, (२) धन रश्मि तथा (३) एक्स रश्मि।

३—परमाणु रचना के बारे में रथरफोर्ड के विचारो का वर्णन कीजिए।

४—क्वाण्टमवाद से तुम क्या समझते हो? बोर ने क्वाण्टमवाद को किस प्रकार परमाणु रचना में प्रयोग किया?

५—निष्क्रिय गैसों के ऋणाणु विन्यास के बारे में लैंगम्योर तथा बोर के विचारों की विवेचना करो।

६—निम्न तत्त्वों का ऋणाणु विन्यास को चित्रित करो—सोडियम, स्कैंडियम, आयोडीन, रैडन तथा यूरेनियम।

७—तत्त्वो के ऋणाणु विन्यास सहायता से तुम आवर्त्त नियम तथा मैण्डलीफ की आवर्त्त तालिका पर क्या प्रकाश डाल सकते हो ?

८—रथरफोर्ड का परमाणु का मॉडल क्या था ? बोर ने उसमें कौन से सुधार किए ? परमाणु रचना से आवर्त्त सविभाग की पुष्टि किस प्रकार होती है ?

(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९५३)

अध्याय ४

रेडियमधर्मत्व तथा समस्थानिक

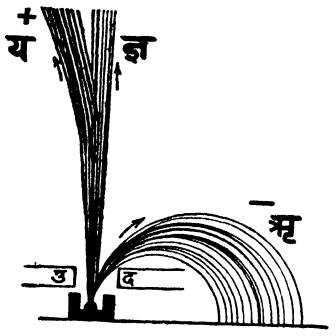
(Radioactivity and Isotopes)

३७. विषय-प्रवेश—सन् १८९६ मे बेकरेल (Henri Becquerel) ने यह देखा कि यूरेनियम खनिजों मे से कुछ ऐसी किरणे निकलती है जो काले कागज़ मे लिपटी हुई फोटोग्राफ़ी की प्लेटों को प्रभावित कर देती है। उसने प्रयोगो द्वारा दिखलाया कि ये किरणे ठोस पदार्थो के आर पार चली जाती है, गैसो के अणुओं को वैद्युताविष्ट (आयनित) कर देती है तथा विलेमाइट (willemite) के परदे पर गिर कर चमकदार स्फुरण पैदा करती है। जिन पदार्थो से ऐसी किरणें निकलती है उन्हे **'रेडियमधर्मा** (radioactive) **पदार्थ'** और उनके इस गुण को **रेडियमधर्मत्व** (radioactivity) कहते है।

इसके दो वर्ष बाद मैडम क्यूरी (Curie) तथा श्मिट (Schmidt) ने पता लगाया कि थोरियम के लवणो से भी रेडियम-धर्मा किरणें निकलती है। सन् १९०२ मे प्रोफेसर पियरे क्यूरी (Pierre Curie) तथा उनकी पत्नी ने यूरेनियम के खनिज पिच-ब्लेण्ड (pitchblende) में एक नये तथा प्रभावशाली रेडियम-धर्मा तत्त्व 'रेडियम' का पता लगाया। आज तो ४० रेडियम-धर्मा तत्त्व ज्ञात है। इन किरणों के अध्ययन ने परमाणु-रचना पर बड़ा प्रकाश डाला है।

३८. रेडियमधर्मा किरणें—रेडियम की गवेषणा के बाद ही यह सन्देह होने लगा था कि रेडियमधर्मा पदार्थो से निकली किरणे सब एक प्रकार की नही होती। सन् १९०२ मे रथरफोर्ड ने इन किरणो पर चुम्बकीय शक्ति का प्रभाव देखा जिससे वह इस निष्कर्ष पर पहुचे कि रेडियम-धर्मा किरणे तीन प्रकार की होती है। (१) **एलफ़ा किरण** (α-rays) **या य-किरणें** जो धनाविष्ट होने के कारण चुम्बकीय क्षेत्र मे अपने मार्ग से विचलित हो जाती

हैं, (२) **बीटा किरण** (β-rays) **या ऋणाणु-किरणें जो** यथार्थतः ऋणाणुओ (electrons) की किरणें होती हैं और ऋणाविष्ट होने के कारण चुम्बकीय



चित्र ११—α, β तथा γ किरणें

क्षेत्र में α किरणों से विपरीत दिशा में विचलित होती है, तथा (३) **गामा किरणें** (γ-rays) **या ज्ञ-किरणें** जो एक्स किरणो की भांति होती है और चुम्बकीय क्षेत्र का उन पर कोई प्रभाव नही पडता। चित्र ११ मे चुम्बकीय क्षेत्र मे इन किरणों का विचलन प्रदर्शित किया गया है।

३९. **एलफ़ा-किरणें**—एलफ़ा-किरणें धनाविष्ट कणों का पुज है। वैद्युत्, तथा चुम्बकीय क्षेत्रो में इनके विचलन की मात्रा से यह पता चलता है कि इन पर दो इकाइयो के बराबर धनावेश है और इन कणो का भार प्रोटोन के भार से चार गुना है। हीलियम परमाणुओं का भार भी हाइड्रोजन या प्रोटोनों से चौगुना होता है और इनमे केन्द्र के बाहर दो ऋणाणु होते है। अतएव एलफ़ा कण हीलियम परमाणुओं के केन्द्र होते है। इस तथ्य की पुष्टि रथरफ़ोर्ड ने की। उन्होंने एक नली मे एलफ़ा कणों की पर्याप्त मात्रा एकत्रित करके उसका वर्णक्रम लिया और इस प्रकार सिद्ध किया कि एलफ़ा कणों और हीलियम परमाणुओं के केन्द्र में कोई अन्तर नही है। इस प्रकार हम एलफ़ा कणों को ${}_{२}ही^{४}$ (${}_{२}He^{४}$) लिख सकते हैं जिससे यह प्रकट होता है कि इन कणों का भार ४ और इन पर धनावेश २ है तथा ये हीलियम परमाणुओं के केन्द्र है।

एलफ़ा किरणों के गुण निम्न हैं—

(१) रेडियमधर्मा पदार्थों से एलफ़ा-कण बड़े वेग से निकलते हैं। इनकी

गति लगभग $१०^९$ सेण्टीमीटर प्रति सेकण्ड के क्रम की होती है। परन्तु विभिन्न पदार्थों से निकले एलफ़ा-कण भिन्न वेग से चलते हैं।

(२) भार में अधिक होने के कारण इनकी भेदन-शक्ति कम होती है। धातु की पतली पतली प्लेटें इन्हें आसानी से सोख लेती हैं—ऐल्यूमिनियम की ०·१ मिलीमीटर मोटी प्लेट के पार यह नहीं निकल पाते तथा साधारण दबाव पर वायु के कुछ सेण्टीमीटरों ही तक यह चल पाते हैं।

(३) अधिक वेग वाले एलफ़ा कण गैस के अणुओं से टकराने पर उनको ऋणाणु रहित कर देते हैं और इस प्रकार जिस गैस में वे प्रवेश करते हैं उसका आयनीकरण (ionisation) कर देते हैं। इस गुण का उपयोग विलसन (Wilson) ने एलफा कणों का मार्ग देखने के लिए किया। इस कार्य के लिए उन्होंने जो उपकरण बनाया उसे विलसन कोष्ठ (Wilson cloud chamber) कहते हैं। इसका सिद्धांत यह है कि यदि नम हवा का तापक्रम एकदम से नीचा किया जाए तो हवा में उपस्थित आयनों पर भाप द्रवीकृत होती है। इस प्रकार एलफा कणों ने जिस मार्ग में वायु के अणुओं को आयनीकृत किया है वह प्रकट हो जाता है।

(४) एलफा किरणें यशद सलफ़ाइड या बेरियम प्लैटिनो-सायनाइड (विलेमाइट) के परदे पर एक बहुत चमकदार स्फुरण पैदा करती हैं। प्रत्येक एलफ़ा कण के गिरने से एक बार स्फुरण पैदा होता है और इस प्रकार कणों की गणना की जा सकती है।

४०. बीटा किरणें या ऋणाणु (ऋ) किरणें—वैद्युत तथा चुम्बकीय क्षेत्रों में विचलन द्वारा यह पता चलता है कि बीटा किरणें ऋणाणुओं का पुंज हैं क्योंकि इनका वैद्युत आवेश तथा आवेश/भार का मान ऋणाणुओं के बराबर है। बीटा किरणों के निम्न गुण हैं—

(१) इनका वेग एलफ़ा-किरणों से अधिक होता है, इनकी गति साधारणतः ६×१०^९ से लेकर $२·८ \times १०^{१०}$ सेण्टीमीटर प्रति सेकण्ड तक होती है।

(२) सूक्ष्म भार तथा अधिक वेग के कारण इनकी भेदन शक्ति अधिक होती है। इनको सोखने के लिए ऐल्यूमिनियम की एक सेण्टीमीटर मोटी प्लेट की आवश्यकता होती है और हवा में भी ये किरणें कई मीटरों तक प्रवेश कर सकती हैं।

(३) यद्यपि इनका वेग एलफ़ा कणों से अधिक है परन्तु भार की कमी के

कारण ये किरणे गैसों को उतना आयनीकृत नहीं कर पातीं जितना एलफ़ा कण। इसीलिए विलसन कोष्ठ मे बीटा किरणों का मार्ग एलफ़ा किरणों से कम गहरा तथा अधिक टेढ़ा मेढ़ा होता है क्योंकि हलके होने के कारण ये अणुओं की टक्कर मे आसानी से अपने मार्ग से विचलित हो जाते है।

(४) भार की सूक्ष्मता के कारण इनका विलेमाइट प्लेटो पर विशेष प्रभाव नही पडता, परन्तु फ़ोटोग्राफी की प्लेटो पर बीटा किरणे अधिक प्रभाव डालती है।

४१. गामा किरणें या 'ज्ञ'-किरणें—'ज्ञ' किरणो पर वैद्युत् या चुम्बकीय क्षेत्र का कोई प्रभाव नही पडता। अतएव यह स्पष्ट है कि इन किरणो पर कोई आवेश नही होता। यथार्थतः ये किरणे प्रकाश या एक्स-किरणों की ही भांति होती है परन्तु इनका तरग-दैर्घ्य (wave-length) उनकी अपेक्षा बहुत कम होता है। ज्ञ-किरणों के गुण निम्न है—

(१) ज्ञ किरणे प्रकाश के वेग (३×१०^{१०} सेण्टीमीटर प्रति सेकण्ड) से चलती है।

(२) इनकी भेदन शक्ति बहुत अधिक होती है। उदाहरण के लिए स्ट्रट (Strutt) ने देखा कि सीसे की ८ सेण्टीमीटर मोटी प्लेट के पार भी ये किरणें चली जाती है।

(३) ये किरणे गैसों का आयनीकरण बहुत कम करती है।

(४) विलमाइट या फ़ोटोग्राफ़ी की प्लेटो पर इनका बहुत कम प्रभाव पड़ता है।

४२. रेडियम-धर्मत्व के सिद्धान्त—एलफ़ा, बीटा तथा गामा किरणो के गुण ज्ञात हो जाने के बाद रथरफोर्ड एव साडी (Rutherford and Soddy) ने यह मत प्रकट किया कि रेडियमधर्मत्व परमाणुओ के केन्द्र से सम्बन्धित गुण है। इस पर बाह्य दशाओं जैसे तापक्रम, दबाव आदि का कुछ भी प्रभाव नही पडता। इन वैज्ञानिकों ने निम्न तथ्यों से रेडियमधर्मत्व की विवेचना की—

(१) रेडियम-धर्मा तत्त्व के परमाणु अस्थायी होते है।

(२) इन तत्त्वों से एलफ़ा तथा बीटा किरणें स्वतः ही निकला करती हैं और इनके निकलने से ये तत्त्व अन्य तत्त्वों में परिणत होते रहते है।

(३) इन तत्त्वों से जो एलफ़ा तथा बीटा कण निकलते हैं वे इनके परमाणु केन्द्रों के भाग होते हैं और इसलिए उनके निकल जाने से केन्द्र के भार तथा आवेश में परिवर्तन हो जाता है। एलफ़ा कण का भार ४ तथा उस पर आवेश २ है, अतएव एलफा कण के निकलने से केन्द्र के भार तथा आवेश में क्रमशः ४ तथा २ की कमी हो जाती है। बीटा कण का भार नगण्य है परन्तु उसपर एक ऋणावेश होता है, इसलिए बीटा कण के निकलने से परमाणु केन्द्र के भार में तो कोई अन्तर नही पड़ता लेकिन उसका धनावेश एक बढ़ जाता है।

(४) गामा किरणें केन्द्र से स्वतः नही निकलती, वरन् जब बीटा किरणें द्रव्य से टकराती हैं तो इनकी उत्पत्ति होती है।

इस प्रकार स्पष्ट है कि परमाणु के केन्द्रो मे एलफा तथा बीटा किरणों के निकलने से परिवर्तन हो जाता है। जैसा ऊपर लिखा गया है कि **एलफ़ा कण के निकलने से केन्द्र का भार ४ कम हो जाता है और उसके आवेश में २ की कमी हो जाती है,** अर्थात् इस परिवर्तन मे बने तत्त्व के केन्द्र का भार पुराने तत्त्व से ४ कम तथा उसकी परमाणु सख्या (जो आवेश की मात्रा से प्रकट होती है) पुराने तत्त्व से २ कम होगी **और यह नया तत्त्व आवर्त्त तालिका में पुराने तत्त्व से दो समूह बायें की ओर होगा।** उदाहरणार्थ

$$_{८८}\text{रेडियम}^{२२६} \xrightarrow[\text{एलफा कण}]{} {}_{८६}\text{रैडन}^{२२२}$$

दूसरे समूह के तत्त्व रेडियम (परमाणु भार २२६ तथा परमाणु सख्या ८८) के एलफाकण परिवर्तन से शून्य समूह का सदस्य रैडन (परमाणु भार २२२ तथा परमाणु सख्या ८६) बनता है।

जब **बीटा कण किसी तत्त्व से निकलता है तो नये तत्त्व का परमाणु भार परिवर्तित तत्त्व के बराबर ही रहता है परन्तु नये तत्त्व की परमाणु संख्या पुराने तत्त्व से एक अधिक हो जाती है जिससे नवीन तत्त्व का स्थान आवर्त्त तालिका में पुराने तत्त्व से एक समूह दायें होता है।** उदाहरणतः

$$_{९०}\text{थोरियम}^{२३४} \xrightarrow[\text{बीटा कण}]{} {}_{९१}\text{प्रोटोएक्टीनियम}^{२३४}$$

चौथे समूह के तत्त्व थोरियम (परमाणु भार २३४ तथा संख्या ९०) के बीटा कण

परिवर्तन से पाचवें समूह का तत्त्व प्रोटोएक्टीनियम (परमाणु भार २३४ तथा संख्या ९१) बनता है।

एलफा तथा बीटा कणो के निकलने से तत्त्वों में जो परिवर्तन होते है उन्हें **'समूह स्थानान्तरण नियम'** (group displacement law) द्वारा व्यक्त किया जा सकता है। इस नियम का प्रतिपादन सन् १९१३ में वैज्ञानिक फायॉ (Fajans), रसेल (Russel) तथा साडी (Soddy) ने किया था। इस नियम के अनुसार **एलफ़ा कण परिवर्तन पर नये तत्त्व का परमाणु भार परिवर्तित तत्त्व से ४ कम हो जाता है और नया तत्त्व आवर्त्त तालिका में परिवर्तित तत्त्व से दो समह बायीं ओर स्थान लेगा तथा बीटा कण परिवर्तन पर परिवर्तित तत्त्व के परमाणु भार में तो कोई परिवर्तन न होगा लेकिन नया तत्त्व आवर्त्त तालिका में परिवर्तित तत्त्व से एक समूह दायीं ओर स्थान लेगा।**

रथरफोर्ड तथा उसके सहयोगियो के प्रयोगो से यह भी स्पष्ट हो जाता है कि प्रायः रेडियमधर्मा परिवर्तन मे बने पदार्थ भी स्वय रेडियमधर्मा होते हैं और इस प्रकार परिवर्तन की शृखला प्रायः दूर तक जाती है। उन्होंने अपने प्रयोगो मे इस प्रकार की तीन शृंखलाओ (१) **यूरेनियम-रेडियम शृंखला,** (२) **थोरियम शृंखला तथा** (३) **एक्टीनियम शृंखला की** गवेषणा की। ये शृखलाये क्रमशः यूरेनियम थोरियम तथा एक्टिनो-यूरेनियम से आरम्भ होती है और कई एलफा तथा बीटा कण परिवर्तनों के पश्चात् प्रत्येक शृखला का अन्तिम तत्त्व सीमा आता है। उदाहरणार्थ थोरियम शृंखला को नीचे दिखलाया गया है—

$$_{90}\text{थोरियम}^{232} \xrightarrow[\alpha \text{ कण}]{} {}_{88}\text{रेडियम}^{228} \xrightarrow[\beta \text{ कण}]{} {}_{89}\text{एक्टीनियम}^{228} \xrightarrow[\beta \text{ कण}]{}$$

$$_{90}\text{रेडियम थोरियम}^{228} \xrightarrow[\alpha \text{ कण}]{} {}_{88}\text{रेडियम}^{224} \xrightarrow[\alpha \text{ कण}]{} {}_{86}\text{रैडन}^{220} \xrightarrow[\alpha \text{ कण}]{}$$

$$_{84}\text{पोलोनियम}^{216} \xrightarrow[\alpha \text{ कण}]{} {}_{82}\text{सीसा}^{212}$$

उपर्युक्त शृंखला में पोलोनियम के बाद दो शाखायें हो जाती है परन्तु केवल सिद्धांत दर्शन के हेतु उसे छोड़ दिया गया है। सन् १९४७ में शिकागो तथा कैनेडा

में स्वतन्त्र रूप से वैज्ञानिकों ने एक अन्य श्रृंखला का गवेषणा की जो **नेपट्यूनियम श्रृंखला** कहलाती है। यह श्रृंखला नेपट्यूनियम से आरम्भ होती है परन्तु अन्य श्रृंखलाओं से यह श्रृंखला एक बात में भिन्न है कि इसका अन्तिम तत्त्व सीसा नही है वरन् बिसमथ है।

४३. रेडियमधर्मा परिवर्तन की गति (kinetics of radio-chemical change)—रेडियमधर्मा तत्त्वो के परिवर्त्तन की गति पर तापक्रम, दबाव या विभिन्न संयोजन अवस्थाओ का कुछ भी प्रभाव नही पड़ता। बाह्य परिस्थितियों से सर्वथा अप्रभावित रह कर प्रत्येक तत्त्व एक विशिष्ट गति से परिवर्तित होता रहता है। इस परिवर्तन की गति उस क्षण उपस्थित परमाणुओ की संख्या के अनुपात मे होती है। उदाहरण के लिए एक तत्त्व (तत्त्व$_१$) यदि एलफ़ा या बीटा कण-परिवर्तन द्वारा किसी अन्य तत्त्व (तत्त्व$_२$) मे परिवर्तित हो, तो इस परिवर्तन को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते है—

$$\text{तत्त्व}_१ \longrightarrow \text{तत्त्व}_२$$

यदि आरम्भ मे तत्त्व$_१$ के 'क' परमाणु हो और 'स' सेकण्डो के बाद 'क—य' परमाणु हों, तो स्पष्ट है कि 'स' सेकण्डो मे तत्त्व$_१$ के 'य' परमाणु तत्त्व$_२$ के 'क' परमाणुओ मे परिवर्तित हो गए है। अब इस क्षण एक छोटे से काल 'ता स' (dt) मे यदि 'ता य' (dx) परमाणु परिवर्तित हो तो परिवर्तन की गति को $\frac{\text{ता य}}{\text{ता स}}$ (dx/dt) से व्यक्त कर सकते है। इस परिवर्तन की गति उस क्षण उपस्थित परमाणुओं की संख्या, अर्थात् (क—य), के अनुपात मे होगी:

$$\text{अर्थात्} \qquad \frac{\text{ता य}}{\text{ता स}} = \text{स्थि}\ (\text{क} - \text{य})$$

जहाँ 'स्थि' एक स्थिरांक है जिसे **'परिवर्तन स्थिरांक'** (disintegration or transformation constant) कहते है।

उपर्युक्त सम्बन्ध का अनुकलन (integrate) करने पर निम्न सम्बन्ध प्राप्त होता है:—

$$\text{स्थि} = \frac{२\cdot३०३}{\text{स}}\ \text{लघु}\ \frac{\text{क}}{\text{क} - \text{य}}$$

(लघु का अर्थ logarithm है)

यदि 'स' समय बाद 'तत्त्व$_१$' की मात्रा आरम्भिक मात्रा 'क' की आधी रह जाए तो यह समीकरण निम्न रूप ले लेता है—

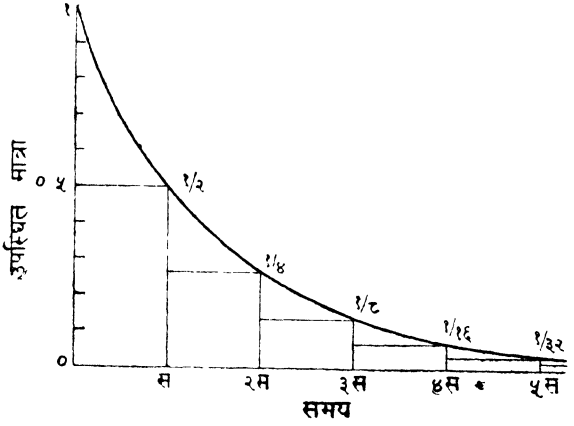
$$\text{स्थि} = \frac{२·३०३}{\text{स}} \text{ लघु } २$$

$$= \frac{०·६९३}{\text{स}}$$

अर्थात्

$$\text{स} = \frac{०·६९३}{\text{स्थि}}$$

उपर्युक्त सम्बन्ध से स्पष्ट है कि किसी भी रेडियमधर्मा तत्त्व के लिए 'स' उस तत्त्व की मात्रा पर निर्भर नहीं है वरन् हम उस तत्त्व की किसी भी मात्रा से आरम्भ करें तो एक स्थिर समय 'स' के बाद उसकी मात्रा आधी रह जायगी।



चित्र १२—रेडियमधर्मा तत्त्वों का अर्ध-जीवनकाल

इस तथ्य को चित्र १२ में दिखलाया गया है। प्रत्येक समय 'स' के बाद तत्त्व की मात्रा आरम्भ से आधी रह जाती है; यदि हम मात्रा '१' से चले तो 'स' समय बाद वह '$\frac{१}{२}$' रह जाती है, फिर यदि '$\frac{१}{२}$' मात्रा से चले तो वह भी समय 'स' के बाद $\frac{१}{२} \times \frac{१}{२} = \frac{१}{४}$ रह जायगी। **जिस काल में किसी रेडियमधर्मा तत्त्व की आधी मात्रा परिवर्तित हो जाती है उस काल (सा) को उस तत्त्व का अर्द्धजीवन काल** (half life period) **कहते हैं।** रेडियम का **अर्द्धजीवन काल** १५८० वर्ष है। इसका मतलब यह है कि हम रेडियम की कोई भी मात्रा लेकर आरम्भ करें तो १५८० वर्ष में आधी मात्रा रेडियम ही बच रहेगा।

निम्न सारणी मे कुछ तत्त्वो के 'अर्द्धजीवन काल' को दिखलाया गया है—

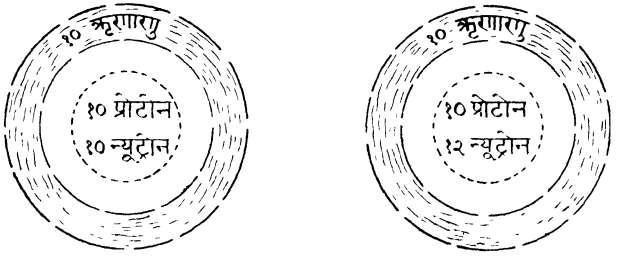
${}_{88}$**रेडियम**^{226}	१५८० वर्ष
${}_{92}$**यूरेनियम**^{238}	4.51×10^9 वर्ष
${}_{86}$**रैडन**^{22}	३·८ दिन
${}_{84}$**स्टैटीन**^{217}	०·०२० सेकण्ड

४४. समस्थानिकों की गवेषणा—रेडियमधर्मत्व के अध्ययन के फलस्वरूप वैज्ञानिक साडी (Soddy) इस निष्कर्ष पर पहुचे कि कुछ तत्त्व समस्त रासायनिक गुणो मे बिल्कुल एक समान होते हुए भी परमाणु भार तथा रेडियमधर्मत्व सम्बन्धी गुणो मे एक दूसरे से भिन्न है। उदाहरण के लिए आयोनियम (परमाणु भार २३०) तथा थोरियम (परमाणु भार २३२) दोनों की परमाणु सख्या ९० है। इन दोनो का स्थान आवर्त्त तालिका मे भी एक ही है। इसी गुण के आधार पर ऐसे तत्त्वो को जिनकी परमाणु संख्या एक ही हो लेकिन परमाणुभार भिन्न हो **समस्थानिक** (isotopes) का नाम दिया गया है।

सीसा पहला स्थायी तत्त्व था जिसके समस्थानिकों का पता वैज्ञानिको को चला। जैसा ऊपर तुम पढ चुके हो यूरेनियम तथा थोरियम दोनों रेडियमधर्मी श्रृखलाओं का अन्तिम तत्त्व सीमा है। विभिन्न स्टेजो पर निकले हुए कुल एलफाकणो की गणना से यह पता चलता है कि यूरेनियम से प्राप्त सीसे का परमाणु भार २०६ होना चाहिए ओर थोरियम से प्राप्त सीसे का २०८। साधारण सीसे का परमाणु भार २०७·१ है। साडी ने यह कल्पना की कि साधारण सीसा २०६ तथा २०८ परमाणु भार वाले समस्थानिकों का मिश्रण है। अपनी कल्पना की पुष्टि मे उन्होंने यह प्रदर्शित किया कि थोरियम खनिज थोराइट मे जो सीसा है उसका परमाणु भार २०७·७ है। शीघ्र ही अन्य वैज्ञानिको ने पता लगाया कि यूरेनियम खनिज यूरेनाइट मे जो सीसा उपस्थित है उसका परमाणु भार २०६·४ है। वर्णक्रम की समानता से शीघ्र ही यह स्पष्ट हो गया कि ये सब एक ही तत्त्व के समस्थानिक है।

उपर्युक्त वर्णन से स्पष्ट है कि समस्थानिकों की गवेषणा सर्वप्रथम रेडियमधर्मत्व के अध्ययन के सम्बन्ध मे हुई। परन्तु इससे यह समझना भ्रान्तिपूर्ण होगा कि केवल रेडियमधर्मा तत्त्वों ही के समस्थानिक होते है। यथार्थ में नीअन की

धन-रश्मियों का अध्ययन करते समय सर जे० जे० थामसन को सर्वप्रथम समस्थानिकों की उपस्थित का आभास मिला था परन्तु उस समय वह अपने प्रयोग-फलों का पूर्ण अभिप्राय न समझ पाए थे। आज हमें ज्ञात है कि नीअन के दो समस्थानिक होते हैं जिनका परमाणु भार क्रमशः २० तथा २२ है और दोनों की परमाणु संख्या १० है। परमाणु रचना के आधुनिक ज्ञान से इनके केन्द्रों का संगठन निम्न होगा—



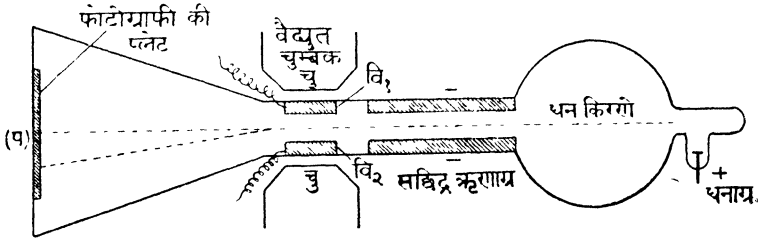
चित्र १३—नीअन के समस्थानिक

हम जानते हैं कि तत्त्व के समस्त रासायनिक गुण नक्षत्रीय ऋणाणुओं पर निर्भर करते हैं। नीअन के दोनों समस्थानिकों में १० नक्षत्रीय ऋणाणु हैं इसलिए इनके रासायनिक गुण एक से होंगे। नीअन के इन दोनों समस्थानिकों में केवल उनके केन्द्रों में अन्तर है। इस प्रकार यह स्पष्ट हो गया कि समस्थानिकों के केवल केन्द्रों में अन्तर होता है और इसीलिए केन्द्र से सम्बन्धित रेडियमधर्मत्व गुण में समस्थानिक भिन्नता प्रदर्शित करते हैं।

ऐतिहासिक दृष्टिकोण से तो १८१५ में वैज्ञानिक प्राउट (Prout) ने यह कल्पना प्रस्तुत की थी कि सभी तत्त्वों के परमाणु हाइड्रोजन परमाणुओं से बने हैं। इस कल्पना के आधार पर सब तत्त्वों के परमाणु भार पूर्णांक होना चाहिए। परन्तु डेवी ने यथार्थ प्रयोगों द्वारा सिद्ध कर दिया कि क्लोरीन का परमाणु भार ३५·५ है जिससे प्राउट की कल्पना निर्मूल सी प्रतीत हुई और शीघ्र ही रसायन शास्त्र से विलुप्त सी हो गई। आधुनिक ज्ञान से हम जानते हैं कि क्लोरीन के किसी भी परमाणु का भार ३५·५ नहीं है वरन् साधारण क्लोरीन ३५ तथा ३७ परमाणु भार वाले समस्थानिकों का ४ : १ अनुपात में मिश्रण होता है। इस प्रकार लगभग १०० वर्ष के बाद एक प्रकार से प्राउट की कल्पना को पुनर्जन्म मिला।

४५. समस्थानिकों की पहिचान—पिछले अध्याय मे तुम पढ़ चुके हो कि धन किरणें परमाणुओं के केन्द्रों का पुञ्ज होती है। वैद्युत तथा चुम्बकीय क्षेत्र मे इन किरणों का विचलन इनके आवेश/भार के अनुपात मे होगा। किसी भी तत्त्व के समस्थानिकों के केन्द्रो पर आवेश समान तथा उस तत्त्व की परमाणु संख्या के बराबर होगा, परन्तु इन समस्थानिको के भार मे अवश्य अन्तर होगा। इसलिए भिन्न समस्थानिको के केन्द्रो का विचलन उनके भार के अनुक्रमानुपात में होगा। धन किरणो मे समस्त कणो का वेग एक सा नही होता वरन् भिन्न भिन्न होता है, इसलिए विचलित होकर किसी समस्थानिक के सब धन केन्द्र एक ही स्थान पर नही जाते वरन् एक परवलय (parabola) के वक्र मे जाते है। इसी सिद्धान्त पर सर जे० जे० थामसन ने १९११ मे नीअन के समस्थानिको का आभास पाया था।

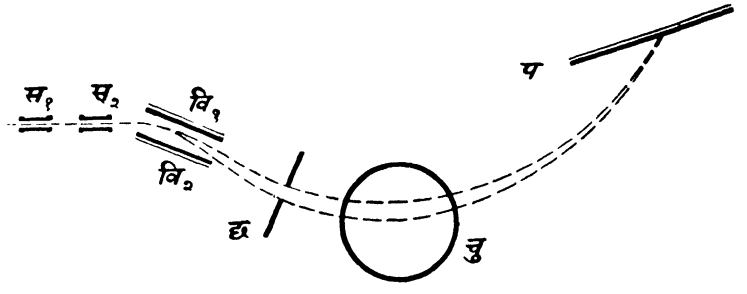
(१) थामसन की परवलय (parbola) **विधि**—थामसन द्वारा प्रयोगित उपकरण (apparatus) चित्र १४ मे दिखलाया गया है। जिस तत्त्व के समस्थानिको का पता लगाना है उसके वाष्प को विसर्ग नलिका मे ले लेते है और उससे प्राप्त धन-किरणे सछिद्र ऋणद्वार (ऋणाग्र) से निकल कर लोहे की प्लेटो ($वि_1$ तथा $वि_2$) के मध्य से प्रवेश करती है। इन लोहे की प्लेटों से इन किरणो पर वैद्युत् तथा चुम्बकीय क्षेत्र का प्रभाव एक साथ डाला जा सकता है। इन प्लेटो से निकल पर विभिन्न समस्थानिकों के धन केन्द्र विभिन्न मात्रा मे विचलित हो जाते है। उस विशिष्ट तत्त्व के जितने समस्थानिक होते है उतने ही परवलय फ़ोटोग्राफी के प्लेट पर बन जाते है। इन परवलयों की आवश्यक माप द्वारा तत्त्व के विभिन्न समस्थानिको के परमाणु भार को ज्ञात किया जा सकता है।



चित्र १४—थामसन की परवलय विधि

(२) एस्टन का मात्रा-अनुक्रम चित्रक (mass-spectrograph) **विधि**—वैज्ञानिक एस्टन (Aston) ने १९१९ में थामसन की विधि को संशो-

धित करके सरल तथा अधिक उपयोगी बनाया। इस नयी विधि के सिद्धांत को चित्र १५ में दिखलाया गया है। धन किरणों की एक महीन रेखा छिद्र ($स_१$ तथा $स_२$) के बीच से निकल कर दो प्लेटों ($वि_१$ तथा $वि_२$) के मध्य से प्रवेश करती है। इस प्लेटो द्वारा उस किरण पर विद्युत् क्षेत्र का प्रभाव डाला जाता है जिससे वह किरण अपने मार्ग से विचलित हो जाती है और फिर उन पर चुम्बकीय क्षेत्र (चु) का प्रभाव इस प्रकार पडता है कि किरणें विपरीत दिशा मे मुड़ती है। वैद्युत् तथा चुम्बकीय क्षेत्रों की मात्रा को उचित अनुपात मे लेने से एक विशिष्ट समस्थानिक के समस्त कण फोटोग्राफी की प्लेट (प) पर एक ही स्थान पर पहुँचते है। इस प्रकार विभिन्न समस्थानिकों द्वारा बने चिह्नों को देखकर उनके भार या मात्रा संख्या की गणना की जा सकती है।



चित्र १५—एस्टन की मात्रा-अनुक्रम चित्रक

४६. समस्थानिकों की सूची—उपर्युक्त विधि से एस्टन ने पता लगाया कि लगभग सभी तत्त्वो के दो या दो से अधिक समस्थानिक है। एस्टन तथा अन्य वैज्ञानिकों की गवेषणाओ के फलस्वरूप आज हमें प्रकृति मे पाए जाने वाले तत्त्वों के ३२३ समस्थानिक ज्ञात है; केवल बेरीलियम, ऐल्यूमिनियम, फॉसफोरस तथा सीज़ियम के कोई समस्थानिक ज्ञात नही है। इसके अतिरिक्त अब तो विशेष विधियों से तत्त्वों के **कृत्रिम समस्थानिक** (artificial isotopes) भी बनाए जा सकते है। निम्नसारणी मे कुछ तत्त्वों के प्रकृति में उपस्थित समस्थानिकों की सूची दी गई है। उदाहरणार्थ सारणी मे पोटैसियम के तीन समस्थानिक बतलाए गए है जिनके परमाणु भार ३९, ४१, तथा ४० है। साधारणतः ३९·०९६ परमाणु भार वाला पोटैसियम इन समस्थानिकों के क्रमशः ९३·२, ६·८ तथा ०·०१ % का मिश्रण होता है।

तत्त्व	परमाणु संख्या	परमाणु भार	समस्थानिकों के परमाणु भार
१ हाइड्रोजन	१	१·००८१	१, २, ३
२ लीथियम	३	६·९४	७, ६
३ बोरन	५	१० ८२	११, १०
४ कार्बन	६	१२·००	१२,१३
५ नाइट्रोजन	७	१४·००८	१४, १५
६ ऑक्सिजन	८	१६·००	१६, १८, १७
७ नीअन	१०	२०·१८३	२०, २१, २२
८ गन्धक	१६	३२ ०६	३२, ३३, ३४
९ क्लोरीन	१७	३५·४५७	३५, ३७, ३९
१० आर्गन	१८	३९·९४४	४०, ३६, ३८
११ पोटैसियम	१९	३९·०९६	३९, ४१, ४०
१२ कैलसियम	२०	४०·०८	४०, ४४, ४२, ४८, ४३, ४६
१३ रजत	४७	१०७ ८८	१०७, १०९
१४ पारा	८०	२०० ६	२०२,२००, १९९,१९८, २०१,२०४,१९६
१५ सीसा	८२	२०७·२२	२०८, २०६, २०७, २०४
१६ यूरेनियम	९२	२३८ ०७	२३८, २३५, २३४

किसी भी तत्त्व के समस्थानिको को व्यक्त करने के लिए उसके चिह्न के ऊपर दायी ओर परमाणु भार तथा नीचे बायी तरफ परमाणु सख्या लिख देते हैं। उदाहरण के लिए हाइड्रोजन के तीन समस्थानिक निम्न चिह्नो से व्यक्त किए जा सकते हैं—

$$_{१}ह^{१},\ _{१}ह^{२} \text{ तथा } _{१}ह^{३}$$

और क्लोरीन के समस्थानिक निम्न प्रकार से लिखे जा सकते है—

$$_{१७}क्ल^{३५},\ _{१७}क्ल^{३७} \text{ तथा } _{१७}क्ल^{३९}$$

४७. समस्थानिकों की रचना—किसी भी तत्त्व के समस्थानिको के परमाणु भार तो भिन्न भिन्न होते है परन्तु उन सबकी परमाणु संख्या एक ही होती है। अर्थात् समस्थानिकों के परमाणुओं मे नक्षत्रीय ऋणाणुओं की संख्या समान रहती है और उनके केन्द्रों में उपस्थित प्रोटोनों की संख्या भी एक ही सी होती है। समस्थानिकों के केन्द्रों का भार उनमें उपस्थित न्यूट्रोनों की संख्या की भिन्नता के कारण भिन्न-भिन्न होता है। उदाहरण के लिए कुछ तत्त्वों के समस्थानिकों की रचना निम्न सारणी में दी गयी है—

समस्थानिक	परमाणु भार	परमाणु संख्या	नक्षत्रीय ऋणाणु	केन्द्र	
				प्रोटोन	न्यूट्रोन
${}_{1}$हाइड्रोजन^{1}	१	१	१	१	०
${}_{1}$हाइड्रोजन^{2}	२	१	१	१	१
${}_{1}$हाइड्रोजन^{3}	३	१	१	१	२
${}_{१०}$नीअन^{२०}	२०	१०	१०	१०	१०
${}_{१०}$नीअन^{२१}	२१	१०	१०	१०	११
${}_{१०}$नीअन^{२२}	२२	१०	१०	१०	१२
${}_{१७}$क्लोरीन^{३५}	३५	१७	१७	१७	१८
${}_{१७}$क्लोरीन^{३७}	३७	१७	१७	१७	२०

४८. समस्थानिकों का तत्त्वों के गुणों पर प्रभाव—(१) **तत्त्वों का आंशिक परमाणु भार**—उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट है कि किसी भी तत्त्व के सब समस्थानिकों का परमाणु भार पूर्ण सख्या होता है। समस्थानिको के विभिन्न अनुपातों मे मिश्रण के कारण तत्त्वो का औसत परमाणु भार आशिक संख्या आता है । उदाहरणत. नीअन का परमाणु भार २०·२ आता है परन्तु यथार्थतः नीअन के किसी भी परमाणु का भार २०·२ नही है। वरन् साधारण नीअन् २० तथा २२ परमाणु भार वाले दो समस्थानिको का १०:१ अनुपात में मिश्रण है जिससे उसका औसत परमाणु भार २०·२ आता है।

(२) **तत्त्वों का मौलिक गुण उनकी परमाणु संख्या है**—समस्थानिकों की गवेषणा से यह स्पष्ट हो गया है कि परमाणु भार तत्त्वों का मौलिक गुण नही है, वरन् तत्त्वों के समस्त गुण उनमे उपस्थित नक्षत्रीय ऋणाणुओं की सख्या (परमाणु सख्या) पर निर्भर करते है। किसी भी तत्त्व के समस्थानिकों का परमाणु भार भिन्न होता है लेकिन उनकी परमाणु सख्या एक ही होने के कारण उनके भौतिक तथा रासायनिक गुण अभिन्न होते है। आवर्त्त तालिका के अध्याय मे तुम पढ चुके हो कि यदि परमाणु भार के क्रम मे तत्त्वों को रक्खा जाय तो कुछ तत्त्व जैसे आर्गन, पोटैसियम आवर्त्त नियम का अपवाद प्रतीत होते है। परन्तु परमाणु संख्या के क्रम को लेने पर ये अपवाद आवर्त्त तालिका मे नही रहते।

४९. समभारीय तत्त्व (isobars)—**जिन तत्त्वों का परमाणु भार एक ही हो परन्तु परमाणु संख्या भिन्न हो उन्हें समभारीय तत्त्व कहते हैं।** इनका सबसे अच्छा उदाहरण आर्गन तथा कैलसियम के सबसे अधिक मात्रा में पाये जाने वाले समस्थानिक ${}_{१८}$आर्गन^{४०} तथा ${}_{२०}$कैलसियम^{४०} हैं।

समभारीय तत्त्वो का परमाणु भार समान होता है इसलिए उनके केन्द्रों मे उपस्थित प्रोटोनो तथा न्यूट्रोनो की कुल संख्या समान होती है। उदाहरण के लिए आर्गन तथा कैलसियम के उपर्युक्त समस्थानिकों के केन्द्रों मे उपस्थित प्रोट्रोनों तथा न्यूट्रोनों की कुल सख्या दोनो ही मे ४० है। परन्तु आर्गन की परमाणु सख्या १८ है, अस्तु उसके केन्द्रों मे १८ प्रोटोन तथा बाकी (२२) न्यूट्रोन होगे और कैलसियम की परमाणु संख्या २० है इसलिए उसके केन्द्र में २० प्रोटोन तथा २० न्यूट्रोन होंगे। इसी प्रकार दोनों के नक्षत्रीय ऋणाणुओं की सख्या क्रमशः १८ तथा २० होगी।

रेडियमधर्मत्व के β किरण परविर्तन मे सदैव एक समभारीय तत्त्व का सृजन होता है क्योंकि केन्द्र से एक ऋणाणु निकलने पर उसके भार कुछ अन्तर नही पडता। परन्तु उसका धनावेश एक बढ जाता है जिससे उसकी परमाणु सख्या भी १ बढ़ जाती है। उदाहरण के लिए निम्न बीटा कण परिवर्तन में बना प्रोटोएक्टीनियम थोरियम का समभारीय होता है—

$$ {}_{९०}\text{थोरियम}^{२३४} \xrightarrow[\text{बीटा किरण}]{} {}_{९१}\text{प्रोटोएक्टीनियम}^{२३४} $$

प्रश्न

१. रेडियम से निकलने वाली किरणों का वर्णन करो। इन किरणों के गुणों से रेडियमधर्मत्व के बारे मे क्या ज्ञान प्राप्त होता है ?

(प्रयाग बी० एस-सी०, १९३१)

२. रेडियमधर्मत्व से तुम क्या समझते हो ? इसकी गवेषणा किस प्रकार हुई। बतलाओ कि तुम कैसे मालूम करोगे कि कोई खनिज रेडियम-धर्मा है या नही। किसी तत्त्व के अर्द्ध-जीवनकाल से क्या अभिप्राय है और यह किस प्रकार निकाला जाता है ?

(पंजाब बी० एस-सी०, १९४३)

३. रेडियमधर्मा पदार्थों के संबंध में 'समूह स्थानान्तरण नियम' क्या है? रेडियमधर्मा श्रृंखलाओं का नाम दो तथा किसी एक श्रृंखला की संक्षेप मे विवेचना करो।

४. 'समस्थानिक' किसे कहते है? इन्हे कैसे पहिचाना जाता है? इनकी गवेषणा मे रसायन शास्त्र के ज्ञान में क्या वृद्धि हुई है?

(पंजाब बी० एस-सी०, १९४१)

५. समभारीय तत्त्व क्या होते हैं? परमाणु रचना के आधार पर इनकी विवेचना करो।

६. 'समस्थानिक' शब्द से तुम क्या समझते हो? तत्त्वो के समस्थानिको की उपस्थिति को तुम किस प्रकार समझाओगे? समस्थानिकों को तत्त्वों का परमाणु भार निकालने मे किस प्रकार प्रयोग किया जाता है?

(बबई, १९३७)

७. समस्थानिक किसे कहते है? आर्गन तथा पोटैसियम के समस्थानिको की विवेचना करो। परमाणु भार की अपेक्षा परमाणु संख्या का उपयोग आवर्त्त संविभाग मे क्यो श्रेस्यकर है?

अध्याय ५

संयोजकता का ऋणाणु-सिद्धान्त

(Electronic Theory of Valency)

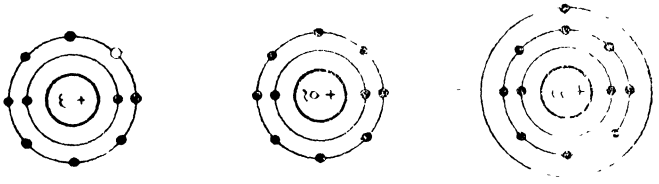
५०. विषय प्रवेश—प्रथम अध्याय मे तुम पढ़ चुके हो कि हाइड्रोजन को इकाई मान कर अन्य तत्त्वों की सयोग-क्षमता को उनकी **संयोजकता** (valency) कहते हैं। उदाहरण के लिए हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, जल, अमोनिया तथा मेथेन में क्लोरीन, ऑक्सिजन, नाइट्रोजन तथा कार्बन की संयोजकता क्रमशः १, २, ३ तथा ४ है। जो तत्त्व हाइड्रोजन से सयोग नही करते उनकी सयोजकता प्रायः ऑक्सिजन या क्लोरीन की अपेक्षा से निर्धारित की जा सकती है। उदाहरण के लिए कैलसियम ऑक्साइड (कै ओ, Ca O) तथा कैलसियम क्लोराइड (कै क्ल$_२$, $CaCl_2$) यौगिकों में कैलसियम की संयोजकता २ है। तुम जानते हो कि यह आवश्यक नही है कि किसी तत्त्व की सयोजकता उसके सभी यौगिको में स्थिर हो, वरन् कभी-कभी उसमें परिवर्तन भी देखा जाता है। फॉसफोरस त्रिसंयोजक तथा पंचसंयोजक दोनो हो सकता है, जैसे फा क्ल$_३$ (PCl_3) तथा फा क्ल$_५$ (PCl_5) यौगिकों में। गन्धक की सयोजकता २, ४ तथा ६ तीनो हो सकती है, जैसे ह$_२$ग (H_2S), ग ओ$_२$ (SO_2) तथा ग ओ$_३$ (SO_3) यौगिकों मे।

मैंडलीफ का आवर्त्त संविभाग तत्त्वों की सयोजकता पर अच्छा प्रकाश डालता है। ऑक्सिजन के प्रति प्रथम समूह के तत्त्वों की संयोजकता १ है, द्वितीय समूह के तत्त्वों की दो और इसी प्रकार क्रमशः अष्टम समूह के कुछ तत्त्वो की संयोजकता ८ है जैसे मि ओ$_४$ (OsO_4) यौगिक मे। क्लोरीन तथा हाइड्रोजन के प्रति विभिन्न समूहों के तत्त्वों की संयोजकता पहले तो बढती है। क्लोरीन तथा हाइड्रोजन के प्रति प्रथम समूह के तत्त्वों की सयोजकता १ है, द्वितीय की २, तृतीय के तत्वों की ३, तथा चतुर्थ समूह के तत्त्वों की संयोजकता ४ है। इसके बाद आगे

बढ़ने पर संयोजकता फिर कम होने लगती है। पंचम समूह के तत्त्वों की क्लोरीन तथा हाइड्रोजन के प्रति संयोजकता ३ है, षष्ठ समूह की २ तथा सप्तम समूह के तत्त्वों की संयोजकता १ है।

५१. संयोजकता का ऋणाणु-सिद्धान्त—तुम पढ़ चुके हो कि उन्नीसवी शताब्दी के मध्य काल से संयोजकता के गुणो को समझाने के लिए समय समय पर कई सुझाव दिए गए है। परमाणु की रचना तथा उनके ऋणाणु विन्यास के बारे मे विस्तृत ज्ञान प्राप्त हो जाने के फलस्वरूप १९१६ में वैज्ञानिक कौसेल (Kossel) तथा लुई (Lewis) दोनों ने स्वतन्त्रतः संयोजकता का ऋणाणु सिद्धात निश्चित रूप से प्रस्तुत किया। यह सिद्धांत परमाणुओं के ऋणाणु विन्यास पर आधारित होने के कारण **संयोजकता का ऋणाणु सिद्धान्त** कहलाता है।

५२. कौसेल के विचार तथा विद्युत्-संयोजकता—कोसेल के विचारों के अनुसार शून्य समूह की निष्क्रिय गैसो के परमाणुओ मे ऋणाणु विन्यास सबसे स्थायी होता है तथा शून्य समूह के आस पास के तत्त्व इसी स्थायी विन्यास को एक या एक से अधिक ऋणाणु खोकर या लेकर प्राप्त करना चाहते हैं। चित्र १६ मे फ्लोरीन, नीअन तथा सोडियम के परमाणुओं का ऋणाणु विन्यास दिखलाया गया है—

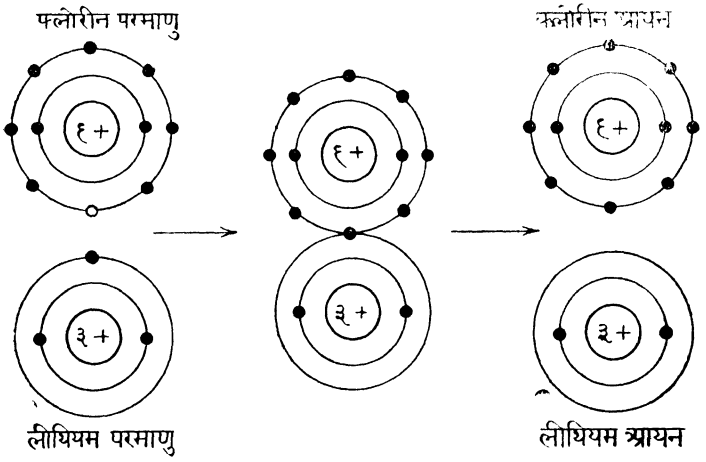


चित्र १६—फ्लोरीन, नीअन तथा सोडियम का ऋणाणु विन्यास

उपर्युक्त चित्र से स्पष्ट है कि यदि फ्लोरीन के परमाणु को एक अधिक ऋणाणु मिल जाय तो वह नीअन का ऋणाणु विन्यास प्राप्त कर लेगा। इसी प्रकार यदि सोडियम के परमाणु से एक ऋणाणु निकल जाय तो उसका ऋणाणु विन्यास नीअन के सदृश हो जायगा।

इस प्रकार सोडियम एक ऋणाणु खोकर तथा फ्लोरीन एक ऋणाणु लेकर नीअन के स्थायी ऋणाणु विन्यास को प्राप्त कर लेते हैं। सोडियम का एक ऋणाणु निकल जाने पर सोडियम आयन (सो$^{+}$, Na^{+}) तथा फ्लोरीन को एक

अधिक ऋणाणु मिल जाने पर फ्लोराइड आयन (फ⁻, F^-) बन जाते है। कौसेल की कल्पना के अनुसार जब सोडियम तथा फ्लोरीन संयोग करते है, तो इसी प्रकार की क्रिया होती है जिससे सोडियम तथा फ्लोराइड आयन बनते है। चित्र १७ में इसी प्रकार लीथियम तथा फ्लोरीन परमाणुओ का संयोजन दिखलाया गया है। इससे स्पष्ट है कि लीथियम का एक ऋणाणु निकल कर फ्लोरीन को प्राप्त हो जाता है। इस प्रकार लीथियम आयन (ली⁺, Li^+) हीलियम का ऋणाणु विन्यास प्राप्त कर लेता है और फ्लोराइड आयन (फ,⁻ F^-) नीअन का।



चित्र १७—विद्युत-सयोजकता

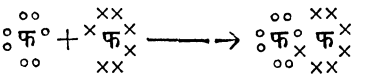
इसी तरह दूसरे समूह के तत्त्व बेरीलियम, मेगनीशियम तथा कैलसियम दो ऋणाणु खोकर क्रमशः हीलियम, नीअन तथा आर्गन का ऋणाणु विन्यास प्राप्त कर लेते है। ऐल्यूमिनियम इसी प्रकार तीन ऋणाणु देकर और ऑक्सिजन दो ऋणाणु लेकर नीअन का ऋणाणु विन्यास अपना लेता है। ये क्रियाये निम्न रूप से व्यक्त की जा सकती है—

लीथियम — ऋ ——→ लीथियम $^+$
कैलसियम — २ ऋ ——→ कैलसियम $^{++}$
ऐल्यूमिनियम — ३ ऋ ——→ ऐल्यूमिनियम $^{+++}$
क्लोरीन + ऋ ——→ क्लोरीन $^-$
ऑक्सिजन + २ ऋ ——→ ऑक्सिजन $^{--}$

इस प्रकार कौसेल के विचारों के अनुसार किसी तत्त्व की सयोजकता ऋणाणुओं की वह संख्या है जो देकर या लेकर वह तत्त्व निकटतम निष्क्रिय गैस का ऋणाणु विन्यास प्राप्त कर लेता है। इस प्रकार की **संयोजकता, जिसमें कोई तत्त्व एक या एक से अधिक ऋणाणु ले कर या दे कर निष्क्रिय गैस का ऋणाणु विन्यास प्राप्त करने का प्रयत्न करता है, विद्युत्-संयोजकता** (electrovalency) **कहलाती है**। इस प्रकार की सयोजकता को **ध्रुवीय-बन्धन** (polar linkage) भी कहते है क्योकि इससे बने **ध्रुवीय या वैद्युत् संयोजक** (electrovalent) **यौगिक** मे बन्धित परमाणु पर धन तथा ऋण विद्युत् के ध्रुव (ली+फ-) होते हैं।

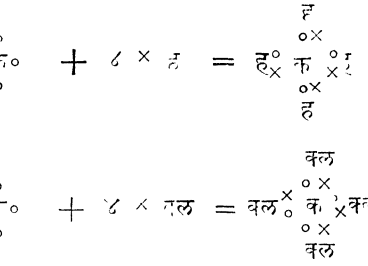
इस प्रकार की सयोजकता या बधन का कारण केवल धन तथा ऋण आयनों का पारस्परिक आकर्षण होता है। यह आकर्षण किसी भी दिशा मे हो सकता है इसलिए इस प्रकार के बन्धन की कोई दिशा नही होती और इसी कारण इससे बने यौगिको के समावयव (isomer) नही होते। वैद्युत्-सयोजक यौगिक अधिकतर पानी मे विलयशील होते है और घुलकर विद्युत् के सुचालक घोल देते है। ऐसे यौगिको का द्रवणांक तथा क्वथनांक ऊचा होता है।

५३. लुई के विचार तथा सहसंयोजकता (covalency)--वैज्ञानिक कौसेल के लगभग साथ ही साथ जी० एन० लुई ने भी विद्युत्-संयोजकता के बारे में वही विचार प्रकट किये जो कौसेल के थे। साथ ही साथ उन्होने यह भी मत प्रकट किया कि इस प्रकार की संयोजकता केवल उन्ही यौगिको मे पाई जाती है जो सुगमता से आयनित हो जाते है जैसे धात्वीय लवण। इस प्रकार की सयोजकता के अतिरिक्त उन्होने एक अन्य विधि की भी कल्पना की जिसके द्वारा तत्त्व निष्क्रिय गैसों का ऋणाणु विन्यास प्राप्त कर सकते है। इस कल्पना के अनुसार सयोग करने वाले दो परमाणु कभी कभी अपना अपना एक ऋणाणु देकर उन दोनों ऋणाणुओ का साझा कर लेते है और इस प्रकार दोनो परमाणु निष्क्रिय गैस का ऋणाणु विन्यास प्राप्त कर लेते है। उदाहरण के लिए फ्लोरीन का ऋणाणु विन्यास $१ स^{२} \cdot २ स^{२}. २ प^{५}$ है। इस प्रकार फ्लोरीन की दूसरी परिधि मे नीअन की दूसरी परिधि से एक ऋणाणु कम है और फ्लोरीन अपनी दूसरी परिधि मे नीअन ही की तरह ८ ऋणाणु निम्न प्रकार से प्राप्त कर सकता है--



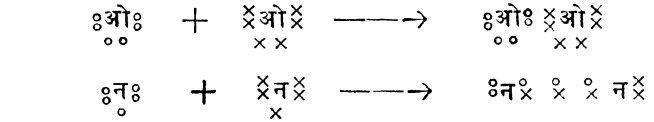
इस प्रकार अन्तिम परिधि मे निष्क्रिय गैसो की तरह ८ ऋणाणु प्राप्त करना ही प्रत्येक संयोजकता का ध्येय प्रतीत होता है। वैद्युत् संयोजक यौगिकों में तत्त्व इस ध्येय की पूर्ति पूर्णतया एक दूसरे को ऋणाणु देकर या लेकर करते हैं। यहां इसी ध्येय की पूर्ति के लिए फ्लोरीन के दो परमाणुओं ने एक एक ऋणाणु देकर साझा कर लिया है। यह स्पष्ट है कि इस प्रकार के सयोजन मे आयनो का सृजन नही होता और यह बन्धन **अध्रुवीय** (non-polar) होता है। इस प्रकार की **संयोजकता को जिसमें दो तत्त्व परस्पर एक एक ऋणाणु का साझा करके निष्क्रिय गैस का ऋणाणु विन्यास प्राप्त करते है सहसंयोजकता** (covalency) **कहते है** और इस प्रकार के बन्धनो को **सहसंयोजक बन्धन** (covalent bonds) का नाम दिया गया है। इन बन्धनो से बने यौगिक **सहसंयोजक यौगिक** (covalent compounds) कहलाते है।

इन्ही सह-सयोजक बन्धनो का उपयोग करके कार्बन हाइड्रोजन से सयुक्त होकर मेथेन (क ह$_४$, CH_4) तथा क्लोरीन से सयोजन कर कार्बन टेट्राक्लोराइड (क क्ल$_४$, CCl_4) बनाता है--

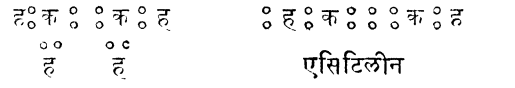


इसी प्रकार नाइट्रोजन से अमोनिया (न ह$_३$, NH_3) तथा नाइट्रोजन ट्राइक्लोराइड (न क्ल$_३$ NCl_3) यौगिक बनते है तथा ऑक्सिजन से जल (ह$_२$ ओ, H_2O) तथा क्लोरीन मोनोक्साइड (क्ल$_२$ ओ, Cl_2O) यौगिक बनते हैं।

यह आवश्यक नही है कि सह-संयोजकता द्वारा संयुक्त परमाणु केवल २ ऋणाणुओ का ही साझा करे वरन् कुछ यौगिको में परमाणु ४ या ६ ऋणाणुओं का साझा भी कर लेते है और यदि २ ऋणाणुओं से बने बन्धन को **एक-संयोजक बन्धन** (monovalent linkage) मान ले, तो ४ तथा ६ ऋणाणुओ से बने बन्धन क्रमशः द्वि तथा त्रिसंयोजक बन्धन होगे।



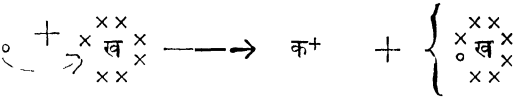
इसी प्रकार एथिलीन तथा एसिटिलीन को निम्न सूत्रो द्वारा व्यक्त कर सकते है—



एथिलीन एसिटिलीन

सह-सयोजक यौगिक आयनित नही होते और अधिकतर पानी मे अविलयशील होते है। कार्बनिक द्रव इनके लिए अच्छे विलायक है। इन यौगिको का द्रवणाक तथा क्वथनांक नीचा होता है और प्रत्येक सहसंयोजकता की एक निश्चित दिशा होने के कारण इससे बने यौगिको के समावयव (isomer) पाए जाते है।

५४. सवर्ग सहसंयोजकता (coordinate covalency)—विद्युत्-संयोजकता मे एक परमाणु एक या एक से अधिक ऋणाणु दूसरे परमाणु को दे देता है और इसके बाद उस परमाणु का दिए हुए ऋणाणुओं पर कुछ प्रभाव नही रहता। ये ऋणाणु पूर्णतया दूसरे परमाणु के अंग बन जाते है—



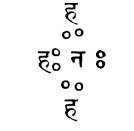
सहसयोजकता की उत्पत्ति मे प्रत्येक परमाणु एक-एक ऋणाणु देता है। दोनों ही इस आदान-प्रदान मे भाग लेते है और ये दोनों ऋणाणु दोनों परमाणुओं के प्रभाव में रहते है—

$$\text{क}_{\circ} + {}^{\times}\text{ख} \longrightarrow \text{क}^{\times}_{\circ}\text{ख}$$

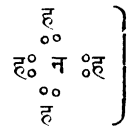
यदि एक ही परमाणु दोनों ऋणाणु दे और ऋणाणुओं के इस युग्म द्वारा दूसरे परमाणु से संयुक्त हो, तो इस प्रकार प्राप्त संयोजकता को **सवर्ग सह-संयोजकता** कहते है—

$$\text{क} \; ⁝ + \text{ख} \longrightarrow \text{क} \; ⁝ \text{ख}$$

उदाहरण के लिए अमोनिया का अणु लीजिए। इसकी रचना निम्न प्रकार की है—

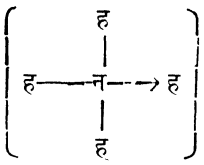


इस अमोनिया अणु के पास ऋणाणुओ का एक ऐसा युग्म मुक्त है जो किसी परमाणु से बद्ध नही है। जब हाइड्रोजन आयन (ह^{+}, H^{+}) इसके सपर्क में आता है तो अमोनिया गैस का मुक्त ऋणाणु युग्म इस आयन से सयुक्त हो जाता है और अमोनियम आयन $[\text{न ह}_{४}]^{+}$ या $[NH_{४}]^{+}$ बन जाता है—



इस प्रकार संयोजन से हाइड्रोजन का आयन भी दो ऋणाणु प्राप्त करके हीलियम का ऋणाणु विन्यास प्राप्त कर लेता है। इस प्रकार के संयोजन के बन्धन मे प्रयुक्त दोनो ऋणाणु एक परमाणु के दिए होते है। इसीलिए इस प्रकार के बन्धन को **दान बन्धन** (dative bond) भी कहते हैं। जो परमाणु दोनों ऋणाणु दे, उसे **दाता** (donor) तथा जो परमाणु ऋणाणु ले उसे **गृहीता** (acceptor) कहते हैं। उदाहरण के अमोनियम आयन के सृजन में नाइट्रोजन दाता है तथा हाइड्रोजन आयन गृहीता।

सहसंयोजकता को प्रायः एक रेखा द्वारा व्यक्त करते है और सवर्ग सह-संयोजकता को एक तीर के चिह्न द्वारा। इस प्रकार अमोनियम आयन को निम्न प्रकार से लिख सकते है—



सहसंयोजकता को एक अन्य दृष्टिकोण से भी देख सकते है। यह कल्पना की जा सकती ह कि दाता परमाणु पहले एक ऋणाणु गृहीता परमाणु को दे देता है जैसा कि विद्युत्-संयोजकता मे होता है--

$$\text{क} : + \text{ख} \rightarrow \text{क}^{+} + {}^{-}\text{ख}$$

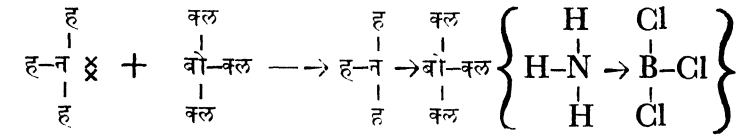
इसके बाद इन दोनो के एक एक ऋणाणु परस्पर सह-सयोजक बन्धन बनाते है--

$$\text{क}^{+} + {}^{-}\text{ख} \rightarrow \text{क}:\text{ख}$$

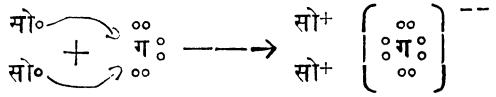
इस प्रकार सवर्ग सह-संयोजकता को विद्युत्-सयोजकता तथा सह-संयोजकता का मिश्रण कह सकते है।

५५. सवर्ग सहसंयोजक यौगिक—उपर्युक्त विवेचन से यह स्पष्ट हो गया होगा कि सवर्ग सह-सयोजकता की उत्पत्ति के लिए यह आवश्यक है कि दाता परमाणु की अतिम परिधि मे ८ ऋणाणु पूरे हो और गृहीता परमाणु की अन्तिम परिधि मे ६ ऋणाणु होना चाहिए जिससे दाता परमाणु से २ ऋणाणु प्राप्त कर उसकी अंतिम परिधि मे ८ ऋणाणु हो जाएं।

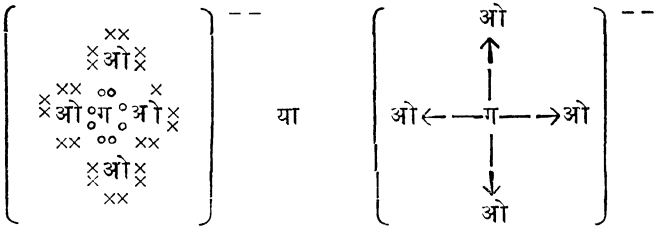
(१) अमोनिया तथा बोरन ट्राइक्लोराइड का यौगिक--



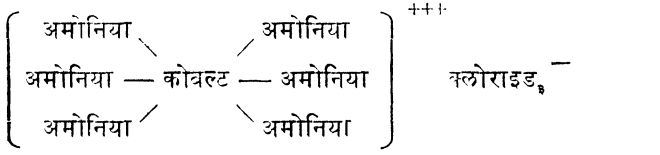
(२) सलफेट आयन (ग ओ $_{४}^{=}$ या $SO_{४}^{=}$)—इसके लिए पहले यह कल्पना करो कि धात्वीय परमाणु (सोडियम) से दो ऋणाणु गन्धक परमाणु को मिले—



और फिर गन्धक या सलफाइड आयन के पास जो ऋणाणुओं के ४ मुक्त युग्म हैं वे चार ऑक्सिजन परमाणुओ के साथ सवर्ग सहसंयोजकता बनाते है--



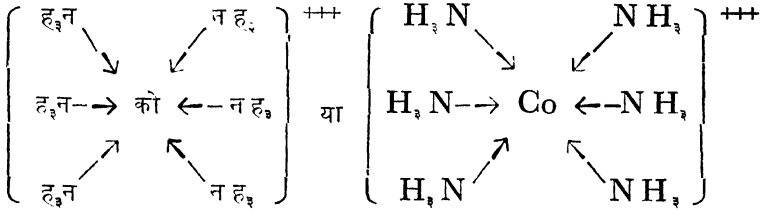
(३) **संकीर्ण** (complex) **यौगिक**--१९२७ मे सिजविक (Sidg wick) ने **सवर्गी संकीर्ण** (coordinate complex) **यौगिकों** की विवेचना करते हुए यह कल्पना की कि इन यौगिको मे भी बन्धन सवर्ग सहसयोजक होते है । सवर्गी सकीर्ण यौगिकों का विस्तृत अध्ययन पिछली शताब्दी के अन्तिम काल मे वर्नर (Werner) ने किया था। उन्होने यह कल्पना की कि ऐसे यौगिको मे केन्द्रीय तत्त्व की संयोजकता दो प्रकार की होती है--(१) **मुख्य संयोजकता** (principal valency) तथा **सहकारी संयोजकता** (subsidiary valency)। कोबल्ट ट्राइक्लोराइड यौगिक मुख्य सयोजकताओ से बनता है और कोबल्ट तथा क्लोराइड आयनों मे आयनित हो सकता है। परन्तु जब यह यौगिक अमोनिया से संयोग करता है तो कोबल्ट ट्राइक्लोराइड के प्रत्येक अणु से अमोनिया के ६ अणु संयुक्त हो जाते हैं और ये अणु सहकारी संयोजकताओ से बंधित होने के कारण आयनित नही हो सकते। इस प्रकार हेक्सा-एमिनो कोबल्टि-क्लोराइड को निम्न सूत्र से व्यक्त कर सकते है--



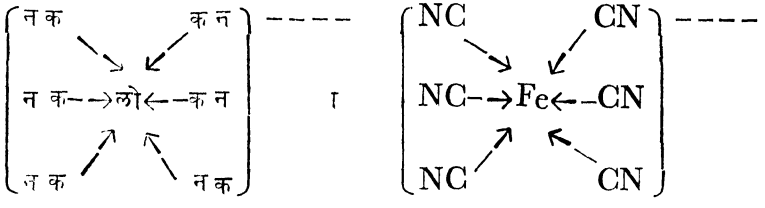
सिजविक ने यह कल्पना की कि यह सहकारी संयोजकतायें सवर्ग सह-संयोजकताओं से बनती है और मुख्य संयोजकतायें विद्युत्-संयोजकताओ से बनी होती हैं। उदाहरण के लिए कोवल्ट की परमाणु संख्या २७ है और कोवल्ट ट्राइक्लोराइड बनने के लिए यह तीन ऋणाणु क्लोरीन परमाणुओं को दे देता है। इस प्रकार कोवल्ट$^{+++}$ आयन मे २४ ऋणाणु रह जाते हैं--

कोबल्ट + ३ क्लोरीन ———→ (कोबल्ट)$^{+++}$ + ३ (क्लोराइड)$^{-}$

इस कोवल्ट आयन को यदि ६ अमोनिया अणुओं के नाइट्रोजन परमाणु अपने अपने मुक्त युग्म ऋणाणु दे दे, तो कोबल्ट आयन के चारो ओर निष्क्रिय गैस कृप्टन की भाति ३६ ऋणाणु हो जायेगे। इस प्रकार सिजविक की कल्पना के अनुसार इस सकीर्ण आयन को निम्न प्रकार से व्यक्त कर सकते है--



इसी प्रकार पोटैसियम फेरोसायनाइड के सकीर्ण आयन की रचना निम्न प्रकार से व्यक्त की जा सकती है--



ऊपर दिखलाया जा चुका है कि सवर्ग सयोजकता को विद्युत्-सयोजकता तथा सह-संयोजकता का योग कह सकते है। इसलिए इन यौगिको के गुण भी वैद्युत् सयोजक तथा सहसयोजक यौगिको के गुणो के मध्य के होते है। उदाहरण के लिए, इन यौगिको का द्रवणाक तथा क्वथनाक सहसंयोजक यौगिको से तो अधिक परन्तु वैद्युत् संयोजक यौगिकों से कम होता है।

प्रश्न

१. सयोजकता के आधुनिक सिद्धातो का वर्णन दो।
(प्रयाग बी० एस-सी०, १९३१)

२. सहसयोजकता तथा विद्युत्-सयोजकता से तुम क्या समझते हो? ऐसे यौगिकों के उदाहरण दो जिनमे इन प्रकार की संयोजकताओं का प्रयोग हुआ हो।
(प्रयाग एम० एस-सी०, १९४१)

३. सयोजकता के ऋणाणु सिद्धांत का वर्णन लिखो।
(दिल्ली बी० एस-सी०, १९३२, १९४१)

४. सवर्ग सहसयोजकता से तुम क्या समझते हो? इससे बने कुछ यौगिकों का उदाहरण दो।

५. फॉसफेट आयन, अमोनियम आयन, फेरिसायनाइड आयन तथा फ्लोरोसिलिसिक आयन का चित्रण करो।

अध्याय ६

गैसीय अवस्था तथा गत्यात्मक सिद्धान्त

(Gaseous State and Kinetic Theory)

५६. द्रव्य की तीन अवस्थायें––समस्त द्रव को तीन प्रकार की अवस्थाओं मे विभाजित किया जा सकता है––ठोस, द्रव तथा गैस (वायव्य)। गैसो का प्रमुख लाक्षणिक गुण उनकी **प्रसरण** (expansion) तथा **संकोचन** (contraction) शक्ति है। दबाव के कम कर देने पर गैसे अपरिमित आयतन तक बढती जाती हैं और दबाव अधिक करने पर थोड़े से थोड़ा स्थान ग्रहण कर लेती है। इस गुण मे वे ठोस तथा द्रव पदार्थो से भिन्न होती है। द्रव की विशेषता यह होती है कि वह जिस पात्र मे रक्खा जाता है उसी का रूप ग्रहण कर लेता है, परन्तु द्रवो मे गैसों की भांति प्रसरण या सकोचन शक्ति नही होती। ठोस पदार्थो का एक निश्चित रूप तथा आयतन होता है। दबाव के बढने या घटने पर ठोस पदार्थो का आयतन द्रवो से भी कम प्रभावित होता है। इसके अतिरिक्त द्रवो की भाँति ठोस पदार्थ पात्र का रूप ग्रहण नही करते।

द्रव की इन तीन अवस्थाओ की विशेषताओं को उनके अणुओं के बीच की दूरी से समझा जा सकता है। गैसो के अणु बहुत दूर दूर होते है और उनके बीच मे बहुत स्थान शून्य रहता है। दबाव अधिक करने पर इस शून्य स्थान में थोड़ी कमी करके गैस संकुचित हो जाती है। द्रवों के अणुओं की पारस्परिक दूरी गैसों से कम लेकिन ठोस पदार्थो से अधिक होती है। इस कारण द्रवो में गैसों की भाँति प्रसरण या संकोचन शक्ति तो नही होती फिर भी उनमें पर्याप्त स्वतंत्रता रहती है कि वे अपने स्थानों को परिवर्तित करके जिस पात्र में रक्खे जाएँ उसका रूप ग्रहण करलें। ठोस पदार्थों के अणुओं मे इतना पारस्परिक आकर्षण होता है कि उनकी स्वतंत्रता बहुत ही कम हो जाती है। इस प्रकार द्रव की तीनों अवस्थाओं के गुण उनके अणुओं की पारस्परिक दूरी से स्पष्ट हो जाते है।

५७. गैस सम्बन्धी नियम––समस्त गैसें कुछ भौतिक नियमों का पालन अवश्य करती हैं, उनके रासायनिक संगठन का इन नियमों की पालन-शक्ति पर प्रभाव नहीं पड़ता। गैसों के तापक्रम, दबाव और आयतन को सम्बन्धित करते हुए निम्न तीन नियम हैं––

(१) **बॉयल** (Boyle) **का नियम**––इस नियम के अनुसार **एक निश्चित तापक्रम पर गैसों के किसी भार का आयतन (आ) उसके दबाव (द) का उत्क्रमानुपाती होता है।** इस नियम को निम्न प्रकार से व्यक्त किया जा सकता है––

$$\text{आ} \propto 1/\text{द}$$

अथवा

$$\text{आ} = \text{स्थि}/\text{द}$$

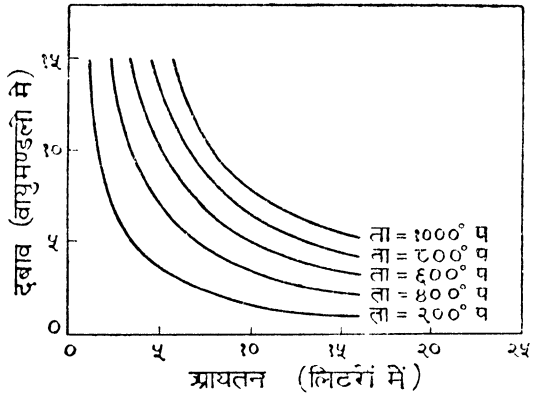
('स्थि' किसी स्थिरांक को सूचित करता है)

अथवा

$$\text{आ} \times \text{द} = \text{स्थि}$$

अर्थात् एक ही तापक्रम पर यदि गैस का दबाव द से $\text{द}_१$ कर दिया जाय तो उसका आयतन आ से $\text{आ}_१$ इस प्रकार हो जायगा कि

$$\text{आ} \times \text{द} = \text{आ}_१ \times \text{द}_१ = \text{स्थि}$$



चित्र १८––बॉयल का नियम (एक ग्राम-अणु गैस के लिए समतापक्रमीय वक्र)

बॉयल के नियम को चित्रित करने के लिए 'य' अक्ष पर दबाव (द) तथा 'र' अक्ष पर आयतन (आ) को दिखाया जा सकता है। ऐसा करने पर

चित्र १८ में दिखलाए गए वक्र प्राप्त होते है। प्रत्येक वक्र एक आयतात्मक अतिपरवलय (rectangular hyperbola) के रूप में है जिनके लिए केवल 'स्थि' के मान मे अन्तर होता है। चित्र में प्रत्येक निश्चित तापक्रम के लिए एक भिन्न वक्र है। इन वक्रो को **सम-तापक्रमीय** (isotherm) कहते है क्योंकि इनके लिए तापक्रम समान तथा स्थिर होता है। यदि 'र' अक्ष पर दबाव के स्थान पर 'आयतन × दबाव' (आ × द) ले लिया जाय तो स्पष्ट है कि समतापक्रमीय वक्र 'य' अक्ष के समानान्तर सरल रेखाओ का रूप ले लेंगे।

(२) **चार्ल्स** (Charles) **का नियम**—इस नियम के अनुसार **एक निश्चित दबाव पर प्रत्येक १° श (सेण्टीग्रेड या शतांश) की वृद्धि या न्यूनता से गैसें अपने आयतन का १/२७३ वाँ भाग प्रसरण या संकोचन करती है।** इस नियम को निम्न रूप मे व्यक्त किया जा सकता है--

$$आ_त = आ_० \left(१ + \frac{त}{२७३} \right)$$

(उपर्युक्त समीकरण मे $आ_०$ तथा $आ_त$ क्रमशः किसी गैस के ०° तथा त° श पर आयतनों को अंकित करते हैं।)

इस अंश '१/२७३' को गैस का **प्रसरण-गुणांक** (expansion coefficent) कहते हैं। वर्त्तमान विज्ञान में इसका अधिक प्रामाणिक मान १/२७३·१५ माना जाता है। अत·

$$आ_त = आ_० \left(१ + \frac{त}{२७३·१५} \right)$$

अर्थात यदि कोई गैस चार्ल्स नियम को पूर्णतया पालन करे तो −२७३·१५° श पर उसका आयतन शून्य हो जायगा। इस तथ्य को प्रयोग द्वारा सिद्ध करना असम्भव है क्योंकि सभी गैसे −२७३° से पहले ही द्रवीकृत हो जाती है। इसके अतिरिक्त प्रयोगों से यह भी पता चलता है कि कोई भी गैस बॉयल या चार्ल्स के नियम को पूर्णतया नहीं मानती। ऐसी काल्पनिक गैस जो चार्ल्स तथा बॉयल के नियमों को पूर्णतया पालन करे, **आदर्श गैस** (ideal gas) कह सकते है। स्पष्ट है कि −२७३·१५° श पर सब आदर्श गैसों का आयतन

शून्य हो जायगा। इस तापक्रम –२७३ १५° श को **परम-शून्य** (absolute zero) कहा जाता है। इस तापक्रम को शून्य मानकर सेण्टीग्रेड पैमाने पर जो तापक्रम नापा जाता है उसे **'परम तापक्रम'** (absolute temperature) कहते हैं। इसे 'ता°प' द्वारा व्यक्त कर सकते है और सेण्टीग्रेड पैमाने पर निश्चित तापक्रम (त°श) मे २७३·१५ जोड देने पर वह परम तापक्रम (ता°प) मे परिवर्तित हो जायगा, अर्थात्

$$\text{ता} = \text{त} + २७३·१५$$

चार्ल्स के नियम को निम्न रूप मे भी व्यक्त कर सकते है—

$$\text{आ}_{\text{त}} = \text{आ}_{०}\left(१ + \frac{\text{त}}{२७३}\right)$$

$$\therefore \quad \text{आ}_{\text{त}} = \text{आ}_{०}\left(\frac{२७३ + \text{त}}{२७३}\right)$$

$$\therefore \quad \text{आ}_{\text{ता}} = \text{आ}_{०}\left(\frac{\text{ता}}{२७३}\right)$$

एक अन्य परम तापक्रम ता'°प पर यदि आयतन $\text{आ}_{\text{ता}'}$ हो, तो

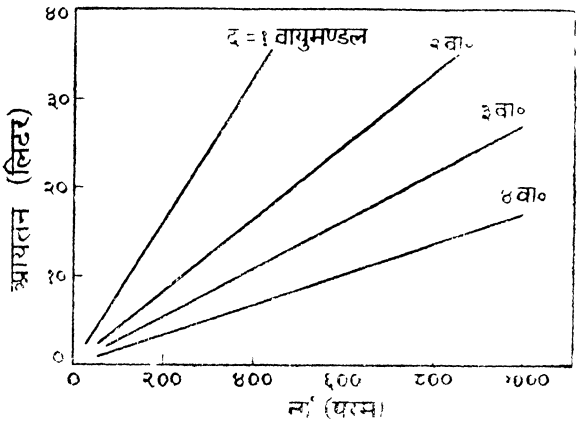
$$\text{आ}_{\text{ता}'} = \text{आ}_{०}\left(\frac{\text{ता}'}{२७३}\right)$$

$$\therefore \quad \frac{\text{आ}_{\text{ता}}}{\text{आ}_{\text{ता}'}} = \frac{\text{ता}}{\text{ता}'}$$

अर्थात् चार्ल्स के नियमो को इस रूप मे भी व्यक्त किया जा सकता है— **दबाव स्थिर कर देने पर गैस के किसी निश्चित मात्रा का आयतन उसके परम तापक्रम के अनुपात में होता है।**

चार्ल्स के नियम को चित्रित करने के लिए 'य' अक्ष पर परम तापक्रम तथा 'र' अक्ष पर आयतन को अंकित किया जाता है। उपर्युक्त समीकरण से स्पष्ट है कि प्राप्त वक्र सरल रेखाओं के रूप में होंगे। इन वक्रों को **समदाबीय वक्र** (isobars) कहते है क्योंकि इन पर दबाव स्थिर या समान रहता है।

चित्र १९ मे १ ग्राम अणु गैस के लिए चार्ल्स के नियम को चित्रित किया गया है।



चित्र १९—चार्ल्स का नियम (एक ग्राम अणु गैस के लिए समदाबीय वक्र)

(३) तापक्रम-दबाव सम्बन्धी नियम—चार्ल्स नियम ही के सदृश **यदि आयतन को स्थिर कर दिया जाय तो १° तापक्रम बढ़ाने पर एक निश्चित मात्रा गैस का दबाव १/२७३ वाँ भाग मे बढ़ जाता है।** अर्थात्

$$द_त = द_० \left(१ + \frac{त}{२७३}\right)$$

(उपर्युक्त समीकरण मे $द_०$ तथा $द_त$ क्रमशः किसी गैस के ०° तथा त° श पर दबाव को अकित करते है।)

या चार्ल्स के नियम ही की भाँति—

$$\frac{द_{ता}}{द_{ता'}} = \frac{ता}{ता'}$$

ये तीनों नियम स्वतन्त्र नही है। यदि इनमे से किन्ही दो नियमों को ले लिया जाय, तो तीसरा नियम गणनात्मक ढग से निकाला जा सकता है।

५८. गैसों का समीकरण—उपर्युक्त गैस सम्बन्धी नियमो की सहायता से हम गैसों के लिए एक व्यापक समीकरण पर पहुचते है, जो निम्न प्रकार निकाला जा सकता है।

मान लो किसी गैस की एक निश्चित मात्रा ले ली जाय जिसका ता° परम तापक्रम पर दबाव 'द' तथा आयतन 'आ' हो और ता$_१$° परम तापक्रम पर दबाव 'द$_१$' तथा आयतन 'आ$_१$' हो जाय।

इन अंकों में सम्बन्ध स्थापित करने के लिए पहले दबाव को स्थिर कर तापक्रम को ता° से ता$_१$° परिवर्तित किया जाय तो यदि आयतन आ से 'आ' हो जाय, तो चार्ल्स के नियम के अनुसार

$$\frac{\text{आ}'}{\text{आ}} = \frac{\text{ता}_१}{\text{ता}}$$

$$\therefore \quad \text{आ}' = \text{आ} \times \frac{\text{ता}_१}{\text{ता}}$$

अब तापक्रम को ता$_१$° प पर स्थिर करके यदि दबाव को द से द$_१$ तक परिवर्तित किया जाय तो आयतन आ' से आ$_१$ हो जाता है। अस्तु बॉयल के नियम के अनुसार

$$\text{आ}' \times \text{द} = \text{आ}_१ \times \text{द}_१$$

आ' का उपर्युक्त मान इस समीकरण मे रखने पर

$$\text{आ} \times \frac{\text{ता}_१}{\text{ता}} \text{द} = \text{आ}_१ \times \text{द}_१$$

$$\therefore \quad \frac{\text{आ} \times \text{द}}{\text{ता}} = \frac{\text{आ}_१ \times \text{द}_१}{\text{ता}_१} = \text{स्थि} \quad (\text{स्थिराक})$$

अथवा $$\text{आ} \times \text{द} = \text{स्थि} \times \text{ता} \quad (\text{p} \times \text{v} = \text{kt})$$

उपर्युक्त समीकरण मे बॉयल तथा चार्ल्स दोनों के नियम सम्मिलित है। यदि गैस की मात्रा एक ग्राम अणु के बराबर ली जाय, तो 'स्थि' का मान 'र' द्वारा व्यक्त किया जाता है और समीकरण निम्न रूप ले लेता है

$$\text{आ} \times \text{द} = \text{र} \times \text{ता} \quad (\text{pv} = \text{RT})$$

'र' को **गैस-स्थिरांक** (gas-constant) कहते है तथा उपर्युक्त समीकरण **सामान्य गैस समीकरण** (general gas equation) कहलाता है। यह बात ध्यान देने योग्य है कि सामान्य गैस समीकरण गैसों के एक ग्राम

अणुभार के लिए ही ठीक है। यदि 'अ' अणुभार वाली गैस के 'ग' ग्राम लिए जाएँ या दूसरे शब्दों में $\frac{\text{ग}}{\text{अ}}$ ग्राम-अणु गैस ली जाय, तो यह समीकरण निम्न रूप में परिवर्तित हो जायगा—

$$\text{आ} \times \text{द} = \frac{\text{ग}}{\text{अ}} \times \text{र} \times \text{ता}$$

५९. गैस अणु-स्थिराङ्क 'र' का मान—हम जानते हैं कि स० त० द० (सामान्य तापक्रम ०° श तथा दबाव १ वायुमण्डल, N. T. P.) पर किसी गैस के १ ग्राम-अणु का आयतन २२·४ लिटर होगा। इसलिए यदि आयतन को लिटरों में तथा दबाव को 'वायुमण्डलों' में व्यक्त करके सामान्य गैस समीकरण में रक्खे, तो

$$\frac{\text{आ} \times \text{द}}{\text{ता}} = \text{र}$$

$$\therefore \quad \text{र} = \frac{२२·४ \times १}{२७३}$$

$$= ०·०८२१ \text{ लिटर-वायुमण्डल प्रति डिगरी}$$

यदि दबाव को डाइन (dyne) माप पर और आयतन को घन सेण्टीमीटर (घ० से०) में व्यक्त किया जाय, तो

द = ७६ × १३·६ × ९८१ डाइन प्रति वर्ग सेण्टीमीटर

आ = २२,४०० घ० से०

ता = २७३° प

$$\therefore \text{र} = \frac{\text{द} \times \text{आ}}{\text{ता}}$$

$$= \frac{७६ \times १३·६ \times ९८१ \times २२,४००}{२७३} \text{अर्ग (ergs) प्रति डिगरी}$$

$$= ८·३१६२ \times १०^{७} \text{ अर्ग प्रति डिगरी}$$

हम जानते हैं कि १ केलॉरी (calorie) ४·१८ × १०^७ अर्ग के बराबर होती है, इसलिए

$$\text{र} = \frac{८·३१६२ \times १०^{७}}{४·१८ \times १०^{७}} \text{ केलॉरी प्रति डिगरी}$$

$$= १·९८७ \text{ केलॉरी प्रति डिगरी}$$

६०. गैसों का गत्यात्मक सिद्धान्त (kinetic theory of gases)—साधारणतया समस्त गैसे कुछ सामान्य नियमों का पालन करती है। गैसो के इस गुण को समझाने के लिए **गत्यात्मक सिद्धान्त** की कल्पना की गई है। गत्यात्मक सिद्धान्त के प्रतिपादन मे मैक्स्वेल (Maxwell), बोल्ट्ज़मैन (Boltzmann) तथा क्लौसियस (Clausius) ने बहुत कार्य्य किया है। इस सिद्धान्त के मुख्य तथ्य निम्न है—

(१) गैस अति सूक्ष्म कणो की एक बहुत बडी सख्या से बनी होती है। ये कण या अणु गोल और ठोस होते है और पूर्णतया स्थितस्थापक (elastic) होते है।

(२) ये सूक्ष्म कण विभिन्न दिशाओ मे भिन्न गतियो से चलते रहते है। उनमे प्राय परस्पर टक्कर (collision) हो जाती है और ये कण पात्र की दीवार से भी टकराया करते है। इन टक्करो से इन कणो की गति के मान तथा दिशा दोनो मे अन्तर हो जाता है। गत्यात्मक सिद्धान्त के अनुसार पात्र की दीवारो पर गैस का दबाव इन कणो की टक्करों के कारण होता है। गैस का तापक्रम भी इन्ही अणुओ की गति पर निर्भर करता है, अर्थात् तापक्रम बढाने से अणुओं की गति बढ जाती है और तापक्रम कम कर देने से गति मे भी कमी आ जाती है।

(३) दो टक्करों के अन्तकाल मे यह अणु सरल रेखा मे सम-गति (uniform velocity) से चला करते है, अर्थात् इस काल मे वे न्यूटन के गति-सिद्धान्त का पालन करते है।

(४) अणुओ का परिमाण बहुत सूक्ष्म होता है। दो टक्करो के बीच मे जितनी दूर अणु चलता है उसकी तुलना मे अणु का परिमाण उपेक्षणीय (negligible) होता है। दो टक्करों के बीच की दूरी को स्वतन्त्र-मार्ग (free path) कहते है।

(५) टक्कर लगने में जो समय लगता है वह दो टक्करो के बीच के काल की तुलना मे उपेक्षणीय होता है।

(६) अणुओं मे पारस्परिक आकर्षण या विकर्षण (repulsion) नही होता, न यह अणु पात्र की दीवारो से कोई आकर्षण रखते है। अर्थात् इन अणुओ की समस्त ऊर्जा (energy) गत्यात्मक (kinetic) होती है; इनमें कुछ भी अवस्था-ऊर्जा (potential energy) नही होती।

६१. गत्यात्मक सिद्धान्त की सत्यता—गत्यात्मक सिद्धान्त की सहायता से गैसो के नियमों तथा अन्य गुणो को बहुत सुगमता से समझाया जा सकता है। उदाहरण के लिए यदि गैस का आयतन कम कर दिया जाय तो अणुओ की पारस्परिक तथा दीवारो टक्करे बढ़ जायंगी, फलत. गैस के दबाव मे वृद्धि हो जायगी। यही बॉयल के नियम का गुणात्मक रूप है। आगे चलकर इस अध्याय मे तुम पढोगे कि गैसो के नियम गत्यात्मक सिद्धान्त द्वारा सुगमता से निकाले जा सकते है।

गैसो के अतिरिक्त द्रवो के भी कुछ गुण, जैसे वाष्पदवाव या वाष्पशीलता, गत्यात्मक सिद्धान्त द्वारा सुगमता से समझाए जा सकते है। यद्यपि गैसो की तुलना मे द्रवो के अणु बहुत धीमी गति मे चलते है तथापि उनमे भी गत्यात्मक ऊर्जा होती है। इन अणुओ मे से द्रव के तल के नीचे के अणु तो सब ओर के बलो (forces) से पूर्णतया बन्धित रहते है। परन्तु पृष्ठीय अणुओ पर एक ओर से कोई बल नही पडता अत वे कुछ स्वतन्त्र होते है। इनमे से कुछ अधिक गति वाले अणु प्राय द्रव के तल से निकल कर वायुमण्डल मे मिल जाते है। इस प्रकार बाकी अणुओ की औसत गति कम रह जाती है या दूसरे शब्दो मे द्रव का तापक्रम कुछ नीचा हो जाता है। तापक्रम के साथ अणुओ की गति भी बढती जाती है, इसलिए उनके वायुमण्डल मे निकल जाने (अर्थात् वाष्पीकृत) हो जाने की सम्भावना भी अधिक हो जाती है। इस प्रकार तापक्रम के साथ द्रवो के वाष्प दबाव तथा वाष्पशीलता के बढने के गुण को गत्यात्मक सिद्धात द्वारा समझाया जा सकता है।

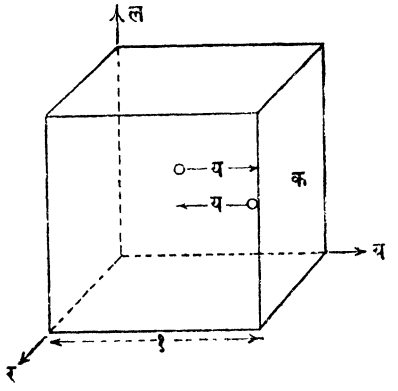
उन्नीसवी शताब्दी के आरम्भिक काल तक गत्यात्मक सिद्धान्त की गणनात्मक नीव दृढ हो चुकी थी, परन्तु अणुओ की उपस्थिति तथा उनके गतिवान होने के बारे मे कोई प्रायोगिक प्रमाण न था। सन् १८२७ मे वनस्पतिशास्त्र के एक अंग्रेज़ विद्वान ब्राउन (Brown) ने सर्वप्रथम शक्तिशाली सूक्ष्म-दर्शक (microscope) द्वारा वनस्पति पयस्य (emulsion) के अन्दर जड पदार्थो के कणो को बहुत वेग से गति करते हुए देखा। उनके नाम से सम्बन्धित होने के कारण इस गति को ब्राउनीय-गति (Brownian motion) का नाम दिया जाता है। ब्राउनीय गति पर बीसवी शताब्दी मे वैज्ञानिक पेरॉ (Perrin) ने विस्तृत कार्य किया और अपने प्रयोगों के फलस्वरूप उन्होंने

एक ग्राम-अणु गैस में उपस्थित अणुओं की संख्या को मालूम किया। गत्यात्मक सिद्धान्त अभी तक कोरी कल्पना विद्या थी और इन प्रयोगों द्वारा उसे परीक्षणात्मक पुष्टि मिली।

६२. गत्यात्मक सिद्धान्त तथा गैस सम्बन्धी नियम—गत्यात्मक सिद्धान्त की सहयता से बॉयल, चार्ल्स तथा एवोगैड्रो के नियम बहुत सुगमता से निकाले जा सकते है। अब हम गत्यात्मक सिद्धान्त की सहायता से इन्हें मालूम करेंगे।

(१) बॉयल का नियम—कल्पना करो कि आदर्श गैस की एक निश्चित मात्रा एक घनरूपी (cubical) पात्र मे बन्द है और

घन के एक भुजा की लम्बाई = १
गैस के कुल अणुओं की मख्या = न
एक अणु की मात्रा = म
अणु की गति = ग



चित्र २०

यद्यपि अणु विभिन्न दिशाओं मे गतिवान होते है, तथापि किसी अणु की एक विशिष्ट क्षण पर गति 'ग' को घन के भुजाओं (य, र, ल अक्षों) के समानन्तर अवयवो में बाटा जा सकता है। मान लो इस गति 'ग' के य, र, ल अक्षो के समानान्तर अवयव य, र तथा ल है। अणु अक्ष य के लम्बरूप पृष्ठ 'क' मे गति 'य' के साथ टक्कर खाता है। अणु पूर्णतया स्थितस्थापक है, अस्तु टक्कर के बाद वह गति '—य' अर्थात् अक्ष 'य' के समानन्तर परन्तु विपरीत दिशा मे उसी गति से लौटेगा। इस प्रकार इस अणु के आवेग (momentum) मे एक टक्कर के कारण 'म × २य' का परिवर्तन आ जायगा।

एक टक्कर हो जाने के बाद वह 'क' के समानान्तर पृष्ठ तक जायगा और फिर दुबारा 'क' पृष्ठ पर टक्कर लगाने के पहले उसे २ सेण्टीमीटर की दूरी तै करनी पड़ेगी। उसकी गति १ सेकण्ड में 'य' सेण्टीमीटर है, अतएव एक सेकण्ड मे य/२ टक्करें वह पृष्ठ 'क' पर करेगा।

इसलिए पृष्ठ 'क' पर एक अणु की प्रति सेकण्ड होने वाली टक्करों के कारण उसके आवेग में म × २ य × य/२ = म × य^२ का अन्तर हो जायगा। चूंकि दबाव आवेग के प्रति सेकण्ड परिवर्तन के बराबर होता है, इसलिए इस पृष्ठ पर दबाव $\left({}^{द}_{य} \right) \Sigma$ म × य^२ के बराबर होगा, जब कि इस योग समस्त अणु ले लिए जायेंगे।

अब यदि 'न' परमाणुओं की औसत वर्ग गति के अक्ष 'य' के समानान्तर अवयव को या^{२} से व्यक्त करें, तो

$$\frac{\Sigma \text{ य}^{२}}{\text{न}} = \text{या}^{२}$$

अतएव $$\text{द}_{\text{य}} = \text{न} \times \text{म} \times \text{या}^{२}$$

इसी प्रकार दूसरे पृष्ठ पर भी दबाव $\text{द}_{\text{र}}$ तथा $\text{द}_{\text{ल}}$ निम्न होंगे--

$$\text{द}_{\text{र}} = \text{न} \times \text{म} \times \text{रा}^{२}$$

तथा $$\text{द}_{\text{ल}} = \text{न} \times \text{म} \times \text{ला}^{२}$$

गैस का दबाव प्रत्येक दिशा में समान होता है,

इसलिए $$\text{द}_{\text{य}} = \text{द}_{\text{र}} = \text{द}_{\text{ल}}$$

अतः $$\text{न} \times \text{म} \times \text{या}^{२} = \text{न} \times \text{म} \times \text{रा}^{२} = \text{न} \times \text{म} \times \text{ला}^{२}$$

$\therefore$ $$\text{या}^{२} = \text{रा}^{२} = \text{ला}^{२}$$

यदि समस्त अणुओ की ओसत वर्ग गति को (गा^{२}) द्वारा व्यक्त किया जाय, तो स्पष्ट है कि

$$\text{गा}^{२} = \text{या}^{२} + \text{रा}^{२} + \text{ला}^{२}$$

$\therefore$ $$\text{गा}^{२} = ३\text{या}^{२}$$

अर्थात् $$\text{या}^{२} = \text{गा}^{२}/३$$

अर्थात् गैस का दबाव $= \text{न} \times \text{म} \times \text{या}^{२}$

$$= \text{न} \times \text{म} \times \frac{\text{गा}^{२}}{३}$$

अब एक घन सेण्टीमीटर मे उपस्थित 'न' परमाणुओं की समस्त मात्रा (न × म) को गैस के घनत्व 'घ' द्वारा व्यक्त कर सकते हैं। तो

$$\text{गैस का दबाव} = १/३ \text{ घ} \times \text{गा}^२$$
$$= १/३ \text{ (मा/आ)} \times \text{गा}^२$$

(यदि आ आयतन गैस की मात्रा मा हो तो घनत्व घ को मा/आ से व्यक्त कर सकते है।)

एक निश्चित तापक्रम पर गा^{२} स्थिर होता है और यदि मात्रा भी स्थिर रक्खी जाय तो

$$\text{गैस का दबाव} = \frac{\text{स्थिराक}}{\text{आयतन}}$$

यही सूत्र बॉयल का नियम है।

उपर्युक्त विवरण मे केवल अणुओ की दीवारी टक्करो को ध्यान मे लिया गया है; अणुओ की पारस्परिक टक्करो का विचार नही किया गया ह। ध्यान देने पर मालूम होगा कि इससे प्राप्त परिणाम मे कोई अन्तर न पडेगा। अणुओ के पूर्णतया स्थितस्थापक होने के कारण उनकी पारस्परिक टक्करों मे कुल आवेग स्थिर रहेगा और उसमे कोई अन्तर न होगा। दबाव आवेग के प्रतिक्षण परिवर्तन के कारण होता है इसलिए अणुओ की पारस्परिक टक्करों से दबाव पर कुछ भी प्रभाव न पडेगा।

(२) चार्ल्स का नियम—यदि गैस का तापक्रम बढा दिया जाय तो अणुओं की गति बढ जाएगी और उनकी गत्यात्मक ऊर्जा मे भी वृद्धि होगी। गत्यात्मक सिद्धान्त मे यह माना गया है कि अणुओं मे केवल गत्यात्मक ऊर्जा होती है, इसलिए अणुओं की गत्यात्मक ऊर्जा उसके परम तापक्रम के अनुपात में होगी। इन तथ्यो के आधार पर चार्ल्स नियम को सुगमता से निकाला जा सकता है—

$$\text{गैस का दबाव (द)} = १/३ \times \frac{\text{मा}}{\text{आ}} \times \text{गा}^२$$

यदि एक निश्चित मात्रा (मा) वाली गैस का आयतन (आ) स्थिर कर दिया जाय, तो

$$\text{द} = १/३ \times \text{स्थि} \times \text{गा}^२$$

तथा हम यह भी जानते है कि

$$\text{गा}^२ \propto \text{ता}$$

(ता परम माप पर तापक्रम को व्यक्त करता है।)

$$\therefore \quad \text{गा}^2 = \text{स्थि}_1 \times \text{ता}$$

$$\therefore \quad \text{द} = 1/3 \times \text{स्थि} \times \text{स्थि}_1 \times \text{ता}$$

$$= 1/3 \times \text{स्थि}_2 \times \text{ता}$$

$$\therefore \quad \text{द} \propto \text{ता}$$

यही चार्ल्स का नियम है कि आयतन स्थिर कर देने पर एक निश्चित मात्रा गैस का दबाव उसके परम तापक्रम के अनुपात मे होता है।

(३) एवोगैड्रो का नियम—यदि हम दो गैसे समान दबाव (द), परम तापक्रम (ता) तथा आयतन (आ) की ले और यदि पहली गैस के एक अणु का भार म_1 तथा दूसरी गैस के एक अणु का भार म_2 हो तथा इसी प्रकार यदि उन दोनों के आयतन आ मे उपस्थित अणुओ की सख्या क्रमश न_1 तथा न_2 हो, और उनकी औसत वर्ग गति गा_1^2 तथा गा_2^2 हो, तो

प्रथम गैस के लिए, $\quad \text{द} \times \text{आ} = 1/3 \times \text{न}_1 \times \text{म}_1 \times \text{गा}_1^2$

दूसरी गैस के लिए, $\quad \text{द} \times \text{आ} = 1/3 \times \text{न}_2 \times \text{म}_2 \times \text{गा}_2^2$

$$\therefore \quad 1/3 \times \text{न}_1 \times \text{म}_1 \times \text{गा}_1^2 = 1/3 \times \text{न}_2 \times \text{म}_2 \times \text{गा}_2^2$$

परन्तु दोनों गैसे एक ही तापक्रम पर है, तो दोनो की गत्यात्मक ऊर्जा समान होगी, अर्थात्

$$1/2 \ \text{मा}_1 \times \text{गा}_1^2 = 1/2 \times \text{मा}_2 \times \text{गा}_2^2$$

तथा $\quad 1/3 \times \text{न}_1 \times \text{मा}_1 \times \text{गा}_1^2 = 1/3 \times \text{न}_2 \times \text{मा}_2^2 \times \text{गा}_2^2$

$$\therefore \quad \text{न}_1 = \text{न}_2$$

अर्थात् समान दबाव, तापक्रम पर विभिन्न गैसो के समान आयतन मे उपस्थित अणुओ की सख्या समान होती है। यही एवोगैड्रो का सिद्धान्त है।

(४) गैस का सामान्य समीकरण—ब्रॉयल के नियम के सम्बन्ध मे हम सिद्ध कर चुके है कि

$$\text{द} = 1/3 \times \frac{\text{मा}}{\text{आ}} \times \text{गा}^2$$

अथवा $\quad \text{द} \times \text{आ} = 1/3 \times \text{मा} \times \text{गा}^2$

$$= 2/3 \times (1/2 \times \text{मा} \times \text{गा}^2)$$

$$= 2/3 \times \text{गत्यात्मक ऊर्जा}$$

ऊपर लिखा जा चुका है कि गत्यात्मक ऊर्जा परम तापक्रम 'ता' के अनुपात मे होती है, अस्तु

$$\text{गत्यात्मक ऊर्जा} \propto \text{ता}$$

$$= \text{स्थि} \times \text{ता}$$

$$\therefore \quad \text{द} \times \text{आ} = २/३ \times \text{स्थि} \times \text{ता}$$

$$\therefore \quad \frac{\text{द} \times \text{आ}}{\text{ता}} = \text{स्थिरांक}$$

यही गैसो का समीकरण है।

६३. गैसीय अणुओं की गति--दबाव 'द' के लिए हम निम्न समीकरण स्थापित कर चुके हैं—

$$\text{द} = १/३ \ \text{घ} \times \text{गा}^२$$

('घ' गैस के घनत्व तथा 'गा^{२}' समस्त अणुओं की औसत वर्ग गति को व्यक्त करता है।)

अर्थात्

$$\text{गा}^२ = \frac{३\,\text{द}}{\text{घ}}$$

$$\therefore \quad \sqrt{\text{गा}^२} = \sqrt{३\,\text{द}/\text{घ}}$$

उपर्युक्त समीकरण मे किसी भी गैस के लिए 'द' तथा 'घ' का मान प्रयोग द्वारा निकाला जा सकता है, अस्तु औसत-वर्ग-गति का वर्गमूल निकाला जा सकता है। यह वर्गमूल केवल यह प्रकट करेगा कि अणुओं की गति इस श्रेणी की है।

उदाहरणार्थ हाइड्रोजन यदि ७६ सेण्टीमीटर दबाव पर ली जाय, तो

$$\sqrt{\text{गा}^२} = \sqrt{\frac{३ \times ७६ \times १३{\cdot}६ \times ९८१}{०{\cdot}०००० ९}}$$

$$= १८३,८०० \text{ सेण्टीमीटर प्रति सेकण्ड}$$

अर्थात् हाइड्रोजन के अणु लगभग १ मील प्रति सेकण्ड की गति से चलते रहते है, जड पदार्थ मे भी कितनी गतिशीलता है, इससे आश्चर्य होता है।

स० त० द० (N.T.P.) पर औसत-वर्ग-गतियों के वर्गमूल की सारणी

हाइड्रोजन	१८३८	मीटर	प्रति सेकण्ड
ऑक्सिजन	४६०	,,	,,
नाइट्रोजन	४९३	,,	,,
आर्गन	४१०	,,	,,
कार्बन डाइऑक्साइड	३९०	,,	,,
पारे का वाष्प	१८०	,,	,,
जल-वाष्प	६१०	,,	,,

६४. ग्रैहम (Graham) का व्यापन (diffusion) नियम— कोलायड (colloid) रसायन के प्रसिद्ध विद्वान ग्रैहम ने सन १८३३ मे सछिद्र पात्रों मे गैसों के एक ओर से दूसरी ओर जाने की गति पर प्रयोग किये। गैसों की इस क्रिया को **व्यापन** (diffusion) कह सकते है। अपने प्रयोगों के परिणामो के फलस्वरूप ग्रैहम ने एक नियम प्रतिपादित किया जिसे ग्रैहम का व्यापन नियम कहते है, इसके अनुसार **निश्चित दबाव पर गैसों की व्यापन गति उनके घनत्व के वर्गमूल के उत्क्रमानुपाती होती है** या इसी नियम को गणनात्मक ढग से इस कार लिख सकते है।

$$\text{व्यापन की गति} \propto \frac{१}{\sqrt{\text{वाष्पीय घनत्व}}}$$

व्यापन की गति गैसो के अणुओ के परिमाण पर निर्भर नही होती क्योकि सभी गैसों के अणुओ का व्यास महीन से महीन छिद्र वाले पात्र के छिद्रों के व्यास से भी कई लाख गुना छोटा होगा। इसलिए व्यापन की गति की निर्णायक अणुओं की गति होगी और भिन्न गैसो की व्यापन की गति उनके अणुओं की गति के अनुपात होगी। हम ऊपर देख चुके है कि औसत-वर्ग-गति का वर्गमूल ($\sqrt{\text{गा}^२}=\text{ग}'$) निम्न समीकरण से व्यक्त किया जा सकता है —

$$\text{ग}' = \sqrt{३\,\text{द}/\text{घ}}$$

अब एक निश्चित दबाव पर गति घनत्व के वर्गमूल की उत्क्रमानुपाती होगी, अस्तु गैसो के व्यापन की गति भी उनके घनत्व के वर्गमूल के उत्क्रमानुपात में होना चाहिए।

गैसों का वाष्पीय घनत्व निकालने में ग्रैहम के व्यापन नियम से बहुत सहायता मिलती है और वाष्पीय घनत्व की सहायता से गैस का अणुभार निकाला जा सकता है।

उदाहरण—एक प्रयोग में यह देखा गया कि एक सछिद्र पात्र से १० मिनट में १ लिटर ऑक्सिजन व्याप्त होती है और १० मिनट में ८९४ घ० से० आर्गन उन्ही अवस्थाओ में व्याप्त होती है, तो आर्गन का अणुभार मालूम करो।

$$\therefore \frac{\text{आर्गन की व्यापन गति}}{\text{ऑक्सिजन की व्यापन गति}} = \frac{\sqrt{\text{ऑक्सिजन का वाष्पीय घनत्व}}}{\sqrt{\text{आर्गन का वाष्पीय घनत्व}}}$$

$$\therefore \frac{८९४}{१०००} = \frac{\sqrt{१६}}{\sqrt{\text{आर्गन का वाष्पीय घनत्व}}}$$

$$\therefore \sqrt{\text{आर्गन का वाष्पीय घनत्व}} = ४ \times १०००/८९४$$

$$\therefore \text{आर्गन का वाष्पीय घनत्व} = २०\cdot०६$$

$$\therefore \text{आर्गन का अणुभार} = ४०\cdot१२$$

६५ गैसों का विशिष्ट ताप (specific heat)—प्रत्येक द्रव्य के दो विशिष्ट ताप हो सकते हैं—पहला स्थिर दबाव पर तथा दूसरा स्थिर आयतन पर। ठोस तथा द्रवीय पदार्थो के लिए इन दोनो विशिष्ट तापो का अन्तर उपेक्षणीय (negligible) होता है परन्तु गैसो के लिए इन दोनो विशिष्ट तापो के मान मे पर्याप्त अन्तर होता है। गैसो के विशिष्ट ताप को उनके अणुभार से गुणा करके आणविक विशिष्ट ताप (molecular specific heat) निकाल लिया जाता है। स्थिर दबाव पर प्राप्त आणविक विशिष्ट ताप को 'क$_{द}$' (C_p) द्वारा तथा स्थिर आयतन पर निकाले गए आणविक विशिष्ट ताप को 'क$_{आ}$' (C_v) द्वारा व्यक्त किया जाता है। क$_{आ}$ से क$_{द}$ का मान सदैव अधिक होता है। क$_{आ}$ स्थिर आयतन पर आणविक विशिष्ट ताप को अंकित करता है और यदि विशिष्ट ताप निकालने के प्रयोग मे दबाव स्थिर रक्खा जाय तो आयतन कुछ बढ़ जाता है; इस आयतन वृद्धि में गैस कुछ कार्य्य करती है जिसके लिए उसे अधिक ताप की आवश्यकता होती है। इस आयतन वृद्धि के कार्य्य के लिए गैस को जितने अधिक ताप की आवश्यकता होती है वह (क$_{द}$ − क$_{आ}$) द्वारा प्रकट किया जा सकता है।

यह कल्पना करो कि गैस एक ऐसे पात्र में बन्द है जिसका ढक्कन बाहर की ओर प्रसार कर सकता है। यदि स्थिर दबाव 'द' पर दीवार का क्षेत्रफल 'δ क्ष', 'δ दू' दूरी से बढे और यदि यह दूरी क्षेत्रफल की लम्बरूपी (perpendicular) दिशा मे हो, तो इस प्रसरण कार्य्य मे गैस (द×δ क्ष×δ दू) कार्य्य करेगी। समस्त क्षेत्रफल पर कार्य्य (∑द×δ क्ष×δ दू) के बराबर होगा।

$$\sum \text{द}\times\delta\,\text{क्ष}\times\delta\,\text{दू} = \text{द}\sum\delta\,\text{क्ष}\times\delta\,\text{दू}$$
$$= \text{द}.\,\delta\text{आ}$$

उपर्युक्त समीकरण मे 'δ आ' आयतन की उस वृद्धि को अंकित करता है, जो स्थिर दबाव पर गैस का तापक्रम ता° प से (ता+१)° प तक बढ़ाने मे हो गयी है। यदि ता° पर आयतन $\text{आ}_१$ हो और (ता+१)° पर आयतन $\text{आ}_२$ हो, तो गैस ने जो कार्य्य किया है वह द($\text{आ}_२-\text{आ}_१$) के बराबर होगा।

अतएव, गैस द्वारा कार्य्य = द ($\text{आ}_२-\text{आ}_१$)

परन्तु $\text{द}\times\text{आ}_२ = \text{र}\ (\text{ता}+१)$

तथा $\text{द}\times\text{आ}_१ = \text{र}\ (\text{ता})$

('र' गैस-स्थिराक को व्यक्त करता है।)

∴ गैस द्वारा कार्य्य = र (ता+१)−−र (ता)

= र

ऊपर लिखा जा चुका है कि गैस द्वारा किया हुआ यही कार्य्य $\text{क}_{\text{द}}$ तथा $\text{क}_{\text{आ}}$ के अन्तर के बराबर होता है। इसलिए यदि 'र' को केलॉरियो (calories) मे व्यक्त किया जाय, तो

$$\text{क}_{\text{द}} - \text{क}_{\text{आ}} = \text{र}$$

ऊपर यह स्थापित किया जा चुका है कि

$$\text{द}\times\text{आ} = \text{र}\times\text{ता}$$
$$= २/३\times\text{गत्यात्मक ऊर्जा}$$

∴ गत्यात्मक ऊर्जा = ३/२×र×ता

इसलिए तापक्रम 'ता' को १° से बढाने पर गत्यात्मक उर्जा मे '३/२ र' केलॉरी की वृद्धि होगी। यदि गैस की कुल ऊर्जा गत्यात्मक ही हो, तो १ ग्राम

अणु गैस का तापक्रम १° से बढ़ाने के लिए '३/२' केलॉरी ताप उसे पहुँचाना होगा पृष्ठ ९९ पर 'र' का मान १·९८७ या लगभग २ केलॉरी निकाला गया है। इसलिए सब गैसों का स्थिर आयतन पर आणविक विशिष्ट ताप ($क_{आ}$) '३/२×र' या लगभग ३ केलॉरी के बराबर होना चाहिए। जिन गैसो के अणुओं में एक ही परमाणु है अर्थात् एक-पारमाणविक गैसों के लिए ही उपर्युक्त निष्कर्ष ठीक निकलता है। द्वि-तथा त्रि-पारमाणविक गैसों की कुल ऊर्जा गत्यात्मक नही होती। उनमें अणुओं की घूर्णनात्मक ऊर्जा (rotational energy) तथा कम्पनात्मक ऊर्जा (vibrational energy) भी होती है। इसलिए ऐसी गैसो का तापक्रम १° बढ़ाने के लिए ३/२×र केलॉरी से अधिक ताप की आवश्यकता होती है। या दूसरे शब्दों में इनका $क_{आ}$, (३/२×र+य) के बराबर होता है, जब कि 'य' अन्य प्रकार की ऊर्जाओं की वृद्धि को अंकित करता है।

यदि $$क_{आ} = ३/२×र+य$$

तो $$क_{द} = क_{आ} + र$$

$$= ५/२×र+य$$

$$\therefore \quad क_{द}/क_{आ} = \frac{५/२×र+य}{३/२×र+य}$$

$$= \frac{५+य}{३+य}$$

(यदि 'र' का मान लगभग २ ले लिया जाय)

एक-पारमाणविक गैसों के लिए य=०, इसलिए

$$क_{द}/क_{आ} = ५/३ = १·६७$$

द्वि-पारमाणविक गैसों के लिए य=२, इसलिए

$$क_{द}/क_{आ} = ७/५ = १·४$$

तथा त्रि-पारमाणविक गैसों के लिए य=३, इसलिए

$$क_{द}/क_{आ} = ८/६ = १·३३$$

उपर्युक्त सम्बन्धों से किसी गैस के एक अणु मे उपस्थित परमाणुओं की संख्या सुगमता से जानी जा सकती है। यदि किसी गैस के लिए प्रयोग द्वारा $क_{द}/क_{आ}$ का मान १·६७ या १·४ या १·३३ आए, तो वह गैस क्रमशः एक-, द्वि या त्रि-पार-माणविक होगी। इस सम्बन्ध से गैसीय तत्त्वों के परमाणु भार निकालने में भी सहायता मिलती है, क्योंकि जैसा पीछे लिखा जा चुका है गैसों का अणुभार उनके वाष्पीय घनत्व को दुगुना करके आसानी से निकाला जा सकता है। अणु भार को यदि इस प्रकार निर्धारित एक अणु मे उपस्थित परमाणुओं की सख्या से विभाजित कर दे, तो परमाणु भार निकल आयेगा।

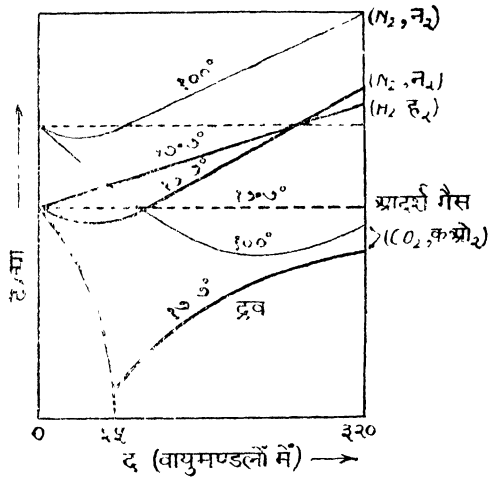
गैसों के विशिष्ट तापों की निष्पत्ति $क_{द} / क_{आ}$

गैस	तापक्रम° श	$क_{द} / क_{आ}$
हीलियम	{ −१८०° १५°	{ १·६६० १·६६६
जीनन	१९°	१·६६
आर्गन	१५°	१·६६८
क्रुप्टन	१९°	१·६८०
हाइड्रोजन	१५°	१·४१०
ऑक्सिजन	१५°	१·४०१
कार्बन मोनौऑक्साइड	१५°	१·४०४
क्लोरीन	१५°	१·३५५
कार्बन डाइऑक्साइड	१५°	१·३०४
नाइट्रस ऑक्साइड	१५°	१·३०३
सल्फर डाइऑक्साइड	१५°	१·२९
जल-वाष्प	१००°	१·३२४
अमोनिया	१५°	१·३१०
एसीटिलीन	१५°	१·२६
मेथेन	१५°	१·३१
एथिलीन	१५°	१·२५५

६६ आदर्श गैसें (ideal or perfect gases)--ऊपर बतलाया जा चुका है कि यथार्थ मे कोई भी गैस बॉयल तथा चार्ल्स के नियमो को पूर्णतया पालन नही करती । यदि कोई गैस इन नियमों को पूर्णतया पालन करे तो उसे **आदर्श गैस** कह सकते है । दूसरे शब्दो मे **आदर्श गैस वह गैस है जो 'द×आ =र×ता' नियम का पूर्णतया पालन करे** क्योकि इस गैस समीकरण मे दोनों नियम सम्मिलित है । यथार्थ मे कोई भी गैस आदर्श गैस की इस कसौटी पर पूरी नही उतरती। अपने क्वथनाक से अधिक ऊँचे तापक्रमो पर गैसे उपर्युक्त समीकरण का पर्याप्त सीमा तक पालन करती है । इसीलिए नाइट्रोजन, हाइड्रोजन, ओक्सिजन आदि गैसे वायुमण्डल के साधारण तापक्रमों पर लगभग आदर्श गैस सा व्यवहार करती है क्योंकि इनका क्वथनांक बहुत नीचा होता है । कार्बन डाइऑक्साइड तथा अमोनिया का क्वथनाक आपेक्षतः ऊंचा होता है इसलिए साधारण तापक्रमो पर ये गैसे उपर्युक्त नियमो से अधिक विचलित हो जाती है ।

६७ बॉयल के नियम से विचलन--बॉयल ने अपने प्रयोग दबाव के सीमित वर्ग ही मे किये थे। वैज्ञानिक रेनो (Regnault) ने इन प्रयोगो को अधिक दबाव तक दुहराया और अपने प्रयोगों मे ३० वायुमण्डली दबाव तक प्रयोग किया । वैज्ञानिक एमागट (Amagat) ने दबाव को और भी अधिक बढा कर ३००० वायुमण्डल तक के दबाव पर प्रयोग किये । अपने प्रयोगो के फल-स्वरूप इन्होने देखा कि कोई भी गैस बॉयल नियम का पूर्णतया पालन नही करती ओर जिस गैस का क्वथनाक जितना ऊँचा होता है उतना ही वह गैसीय नियमो का कम पालन करती है ।

यदि 'य' अक्ष पर दबाव (द) तथा 'र' अक्ष पर 'दबाव×आयतन' (द×आ) अंकित किये जाएं, तो बॉयल के नियम के अनुसार **समतापक्रमीय वक्र** (isotherm) 'य' अक्ष के समानान्तर सरल रेखाओ के रूप मे आना चाहिए। चित्र २१ मे एक कल्पित आदर्श गैस के लिए ऐसा समतापक्रमीय वक्र दिखलाया गया है। अन्य गैसो के लिए प्रयोगलब्ध समतापक्रमीय वक्र भी दिए गए है। निम्न दबाव पर हाइड्रोजन के लिए तो 'द×आ' का मान 'द' के साथ बढता है परन्तु कार्बन डाइऑक्साइड तथा नाइट्रोजन के लिए घटता है । अधिक दबाव पर तीनों गैसों के लिए 'द×आ' का मान स्थिर न रह कर 'द' के साथ बढ़ता जाता है ।

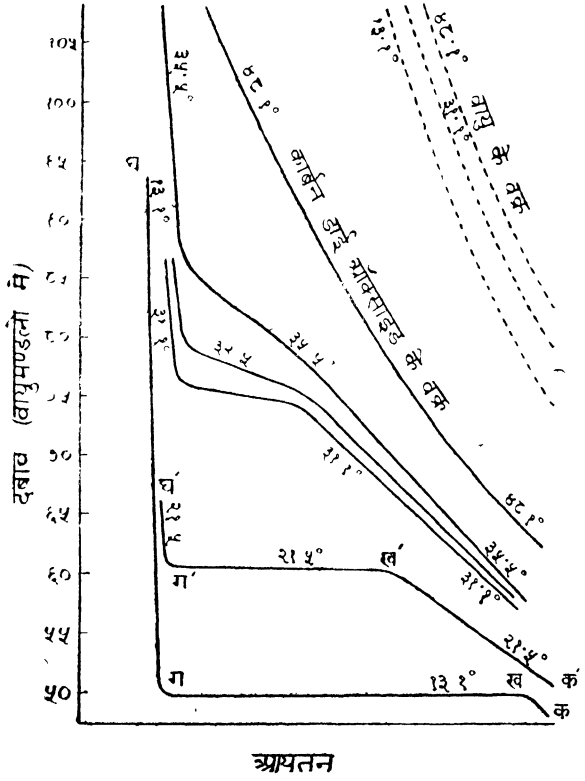


चित्र २१—बॉयल के नियम से विचलन

उपर्युक्त चित्र मे सन् १९०५ मे लार्ड रैले (Lord Raleigh) द्वारा किए गए प्रयोगों के फलों को अंकित किया गया है। तापक्रम ऊँचा करने पर सब गैसों के लिए विचलन की मात्रा मे कमी हो जाती है। उदाहरणतः १००°श पर नाइट्रोजन का वक्र आदर्श गैस की सरल रेखा से अपेक्षतः कम नीचा जाता है। चित्र मे कार्बन डाइऑक्साइड के लिए तापक्रम का प्रभाव और भी स्पष्ट है। १७·७° श पर इस गैस का समतापक्रमीय वक्र ५५ वायुमण्डली दबाव पर सहसा ही नीचा हो जाता है। यथार्थतः इस दबाव पर गैस द्रवीकृत हो जाती है। १००°श पर कार्बन डाइऑक्साइड का वक्र भी आदर्श गैस की सरल रेखा से १७·७° के अपेक्षतः कम विचलित होता है। इस प्रकार तापक्रम नीचा करने पर गैसें बॉयल के नियम से अधिक विचलन प्रदर्शित करती हैं और द्रवीकरण की अवस्था मे तो समतापक्रमीय वक्र मे सहसा ही परिवर्तन आ जाता है।

६८. कार्बन डाइऑक्साइड के समतापक्रमीय वक्र तथा चरम (critical) तापक्रम—इस दिशा में वैज्ञानिक एण्ड्रूज (Andrews) के द्वारा प्राप्त कार्बन डाइऑक्साइड के समतापक्रमीय वक्र भी उल्लेखनीय हैं। इन वक्रों को चित्र २२ मे दिखलाया गया है। इसमें 'य' अक्ष पर आयतन (आ) तथा 'र' अक्ष पर दबाव (द) अंकित किया

गया है । जैसा पहले लिखा जा चुका है कि बॉयल के नियम को पालन करने वाली गैस इस चित्र में आयतात्मक परवलय (rectangular parabola) के रूप का समतापक्रमीय वक्र देगी।



चित्र २२—कार्बन डाइऑक्साइड के समतापक्रमीय वक्र

चित्र २२ में वायु तथा कार्बन डाई ऑक्साइड के समतापक्रमीय वक्र दिखलाए गए हैं। वायु के वक्र बॉयल नियम के अनुसार आयतात्मक परिवलय के रूप ही के हैं। कार्बन डाइऑक्साइड के वक्र भी ऊँचे तापक्रमों पर लगभग अति-परवलय ही के रूप में हैं। यदि नीचे तापक्रम वाले वक्रों को देखा जाय तो स्पष्टतया वे अतिपरवलय के रूप में नहीं हैं। उदाहरणार्थ १३·१° के वक्र में ज्यों ज्यों दबाव बढ़ाया जाता है, आयतन कम होता जाता है (वक्र क ख)। विन्दु 'ख' पर गैस

द्रवित होने लगती है और जब तक द्रवीकरण की क्रिया होती रहती है दबाव स्थिर रहता है (वक्र ख ग), इसलिए वक्र 'य' अक्ष के समानान्तर सरल रेखा का रूप ले लेता है। 'ग' विन्दु उस अवस्था को प्रकट करता है जब समस्त गैस द्रवित हो गयी है। इसके बाद दबाव बढ़ाने से द्रव के आयतन मे बहुत ही सूक्ष्म अन्तर होता है जो वक्र 'ग घ' से स्पष्ट है। २१·५° का वक्र भी लगभग इसी प्रकार का है, केवल इसमें 'ख ग' वाला भाग कुछ छोटा है। ३१·१° वाले वक्र मे यह भाग और भी छोटा हो गया है और उससे ऊँचे तापक्रमों पर वक्र का कोई भी भाग 'य' अक्ष के समानान्तर नहीं है। ३१·१° वाले वक्र को **चरम** (critical) **समतापक्रमीय वक्र** कहा जाता है और ३१·१° तापक्रम को **चरम तापक्रम** (critical temperature) कहते है। स्पष्ट है कि **किसी गैस का चरम तापक्रम वह तापक्रम है जिससे ऊपर गैस पर कितना ही अधिक दबाव डाला जाय तो भी गैस द्रवीकृत नहीं हो सकती,** परन्तु चरम तापक्रम से नीचे तापक्रमो पर गैस को केवल दबाव के बढाने से द्रवीकृत किया जा सकता है। यही कारण है कि बहुत अधिक दबाव डालने पर भी आरम्भिक काल में वैज्ञानिक हाइड्रोजन, ऑक्सिजन आदि गैसो को द्रवीकृत करने के प्रयत्नों में असफल रहे क्योकि इनके चरम तापक्रम बहुत निम्न है। निम्न सारणी मे कुछ साधारण गैसों के चरम तापक्रम दिखलाए गए है--

गैसों के चरम तापक्रम

हीलियम	−२६७·९°
हाइड्रोजन	−२३९·९°
आर्गन	−१२२·९°
ऑक्सिजन	−११८·८°
नाइट्रोजन	−१४७·१°
कार्बन डाइऑक्साइड	३१°
अमोनिया	१३२·२°
सलफर डाइऑक्साइड	१५७·२°

चरम तापक्रम पर गैस को द्रवीकृत करने के लिए जितने दबाव की आवश्यकता होती है उसे चरम दबाव (critical pressure) **और**

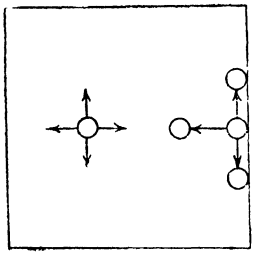
चरम तापक्रम तथा दबाव पर १ ग्राम अणु का जो आयतन होता है उसे चरम आयतन (critical volume) **कहते हैं। इन तीनों स्थिरांकों को गैस के चरम स्थिरांक** (critical constants) **कहा जाता है।**

६९. वैन डर वाल (van der Waal) **का समीकरण**— गत्यात्मक सिद्धान्त पर सामान्य गैस समीकरण (द×आ=र×ता) स्थापित करते समय कुछ असिद्ध कल्पनाये कर ली गई थी। ये कल्पनाये केवल आदर्श गैसों (perfect gases) के लिए ठीक है। उपर्युक्त विवरण से स्पष्ट है कि साधारणतया गैसे बॉयल तथा चार्ल्स के नियमो का पूर्णतया पालन नही करती, इसलिए वे गैस के सामान्य समीकरण को भी पालन नही करेगी। इसलिए इस सामान्य समीकरण को संशोधित करने की आवश्यकता हुई। समय समय पर कई संशोधित समीकरण प्रतिपादित किए गए, इन सब मे प्रमुख वैन डर वाल का समीकरण है।

सामान्य गैस समीकरण स्थापित करते समय यह कल्पना की गई थी कि गैसो के अणुओं का आयतन गैस के समस्त आयतन की तुलना मे उपेक्षणीय होता है। यह भी कल्पना की गई थी कि अणुओ मे न तो पारस्परिक और न पात्र की दीवारो के प्रति कोई आकर्षण होता है, अर्थात् इनकी समस्त ऊर्जा गत्यात्मक (kinetic) होती है। ये दोनो कल्पनाये साधारण गैसो के लिए ठीक नही है। सब से पहले क्लौसियस (Clausius) ने अणुओ के आयतन के कारण गैस समीकरण को संशोधित किया। उनके मतानुसार अणुओ के आयतन को ध्यान मे लेने मे गैसीय समीकरण मे गैस के समस्त आयतन 'आ' के स्थान पर 'आ-ब' रखना होगा। 'ब' अणुओ के आयतन से सम्बन्धित है और उनकी गणना के अनुसार 'ब' का मान अणुओं के कुल आयतन का चौगुना होना चाहिए।

सन् १८६४ मे वैज्ञानिक हर्न (Hirn) ने एक अन्य संशोधन दिया। उनके मतानुसार यथार्थ मे अणु एक दूसरे को आकर्षित करते है, इसलिए उनकी कुल ऊर्जा गत्यात्मक नही होती वरन् उनमे कुछ अवस्था (potential) ऊर्जा भी होती है। गैस के मध्य मे अणु अपने चारो ओर के अणुओ द्वारा आकर्षित होगा। इस प्रकार चारो ओर से समान आकर्षण पडने के कारण गैस के मध्य में अणु पर पड़ने वाला बल (force) फलतः शून्य हो जायगा। परन्तु गैस के पृष्ठीय तल (surface layer) वाले अणु को केवल तीन दिशाओं से गैस

के अन्य अणु आकर्षित करेगे और फलस्वरूप वह अणु गैस के मध्य की ओर आकर्षित होगा, जैसा चित्र २३ मे दिखलाया गया है। इस आकर्षण के कारण जिस गति से वह पात्र की दीवार पर टक्कर करेगा उसमे कमी आ जायगी। अणुओ के इस पारस्परिक आकर्षण के कारण गैस के यथार्थ दबाव मे कमी हो जाती है। यदि गैस के पारस्परिक अणुओ मे आकर्षण न होता तो उसका दबाव गैस-समीकरण में दबाव 'द' के स्थान पर $(द+द_१)$ होता। $द_१$ मशोधन गैस के अणुओ मे पारस्परिक आकर्षण के कारण होता है और इसे **गैस का आन्तरिक दबाव** (internal pressure) कह सकते है। इस प्रकार सामान्य गैस समीकरण मशोधित होकर निम्न रूप ले लेता है—



चित्र २३

$$(द+द_१)\ (आ-ब)=र\times ता$$

सन् १८७३ मे वैन डर वाल ने इस समीकरण को अधिक प्रायोगिक रूप दिया। वैन डर वाल ने दिखलाया कि गैस का आन्तरिक दबाव $द_१$ उसके घनत्व के वर्ग के अनुपात मे होगा। अथवा

$$द_१ \propto घनत्व^२$$

$$\propto \frac{१}{आयतन^२}$$

$$\therefore \quad द_१ = \frac{ए}{आयतन^२}$$

(जब कि 'ए' गैस के लिए एक स्थिर सख्या है)

इस प्रकार वैन डर वाल के वैस समीकरण को निम्न रूप मे लिख सकते है—

$$\left(द+\frac{ए}{आ^२}\right)(आ-ब)=र\times ता$$

$$\left\{\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=R\times T\right\}$$

७०. वैनडर वाल का समीकरण तथा गैस के चरम स्थिरांक— यदि वैन डर वाल समीकरण

$$\left(द+\frac{ए}{आ^२}\right)(आ-ब)=र\times ता$$

को 'आ^{२}' से गुणा करें तथा प्राप्त समीकरण को निम्न रूप में लिखे,

$$(द \times आ^{२} + ए)\ (आ - ब) = र \times ता \times आ^{२}$$

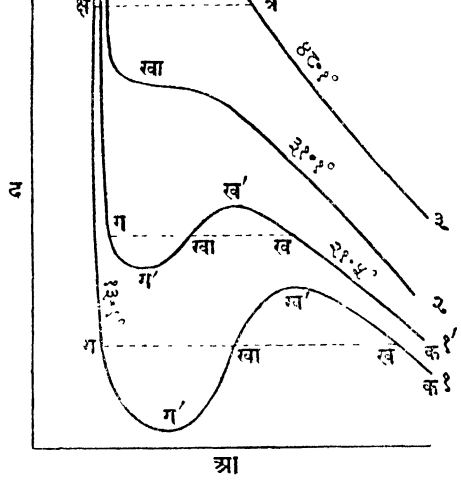
$$\therefore\ आ^{३} \times द + ए \times आ - ब \times द \times आ^{२} - ब \times ए - र \times ता \times आ^{२} = ०$$

समीकरण को 'द' से भाग देने पर—

$$आ^{३} - आ^{२} \times \frac{र \times ता}{द} - आ^{२} \times ब + ए \frac{आ}{द} - \frac{ए \times ब}{द} = ०$$

$$\therefore\ आ^{३} - \left\{ \frac{र \times ता}{द} + ब \right\} आ^{२} + \frac{ए}{द} आ - \frac{ए \times ब}{द} = ०$$

यह समीकरण सरल करने पर 'आ' के या तो तीन यथार्थ मान (real values) आएँगे या एक यथार्थ तथा दो काल्पनिक (imaginary) मान आएँगे। दूसरे शब्दो मे निश्चित तापक्रम 'ता' तथा दबाव 'द' पर आयतन का या तो एक ही मान होगा या तीन मान होगे। यदि वैन डर वाल समीकरण द्वारा प्राप्त आयतन के मानों को 'य' अक्ष पर तथा दबाव को 'र' अक्ष पर अंकित करे ऑक्साइड के लिए चित्र २४ मे दिखलाए गए वक्र प्राप्त होंगे।



चित्र २४

वैन डर वाल समीकरण से प्राप्त कार्बन डाइऑक्साइड के समतापक्रमीय वक्र

इस चित्र से स्पष्ट है कि ४८·१° पर 'द' के प्रत्येक मान के लिए आयतन का एक ही मान आता है। २१·५° तथा १३·१° पर दबाव के एक मान के लिए आयतन के तीन मान उदाहरणतः 'ख', 'खा' तथा 'ग' आ जाते है। जैसे जैसे तापक्रम ऊँचा किया जाता है 'ख' तथा 'ग' का अन्तर कम होता जाता है और ३१·१° पर वे दोनों एक विन्दु 'खा' पर मिल जाते हैं। इस विन्दु को गैस का चरम विन्दु कह सकते हैं।

वैन डर वाल समीकरण द्वारा प्राप्त तथा एण्ड्रूज़ के प्रायोगिक समतापक्रमीय वक्रों मे समानता स्पष्ट है। प्रायोगिक वक्रो मे चरम तापक्रम के नीचे वक्रों मे 'ख ग' भाग 'य' अक्ष के समानान्तर रेखा का रूप ले लेता है। वक्र का यह भाग व्यक्त करता है कि गैस द्रवीकृत हो रही है ओर उसका आयतन कम होता जाता है परन्तु दबाव स्थिर रहता है। इस प्रकार द्रवीकरण की क्रिया में स्थिर दबाव पर गैस का आयतन 'ख' से संकुचित हो कर द्रव का आयतन 'ग' ले लेता है और इसके बाद द्रव के आयतन पर दबाव का बहुत कम प्रभाव पडता है। चरम विन्दु पर ये दोनो विन्दु (ख तथा ग) 'खा' पर मिल जाते हैं, अर्थात् चरम विन्दु पर गैस तथा द्रव का आयतन एक ही हो जाता है।

इस प्रकार चरम विन्दु पर वैन डर वाल समीकरण से प्राप्त आयतन ($आ_च$) के तीनों मान बराबर हो जाते हैं, अर्थात् चरम विन्दु पर

$$आ = आ_च$$

$$\therefore \quad (आ - आ_च)^3 = 0$$

$$\therefore \quad आ^3 - 3\, आ_च\, आ^2 + 3\, आ_च^2\, आ - आ_च^3 = 0$$

यह समीकरण तथा वैन डर वाल का चरम दबाव ($द_च$) तथा चरम तापक्रम ($ता_च$) पर समीकरण एक ही होगा। वैन डर वाल के समीकरण में द तथा ता को क्रमशः $द_च$ तथा $ता_च$ के बराबर रखने पर निम्न समीकरण प्राप्त होता है :—

$$आ^3 - \left(\frac{र \times ता_च}{द_च} + ब \right) आ^2 + \frac{ए}{द_च} आ - \frac{ए \times ब}{द_च} = 0$$

अर्थात्--

$$३ आ_च = ब + \frac{र \times ता}{द_च} \quad . \quad . \quad . \quad (१)$$

$$तथा \quad ३ आ_च^2 = \frac{ए}{द_च} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (२)$$

$$तथा \quad आ_च^3 = \frac{ए \times ब}{द_च} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (३)$$

समीकरण (२) तथा (३) से--

$$आ_च / ३ = ब$$

$$\therefore \quad आ_च = ३ ब$$

$आ_च$ का यह मान यदि समीकरण (२) मे रक्खा जाए, तो

$$ए / द_च = २७ ब^2$$

$$\therefore \quad द_च = \frac{ए}{२७ ब^2}$$

$आ_च$ तथा $द_च$ के ये मान समीकरण (१) मे रखने पर--

$$ता_च = \frac{८ ए}{२७ र \times ब}$$

इस प्रकार यदि 'ए' तथा 'ब' के मान मालूम हों तो गैस के चरम स्थिरांकों का मान निकाला जा सकता है और यदि चरम स्थिरांकों के मान प्रयोग द्वारा निकाल लिए जाएं तो 'ए' तथा 'ब' के मान निकाले जा सकते हैं।

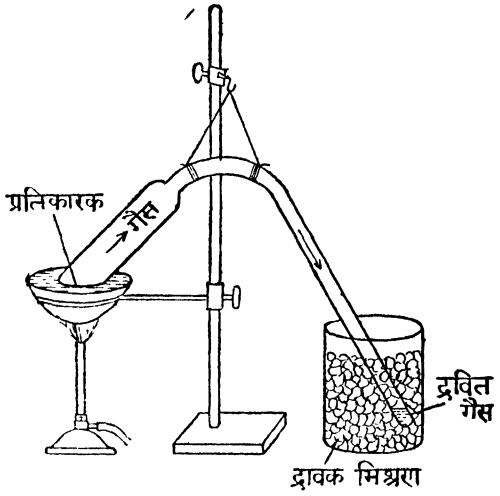
७१. अवस्था परिवर्तन में अविरतता (continuity of state) एन्ड्रूज के प्रयोगों द्वारा प्राप्त समतापक्रमीय वक्रों तथा वैन डर वाल के गैस

समीकरण से स्पष्ट है कि द्रव तथा गैस दोनो मे कोई आधारभूत अन्तर नही है, प्रत्युत् इनसे ज्ञात होता है कि चरम तापक्रम के निकट सकुचित गैसो तथा द्रवो के गुण समान होते है और इन अवस्थाओ मे हम द्रव मे गैसीय अवस्था को तथा गैस से द्रवीय अवस्था को बिना स्पष्ट वाष्पीकरण या द्रवीकरण के पहुँच सकते है। चित्र २४ मे वक्र ३ (गैस) के बिन्दु 'त्र' से वक्र १ (द्रव) के बिन्दु 'क्ष' तक हम किसी भी मार्ग से पहुँच सकते है और ऐसा भी मार्ग सम्भव है जिसमे द्रव तथा गैस कभी साथ साथ उपस्थित न हो। उदाहरण के लिए यदि हम बिन्दु 'क्ष' से प्रदर्शित कार्बन डाइऑक्साइड द्रव ले तथा उसे स्थिर दबाव पर ८८·१° तक गरम करे तो बिन्दु 'त्र' पर पहुँच जायेगे। यह बिन्दु 'त्र' गैसीय अवस्था को प्रकट करता है क्योंकि अब दबाव घटाने पर अतिपरवलय के रूप का समतापक्रमीय वक्र (३) प्राप्त होता है। 'क्ष त्र' द्वारा प्रदर्शित मार्ग के किसी बिन्दु पर द्रव गैस मे परिवर्तित हो जाता है, परन्तु यह निर्णय करना असम्भव है कि किस बिन्दु पर यह परिवर्तन होता है। इस प्रकार यह परिवर्तन **अवस्थाओं की अवितरता** (continuity) को प्रदर्शित करता है।

७२. गैसों का द्रवीकरण (liquification of gases)—अठारवी शताब्दी के आरम्भिक काल से वैज्ञानिक गैसो को द्रवीकृत करने के प्रयत्न करते रहे है। आरम्भ मे कुछ वैज्ञानिको को सुगमता से द्रवीकृत हो जाने वाली गैसों जैसे अमोनिया तथा सलफर डाइऑक्साइड के द्रवीकरण मे आशिक सफलता भी मिली, परन्तु कुछ वैज्ञानिको ने गैसो मे उपस्थित जल वाष्प के द्रवीकरण को ही गैस का द्रवीकरण समझ लिया।

सन् १८२३ मे प्रसिद्ध वैज्ञानिक मिचेल फैरेडे (Michael Faraday) ने गैसो के द्रवीकरण पर अपने विस्तृत प्रयोग आरम्भ किए। उनकी विधि बहुत सरल थी। उनका उपकरण चित्र २५ मे दिखलाया गया है। प्रयुक्त नली के बाये भाग में उन्होने उपयुक्त प्रतिकारको की क्रिया द्वारा गैस को बनाया। यह गैस नली के दाये भाग मे ढो होती गई तथा ज्यो ज्यो अधिक गैस बनती गई उसका दबाव बढता गया। इस प्रकार गैस अपने ही दबाव से द्रवीकृत हो जाती है। इस सरल विधि से फैरेडे ने सलफर डाइऑक्साइड, कार्बन डाइऑक्साइड, नाइट्रिक ऑक्साइड, सायनोजन (cyanogen) तथा अमोनिया गैसो को द्रवीकृत किया। इसी विधि का प्रयोग करके डैवी ने हाइड्रोजन क्लोराइड गैस का द्रवीकरण किया।

वैज्ञानिक कोलाडन (Colladon) ने इसी प्रकार वायु पर अधिक दबाव डाल कर उसे द्रवीकृत करने का प्रयत्न किया। वायु को एक मोटे काँच की नली में



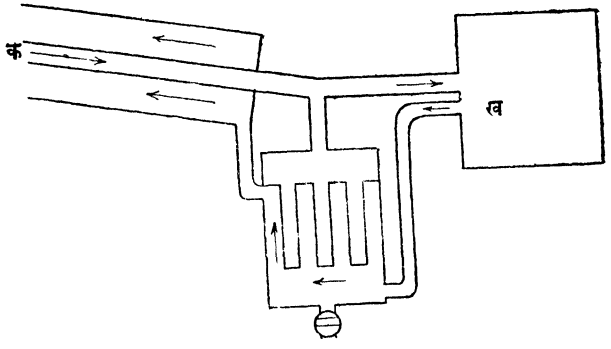
चित्र २५—गैसों के द्रवीकरण के लिए फैरेडे का उपकरण

लेकर उसने पारे के द्वारा उस पर दबाव डाला। यद्यपि वह ४०० वायुमण्डल के दबाव तक पहुँच सका तथा वायु का तापक्रम भी उसने −३०° तक ठंढा कर दिया तथापि वायु द्रवीकृत नही हुई। अब हम जानते है कि कोलाडन की असफलता इस कारण थी कि वह वायु के चरम तापक्रम तक उसे ठढा नहीं कर पाया। हम जानते हैं कि चरम तापक्रम के ऊपर गैस पर कितना ही अधिक दबाव क्यों न डाला जाय वह द्रवीकृत नहीं होगी। उन्नीसवी शताब्दी के मध्यकाल तक वैज्ञानिको के समस्त प्रयत्नों के फलस्वरूप भी निम्न चरम तापक्रम वाली गैसों जैसे नाइट्रोजन, हाइड्रोजन, ऑक्सिजन आदि का द्रवीकरण सम्भव न हो पाया। इसलिए ऐसा सोचा जाने लगा कि ये गैसे द्रवित हो ही नही सकती और इन्हें **स्थायी गैस** (permanent gas) कहा जाने लगा। परन्तु सन् १८७७ मे पिक्टे (Pictet) तथा कैलेटे (Cailletet) ने इन स्थायी गैसों को भी द्रवीकृत करने मे सफलता पायी।

यदि गैस को खूब सकुचित किया जाय तो वह गरम हो उठती है। इसी प्रकार यदि संकुचित गैस का वाल्व खोल कर एक दम से उसे फैलने दिया जाय, तो वह

ठंड़ी हो जाती है। इन वैज्ञानिकों ने वायु के द्रवीकरण के लिए उसे इसी सिद्धान्त पर ठण्ढा किया। ऊँचे दबाव पर वायु को लेकर उसे एकदम से फैलने दिया गया तो वह ठढी हो गई और इस ठंढी हवा को अन्दर दबाव पर आने वाली हवा को ठढा करने के लिए के लिए प्रयोग किया गया। यह ऊँचे दबाव पर ठंढी हवा जब फिर फैली तो और ठंढी हो गई। इसी प्रकार एक श्रृखला मे यह क्रिया बार बार करने से वायु का तापक्रम उसके चरम तापक्रम से भी नीचा हो गया और दबाव के कारण वह द्रवित हो गयी। इसी सिद्धान्त का उपयोग करके कैलेटे ने एसीटिलीन (acetylene), नाइट्रस ऑक्साइड, कार्बन मोनोक्साइड तथा ऑक्सिजन गैसो को द्रवित किया।

इसी सिद्धान्त पर क्लाडे (Claude) नामक वैज्ञानिक ने वायु को अधिक मात्रा मे द्रवित करने का उपकरण बनाया। इस उपकरण का सिद्धान्त चित्र २६ मे दिखलाया गया है। ४० वायु मण्डल के दबाव पर शुद्ध हवा को नली 'क' से वेश्म (chamber) 'ख' मे प्रविष्ठ करने पर वह एकदम प्रसारित होती है और इस प्रसरण मे उसका तापक्रम नीचा हो जाता है। यह ठंढी हवा तीरो द्वारा प्रदर्शित मार्ग से उपकरण मे हो कर जाती है और इसप्रकार अन्दर आने वाली सकुचित हवा को ठढा करती जाती है। इस ठढी हवा के प्रसरण पर वह और अधिक ठढी होती है। इसी प्रकार होते होते जब उसका तापक्रम चरम-तापक्रम से भी नीचे हो जाता है, तो वह द्रवित होकर एकत्रित होने लगती ।

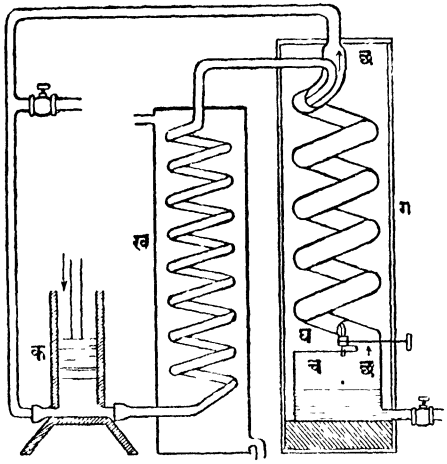


चत्र २६—क्लाडे के उपकरण का सिद्धान्त

७३. जूल-थामसन प्रभाव (Joule-Thomson effect) **तथा**

गैसों के द्रवीकरण की लिण्डे (Linde) विधि—यदि संकुचित गैस को कम दबाव वाले क्षेत्र में ऐसे प्रसरित होने दिया जाए कि गैस को बाह्य दबाव के विरुद्ध कुछ कार्य्य न करना पड़े, तो गैस का तापक्रम कुछ नीचा हो जाता है। इस तथ्य को सब से वैज्ञानिक जूल (Joule) तथा थामसन (Thomson) ने मालूम किया था, इसलिए इसे जूल-थामसन प्रभाव कहते हैं। यह प्रभाव इस कारण होता है कि संकुचित अवस्था में गैस के अणु निकट होते हैं और प्रसरण में अणु दूर दूर हो जाते हैं। अणुओं के पारस्परिक आकर्षण के कारण इस प्रसरण क्रिया में गैस को कार्य्य करना पड़ता है जिससे उसका तापक्रम कम हो जाता है। स्पष्ट है कि यदि गैस आदर्श होती तो उसके अणुओं में पारस्परिक आकर्षण न होता और जूल-थामसन प्रभाव शून्य होता। इसलिए यह कहना ठीक है कि जूल-थामसन प्रभाव गैसों के आदर्श न होने के कारण होता है।

इस सिद्धान्त का उपयोग लिण्डे (Linde) ने वायु के द्रवीकरण में किया। उसके उपकरण का सिद्धान्त चित्र २७ में दिखलाया गया है। वायु को



चित्र २७—वायु के द्रवीकरण में प्रयुक्त लिण्डे का उपकरण

जल वाष्प तथा कार्बन डाइऑक्साइड से शुद्ध करके पम्प (क) द्वारा उसका दबाव २०० वायुमण्डल पर कर लेते हैं। संकोचन से उत्पन्न ताप एक शीतक (ख) में

सोख लिया जाता है, जिसमे ठडा पानी निरन्तर बहता रहता है। ठंडी की हुई संकुचित हवा अब 'ग' वेश्म (chamber) मे प्रविष्ठ होती है। इस वेश्म मे ताबे की दो समकेन्द्रक नलिया होती है। हवा भीतरी नली से बह कर जब वाल्व 'घ' तक पहुँचती है और यहा वेश्म 'च' मे उसे ५० वायु मण्डल के दबाव तक प्रसरित होने दिया जाता है। इस प्रसरण क्रिया मे जूल-थामसन प्रभाव के कारण हवा ठंडी हो जाती है। यह ठडी हवा बाहरी नली 'छ' मे होती हुई ऊपर चढती है और वेश्म 'क' मे पहुँच जाती है। इस क्रिया मे वह भीतर वाली नली में आती हुई सकुचित हवा को ठडा करती जाती है और उसे पूरा लाभ उठाने के लिए नलियों को सैकडो गज लम्बा बनाया जाता है। इस प्रकार संकुचित हवा ठण्डी होकर फिर वेश्म 'च' मे प्रविष्ठ होती है, तो और भी अधिक ठडी हो जाती है। बाहरी नली से हवा जब फिर पम्प मे पहुचती है, तो फिर यही क्रम दुहराया जाता है। फलतः यह हवा इतनी ठडी हो जाती है कि भीतरी नली मे द्रवित होने लगती है और यह द्रव वेश्म 'च' मे एकत्रित हो जाता है।

हाइड्रोजन जूल-थामसन प्रभाव मे अन्य गैसो की तरह व्यवहार नही करता वरन् प्रसरण पर उसका तापक्रम कम होने के स्थान पर बढ जाता है। इसलिए इस विधि से हाइड्रोजन को द्रवीकृत नही किया जा सकता। यदि हाइड्रोजन को −८०° मे नीचे ठडा कर लिया जाय तो वह भी अन्य गैसों की भाति साधारण जूल-थामसन प्रभाव प्रदर्शित करने लगता है। इस तापक्रम −८०° सेण्टीग्रेड को हाइड्रोजन का **विपरीत तापक्रम** (inversion temperature) कहते हैं। डीवार (Dewar) ने १८९८ मे हाइड्रोजन को पहले विपरीत तापक्रम तक ठडा किया और फिर साधारण लिण्डे उपकरण मे उसे द्रवीकृत किया।

हीलियम भी हाइड्रोजन ही की भाति व्यवहार करता है, परन्तु इसका विपरीत तापक्रम बहुत नीचा (−२४०°) है। इसलिए हीलियम को द्रवित करने के लिए पहले उसे −२४०° तक ठडा करना होगा फिर वह लिण्डे उपकरण मे द्रवित की जा सकती है।

प्रश्न

१. गैसों के गत्यात्मक सिद्धान्त पर एक निबन्ध लिखिए।
(पजाब, बी० एस०-सी०, १९२६)

२. (क) गत्यात्मक सिद्धान्त की सहायता से गैसों के नियमों को निकालिए।
(ख) वैन डर वाल समीकरण की व्याख्या कीजिए।
(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९४८)

३. गैसों के गत्यात्मक सिद्धान्त का सक्षेप मे वर्णन कीजिए। गैसों के सामान्य समीकरण से वैन डर वाल समीकरण किस प्रकार निकाला जा सकता है?
(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९५२)

४. वैन डर वाल समीकरण तथा गैस के चरम स्थिरांकों का वर्णन सक्षेप मे कीजिए।
(आगरा, बी० एस-सी०, १९४२)

५. गैसों के द्रवीकरण पर एक संक्षिप्त निबन्ध लिखए।
(दिल्ली, बी० एस-सी०, १९४०)

६. गैसे किस प्रकार सामान्य गैस नियमो से विचलित हो जाती है? सक्षेप मे समझाइए कि इस विचलन का प्रयोग करके लिण्डे ने किस प्रकार गैसों को द्रवित किया।
(बम्बई, बी० एस-सी०, १९४०)

७. गत्यात्मक सिद्धान्त की सहायता से तुम ग्रैहम का व्यापन नियम किस प्रकार निकाल सकते हो?

एक प्रयोग मे कार्बन डाइऑक्साइड तथा ओजोन की व्यापन गति ०·५८ : ०·५४२ आयी। यदि कार्बन डाइ ऑक्साइड का अणु भार मालूम है तो ओजोन का अणु भार निकालो।
(पजाब, बी० एस-सी०, १९४४; उत्तर, ५०·३८)

८. समीकरण द×आ=र×ता मे 'र' का क्या मान है? 'र' का मान लिटर-वायुमण्डल प्रति डिगरी तथा केलॉरी प्रति डिगरी के पैमानों पर निकालो।
(पंजाब, बी० एस-सी०, १९३४)

९. गैसों के गत्यात्मक सिद्धान्त की व्याख्या कीजिए। इस सिद्धान्त की सहायता से किसी एक-पारमाणविक गैस के दो विशिष्ट तापों की निष्पत्ति मालूम कीजिए।
(आगरा, बी० एस-सी०, १९४८)

१०. गैसों के द्रवीकरण के लिए प्रयुक्त विभिन्न विधियों का वर्णन कीजिए।
(कलकत्ता, १९३१)

११. गत्यात्मक सिद्धान्त की सहायता से ग्रैहम का व्यापन सिद्धान्त निकालो। २७° सेण्टीग्रेड तथा ७४० मिलीमीटर दबाव पर ऑक्सिजन के ऋणुओं की $\sqrt{\text{औसत वर्ग गति}}$ निकालिए।
(पंजाब, बी० एस-सी० १९४८;
उत्तर, ४८,३६० से० मी० प्रति सेकण्ड)

१२. गैसों के गत्यात्मक सिद्धान्त के प्रमुख तथ्यों की विवेचना कीजिए। वैन डर वाल ने किन कारणों से और किस प्रकार गैसों के सामान्य समीकरण 'द×आ=र×ता' को संशोधित किया?
(आगरा, बी० एस-सी०, १९५०)

अध्याय ७

मात्रा अनुपाती नियम

(Law of Mass Action)

७४. रासायनिक क्रियाओं की गति—तापक्रम, दबाव तथा सान्द्रता की विशिष्ट अवस्थाओ मे प्रत्येक रासायनिक क्रिया एक निश्चित गति से होती है। साधारणतया अकार्बनिक रसायन (inorganic chemistry) की क्रियायें इतनी तेज गति से होती हैं कि वे पलक झपकते पूरी हो जाती है और इसलिए उनकी गति को नापना बहुत कठिन कार्य्य है, गत कुछ वर्षो मे वैज्ञानिक इन क्रियाओं की गति को नापने मे कुछ नवीन विधियों के प्रयोग मे सफल हुए हैं। परन्तु कार्बनिक (organic) रसायन की क्रियाये प्राय धीमी होती है और उनकी गति को नापना सरल होता है। उदाहरणार्थ एस्टर की जल-विच्छेदित होने की क्रिया की गति क्रिया मे बने हुए अम्ल को नाप कर मालूम की जा सकती है। निम्न क्रिया--

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH$$

(क ह$_3$ क ओ ओ क$_2$ ह$_5$ + ह$_2$ ओ ⇌ क ह$_3$ क ओ ओ ह + क$_2$ ह$_5$ ओ ह)

में एथिल एसीटेट के जल-विच्छेदन से एसीटिक अम्ल और एथिल ऐलकोहल बनता है। यदि थोड़े थोड़े समय बाद बने हुए अम्ल की मात्रा अनुमापित (titrate) करते जाएँ, तो क्रिया की गति निकाली जा सकती है।

७५. उत्क्रमणीय क्रियायें (Reversible reactions)--कुछ क्रियायें केवल एक ही दिशा मे होती है, जैसे सिलवर नाइट्रेट तथा सोडियम क्लोराइड घोलो के मिश्रण से सिलवर क्लोराइड अवक्षेपण की क्रिया--

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

(र न ओ$_3$ + सो क्ल → र क्ल ↓ + सो न ओ$_3$)

एक बार सिलवर क्लोराइड का अवक्षेपण हो जाने के बाद क्रियाफलो, सिलवर क्लोराइड तथा सोडियम नाइट्रेट मे परस्पर क्रिया करके सिलवर नाइट्रेट तथा सोडियम क्लोराइड बनाने की शक्ति नही होती। परन्तु कुछ क्रियाये ऐसी होती है कि वे सान्द्रता, दबाव आदि की विशिष्ट अवस्थाओ मे तो एक दिशा मे होती रहती है और इन विशिष्ट अवस्थाओ को उलट देने पर वे विपरीत दिशा मे होने लगती है। उदाहरण के लिए हम अमोनिया द्वारा मेगनीशियम क्लोराइड से मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड का अवक्षेपण ले सकते है; इस क्रिया को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है--

$$Mg\,Cl_2 + 2\,NH_4\,OH \rightarrow Mg\,(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

(म क्ल$_2$ + २ न ह$_4$ ओ ह → म (ओ ह)$_2$ + २ न ह$_4$ क्ल)

यदि मेगनीशियम तथा अमोनिया की तुल्य मात्राओ (equivalent quantities) को मिश्रित करके अवक्षिप्त मेगनीशयम हाइड्रौक्साइड की मात्रा नापी जाए तो मालूम होगा कि कुछ मेगनीशियम क्लोराइड अवक्षिप्त नही हुआ है। अब यदि प्राप्त प्रतिक्रिया-फलो अर्थात् मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड तथा अमोनियम क्लोराइड के मिश्रण मे अधिक मात्रा में अमोनियम क्लोराइड मिला दिया जाय, तो अवक्षिप्त मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड पुनः विलीन (dissolve) हो जायगा; इस विपरीत क्रिया को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है--

$$Mg\,(OH)_2 + 2\,NH_4\,Cl \rightarrow Mg\,Cl_2 + 2\,NH_4\,OH$$

{म (ओ ह)$_2$ + २ न ह$_4$ क्ल → म क्ल$_2$ + २ न ह$_4$ ओ ह}

दोनों समीकरणो को मिला कर निम्न एक ही समीकरण में इस प्रकार लिख सकते है--

$$Mg\,Cl_2 + 2\,NH_4\,OH \rightleftharpoons Mg\,(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

(म क्ल$_2$ + २ न ह$_4$ ओ ह ⇌ म (ओ ह)$_2$ + २ न ह$_4$ क्ल)

ऐसी क्रियाये जो दोनों दिशाओ मे हो सकती है, **उत्क्रमणीय क्रियायें** (reversible reactions) कहलाती है।

उत्क्रमणीय क्रियाओं का एक अन्य उदाहरण फ़ॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड का विघटन (dissociation) है।

$$P\ Cl_5 \rightleftharpoons P\ Cl_3 + Cl_2$$

(फा क्ल$_५$ ⇌ फा क्ल$_३$ + क्ल$_२$)

यदि फ़ॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड को एक खुले पात्र मे गरम किया जाय, तो वह पूर्णतया फ़ॉसफोरस ट्राइक्लोराइड तथा क्लोरीन मे विघटित हो जायगा। क्लोरीन निकल कर वायुमण्डल मे मिल जायगी और फॉसफोरस ट्राइक्लोराइड बच रहेगा। यदि खुले पात्र के स्थान पर एक बन्द पात्र मे फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड को गरम किया जाय तो सब पेण्टाक्लोराइड विघटित न होगा। उसका एक अंश तो ट्राइक्लोराइड तथा क्लोरीन मे विघटित हो जायगा और बाक़ी फ़ॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड बच रहेगा। यह आश्चर्यजनक सा लगता है कि बचा हुआ फ़ॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड विघटित पेण्टाक्लोराइड से किस प्रकार भिन्न है कि उन्ही अवस्थाओं में उसका विघटन रुक जाता है! इसका कारण समझने के लिए सम-तुल्य मात्राओं मे फ़ॉसफोरस ट्राइक्लोराइड तथा क्लोरीन को लेकर उसी बन्द पात्र में पहले वाले तापक्रम तक गरम करो, तो देखोगे कि दोनो पारस्परिक सयोग कर के फ़ॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड बना देते है। फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड की उतनी ही मात्रा इस प्रयोग मे बनेगी जितनी पहले प्रयोग मे अविघटित रह गयी थी, अर्थात् इस दूसरे प्रयोग के अन्त मे भी सब पदार्थ उसी मात्रा मे बच रहेगे जितने पहले प्रयोग के अन्त में रह गए थे। इन दोनो प्रयोगो से प्रकट होता है कि दोनो ही प्रयोगों के अन्त मे क्रिया रुक नही जाती प्रत्युत दोनो दिशाओं मे बराबर गति से होती रहती है। अर्थात् दोनों ही प्रयोगों के अन्त मे प्रतिक्षण उतना ही फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड विघटित होता रहता है जितना उसी काल मे फॉसफोरस ट्राइक्लोराइड तथा क्लोरीन के संयोजन से बनता है, फलत. हमे तीनो पदार्थो की मात्रा स्थिर दिखलाई देती है। जब किसी उत्क्रमणीय प्रतिक्रिया मे बाये से दाहिने को जाने वाली क्रिया की गति उतनी ही होती है जितनी कि दाहिने से बायें जाने वाली क्रिया की, तो उसे **संतुलित-क्रिया** (balanced action) कहा जाता है और जिस स्थिति मे दोनो क्रियाओं की गति एक समान हो जाती है, उस स्थिति को प्रतिक्रिया का **साम्य-विन्दु** (equilibrium point) या **साम्य-अवस्था** (equilibrium state) कहते है।

उत्क्रमणीय क्रियाओं के उदाहरण रसायन-शास्त्र में भरे पड़े हैं। कुछ वैज्ञानिकों का यह मत है कि प्रत्येक रासायनिक क्रिया उत्क्रमणीय होती है। जो क्रियाये केवल एक ही दिशा में होती प्रतीत होती हैं, वे भी वास्तव मे उत्क्रमणीय होती हैं, परन्तु उनकी एक दिशा मे गति विपरीत दिशा मे गति से बहुत अधिक होती है जिसके कारण विपरीत क्रिया का प्रभाव साम्य-अवस्था पर उपेक्षणीय हो जाता है।

७६. रासायनिक क्रियाओं पर प्रतिकारकों की मात्रा का प्रभाव— प्रतिकारको की मात्रा का रासायनिक क्रिया की गति पर बहुत प्रभाव पड़ता है। इस तथ्य को निम्न उदाहरणो से समझा जा सकता है—

(१) यदि मेगनीशियम क्लोराइड के घोल में अमोनिया डालें तो मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड अवक्षिप्त हो जाता है। जैसा ऊपर कहा जा चुका है कि यह क्रिया उत्क्रमणीय है—

$$Mg\ Cl_2 + 2\ NH_4\ OH \rightleftharpoons Mg\ (OH)_2 + 2\ NH_4\ Cl$$

(म क्ल$_२$ + २ न ह$_४$ ओ ह ⇌ म (ओह)$_२$ + २ न ह$_४$ क्ल)

अब यदि इस अवक्षिप्त मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड के मिश्रण मे कुछ ठोस अमोनियम क्लोराइड या उसका सान्द्र विलयन डाला जाय, तो मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड फिर घुल जायगा। यदि इसके बाद फिर अमोनिया की अधिक मात्रा डाली जाय तो मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड दुबारा अवक्षिप्त हो जायगा। इससे स्पष्ट हो जाता है कि प्रतिकारको या क्रियाफलों की मात्रा बढ़ा देने से संतुलित क्रिया की साम्य-स्थिति मे अन्तर हो जाता है।

(२) इसी प्रकार कैडमियम क्लोराइड विलयन मे यदि हाइड्रोजन सलफ़ाइड प्रवाहित की जाय, तो पीला कैडमियम सलफ़ाइड अवक्षिप्त हो जाता है—

$$Cd\ Cl_2 + H_2\ S \rightleftharpoons Cd\ S + 2\ H\ Cl$$

(का क्ल$_२$ + ह$_२$ ग ⇌ का ग + २ ह क्ल)

अब यदि इस मिश्रण में कुछ सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल डाला जाय तो कैडमियम सलफ़ाइड का अवक्षेप घुल जायगा, अर्थात् रासायनिक साम्य बायी ओर चला जायगा।

(३) कार्बनिक रसायन की लगभग सभी क्रियायें उत्क्रमणीय होती हैं। उदाहरणार्थ एस्टर की निम्न जल-विच्छेदन क्रिया में

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH$$

(क ह$_३$ क ओ ओ क$_२$ ह$_५$ + ह$_२$ ओ ⇌ क ह$_३$ क ओ ओ ह + क$_२$ ह$_५$ ओ ह)

यदि एस्टर तथा जल का एक एक ग्राम-अणु लेकर चला जाय तो साम्य-विन्दु पर ३३% एस्टर जल-विच्छेदित हो जायगा। अब यदि जल की मात्रा दुगनी कर दी जाय तो लगभग ४५% एस्टर जल विच्छेदित हो जायगा।

७७. मात्रा अनुपाती नियम—अठारवीं शताब्दी के अन्तिम काल में रसायनज्ञ क्रियाओं के कारणों के बारे में कल्पनायें कर रहे थे। कुछ रसायनज्ञों का यह मत था कि वही पदार्थ परस्पर रासायनिक क्रिया करते हैं। जिनमें **रासायनिक प्रीति** (chemical affinity) होती है और सन १७७५ में वैज्ञानिक बर्गमान (Bergman) ने 'रासायनिक प्रीतियों की एक सारणी' छापी। इस सारणी के आरम्भ में वे पदार्थ थे जो अपने से बाद के सब पदार्थों से रासायनिक क्रिया कर सकते थे। उत्क्रमणीय प्रतिक्रियाओं को समझाने के लिए बर्गमान ने यह कल्पना की कि ये रासायनिक प्रीतियाँ विपरीत अवस्थाओं में विपरीत रूप में व्यवहार कर सकती हैं। सन १७७७ में वैज्ञानिक वेंजेल (Wenzel) ने यह विचार प्रस्तुत किया कि केवल प्रतिकारकों की पारस्परिक प्रीति ही पर रासायनिक क्रियाओं का वेग निर्भर नहीं होता वरन् क्रिया के वेग पर उनकी आपेक्षिक मात्रा का भी प्रभाव पड़ता है। इस विचार की ओर उस काल के वैज्ञानिकों ने विशेष ध्यान नहीं दिया। सन् १७९९ में वैज्ञानिक बरथोले (Berthollet) ने यह कल्पना प्रस्तुत की कि मिस्र की कुछ झीलों में प्राप्त सोडियम कार्बोनेट (ट्रोना) निम्न क्रिया से बना है—

$$CaCO_3 + 2NaCl \rightleftharpoons CaCl_2 + Na_2CO_3$$

(कै क ओ$_३$ + २ सो क्ल ⇌ कै क्ल$_२$ + सो$_२$ कओ$_३$)

साधारणतया प्रयोगशाला में कैलसियम क्लोराइड में सोडियम कार्बोनेट का विलयन मिलाने से कैलसियम कार्बोनेट का अवक्षेप प्राप्त होता है। बरथोले द्वारा कल्पित क्रिया इस क्रिया के बिल्कुल विपरीत है; परन्तु उन्होंने यह कहा कि यदि झील के पानी में विलीन सोडियम क्लोराइड तथा कैलसियम कार्बोनेट की मात्रा

पर्याप्त हो तो ये क्रिया करके सोडियम कार्बोनेट बना सकते है। मिस्र की झीलो के पानी मे सोडियम क्लोराइड तथा कैलसियम कार्बोनेट नो की मात्रा अधिक है, इसलिए बरथोले का विचार सब ने स्वीकार कर लिया। इस प्रकार बरथोले ने प्रदर्शित किया कि प्रतिकारक यदि पर्याप्त मात्रा मे उपस्थित हो तो रासायनिक प्रीति के विपरीत भी क्रिया कर सकते है।

सन् १८५० मे वैज्ञानिक विलहेमी (Wilhelmy) ने रासायनिक क्रियाओ की गति को नापने के प्रयोग किए। इसके बारह वर्ष बाद बरथेलो (Berthelot) तथा सेण्ट गिलेस (St Gilles) ने एथिल ऐलकोहल तथा एसीटिक अम्ल की प्रतिक्रिया क साम्य का अध्ययन किया और उनके द्वारा प्राप्त प्रयोगफलो से सन १८६४ मे वैज्ञानिक गुल्डबर्ग (Guldberg) तथा वागे (Waage) ने अपना प्रसिद्ध **मात्रा अनुपाती नियम** (law of mass action) प्रतिपादित किया। इस नियम के अनुसार--**प्रत्येक रासायनिक क्रिया की गति उसके प्रतिकारकों की सक्रिय मात्रा** (active mass) **के अनुपात में होती है।** पदार्थो की सक्रिय मात्रा से उनका अभिप्राय प्रतिकारको की 'आणविक सान्द्रता' (molecular concentra-tion) से अर्थात् एक लिटर मे उपस्थित ग्राम आणविक मात्रा से है।

मान लो कि क्रिया यह है--

$$\text{क} + \text{ख} \rightleftharpoons \text{ग} + \text{घ}$$

बायी ओर से दाहिनी ओर प्रतिक्रिया करने वाले अवयव क और ख है। मान लो कि इनकी आणविक सान्द्रता या सक्रिय मात्रा क्रमश. [क] तथा [ख] है। अत बायी ओर से दाहिनी ओर वाली प्रतिक्रिया की गति $ग_१$ को निम्न समीकरण से व्यक्त कर सकते है--

$$ग_१ = स्थि_१ [क] [ख]$$

अब दाहिनी ओर से बायी ओर जाने वाली प्रतिक्रिया मे क्रियाशील अवयव ग तथा घ हैं। यदि इनकी सक्रिय मात्रा को क्रमश: [ग] तथा [घ] से व्यक्त किया जाय, तो इस क्रिया की गति $ग_२$ निम्न समीकरण से निकलेंगी--

$$ग_२ = स्थि_२ [ग] [घ]$$

उपर्युक्त विवेचन स यह स्पष्ट है कि प्रतिक्रिया संतुलित तब होगी जब $ग_१$ तथा $ग_२$ बराबर होंगें। अर्थात् साम्य--अवस्था में--

$$ग_१ = ग_२$$

अर्थात् $$स्थि_१ [क] [ख] = स्थि_२ [ग] [घ]$$

अर्थात् $$\frac{[ग] [घ]}{[क] [ख]} = \frac{स्थि_१}{स्थि_२} = स्थ$$

दो स्थिर संख्याओं $स्थि_१$ तथा $स्थि_२$ की निष्पत्ति भी एक स्थिर संख्या होगी जिसे 'स्थि' से सूचित किया गया है। स्थि को प्रतिक्रिया का साम्य-स्थिरांक (equilibrium constant) कहते हैं; $स्थि_१$ तथा $स्थि_२$ क्रियाओं के गति-स्थिराक (velocity constants) हैं। साम्य-स्थिराक इन दोनो गति स्थिराकों की निष्पत्ति के बराबर होता है--

$$स्थि = \frac{स्थि_१}{स्थि_२}$$

मात्रा अनुपाती नियम की सहायता से यदि निम्न विस्तृत क्रिया का अध्ययन किया जाय--

$$स_१ क + स_२ ख + स_३ ग \ldots = सा_१ त + सा_२ थ + सा_३ द + \ldots$$

(उपर्युक्त समीकरण मे $स_१$, $स_२$, $स_३$, $सा_१$, $सा_२$ तथा $सा_३$ क्रमशः क, ख, ग, त, थ तथा द के प्रतिक्रिया करने वाले अणुओं की सख्या सूचित करते हैं अतएव

$$ग_१ = स्थि_१ [क]^{स_१} [ख]^{स_२} [ग]^{स_३} \ldots\ldots$$

$$ग_२ = स्थि_२ [त]^{सा_१} [थ]^{सा_२} [द]^{सा_३} \ldots\ldots$$

$$\therefore \text{साम्य स्थिराक} = स्थि = स्थि_१/स्थि_२$$

$$= \frac{[त]^{सा_१} [थ]^{सा_२} [द]^{सा_३} \ldots\ldots}{[क]^{स_१} [ख]^{स_२} [ग]^{स_३} \ldots\ldots}$$

७८. गत्यात्मक सिद्धान्त द्वारा मात्रा अनुपाती नियम को सिद्ध करना--गत्यात्मक सिद्धान्त के अनुसार पदार्थ गतिवान अणुओं से बने होते

है। इन अणुओं में परस्पर क्रिया तभी होती है जब वे एक दूसरे से टकराते है। प्रत्येक टक्कर पर रासायनिक क्रिया नही होती। इन टक्करों मे से अधिकाश क्रिया कराने मे निष्फल रहती है। साधारणतया सामान्य गति से होने वाली क्रियाओ में लाखो टक्करो मे कभी एक टक्कर रासायनिक क्रिया कराने मे सफल हो पाती है। परन्तु सफल टक्करो तथा कुल टक्करों की निष्पत्ति सदैव स्थिर रहती है।

स्पष्ट है कि यदि प्रतिकारक की आणविक सान्द्रता बढ़ा दी जाय तो उपस्थित अणुओ की सख्या मे वृद्धि के कारण कुल टक्करो और साथ ही साथ सफल टक्करो की सख्या भी बढ जायगी। अस्तु रासायनिक क्रिया की गति उपस्थित अणुओ की सख्या या आणविक सान्द्रता के अनुपात मे होगी। यदि क्रिया दो विभिन्न प्रकार के अणुओ में हो रही है तो वह इन भिन्न अणुओं की टक्कर मे होगी और इन टक्करो की सख्या दोनो अणुओ की सान्द्रता पर निर्भर करेगी। अतः दो भिन्न पदार्थो के बीच मे क्रिया की गति उन दोनो की आणविक सान्द्रता के गुणनफल के अनुपात मे होगी। यही मात्रा अनुपाती नियम है।

७९ मात्रा अनुपाती नियम द्वारा कुछ क्रियाओं की व्याख्या— मात्रा अनुपाती नियम रसायन शास्त्र का बहुत ही उपयोगी नियम है। इसकी उपयोगिता निम्न कुछ उदाहरणो मे स्पष्ट की जा सकती है—

(१) एस्टर का जल विच्छेदन—यदि किसी एस्टर जैसे एथिल एसीटेट को जल विच्छेदित किया जाय, तो निम्न क्रिया होती है—

$$CH_3\,COO\,C_2\,H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5\,OH$$

एथिल एसीटेट + जल ⇌ एसीटिक अम्ल + एथिल ऐलकोहल

यदि प्रतिकारको तथा क्रियाफलो की सक्रिय मात्रा को [एथिल एसीटेट], [जल], [एसीटिक अम्ल] तथा [ऐलकोहल] द्वारा व्यक्त किया जाय तो एस्टर तथा जल की क्रिया से अम्ल तथा ऐलकोहल बनने की गति $ग_१$ को निम्न समीकरण मे दिखला सकते है—

$$ग_१ = स्थि_१\,[\text{एथिल एसीटेट}]\,[\text{जल}]$$

तथा अम्ल और ऐलकोहल की क्रियाँ मे एस्टर तथा जल बनने की क्रिया की गति

$$ग_२ = स्थि_२\,[\text{ऐलकोहल}]\,[\text{एसीटिक अम्ल}]$$

साम्य अवस्था मे

$$\text{ग}_1 = \text{ग}_2$$

$$\therefore \text{स्थि}_1 [\text{एथिल एसीटेट}] [\text{जल}] = \text{स्थि}_2 [\text{ऐलकोहल}] [\text{एसीटिक अम्ल}]$$

$$\therefore \text{साम्य स्थिराक स्थि} = \frac{\text{स्थि}_1}{\text{स्थि}_2} = \frac{[\text{ऐलकोहल}] [\text{एसीटिक अम्ल}]}{[\text{एथिल एसीटेट}] [\text{जल}]}$$

साधारणतया प्रतिक्रियाओ का साम्य स्थिराक निकालने के लिए क्रियाफलो की सक्रिय मात्रा को अश (numerator) तथा प्रतिकारको की सक्रिय मात्रा को हर (denominator) मे लिखा जाता है, अतएव

$$\text{साम्य स्थिराक} = \frac{\text{क्रियाफलो की सक्रिय मात्राओ का गुणनफल}}{\text{प्रतिकारको की सक्रिय मात्राओ का गुणनफल}}$$

साम्य स्थिराक को प्रयोग द्वारा निकालने के लिए एथिल एसीटेट को जल विच्छेदित करने पर जब और अधिक परिवर्तन न हो या दूसरे शब्दो मे जब साम्य स्थापित हो जाय, तो मिश्रण मे उपस्थित अवयवो की सान्द्रता को विश्लेषण द्वारा निकाल लिया जाता है। उदाहरण के लिए २५° श पर यदि एस्टर तथा जल के एक ग्राम अणु को लेकर आरभ किया जाय तो साम्य स्थापित होने पर ३३°/० एस्टर जल विच्छेदित हो जाता है अर्थात् १/३ ग्राम अणु एथिल ऐलकोहल तथा १/३ ग्राम अणु एसीटिक अम्ल बनता है और एथिल एसीटेट तथा जल के २/३ ग्राम अणु बचते है। क्रिया को फलस्वरूप आयतन (आ लिटर) मे कोई परिवर्तन नही होता । इसलिए

$$\text{स्थि} = \frac{[\text{एलकोहल}] [\text{एसीटिक अम्ल}]}{[\text{एथिल एसीटेट}] [\text{जल}]}$$

$$= \frac{(१/३\text{आ}) \quad (१/३\text{आ})}{(२/३\text{आ}) \quad (२/३\text{आ})}$$

$$= १/४$$

अब यदि इसी तापक्रम पर यदि १ ग्राम अणु एस्टर तथा २ ग्राम अणु जल लेकर आरभ किया जाय, तो प्रयोग द्वारा पता चलेगा कि संतुलित अवस्था में ०·४५७

ग्राम अणु अम्ल तथा ० ४५७ अणु ऐलकोहल बन गया है तथा ०·५४३ ग्राम अणु एस्टर तथा १ ५४३ ग्राम अणु जल बच गया है। अतएव

$$\text{स्थि} = \frac{\frac{०\ ४५७}{\text{आ}} \times \frac{०\cdot ४५७}{\text{आ}}}{\frac{०\ ५४३}{\text{आ}} \times \frac{१\ ५४३}{\text{आ}}}$$

$$= \frac{०\ ४५७ \times ०\ ४५७}{०\cdot ५४३ \times १\ ५४३}$$

$$= १/४$$

उदाहरण––जब ऐलकोहल तथा एसीटिक अम्ल को सम-आणविक मात्रा में लेकर क्रिया की जाती है तो उनका २/३ भाग एस्टर में परिवर्तित हो जाता है। यदि ९२ ग्राम एथिल ऐलकोहल तथा ६० ग्राम एसीटिक अम्ल को लेकर प्रतिक्रिया करें, तो कितने ग्राम एस्टर बनेगा?

ऐलकोहल तथा एसीटिक अम्ल में परस्पर निम्न क्रिया होती है––

$$C_2H_5OH + CH_3COOH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

मान लो प्रथम प्रयोग में ऐलकोहल तथा एसीटिक अम्ल के एक ग्राम अणु मात्रा लेकर क्रिया आरभ की गई और मिश्रण का आयतन आ लिटर है। तो सतुलित अवस्था में २/३ ग्राम अणु एस्टर तथा उसी के बराबर २/३ ग्राम अणु जल बनेगा।

$$\therefore \quad \text{स्थि} = \frac{२/३\text{आ} \times २/३\text{आ}}{१/३\text{आ} \times १/३\text{आ}}$$

$$= ४$$

मान लो दूसरे प्रयोग में आयतन अ लिटर है और प्रतिक्रिया के फलस्वरूप 'य' ग्राम अणु एस्टर तथा 'य' ग्राम अणु जल बनता है, तो

आरभ में ऐलकोहलकी सान्द्रता $= \frac{९२}{\text{अ}}$ ग्राम/लिटर

$$= \frac{९२}{४६\ \text{अ}} \text{ ग्राम-अणु/लिटर}$$

$$= \frac{२}{अ} \text{ ग्राम-अणु/लिटर}$$

∴ संतुलित अवस्था मे ऐलकोहल की सान्द्रता

$$= \left(\frac{२}{अ} - \frac{य}{अ}\right) \quad ,, \quad ,,$$

इसी प्रकार आरभ मे एसीटिक अम्ल की सान्द्रता

$$= \frac{६०}{अ} \text{ ग्राम/लिटर}$$

$$= \frac{६०}{६० अ} \text{ ग्राम-अणु/लिटर}$$

$$= \frac{१}{अ} \quad ,, \quad ,, \quad ,,$$

∴ संतुलित अवस्था मे एसीटिक अम्ल की सान्द्रता

$$= \left(\frac{१}{अ} - \frac{य}{अ}\right) \quad ,, \quad ,, \quad ,,$$

∴ $$\text{स्थि} = ४ = \frac{य/अ \times य/अ}{\left(\frac{२-य}{अ}\right)\left(\frac{१-य}{अ}\right)}$$

∴ $$\frac{य^२}{(२-य)(१-य)} = ८$$

∴ $$३ य^२ - १२ य + ८ = ०$$

∴ $$य = \frac{१२ \pm \sqrt{१२^२ - ९६}}{६} = २ \pm १ १५३$$

$$= ३ १५३ \text{ या } ० ८४७$$

यदि कुल एसीटिक अम्ल भी क्रिया करके एस्टर मे परिवर्तित हो जाता, तो भी एक ग्राम अणु से अधिक एस्टर न बनता। अतएव 'य' का मान ३ १५३ होना असभव है।

∴ उपर्युक्त क्रिया मे ०·८४७ ग्राम अणु एस्टर बनेगा,

अर्थात् उपर्युक्त क्रिया में (·८४७×८८=) ७४·५४ ग्राम एस्टर बनेगा।

(२) हाइड्रोजन तथा आयोडीन की क्रिया––बॉडेनस्टाइन (Bodenstein) नामक रसायनज्ञ मे १८९३-९९ मे निम्न क्रिया के साम्य का अध्ययन किया––

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI.$$
$$(ह_२ + इ_२ \rightleftharpoons २\ ह\ इ)$$

उसने बन्द नलिकाओ मे हाइड्रोजन तथा आयोडीन की विभिन्न मात्रायें लेकर ४५०° तक गरम किया। साम्य स्थापित हो जाने के लिए पर्याप्त समय तक गरम करने के बाद मिश्रण मे अवयवो की सान्द्रता जानने के लिए उसे एकदम से ठंढा कर लिया जाता है। एकदम से ठढा कर देने से साम्य-अवस्था मे उपस्थित मिश्रण की आपेक्षित सान्द्रता को परिवर्तित होने का अवसर न मिलेगा ओर इस प्रकार इस ठढे मिश्रण में अवयवो की आपेक्षिक सान्द्रता वही होगी जो साम्य अवस्था पर थी। इसके अतिरिक्त नीचे तापक्रम पर क्रिया की गति बहुत ही धीमी हो जाती है, इसलिए जो समय विश्लेषण में लगता है उसमे अवयवो की आपेक्षिक मात्रा मे उपेक्षणीय अन्तर पडता है। इस प्रकार इस विधि मे सतुलित अवस्था मे अवयवो की सान्द्रता सुगमता से निकाली जा सकती है। इस विधि को **'साम्य बिन्दु का जमना'** (freezing of the equilibrium) कहते है। तो इस प्रकार हाइड्रोजन तथा आयोडीन के प्रतिक्रिया-मिश्रण को एकदम से ढा करके उनके साम्य को जमा लेते है और मिश्रण को पोटैसियम हाइड्रौक्साइड के विलयन से हिलाते हैं। पोटैसियम हाइड्रौक्साइड प्रतिक्रिया-मिश्रण मे से हाइड्रोआयोडिक अम्ल तथा आयोडीन को शोषित कर लेता है और इस शोषण के बाद बची हाइड्रोजन गैस का आयतन नाप लिया जाता है। अब साधारण विधियो से यह मालूम करना सरल है कि क्षारीय विलयन मे कितना आयोडीन तथा कितना हाइड्रोजन आयोडाइड शोषित हुआ है।

मान लो हाइड्रोजन तथा आयोडीन के क्रमशः 'क' तथा 'ख' ग्राम अणु लेकर चले और साम्य स्थापित होने मे 'ग' ग्राम अणु हाइड्रोजन 'य' ग्राम अणु

आयोडीन मे संयोजित होकर '२ य' ग्राम-अणु हाइड्रोजन आयोडाइड बनाए। यदि प्रतिक्रिया पात्र का आयतन 'आ' लिटर है, तो साम्य-विन्दु पर प्रतिकारकों तथा क्रियाफल की सक्रिय मात्राये निम्न होगी :--

$$\text{हाइड्रोजन की सक्रिय मात्रा} = \frac{\text{क} - \text{य}}{\text{आ}}$$

$$\text{आयोडीन की सक्रिय मात्रा} = \frac{\text{ख} - \text{य}}{\text{आ}}$$

$$\text{हाइड्रोजन आयोडाइड की सक्रिय मात्रा} = \frac{२\,\text{य}}{\text{आ}}$$

इसलिए

$$\text{स्थि} = \frac{\left(\frac{२\,\text{य}}{\text{आ}}\right)\left(\frac{२\,\text{य}}{\text{आ}}\right)}{\left(\frac{\text{क}-\text{य}}{\text{आ}}\right)\left(\frac{\text{ख}-\text{य}}{\text{आ}}\right)}$$

$$= \frac{४\,\text{य}^२}{(\text{क}-\text{य})\,(\text{ख}-\text{य})}$$

[नोट--उपर्युक्त समीकरण मे 'स्थि' का मान निकालने के लिए हाइड्रोजन आयोडाइड की सान्द्रता का वर्ग ले लिया गया है क्योकि क्रिया को निम्न रूप मे व्यक्त कर सकते है :--$H_२ + I_२ \rightleftharpoons H\,I + H\,I$ और इसमे दाहिने से बाये जानेवाली क्रिया की गति हाइड्रोजन आयोडाइड की आणविक सान्द्रता के वर्ग के अनुपात मे होगी।]

एक प्रयोग मे बॉडेनस्टाइन ने २०·६ ग्राम अणु हाइड्रोजन तथा १४ ४५ ग्राम-अणु आयोडीन को एक बन्द नलिका मे ४४५° पर गरम किया। साम्य स्थापित हो जाने के बाद मिश्रण मे ७ ७९ ग्राम-अणु हाइड्रोजन, १ ६४ ग्राम-अणु आयोडीन तथा २५ ७२ ग्राम-अणु हाइड्रोजन आयोडाइड उपस्थित थे। यदि बन्द नलिका का आयतन 'आ' लिटर हो, तो

$$\text{स्थि} = \left(\frac{२५\ ७२}{\text{आ}}\right)^२ \Big/ \left(\frac{७\ ७९}{\text{आ}} \times \frac{१.६४}{\text{आ}}\right)$$

$$= ५१\ ८$$

अतएव साम्य-स्थिराक ४४५° पर ५१·८ है।

यदि क्रिया आरभ करते समय हाइड्रोजन तथा आयोडीन की मात्रा उपर्युक्त प्रयोग से भिन्न ली जाय, तो साम्य-बिन्दु पर मिश्रण में उपस्थित अवयवों की सान्द्रता भी भिन्न होगी, परन्तु स्थिर तापक्रम पर साम्य स्थिराक वही (५१ ८) आना चाहिए। इस तथ्य की सत्यता परखने के लिए बॉडेनस्टाइन ने बहुत प्रयोग किए और उनके कुछ प्रयोग-फल निम्न सारिणी मे दिखलाए गए हैं--

४४५° पर हाइड्रोजन तथा आयोडीन का साम्य (बॉडेनस्टाइन)

प्रारंभिक सान्द्रता(ग्राम-अणु)		साम्य विन्दु पर सान्द्रता (ग्राम-अणु)			स्थिराक
ह्र (H₂)	इ₂ (I₂)	ह्र (H₂)	इ₂ (I₂)	ह इ (HI)	
२०·५७	५ २२	१५ ४६	० ११	१० २२	६१ ४४
२०·६	१४ ४५	७ ७९	१ ६४	२५ ७२	५१·७७
२० ५५	३१ ८९	२ ०६	१३ ४०	३६ ९८	४९ ५५
२० ४१	५२ ८	१ ०७	३३ ४६	३८ ६८	४१ ८
२० २८	६७ २४	० ५२	४७ ४८	३९ ५२	६३ ३

सारणी के अतिम खाने मे साम्य स्थिराक का का मान दिया गया है। सैद्धातिक दृष्टिकोण मे यह बिल्कुल स्थिर होना चाहिए, परन्तु प्रयोग की कठिनाइयों और प्रायोगिक गलतियो की सभावनाओ को ध्यान मे रक्खा जाय, तो स्थिराक के प्राप्त अको को लगभग स्थिर माना जा सकता है।

८०. रासायनिक साम्य पर दबाव का प्रभाव--यदि उदाहरण के लिए निम्न क्रिया ली जाय,

$$स_१ \text{ क} + स_२ \text{ ख} \rightleftharpoons स_३ \text{ ग} + स_४ \text{ घ}$$

यदि साम्य विन्दु पर आयतन 'आ लिटर' हो और क, ख, ग तथा घ के क्रमशः का, खा, गा तथा घा ग्राम-अणु साम्य विन्दु पर हों, तो मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार--

$$\text{स्थि} = \frac{\left\{\frac{\text{गा}}{\text{आ}}\right\}^{स_३} \left\{\frac{\text{घा}}{\text{आ}}\right\}^{स_४}}{\left\{\frac{\text{का}}{\text{आ}}\right\}^{स_१} \left\{\frac{\text{खा}}{\text{आ}}\right\}^{स_२}}$$

$$= \frac{[\text{गा}]^{स_३}\ [\text{घा}]^{स_४}}{[\text{का}]^{स_१}\ [\text{खा}]^{स_२}} \times (\text{आ})^{स_१+स_२-स_३-स_४}$$

उपर्युक्त समीकरण से यह स्पष्ट है कि साधारणतया प्रतिक्रिया के साम्य स्थिरांक के मान पर आयतन का प्रभाव पडेगा। हाँ, जब $(स_१+स_२)=(स_३+स_४)$, तो आयतन का साम्य पर कोई भी प्रभाव नही पडेगा। अर्थात् जब प्रतिकारकों के अणुओं की संख्या क्रियाफलो के अणुओ की कुल सख्या के बराबर होती है तो साम्य पर आयतन का कुछ भी प्रभाव नही पडता। एवोगैड्रो के सिद्धांत से यह भी स्पष्ट है कि यदि प्रतिक्रिया के कारण अणुओ की संख्या मे परिवर्तन न हो, तो आयतन स्थिर रहने पर दबाव मे कुछ भी अन्तर न होगा। अतएव यह निष्कर्ष निकला कि यदि किसी क्रिया में आयतनात्मक परिवर्तन न हो, तो दबाव का उस क्रिया पर कुछ भी प्रभाव नही पडता। ऐसी क्रियाओं के उदाहरण ऊपर दिए जा चुके हैं, उनके साम्य पर आयतन का कुछ भी प्रभाव नही पडता।

अब कुछ ऐसी प्रतिक्रियाओं के उदाहरण दिए जाएँगे, जिनमे अणुओ की संख्या में परिवर्तन होता है।

(१) फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड का विघटन––इस प्रतिक्रिया को हम निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते हैं––

$$PCl_५ \rightleftharpoons PCl_३ + Cl_२$$
$$(\text{फा क्ल}_५ \rightleftharpoons \text{फाक्ल}_३ + \text{क्ल}_२)$$

यदि 'आ लिटर आयतन के पात्र मे फास्फोरस पेण्टाक्लोराइड के 'क' ग्राम अणु लेकर चला जाय और साम्य विन्दु पर फासफोरस ट्राइक्लोराइड तथा क्लोरीन की मात्रा 'य' ग्राम अणु हों, तो मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार

$$\text{स्थि} = \frac{(य/_{आ})^२}{\left\{\frac{क-य}{आ}\right\}}$$

$$= \frac{य}{(क-य)\ आ}$$

यदि आयतन 'आ' को बढ़ा दिया जाय, तो 'स्थि' का मान स्थिर रखने के लिए 'य' का मान बढ़ जायगा, अस्तु विघटन अधिक होगा। इसी प्रकार 'आ' के कम कर देने से 'य' का मान अर्थात् विघटन कम हो जायगा। दबाव का प्रभाव आयतन के उत्क्रमानुपाती होगा, अर्थात् यदि दबाव बढा दिया जाय तो विघटन कम होगा तथा दबाव घटाने पर विघटन अधिक होगा। उपर्युक्त विवेचन से यह निष्कर्ष निकलता है कि दबाव के बढ़ा देने से वह क्रिया अधिक होती है जिसके होने से आयतन मे कमी आती है, अर्थात् दबाव उस ओर की क्रिया को सहायता करता है जिस ओर अणुओ की संख्या कम होती है। उदाहरण के लिए उपर्युक्त क्रिया मे दाहिने से बाये ओर जाने मे अणुओ की सख्या कम हो जाती है, अतएव दबाव की वृद्धि इसी क्रिया में सहायक होगी।

(२) गन्धक डाइऑक्साइड तथा ऑक्सिजन का संयोजन––इस क्रिया से गन्धक ट्राइऑक्साइड बनता है और इसे निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है––

$$२\ SO_२ + O_२ \rightleftharpoons २\ SO_३$$

(२ ग ओ$_२$ + ओ$_२$ ⇌ २ ग ओ$_३$)

इस उत्क्रमणीय क्रिया मे भी बाये से दाहिने जाने वाली क्रिया के फलस्वरूप अणुओ की सख्या में और फलतः आयतन मे न्यूनता होती है। इसलिए दबाव बढ़ाने से यही बाये से दाहिने जाने वाली क्रिया अधिक होगी। व्यापारिक क्षेत्र मे इसी विधि से सलफ्यूरिक अम्ल बनाया जाता है और अच्छा होता यदि क्रिया अधिक दबाव पर की जा सकती। परन्तु ऐसे वेश्म बनाना कठिन है जो अधिक दबाव पर इन क्रियाशील पदार्थों से खराब न हो जाएँ, इसलिए इस तथ्य का लाभ उठाना व्यवहारिक दृष्टिकोण से कठिन है।

८१. ला-शेटेलिये (Le Chatelier) **का सिद्धान्त**––यह सिद्धांत विज्ञान का बहुत ही व्यापक सिद्धांत है और इसको सन् १८८४ में ला-शेटेलिये तथा ब्राउन (Brown) ने प्रतिपादित किया था। ला-शेटेलिये का सिद्धांत इस प्रकार है––**यदि किसी संतुलित क्रिया पर कोई बाह्य नियंत्रण लगाया जाय तो उसका साम्य स्वतः इस प्रकार परिवर्तित होगा कि बाहरी नियंत्रण का प्रभाव मिट जाय।**

उदाहरण के लिए यदि किसी संतुलित प्रतिक्रिया पर दबाव बढ़ा जाय तो उसका साम्य इस प्रकार परिवर्तित होगा कि दबाव घट जाय। अतएव क्रिया उस दिशा में अधिक होने लगेगी जिस ओर होने से दबाव में कमी आती है। दबाव अणुओं की सख्या के अनुपात में होता है, अतएव क्रिया उस दिशा में अधिक होने लगेगी जिस दिशा में अणुओं की सख्या में कमी आती है। यही निष्कर्ष हम मात्रा अनुपाती नियम से ऊपर भी निकाल चुके हैं।

ला-शेटेलिये सिद्धांत केवल रासायनिक क्रियाओं के लिए ही उपयोगी नहीं है। इसकी व्यापकता स्पष्ट करने के लिए निम्न उदाहरण लिए जा सकते हैं—

(१) द्रवजल + ताप ⇌ जलवाष्प

उपर्युक्त समीकरण से ताप द्वारा जल का भाप में परिवर्तित होना दिखलाया गया है। यदि तापक्रम स्थिर रखते हुए इस साम्य पर दबाव बढाया जाय, तो क्या होगा? लाशेटेलिये सिद्धात के अनुसार कोई ऐसी बात होना चाहिए कि दबाव कम हो जाय। स्पष्ट है कि यदि वाष्प द्रवीकृत होने लगे तो दबाव कम हो जायगा। दबाव के प्रभाव से चरम तापक्रम के नीचे गैसो का द्रवीकरण तुम पढ चुके हो।

अब यदि उपर्युक्त साम्य का तापक्रम बढाया जाय, तो जल अधिक वाष्पीकृत होगा क्योकि इस क्रिया में ताप का शोषण होता है जिससे तापक्रम घटने लगेगा।

(२) अमोनियम क्लोराइड को पानी में घोलने पर विलयन ठडा हो जाता है। जितना अधिक अमोनियम क्लोराइड घोला जाय उतना ही विलयन का तापक्रम नीचा हो जायगा। यदि अमोनियम क्लोराइड का एक संतृप्त (saturated) विलयन लिया जाय और उसका तापक्रम बढाया जाय तो उसमे अधिक अमोनियम क्लोराइड घुलने लगेगा क्योंकि इस क्रिया से तापक्रम नीचा होता है।

चूना (कैलसियम ऑक्साइड) जल में घोलने पर ताप का क्षेपण होता है, इसलिए तापक्रम बढाने से चूने की विलेयता (solubility) कम होगी।

रासायनिक क्रियाओं के लिए लाशेटेलिये सिद्धात की उपयोगिता निम्न उदाहरणो से स्पष्ट हो जायगी।

८२. साम्य पर तापक्रम का प्रभाव—ला-शेटेलिये सिद्धात के अनुसार तापक्रम ऊंचा करने पर वह क्रिया अधिक होगी जिसमें ताप का शोषण होता है और तापक्रम नीचा कर देने से तापक्षेपिक क्रिया की गति बढ़ जायगी।

उदाहरण के लिए यदि निम्न क्रिया ली जाय—

$$२\ S\ O_२ + O_२ \rightleftharpoons २\ S\ O_३ + क_{आ}$$

$$(२\ ग\ ओ_२ + ओ_२ \rightleftharpoons २\ ग\ ओ_३ + क_{आ}$$

उपर्युक्त समीकरण में $क_{आ}$ स्थिर आयतन पर प्रतिक्रिया द्वारा क्षेपित ताप को केलॉरियो मे अकित करता है। दाहिने से बायी जाने वाली क्रिया मे ताप का क्षेपण (evolution) होता है, इसलिए तापक्रम बढ़ाने से इस क्रिया की गति कम हो जायगी तथा साम्य अवस्था मे क्रियाफल सलफर ट्राइऑक्साइड की मात्रा आपेक्षत. कम हो जायगी। उदाहरणार्थ प्रयोग द्वारा निकाला गया है कि इस प्रतिक्रिया का साम्य स्थिराक ५२८° श पर ९८० है तथा ६८०° श पर १० ५ है।

तापगति विज्ञान (thermodynamics) द्वारा यह सुगमता से दिखलाया जा सकता है कि परम तापक्रमो ता, तथा ता, पर साम्य स्थिराक क्रमश. स्थि, तथा स्थि, हो और स्थिर आयतन पर प्रतिक्रिया ताप 'क' $_{आ}$ केलॉरी हो, तो

$$लघु_{१०}\ स्थि_२ - लघु_{१०}\ स्थि_१ = -\frac{क_{आ}}{४\cdot५७६}\left(\frac{१}{ता_२} - \frac{१}{ता_१}\right)$$

इस सबध मे उपर्युक्त प्रतिक्रिया के लिए $क_{आ}$ का मान निकाला जा सकता है—

५२८° श अर्थात् ८०१° प पर स्थि, = ९८०

६८०° श अर्थात् ९५३° प पर स्थि, = १०·५

$$\therefore\ लघु_{१०}\ १०\cdot५ - लघु_{१०}\ ९८० = -\frac{क_{आ}}{४\cdot५७६}\left(\frac{१}{९५३} - \frac{१}{\quad}\right)$$

$$\therefore \qquad क_{आ} = ४५,२८० \text{ केलॉरी}$$

अतएव उपर्युक्त क्रिया मे ४५,२८० केलॉरी ताप का क्षेपण होता है।

८३. प्रतिक्रिया फल की मात्रा बढ़ाने से साम्य पर प्रभाव—इसके अध्ययन के लिए फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड के विघटन क्रिया को लिया जा सकता है—

$$P\,Cl_5 \rightleftharpoons P\,Cl_3 + Cl_2$$

(फा क्ल$_5$ ⇌ फा क्ल$_3$ + क्ल$_2$)

यदि साम्य अवस्था में 'क' ग्राम-अणु पेण्टाक्लोराइड तथा 'ख' ग्राम-अणु क्लोरीन और ट्राइक्लोराइड के आयतन 'आ' लिटर में हो, तो—

$$\text{स्थि} = \frac{\text{ख}^2}{\text{क} \times \text{आ}}$$

अब यदि आयतन को स्थिर रखते हुए 'ग' ग्राम अणु क्लोरीन बाहर से प्रविष्ट कर दी जाए, तो मान लो पेण्टाक्लोराइड तथा ट्राइक्लोराइड की सान्द्रता साम्य बिन्दु पर 'का' तथा 'खा' हो जाय, तो

$$\text{स्थि} = \frac{\text{खा}\,(\text{खा}+\text{ग})}{\text{का} \times \text{आ}}$$

यदि 'स्थि' का मान स्थिर रखना है, तो 'ख' का मान घटाकर 'खा' करना होगा। अर्थात् विघटन कम हो जायगा तथा अविघटित फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड की मात्रा बढ़ जायगी। अस्तु यदि किसी प्रतिक्रिया में साम्य अवस्था पर क्रियाफल की मात्रा बढ़ा दी जाय तो साम्य इस प्रकार परिवर्तित होता है कि बायी ओर से दाहिनी ओर जाने वाली क्रिया की गति कम हो जाय। यही निष्कर्ष ला-शेटेलिये सिद्धात से भी आ जायगा—यदि प्रतिक्रिया फलों में से किसी की मात्रा बढ़ा दी जाय तो साम्य ऐसा परिवर्तित होगा कि प्रतिक्रिया फलो की मात्रा कम कर दे।

प्रतिक्रिया फलों की मात्रा बढाने से साम्य पर जो प्रभाव पडता है उसको निम्न प्रतिक्रिया से प्रदर्शित किया जा सकता है—

$$3\,KCNS + FeCl_3 \rightleftharpoons Fe(CNS)_3 + 3\,KCl$$

[३ प क न ग + लो क्ल$_3$ ⇌ लो (क न ग)$_3$ + ३ प क्ल]

फ़ेरिक सलफ़ोसायनाइड का रंग रक्तिम होता है। यदि इस घोल में पोटैसियम क्लोराइड डाला जाय, तो मिश्रण का रग हलका हो जाता है। यह इसलिए होता है कि पोटैसियम क्लोराइड डालने से दाहिने से बाये जाने वाली क्रिया की गति बढ जाती है और इससे नई साम्य अवस्था पर फ़ेरिक सलफ़ोसायनाइड की मात्रा कम हो जाती है।

८४. वाष्प घनत्व की सहायता से गैसीय प्रतिक्रियाओं का साम्य स्थिरांक निकालना—जिन प्रतिक्रियाओ मे आयतन परिवर्तन होता है, उनका वाष्प घनत्व यदि निकाल लिया जाय, तो उसकी सहायता से उस प्रतिक्रिया का साम्य स्थिरांक निकाला जा सकता है । उदाहरण के लिए निम्न प्रतिक्रियाओं का साम्य स्थिरांक इस विधि से निकाला जा सकता है—

$$P\ Cl_5 \rightleftharpoons P\ Cl_3 + Cl_2$$

(फा क्ल$_५$ ⇌ फा क्ल$_३$ + क्ल$_२$)

$$N_2\ O_4 \rightleftharpoons 2\ N\ O_2$$

(न$_२$ ओ$_४$ ⇌ २ न ओ$_२$)

मान लो किसी विशिष्ट तापक्रम तक गरम करने से फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड या नाइट्रोजन टेट्रौक्साइड का 'य' भाग विघटित हो गया तथा साम्य स्थापित होने के बाद उसका वाष्पीय घनत्व 'घ' है । गणना द्वारा निकाला जा सकता है कि यदि विघटन न हुआ होता तो वाष्पीय घनत्व क्या होता, मान लो यह घनत्व 'घा' है। मान लो जब विघटन नही हुआ है, तो १ ग्राम अणु पदार्थ उपस्थित है। इसमे से 'य' ग्राम अणु विघटित हो गया और (१—य) ग्राम अणु सतुलित अवस्था मे अविघटित रह गया। 'य' ग्राम अणु के विघटन से उपर्युक्त उदाहरणो मे '२ य' ग्राम अणु बनेगे । इसलिए साम्य बिन्दु पर $\{(१-य) + २ य =\}$ (१+य) ग्राम अणु उपस्थित होगे ।

यदि प्रतिक्रिया के तापक्रम तथा दबाव पर गैस के एक ग्राम अणु का आयतन 'आ' लिटर हो, तो प्रतिक्रिया के आरभ में 'आ' लिटर आयतन होगा और साम्य बिन्दु पर आयतन (१+य) लिटर होगा ।

घनत्व आयतन का उत्क्रमानुपाती होता है अतएव

$$घा \propto \frac{१}{आ}$$

$$घ \propto \frac{१}{(१+य)आ}$$

$$\therefore \quad \frac{घा}{घ} = १ + य$$

$$\therefore \quad य^* = \frac{घा}{घ} - १ = \frac{घा - घ}{घ}$$

उदाहरण १--यदि ९०° श पर नाइट्रोजन टेट्रौक्साइड का वाष्प घनत्व २४·८ हो, तो विघटन की प्रतिशतता निकालो।

यदि विघटन न होता तो वाष्पीय घनत्व नाइट्रोजन टेट्रौक्साइड के आणविक भार (९२) का आधा ४६ होता।

उपर्युक्त सूत्र के द्वारा

$$य = \frac{४६ - २४·८}{२४·८}$$

$$= ०·८५४७$$

$\therefore$ ८५ ४७% टेट्रोक्साइड विघटित है।

उदाहरण २--१८२ मिलीमीटर दबाव तथा ४९·७° पर नाइट्रोजन टेट्रोक्साइड का घनत्व १·८९ निकला। यदि विघटन न होता, तो घनत्व ३·१८ (वायु = १) आता। विघटन की मात्रा तथा विघटन स्थिराक निकालो। (स० त० द० पर १ लिटर वायु का भार = १·२९३ ग्राम)

उपर्युक्त सूत्र के अनुसार--

$$य = \frac{घा - घ}{घ}$$

$$= \frac{३·१८ - १·८९}{१·८९}$$

$$= ०·६८३$$

---

*यह संबंध उन्ही क्रियाओ के लिए ठीक होगा जिनमे १ अणु विघटित होकर २ अणु बनाता है। यदि १ अणु विघटित होकर 'स' अणु बनाये, तो विघटित पदार्थ का प्रत्येक ग्राम अणु $\{(१ - य) + स य\} = \{१ + (स - १) य\}$ ग्राम अणु देगा और यह सुगमता मे निकाला जा सकता है कि इस प्रतिक्रिया मे

$$य = \frac{घा - घ}{(स - १) घ}$$

$\therefore$ ६८ ३% नाइट्रोजन टेट्रौक्साइड विघटित है ।

$\because$ स० त० द० पर १ लिटर वायु का भार = १ २९३ ग्राम

$\therefore$ ४९ ७° तथा १८२ मिलीमीटर दबाव पर साम्य-बिन्दु पर १ लिटर

$$\text{गैस का भार} = \left(१·२९३ \times \frac{१८२}{७६०} \times \frac{२७३}{२७३+४९·७} \times १·८९\right) \text{ग्राम}$$

$$= ० \ ४९५२ \text{ ग्राम}$$

इस गैस मिश्रण में नाइट्रोजन डाइऑक्साइड = ०·४९५२×०·६८३ ग्राम

= ०·३३८३ ग्राम

$\therefore$,, ,, ,, टेट्रौक्साइड = (·४९५२–·३३८३) ग्राम

= ०·१५६९ ग्राम

अस्तु साम्य बिन्दु पर नाइट्रोजन डाइऑक्साइड

$$\text{की आणविक सान्द्रता} = \frac{०\ ३३८३}{४६}$$

तथा साम्य बिन्दु पर नाइट्रोजन टेट्रौक्साइड की

$$\text{आणविक सान्द्रता} = \frac{०\ १५६९}{९२}$$

$$\therefore \quad \text{स्थि} = \frac{\frac{०\ ३३८३}{४६} \times \frac{०·३३८३}{४६}}{\frac{०·१५६९}{९२}}$$

$$= ०·०३१७१$$

उदाहरण ३––यदि २२५° पर फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड का वाष्प घनत्व ६४·१५ है, तो इस तापक्रम पर उसके विघटन की प्रतिशतता निकालो ।

यदि विघटन न हुआ होता, तो फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड का वाष्प घनत्व, अणुभार (३१ + १७७ ५ =) २०८ ५ का आधा १०४·२५ होता ।

$$\text{अस्तु 'य'} = \frac{१०४\ २५ – ६४·१५}{६४\ १५}$$

$$= \frac{४०\cdot १}{६४\cdot १५}$$

$$= ०\ ६२५$$

$\therefore$ ६२·५% फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड विघटित है।

८५. मात्रा अनुपाती नियम की व्यवहारिक उपयोगिता—मात्रा अनुपाती नियम रासायनिक उद्योगों मे बहुत ही उपयोगी सिद्ध हुआ है। औद्योगिक परिमाण पर जब कोई रासायनिक पदार्थ बनाने का प्रयत्न किया जाता है, तो मुख्य ध्येय यही रहता है कि कम से कम मूल्य तथा जल्दी से जल्दी पदार्थ बन सके। प्रतिक्रिया किस तापक्रम तथा किस दबाव पर सबसे सुगम तथा उपयोगी होगी, इसके निर्णय मे मात्रा अनुपाती नियम से बहुत सहायता मिलती है; यह तथ्य नीचे दिये गये कुछ उदाहरणों से स्पष्ट हो जायगा।

८६. बर्कलैण्ड (Birkland) **तथा आइड** (Eyde) **की विधि से नाइट्रिक ऑक्साइड बनाना**—इस विधि मे प्रयुक्त क्रिया को निम्न समीकरण द्वारा दिखला सकते है—

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO - ४३,२०० \text{ केलॉरी।}$$

$$(न_2 + ओ_2 \rightleftharpoons २\ न ओ - ४३,२०० \text{ केलॉरी।})$$

उपर्युक्त समीकरण से यह प्रकट होता है कि एक ग्राम अणु नाइट्रोजन तथा एक ग्राम अणु ऑक्सिजन के संयोग से जब २ ग्राम अणु नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है, तो इस क्रिया मे ४३,२०० केलॉरी ताप शोषित होता है। अब देखा जाय कि दबाव तथा तापक्रम का इस प्रतिक्रिया पर क्या प्रभाव पड़ेगा। समीकरण के दोनों ओर अणुओ की सख्या बराबर है, अस्तु इस क्रिया मे आयतनात्मक परिवर्तन नही होता। अतएव दबाव का इस क्रिया पर कुछ भी प्रभाव न पड़ेगा।

बायी ओर से दाहिनी ओर जाने वाली क्रिया मे ताप शोषित होता है। यदि तापक्रम ऊँचा किया जाय तो ला शे लिये सिद्धात के अनुसार यही क्रिया अधिक होगी। इसलिए अधिक से अधिक नाइट्रिक ऑक्साइड प्राप्त करने के लिए यह प्रयत्न किया जाता है कि ऊँचे से ऊँचे तापक्रम पर प्रतिक्रिया को किया जाय। ज्यों ज्यों तापक्रम ऊँचा किया जाता है, नाइट्रिक ऑक्साइड उतनी ही अधिक मात्रा मे बनती है—

तापक्रम °श	साम्य विन्दु पर नाइट्रिक ऑक्साइड की प्रतिशतता
१८११	०·३७
२०३३	०·६४
२१९५	०·९७
२७८०	२·०५
२६७५	२·२३

यदि २६००° श पर प्रतिक्रिया को किया जाय, तो साम्य अवस्था मे गैसों के मिश्रण मे लगभग २·२% नाइट्रिक ऑक्साइड होगी। परन्तु इस मिश्रण को धीरे धीरे ठंढा किया जाय तो साम्य परिवर्तित हो जायगा और १८००° पर उसमें केवल ०·३७% नाइट्रिक ऑक्साइड रह जायगा। इस प्रकार ऊँचे तापक्रम पर प्रतिक्रिया करने से कुछ भी लाभ न होगा। इस कठिनाई को दूर करने के लिए २६००° श पर प्राप्त मिश्रण को एकदम जल्दी से जल्दी ठंढा कर लिया जाता है। जैसा पहले कह चुके है इस प्रकार ठंढा करने से साम्य अवस्था को परिवर्तित होने का अवसर नही मिल पाता और इस प्रकार साम्य को स्थिर किया जा सकता है।

७८. हाबर (Haber) विधि द्वारा अमोनिया का संश्लेषण (synthesis)—हाबर की अमोनिया बनाने की विधि में नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन के मिश्रण को उत्प्रेरको (catalysts) के ऊपर से ले जाते है, इस क्रिया को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है—

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + २२,८०० \text{ केलॉरी}$$
$$(न_2 + 3 ह_2 \rightleftharpoons 2 नह_3 + २२,८०० \text{ केलॉरी})$$

उपर्युक्त क्रिया मे नाइट्रोजन के एक ग्राम अणु तथा हाइड्रोजन के ३ ग्राम अणु सयुक्त होकर जब अमोनिया के दो ग्राम अणु बनाते है, तो २२,८०० केलॉरी ताप क्षेपित होता है।

इस उत्क्रमणीय क्रिया की बायी ओर से दायी ओर जानेवाली क्रिया में आयतन कम होता है, इसलिए दबाव डालने से साम्य अवस्था पर अधिक अमोनिया बनेगी। इसलिए औद्योगिक परिमाण पर इस क्रिया को प्रयोग करते समय अधिक से अधिक दबाव व्यवहारित किया जाता है। इसके अतिरिक्त इस क्रिया मे ताप क्षेपित होता

है। तापक्रम को ऊँचा करने से साम्य उस तरफ हटेगा जिधर ताप का शोषण होता है, अर्थात् अमोनिया की प्रतिशतता साम्य बिन्दु पर तापक्रम बढाने से कम हो जायगी। निम्न सारणी से स्पष्ट है कि अमोनिया की प्रतिशतता तापक्रम नीचा करने से और दबाव को बढाने से बढती है—

साम्य बिन्दु पर अमोनिया की प्रतिशतता

तापक्रम °श	दबाव (वायुमडलो मे)			
	१०	३०	५०	१००
३५०	७ ३५	१७ ८	२५ १	....
४००	३ ८५	१० ०९	१५·११	२४ ९१
४५०	२ ०८	५ ८०	९ १७	१६ ३५
५००	१·२	३·४८	५·५८	१० ४०

वस्तुतः इस विधि से अधिकतम अमोनिया प्राप्त करने के लिए यथा सभव दबाव को ऊंचा तथा तापक्रम को नीचा रक्खा जाता है। साधारणतया १०० वायु-मंडल से लेकर १००० वायुमडल तक का दबाव व्यवहार में लाया जाता है। तापक्रम भी नीचे से नीचा रखने का प्रयत्न किया जाता है, परन्तु इसमे एक कठिनाई आती है। यद्यपि तापक्रम नीचा करने पर साम्य बिन्दु पर अमोनिया की प्रतिशतता बढ जाती है, तथापि साम्य स्थापित होने मे समय बहुत अधिक लगता है। इसलिए दोनों ही बातों को ध्यान मे रखते हुए ऐसा तापक्रम प्रयोग करते हैं कि साम्य स्थापित होने मे भी बहुत समय न लगे और साम्य बिन्दु पर अमोनिया की प्रतिशतता भी बहुत कम न हो जाय। इसके अतिरिक्त यह भी प्रयत्न किया जाता है कि उत्प्रेरको (catalysts) की सहायता से प्रतिक्रिया की गति को बढा दिया जाय जिससे नीचे तापक्रम ही पर साम्य स्थापित होने मे आपेक्षतः कम समय लगे।

हाबर विधि मे दबाव के प्रभाव को गणितीय ढग से बहुत सुगमता पूर्वक दिख-लाया जा सकता है। मान लो एक विशिष्ट तापक्रम पर नाइट्रोजन, हाइड्रोजन और अमोनिया के आंशिक दबाव क्रमशः '$द'_{न}$, '$द'_{ह}$ तथा '$द'_{अ}$ है। यह स्पष्ट है कि इन आंशिक दबाव की राशियों द्वारा इन तीनों पदार्थों की आणविक सान्द्रता या सक्रिय मात्रा भी प्रकट की जा सकती है। अतएव

$$\text{स्थि} = \frac{\text{द}_{\text{अ}}^{२}}{\text{द}_{\text{न}} \times \text{द}_{\text{ह}}^{३}}$$

अब यदि मण्डल (system) पर दबाव को दुगुना कर दिया जाय तो मान लो कि अमोनिया नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन का दबाव आंशिक क्रमशः 'दा$_{\text{अ}}$', 'दा$_{\text{न}}$' तथा 'दा$_{\text{ह}}$' हो जाता है। अमोनिया की प्रतिशतता मिश्रण में साधारणतया बहुत न्यून होगी, इसलिए गणना को सुगम करने के लिए यह माना जा सकता है कि उसके आंशिक दबाव में थोड़ा सा अन्तर आयगा उससे नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन के आंशिक दबावों पर कुछ अन्तर न होगा। अर्थात् नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन का आंशिक दबाव पहले से दुगुना माना जा सकता है--

$$\text{दा}_{\text{न}} = २\ \text{द}_{\text{न}}$$

$$\text{दा}_{\text{ह}} = २\ \text{द}_{\text{ह}}$$

अब इस नये साम्य के लिए--

$$\text{स्थि} = \frac{\text{दा}_{\text{अ}}^{२}}{\text{दा}_{\text{न}} \times \text{दा}_{\text{ह}}^{३}}$$

$$= \frac{\text{दा}_{\text{अ}}^{२}}{(२\ \text{द}_{\text{न}}) \times (२\ \text{द}_{\text{ह}})^{३}}$$

$$= \frac{\text{दा}_{\text{अ}}^{२}}{१६\ \text{द}_{\text{न}} \times \text{द}_{\text{ह}}^{३}}$$

$$= \frac{\text{द}_{\text{अ}}^{२}}{\text{द}_{\text{न}} \times \text{द}_{\text{ह}}^{३}}$$

$$\therefore \quad \frac{\text{दा}_{\text{अ}}^{२}}{१६} = \text{द}_{\text{अ}}$$

$$\therefore \quad \text{दा}_{\text{अ}} = ४\ \text{द}_{\text{अ}}$$

अर्थात् मण्डल पर दबाव को दुगुना कर देने मे अमोनिया का आंशिक दबाव दुगुना होने के स्थान पर चौगुना हो जायगा अर्थात् अमोनिया की प्राप्ति (yield) आपेक्षिक दृष्टि से पहले से दुगुनी हो जायगी ।

प्रश्न

१. संक्षेप में मात्रा अनुपाती नियम के उत्कर्ष का वृत्तात दीजिए ।
(प्रयाग बी० एस-सी०, १९५३)

२. मात्रा अनुपाती नियम का इतिहास सक्षेप में दीजिए, तथा रसायन शास्त्र मे इसके महत्व की विवेचना कीजिए ।
(आगरा बी० एस-सी०, १९४१; दिल्ली, १९३९)

३. गत्यात्मक सिद्धांत से मात्रा अनुपाती नियम निकालिए ।
$N_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons 2\ N\ H_3$ ($न + ३\ ह_२ \rightleftharpoons २\ न\ ह_३$) द्वारा व्यक्त प्रतिक्रिया की मात्रा अनुपाती नियम द्वारा व्याख्या कीजिए; इसके साम्य पर दबाव तथा तापक्रम का क्या प्रभाव पडेगा ?
(पजाब बी० एस-सी०, १९४१)

४. मात्रा अनुपाती नियम क्या है ? किसी प्रतिक्रिया पर तापक्रम तथा दबाव का क्या प्रभाव पडता है ? हाइड्रोजन-आयोडीन तथा नाइट्रोजन-हाइट्रोजन-अमोनिया प्रतिक्रियाओ की विवेचना मात्रा अनुपाती नियम के आधार पर कीजिए ।
(आगरा, बी० एस-सी० १९४४)

५. समावयवी प्रतिक्रियाओं के उदाहरण लेकर मात्रा अनुपाती नियम को समझाइए ।
४·६ ग्राम फासफोरस ेण्टाक्लोराइड (अणुभार २०८·५) को २५०° पर पूर्णतया वाष्पीकृत किया गया । १ वायुमंडल दबाव पर वाष्प का आयतन १·७ लिटर था। विघटन की मात्रा तथा प्रतिक्रिया का साम्य स्थिरांक २५०° पर निकालिए ।
(मद्रास, बी० एस-सी०, १९४७)

६. फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड विघटन क्रिया का उदाहरण लेकर ला-शेटेलिये तथा ब्राउन का सिद्धांत समझाइए।

यदि एक वायुमंडल दबाव पर फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड का वाष्पीय घनत्व २००° तथा २५०° पर क्रमशः ७०·२ तथा ५७·९ हो, तो इन तापक्रमों पर इस प्रतिक्रिया का साम्य स्थिराक निकालो।

(कलकत्ता, १९४९)

७ उदाहरण देकर मात्रा अनुपाती नियम को समझाइए। यदि समतुल्य मात्रा में एथिल ऐलकोहल तथा एसीटिक अम्ल की क्रिया की जाय, तो साम्य स्थापित होने के लिए अम्ल तथा ऐलकोहल की २/३ मात्रा लग जाती है। यदि हम १२० ग्राम एसीटिक अम्ल तथा ९२ ग्राम एथिल ऐलकोहल लेकर चलें तो साम्य बिन्दु पर कितना एस्टर उपस्थित होगा।

(आगरा, बी० एम-सी०, १९४३)

८. रासायनिक साम्य पर तापक्रम तथा दबाव का क्या प्रभाव पड़ता है?

(बंबई, १९३६)

९. ला-शेटेलिये सिद्धात क्या है। इस सिद्धात के आधार पर निम्न क्रियाओ की विवेचना कीजिए--

(१) $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

(फा क्ल$_5$ ⇌ फा क्ल$_3$ + क्ल$_2$)

(२) $N_2O_2 \rightleftharpoons 2NO - १२,६००$ केलॉरी

(न$_2$ ओ$_2$ ⇌ २ न ओ − १२,६०० केलॉरी)

रासायनिक क्रियाओं के साम्य स्थिराक पर तापक्रम के प्रभाव का महत्व अंकित कीजिए।

(बंबई १९३९)

१०. मात्रा अनुपाती नियम क्या है? इसकी सहायता से निम्न प्रतिक्रियाओं की विवेचना कीजिए--

(१) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - ४३,२००$ केलॉरी

(२) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 - २४,०००$ केलॉरी

इन क्रियाओं के साम्य पर दबाव तथा तापक्रम का क्या प्रभाव पड़ता है ?
(बनारस, १९४०)

११. मात्रा अनुपाती नियम तथा उसकी उपयोगिता पर एक निबन्ध लिखिए ।
(लखनऊ, १९५३)

१२. मात्रा अनुपाती नियम क्या है ? बॉडेनस्टाइन ने उसकी प्रामाणिकता को कैसे सिद्ध किया ?
(लखनऊ, १९४८)

अध्याय ८

विषमावयवी साम्य तथा कला नियम

(Heterogeneous equilibrium and Phase-rule)

८८ समावयवी (homogeneous) **तथा विषमावयवी** (heterogeneous) **मण्डल** (system)--गत अध्याय में हमने केवल समावयवी प्रतिक्रियाओं का अध्ययन किया है। **समावयवी वह मण्डल कहलाता है जिसमें प्रत्येक विन्दु पर उपस्थित द्रव्यों की सान्द्रता भौतिक तथा रासायनिक दृष्टिकोण से समान हो।** उदाहरणत. गैसीय क्रियाये, जिनमे सब प्रतिकारक तथा क्रियाफल गैसीय होते है, सदैव समावयवी होगी। क्योकि ऐसे मण्डल के प्रत्येक विन्दु पर अवयवो की सान्द्रता समान होगी; इसी प्रकार विलयन मे होने वाली प्रतिक्रियाये भी समावयवी होती है।

इस अध्याय मे हम विषमावयवी मण्डल (heterogeneous system) मे रासायनिक साम्य का अध्ययन करेगे। **विषमावयवी मण्डल मे दो या दो से अधिक समावयवी भाग होते है और ये समावयवी भाग भौतिक दृष्टिकोण से एक दूसरे से पृथक होते है।** इनमे से प्रत्येक समावयवी भाग को **कला** (phase) का नाम दिया जा सकता है। उदाहरण के लिए यदि किसी पात्र मे हाइड्रोजन तथा जल-वाष्प हो, तो उसमे प्रत्येक विन्दु पर सान्द्रता समान होगी, इसलिए इस मण्डल मे एक ही कला है और मण्डल समावयवी कहा जा सकता है। परन्तु यदि द्रवीय जल तथा गैसीय हाइड्रोजन को लिया जाय तो यह मण्डल विषमावयवी होगा क्योकि इसमे दो कलाये है--एक तो द्रवीय कला जल की तथा दूसरी गैसीय कला हाइड्रोजन तथा जल-वाष्प (जो जल के वाष्पीकरण से थोडी मात्रा में जल के ऊपर उपस्थित होगा) की। इसी प्रकार कैलसियम कार्बोनेट को गरम करने से जो मण्डल प्राप्त होता है वह भी विषमावयवी होगा, क्योंकि इसमें दो ठोस कलायें कैलसियम

कार्बोनेट तथा कैलसियम ऑक्साइड की है और एक कार्बन डाइ-ऑक्साइड की गैसीय कला है। यथार्थता मे गैसीय कला मे कार्बन डाइऑक्साइड के अतिरिक्त कैलसियम कार्बोनेट तथा कैलसियम ऑक्साइड के भी वाष्प होंगे, क्योंकि प्रत्येक पदार्थ का चाहे वह ठोस हो, या द्रव हो प्रत्येक निश्चित तापक्रम पर एक विशिष्ट वाष्पीय दबाव अवश्य होता है।

८८. विषमावयवी मण्डल तथा मात्रा अनुपाती नियम—पिछले अध्याय मे जिन क्रियाओ का अध्ययन किया गया है वे सभी समावयवी है, अर्थात् उन प्रतिक्रियाओ के सब प्रतिकारक तथा क्रियाफल एक ही कला मे उपस्थित होते है। इस अध्याय मे यह बतलाया जायगा कि मात्रा अनुपाती नियम का प्रयोग बहुकला वाली विषमावयवी प्रतिक्रियाओ पर किस तरह किया जा सकता है। इस प्रकार की प्रतिक्रियाओं का अध्ययन करने की सब से सरल विधि यह है कि केवल एक ही कला मे उपस्थित अवयवों मे जो प्रतिक्रिया हो रही है, उसे ही ध्यान मे रक्खा जाय। उदाहरण के लिए निम्न क्रिया को लिया जाय--

$$\underset{(\text{ठोस})}{\text{क}} \rightleftharpoons \underset{(\text{द्रव})}{\text{ख}} + \underset{(\text{गैस})}{\text{ग}}$$

मान लो इस काल्पनिक क्रिया मे ठोस पदार्थ 'क' के गरम करने से द्रव 'ख' तथा गैस 'ग' प्राप्त होते है और यह प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है। यदि केवल गैसीय कला मे होने वाली प्रतिक्रिया का अध्ययन किया जाय तो गैसीय कला मे आणविक सान्द्रता या सक्रिय मात्रा अवयवों के आंशिक दबाव द्वारा व्यक्त की जा सकती है। किसी निश्चित तापक्रम पर 'क' तथा 'ख' का एक निश्चित वाष्पीय दबाव $द_{क}$ तथा $द_{ख}$ होगा और मान लो 'ग' का आंशिक दबाव $द_{ग}$ है, तो मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार--

$$\frac{द_{ख} \times द_{ग}}{द_{क}} = \text{स्थि}$$

उपर्युक्त साम्य समीकरण मे $द_{ख}$ तथा $द_{क}$ एक निश्चित तापक्रम पर स्थिर होंगे, अतएव

$$द_{ग} = \text{स्थिरांक}$$

अर्थात् उपर्युक्त क्रिया मे ज्योंही गैसीय अवयव का मान इस स्थिरांक तक पहुँच जायगा, साम्य स्थापित होकर क्रिया रुक जायगी।

ऊपर के विवेचन मे यह स्पष्ट है कि मात्रा अनुपाती नियम के प्रयोग के लिए किसी भी ठोस या द्रवीय पदार्थ का वाष्पीय दबाव स्थिर लिया जा सकता है; दूसरे शब्दो मे यह कह सकते है कि किसी भी ठोस अथवा द्रवीय पदार्थ की सक्रिय मात्रा या आणविक सान्द्रता एक निश्चित तापक्रम पर स्थिर होती है।

८९. कैलसियम कार्बोनेट का विघटन (dissociation)—विषमावयवी क्रिया के उदाहरण के लिए कैलसियम कार्बोनेट के विघटन को लिया जा सकता है—

$$Ca\ CO_3 \rightleftharpoons Ca\ O + CO_2$$

(कै क ओ$_3$ ⇌ कै ओ + क ओ$_2$)

यदि ठोस कैलसियम कार्बोनेट तथा ठोस कैलसियम ऑक्साइड के वाष्प दबाव को प्रतिक्रिया के तापक्रम पर क्रमशः $द_{ca\ co_3}$ तथा $द_{ca\ o}$ द्वारा व्यक्त करे और साम्य-अवस्था मे कार्बन डाइऑक्साइड का आंशिक दबाव $द_{c\ o_2}$ हो, तो

$$\frac{द_{ca\ o} \times द_{c\ o_2}}{द_{ca\ co_3}} = \text{स्थि}$$

उपर्युक्त समीकरण मे ठोस पदार्थो कैलसियम ऑक्साइड तथा कार्बोनेट का वाष्प-दबाव स्थिर होगा, अतएव

$$द_{c\ o_2} = \text{स्थि}_1$$

अर्थात् उपर्युक्त क्रिया मे मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार प्रत्येक विशिष्ट तापक्रम पर कार्बन डाइऑक्साइड का दबाव निश्चित होगा। इस स्थिर दबाव ($द_{c\ o_2}$) को कैलसियम कार्बोनेट का **विघटन दबाव** (dissociation pressure) कहते है। निम्न सारणी मे विभिन्न तापक्रमो पर उपस्थित कार्बन डाइऑक्साइड का यह स्थिर दबाव ($द_{c\ o_2}$) दिया गया है—

तापक्रम °श	७००°	८००°	९००°	१०००°
मिलीमीटरों मे कार्बन डाइऑक्साइड का आशिक दबाव	२५·३	१६८	७७३	२७१०

यदि साम्य विन्दु पर कुछ कार्बन डाइऑक्साइड बाहर से प्रतिक्रिया क्षेत्र मे प्रवेश की जाए तो कार्बन डाइऑक्साइड का दबाव $द_{CO_2}$ से बढ़ जायगा और साम्य बायी ओर खिसक जायगा जब तक कि कार्बन डाइऑक्साइड का आशिक दबाव फिर $द_{CO_2}$ के बराबर नही हो जाता। इसी प्रकार यदि प्रतिक्रिया मे बनी कार्बन डाइऑक्साइड को क्रिया-क्षेत्र से हटा लिया जाय तो और अधिक कैलसियम कार्बोनेट का विघटन होगा। परन्तु इस साम्य पर ठोस कैलसियम कार्बोनेट तथा कैलसियम ऑक्साइड की मात्रा बढाने या घटाने से कोई प्रभाव नही पड़ेगा क्योंकि गैसीय कला मे उपस्थित उनकी सक्रिय मात्रा पर ठोस रूप मे उपस्थित उनकी मात्रा का कुछ भी प्रभाव नही पडता।

उपर्युक्त प्रतिक्रिया को औद्योगिक परिमाण पर कैलसियम ऑक्साइड (चूने) तथा कार्बन डाइऑक्साइड बनाने के लिए प्रयोग किया जाता है। इस कार्य्य के लिए कैलसियम कार्बोनेट को इतने तापक्रम तक गरम करते है कि साम्य-विन्दु पर उपस्थित कार्बन डाइ ऑक्साइड का आशिक दबाव $(द_{CO_2})$ वायुमण्डल के दबाव (लगभग ७६० मिलीमीटर) से अधिक हो जाय। ऐसी अवस्था मे कार्बन डाइऑक्साइड अपने दबाव से ऊपर चली जायगी।

निम्न समीकरणों द्वारा इस प्रकार की अन्य क्रियाओ के उदाहरण दिए गए है जिनमे एक ठोस पदार्थ ताप द्वारा विघटित होकर एक अन्य ठोस पदार्थ तथा एक गैसीय पदार्थ देता है। ये सब क्रियाये उत्क्रमणीय है और उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट है कि इन सब क्रियाओ मे प्रत्येक निश्चित तापक्रम पर विघटित पदार्थ का एक विशिष्ट विघटन दबाव होगा--

(क) $Ba O_2 \rightleftharpoons Ba O + 1/2 O_2$ (ब्रिन की विधि)
(बे ओ$_२$ ⇌ बे ओ + १/२ ओ$_२$)

(ख) $Ca C_2O_4 \rightleftharpoons Ca CO_3 + CO$
(कै क$_२$ ओ$_४$ ⇌ कै क ओ$_३$ + क ओ)

(ग) $$Hg\ O \rightleftharpoons Hg + 1/2\ O_2$$
(पा ओ ⇌ पा + १/२ ओ$_२$)

९२. अमोनियम हाइड्रोसलफाइड का विघटन--अब एक ऐसी क्रिया का उदाहरण लिया जायगा जिसमे एक ठोस पदार्थ विघटित हो कर दो गैसीय पदार्थ बनाता है। ठोस अमोनियम हाइड्रोजन सलफाइड {$(NH_4)HS$, (नह$_४$)हग} गरम करने पर दो गैसीय पदार्थ देता है--अमोनिया तथा हाइड्रोजन सलफाइड। इस प्रतिक्रिया को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है--

$$(NH_4)HS \rightleftharpoons NH_3 + H_2S$$
{(न ह$_४$)ह ग ⇌ न ह$_३$ + ह$_२$ग}

प्रतिक्रिया उत्क्रमणीय है। यदि अमोनियम हाइड्रोसलफाइड के वाष्प दबाव तथा अमोनिया और हाइड्रोजन सलफाइड के आंशिक दबावो को क्रमशः $द_{NH_4HS}$, $द_{NH_3}$ और $द_{H_2S}$ द्वारा व्यक्त करे, तो मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार--

$$\frac{द_{NH_3} \times द_{H_2S}}{द_{NH_4HS}} = \text{स्थि}$$

$द_{NH_4HS}$ प्रतिक्रिया तापक्रम पर स्थिर होगा, अतएव

$$द_{NH_3} \times द_{H_2S} = \text{स्थिराक}$$

अस्तु हम इस निष्कर्ष पर पहुँचते है कि उपर्युक्त क्रिया मे एक निश्चित तापक्रम पर अमोनिया तथा हाइड्रोजन सलफाइड के वाष्प-दबावो का गुणनफल एक स्थिर संख्या होगा। साधारणत. अमोनिया तथा हाइड्रोजन सलफाइड तुल्य मात्राओं मे होगे। परन्तु यदि दोनो गैसो मे से एक, उदाहरण के लिए अमोनिया को बाहर से प्रवेश किया जाय तो हाइड्रोजन सलफाइड का वाष्प दबाव तब तक कम होता जायगा जब तक अमोनिया तथा हाइड्रोजन सलफाइड के वाष्प दबावों का गुणनफल साम्य-स्थिराक के बराबर नही हो जाता। इस तथ्य की मीमांसा के लिए सन् १८८१-८२ मे वैज्ञानिक ईज़ाम्बर्ट (Isambert) ने

अनेक प्रयोग किए। उन्होंने देखा कि यदि २५·१° पर अमोनियम हाइड्रोसल-फाइड को विघटित किया जाय तो साम्य-बिन्दु पर कुल दबाव ५०१ मिलीमीटर होता है। अमोनिया तथा हाइड्रोजन सलफाइड तुल्य मात्रा में बनती है, इसलिए इनका आंशिक दबाव बराबर होता है। अतएव $द_{NH_3} = द_{H_2S}$ तथा $द_{NH_3} + द_{H_2S} = ५०१$, इसलिए $द_{NH_3} = द_{H_2S} = २५०·५$। इसलिए साम्य-स्थिरांक $(२५०·५)^२$ या ६२,७५० के बराबर होगा। इसके बाद उन्होंने तापक्रम को स्थिर रखते हुए बाहर से अमोनिया या हाइड्रोजन सलफाइड प्रवेश करके साम्य का अध्ययन किया। उनके परिणाम निम्न सारणी में दिए गए हैं—

अमोनिया का दबाव $द_{NH_3}$ मिलीमीटर	हाइड्रोजन सलफाइड का दबाव $द_{H_2S}$ मिलीमीटर	$द_{NH_3} \times द_{H_2S}$
२५०·५	२५०·५	६२,७५०
२०८	२९४	६१,१५२
४१७	१४६	६०,८८२
४५२	१४३	६४,७७०.
३३४	१९०	६३,५४०
१३८	४५०	६३,२०४

इस प्रकार ऊपर दी गई सारणी से स्पष्ट है कि साम्य बिन्दु पर अमोनिया या हाइड्रोजन सलफाइड का आंशिक दबाव बढ़ा देने से दूसरी गैस का आंशिक दबाव कम हो जाता है, परन्तु प्रत्येक दशा में इन दोनों के आंशिक दबावों का गुणनफल लगभग स्थिर रहता है।

यह बात ध्यान देने योग्य है कि उपर्युक्त साम्य में अमोनिया तथा हाइड्रोजन सलफाइड के आंशिक दबावों का गुणनफल तभी तक स्थिर रहेगा जब तक ठोस अमोनियम सलफाइड उपस्थित है। यदि प्रतिक्रिया को इतने ऊँचे तापक्रम पर किया जाय कि समस्त अमोनियम हाइड्रोजन सलफाइड गैस के रूप में उपस्थित हो, तो साम्य स्थिरांक निम्न समीकरण द्वारा निर्धारित होगा—

$$\text{स्थि} = \frac{\text{द}_{NH_3} \times \text{द}_{H_2S}}{\text{द}_{NH_4HS}}$$

उपर्युक्त समीकरण मे द_{NH_4HS} गैसीय अमोनियम हाइड्रोजन सलफाइड के आंशिक दबाव को प्रकट करता है और यह स्थिर नही है।

उदाहरण—२४·७° पर अमोनियम हाइड्रोजन सलफाइड का विघटन-दबाव ४७९ मिलीमीटर है। यदि अमोनियम हाइड्रोजन सलफाइड को २४·७° पर एक ऐसे पात्र मे विघटित किया जाय जिसमे ४०० मिलीमीटर दबाव पर अमोनिया पहले से उपस्थित है, तो साम्य बिन्दु पर अमोनिया तथा हाइड्रोजन सलफाइड का आशिक दबाव निकालो।

अमोनियम हाइड्रोजन सलफाइड का विघटन दबाव=४७९ मिलीमीटर

$\therefore$ साम्य अवस्था पर $\text{द}_{NH_3} + \text{द}_{H_2S} = ४७९$ मिलीमीटर

विघटन से अमोनिया तथा हाइड्रोजन सलफाइड तुल्य मात्राओं मे बनेगे, इसलिए $\text{द}_{NH_3} = \text{द}_{H_2S}$।

$$\therefore \text{द}_{NH_3} = \text{द}_{H_2S} = \frac{४७९}{२} = २३९·५ \text{ मिलीमीटर}$$

$\therefore$ साम्य स्थिराक 'स्थि' $= (२३९·५)^२$

मान लो ४०० मिलीमीटर दबाव की अमोनिया की उपस्थित मे अमोनियम हाइड्रोजन सलफाइड के विघटन से जो हाइड्रोजन सलफाइड बनती है उसका आंशिक दबाव द_{H_2S} के बराबर है। विघटन से बनी अमोनिया का भी दबाव द_{H_2S} के बराबर होगा, इसलिए अमोनिया का कुल आंशिक दबाव $(४०० + \text{द}_{H_2S})$ के बराबर होगा।

$$\therefore \text{स्थि} = \text{द}_{H_2S} \times (४०० + \text{द}_{H_2S}) = (२३९·५)^२$$

$$\therefore \quad \text{द}^२_{H_2S} + ४०० \, \text{द}_{H_2S} - ५७३६०·२५ = ०$$

$$\therefore \quad \text{द}_{H_2S} = ११२ \text{ (या } -५१२)$$

इसलिए साम्य-विन्दु पर हाइड्रोजन सलफाइड का आंशिक दबाव = ११२ मिलीमीटर

तथा अमोनिया का आंशिक दबाव = (४०० + ११२) मिलीमीटर = ५१२ मिलीमीटर

९१. जलयोजित लवणों (hydrated salts) **का विघटन**—यदि नीले तूतिये के कुछ मणिभ (caystals) लेकर एक शोषित्र मे रक्खे जाएं और उसके साथ एक दबावमापक (manoneter) लगा दिया जाय, तो यह मालूम होगा कि किसी भी विशिष्ट तापक्रम पर इस मण्डल का दबाव स्थिर रहेगा। इसका कारण यह है कि नीला तूतिया ($Cu\ SO_4$, ५ H_2O; ता ग ओ$_४$, ५ ह$_२$ ओ) विघटित हो कर $Cu\ SO_4$, ३ H_2O (ता ग ओ$_४$ ३ H_2O) और जल-वाष्प देता रहता है। इस क्रिया को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते हैं—

$$Cu\ SO_4, ५\ H_2O \rightleftharpoons Cu\ SO_4, ३\ H_2O + २\ H_2O$$

(ता ग ओ$_४$, ५ ह$_२$ ओ ⇌ ता ग ओ$_४$ ३ ह$_२$ ओ + २ ह$_२$ ओ)

अब यदि इस क्रिया पर मात्रा-अनुपाती नियम का प्रयोग किया जाय, तो $Cu\ SO_4$, ५ H_2O तथा $Cu\ SO_4$, ३ H_2O की सक्रिय मात्रा या वाष्पीय दबाव स्थिर होने के कारण साम्य समीकरण निम्न रूप ले लेगा—

$$\frac{द_{Cu\ SO_4\ ३\ H_2O} \times द^{२}_{H_2O}}{द_{Cu\ SO_4 \cdot ५\ H_2O}} = स्थि$$

$$\therefore \quad द_{H_2O} = स्थि_१$$

५०° पर उपर्युक्त मण्डल का वाष्पीय दबाव ४७ मिलीमीटर है। यह बात ध्यान देने योग्य है कि यह ४७ मिलीमीटर दबाव न तो $Cu\ SO_4$, ५ H_2O के कारण है न $Cu\ SO_4$, ३ H_2O के कारण, प्रत्युत् इन दोनों ठोसों तथा जल वाष्प के पारस्परिक साम्य के कारण है। यदि इस साम्य-मण्डल के ऊपर से जल वाष्प बराबर हटाते जायं, तो जब तक पञ्च-जलयोजित (pentahydrated) लवण की जरा भी मात्रा बची रहेगी तब तक दबाव का मान यही स्थिर ४७ मिलीमीटर रहेगा। जब कुल

$CuSO_4$, ५ H_2O समाप्त हो जाता है, तो केवल $Cu\,SO_4$, ३ H_2O बच रहता है। यह भी जल-वाष्प दे कर एक-जल योजित (monohydrated) लवण $Cu\,SO_4$, H_2O में निम्न समीकरण के अनुसार परिवर्तित होता रहता है।

$$Cu\,S\,O_4\,,\ 3\,H_2O \rightleftharpoons Cu\,SO_4\,,\ H_2O + 2H_2O$$

(ता ग ओ$_4$, ३ ह$_2$ ओ $\rightleftharpoons$ ता ग ओ$_4$, ह$_2$ओ + २ ह$_2$ ओ)

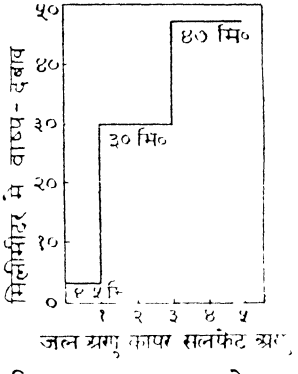
मात्रा अनुपाती नियम के प्रयोग से देखा जा सकता है कि इस मण्डल का दबाव भी स्थिर रहेगा। ५०° पर इस मण्डल का दबाव ३० मिलीमीटर होता है। अब यदि मण्डल के ऊपर से जल की मात्रा को और भी कम कर दिया जाय, तो जब तक त्रि-जलयोजित लवण की थोड़ी भी मात्रा बची रहेगी, मण्डल का दबाव स्थिर रहेगा। परन्तु जब सब त्रि-जलयोजित लवण समाप्त हो जायगा, तो निम्न साम्य उसका स्थान ले लेगा--

$$Cu\,SO_4\,,\ H_2O \rightleftharpoons Cu\,SO_4 + H_2O$$

(ता ग ओ$_4$, ह$_2$ ओ $\rightleftharpoons$ ता ग ओ$_4$ + ह$_2$ ओ)

इस साम्य में भी जल का वाष्प-दबाव स्थिर रहेगा, इसका मान ८·५ मिली मीटर है।

नीले तूतिये के निर्जलीकरण (dehydration) को वर्ग-पत्र (ग्राफ़-पत्र) पर दिखाया जा सकता है। वर्ग-पत्र के 'य' अक्ष पर प्रति अणु कापर सलफेट के लिए उपस्थित जल अणुओं की सख्या अंकित की जाय और 'र' अक्ष पर वाष्प दबाव, तो उपर्युक्त वर्णन के अनुसार निम्न प्रकार का वक्र मिलेगा।



चित्र २८--कापर सलफेट का निर्जलीकरण

९२. प्रस्फुटन (efflorescence) तथा प्रस्वेदन (deliquescence)-- उपर्युक्त उदाहरण में यह दिखलाया गया है कि जल-योजित लवणों पर जल का वाष्प दबाव स्थिर रहता है। यह स्थिर दबाव यदि वायुमण्डल में उपस्थित जल-वाष्प के दबाव से अधिक हो, तो धीरे धीरे

जल-योजित लवण जल वाष्प दे कर **अजल** (anhydrous) लवण में परिवर्तित हो जायगा। इस क्रिया को **प्रस्फुटन** कहते है।

प्रस्वेदन इसकी विपरीत क्रिया है। इसमे कोई लवण वायुमण्डल से जल शोषित कर के उसमे विलीन (dissolve) हो जाता है। इस क्रिया की सम्भावना के लिए लवण के ऊपर जल का वाष्प दबाव वायुमण्डल के जल-वाष्प दबाव से कम होना चाहिए।

कला का नियम

९३. कला का नियम—उपर्युक्त विवेचन से यह स्पष्ट हो गया होगा कि मात्रा अनुपाती नियम की सहायता से विषमावयवी साम्यो का भी अध्ययन बडी सुगमता से किया जा सकता है। विषमावयवी साम्य के अध्ययन के लिए एक दूसरा नियम भी है जिसको अमरीकन वैज्ञानिक विलर्ड गिब्स (Willard Gibbs) ने सन् १८७४-७८ मे प्रतिपादित किया था। यह नियम भी बहुत ही व्यापक नियम है और सब प्रकार की प्रतिक्रियाओ के साम्य-अध्ययन मे इसका प्रयोग प्रचुरता से हुआ है। इस नियम को **कला का नियम** (phase rule) कहते है।

गिब्स ने कला-नियम ताप-गतिविज्ञान (thermodynamics) के सिद्धान्तों की सहायता से निकाला था। इसके निकालने मे द्रव्य की रचना के बारे में उन्हे किसी प्रकार की कल्पना की सहायता लेने की आवश्यकता नही पडी थी। अतएव यह नियम द्रव्य की रचना के बारे मे प्रचलित सिद्धान्तों से बिल्कुल स्वतन्त्र है। यदि द्रव्य-रचना के बारे मे वैज्ञानिको के विचारो मे कुछ परिवर्तन भी हो जाय, तो भी यह नियम ठीक रहेगा। यह नियम इतना व्यापक है कि किसी भी प्रतिक्रिया का साम्य इससे विचलित नही होता।

गिब्स का कला नियम निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है—

मण्डल में उपस्थित कलाओं की सख्या + उस मण्डल की स्वातत्र्य सख्या (degrees of freedom)

= अवयवों (components) की सख्या + २

यदि कलाओं की संख्या, स्वातंत्र्य संख्या तथा अवयवो की सख्या को क्रमशः 'क', 'स्व' तथा 'अ' से व्यक्त करे, तो कला नियम को निम्न प्रकार से लिख सकते है—

$$\text{क} + \text{स्व} = \text{अ} + २$$
$$[\ P + F = C + २\ ]$$

अब उपर्युक्त समीकरण में प्रयुक्त पारिभाषिक शब्दों की व्याख्या की जायगी।

९४. कला (Phases)—कला की परिभाषा इस अध्याय के आरम्भ में दी जा चुकी है। उदाहरणों के लिए हम बरफ, पानी तथा भाप के साम्य को लें। ये तीनों एक ही पदार्थ (ह्र ओ, $H_२O$) की तीन कलायें हैं। दूसरा उदाहरण हम नमक के सतृप्त विलयन का ले सकते हैं। यदि संतृप्त विलयन के साथ ठोस नमक उपस्थित है, तो इसमें भी तीन कलायें हैं—(१) ठोस नमक, (२) विलयन तथा (३) विलयन के ऊपर जल-वाष्प।

विभिन्न गैसों का मिश्रण सदैव एक ही कला में उपस्थित रहता है क्योंकि सब गैसे मिल कर समावयवी मिश्रण ही बनाती हैं। उदाहरण के लिए, किसी पात्र में हाइड्रोजन, ऑक्सिजन तथा जल-वाष्प का मिश्रण ले लिया जाय, तो तीनों गैसों की सान्द्रता पात्र के प्रत्येक बिन्दु पर समान होगी। इसलिए यह मिश्रण एक ही कला कहलाएगा।

द्रवो का मिश्रण भी एक ही कला मे हो सकता है और एक से अधिक कलाओ में भी रह सकता है। यदि दो द्रव, जो मिश्रण बनाते है, पूर्णतया **मिलनशील या मिश्य** (miscible) है, तो उन द्रवों का मिश्रण सदैव एक ही कला मे होगा। उदाहरण के लिए जल तथा ऐलकोहल पूर्णतया मिश्य द्रव है, इसलिए इनका मिश्रण सदैव एक ही कला मे उपस्थित होगा। जो द्रव बिल्कुल अमिश्य (immiscible) होते है, वे सदैव पृथक् कलाये बनाते है, जैसे जल और कार्बनिक हाइड्रोकार्बन (organic hydrocarbon)। इसके अतिरिक्त कुछ द्रवों में केवल आशिक मिश्यता होती है—उदाहरण के लिए जल तथा फ़ीनोल आंशिक-मिश्य द्रव है। यदि ये ऐसी आपेक्षिक मात्राओ में उपस्थित हों कि इनमें से एक दूसरे मे पूर्णतया विलीन हो जाय, तो एक ही कला रहती है नहीं तो दो कलायें हो जाएँगी।

ठोस पदार्थ साधारणतया पृथक् कलायें ही बनाते हैं। उनको कितना ही महीन पीस कर बिल्कुल मिला दिया जाय तो भी उनका मिश्रण समावयवी नही हो सकता,

इसलिए मिश्रण में उपस्थित ठोस पृथक् कला ही में रहेंगे। उदाहरण के लिए गन्धक के अपररूप (allotropes) सदैव पृथक् कला में रहते हैं। केवल एक प्रकार से ठोस पदार्थ एक ही कला में रह सकते हैं--वह है ठोसीय विलयन (solid solution) के रूप में। इनका वर्णन आगे दिया जायगा।

९५ अवयव (components)--प्रत्येक मण्डल में विभिन्न प्रकार के द्रव्य उपस्थित होते हैं। प्राय. ऐसा भी होता है कि मण्डल में उपस्थित समस्त कलाओं का संयोजन या संगठन (composition) व्यक्त करने के लिए सब उपस्थित पदार्थों की आवश्यकता न पड़े। आगे बतलाया गया है कि कैलसियम कार्बोनेट, कैलसियम ऑक्साइड तथा कार्बन डाइऑक्साइड के साम्य-मण्डल में उपस्थित प्रत्येक कला का संयोजन इन तीनों में से किन्हीं दो पदार्थों द्वारा हो सकता है। **मण्डल में उपस्थित द्रव्यों की उस निम्नतम संख्या को, जिससे मण्डल की प्रत्येक कला में उपस्थित पदार्थों का संयोजन (संगठन) पूर्णतया व्यक्त हो सके, अवयवों की संख्या कहते हैं।**

उदाहरण के लिए बरफ, जल, तथा भाप के मिश्रण की प्रत्येक कला का संगठन (संयोजन) केवल एक अवयव H_2O (ह$_२$ ओ) द्वारा व्यक्त किया जा सकता है। इसलिए इस मण्डल में केवल एक अवयव है। नीले तूतिये के संतृप्त विलयन की तीनों कलाओं का संगठन (संयोजन) केवल दो अवयवों कापर सलफेट ($CuSO_4$, ता ग ओ$_४$) तथा जल (H_2O, ह$_२$ ओ) द्वारा व्यक्त किया जा सकता है--

$$\text{ठोस} \quad CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuSO_4 + 5H_2O$$
$$\text{विलयन} = x\,CuSO_4 + r\,H_2O$$
$$\text{वाष्प} = x'\,CuSO_4 + r'\,H_2O$$

उपर्युक्त समीकरणों में प्रथम में ठोस कला में उपस्थित जल-योजित कापर सलफेट का संयोजन व्यक्त हो जाता है। द्वितीय समीकरण में घोल की सान्द्रता इस प्रकार प्रकट होती है कि 'र' ग्राम-अणु जल में 'य' ग्राम अणु कापर सलफेट विलीन है। तीसरा समीकरण वाष्पीय कला का संयोजन प्रकट करता है--इस कला में मुख्यतः जल-वाष्प होगा, परन्तु कापर-सलफेट वाष्प की भी एक बहुत ही न्यून मात्रा उपस्थित होगी।

अब एक उदाहरण कैलसियम कार्बोनेट के विघटन का लिया जायगा। इस मण्डल मे तीन पदार्थ कैलसियम कार्बोनेट ($CaCO_3$, कै क ओ$_3$), कैलसियम ऑक्साइड (CaO, कै ओ) तथा कार्बन डाइऑक्साइड (CO_2, क ओ$_2$) उपस्थित है और तीन कलायें भी है--(१) ठोस कैलसियम कार्बोनेट, (२) ठोस कैलसियम ऑक्साइड तथा (३) वाष्पीय कला। इन तीनो कलाओ का सयोजन किन्ही दो पदार्थो द्वारा प्रकट किया जा सकता है, अर्थात् इस साम्य मे अवयवो की सख्या २ है। यदि हम इन दो अवयवो के लिए कैलसियम ऑक्साइड तथा कार्बन डाइऑक्साइड को ले ले, तो निम्न तीन समीकरणो द्वारा प्रत्येक कला का सयोजन व्यक्त किया जा सकेगा--

ठोस $CaCO_3 = CaO + CO_2$

ठोस $CaO = CaO +$ शून्य CO_2

गैस $CO_2 =$ शून्य $CaO + CO_2$

अब यदि इन दो अवयवो के लिए कैलसियम ऑक्साइड तथा कार्बन डाइ-ऑक्साइड के स्थान पर कैलसियम कार्बोनेट तथा कैलसियम ऑक्साइड ले ले, तो निम्न समीकरण सयोजन को प्रकट करेगे--

ठोस $CaCO_3 = CaCO_3 +$ शून्य CaO

ठोस $CaO =$ शून्य $CaCO_3 + CaO$

गैस $CO_2 = CaCO_3 - CO_2$

इस प्रकार स्पष्ट है कि मण्डल मे उपस्थित प्रत्येक कला का सयोजन किन्ही दो अवयवों की सान्द्रता की सहायता से व्यक्त किया जा सकता है, अर्थात् इस मण्डल मे २ अवयव है।

९६. स्वातंत्र्य संख्या (degrees of freedom)--किसी भी मण्डल के साम्य पर निम्न चरो (variables) का प्रभाव पडता है--तापक्रम, दबाव तथा विभिन्न कलाओ का सयोजन। **किसी मण्डल की परिस्थिति को पूर्णतया समझने के लिए दबाव, तापक्रम तथा कलाओं का संयोजन--इन तीनों में से कम से कम जितने चरों को निश्चित करना आवश्यक हो, उनकी संख्या को मण्डल की स्वातंत्र्य संख्या** (degrees of freedom) **कहते हैं।**

साधारणतया कला नियम के व्यवहार में केवल उपर्युक्त तीन चरों को लिया जाता है। इनके अतिरिक्त और भी चर सम्भव है जैसे वैद्युत्-आवेश तथा चुम्बकीय ऊर्जा। परन्तु ये चर रासायनिक क्रियाओं के साम्य पर विशेष रूप से प्रभाव नही डालते, अतएव साधारणतः कला नियम के अध्ययन मे इनका प्रयोग नही किया जाता।

स्वातन्त्र्य सख्या की परिभाषा निम्न उदाहरणो से स्पष्ट हो जायगी—

(१) किसी भी दो या दो से अधिक गैसो के मिश्रण की व्याख्या पूर्ण रूप से करने के लिए उसका तापक्रम, दबाव तथा संयोजन जानना आवश्यक है; स्पष्ट है कि इस मण्डल की स्वातन्त्र्य संख्या ३ है। इन मण्डलों को त्रि-चरीय (tri-variant) भी कहा जा सकता है।

(२) यदि एक ही गैस ली जाय, तो वह गैस नियम [द × आ = र × ता] का पालन करेगी; अर्थात् यदि किसी **निश्चित मात्रा गैस का** तापक्रम तथा दबाव निश्चित कर दिया जाय तो उसका आयतन स्वयं निश्चित हो जाता है। इसलिए इस मण्डल की व्याख्या के लिए केवल दो राशिओ का निश्चित करना आवश्यक है, अतएव इस मण्डल की स्वातन्त्र्य सख्या २ है। ऐसे मण्डल को द्वि-चरीय (bi-variant) भी कहा जाता है।

(३) किसी द्रव तथा उसके वाष्प के मण्डल का अध्ययन करने के लिए केवल तापक्रम जानने से मण्डल की पूर्ण व्याख्या हो जाती है क्योंकि प्रत्येक विशिष्ट तापक्रम पर द्रव का वाष्प दबाव स्थिर हो जाता है और वाष्प दबाव द्रव की मात्रा पर भी निर्भर नही है। इसलिए इस मण्डल की स्वातन्त्र्य संख्या केवल १ है या दूसरे शब्दो मे मण्डल एक-चरीय (univariant) है।

(४) यदि बरफ-जल तथा जल-वाष्प के एक साथ उपस्थित होने वाले साम्य को लिया जाय, तो इनके लिए किसी भी चर का बतलाना आवश्यक नही है। ये तीनों केवल एक ही निश्चित तापक्रम तथा दबाव पर एक साथ उपस्थित रह सकते है। अर्थात् इस मण्डल की स्वातन्त्र्य संख्या शून्य है और मण्डल अचरीय (non-variant) है।

९७. एक अवयव वाले मण्डलों में कला नियम का प्रयोग—कला नियम का अध्ययन एक अवयव वाले मण्डलों में करना सबसे सरल है, इसलिए पहले हम एक अवयव वाले मण्डलों का अध्ययन करेगे।

कला नियम के अनुसार—

$$\text{स्व} + \text{क} = \text{अ} + २$$

एक अवयव वाले मण्डलों में अवयव (अ) का मान १ है, अतएव—

अतएव $\text{स्व} + \text{क} = १ + २ = ३$

मण्डल मे कम से कम एक कला तो उपस्थित होगी ही, उस अवस्था में स्वातन्त्र्य संख्या २ होगी। अर्थात् एक अवयव वाले मण्डलों की अधिकतम स्वातन्त्र्य संख्या २ होगी। इन सब मण्डलों को केवल तापक्रम तथा दबाव निश्चित कर के अध्ययन किया जा सकता है क्योंकि इनमें अवयव एक ही होने के कारण मण्डल के सयोजन (composition) का प्रश्न नही उठता। कला नियम के अध्ययन में वर्ग पत्र (ग्राफ़ पत्र) का प्रयोग अधिक उपयोगी सिद्ध हुआ है। वर्ग पत्र पर एक अवयव वाले मण्डलों के साम्य को 'य' अक्ष पर तापक्रम तथा 'र' अक्ष पर दबाव अकित कर के सुगमता से दिखलाया जा सकता है। इस प्रकार प्राप्त चित्रो मे क्षेत्रफल द्वि-चरीय (bivariant) मण्डल प्रदर्शित करेगे क्योकि इनमे किसी विन्दु पर मण्डल को दिखलाने के लिए तापक्रम तथा दबाव दोनों निश्चित करने पड़ेगे; रेखाये एक-चरीय (univariant) मण्डल प्रदर्शित करेगी क्योंकि इनमे किसी बिन्दु को दिखलाने के लिए केवल तापक्रम या दबाव निश्चित कर देना पर्याप्त है, दूसरा चर स्वय ही निश्चित हो जाता है। बिन्दु इन चित्रों मे अचरीय (non-variant) मण्डलों को दिखालायेगे क्योकि चित्र मे किसी भी विन्दु के लिए तापक्रम तथा दबाव तो स्वय ही निश्चित होगे।

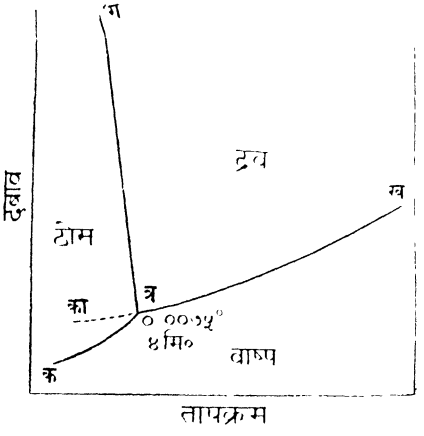
९८. जल का मंडल—अब हम बरफ (ठोस जल), द्रव जल तथा जल वाष्प के साम्य का अध्ययन करेगे। इस मण्डल मे केवल एक अवयव है, अतएव,

$$\text{स्व} + \text{क} = \text{अ} + २$$
$$= ३$$

उपर्युक्त समीकरण से स्पष्ट है कि यदि जल की तीनों कलाये एक साथ उपस्थित हों, तो स्वातन्त्र्य संख्या शून्य हो जाती है और मण्डल अचरीय होता है। यदि तीनों मे से केवल कोई दो कलायें उपस्थित है, तो समीकरण मे 'क' का मान २ रखने पर स्वातंत्र्य संख्या १ आती है अर्थात् यह मण्डल एक-चरीय होगा। इसी तरह यह स्पष्ट है कि केवल एक कला उपस्थित रहने पर मण्डल द्विचरीय होगा।

उपर्युक्त साम्य को बहुत सुगमता से वर्ग (ग्राफ) पत्र पर 'य' अक्ष पर तापक्रम तथा 'र' अक्ष पर दबाव अंकित कर के दिखलाया जा सकता है (चित्र २९)।

चित्र में वक्र 'क त्र' बरफ और उसके वाष्प के साम्य को अंकित करता है। केवल दो कलायें उपस्थित होने के कारण मण्डल एक-चरीय है और इसलिए रेखा द्वारा अंकित होता है। प्रत्येक पदार्थ का निश्चित तापक्रम पर विशिष्ट वाष्प दबाव होता है; इससे स्पष्ट है कि उपर्युक्त मण्डल में वाष्प दबाव या तापक्रम दोनों में से एक को भी स्थिर कर देने पर दूसरा अपने आप निश्चित हो जाता है। इसी प्रकार वक्र 'त्र ख' द्रवीय जल तथा उसके वाष्प के साम्य को अंकित करता है, इस मण्डल की भी स्वातन्त्र्य संख्या एक ही होगी। ये दोनों वक्र बिन्दु 'त्र' पर मिलते हैं, अस्तु बिन्दु 'त्र' ठोस, द्रव तथा वाष्प तीनों कलाओं की उपस्थिति को एक साथ अंकित करता है। इस बिन्दु को त्रिक बिन्दु (triple point) कह सकते हैं। त्रिक बिन्दु पर दबाव तथा तापक्रम दोनों निश्चित हैं, जिससे स्पष्ट है कि यह मण्डल अचरीय होगा। बरफ केवल अपने वाष्पीय दबाव (४ मिलीमीटर) के नीचे ०·००७५° पर पिघलने लगती है। अतएव त्रिक बिन्दु के लिए तापक्रम तथा दबाव दोनों चर निश्चित हैं; इनको परिवर्तित करते ही तीन कलाओं में से एक कला लुप्त हो जायगी।



चित्र २९—जल का मण्डल

वक्र 'त्र ग' बरफ के गलनांक (melting point) पर दबाव का प्रभाव प्रदर्शित करता है, इससे स्पष्ट है कि दबाव बढ़ाने से बरफ का गलनांक थोड़ा नीचा होता जाता है। उदाहरण के लिए १ वायुमण्डल के बराबर दबाव बढ़ाने से बरफ का गलनांक ०·००७५° नीचा हो जाता है और इसीलिए बरफ वायुमण्डलीय दबाव में ०° पर पिघलती है।

अतएव तीनों वक्र 'त्र क', 'त्र ख' तथा 'त्र ग' एक-चरीय मण्डलो को प्रदर्शित करते है। वक्र 'त्र ख' जल तथा जल-वाष्प के साम्य को सूचित करता है, यह वक्र जल के चरम तापक्रम (३७४° श) तथा चरम दबाव (२१७·५ वायु मण्डल) पर सहसा समाप्त हो जाता है क्योकि चरम बिन्दु के आगे जल तथा जल वाष्प मे कुछ भी अन्तर नही रहता। वक्र 'त्र क' बरफ तथा जल वाष्प के साम्य को दिखलाता है; यह वक्र परम शून्य तापक्रम तथा शून्य दबाव पर समाप्त होगा। वक्र 'त्र ग' बरफ तथा द्रवीय जल के साम्य को प्रदर्शित करता है और इसका कोई सीमित बिन्दु नही है।

चित्र मे क्षेत्रफल 'क त्र ग', 'ग त्र ख' तथा 'क त्र ख' द्वि-चरीय मण्डलो को प्रदर्शित करते है। इनमे किसी भी बिन्दु पर केवल एक कला उपस्थित होगी और इन क्षेत्रफलो के अन्दर तापक्रम तथा दबाव दोनो चरो को बिना कलाओ की सख्या (एक) बदले परिवर्तित किया जा सकता है। जब बिन्दु इनकी सीमस्थ रेखा पर पहुँच जायगा तो दूसरी कला भी बन जायगी और मण्डल एकचरीय हो जायगा।

अब केवल वक्र 'त्र का' का वर्णन रह गया। यह वक्र 'त्र ख' को उसी के दिशा मे बढा कर बनाया गया है। यथार्थ मे यह **अतिशीतलीकृत** (supercooled) पानी को अकित करता है। यदि बिना हिलाए पानी को ठढा किया जाय, तो प्रायः वह ०° से नीचे ठढा करने पर भी नही जमता और द्रवीय रूप मे ही रहता है। इस क्रिया को **अतिशीतलीकरण** (supercooling) कहते है। यह अवस्था **मित-स्थायी** (metastable) होती है। यदि ऐसी अवस्था मे जल को थोडा सा भी हिला दिया जाय तो वह सब का सब एकदम से ही जम जाता है। यह वक्र उसी तापक्रम के स्थायी साम्य के वक्र से ऊँचा है, अर्थात् इसका वाष्प-दबाव स्थायी साम्य के वाष्प दबाव से अधिक है। इसका अभिप्राय यह है कि यदि किसी भी कारण यह साम्य परिवर्तित हो जाय, तो यह वक्र कम वाष्पीय दबाव वाले स्थायी साम्य के वक्र 'त्र क' का रूप ले लेगा।

९९. गन्धक का मंडल––अब ऐसे एक अवयव वाले मण्डल का उदाहरण लिया जायगा जिसमे तीन से अधिक कलाये उपस्थित हो। ऐसा मण्डल गन्धक का है। गन्धक अपररुपता (allotropy) प्रदर्शित करता है, अर्थात् ठोस गन्धक एक से अधिक मणिभीय (crystalline) रूपो मे रह सकता

है। सुगमता के लिए हम गन्धक के केवल दो अपररूपों—समचतुर्भुजीय, β या राम्बिक (rhombic) तथा सूच्याकार, α या एकानत (monoclinic) गन्धक का अध्ययन करेंगे। गन्धक के अन्य सब अपररूप मित- स्थायी है और उन्हे इस अध्ययन मे छोड दिया जायगा।

ठोस गन्धक दो अपररूपो मे उपस्थित रह सकता है अर्थात् ठोस गन्धक दो कलायें बना सकता है अतएव गन्धक कुल चार कलाओ मे रह सकता है—दो ठोसीय कलायें, द्रवीय कला—तथा वाष्पीय-कला। अब प्रश्न यह है कि क्या ये चारों कलायें एक साथ उपस्थित हो सकती है? मण्डल मे अवयव केवल १ है, इसलिए कला के नियम के प्रयोग से—

$$\text{स्व} + \text{क} = \text{अ} + २$$

अथवा $$\text{स्व} + ४ = १ + २$$

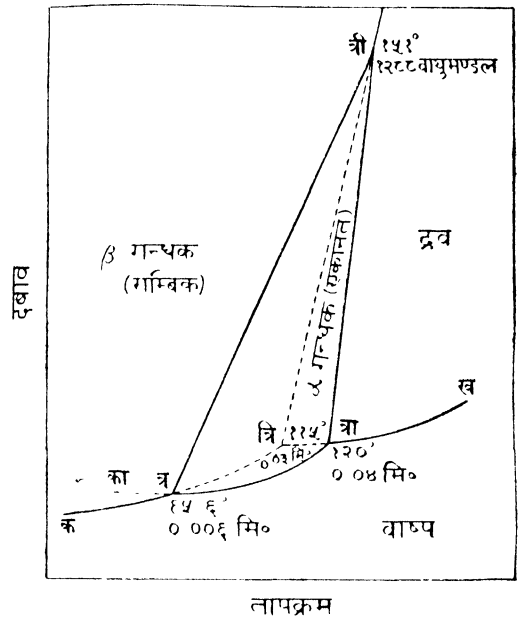
$$\therefore \quad \text{स्व} = -१$$

अर्थात् चारों कलाये एक साथ उपस्थित होने के लिए मण्डल की स्वातंत्र्य संख्या (−१) होना चाहिए। यह असम्भव है, अस्तु चारो कलाये एक साथ उपस्थित नही रह सकती। हाँ, तीन कलाये अवश्य एक साथ उपस्थित रह सकती है। जब तीन कलाये एक साथ उपस्थित होगी, तो मण्डल की स्वातत्र्य सख्या शून्य होगी। ऊपर दिखलाया जा चुका है कि ऐसे मण्डल त्रिक–बिन्दु द्वारा प्रदर्शित होते है। गन्धक के मण्डल मे चार कलाये है। इन चार कलाओं मे से कोई भी तीन एक साथ उपस्थित रह सकती है, अतएव कला-चित्र मे ४ त्रिक बिन्दु होगे। इसके अतिरिक्त जल के मण्डल की भांति दो कलाओं की परस्पर साम्य-अवस्था रेखाओ द्वारा तथा केवल एक कला की उपस्थिति क्षेत्रफलों द्वारा अंकित होंगी।

अगले पृष्ठ पर चित्र ३० मे गन्धक का मण्डल प्रदर्शित किया गया है। इसमें भी 'य' अक्ष पर तापक्रम तथा 'र' अक्ष पर दवाव को अंकित किया गया है।

इस चित्र मे वक्र 'क त्र' समचतुर्भुजीय (राम्बिक) गन्धक और उसके वाष्प के साम्य को अंकित करता है। वक्र 'त्र त्रा' एकानत (सूच्याकार) गन्धक तथा

गन्धक वाष्प के साम्य को अंकित करता है। बिन्दु 'त्र' जिस पर ये दोनो वक्र मिलते है एक त्रिक बिन्दु है। इस त्रिक बिन्दु पर समचतुर्भुजीय तथा



चित्र ३० — गन्धक का मण्डल

एकानत गन्धक और गन्धक वाष्प साम्य में है। इस बिन्दु पर तापक्रम का मान ९५·६° श और दबाव ०·००६ मिली मीटर है। अर्थात् इस तापक्रम के नीचे राम्बिक गन्धक स्थायी अपररूप होता है और ९५·६° श से ऊँचे तापक्रमो पर सूच्याकार या एकानत गन्धक स्थायी होता है। ऐसे तापक्रमों को **परिवर्तनांक** (transition point) कहते है।

वक्र 'त्रा ख' द्रवीय गन्धक और उसके वाष्प के साम्य को अंकित करता है। बिन्दु 'त्रा' दूसरा त्रिक विन्दु है जो एकानत गन्धक, द्रवीय गन्धक तथा गन्धक वाष्प के साम्य को अंकित करता है। इस बिन्दु पर तापक्रम तथा दबाव का मान क्रमशः १२०° श तथा ०·०४ मिली मीटर है।

अब यदि वक्र 'क त्र' तथा 'ख त्रा' को बढा दिया जाय तो ये वक्र 'त्र त्रि' और

'त्रा त्रि' मित-स्थायी साम्यों को प्रदर्शित करेगे। ये दोनो बिन्दु 'त्रि' पर एक दूसरे को काटते है। यह तीसरा त्रिक बिन्दु है, परन्तु यह बिन्दु मित-स्थायी मण्डल को प्रदर्शित करता है। इस बिन्दु पर राम्बिक तथा द्रवीय गन्धक वाष्प के साम्य मे होना है। इस मित-स्थायी त्रिक बिन्दु का मान ११५° श तथा ०·०३ मिली-मीटर दबाव है।

वक्र 'त्र त्री' यह अकित करता है कि दबाव के बढाने मे राम्बिक तथा एकानत गन्धक का साम्य तापक्रम (equilibrium temperature) किस प्रकार प्रभावित होता है। जैसा कि वक्र से स्पष्ट है यह तापक्रम दबाव के बढाने मे बढता जाता है, अर्थात् दबाव की वृद्धि मे राम्बिक तथा एकानत गन्धक का परिवर्तनाक ऊंचा होता जाता है।

वक्र 'त्रा त्रो' एकानत गन्धक के गलनाक (melting point) पर दबाव के प्रभाव को अकित करता है। इस वक्र से भी यह प्रकट होता है कि दबाव बढाने से एकानत गन्धक का गलनाक बढता जाता है।

बिन्दु 'त्री', जिस पर वक्र 'त्र त्री' और 'त्रा त्री' एक दूसरे को काटते है, त्रिक बिन्दु है। इस पर एकानत गन्धक, राम्बिक गन्धक तथा द्रवीय गन्धक साम्य मे है। इस बिन्दु पर तापक्रम १५१° श तथा दबाव १२८८ वायुमण्डल के बराबर होता है। यह चौथा अचरीय बिन्दु है। यदि दबाव या तापक्रम को इससे बढा दिया जाय तो एकानत गन्धक की कला लुप्त हो जाती है और फिर मण्डल मे एक कला कम हो जाने से यह मण्डल एक-चरीय हो जाता है। यह एक-चरीय मण्डल 'त्रि त्री' वक्र की दिशा मे आगे चलने वाली रेखा से प्रदर्शित होता है और राम्बिक गन्धक तथा द्रवीय गन्धक के साम्य को प्रदर्शित करता है।

ऊपर कहा जा चुका है कि बिन्दु 'त्रि' मितस्थायी त्रिक बिन्दु है जिस पर राम्बिक गन्धक पिघलता है। वक्र 'त्रि त्री' इस गलनाक पर दबाव का प्रभाव प्रदर्शित करता है।

अब उन अवस्थाओं को देखना है जिनमे केवल एक ही कला उपस्थित हो। जैसा उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट है इन अवस्थाओ मे मण्डल द्वि-चरीय होगा और वर्ग पत्र पर ये मण्डल क्षेत्रफलो द्वारा प्रदर्शित होगे। क्षेत्रफल 'त्री त्र ख' द्रवीय गन्धक को, वक्र 'क त्र त्रा ख' के नीचे का क्षेत्रफल वाष्पीय गन्धक को, वक्र 'क त्र त्री' के बायी ओर का क्षेत्रफल राम्बिक गन्धक को तथा 'त्र त्रा त्री' के

बीच का क्षेत्रफल एकानत गन्धक की अकेली उपस्थिति को अंकित करता है। वक्र 'त्र त्रा त्री' के बाहर एकानत गन्धक स्थायी कला मे नही रह सकता।

१०० दो अवयवों का मण्डल—दो अवयवों के मण्डल के लिए कला नियम निम्न रूप ले लेता है—

$$\text{स्व} + \text{क} = \text{अ} + २$$
$$= २ + २ = ४$$

यदि मण्डल के दोनो अवयव एक ही कला मे उपस्थित हों, तो स्वातंत्र्य संख्या ३ हो जाती है, अर्थात् ऐसे मण्डलों मे तापक्रम और दबाव के अतिरिक्त तीसरा चर, मण्डल का सयोजन भी परिवर्तित किया जा सकता है। तीन चरों के परिवर्तन को साधारण वर्ग-पत्र के क्षेत्रफल पर प्रदर्शित नही किया जा सकता। इनको एक साथ प्रदर्शित करने के लिए त्रि-अक्षीय (three dimensional) चित्रण करना पड़ेगा। प्रायः वर्ग पत्र पर इन साम्यों को दिखलाने के लिए इन तीन चरो मे से एक को स्थिर मान लेते है और फिर दो का परिवर्तन सदैव की भांति 'य' तथा 'र' अक्षो पर अकित करते है। इस कार्य्य के लिए साधारणत दबाव को स्थिर मान लिया जाता है और 'य' अक्ष पर मण्डल का संयोजन तथा 'र' अक्ष पर तापक्रम को अकित किया जाता है।

१०१ लवणों के विलयन—दो अवयवों के मण्डल के उदाहरण के लिए हम लवणों के जलीय विलयन ले सकते है। इस मण्डल मे दो अवयव है—लवण तथा जल, जिनकी सहायता से मण्डल की प्रत्येक कला के संयोजन को प्रदर्शित किया जा सकता है।

यदि असंतृप्त अवस्था मे विलयन को लिया जाय, तो इसमे केवल दो कलायें उपस्थित होगी—विलयन तथा जल वाष्प। अतएव

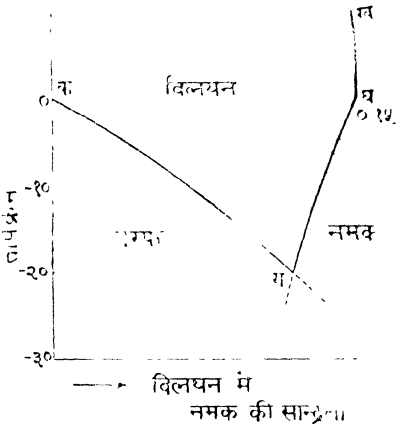
$$\text{स्व} + \text{क} = \text{अ} + २$$
$$\therefore \quad \text{स्व} = (२ + २) - २ = २$$

इस मण्डल की स्वातत्र्य सख्या २ होगी। अर्थात् इस मण्डल मे तापक्रम, वाष्प दबाव तथा सयोजन (विलयन मे लवण की सान्द्रता) इन तीनों में से किसी दो को परिवर्तित कर सकते है, तीसरा अपने आप निश्चित हो जायगा। उदाहरणार्थ यदि सान्द्रता तथा तापक्रम को निश्चित कर दे, तो विलयन का वाष्प दबाव एक पूर्व-निश्चित मात्रा ही मे होगा।

अब यदि लवण का संतृप्त विलयन लिया जाय और विलयन के साथ ठोस लवण भी उपस्थित हो तो मण्डल में तीन कलायें हो जाएँगी, अर्थात् मण्डल एक-चरीय हो जायगा। स्पष्ट है कि विलयन का तापक्रम स्थिर कर देने से विलयन की सान्द्रता तथा वाष्प दबाव दोनों ही निश्चित हो जाते हैं।

इसी प्रकार यदि लवण का एक तनु (dilute) विलयन लिया जाय और उसे ठंढा किया जाय, तो ०° श से नीचे एक निश्चित तापक्रम पर उस विलयन से बरफ जम कर अलग होने लगेगी। ऐसी अवस्था में भी मण्डल में ३ कलायें उपस्थित होंगी—ठोस बरफ, विलयन तथा जल-वाष्प; अर्थात् मण्डल एक-चरीय हो जायगा।

यदि विलयन को इसी प्रकार ठंढा करते जाएँ तो एक अवस्था वह आएगी जब विलयन भी लवण के प्रति संतृप्त हो जायगा—इस अवस्था पर हिमीकरण के साथ ही साथ विलयन से लवण भी पृथक होने लगेगा। इस साम्य पर मण्डल में चार कलायें होंगी—दो ठोस, विलयन तथा वाष्प। स्पष्ट है कि यह मण्डल अचरीय होगा। इस बिन्दु को **सुद्राव बिन्दु** (eutectic point) कहते हैं। इस बिन्दु पर विलयन से विलेय तथा विलायक दोनों एक साथ पृथक होने लगते हैं। वे जिस मिश्रण के रूप में पृथक होते हैं उस मिश्रण को **सुद्राव मिश्रण** (eutectic mixture) कहते हैं।



चित्र ३१—
सोडियम क्लोराइड—जल का मण्डल

नमक (सोडियम क्लोराइड)—जल का मण्डल—चित्र ३१ में नमक तथा जल के साम्य का मण्डल प्रदर्शित किया गया है। नमक दो प्रकार के मणिभीय रूप में रह सकता है—द्वि-जल संयोजित ($NaCl \cdot 2H_2O$; सो क्ल . २ ह्₂ओ) तथा अजलीय ($NaCl$; सो क्ल)। चित्र पर मण्डल को प्रदर्शित करने के लिए मण्डल के वाष्प दबाव को स्थिर मान लिया गया है और 'य' अक्ष

पर विलयन में नमक की सान्द्रता तथा 'र' अक्ष पर तापक्रम को अंकित किया गया है।

चित्र में 'क' जल के हिमाक (०°) को प्रदर्शित करता है। यदि जल मे नमक विलीन हो तो उसका हिमांक नीचा होता जाता है, यह तथ्य वक्र 'क ग' से प्रदर्शित होता है। वक्र 'क ग' को हिमीकरण वक्र कह सकते है। यह वक्र विलयन, बरफ तथा वाष्प के साम्य को प्रदर्शित करता है। इस मण्डल में ३ कलायें है, अतएव इस मण्डल की स्वातन्त्र्य संख्या १ है।

इसी प्रकार चित्र में वक्र 'ग घ' द्वि-जल-संयोजित नमक (ठोस), विलयन तथा जल वाष्प के साम्य को प्रदर्शित करता है। इस वक्र के प्रत्येक विन्दु पर नमक का संतृप्त विलयन ठोस नमक तथा जल वाष्प के साथ साम्य अवस्था मे उपस्थित होता है। स्पष्ट है कि ३ कलायें एक साथ उपस्थित होने के कारण यह मण्डल भी एक-चरीय होगा। यदि मण्डल के तापक्रम को स्थिर कर दिया जाय, तो विलयन की सान्द्रता तथा वाष्प दबाव दोनो इस वक्र पर निश्चित हो जाते है; अतएव इस वक्र को नमक का **विलेयता वक्र** (solubility curve) कह सकते है।

हिमीकरण वक्र 'क ग' तथा विलेयता वक्र 'घ ग' एक दूसरे को बिन्दु 'ग' पर काटते हैं। अर्थात् इस बिन्दु पर विलयन से बरफ तथा नमक दोनों एक साथ प्रथक होने लगते है। स्पष्ट है कि चार कलाये एक साथ उपस्थित होने के कारण यह बिन्दु अचरीय होगा। जैसा ऊपर लिखा गया है इस बिन्दु को सुद्राव बिन्दु कहते है। नमक के विलयन के लिए सुद्राव बिन्दु –२१·२° है और इस सुद्राव मिश्रण में नमक की प्रतिशतता २२·४ होती है।

उपर्युक्त व्यवहार नमक (सोडियम क्लोराइड) का कोई विशिष्ट गुण नही है। सभी लवण पानी मे इसी प्रकार का व्यवहार प्रदर्शित करते है; निम्न सारणी मे कुछ लवणों के लिए सुद्राव स्थिरांक दिये गए है—

*

लवण	सुद्राव मिश्रण मे लवण की प्रतिशतता	सुद्राव-तापक्रम °श
Na Cl (सो क्ल)	२२·४	–२१·२
KI (प आ)	५२	–२२
KCl (प क्ल)	१९ ७	–११ १
NH_4Cl ($न_2 ह_4 क्ल$)	१८·६	–१५·८
$MgCl_2$ (म $क्ल_2$)	२१·६	–३३·६
$CaCl_2$ (कै $क्ल_2$)	२९ ८	–५५
KOH (प ओ ह)	३१ ५	–६५

जैसा ऊपर बतलाया गया है नमक दो प्रकार के जल योजित मणिभ बनाता है। ०·१५° के नीचे द्वि-जल योजित लवण स्थायी होता है और इसके ऊपर अजल लवण। वक्र 'ग घ' की भाति वक्र 'घ ख' भी नमक का विलेयता वक्र है जिस पर अजल नमक, विलयन तथा जल-वाष्प साम्य मे रहते है। ये दोनो वक्र बिन्दु 'घ' पर मिलते है जो एक अचरीय विन्दु होगा क्योकि इस पर चार कलाये—अजल नमक, द्वि-जल सयोजित नमक, विलयन तथा वाष्प उपस्थित होती है।

जो लवण जल-योजित मणिभ नही बनाते, उनके लिए विलेयता वक्र **सतत वक्र** (continuous curve) का रूप ले लेता है। उदाहरण के लिए पोटैसियम आयोडाइड जल योजित लवण नही बनाता। पोटैसियम आयोडाइड तथा जल के मण्डल का चित्र भी नमक के चित्र की ही भाति होता है। पोटैसियम आयोडाइड के लिए सुद्राव विन्दु 'ग' का तापक्रम –२२° होता है और इस पर सुद्राव मिश्रण मे पोटैसियम आयोडाइड की सान्द्रता ५२ प्रतिशत होती है। सोडियम क्लोराइड तथा पोटैसियम आयोडाइड के चित्रो मे केवल एक अन्तर विशेष होता है कि पोटैसियम आयोडाइड का विलेयता वक्र सतत होगा।

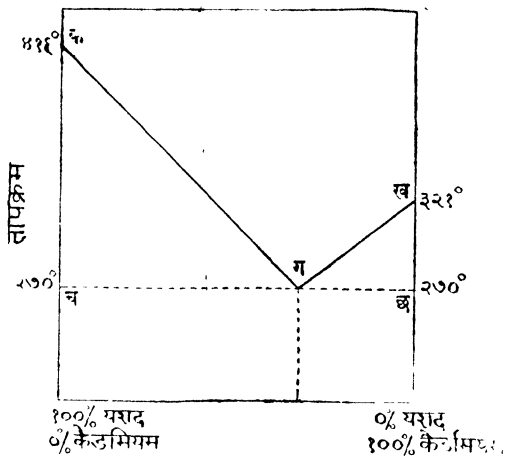
हिमीकारक-मिश्रण (freezing mixture)—उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट है कि यदि बरफ मे नमक डालते जाएँ तो उसका गलनाक नीचा होता जायगा और इससे मिश्रण का तापक्रम ०° से नीचा हो जायगा। नमक की मात्रा बढाते जाने पर मिश्रण और ठंढा होता जायगा, इस विधि से निम्नतम तापक्रम—मण्डल के सुद्राव विन्दु तक पहुँचाया जा सकता है। ऐसे मिश्रणों को अन्य मण्डलों के ठंढा करने या द्रवीय मण्डलों को जमाने या गैसों को द्रवीकृत करने के लिए

प्रयोग किया जाता है इसलिए इन्हे **हिमीकारक या द्रावक मिश्रण** का नाम दिया गया है।

१०२. मिश्र धातुओं के हिमांक--मिश्र धातुओ के हिमाक का अध्ययन करते समय भी दबाव को स्थिर माना जा सकता है। इसलिए एक चर (दबाव) स्थिर कर देने के कारण कला नियम निम्न रूप ले लेगा :--

$$\text{स्व} + \text{क} = \text{अ} + १$$

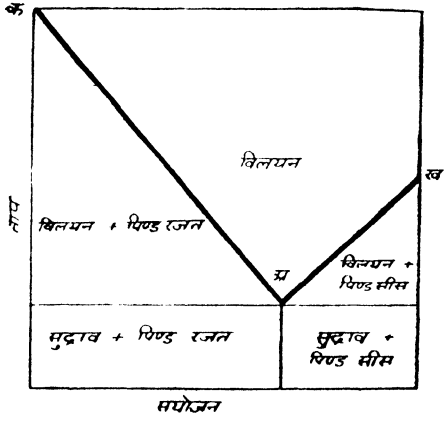
यदि हम केवल दो धातुओं के मण्डल का अध्ययन करे, तो 'अ' का मान २ होगा और कला नियम 'स्व + क = ३' द्वारा दिखलाया जा सकेगा।



चित्र ३२--यशद तथा कैडमियम का मण्डल

चित्र ३२ मे यशद (zinc) तथा कैडमियम के साम्य को प्रदर्शित किया गया है। यशद तथा कैडमियम दो ऐसे धातुओं के उदाहरण है जो पिघली अवस्था मे पूर्णतया मिश्र्य होते है, अर्थात् द्रवीय अवस्था मे इनका मिश्रण सदैव एक कला मे होता है। बिन्दु 'क' यशद के हिमाक (४१९°)को अंकित करता है। यदि द्रवित यशद मे कुछ कैडमियम विलीन हो, तो उसका हिमाक नीचा हो जाता है। यह तथ्य रेखा 'क ख' द्वारा प्रकट होता है। यह रेखा दो कलाओं--ठोस यशद तथा यशद मे कैडमियम के विलयन के साम्य को प्रदर्शित करती है। इस मण्डल

के लिए कला नियम 'स्व + क = ३' मे 'क' का मान २ रखने पर स्वातंत्र्य १ आयेगी। इसी प्रकार बिन्दु 'ख' शुद्ध कैडमियम के हिमांक (३२१°) को प्रदर्शित करता है तथा वक्र 'ख ग' ठोस कैडमियम तथा द्रवित विलयन के साम्य को दिखलाता है। यह दोनों वक्र बिन्दु 'ग 'पर मिलते हैं जिस पर दोनों धातुये एक साथ हिमीकृत होने लगती है। इस बिन्दु पर ३ कलाये––ठोस यशद, ठोस कैडमियम तथा द्रवित विलयन एक साथ उपस्थित है। अस्तु यह बिन्दु अचरीय होगा और इसे **सुद्राव बिन्दु** (eutectic point) कहते है। कैडमियम और यशद के मण्डल के लिए सुद्राव तापक्रम २७०° है।



चित्र ३३––रजत तथा सीसे का मण्डल

इसी प्रकार चित्र ३३ मे रजत तथा सीसे के मण्डल का साम्य प्रदर्शित किया गया है। बिन्दु 'क' तथा 'ख' क्रमश. शुद्ध रजत तथा शुद्ध सीसे के हिमांक (९६१° तथा ३२७°) प्रदर्शित करते है। चित्र में रेखा 'क अ' द्रवित धातुओं के विलयन तथा ठोस (या पिण्ड) रजत के साम्य को दिखलाती है और इसी प्रकार रेखा 'ख अ' द्रवित विलयन तथा ठोस (पिण्ड) सीसे के साम्य को प्रदर्शित करती है। इन दोनों रेखाओं का मिलन बिन्दु 'अ' अचरीय है और मण्डल के सुद्राव बिन्दु को प्रकट करता है। इस मण्डल के सुद्राव तापक्रम का मान ३०३° है तथा सुद्राव मिश्रण मे रजत और सीसे की प्रतिशतता क्रमशः ९७·६ तथा २·४ होती है।

पैटिन्सन (Pattinson) **की विधि द्वारा सीसे के अयस्कों** (ores) **से रजत का निष्कर्षण**––इस विधि से वस्तुतः चादी पृथक तो नही की जाती, पर खानो से निकले अयस्क मे इसकी सान्द्रता बढाई जा सकती है। सीसे के अयस्को मे इसकी मात्रा केवल ०·२% होती है और इस विधि से उसे २·४% तक किया जा सकता

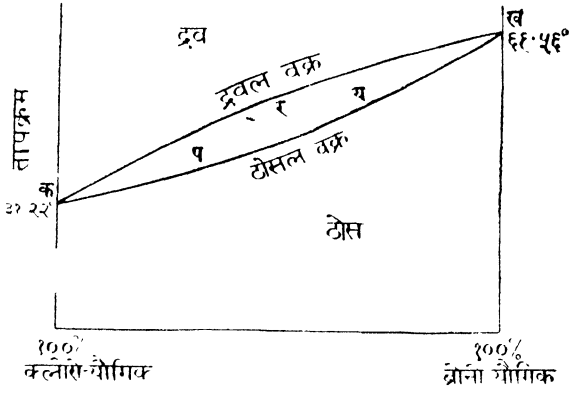
पैटिन्सन विधि में कला नियम का प्रयोग किया गया है। अयस्क से प्राप्त मिश्र-धातु को पिघला लिया जाता है और फिर गले हुए पदार्थ को धीरे धीरे ठंढा करते हैं। ऐसा करने पर जब तापक्रम का मान चित्र ३३ में दिखलाई गई रेखा 'अ ख' के किसी बिन्दु के बराबर पहुँचता है तो द्रव से सीसा पृथक होने लगता है। तापक्रम और अधिक नीचा करने पर सीसा द्रव से हिमीकृत होकर पृथक होता जाता है और द्रव के संयोजन का परिवर्तन रेखा 'ख अ' के अनुसार होता है। इस ठोस सीसे को मिश्रण से अलग करते जाते हैं। जब मण्डल का तापक्रम ठंढा हो कर ३०३° पर पहुँचता है तो द्रव में रजत की प्रतिशतता २·४ होती है। यह मण्डल चित्र में बिन्दु 'अ' द्वारा प्रदर्शित किया गया है। इस बिन्दु पर रजत तथा सीसा दोनों सुद्राव मिश्रण के रूप में पृथक हो जाते है। इस प्रकार इस विधि से मिश्र धातु में रजत की प्रतिशतता लगभग ०·२ से २·४ तक हो जाती है। इस विधि से रजत की प्रतिशतता इससे अधिक नही बढाई जा सकती। अब इस मिश्रण से खर्पर विधि (cupellation) द्वारा चाँदी पृथक कर ली जाती है।

१०३. ठोसों के विलयन—उपर्युक्त उदाहरणों में जो दो धातुये मण्डल बनाती है वे ठोस अवस्था में अमिश्र्य हैं। अब हम ऐसे दो ठोस पदार्थों के साम्य का अध्ययन करेंगे जो ठोस अवस्था में भी पूर्णतया मिश्र्य हो। ऐसे मण्डलों में ठोस सदैव १ ही कला में पृथक होंगे और इसलिए इस प्रकार के मण्डलो में कभी भी दो से अधिक कलायें उपस्थित न होगी (इस वर्णन में भी हमने मण्डल के वाष्पीय दबाव को स्थिर मान लिया है)। अर्थात् मण्डल के लिए नियम 'स्व + क = अ + १' के अनुसार स्वातंत्र्य संख्या कभी भी १ से कम न होगी और इस मण्डल के चित्र में कही भी अचरीय बिन्दु न आयगा।

पूर्णतया मिश्र्य ठोस-युगलों के उदाहरण स्वरूप स्वर्ण तथा प्लैटिनम या क्लोरोसिनामिक एलडीहाइड तथा ब्रोमोसिनामिक एलडीहाइड दिए जा सकते है। चित्र ३४ में क्लोरो तथा ब्रोमो-सिनामिक एलडीहाइड के साम्य को प्रदर्शित किया गया है।

बिन्दु 'क' तथा 'ख' क्रमशः शुद्ध क्लोरो तथा शुद्ध ब्रोमो यौगिकों का गलनाक (melting point) या हिमाक (freezing point) अंकित करते है। वक्र 'क य ख' यह दिखलाता है कि इन दोनो यौगिकों के मिश्रण का गलनाक मिश्रण के संयोजन के साथ कैसे परिवर्तित होता है। इस मण्डल में सदैव दो ही

कलायें, ठोसीय विलयन तथा द्रवीय-विलयन, रहेंगे; अतएव यह मण्डल बराबर एक-चरीय रहेगा और एक सतत वक्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकेगा।



चित्र ३४—दो मिश्र्य ठोसों का मण्डल

चित्र में वक्र 'क य ख' के अतिरिक्त एक अन्य वक्र 'क र ख' भी है। यह वक्र संयोजन के परिवर्तन के साथ मिश्रण के हिमाक के परिवर्तन को प्रदर्शित करता है। किसी भी शुद्ध ठोस पदार्थ का गलनाक निश्चित तथा स्थिर होता है और यदि कुल पदार्थ को पिघलाया जाय तो सब का सब पदार्थ इसी तापक्रम पर पिघलेगा। इस द्रव को यदि जमने दिया जाय तो समस्त द्रव गलनाक के बराबर ही तापक्रम पर जम जायगा। अर्थात् शुद्ध पदार्थों के लिए गलनाक तथा हिमांक निश्चित तथा समान ही होते है। यह बात अशुद्ध पदार्थ या पदार्थों के मिश्रण के लिए बिल्कुल ठीक नही है। ठोस पदार्थों के मिश्रण को गरम करने पर वह एक तापक्रम पर पिघलना आरम्भ कर देता है। परन्तु समस्त मिश्रण इसी तापक्रम पर नहीं पिघल जाता वरन् कुल मिश्रण के पिघलने के पहले ही मिश्रण का तापक्रम इस तापक्रम से ऊँचा हो जाता है। इसी प्रकार यदि इसी मिश्रण को द्रवीय अवस्था में लेकर ठंढा करें तो वह जिस तापक्रम पर जमना आरम्भ करता है वह उस तापक्रम से कुछ ऊँचा होता है जिस पर वह मिश्रण पिघलने लगा था। साधारणतः जिस तापक्रम पर ठोस मिश्रण पिघलना आरम्भ करता है उसे उसका **गलनांक** कह देते है और जिस तापक्रम पर द्रव मिश्रण जमना आरम्भ करता है उसे उस मिश्रण

का **हिमांक** कहते हैं। इस विवरण से यह स्पष्ट हो जाता है कि साधारणतः मिश्रणों का हिमांक गलनांक से थोड़ा ऊँचा होता है। इसीलिए चित्र मे मिश्रण का हिमाक वक्र 'क र ख' गलनाक वक्र 'क य ख' से ऊँचा है। स्पष्ट है कि वक्र 'क य ख' किसी तापक्रम पर मिश्रण के ठोस अवस्था मे संयोजन को प्रकट करता है, इसलिए इस वक्र को **ठोसल वक्र** (solidus) कहते हैं। इसी प्रकार वक्र 'क र ख' किसी तापक्रम पर मिश्रण के द्रव अवस्था के सयोजन को अकित करता है, अतएव इस वक्र को **द्रवल** (liquidus) वक्र कह सकते है।

१०४. दो से अधिक अवयवों वाले मण्डलों का साम्य—उदाहरण के लिए यदि हम ३ अवयवों का मण्डल ले, तो इसके लिए कला नियम निम्न रूप ले लेगा—

$$\text{स्व} + \text{क} = \text{अ} + ?$$
$$= ५$$

यदि इस मण्डल मे केवल एक कला उपस्थित हो, तो मण्डल की स्वातत्र्य संख्या ४ होगी। चित्र पर चारों स्वातत्र्य सख्याओं को दिखलाना असम्भव है। यदि इनमें से १ चर को स्थिर मान लिया जाय तो बचे हुए तीन चरों को 'य' 'र' तथा 'ल' अक्षों पर दिखलाया जा सकता है और इस प्रकार कलाओ के साम्य को प्रदर्शित करने के लिए एक ठोसीय रूप आ जायगा। तीन चरों को कागज के क्षेत्रफल पर प्रदर्शित करने के लिए एक अन्य विधि का प्रयोग किया गया है जिसमें संयोजन को एक सम-त्रिभुज की तीन भुजाओं पर अंकित कर देते हैं। इन विधियों का वर्णन तुम्हे भौतिक रसायन की किसी अधिक विस्तृत पुस्तक मे मिल जायगा।

प्रश्न

१. मात्रा अनुपाती नियम का प्रयोग विषमावयवी साम्यों के अध्ययन मे किस प्रकार कर सकते हो, उदाहरण दे कर समझाओ।

२. अमोनियम हाइड्रोजन सलफाइड का वाष्प दबाव २५·१° पर ५०·१ सेण्टी-मीटर है। यदि यह मान लिया जाय कि अमोनियम हाइड्रोजन सलफाइड वाष्प पूर्णतया अमोनिया तथा हाइड्रोजन सलफाइड मे विघटित हो जाता है;

तो यदि उसे ठोसीय अवस्था में २५·१° पर एक ऐसे पात्र में गरम करें जिसमें पहले से ही ३२ सेण्टीमीटर दबाव पर अमोनिया हो, तो इस मण्डल का कुल दबाव कितना होगा ?

(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९४०; उत्तर ५९·५ सेण्टी मीटर)

३ एक विशिष्ट तापक्रम पर अमोनियम हाइड्रोजन सलफाइड का विघटन दबाव ३२ सेण्टीमीटर है। इसी तापक्रम पर यदि उसे हाइड्रोजन सलफाइड के आधिक्य में विघटित किया जाय, तो मण्डल का कुल दबाव ४० सेण्टीमीटर होता है। इस मण्डल में केवल अमोनिया का आंशिक दबाव निकालो।

(लखनऊ, बी० एस-सी०, १९४०; उत्तर, ८ सेण्टी मीटर)

४. कला नियम की व्याख्या कीजिए। इस नियम की उपयोगिता बरफ-जल तथा जल वाष्प के मण्डल मे प्रदर्शित कीजिए।

(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९४३, १९५२)

५ कला नियम तथा उसकी उपयोगिता पर एक निबन्ध लिखिए।

(मद्रास, १९३७; प्रयाग १९४९)

६. कला नियम की व्याख्या कीजिए। इस नियम की उपयोगिता एक अवयव वाले ऐसे मण्डल मे प्रदर्शित कीजिए जिसमे एक से अधिक ठोस कलाये हो।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४०)

७ निम्न की परिभाषा दीजिए—(१) अवयव, (२) कला, (३) चर।

निम्न साम्यो मे कला नियम का उपयोग कीजिए—

(क) सोडियम क्लोराइड विलयन तथा वाष्प

(ख) पोटैसियम आयोडाइड तथा जल

(पजाब, बी० एस-सी० १९४८)

८ कला नियम की व्याख्या कीजिए तथा उसमे प्रयोगित शब्दों की परिभाषा दीजिए। कला नियम का उपयोग निम्न मण्डलों में कीजिए—

(१) गन्धक का मण्डल तथा

(२) यशद-कैडमियम का मण्डल

(बम्बई, १९४२)

९. कला नियम की विवेचना कीजिए। बतलाइए कि इस नियम का प्रयोग निम्न विधियों मे किस प्रकार हुआ है—

(क) हिमीकरण मिश्रण बनाने मे तथा

(ख) सीसे से चाँदी निकालने में।

(पंजाब, बी० एस-सी०, १९४२)

१०. कला नियम से तुम क्या समझते हो ? इसकी सहायता से किसी एक अवयव वाले मण्डल की व्याख्या कीजिए ।

(लखनऊ, बी० एस-सी०, १९४७, १९४९)

११. कला नियम की व्याख्या कीजिए तथा उसमे प्रयुक्त पारिभाषिक शब्दो को समझाइए। इस नियम के आधार पर किस प्रकार पैटिन्सन विधि द्वारा सीसे से चाँदी निष्कर्षित की जाती है ?

(लखनऊ, बी० एस-सी०, १९४४)

अध्याय ६

विलयन

(Solutions)

१०५. विलयन की परिभाषा—दो या दो से अधिक पदार्थों के समावयवी मिश्रण को **विलयन** (घोल) कहते हैं। यह मिश्रण पूर्णतया समावयवी होना चाहिए। अगले अध्याय में हम कुछ ऐसे मिश्रणों का वर्णन करेंगे जो आँख से देखने पर तो बिल्कुल समावयवी दिखलाई पड़ते हैं, परन्तु सूक्ष्म दर्शकी या अतिसूक्ष्म दर्शकी (ultra microscope) द्वारा देखने पर उनकी विषमावयवता प्रकट हो जाती है, ऐसे विलयन यथार्थतः विलयन नही हैं और इनको श्लैषाभ या कोलायड (colloid) कहते हैं—दूध ऐसे ही मिश्रण का एक उदाहरण है।

विलयन के दो घटक होते हैं जिन्हें **विलायक** (solvent) तथा **विलेय** (solute) कहते हैं। साधारणतया द्रवों मे ठोस पदार्थ घुले (विलीन) होते हैं, ऐसे विलयनों मे द्रव को विलायक तथा ठोस को विलेय माना जाता है। परन्तु जब विलयन के दोनों घटक एक ही कला मे उपस्थित होते हैं, तो विलायक तथा विलेय में पहचान करना प्रायः बहुत कठिन हो जाता है। उदाहरण के लिए ऐलकोहल और जल पूर्णतया मिश्र्य द्रव हैं—ऐसे विलयनों मे अधिक मात्रा में उपस्थित घटक को विलायक तथा कम मात्रा मे उपस्थित घटक को विलेय कहते है। घटकों के दृष्टिकोण से अगले पृष्ठ पर दिखलाए गए ९ प्रकार के विलयन हो सकते हैं। इन ९ प्रकार के सम्भव विलयनों मे से निम्न ३ प्रकार के विलयनों के उदाहरण नही मिलते—(१) द्रवो के विलयन गैसों में, (२) द्रवो के विलयन ठोस पदार्थों में तथा (३) ठोस पदार्थों के विलयन गैसों में। पहले तथा तीसरे विलयनो के उदाहरण स्वरूप धुआँ, और कुहरा लिया जा सकता है, परन्तु वस्तुतः ये विषमावयवी मिश्रण होते है और श्लैषाभ माने जाते

हैं, यथार्थ विलयन नहीं। शेष ६ प्रकार के विलयनों का वर्णन एक एक कर के दिया जायगा।

विलेय	विलायक
(क) गैस	(१) गैस
	(२) द्रव
	(३) ठोस
(ख) द्रव	(१) गैस
	(२) द्रव
	(३) ठोस
(ग) ठोस	(१) गैस
	(२) द्रव
	(३) ठोस

१०६. गैसों में गैसों के विलयन—समस्त गैसें परस्पर प्रत्येक मात्रा में मिश्र्य या मिलनशील (miscible) होती हैं, अस्तु वे किसी भी अनुपात में पारस्परिक विलयन बना सकती हैं। गैसों के मिश्रण में किसी भी गैस की सान्द्रता (concentration) साधारणतः उसके आंशिक दबाव (partial pressure) द्वारा व्यक्त की जाती है। **मिश्रण में किसी गैस का आंशिक दबाव वह दबाव होता है जो वह गैस मिश्रण के आयतन के बराबर स्थान घेरने पर डालती है।** मिश्रण में गैसों के आंशिक दबाव के बारे में डाल्टन ने एक नियम प्रतिपादित किया है। इसके अनुसार **गैसों के किसी मिश्रण का कुल दबाव उसके घटकों के आंशिक दबावों का योगफल होता है।**

उदाहरण—यदि एक लिटर वाले फ्लास्क में तापक्रम स्थिर रखते हुए ६०० मिलीमीटर दबाव पर ८०० घ० से० (घन सेण्टीमीटर) ऑक्सिजन तथा ८०० मिलीमीटर दबाव पर ७५० घ० से० नाइट्रोजन ले ली जाय, तो मिश्रण का कुल दबाव कितना होगा?

बॉयल के नियम '$द \times आ = द_१ \times आ_१$' की सहायता से निकाला जा सकता है कि

मिश्रण में ऑक्सिजन का आंशिक दबाव $(द_१) = \frac{६०० \times ८००}{१०००}$ मि०मी०

$= ४८०$ मि०मी०

तथा मिश्रण में नाइट्रोजन का आंशिक दबाव $(द_२) = \frac{८०० \times ७५०}{१०००}$ मि०मी०

$= ६००$ मि०मी०

$\therefore$ मिश्रण का कुल दबाव $= द_१ + द_२$

$= (४८० + ६००)$ मिलीमीटर

$= १०८०$ मिलीमीटर

१०७. द्रवों में गैसों के विलयन—समस्त गैसे अधिक या न्यून मात्राओं में द्रवों मे विलयशील होती है। यह विलीन ऑक्सिजन ही है जो पानी मे रहने वाले जीवों के लिए श्वास का काम देती है। द्रवो मे गैसों की विलयशीलता (घुलनशीलता) व्यक्त करने के लिए दो मुख्य विधियों का प्रयोग हुआ है—(१) द्रव के १०० ग्राम मे विलयित गैस की मात्रा ग्रामो मे तथा (२) द्रव के १ घन सेण्टीमीटर मे विलीन होने वाली गैस का आयतन स० त० द० पर व्यक्त किया जाता है। दूसरी विधि द्वारा व्यक्त गैस की विलयशीलता को प्रायः गैस का **अवशोषण गुणांक** (absorption coefficient) कहते है।

जल तथा ऐलकोहल में गैसों के अवशोषण गुणांक

गैस	जल		ऐलकोहल	
	०°	२५°	०°	२५°
हाइड्रोजन	० ०२१४८	० ०१७५४	० ०६९३	०·०६६१
ऑक्सिजन	० ०४८८९	० ०२८३१	० २३३७	०·२१७१
नाइट्रोजन	० ०२३५४	० ०१४२४	.....	०·१३१२
कार्बन डाइऑक्साइड	१ ७१३	० ७५९	४ ४८	.....
सलफर डाइऑक्साइड	७९ ७९	३२ ७९	.....	.....
हाइड्रोजन क्लोराइड	५०६	.....	.....	.....
अमोनिया	१३००	.....	.....	...

१०८. हेनरी (Henry) का नियम—द्रवों मे गैसो के विलयन वाले मण्डलों मे दो कलाये होती है—(१) गैस और (२) विलयन। इन मण्डलों मे

अवयव भी दो होते हैं—(१) गैस तथा (२) विलायक। अतएव कला नियम के अनुसार—

$$\text{स्व} + \text{क} = \text{अ} + २$$
$$\text{स्व} + २ = २ + २$$

अर्थात् $$\text{स्व} = २$$

ये मण्डल द्वि-चरीय होते हैं। अतएव यदि मण्डल का तापक्रम स्थिर कर दिया जाय, तो विलयन की सान्द्रता तथा गैस का दबाव दोनों परिवर्तित हो सकते हैं। इसी प्रकार दबाव स्थिर कर देने पर तापक्रम तथा विलयन की सान्द्रता परिवर्तनशील या चरीय रहती है।

गैसों के दबाव के साथ उनकी विलयशीलता के परिवर्तन के बारे में हेन्री ने सन् १८०३ मे एक नियम प्रतिपादित किया। इसके अनुसार **निश्चित तापक्रम पर द्रव के एक विशिष्ट आयतन में जो गैस की मात्रा (म) घुलती है वह गैस के दबाव (द) के अनुपात में होती है।**

अर्थात् $$\text{म} \propto \text{द}$$

$$\therefore \quad \frac{\text{म}}{\text{द}} = \text{स्थि}$$

निम्न तालिका मे विभिन्न दबावो पर ऑक्सिजन की जल मे विलयशीलता द्वारा हेन्री के नियम की सत्यता प्रदर्शित की गई है—

२५° श पर जल मे ऑक्सिजन की विलयशीलता

गैस का दवाव (द) (सेण्टीमीटरो मे)	१ लिटर जल में विलयन गैस की मात्रा (म) (ग्रामो मे)	म/द
७६·०	$४·०८ \times १०^{-२}$	$५·३६९ \times १०^{-४}$
६१·०	$३·२५ \times १०^{-२}$	$५·३२८ \times १०^{-४}$
४१·४	$२·२० \times १०^{-२}$	५.३१४×१०^{-४}
३०·०	$१ ६० \times १०^{-२}$	$५·३३३ \times १०^{-४}$
१७ ५	$०·९५ \times १०^{-२}$	$५ ४२९ \times १०^{-४}$

१०९. द्रवा में गैसों की विलयशीलता पर तापक्रम का प्रभाव—साधारण अनुभव से तुम्हें ज्ञात होगा कि द्रवो मे ठोस पदार्थो की विलयशीलता

तापक्रम बढाने से बढ जाती है। परन्तु साधारणत. गैसों का स्वभाव इसके विपरीत है, गैसों की विलयशीलता तापक्रम ऊँचा करने से कम हो जाती है। इसका कारण यह है कि गैसे जब द्रवों मे घुलती है तो साधारणतया ताप का क्षेपण होता है। लाशेटेलिये नियम द्वारा यह स्पष्ट है कि तापक्रम ऊँचा करने से ताप क्षेपण वाली क्रिया कम होगी अर्थात् द्रव मे गैसों की विलयशीलता मे कमी आ जायगी। तापक्रम का यह प्रभाव सभी गैसों के लिए देखा गया है, केवल हाइड्रोजन तथा निष्क्रिय (inert) गैसो की विलयशीलता पहले तापक्रम बढाने पर घटती है और फिर बढना आरम्भ कर देती है। निम्न सारणी मे १०० ग्राम जल मे विभिन्न तापक्रमो पर ऑक्सिजन की विलयशीलता दिखलाई गई है--

१०० ग्राम जल में ऑक्सिजन की विलयशीलता (ग्रामों मे)

०°	२०°	४०°	६०°	८०°	१००°
०·००६९४५	० ००४३३१	०·००३०८२	० ००२२७४	० ००१३८१	०·०००

उपर्युक्त प्रयोगो में विभिन्न तापक्रमों पर विलयशीलता नापने के लिए गैस का दबाव प्रत्येक प्रयोग में ऐसा रक्खा गया है कि उसके दबाव तथा उस तापक्रम पर जल के वाष्प दबाव का योगफल ७६० मिलीमीटर हो। यदि गैस हेन्री के नियम का पालन करती है तो विलायक के क्वथनांक पर उसमे प्रत्येक गैस की विलयशीलता शून्य हो जाना चाहिए। क्वथनांक पर विलायक का वाष्पीय दबाव ७६० मिली मीटर हो जाता है अतएव इस तापक्रम पर गैस का दबाव शून्य रह जाता है। परन्तु वस्तुतः उबालने से विलीन गैस की अन्तिम मात्राओं का निकालना बहुत कठिन होता है, उदाहरणतः जल को काफी देर उबालने के बाद भी उसमे हवा की थोडी विलीन मात्रा रह ही जाती है।

कुछ गैसो को द्रव से उबालने की क्रिया के द्वारा नही निकाला जा सकता; ये गैसें विलायक के साथ स्थिर क्वथनाक वाले मिश्रण (constant boiling mixtures) बनाती है। उदाहरण के लिए जल मे ७६० मिलीमीटर दबाव पर हाइड्रोजन क्लोराइड के २०·२४% विलयन का क्वथनाक १०८·५°

होता है। यदि विलयन की सान्द्रता २०·२४% से कम है तो विलयन को उबालने पर पहले जल वाष्प निकलेगी और जब विलयनकी सान्द्रता २०·२४% हो जायगी तो कुल का कुल द्रव एक साथ आसवित (distil) हो जायगा। यदि विलयन की सान्द्रता इससे अधिक है तो उसे उबालने पर पहले हाइड्रोजन क्लोराइड गैस निकलेगी परन्तु ज्योही विलयन की सान्द्रता २०·२४% होगी कुल विलयन अपरिवर्तित रूप में आसवित होने लगेगा। पहले यह समझा जाता था कि इस सान्द्रता पर विलयन यौगिक H Cl. १० H_2O (ह क्ल, १० ह$_२$ ओ) के रूप में होता है। यदि यह ठीक होता, तो मण्डल पर कुछ भी दबाव हो लेकिन इस मिश्रण की सान्द्रता स्थिर रहनी चाहिए। परन्तु यदि मण्डल पर दबाव परिवर्तित कर दिया जाय तो स्थिर क्वथनांक वाले मिश्रण की सान्द्रता में भी अन्तर आ जाता है, इसलिए यह स्पष्ट है कि २०·२४% वाला मिश्रण यौगिक नही है।

११०. **ठोस पदार्थों में गैसों के विलयन**—ठोस पदार्थो मे साधारणत: गैसों की विलयशीलता बहुत कम होती है—उदाहरण के लिए ८००° श पर १ ग्राम चाँदी में १ वायुमण्डल दबाव पर ०·३५ घन सेण्टीमीटर ऑक्सिजन विलीन होती है और यह गैस चाँदी में सब से अधिक विलयशील गैस है। परन्तु कुछ ठोस पदार्थो में कुछ विशिष्ट गैसों की विलयशीलता बहुत अधिक होती है—उदाहरणार्थ पैलेडियम अपने आयतन से लगभग १००० गुनी हाइड्रोजन को विलयित कर लेता है तथा कोयला बहुत सी गैसों को अधिक मात्रा में शोषित कर लेता है। यह बात ध्यान देने योग्य है कि यह आवश्यक नही है कि जितनी गैस कोई ठोस पदार्थ शोषित कर लेता है वह सब उस ठोस पदार्थ मे विलयित हो ही जाती है। विलयन के अतिरिक्त कभी कभी ठोस पदार्थ गैस के साथ यौगिक भी बना सकता है या गैस ठोस पदार्थ के केवल पृष्ठीय तल पर **अधिशोषित** (adsorbed) भी रह सकती है।

यथार्थ विलयन—कला नियम की सहायता से यथार्थ भौतिक विलयनों को अन्य प्रकारों से शोषित गैस के मण्डलों से पहचाना जा सकता है। यदि गैस ठोस के साथ केवल एक भौतिक ठोसीय विलयन ही बनाती है, तो इस मण्डल मे गैस तथा विलयन केवल दो ही कलाये होती है। इस मण्डल के अवयवो की संख्या भी २ है, अतएव कला नियम के अनुसार—

$$\text{स्व} + \text{क} = \text{अ} + २$$

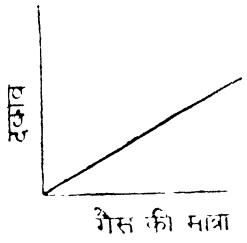
अथवा $$\text{स्व} + २ = २ + २$$

,, $$\text{स्व} = २$$

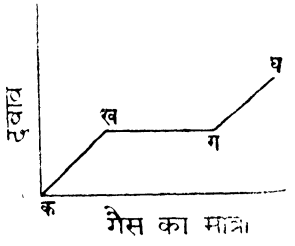
यह मण्डल द्वि-चरीय होता है; अर्थात् तापक्रम स्थिर कर देने पर गैस का दबाव तथा विलयन की सान्द्रता एक दूसरे पर निर्भर करेंगे। हेन्री नियम के अनुसार यदि दबाव 'द' पर ठोस की किसी विशिष्ट मात्रा में विलयित होने वाली गैस की मात्रा 'म' हो, तो

$$\text{म}/\text{द} = \text{स्थि}$$

अर्थात् यदि भौतिक विलयनों के लिए 'य' अक्ष पर विलयित गैस की मात्रा और 'र' अक्ष पर गैस का दबाव अंकित करे, तो चित्र ३५ मे दिखलाई गई सरल रेखा प्राप्त होगी।



चित्र ३५



चित्र ३६

कभी कभी ऐसा भी सम्भव है कि गैस पहले तो ठोस पदार्थ में घुल कर एक ठोसीय विलयन बनाए परन्तु जब उसकी सान्द्रता एक निश्चित मान पर पहुँच जाय तो एक नवीन ठोसीय विलयन बनने लगे जो पहले ठोसीय विलयन से मिश्र्य न हो। ऐसी अवस्था में मण्डल में ३ कलायें विद्यमान होंगी और यह अवस्था चित्र ३६ में त्रिक बिन्दु 'ख' द्वारा दिखलाई गई है। आरम्भ मे इस मण्डल मे केवल दो कलायें हैं और यदि एक चर तापक्रम को स्थिर कर दिया जाय तो कला नियम के अनुसार—

$$\text{स्व} + \text{क} = \text{अ} + १$$

$$\therefore \quad \text{स्व} + २ = २ + १$$

$$\therefore \quad \text{स्व} = १$$

अर्थात् आरम्भ में जब एक ही ठोसीय कला है, तो मण्डल एक-चरीय होगा। (रेखा 'क ख') परन्तु जब दूसरा अमिश्र्य ठोसीय विलयन भी बनने लगेगा तो मण्डल अचरीय हो जायगा। इस विन्दु (ख) पर मण्डल की स्वातन्त्र्य संख्या शून्य हो जायगी, इसके आगे का वक्र 'य' अक्ष के समानान्तर एक सरल रेखा (ख ग) है। इस पर दबाव तथा दोनों ठोसीय कलाओं की सान्द्रता सब स्थिर रहता है केवल दोनों ठोसीय कलाओं की आपेक्षिक मात्रा परिवर्तित होती जाती है। ऐसा भी सम्भव है कि यदि गैस का दबाव बढ़ाते ही चलें जाएँ, तो क्रमशः पहला ठोसीय विलयन पूर्णतया दूसरे में परिवर्तित हो जाए। ऐसा हो जाने पर मण्डल मे फिर केवल दो ही कलाये रह जाएँगी और मण्डल एक-चरीय हो जायगा, तब इसे सरल रेखा 'ग घ' द्वारा दिखलाया जा सकता है।

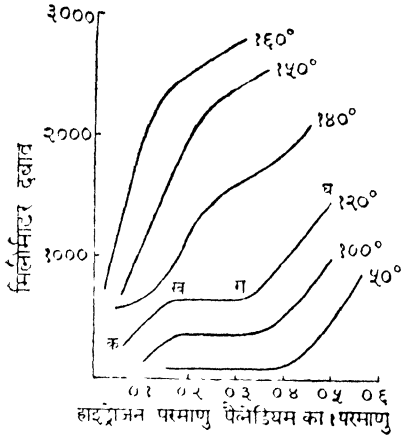
यौगिक का बनना—यदि गैस ठोस विलायक के साथ सयोग करके यौगिक बनाती है, तो जब तक ठोस पदार्थ की कुल मात्रा यौगिक में न परिवर्तित हो जायगी तब तक गैसीय कला मे कोई विशेष दबाव नही होगा क्योंकि ठोस पदार्थों का वाष्पीय दबाव बहुत कम होता है। हाँ, जब ठोस पदार्थ की सब मात्रा यौगिक में परिवर्तित हो जायगी और यदि यह यौगिक गैस को विलयित करने की शक्ति रखता है, तो उसके बाद मण्डल ऊपर वर्णन किया हुआ व्यवहार प्रदर्शित करेगा।

अधिशोषण (adsorption)—यह तुमने प्रायः अनुभव किया होगा कि काँच तथा चीनी के उपकरण वायु से जल वाष्प अधिशोषित कर लेते हैं। इस शोषित जल वाष्प के तल को हटाना बडा ही कठिन कार्य्य है। इसको पूर्णतया दूर करने के लिए उपकरण को वायु-शून्य मे बहुत देर तक ऊँचे तापक्रम तक गरम करना आवश्यक होता है। यह केवल बाह्य तल का कार्य्य है और इसीलिए साधारणतः अधिशोषण का साम्य-स्थापन बहुत शीघ्र हो जाता है क्योंकि इसमें ठोस पदार्थ के आन्तरिक भाग पर कोई प्रभाव नही पड़ता।

अधिशोषण बहुत ही व्यापक क्रिया है। अधिकतर ठोसीय पदार्थ इसे प्रदर्शित करते हैं, कार्बन द्वारा गैसों का शोषण इसी क्रिया का उदाहरण है। यह तलीय क्रिया है अतएव यदि चूर्ण कर के ठोस पदार्थ का तल बढ़ा दिया जाय, तो इस क्रिया की मात्रा बढ़ जाती है। इसी अधिशोषण की क्रिया से श्लैषाभ (colloid) स्थायी होते हैं और यह क्रिया श्लैष रसायन में बहुत प्रमुख भाग लेती है, इसलिए इसका वर्णन उसी अध्याय में विस्तार पूर्वक मिलेगा।

१११. पैलेडियम धातु द्वारा हाइड्रोजन का शोषण--ग्रैहम (Graham) ने १८६६ मे यह गवेषणा की कि पैलेडियम धातु को यदि गरम कर लिया जाय तो उसमे हाइड्रोजन को अधिक मात्रा में शोषित करने का गुण उत्पन्न हो जाता है। ग्रैहम का यह विचार था कि शोषित हाइड्रोजन घनीकृत (condense) हो जाती है और एक प्रकार की धातु में परिवर्तित हो जाती है। इसी आधार पर शोषित हाइड्रोजन का नाम अन्य धातुओं की तरह 'हाइड्रोजीनियम' (hydrogenium) रक्खा गया।

सन् १८७४ मे ट्रूस्ट (Troost) तथा हाउतेफायले (Hautefeuille) ने इस शोषण क्रिया पर दबाव के प्रभाव का अध्ययन किया। उन्होंने अपने प्रयोगो के प्राप्त फलो को वर्ग पत्र पर अकित किया तो चित्र ३७ में दिखलाए गए वक्र प्राप्त हुए। इन वक्रो को समझाने के लिए उन्होने कल्पना की कि वक्र का पहला भाग 'क ख' तो भौतिक विलयन को प्रदर्शित करता है और इस भाग मे मण्डल हेन्री के नियम का नियम का पालन करता है। भाग 'ख ग' यौगिक बनने की क्रिया को अंकित करता है। इस भाग मे दो ठोसीय कलायें--(१) भौतिक विलयन, तथा (२) यौगिक--उपस्थित होती हैं; अतएव यह वक्र 'य' अक्ष के समानान्तर रेखा है। 'ग' विन्दु पर सब ठोस यौगिक में परिवर्तित हो गया है और यह यौगिक भी हाइड्रोजन के लिए विलायक का कार्य्य कर सकता है इसलिए वक्र का 'ग घ' भाग प्राप्त होता है। 'ग' विन्दु पर उन्होंने देखा कि पैलेडियम का प्रत्येक इकाई आयतन ६०० आयतन हाइड्रोजन ले लेता है। इस विन्दु पर पैलेडियम-हाइड्रोजन का शुद्ध यौगिक उपस्थित होगा। अतएव पैलेडियम तथा हाइड्रोजन का घनत्व क्रमशः १२ तथा ०·०००० ९ ले लेने पर इस यौगिक में पैलेडियम



चित्र ३७--पैलेडियम द्वारा हाइड्रोजन का अधिशोषण

तथा हाइड्रोजन का भारात्मक अनुपात १२ : ६०० × ०·०००० ९ = १२ : ०·०५४ होगा। इससे इस यौगिक का सूत्र Pd_3H (पै$_3$ ह) आता है।

१८९५ मे रूजबूम (Roozeboom) तथा ह्वायटसेमा (Hoitsema) ने यह मत प्रकट किया कि 'य' अक्ष के समानान्तर वक्र 'ख ग' यौगिक बनने की क्रिया को प्रदर्शित नही करता वरन् जैसा अभी बतलाया जा चुका है यह वक्र दो विभिन्न ठोसीय विलयनो के बनने से प्राप्त हो सकता है। इन दोनो सम्भव सुझावो मे से यथार्थ तथ्य को जानने के लिए उन्होने इस मण्डल का अध्ययन विभिन्न तापक्रमों पर किया। यदि 'य' अक्ष के समानान्तर वक्र यौगिक बनने को प्रकट करता है तो बिन्दु 'ग' पर प्रत्येक तापक्रम पर पैलेडियम तथा हाइड्रोजन की प्रतिशतता एक ही होगी। ऐसा सम्भव हो सकता है कि किसी विशिष्ट तापक्रम के बाद यह यौगिक स्थायी न हो और दूसरा यौगिक बने, परन्तु इस स्थिति मे भी कम से कम दस विशिष्ट तापक्रम तक तो बिन्दु 'ग' पर मण्डल का सयोजन स्थिर रहेगा। परन्तु यदि यह केवल दो विभिन्न विलयनों के कारण है तो विन्दु 'ग' केवल यह अकित करेगा कि ये दोनो ठोस विलयन कब मिश्य हो जाते है और ऐसी स्थिति मे तापक्रम के परिवर्तन के साथ बिन्दु 'ग' पर मण्डल का सयोजन स्थिर रहना आवश्यक नही है। चित्र ३७ से स्पष्ट है कि बिन्दु 'ग' पर मण्डल का सयोजन स्थिर नही है। अतएव वक्रों का 'य' अक्ष के समानान्तर भाग 'ख ग' दो अमिश्य ठोस घोलों का बनना सूचित करता है।

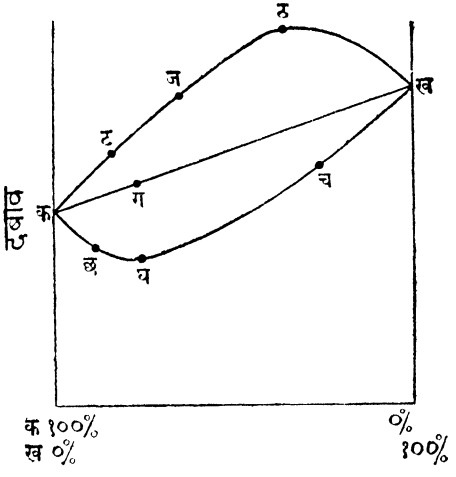
११२ द्रवों में द्रवों के घोल--द्रवो मे द्रवों के घोलों को निम्न तीन भागों उमे बॉटा जा सकता है--

(क)	(ख)	(ग)
पूर्णतया मिश्य द्रव (उदाहरण जल तथा ऐलकोहल)	आशिक मिश्य द्रव (उदाहरण जल तथा ईथर)	अमिश्य द्रव (उदाहरण जल तथा बेजीन)

११३ पूर्णतया मिश्य द्रव--ऐलकोहल तथा जल ऐसे द्रवो के उदाहरण है जो परस्पर प्रत्येक मात्रा मे मिश्य है। इस गुण मे वे गैसो के समान होते है।

साधारणतः जब दो मिश्र्य द्रव विलयन बनाते हैं तो आयतन मे कुछ कमी होती है। कुछ द्रव-युगलों के परस्पर मिलाने से तो ताप क्षेपण होता है और कुछ में ताप शोषण। इन मिश्रणों को आसवन द्वारा पृथक किया जा सकता है।

इस मण्डल मे केवल २ कलाये विलयन तथा वाष्प होगे और इसमे अवयव भी दो है, अस्तु कला नियम के प्रयोग से स्पष्ट है कि मण्डल द्वि-चरीय (bivariant) होगा। यदि इनमे से एक चर, तापक्रम स्थिर कर दिया जाय, तो मण्डल की स्वातंत्र्य संख्या १ बचेगी। अब यदि मिश्रण के सयोजन (composition) को 'य' अक्ष पर तथा वाष्प दबाव को 'र' अक्ष पर अंकित किया जाय, तो वाष्प दबाव पर मिश्रण के सयोजन का प्रभाव प्रदर्शित करते हुए वक्र सतत आएँगे, क्योंकि मण्डल की स्वातत्र्य संख्या १ है। इस प्रकार विभिन्न द्रव युगलो के लिए चित्र ३८ मे दिखलाए गए वक्र प्राप्त होगे। वक्र 'क ग ख' मे प्रत्येक बिन्दु पर मिश्रण के वाष्प दबाव का मान शुद्ध घटको के वाष्प दबाव के मध्य मे है। ऐसे मिश्रणो का क्वथनाक सदैव घटको के क्वथनाको के बीच मे रहता है तथा ऐसे मिश्रण (उदाहरण के लिए 'ग' बिन्दु से प्रदर्शित मिश्रण) को आसवित करने पर अधिक वाष्पशील द्रव 'ख' की प्रतिशतता वाष्प मे अधिक होगी। इस वाष्प को यदि द्रवित कर लिया जाय तो प्राप्त द्रव में 'ख' की मात्रा आरम्भिक मिश्रण की अपेक्षत अधिक होगी। इस विधि को बार बार दुहराने पर मिश्रण के घटको को पृथक किया जा सकता है। इस प्रकार की पृथककरण विधि को **'आंशिक आसवन'** (fractional distillation) कहते है।



चित्र ३८—पूर्ण मिश्र्य द्रवो का वाष्प-दबाव

वक्र 'क छ च ख' में एक निम्नतम विन्दु 'घ' है। इस बिन्दु पर वाष्प दबाव दोनों घटकों के वाष्प दबाव से नीचा है; इस प्रकार इन विलयनों का एक निश्चित सान्द्रता पर क्वथनांक उच्चतम होता है। इस प्रकार के विलयन का एक उदाहरण जल में हाइड्रोजन क्लोराइड का विलयन पीछे दिया जा चुका है। यदि ऐसे विलयन के मिश्रण (च) को आसवित किया जाय तो इसमें 'घ' मिश्रण की आपेक्षतः घटक 'ख' अधिक है इसलिए वाष्प में 'ख' घटक की मात्रा आपेक्षतः अधिक होगी और 'ख' की मात्रा द्रव मे कम होती जायगी। जब 'ख' की मात्रा बिन्दु 'घ' से प्रदर्शित मिश्रण तक पहुँच जायगी तो कुल मिश्रण एक साथ आसवित हो जायगा। इसी प्रकार मिश्रण 'छ' लेकर चलने पर आरम्भ में वाष्प मे 'क' की मात्रा अधिक होगी और द्रव मे 'क' की मात्रा कम होती जायगी। जब मिश्रण का सयोजन 'घ' विन्दु से प्रकट होगा तो वह कुल एक साथ आसवित होने लगेगा।

वक्र 'क ट ठ ख' मे एक उच्चतम बिन्दु 'ठ' है। इस बिन्दु द्वारा अंकित मिश्रण का वाष्प दबाव उच्चतम है, अर्थात् इस मिश्रण (ठ) का क्वथनाक अन्य सब मिश्रणों से नीचा होगा। यदि ऐसे विलयन के अन्य किसी मिश्रण (ट या ज) को आसवित किया जाय तो बिन्दु 'ठ' के निम्नतम क्वथनांक पर मिश्रण 'ठ' आसवित होने लगेगा और यह तब तक होगा जब तक मिश्रण का एक घटक समाप्त न हो जाए। इसके बाद क्वथनांक ऊंचा होगा और बचा हुआ घटक अपने क्वथनांक पर आसवित होने लगेगा। इस प्रकार के विलयन का एक उदाहरण एथिल ऐलकोहल तथा जल का विलयन है। जल तथा ऐलकोहल के क्वथनांक क्रमशः १००° तथा ७८·३७° है, परन्तु ९५·५९% एलकोहल तथा ४·४१% जल का मिश्रण एक निम्नतम क्वथनांक ७८·१३° पर उबलता है। यही कारण है कि अजल ऐलकोहल बनाना इतना कठिन कार्य्य है। आसवन की विधि इसके लिए नही प्रयोग की जा सकती क्योंकि यदि अधिक जल प्रतिशतता वाला मिश्रण लेकर आरम्भ करें तो ९५·५९% ऐलकोहल सर्वप्रथम ७८·१३° पर आसवित हो जायगा और फलास्क मे केवल जल बच जायगा। इस निम्नतम क्वथनांक वाले मिश्रण का संयोजन आंशिक आसवन द्वारा नहीं बदला जा सकता, इसलिए इससे जल निकालने के लिए रासायनिक विधियों—जैसे कैलसियम ऑक्साइड, अजल कापर सलफेट या धात्वीय कैलसियम की रासायनिक क्रियाओं का सहारा लेना पडता है।

निम्न तालिकाओं मे उच्चतम तथा निम्नतम क्वथनांक वाले कुछ विलयनों के उदाहरण दिए गए हैं—

उच्चतम क्वथनांक वाले विलयन

घटक क	घटक ख	क का क्वथनांक °श	ख का क्वथनाक °श	विलनयन का उच्चतम क्वथनाक °श	उच्चतम क्वथनांक वाले विलयन मे 'क' की प्रतिशतता
जल	नाइट्रिक अम्ल	१००	८६	१२५·५	३२
जल	हाइड्रोजनक्लोराइड	१००	−८४	१०८ ५	७९·७६
फीनोल	एनिलीन	१८१·५	१८४·३५	१८६·२२	४२
एसीटोन	क्लोरोफार्म	५६·४	६१·२	६४·७	२०

निम्नतम क्वथनांक वाले विलयन

घटक क	घटक ख	'क' का क्वथनाक °श	'ख' का क्वथनांक °श	विलयन का निम्नतम क्वथनाक °श	निम्नतम क्वथनांक वाले विलयन मे 'क' की प्रतिशतता
जल	एथिल ऐलकोहल	१००	७८·३	७८·१५	४·४३
एथिल ऐलकोहल	क्लोरोफार्म	७८ ३	६१·२	५९·४	७·००
एथिल ऐलकोहल	एथिल एसीटेट	७८·३	७७·१५	७१·८	३०·९८
बेंजीन	साइक्लोहेक्सेन	८०·२	८०·७५	७७·५	५५

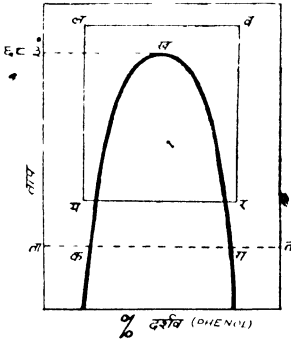
११४. आंशिक मिश्र्य द्रव—बहुत से द्रव युगल ऐसे होते हैं कि वे एक

दूसरे मे आशिक मात्राओं ही मे विलयशील हो सकते है, समस्त मात्राओ मे नही। इनकी पारस्परिक विलयशीलता पर तापक्रम का विशेष प्रभाव पडता है। हम निम्न तीन द्रव युगलो की विलयशीलता का अध्ययन करेगे--

(क) जल तथा फीनोल का मण्डल—जब फीनोल (दर्शव, phenol) तथा जल को मिलाया जाता है तो यह मिश्रण दो पृथक स्तलो मे विभक्त हो जाता है--एक स्तल मे फीनोल का विलयन जल में होता है और दूसरे स्तल मे जल का विलयन फीनोल मे। मण्डल का तापक्रम ऊँचा करने पर दोनो स्तलो मे विलयशीलता मे वृद्धि होती है--अर्थात् जलीय कला मे फीनोल अधिक विलयित होता है और फीनोल वाली कला मे जल अधिक विलीन होता जाता है। अन्त मे एक ऐसे उच्चतम तापक्रम पर पहुँचते है जिस पर दोनो स्तलो मे फीनोल की प्रतिशतता बराबर हो जाती है। निम्न तालिका से यह तथ्य स्पष्ट हो जाता है--

जल तथा फीनोल का मण्डल (रोथमुण्ड, Rothmund)

तापक्रम °श	१०	२०	३०	४०	५०	६०	६५	६८·३
जलीय कला मे फीनोल की प्रतिशतता	७ ५	८ ५	८·७	९ ७	१२ ०	१७ ५	२२ ७	३६·१
फीनोल वाली कला मे जल की प्रतिशतता	०	७२·२	६९·९	६६·८	६२·७	५६ २	४९ ७	३६ १



जल ३९--जल-फीनोल मण्डल

चित्र ३९ मे 'य' अक्ष पर फीनोल की प्रतिशतता तथा 'र' अक्ष पर तापक्रम अकित कर के जल तथा फीनोल के मण्डल को प्रदर्शित किया गया है। **जिस तापक्रम पर दोनों कलायें मिल कर एक ही कला बना लेती है उसे चरम-विलयन तापक्रम** (critical solution temprature) **कहते है।** इस तापक्रम से ऊँचे तापक्रमो पर जल तथा फीनोल पूर्णतया मिश्य होगे। किन्ही दो द्रव युगलो के चरम-विलयन तापक्रम पर अशुद्धियो की उपस्थित का बहुत प्रभाव पडता है और

इस गुण को द्रव युगलों की शुद्धता परखने के लिए प्रयोग किया जा सकता है।

उच्चतम चरम विलयन तापक्रम वाले अन्य मण्डल

मण्डल के घटक	चरम विलयन तापक्रम °श	चरम विलयन तापक्रम पर में प्रथम घटक की प्रतिशतता
मेथिल ऐलकोहल--हेक्सेन	४२·६	३०·१
कार्बन डाइसलफाइड--मेथिल एलकोहल	३५·७	८५
एनिलीन-हेक्सेन	५९·६	५२
बेजीन--गन्धक	१६३	३५

(ख) ट्राइ-एथिलएमीन (tri-ethyl amine) तथा जल का मण्डल— उपर्युक्त मण्डल के व्यवहार के विपरीत ट्राइ-एथिल एमीन तथा जल १८·५° सेण्टीग्रेड से नीचे तापक्रमों पर पूर्णतया मिश्य होते है। इससे ऊंचे तापक्रमो पर वे दो अमिश्य कलाये बनाते है। तापक्रम घटाने पर दोनों कलाओं मे इनकी पारस्परिक विलयशीलता बढती जाती है और अन्त मे एक निम्नतम तापक्रम पर दोनों कलाओ मे ट्राइ-एथिल एमीन की प्रतिशतना बराबर हो जाती है। इस निम्नतम तापक्रम को चरम-विलयन तापक्रम कहते है--यह निम्नतम तापक्रम है जिस पर ट्राइ-एथिल एमीन तथा जल दो पृथक कलाये बनाते है, इससे नीचे तापक्रमो पर ये दोनों कलाये मिल कर एक ही कला बना लेते है।

जल तथा ट्राइ-एथिलएमीन का मण्डल (रोथमुण्ड, Rothmund)

तापक्रम °श	७०	५०	३०	२०	१८·५
जलीय कला मे ट्राइएथिल एमीन की प्रतिशतता	१ ६	२·९	५·६	१५·५	३०
ट्राइ-एथिल एमीन की कला मे जल की प्रतिशतता	—	—	९६	७३	३०

मुख्यत कार्बनिक एमीन ही जल के साथ निम्नतम चरम विलयन तापक्रम वाले मण्डल बनाते है।

निम्नतम चरम विलयन तापक्रम वाले अन्य मण्डल

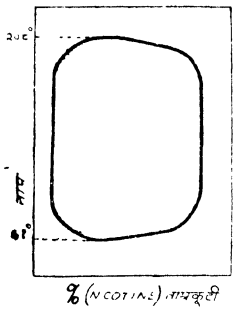
मण्डल के घटक	चरम विलयन तापक्रम °श	चरम तापक्रम पर विलयन मे प्रथम घटक की प्रतिशतता
जल तथा १–मेथिल-पिप्रेडीन	४८	९५
जल तथा डाइ-एथिल एमीन	१४३	८७

(ग) निकोटीन (nicotine) तथा जल का मण्डल––निकोटीन (ताम्रकूटी) तथा जल का मण्डल उपर्युक्त दोनों मण्डलों के गुण प्रदर्शित करता है। ६१° सेण्टीग्रेड से नीचे तापक्रमों पर जल तथा निकोटीन पूर्णतया मिश्य होते हैं। इससे ऊँचे तापक्रमों पर ये द्रव दो पृथक् कलायें बनाते है और यदि तापक्रम को ऊँचा करते जाएँ तो २०८° के लगभग ये दो पृथक कलाये फिर मिश्य हो जाती है। इस प्रकार यह मण्डल दो चरम विलयन तापक्रम (६१° तथा २०८°) प्रदर्शित करता है। केवल इन दोनों तापक्रमो के बीच मे मण्डल दो पृथक कलाये बनाता है।

जल तथा निकोटीन का मण्डल

निकोटीन की प्रतिशतता	६·८	७·८	१४·८	३२ २	४९·०	६८·८	८० २	८२·०
निम्न तापक्रम °श	९४	८९	६५	६१	६४	७२	८७	१२९
उच्च तापक्रम °श	९५	१५५	२००	२०८	२०५	१९०	१७०	१३०

उपर्युक्त अकों को वर्ग पत्र पर अकित करने मे चित्र ४० मे दिखलाया गया वक्र प्राप्त होता है। ऐसे मण्डलो पर दबाव बढाने से निम्न चरम विलयन तापक्रम ऊँचा और उच्च तापक्रम नीचा हो जाता है। इस प्रकार, मण्डल पर दबाव बढाने पर चित्र मे दिखलाए गए गोलाकार वक्र का क्षेत्रफल कम होता जाता है और अन्त में यह बिल्कुल शून्य हो जाता है। दूसरे शब्दों मे, दबाव बढा देने पर ये द्रव पूर्णतया मिश्य हो जाते है।



चित्र ४०––जल-निकोटीन मण्डल

उच्च तथा निम्न चरम विलयन तापक्रम वाले अन्य मण्डल

घटक	निम्न चरम-विलयन तापक्रम °श	प्रथम घटक की प्रतिशतता	उच्च चरम-विलयन तापक्रम °श	प्रथम घटक की प्रतिशतता
जल तथा मेथिल एथिल कीटोन	—६°	६९	१३३	८०
जल तथा β पिकोलीन	४९	९३	१५३	९१
जल तथा २—मेथिल पिप्रेडीन	७९	९६	२०७	६

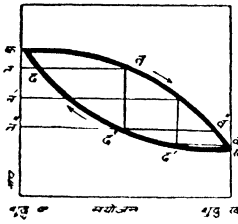
११५. अमिश्य द्रव (immiscible liquids)—इस प्रकार के मिश्रणों मे तीन कलायें (दो द्रवीय तथा एक गैसीय) और दो अवयव होगे। अस्तु कला नियम के प्रयोग—

$$\text{स्व} + \text{क} = \text{अ} + २$$
$$\therefore \text{स्व} + ३ = २ + २$$
$$\therefore \text{स्व} = १$$

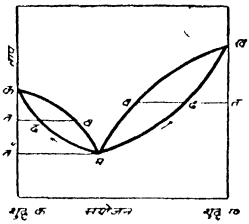
अर्थात् इस मण्डल की स्वातत्र्य सख्या १ होगी। अतएव यदि तापक्रम, दबाव या सयोजन इन तीनो मे से एक भी निश्चित कर दिया जाए तो शेष दोनो चर स्थिर मान ले लेगे। दूसरे शब्दो मे तापक्रम स्थिर कर देने पर मिश्रण का दबाव प्रत्येक सयोजन (composition) के लिए स्थिर रहेगा। अमिश्य द्रवों के मिश्रणों का वाष्प दबाव प्रत्येक तापक्रम पर घटको के वाष्प दबाव के योगफल के बराबर होता है। उदाहरण के लिए ४०° पर जल का वाष्प दबाव ५५·३२ मि० मी० है और ऑक्टेन (octane) का वाष्प दबाव ३०·८५ मि० मी० है, अतएव इनके किसी भी सयोजन के मिश्रण का वाष्प दबाव ४०° पर $(५५·३२+३०·८५)=८६·१७$ मि० मी० होगा।

११६. आंशिक आसवन (fractional distillation)—ऊपर बतलाया जा चुका है कि पूर्णतया मिश्य द्रवों के मिश्रण को बार बार आसवित

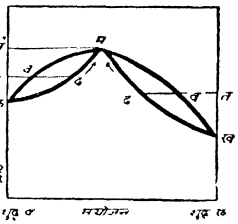
कर के उसके घटकों को पृथक किया जा सकता है। इस क्रिया को समझने के लिए मण्डल के सयोजन-तापक्रम वक्र का अध्ययन आवश्यक है। गत अध्याय के चित्र ३४ मे मिश्र्य ठोस पदार्थो के लिए द्रवल तथा ठोसल वक्र दिये गए थे। इसी प्रकार यदि द्रव-विलयन के संयोजन को 'य' अक्ष पर तथा क्वथनांक को 'र' अक्ष पर अकित करे तो चित्र ४१, ४२ तथा ४३ में दिखलाए गए वक्र प्राप्त होंगे।



चित्र ४१



चित्र ४२



चित्र ४३

चित्र ४१ मे सयोजन-क्वथनांक वक्र 'क द ख' है; इसमे प्रत्येक विन्दु पर क्वथनाक घटकों के क्वथनांको के मध्य में है और ऐसे ही वक्र वाले मण्डल आंशिक आसवन से पृथक किए जा सकते है। चित्र ४२ तथा ४३ मे क्वथनांक वक्र 'क म ख' है, इनमें बिन्दु 'म' पर विलयन का क्वथनाक क्रमशः निम्नतम तथा उच्चतम है। जैसा पहले कहा जा चुका है ऐसे वक्र वाले मण्डल आशिक आसवन से पृथक नही किए जा सकते।

अब हम चित्र ४१ के वक्रो का अध्ययन करेगे। यदि किसी तापक्रम 'त' पर उबलते हुए द्रव मिश्रण का संयोजन 'द' नापा जाए तो इस मिश्रण के स्पर्श में जो वाष्पीय कला होगी उसका संयोजन वह (द) नहीं होगा जो द्रवीय कला का है। अर्थात् इसी तापक्रम 'त' पर वाष्पीय कला मे अधिक वाष्पशील घटक 'ख' की प्रतिशतता अधिक होगी और वाष्प कला का संयोजन विन्दु 'व' से व्यक्त हो सकेगा। इसी प्रकार यदि प्रत्येक तापक्रम पर द्रवीय कला के स्पर्श मे वाष्प का संयोजन अंकित करे तो वक्र 'क व ख' प्राप्त होगा। यदि वक्र 'क द ख' को द्रवल वक्र कहे तो 'क व ख' को वाष्पल वक्र कह सकते हैं।

अब यदि 'द' संयोजन वाले द्रव को उबालें तो वह तापक्रम 'त' पर उबलेगा और इसके स्पर्श में वाष्पीय मिश्रण का संयोजन 'व' होगा। यदि इस 'व' संयोजन वाले वाष्प को द्रवीकृत करे तो बिन्दु द'' संयोजन का द्रव आएगा। यह द्रव उबालने पर तापक्रम त'' पर उबलेगा और इसके स्पर्श में जो वाष्प होगा उसमें आपेक्षतः वाष्पशील घटक 'ख' की मात्रा और भी अधिक होगी। इसी प्रकार इस विधि को बार बार दुहराने से अन्त मे वाष्प में केवल आपेक्षतः अधिक वाष्पशील घटक 'ख' ही रह जायगा। इसी प्रकार आंशिक आसवन द्वारा 'त' तापक्रम पर उबलने वाले द्रव-मिश्रण का पृथक्करण भी चित्र मे दिखलाया गया है।

निम्नतम तथा उच्चतम क्वथनांक वाले द्रव युगलों के मण्डल के वक्रों (चित्र ४२ तथा ४३) से स्पष्ट है कि इनमें उच्चतम तथा निम्नतम बिन्दु पर उबलने वाले द्रवीय मिश्रण तथा उसके स्पर्श में वाष्पीय कला का संयोजन (composition) बराबर हो जाता है, अतः ऐसे मिश्रणों को आशिक आसवन द्वारा पृथक नही किया जा सकता। उदाहरण के लिए यदि हम 'द' बिन्दु से अंकित (चित्र ४२) संयोजन वाले द्रव मिश्रण से आरम्भ करें तो यह मिश्रण तापक्रम 'त' पर उबलेगा और इसके स्पर्श मे वाष्प का सयोजन 'व' द्वारा व्यक्त होगा। इस वाष्प को द्रवीकृत कर के फिर उबाले और यदि इसी क्रिया को दुहराते जाएँ तो अन्त में 'म' बिन्दु से अंकित संयोजन वाला वाष्प आ जायगा। इसको द्रवीकृत कर के फिर उबालने पर मण्डल के सयोजन में कुछ अन्तर न होगा और यह निम्न क्वथनांक वाला मण्डल अपरवर्तित रूप में आसवित हो जायगा। इसी प्रकार द' संयोजन वाले मिश्रण से प्रारम्भ करने पर भी क्रमशः बिन्दु 'म' पर पहुँच जाएँगे और फिर यह स्थिर क्वथनांक वाला मिश्रण बिना परिवर्तित हुए आसवित हो जायगा। चित्र ४३ मे भी किसी बिन्दु से चल कर अन्त मे बिन्दु 'म' पर ही पहुँचते है जिस तापक्रम पर मण्डल के द्रवीय तथा वाष्पीय कलाओं के संयोजन मे कुछ अन्तर नही होता। इस प्रकार यह स्पष्ट हो जाता है कि जो द्रव निम्नतम या उच्चतम क्वथनांक वाले मिश्रण बनाते है उन्हे आशिक आसवन की विधि से पृथक करना असम्भव है। द्रवों के ऐसे स्थिर क्वथनाक वाले मिश्रण, जो बिना परिवर्तित हुए आसवित हो जाते है, समक्वाथी (azeot opic) मिश्रण कहलाते है और इनके आसवन को समक्वाथी आसवन कहते है।

आंशिक आसवन विधि को व्यवहारिक रूप मे प्रयोग करने के लिए आंशिकन स्तम्भ (fractionating columns) बहुत उपयोगी सिद्ध हुए हैं। आशिकन स्तम्भो मे बहुत से बल्ब होते है; ये स्तम्भ नलियों मे छोटी छोटी गोलियां या छल्ले भर कर भी बनाए जा सकते है, इस प्रकार उनका आन्तरिक तल बढ़ा दिया जाता है। फ्लास्क में उबलने वाले द्रव की वाष्प ऊपर चढ़ कर इनमें पहुँचती है तो वहाँ ठंढी हो कर द्रवीकृत हो जाती है। इस द्रव में आरम्भिक मिश्रण की अपेक्षा आपेक्षतः अधिक वाष्पशील घटक की प्रतिशतता अधिक होती है। यह द्रव फ्लास्क से ऊपर उठने वाले गरम वाष्प द्वारा फिर वाष्पीकृत हो जाता है और इसके बाद स्तम्भ के अगले भाग मे फिर द्रवित होता है। इस प्रकार स्तम्भों में यह क्रिया बार बार हुआ करती है जिसके फल स्वरूप स्तम्भ के ऊपरी भाग तक जो वाष्प पहुँचती है वह प्रायः केवल अधिक वाष्पशील घटक की ही होती है। इसे विद्रावक (condenser) द्वारा द्रवीकृत कर के एकत्रित कर लिया जाता है।

११७. समक्वाथी (azeotropic) **आसवन द्वारा अजलीय** (anhydrous or absolute) **ऐलकोहल बनाना**—जैसा ऊपर बतलाया गया है आशिक आसवन से ऐलकोहल में से लगभग ४%जल निकालना असम्भव है क्योंकि ९५·६%ऐलकोहल समक्वाथी मिश्रण बना लेता है। इस बची हुई जल की मात्रा को रासायनिक विधियों से दूर किया जाता है। इस कार्य्य के लिए साधारणतः उसे कैलसियम आक्साइड (चूने) के साथ आसवित करते है। इस विधि द्वारा ऐलकोहल की प्रतिशतता ९९·५ से ९९·९%तक पहुँच जाती है। इस अन्तिम ०·१%जल को रासायनिक विधि से भी दूर करना कठिन है और इसके लिए प्रायः समक्वाथी आसवन का प्रयोग किया जाता है।

ऐलकोहल, जल तथा बेंजीन क्रमशः १८·५, ७·४ तथा ७४·१ प्रतिशत के अनुपात में एक समक्वाथी मिश्रण बनाते है जो ६४·८५° श पर उबलता है। लगभग अजल ऐलकोहल मे कुछ बेजीन डाल कर उसका आंशिक आसवन करते हैं। उपर्युक्त त्रि-समक्वाथी मिश्रण का क्वथनांक सब से नीचा होने के कारण वह सब से पहले आसवित हो जाता है। मण्डल का सब जल इस समक्वाथी मिश्रण

के रूप में आसवित हो जाने पर बची हुई बेंजीन ऐलकोहल के साथ ६८·२५° श समक्वाथी मिश्रण बनाती है। सब बेंजीन इस प्रकार आसवित हो जाने के बाद केवल अजलीय ऐलकोहल बच रहता है जो ७८·३° पर आसवित होता है।

११८. **भाप-आसवन** (steam distillation)––इस अध्याय के पिछले भाग मे बतलाया जा चुका है कि अमिश्र्य द्रवों के मिश्रण का वाष्प दबाव उसके घटकों के वाष्प दबावो के योगफल के बराबर होता है। इस गुण का उपयोग जल से अमिश्र्य ऊँचे क्वथनाक वाले कार्बनिक द्रवों के शोधन मे किया जाता है। इनका क्वथनाक ऊँचा होने के कारण इन्हे अकेले आसवित करने मे अधिक ऊँचे तापक्रम तक गरम करना पडता है जिससे इनके विच्छेदित (decompose) होने की आशका रहती है। इसलिए ऐसे द्रवों को या तो कम दबाव पर आसवित कर के शुद्ध किया जाता है या इसके लिए भाप-आसवन की विधि का उपयोग करते है। इस कार्य्य के लिए जिस द्रव को शुद्ध करना है उसमे भाप प्रविष्ट कर के उसे गरम किया जाता है और इसके बाद जल तथा द्रव के मिश्र-वाष्पों को साधारण विधि से विद्रावको (condenser) द्वारा द्रवीकृत कर के एकत्रित कर लेते है। उपर्युक्त क्रिया मे जल तथा द्रव का जो मिश्रण आसवित होता है उसमे द्रव की प्रतिशतता निम्न गणना मे निकाली जा सकती है––

यदि मिश्रण के क्वथनाक पर द्रव तथा जल का वाष्प दबाव क्रमश. $द_१$ तथा $द_२$ हो और इनका वाष्प घनत्व क्रमशः $घ_१$ तथा $घ_२$ से अंकित किया जाय, तो मिश्र वाष्पों में द्रव तथा जल की भारात्मक निष्पत्ति $(द_१ \times घ_१) / (द_२ \times घ_२)$ के बराबर होगी। गैसों का वाष्प घनत्व अणु भार का आधा होता है, अतएव यदि द्रव तथा जल का अणु भार क्रमश. $अ_१$ तथा $अ_२$ हो, तो यह निष्पत्ति $(द_१ \times अ_१) / (द_२ \times अ_२)$ के बराबर होगी।

उदाहरण—७६० मिलीमीटर वायुमण्डल के दबाव पर नाइट्रोबेंजीन तथा जल के मिश्रण का क्वथनांक ९९° है। यदि ९९° पर जल का वाष्प दबाव ७३३ मिलीमीटर हो, तो आसृत (distilled) मिश्रण मे नाइट्रोबेंजीन की प्रतिशतता निकालो।

मिश्रण का क्वथनांक ९९° है।

अतएव ९९° पर मिश्रण का वाष्प दबाव ७६० मि० मी० होगा।

९९° पर जल का वाष्प दबाव = ७३३ मि० मी०

∴ ९९° पर नाइट्रोबेजीन का वाष्प दबाव = (७६०—७३३) मि० मी०

= २७ मि० मी०

जल का अणु भार = १८

तथा नाइट्रोबेंजीन का अणु-भार = १२३

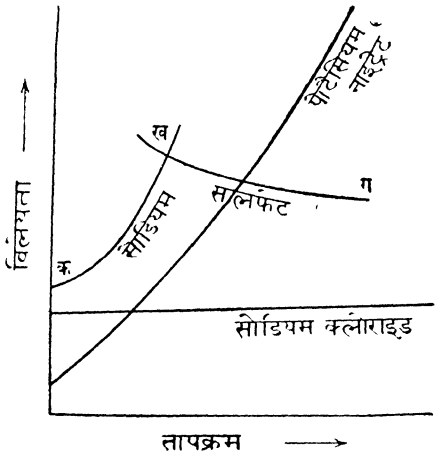
$$\therefore \quad \frac{\text{नाइट्रोबेजीन की मात्रा}}{\text{जल की मात्रा}} = \frac{१२३ \times २७}{१८ \times ७३३} = \frac{१}{३\cdot९४}$$

अर्थात् आसुत मिश्रण मे नाइट्रोबेजीन की प्रतिशतता = २०·२

११९. द्रवों में ठोस पदार्थों के विलयन—प्रायः ठोस पदार्थ विभिन्न द्रवों मे विलयशील होते है, परन्तु उनकी विलयशीलता की मात्रा विलायक तथा विलेय दोनों के स्वभाव पर निर्भर होती है। यदि विलेय पदार्थ की मात्रा विलयन मे बढाते जाएँ, तो एक ऐसी सीमा आती है जब अधिक पदार्थ विलीन नही हो सकता, ऐसे विलयनो को सतृप्त (saturated) विलयन कहते है। **किसी विशिष्ट तापक्रम पर संतृप्त विलयन के १०० ग्राम में पदार्थ की जितनी मात्रा विलीन होती है वह उस पदार्थ की विलेयता या विलयशीलता** (solubility) **कहलाती है।**

अधिकतर ठोस पदार्थ जब जल मे घुलते है तो ताप का शोषण होता है। अतएव ला-शेटेलिए सिद्धान्त के अनुसार साधारणतः ठोस पदार्थो की विलेयता तापक्रम बढाने से बढती जाती है। यदि 'य' अक्ष पर तापक्रम तथा 'र' अक्ष पर विलेयता अकित करे तो विलीन पदार्थ का **विलेयता वक्र** (solubility curves) प्राप्त हो जाता है। चित्र ४४ मे तीन विलेयता वक्र दिखलाए गए है। अधिकतर पदार्थो के विलेयता वक्र पोटैसियम नाइट्रेट की भाँति होते है और साधारणतः तापक्रम के साथ विलेयता बढती जाती है। सोडियम क्लोराइड इस का अपवाद है और इसका विलेयता वक्र लगभग 'य' अक्ष के समानान्तर है। कुछ लवण, जिनमे कार्बनिक अम्लों के कैलसियम लवण प्रमुख है, तापक्रम के साथ अपनी विलेयता मे कमी प्रदर्शित करते है। अधिकतर पदार्थो के विलेयता वक्र

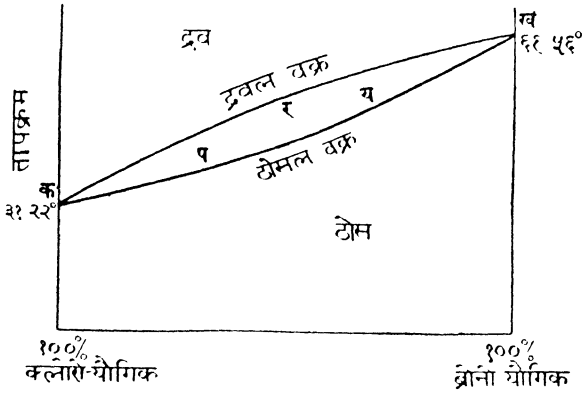
सतत होते है, परन्तु कुछ लवणों के वक्र जैसे सोडियम सलफेट का वक्र एक विशिष्ट तापक्रम पर सहसा ही अपनी दिशा परिवर्तित कर देता है। कला नियम की सहायता से इस विशेषता को इस प्रकार समझा जा सकता है कि



चित्र ४४—विभिन्न पदार्थों के विलेयता वक्र

ऐसे पदार्थो के ठोसीय कला मे दो भिन्न रूप होते है। उदाहरण के लिए सोडियम सलफेट दश-जल योजित ($Na_2 SO_4 \cdot १० H_2 O$, सो$_२$ ग ओ$_४$ १० ह$_२$ओ) लवण बनाता है जो ३२·३८° तक स्थायी रहते है, इससे ऊँचे तापक्रम पर अजलीय (anhydrous) लवण ($Na SO_4$, सो$_२$ ग ओ$_४$) स्थायी होता है। इसीलिए सोडियम सलफेट दो विलेयता वक्र देता है; ३२·३८° के नीचे विलयन के साम्य मे दश-जल योजित लवण रहता है तथा इसके ऊपर अजलीय लवण। ३२·३८° पर विलयन के साम्य में सोडियम सलफेट के दोनों ठोसीय रूप रहते है, इसीलिए यह चित्र ४४ मे 'ग' द्वारा प्रदर्शित एक त्रिक बिन्दु होगा।

१२०. **ठोस पदार्थों में ठोस पदार्थों के विलयन**—कभी कभी दो ठोस पदार्थों को द्रवित करके जब उनके मिश्रण को जमने दिया जाता है तो ठोस अवस्था में दो पृथक पदार्थ नही प्राप्त होते वरन् एक समावयवी मिश्रण प्राप्त होता है। इस समावयवी मिश्रण को **ठोसीय विलयन** (solid solution) कहते है। इस प्रकार का विलयन केवल एक ही कला बनाता है और कला नियम के विवेचन मे इस प्रकार के विलयन का वर्णन दिया जा चुका है, वही चित्र यहाँ फिर दिया जाता है। इसी प्रकार के वक्र रजत तथा स्वर्ण के मिश्र-धातु (alloy) और निकेल तथा कोबल्ट के मिश्र धातु मे भी प्राप्त होते है।



चित्र संख्या ४५—ठोसीय विलयन

प्रश्न

१. विभिन्न प्रकार के विलयनो के नाम तथा प्रत्येक के २ उदाहरण दीजिए।

२. निम्न नियमों की व्याख्या कीजिए तथा भौतिक रसायन मे इनका महत्त्व बतलाइए—

(क) डाल्टन का आंशिक दबाव का नियम

(ख) हेन्री का नियम

३. ठोस पदार्थों में गैस कितने प्रकार से शोषित हो सकती है ? सिद्ध कीजिए कि जब पैलेडियम धातु हाइड्रोजन शोषित करता है, तो यौगिक नही बनता वरन् ठोसीय विलयन बनते है।

४. पूर्णतया मिश्र्य तथा पूर्णतया अमिश्र्य द्रवों के मिश्रणों के लिए वाष्प दबाव संयोजन वक्रों की व्याख्या विस्तार पूर्वक कीजिए।

(मद्रास, बी० एस-सी०, १९४७)

५. निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए:—

(क) हेन्री का नियम तथा

(ख) आशिक आसवन।

(दिल्ली, बी० एस-सी०, १९४९)

६. दो द्रवों के विलयन से एक दूसरे को कैसे पृथक करोगे ? प्रयुक्त विधियों की उपयोगिता किन दशाओं में सीमित हो जाती है ? उपकरण के चित्र तथा उदाहरण दो।

(बम्बई, १९३६; कलकत्ता, १९३७)

७. आसवन पर द्रवों के मिश्रणों के व्यवहार की मीमासा कीजिए और उदाहरण दीजिए।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९३८;
मद्रास, बी० एस-सी०, १९४६)

८. भाप-आसवन विधि का आधारभूत सिद्धान्त समझाइए।

(कलकत्ता, १९४०)

९. भाप-आसवन का सिद्धान्त समझाइए और इस विधि की उपयोगिता प्रदर्शित कीजिए।

१०. निम्न पर सक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिये--

(क) ठोसीय विलयन,
(ख) चरम विलयन तापक्रम,
(ग) वितरण गुणाक
(घ) समक्वाथी-मिश्रण यौगिक नही होते।

(कलकत्ता, १९३६)

अध्याय १०

वितरण नियम

(Distribution Law)

१२१. **वितरण नियम**––गत अध्याय मे हमने विलयनो का अध्ययन किया है। इस अध्याय मे यह बतलाया जायगा कि यदि एक विलेय पदार्थ दो अमिश्च कलाओ मे एक साथ विलीन हो, तो उसका वितरण (distribution) किस प्रकार होगा।

उदाहरण के लिए यदि दो अमिश्य द्रव, जल तथा कार्बन टेट्राक्लोराइड ले लिए जाएँ और इस मिश्रण मे थोडी मात्रा आयोडीन की डाली जाय, तो आयोडीन दोनों द्रवों मे वितरित हो जाती है। यदि आयोडीन की सान्द्रता कार्बन टेट्राक्लोराइड तथा जल मे क्रमश: $सा_१$ तथा $सा_२$ हो, तो प्रयोगों द्वारा यह सिद्ध किया जा सकता है कि आयोडीन की कुल सान्द्रता कुछ भी हो, परन्तु निम्न सम्बन्ध प्रत्येक अवस्था मे सत्य होगा––

$$\frac{सा_१}{सा_२} = \text{स्थिराक}$$

उपर्युक्त सिद्धान्त बहुत व्यापक है और प्रयोगो द्वारा गैस-द्रव, गैस-ठोस, ठोस-द्रव, द्रव-द्रव सब प्रकार के मण्डलों के लिए सत्य सिद्ध हुआ है। इस सिद्धान्त को **वितरण नियम** (distribution or partition law) कहते है और इसकी परिभाषा निम्न शब्दों में की जा सकती है––**यदि कोई पदार्थ दो कलाओं के मण्डल में वितरित होता है, तो निश्चित तापक्रम पर दोनों कलाओं में उसकी सान्द्रता की निष्पत्ति स्थिर रहती है।**

यदि 'क' तथा 'ख' कलाओं मे किसी पदार्थ की सान्द्रता $सा_क$ तथा $स_ख$ हो, तो इस नियम के अनुसार––

$$सा_क/सा_ख = \text{स्थि}$$

स्थिरांक 'स्थि' को मण्डल का **वितरण-गुणांक** (distribution or partition coefficient) कहते हैं। इस पुस्तक में हम केवल दो अमिश्र्य द्रवों में किसी ठोस पदार्थ के वितरण-साम्य का अध्ययन करेंगे।

१२२. **द्रव-द्रव मण्डल में वितरण**––सन् १८७२ में बरथेलो (Berthelot) ने अमिश्र्य द्रवों में ठोस पदार्थों के वितरण का अध्ययन किया और द्रव-युगलों के लिए वितरण स्थिराक को लगभग स्थिर पाया। उदाहरण के लिए जल तथा कार्बन डाइसलफाइड मे आयोडीन वितरण के सम्बन्ध मे उनके द्वारा प्राप्त कुछ प्रयोगफल निम्न तालिका में दिए गए है––

१८° श पर जल तथा कार्बन डाइसलफाइड में आयोडीन का वितरण

जल में उपस्थित आयोडीन (ग्राम प्रति घ० से०) $सा_१$	कार्बन डाइसलफाइड मे आयोडीन (ग्राम प्रति घ० से०) $सा_२$	$सा_२/सा_१ = स्थि$
०·०००४१	०·१७४	४२०
०·०००३२	०·१२९	४००
०·०००१६	०·०६६	४१०
०·०००१०	०·०४१	४१०

कैलवर्ट (Calvert) ने जल तथा कार्बनिक द्रवों मे हाइड्रोजन परौक्साइड के वितरण पर प्रयोग किए और अन्य वैज्ञानिको ने निम्न मण्डलों का विस्तृत अध्ययन किया––आयोडीन का वितरण जल तथा एमाइल ऐलकोहल मे, ब्रोमीन जल तथा ब्रोमोफार्म में, बोरिक अम्ल जल तथा एमाइल ऐलकोहल मे, फीनोल जल तथा एमाइल ऐलकोहल मे तथा आयोडीन का वितरण जल तथा ग्लाइकॉल (glycol) मे। इनमे तथा अन्य बहुत से मण्डलो मे प्रयोगो द्वारा यह सिद्ध हो गया कि निश्चित तापक्रम पर वितरण स्थिराक का मान लगभग स्थिर रहता है।

यहाँ पर यह स्पष्ट कर देना आवश्यक है कि इस नियम का पालन केवल उसी अवस्था में होता है जब दोनों कलाओ मे विलेय के अणु एक ही प्रकार के हों। सन् १८९१ में वैज्ञानिक नर्न्स्ट (Nernst) ने यह अकित किया कि यदि एक कला में अणुओं का विघटन (dissociation) या संघटन (association)

हो जाय, तो उपर्युक्त वितरण नियम को संशोधित करना पड़ता है। ये संशोधन निम्न अवस्थाओं में किए जाते है--

(क) संघटन—मान लो एक विलायक में अणु (अ) अपरवर्तित रहते है तथा जैसा चित्र ४६ में दिखलाया गया है दूसरे विलायक मे 'स' अणु संघटित हो कर $(अ)_{स}$ अणु-भार के अणु बना लेते है।

यदि प्रथम तथा द्वितीय विलायक में साधारण अणुओं की सान्द्रता क्रमशः $सा_१$ तथा $सा_३$ द्वारा व्यक्त की जाए, तो वितरण नियम के अनुसार—

$$सा_१/सा_३ = स्थि$$

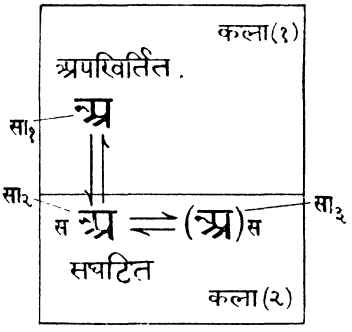
तथा यदि दूसरी कला मे संघटित अणुओं की सान्द्रता 'सा'$_२$ द्वारा व्यक्त की जाय तो मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार--

$$सा_२/(सा_३)^{स} = स्थि_१$$

अथवा $$सा_३ = \left\{ \frac{सा_२}{स्थि_१} \right\}^{१/स}$$

$सा_३$ का यह मान वितरण साम्य के समीकरण मे रखने पर

$$सा_१/(सा_२)^{१/स} = स्थिराक$$



चित्र ४६--संघटित विलेय का वितरण

विश्लेषण द्वारा हम जब विलेय की सान्द्रता दोनों विलायकों में निकालते है, तो प्रथम विलायक मे तो प्रयोग-लब्ध सान्द्रता $सा_१$ के बराबर होती है परन्तु दूसरे विलायक में प्रयोग-लब्ध सान्द्रता साधारण तथा संघटित अणुओं की सान्द्रता के योगफल $(सा_२ + सा_३)$ के बराबर होती है। यदि असंघटित साधारण अणुओं की सान्द्रता $(सा_३)$ दूसरे विलायक मे बहुत ही न्यून हो, तो प्रयोगलब्ध सान्द्रता $सा_२$ के बराबर मानी जा सकती है। अतएव ऐसी अवस्था मे $सा_१$ तथा $सा_२$ क्रमशः प्रथम तथा द्वितीय कला मे विलेय की प्रयोगलब्ध सान्द्रता को प्रकट करेंगे और वितरण नियम निम्न रूप ले लेगा--

$$सा_१/(सा_२)^{१/स} = स्थि$$

उपर्युक्त तथ्य निम्न तालिका के अंकों से स्पष्ट हो जायगा।

जल तथा बेंजीन में बेंजोइक अम्ल का वितरण

जल मे अम्ल की सान्द्रता ($सा_१$) ग्राम प्रति घ० से०	बेंजीन में अम्ल की सान्द्रता ($सा_२$) ग्राम प्रति घ० से०	स्थि $= \frac{सा_१}{सा_२}$	स्थि $= \frac{सा_१}{\sqrt{सा_२}}$
०·०१५३	०·२४७	०·०६३	०·०९७
०·०२१०	०·४७२	०·०४४	०·०९७
०·०२४२	०·६३८	०·०३८	०·०९६
०·०२८९	०·९५६	०·०३०	०·०९३

उपर्युक्त तालिका मे $सा_१/सा_२$ का मान स्थिर नही है, अतएव यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि बेजोइक अम्ल की आणविय अवस्था जल तथा बेजीन मे एक सी नही रहती। तालिका मे $सा_१/\sqrt{सा_२}$ का मान स्थिर है, इससे पता चलता है कि बेजीन मे बेजोइक अम्ल संघटित हो कर दुगने अणु भार के अणु बनाता है।

(ख) विघटन—यदि एक कला मे विलेय अपरिवर्तित रहे तथा दूसरी कला मे उसके अणु (अ) निम्न समीकरण से प्रदर्शित रूप मे विघटित हो जाएँ :

$$अ \rightleftharpoons क + ख,$$

तो वितरण नियम केवल अविघटित अणुओ की सान्द्रता के लिए ठीक होगा। विश्लेषण द्वारा प्राप्त सान्द्रता ($सा_२$) मे अविघटित तथा विघटित अणु दोनो का मान आ जायगा। अतएव अविघटित अणुओ की सान्द्रता $सा_२ (१ - \alpha)$ होगी यदि कुल अणुओ के α भाग विघटित हो। यदि प्रथम कला मे प्रयोग लब्ध सान्द्रता $सा_१$ हो, तो वितरण नियम निम्न रूप ले लेगा—

$$\frac{सा_१}{सा_२ (१ - \alpha)} = स्थि$$

(ग) संयोजन—मान लो कि एक कला मे विलेय अणु (अ) अपरवर्तित रहते हैं परन्तु दूसरी कला में वे विलायक (वि) के अणुओं से संयोग करते हैं—

$$\text{अ} + \text{स. वि} \rightleftharpoons \text{अ. वि}_{\text{स}}$$

उपर्युक्त समीकरण मे यह कल्पना की गई है कि विलेय का एक अणु (अ) विलायक (वि) के 'स' अणुओ से सयोग कर के एक नया यौगिक 'अ वि'$_{\text{स}}$ बनाता है। उपर्युक्त प्रतिक्रिया मे मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार--

$$\frac{[\text{अ. वि}_{\text{स}}]}{[\text{अ}]\ [\text{वि}]^{\text{स}}} = \text{स्थि}$$

(इस समीकरण मे [अ], [वि] तथा [अ. वि$_{\text{स}}$] दूसरे विलायक मे क्रमशः अपरिवर्तित विलेय, विलायक तथा यौगिक (अ वि$_{\text{स}}$) की सक्रिय मात्रा प्रकट करते है)

यदि विलयन तनु है, तो विलायक अणुओं की संख्या आपेक्षत. इतनी अधिक होगी कि उसे स्थिर माना जा सकता है, अतएव

$$\frac{[\text{अ वि}_{\text{स}}]}{[\text{अ}]} = \text{स्थि}$$

अथवा

$$\frac{[\text{अ वि}_{\text{स}}] + [\text{अ}]}{[\text{अ}]} = \text{स्थि} + ?$$

विश्लेषण द्वारा द्वितीय कला मे विलेय की जो सान्द्रता (सा$_२$) आएगी वह $\{[\text{अ. वि}_{\text{स}}] + [\text{अ}]\}$ के बराबर होगी। परन्तु प्रथम कला मे विलेय की सान्द्रता (सा$_१$) इसके अनुपात मे न हो कर केवल असयोजित अणुओं की सान्द्रता ([अ]) के अनुपात मे होगी, अतएव

$$\text{सा}_१ / [\text{अ}] = \text{स्थि}_१$$

इन दोनों अन्तिम समीकरणो को यदि एक दूसरे से विभाजित किया जाय, तो निम्न समीकरण प्राप्त होता है

$$\frac{\text{सा}_१}{[\text{अ}] + [\text{अ वि}_{\text{स}}]} = \text{स्थि}_१/\text{स्थि}' = \text{स्थि}_२$$

परन्तु $[\text{अ}] + [\text{अ वि}_{\text{स}}] = \text{सा}_२$

$$\therefore \quad \frac{\text{सा}_१}{\text{सा}_२} = \text{स्थि}_२$$

अतएव उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट है कि यदि दूसरी कला में विलेय विलायक अणुओं से संयोजन करता है, तो भी वितरण नियम सत्य रहता है, केवल वितरण गुणांक में अन्तर हो जाता है।

प्रायः विलेय विलायक से नही संयोजित होता वरन् विलायक मे उपस्थित किसी दूसरे विलेय से संयोग करता है। वितरण नियम इस प्रकार से बने यौगिक के सूत्र या उसके स्थायित्व अध्ययन करने मे बहुत उपयोगी सिद्ध हुआ। इस प्रकार के मण्डल का एक उदाहरण निम्न है।

उदाहरण—जल के विलयन मे पोटैसियम आयोडाइड (K I, प इ) तथा आयोडीन ($I_२$, इ२) में निम्न क्रिया होती है—$K\ I + I_२ \rightleftharpoons K\ I_३$ (प इ + इ२ ⇌ प इ३)। यदि कार्बन डाइसलफाइड मे पोटैसियम आयोडाइड तथा ट्राइआयोडाइड दोनों अविलेय हों, तो निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त पोटैसियम ट्राइआयोडाइड का **अस्थायित्व स्थिरांक** 'स्थि' (instability constant) दिए हुए प्रयोगफलो से निकालो—

$$\text{स्थि} = \frac{[K\ I]\ [I_२]}{[K\ I_३]}$$

जल और कार्बन डाइसलफाइड मे आयोडीन का वितरण स्थिरांक=४१०। ८ ग्राम पोटैसियम आयोडाइड प्रति लिटर वाले जलीय विलयन को आयोडीन तथा कार्बन डाइसलफाइड के साथ साम्य स्थापित होने तक हिलाया गया। हाइपो से अनुमापित (titrate) करने पर मालूम हुआ कि जलीय तथा कार्बन डाइसलफाइड स्तलो मे आयोडीन की सान्द्रता क्रमशः २·१५ तथा ३५·४२ ग्राम प्रति लिटर है।

स्पष्ट है कि अनुमापन द्वारा जल मे आयोडीन की सान्द्रता का जो मान आता है, वह स्वतत्र ($I_२$) तथा सयुक्त ($K\ I_३$) अवस्थाओ मे उपस्थित आयोडीन की सान्द्रताओं के योगफल के बराबर होगा।

$$\text{वितरण स्थिराक} = ४१० = \frac{\text{कार्बन डाइसलफाइड में आयोडीन की सान्द्रता}}{\text{जल मे स्वतत्र आयोडीन की सान्द्रता } [I_२]}$$

$$= \frac{३५·४२}{\text{जल मे } [I_2]} \text{ ग्राम/लिटर}$$

$\therefore$ जल मे स्वतंत्र आयोडीन $[I_2] = \frac{३५·४२}{४१०}$ ग्राम/लिटर

$= \frac{३५·४२}{४१०\times२५४}$ ग्राम-अणु/लिटर

$=$ ०·०००३४०१ ग्राम-अणु/लिटर

जल मे कुल आयोडीन $=$ २·१५ ग्राम/लिटर

$= \frac{२·१५}{२५४}$ ग्राम-अणु/लिटर

$=$ ०·००८४६५ ग्राम-अणु/लिटर

$\therefore$ जल मे संयुक्त आयोडीन $=$ (·००८४६५—·०००३४०१) ग्राम-अणु लिटर

$=$ ०·००८१२५ ग्राम-अणु/लिटर

जल मे पोटैसियम आयोडाइड $=$ ८ ग्राम/लिटर

$= \frac{८}{१६६}$ ग्राम-अणु/लिटर

$=$ ०·०४८९१ ग्राम-अणु/लिटर

समीकरण, $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$ मे साम्य अवस्था पर

आयोडीन की सक्रिय मात्रा $=$ ०·००० ३४०१ ग्राम-अणु/लिटर

तथा पोटैसियम ट्राइआयोडाइड की सक्रिय मात्रा $=$ संयुक्त आयोडीन की सक्रिय मात्रा

$=$ ०.००८१२५ ग्राम-अणु/लिटर

पोटैसियम आयोडाइड की बची हुई सक्रिय मात्रा = (पोटैसियम आयोडाइड की आरम्भिक सक्रिय मात्रा—पोटैसियम ट्राइआयोडाइड की सक्रिय मात्रा)

$=$ (०·०४८९१—०·००८१२५) ग्राम-अणु/लिटर

$=$ ०·४०७९ ग्राम-अणु/लिटर

$$\therefore \quad \text{स्थि} = \frac{[KI]\ [I_2]}{[KI_3]}$$

$$= \frac{[०\cdot४०७९]\ [०\ ०००३४०१]}{[०\cdot००८१२५]}$$

$$= १\cdot७१ \times १०^{-३}$$

१२३. वितरण नियम की उपयोगिता—(क) विभिन्न विलायकों में अणु भार निकालने में—यदि एक विलायक मे किसी पदार्थ का अणु भार ज्ञात है, तो कभी कभी दूसरे विलायक मे उसका अणु भार वितरण नियम की सहायता से निकाला जा सकता है। उदाहरण के लिए जल मे तो बेजोइक अम्ल एकहरे अणुओ के रूप मे रहता है परन्तु बेजीन मे उसके अणु दुहरे हो जाते है; यह तथ्य वितरण नियम द्वारा जाना जा सकता है और इससे यदि एक विलायक मे बेंजोइक अम्ल का अणु भार मालूम हो तो दूसरे विलायक मे उसका अणु भार निकाला जा सकेगा।

(ख) **निष्कर्षण** (extraction) **विधि**—इस विधि द्वारा किसी विलायक मे विलीन पदार्थ को निकालने के लिए विलयन को एक ऐसे अमिश्य द्रव के साथ हिलाते है जिसमे वह पदार्थ अधिक विलयशील हो। इस विधि को प्रायः कार्बनिक रसायन मे प्रयोग किया जाता है। उदाहरण के लिए ग्रिगनार्ड विधि (Grignard process) से जो टरशरी (tertiary) एमाइल ऐल-कोहल बनाते है, उसका तनु जलीय विलयन प्राप्त होता है। इस विलयन के आंशिक आसवन से ऐलकोहल पृथक करना कठिन कार्य्य है क्योकि दोनों का क्वथनाक निकट (१००° तथा १०१·८°) है। परन्तु यदि इस तनु जलीय विलयन को ईथर के साथ हिलाएं तो ईथर मे अधिक विलयशील होने के कारण ऐलकोहल उसके स्तल मे चला जाता है। इसके बाद ईथर-स्तल को पृथक कर लेते है और इस क्रिया को दो तीन बार शुद्ध ईथर से दुहराने पर जल मे उपस्थित लगभग सब ऐलकोहल ईथर मे चला जाता है। अब उसे ईथर से पृथक करना सरल है।

निष्कर्षण क्रिया करते समय यह प्रश्न प्रायः उठता है कि निम्न दो मे से कौन सी क्रिया अधिक सफल होगी—पहली यह कि दूसरे विलायक का समस्त आयतन एक ही बार मे प्रयोग कर लिया जाए या दूसरी यह कि निष्कर्षक विलायक के इसी

आयतन को कई अंशों में उपयोगित किया जाए। इस प्रश्न का उत्तर निम्न सरल गणना के आधार पर दिया जा सकता है--

मान लो कि जलीय विलयन के १ लिटर में 'क' ग्राम पदार्थ विलीन है और हमें इस पदार्थ का निष्कर्षण १ लिटर ईथर द्वारा करना है तथा ईथर और जल में इस पदार्थ का वितरण गुणांक १० है।

यदि सब ईथर एक साथ प्रयोग करें, तो

$$\frac{\text{ईथर मे पदार्थ की सान्द्रता}}{\text{जल मे पदार्थ की सान्द्रता}} = १०$$

इस क्रिया मे यदि 'ख' ग्राम पदार्थ ईथर में चला जाए, तो (क—ख) ग्राम जल मे बचेगा

$$\therefore \quad \frac{ख/१०००}{(क-ख)/१०००} = १०$$

$$\therefore \quad ख = \frac{१०}{११} \times क$$

अर्थात् उपस्थित पदार्थ का ९०·९% भाग निष्कर्षित हो जाता है और ९·१% भाग बच रहता है।

अब मान लो इस एक लिटर ईथर को दो बार ५००-५०० घ० से० करके प्रयोग करें। यदि प्रथम बार 'ग' ग्राम पदार्थ ईथर मे चला जाता है, तो

$$\frac{ग/५००}{(क-ग)/१०००} = १०$$

$$\therefore \quad ग = ५/६ \; क$$

अर्थात् उपस्थित पदार्थ का १/६ भाग जल मे बच जाता है। यदि अब फिर इसे ५०० घ० से० ईथर से हिलाये, तो (१/६ क) ग्राम पदार्थ का ५/६ भाग फिर इस ईथर मे चला जायगा और १/६ × १/६ = १/३६ क ग्राम पदार्थ जल में बच जायगा।

अर्थात् इस विधि से कुल पदार्थ का ९७ १% भाग निष्किर्षित हो जाता है और २·९% भाग बच जाता है।

यदि इसी १ लिटर को ५ भागों में उपयोगित करें तो ९९·६% भाग निष्किर्षित हो जाता है और कुल का $(१/३)^५ = १/२४३$ भाग बच रहता है। और १० भागों मे उपयोगित करने पर ९९·९% भाग निष्किर्षित हो जाता है।

इस प्रकार स्पष्ट है कि विलायक के कुल आयतन को जितने अंशों मे विभाजित करके निष्कर्षण किया जाय निष्कर्षण विधि उतनी ही अधिक सफल होगी।

जब हम भारात्मक विश्लेषण मे कोई अवक्षेप विलायक से धोते है तो भी अशुद्धि इसी प्रकार अवक्षेप तथा विलायक मे वितरित होती है और धोने की क्रिया की अधिक सफलता के लिए विलायक के आयतन को छोटे छोटे भागों में विभाजित करके प्रयुक्त करना चाहिए।

(ग) पार्कर की विधि द्वारा सीसे से चांदी निकालने के लिए, उसे यशद के साथ पिघलाते है। द्रव यशद द्रव सीसे से अमिश्र्य होता है और यशद मे चांदी की विलयशीलता अधिक होने के कारण चांदी यशद मे चली जाती है। ८००° पर चांदी का वितरण गुणाक इन द्रवो मे ३०० होता है। इस प्रकार इस विधि से लगभग सब चांदी सीसे से निकाल कर ऊपर वाले हलके यशद के स्तल मे चली जाती है।

(घ) संकीर्ण लवणों का सूत्र निकालने में––जैसा पोटेसियम आयोडाइड तथा आयोडीन के उदाहरण मे दिखाया गया है वितरण नियम को प्रायः सकीर्ण लवणो के गुणो के अध्ययन मे उपयोग किया जाता है। वितरण नियम का प्रयोग पदार्थो के विघटन, संघटन तथा जल विच्छेदन के अध्ययन के लिए भी किया गया है।

(च) गुणात्मक विश्लेषण में––कार्बन डाइसलफाइड मे आयोडीन के विलयन का रंग गहरा बैजनी होता है। प्रायः जल मे बहुत ही न्यून मात्रा मे उपस्थित आयोडीन का रग पहचानना कठिन होता है परन्तु यदि इस जल की मात्रा को कार्बन डाइसलफाइड की एक बूंद के साथ हिलाया जाय तो आयोडीन का वितरण गुणांक जल तथा कार्बन डाइ सलफाइड मे लगभग ४०० होने के कारण जल मे उपस्थित लगभग समस्त आयोडीन कार्बन डाइसलफाइड मे वितरित हो जाती है और उसके इस विलयन का रग पहचानना सरल है।

(छ) विश्लेषण विधियों में उपयोगिता––विगत कुछ वर्षो मे कार्बनिक तथा अकार्बनिक पदार्थों के विश्लेषण मे विलायक निष्कर्षण (solvent extraction) विधियो का प्रयोग बहुत अधिकता से हुआ है। उदाहरणतः हाइड्रोक्लोरिक

अम्ल मे विलयन से फेरिक तथा गैलियम क्लोराइड ईथर द्वारा निष्कर्षित किये जा सकते है और अन्य क्लोराइड जलीय घोल ही मे रह जाते है। विलायक निष्कर्षण के सिद्धात पर आधुनिक विधियो द्वारा पदार्थो के $१०^{-६}$ ग्राम तक के भागो का विश्लेषण करना सभव हुआ है, इसीलिए ये विधियां यूरेनियमोत्तर (trans-uranic) तत्त्वो के अध्ययन मे बहुत ही उपयोगी सिद्ध हुई है।

प्रश्न

१. दो अमिश्र्य विलायको मे किसी पदार्थ के वितरण नियम से क्या आशय है? इसका प्रयोग आणविक सकीर्णता के अध्ययन मे किस प्रकार किया जा सकता है?

एक पदार्थ की विलेयता ईथर मे जल से दुगुनी है। १०० घ० से० जलीय विलयन से जो मात्राये पदार्थ की निम्न विधियो से निष्कर्षित होगी, उनकी तुलना करो—(क) १०० घ० से० ईथर एक ही बार मे प्रयोग करने से; (ख) ५०-५० घ० से० ईथर दो बार मे प्रयोग करने से।

(पजाब, बी० एस-सी०, १९३९, १९४४)

२. संक्षेप मे समझाइए कि (१) हेन्री-नियम और (२) वितरण नियम से क्या आशय है। किन अवस्थाओ मे ये नियम ठीक रहते है?

१५° पर ०·०७ ग्राम प्रति १० घ० से० वाला सकसीनिक अम्ल का जलीय विलयन ०·०१३ ग्राम प्रति १० घ० से० वाले ईथरीय विलयन के साम्य मे रहता है। सकसीनिक अम्ल का अणुभार दोनो विलायको मे सामान्य है। उस ईथरीय विलयन की सान्द्रता निकालो जो ०·०२४ ग्राम प्रति घ० से० वाले जलीय विलयन के साम्य मे है।

(पंजाब, बी० एस-सी०, १९३५;
उत्तर, ०·४४ ग्राम/लिटर)

३. दो द्रवो मे किसी पदार्थ के वितरण सबधी नियम की व्याख्या कीजिए तथा उसकी उपयोगिता बतलाइए।

(मद्रास, १९३८)

४. यदि १०० घ० से० जलीय विलयन, जिसमे ५ ग्राम सकसीनिक अम्ल उपस्थित है, से अम्ल का निष्कर्षण ५० घ० से० ईथर द्वारा किया जाय, तो कितना अम्ल ईथरीय विलयन में जायगा ? जल और ईथर मे सकसीनिक अम्ल का वितरण गुणांक = ५·५।

(बंबई, १९३५;
उत्तर, ०·४१७ ग्राम/लिटर)

५. यदि फीनोल जल तथा क्लोरोफार्म मे निम्न सान्द्रताओं मे वितरित होता है, तो वितरण गुणाक निकालो--

जल में सान्द्रता	०·०९४	०·१६२	०·२४९
क्लोरोफार्म मे सान्द्रता	०·२५२	०·७५६	१·८७

६. एसीटिक अम्ल को जल तथा कार्बन टेट्राक्लोराइड के मिश्रण में हिलाने पर वह निम्न सान्द्रताओं मे वितरित हुआ--

कार्बन टेट्राक्लोराइड में सान्द्रता	० २८९	० ७३२	१ ४२
जल मे सान्द्रता	४ ८३	८ ०६	१०·७७

यदि जल में एसीटिक अम्ल का अणु भार सामान्य है, तो कार्बन टेट्राक्लोराइड मे उसका अणुभार निकालो।

(उत्तर, १२०)

७. विलयनो से ठोस तथा द्रव पदार्थो के निष्कर्षण-विधि का सिद्धात समझाइए।

(पजाब, १९२५)

८. सीसे से चांदी पृथक् करने के लिए प्रयुक्त पार्क विधि का सिद्धात समझाइए।

(पंजाब, १९२४)

अध्याय ११

तनु विलयन

(Dilute Solutions)

१२४. आदर्श विलयन--विलयनों के अध्याय में विभिन्न प्रकार के विलयनों के लाक्षणिक गुणों का वर्णन किया गया है। अब इस अध्याय मे हम विलयनों के उन गुणों का वर्णन करेगे जो सब विलयनो के लिए समान होते है, अर्थात् ये गुण विलायक तथा विलेय के लिए विशिष्ट नही होते। ऐसे गुणों को **सम्बद्ध गुण** (colligative proporties) कहा जाता है।

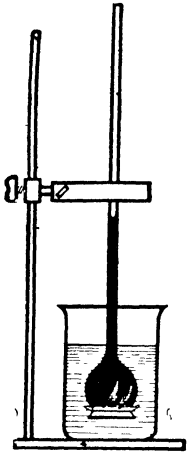
वस्तुतः कोई भी ऐसा गुण नही है जिसको सब विलयन प्रत्येक अवस्था मे पालन करे। जैसा गैसो के अध्याय मे कहा जा चुका है कि केवल आदर्श गेसे गैसीय नियमों का पालन कम दबाव तथा ऊँचे तापक्रमो पर करती है। इसी प्रकार केवल **आदर्श** विलयन ही इन सबद्ध गुणो को मानते है। **आदर्श विलयन उस विलयन को कहते है जिसकी तनुता बढ़ाने पर आयतन परिवर्तन न हो**, अर्थात् यदि आदर्श विलयन के ५० ०० घ० से० मे २०·०० घ० से० विलायक मिलाया जाए तो मिश्रण का आयतन ७० ०० घ० से० होगा और आयतन मे कोई परिवर्तन न होगा। यथार्थ मे कोई भी विलयन इस परीक्षण मे पूरा नही उतरता, थोडा बहुत विचलन सब विलयनो मे मिलता है। साधारणत· प्रत्येक विलयन की तनुता बढा देने पर वह अधिक आदर्श होता जाता है। शून्य सान्द्रता पर प्रत्येक विलयन आदर्श होगा, परन्तु वस्तुतः ऐसे विलयन बनाना असभव है, अस्तु इन नियमो के परीक्षण के लिए तनु से तनु विलयन ही लिए जाएगे।

१२५ विलेय का व्यापन--गैसों का मुख्य गुण उनकी व्यापन क्रिया है। यदि एक पात्र की पेंदी मे कुछ बूँद ब्रोमीन डाल दी जाए तो कुछ ही देर में ब्रोमीन का वाष्प वायु से भारी होते हुए भी समस्त पात्र में भर जायगा। इसी प्रकार विलेय भी गुरुत्वाकर्षण (gravity) के विरोध मे भी विलायक

मे व्याप्त हो सकते है। इसको देखने के लिए एक बीकर में थोडा जल ले लो और बीकर की पेंदी मे पोटैसियम परमैगनेट का एक सान्द्र विलयन पिपेट द्वारा ऐसी सावधानी से डालो कि वह ऊपर के विलयन से मिलने न पाए और एक पृथक स्तल बना ले। यदि इस बीकर को अलग स्थिर तापक्रम पर रख दिया जाए जिससे वह संवाहक (convection) धाराओ या यात्रिक हिलने के कारण मिलने न पाए, तो थोडी देर मे देखने पर पता चलेगा कि पोटैसियम परमैगनेट का विलयन समस्त द्रव मे व्याप्त हो गया है और सब विलयन का रग लाल है।

पोटैसियम परमैगनेट के अणुओ पर किसी न किसी प्रकार का बल उनको समस्त विलयन मे व्याप्त होने के लिए अवश्य प्रेरित करता होगा। इस बल को **अभिसारक दबाव** (osmotic pressure) का नाम दिया गया है और इस व्यापन क्रिया को **अभिसरण** (osmosis) कहते है।

इस क्रिया को एक अन्य दृष्टिकोण से भी देख सकते है। सान्द्र विलयन यह प्रयत्न करता है कि वह तनु हो जाय और इस प्रयत्न मे जल को अपने अन्दर व्याप्त हो जाने दे कर क्रमश: तनु होता जाता है। यह क्रिया तब तक चलती रहती है जब तक समस्त जल उस विलयन मे व्याप्त नही हो जाता। अभिसरण की क्रिया को सब से पहले एबे नौलेट (Abbe Nollet) ने देखा था। उसने एक नली के मुँह को पशु की खाल से ढँक दिया और उसमे एक विलयन भर कर उसे शुद्ध पानी के बीकर मे रक्खा (चित्र ४७)। क्रमश: अभिसारक दबाव के कारण शुद्ध पानी खाल के मार्ग से अन्दर नली मे जायगा और इस प्रकार नली में द्रव का तल बीकर के तल से ऊँचा हो जायगा। अतएव खाल को तल पर दो बल पड़ेगे—बाहर से विलायक के अन्दर आने का प्रेरक बल और अन्दर नली मे द्रव का उत्प्लावन दबाव (hydrostatic pressure)। जब यह उत्प्लावन दबाव अभिसारक दबाव के बराबर हो जायगा तब नली मे द्रव का और चढ़ना रुक जायगा।



चित्र ४७—अभिसारक दबाव का प्रदर्शन

उपर्युक्त सिद्धान्त की ही सहायता से आरम्भ मे अभिसारक दबाव नापने के प्रयत्न किए गए। विलायक तथा विलयन को एक **अर्द्ध-प्रवेश्य झिल्ली** (semipermeable membrane) द्वारा साम्य मे रक्खा गया—यह झिल्ली अर्द्ध-प्रवेश्य इसलिए कहलाती है कि इससे विलायक के अणु तो प्रवेश कर सकते है परन्तु विलेय के नही। अभिसारक दबाव नापने के लिए पहले जानवरों की खालों का प्रयोग हुआ। वैज्ञानिक ट्राउबे (Traube) ने सर्व प्रथम अकार्बनिक पदार्थ कापर-फेरोसायनाइड (copper ferrocyanide) की झिल्ली का प्रयोग इस कार्य्य के लिए किया। ट्राउबे द्वारा प्रयुक्त झिल्ली का मुख्य अवगुण उसकी कमजोरी थी; फ़ेफर (Pfeffer) ने सछिद्र पात्रो के छेदो पर झिल्ली चढा कर इस अवगुण को दूर किया।

फेफर की विधि से कापर फेरोसायनाइड झिल्ली बनाने के लिए मिट्टी का एक सछिद्र पात्र ले कर उसे क्रमश. अम्ल, जल, क्षार तथा आसुत जल से धो कर साफ कर लिया जाता है। इसके बाद उसे कुछ समय तक आसुत जल मे भिगोया जाता है जिससे उसके छेदो मे की हवा निकल जाय। इसके बाद पात्र मे कापर सलफेट का एक विलयन लेकर उसे पोटैसियम फेरोसायनाइड के विलयन में रक्खा जाता है। पात्र के छिद्रों पर विलयन पारस्परिक प्रतिक्रिया द्वारा कापर फेरोसायनाइड अवक्षिप्त कर देते है और कापर फेरोसायनाइड की यह झिल्ली अब अभिसारक दबाव नापने मे उपयोग की जा सकती है।

उपर्युक्त विधि से झिल्ली बनाने मे समय अधिक लगता है। इसलिए जल्दी झिल्ली बनाने के लिए विद्युत्-विधि का प्रयोग किया जाता है। इस कार्य्य के लिए कापर सलफेट तथा पोटैसियम फेरोसायनाइड विलयनों मे प्लैटिनम विद्युत्-द्वारों के द्वारा विद्युत् प्रवाहित करते है। विद्युत्-धारा प्रवेश करने पर आयनों का व्यापन अधिक गतिवान हो जाता है और इसीलिए छिद्रो पर कापर फेरोसायनाइड अवक्षिप्त होने मे कम समय लगता है। ज्यों ज्यों कापर फेरोसायनाइड की झिल्ली बनती जाती है, मण्डल का प्रतिरोध (resistance) बढ़ता जाता है और झिल्ली पूर्णतया बन जाने पर विद्युत्-प्रवाह बन्द हो जाता है।

१२६. अर्द्ध-प्रवेश्यता तथा अभिसरण के सिद्धान्त—यद्यपि अभिसारक दबाव तथा अभिसरण की गवेषणा लगभग २०० वर्ष पुरानी हो गई है, तथापि अब भी अभिसारक दबाव का यथार्थ कारण अज्ञात है। समय समय पर

अभिसारक दबाव के बारे में अनेक सिद्धान्त प्रतिपादित किए गए, परन्तु जब तक द्रव अवस्था के बारे मे हमारे विचार अधिक स्पष्ट नही हो जाते, अभिसारक दबाव का यथार्थ कारण समझना कठिन है।

(क) **चलनी सिद्धान्त** (sieve theory)––अभिसारक दबाव ही से सम्बन्धित अर्द्ध-प्रवेश्य झिल्ली के सिद्धान्त के बारे मे अनेक कल्पनायें की गई हैं। जैसा ऊपर बतलाया जा चुका है कि ट्राउबे ने यह कल्पना की कि अर्द्ध-प्रवेश्य झिल्ली एक चलनी का कार्य्य करती है; इस चलनी के छिद्र इतने महीन होते है कि वे द्रव के महीन कणों को तो प्रविष्ट हो जाने देते है परन्तु विलेय पदार्थो के अणु बडे होने के कारण इनमें प्रवेश नही कर पाते, यह सिद्धान्त केवल कुछ विलयनों के लिए तो ठीक हो सकता है, परन्तु बहुत से विलायक तथा विलेय ऐसे है जिनमे विलायक के अणु विलेय पदार्थों के अणु से निस्सदेह बडे है। अस्तु झिल्ली के छिद्र फिर भी विलायक के अणुओ को तो प्रविष्ट होने देते है परन्तु विलेय के आपेक्षतः छोटे अणुओ को क्यो नही प्रवेश करने देते, इस तथ्य को उपर्युक्त सिद्धान्त के सहारे समझना कठिन है। इसके अतिरिक्त झिल्लियों की अर्द्ध-प्रवेश्यता के लिए अन्य सिद्धान्तों की भी कल्पना की गई––इन सब मे विशिष्ट विलयशीलता का निम्न सिद्धान्त प्रमुख है।

(ख) **विशिष्ट विलयशीलता का सिद्धान्त**––इस सिद्धान्त को समझने के लिए हम पैलेडियम मे हाइड्रोजन प्रविष्ट होने का उदाहरण लेगे। इस गुण को भी समझाने के लिए आरम्भ मे यही कल्पना की गई थी कि हाइड्रोजन के अणु इतने छोटे होते है कि ये तो पैलेडियम के अन्दर प्रवेश कर सकते है परन्तु अन्य गैसो के अणु आपेक्षतः बडे होने के कारण प्रविष्ट नही हो सकते। परन्तु आज हम जानते है कि हीलियम के अणु हाइड्रोजन से छोटे होते है फिर भी हीलियम पैलेडियम मे प्रवेश नही कर सकता। पिछले अध्याय मे तुम पढ चुके हो कि पैलेडियम हाइड्रोजन के साथ ठोस विलयन बनाता है और इस प्रकार धातु के एक ओर तल पर जो विलयन बनते है वह दूसरी ओर तल पर विभाजित होकर फिर हाइड्रोजन दे देते है। इसी प्रकार यह कल्पना की जाती है कि अर्द्ध-प्रवेश्य झिल्ली विलायक को घोल सकती है और इस प्रकार विलायक के अणु एक ओर से दूसरी ओर जा सकते है परन्तु विलेय के नही।

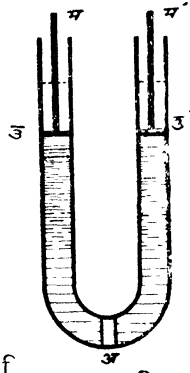
(ग) **वाष्प दबाव सिद्धान्त**––इस सिद्धान्त मे यह माना जाता है कि अर्द्ध-

प्रवेश्य झिल्ली के छिद्रो से न तो द्रव विलायक प्रवेश कर सकता है और न विलेय, परन्तु विलायक के वाष्प उससे प्रविष्ट हो सकते है। विलयन का वाष्प दबाव विलायक से सदैव कम होता है और इसी कारण विलायक वाष्प अधिक दबाव से कम दबाव की ओर जाता है।

अभिसरण का सिद्धान्त—अर्द्ध-प्रवेश्यता के उपर्युक्त सिद्धान्त उतने विशेष महत्व के नही है जितने कि अभिसरण के सिद्धान्त। अभिसरण के सिद्धान्त अर्द्ध-प्रवेश्यता के सिद्धान्तो की सत्यता पर आधारित नही है—यदि अर्द्ध-प्रवेश्यता के सभी सिद्धान्त निर्मूल सिद्ध हो जाएं तो भी अभिसारक दबाव के तथ्य सत्य होगे।

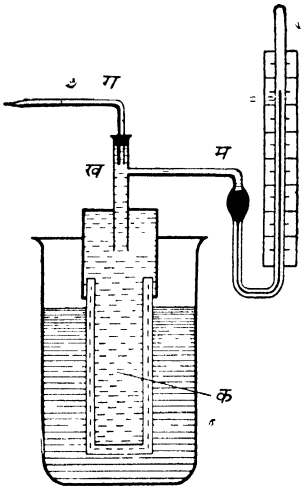
अभिसरण सिद्धान्तो मे सब से प्रमुख गत्यात्मक सिद्धान्त है। झिल्ली के एक ओर शुद्ध विलायक तथा दूसरी ओर विलयन लिया जाता है। यह कल्पना की जा सकती है कि गैस के दबाव ही की भाति अभिसारक दबाव भी विलेय अणुओ द्वारा झिल्ली के तल पर टक्करो के कारण होता है। स्पष्ट है कि विलयन की तरफ दीवार से विलायक के आपेक्षतः कम अणु टक्कर करेगे और इसीलिए इन टक्करों की सख्या को बराबर करने के लिए विलायक विलयन की ओर प्रवेश करता है।

१२५. अभिसारक दबाव नापना—अर्द्ध-प्रवेश्य झिल्ली के एक ओर जितने आधिक्य मे दबाव डालने से विलायक का अभिसरण विलयन की ओर नही होता, वही उस विलयन के अभिसारक दबाव की माप है। अभिसारक दबाव नापने की समस्त विधियाँ इसी सिद्धान्त पर आधारित है। चित्र ४८ मे विलयन तथा विलायक क्रमशः उ अ तथा उ'अ भुजाओ मे है और अर्द्ध-प्रवेश्य झिल्ली (अ) इन्हे पृथक करती है। विलयन तथा विलायक के तलो पर क्रमशः दबाव डाला जाता है जब तक कि विलायक का अभिसरण विलयन की ओर बन्द नही हो जाता। चित्र मे विलयन तथा विलायक क्रमशः उ तथा उ' दबाव के नीचे साम्य अवस्था मे है। विलयन का अभिसारक दबाव (द) इन दोनो का अन्तर (उ—उ') के बराबर होगा।



चित्र ४८—अभिसारक दबाव नापने की विधियो का सिद्धान्त

(१) **फ़ेफ़र** (Pfeffer) **की विधि**—सन् १८८७ मे अभिसारक दबाव नापने के लिए फेफर ने चित्र ४९ मे दिखलाया गया उपकरण प्रयोग किया। इसमें 'क' एक सछिद्र पात्र है जिस पर कापर फेरोसायनाइड की झिल्ली ऊपर बतलाई गई विधि से बना ली गई है। पात्र 'क' पर चित्र मे दिखलाया गया उपकरण 'ख' जोड देते है, जिसमे एक दबावमापक (manometer) 'म' लगा होता है। अब पात्र मे नली 'ख' के द्वारा वह विलयन भरते है जिसका अभिसारक दबाव नापना है और विलयन भरने के बाद नली 'ग' का मुँह पिघला कर बन्द कर दिया जाता है जिससे उपकरण वायु-रुद्ध (air tight) हो जाता है। पात्र 'क' अब एक शुद्ध जल के बीकर मे डुबो कर रखते है, इस जल का तापक्रम स्थिर रक्खा जाता है। ज्योंही जल पात्र 'क' मे आता है दबावमापक के अन्दर हवा दबती है जिससे उसका दबाव बढ जाता है और यह दबाव जब विलयन के अभिसारक दबाव के बराबर हो जाता है तो जल का अन्दर आना बन्द हो जायगा। अतएव दबावमापक मे हवा का दबाव देख कर विलयन का अभिसारक दबाव मालूम किया जा सकता है।

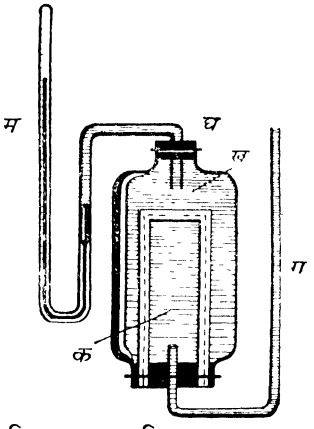


चित्र ४९—अभिसारक दबाव नापने के लिए फेफर की विधि

फ़ेफर की विधि के मुख्य दो अवगुण है—(१) तनु विलयनो का भी अभिसारक दबाव प्रायः इतना अधिक होता है कि उससे अर्द्ध-प्रवेश्य झिल्ली फट जाती है तथा (२) साम्य स्थापित होने मे बहुत अधिक समय लगता है और इसलिए दबावमापक मे दबाव स्थिर होने में प्राय. कई दिन लग जाते है। इन अवगुणो के कारण फ़ेफ़र की विधि अब उपयोग नही की जाती।

(२) **मोर्स तथा फ्रेजर** (Morse and Frazer) **की विधि**—इन वैज्ञानिकों ने सन् १९०५ मे फ़ेफ़र की विधि को अधिक उन्नत रूप में प्रयोग किया। उनका उपकरण चित्र ५० में दिखलाया गया है। सछिद्र पात्र 'क' पर झिल्ली बनाने के लिए उन्होंने विद्युत् विधि का प्रयोग किया जिससे झिल्ली

अधिक दृढ प्राप्त हुई। इस विधि मे पात्र 'क' मे जल लेते है और 'ख' मे विलयन, पात्र 'ख' नली 'घ' के द्वारा एक दबाव-मापक 'म' (manometer) से जुडी होती है। इससे अभिसारक दबाव नापने का सिद्धान्त वही है जो फेफर की विधि मे बतलाया गया है—अन्तर केवल इतना है कि झिल्ली पर दबाव पात्र के बाहर से पडता है जिससे वह अधिक दबाव सहन कर सकती है। अतएव इस विधि से अधिक अभिसारक दबाव वाले सान्द्र विलयनों का भी अभिसारक दबाव नापा जा सकता है।

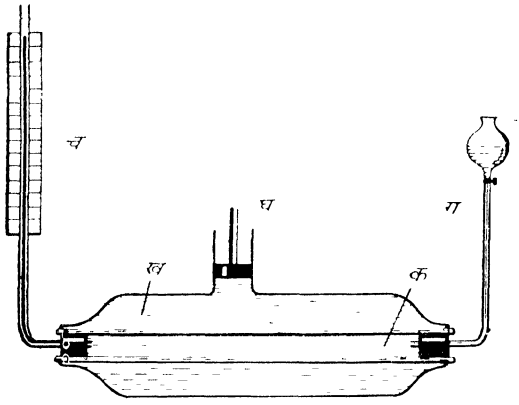


चित्र ५०—अभिसारक दबाव नापने के लिएमोर्स तथा फ़ेज़र की विधि

(३) **बर्कले तथा हार्ट्ले** (Berkley and Hartley) **की विधि**—फेफर की विधि मे बतलाए गए दोनो अवगुणों को दूर करने के लिए तथा बर्कले तथा हार्टले ने सन् १९०९ मे अपना उपकरण बनाया। इस विधि मे सीधा अभिसारक दबाव नही नापा जाता, वरन् विलयन के ऊपर इतना दबाव डालते है कि विलायक उसमें न आने पाए और इस कार्य्य के लिए कम से कम जितने दबाव की आवश्यकता होती है वही विलयन के अभिसारक दबाव के बराबर होगा। यदि इस दबाव को इससे बढा दिया जाय तो उल्टा विलयन विलायक के अन्दर जाने लगेगा।

उनके द्वारा प्रयुक्त उपकरण चित्र ५१ मे दिखलाया गया है। सछिद्र पात्र 'क' जल से भरा होता है और बाहरी उपकरण 'ख', जो धातु का बना होता है, विलयन से भर दिया जाता है। अभिसरण सिद्धान्त के अनुसार जल की प्रवृत्ति यह होती है कि वह विलयन 'ख' में प्रवेश करे और इससे नली 'च' मे जल का तल नीचा होता है। अब पिस्टन (piston) 'घ' के द्वारा विलयन पर इतना दबाव डाला जाता है कि नली 'च' मे जल का तल प्रयोग के आरम्भ के बराबर स्थिर हो जाय। इस कार्य्य के लिए जितने दबाव की आवश्यकता होती है वही विलयन का अभिसारक दबाव है।

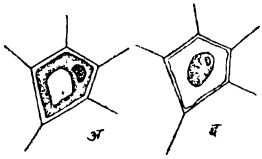
इस विधि मे फेफर की विधि से कई अच्छाइयां है—(१) इसमे झिल्ली के दोनो ओर दबाव बराबर कर दिया जाता है जिसमे उसके फटने का डर नही रहता;



चित्र ५१—अभिसारक दबाव नापने के लिए बर्कले तथा हार्ट्ले की विधि

(२) विलायक के व्यापन से विलयन बिल्कुल प्रभावित नही होता तथा (३) इसमे साम्य स्थापित होने में बहुत कम समय लगता है।

(५) **डी व्रीज (De Vries) की विधि**—इस विधि मे पौधों की कोशाये (cells) अर्द्ध प्रवेश्य झिल्ली के रूप मे प्रयोग की जाती है। साधारणतः चित्र ५२ (अ) दिखलाए गए कोशा की भाँति कोशा-द्रव (cell-sap) प्रोटोप्लाज़्म (protoplasm) को फुलाए रहता है जिससे वह कोशा की दीवार से सँटा रहता है। परन्तु यदि कोशा को अधिक अभिसारक दबाव वाले विलयन मे रक्खा जाय तो प्रोटोप्लाज़्म सिकुड कर कोषा की दीवार से अलग हो जाता है जैसा चित्र ५२ (इ) में दिखलाया गया है। इस परिवर्तन को सूक्ष्मदर्शकी मे भली भाँति देखा जा सकता है।



चित्र ५२

स्पष्ट है कि प्रोटोप्लाज़्म के सिकुडने का कारण यह है कि उसके अन्दर का द्रव अधिक अभिसारक दबाव वाले विलयन की ओर निकल जाता है जिससे

सिकुड़न पैदा होती है। यदि कोशा को ऐसे विलयन मे रक्खा जाए जिसका अभिसारक दबाव वही है जो अन्दर के कोशा-द्रव का है, तो कोशा न तो फूलेगी और न सिकुड़ेगी। **ऐसे विलयनों को, जिनका अभिसारक दबाव बराबर होता है, समाभिसारक विलयन** (isotonic solutions) **कहते है।**

डी व्रीज ने कोशाओ के इस गुण को विलयनो के अभिसारक दबाव नापने मे प्रयोग किया। पहले उन्होने एक ऐसा विलयन लिया जिसका अभिसारक दबाव ज्ञात है और उसमे कोशा को रक्खा और देखा कि विलयन को कितना तनु करने पर कोशा न तो फूलती है और न सिकुड़ती है। इसके बाद जिस विलयन का अभिसारक दबाव निकालना है उसमे कोशा रख कर यह पता लगाया कि इस विलयन को कोशा-द्रव के समाभिसारिक करने मे कितना तनु करना आवश्यक है। इन प्राप्त अको से दूसरे विलयन का अभिसारक दबाव सुगमता मे निकाला जा सकता है।

१२८. तनु विलयनों के लिए वैण्ट हॉफ (Van't Hoff) **का सिद्धान्त**––फ़ेफ़र ने अपने आरम्भिक प्रयोग वनस्पति शास्त्र के अध्ययन मे किए थे। भौतिक रसायनज्ञ वैण्ट हॉफ ने फेफ़र के प्रयोगलब्ध परिणामो का अध्ययन किया, तो उन्होंने गैसों एव तनु विलयनो के व्यवहार मे बहुत समानता पाई। सन् १८८५ मे वैण्ट हॉफ ने अपना विलयन-सिद्धान्त प्रतिपादित किया। इस सिद्धान्त के अनुसार विलीन पदार्थ विलयन मे ठीक गैस जैसा व्यवहार करता है तथा विलीन पदार्थ का अभिसारक दबाव उस दबाव के बराबर होता है जो वह पदार्थ गैसीय अवस्था मे विलयन के बराबर आयतन होने पर प्रदर्शित करता। इस प्रकार वैण्ट हॉफ ने गैसो के समानान्तर विलयनो के लिए बहुत ही सरल नियम प्रतिपादित किए।

वैण्ट हॉफ ने अकित किया कि यदि विलेय पदार्थ को गैस की भाँति मान लिया जाए, तो विलयन द्वारा प्रदर्शित अभिसारक दबाव को अर्द्ध-प्रवेश्य झिल्ली पर विलेय कणो की टक्करों के कारण कहा जा सकता है। इसलिए गैसीय दबाव ही के भाँति अभिसारक दबाव 'द' भी विलयन की सान्द्रता 'सा' के अनुपात में होगा––

$$द \propto सा$$

अर्थात् $\quad द \propto \frac{१}{आ}$ (जब 'आ' विलयन के आयतन को अंकित करता है)

अर्थात् $\quad द \times आ = स्थि$

उपर्युक्त सम्बन्ध गैसो के बॉयल नियम के बिल्कुल समान है। निम्न तालिका मे बर्कले तथा हार्ट्ले के ०°श पर प्रयोगलब्ध परिणामो से इस नियम की सत्यता सिद्ध की गई है--

०°श पर इक्षु शर्करा (cane sugar) विलयनों की सान्द्रता तथा अभिसारक दबाव का सम्बन्ध

सान्द्रता (सा ग्राम/लिटर)	अभिसारक दबाव (द वायु मण्डल)	आयतन जिसमे १ ग्राम-अणु विलेय उपस्थित है (आ लिटर)	द × आ
२·०२	०·१३४	१६९·३	२२·७
१०·००	०·६६	३४·२	२२ ६
२०·००	१·३२	१७·१	२२·६
४५·००	२·९७	७·६०	२२·६
९३·७५	६·१८	३·६५	२२·५

उपर्युक्त तालिका से स्पष्ट है कि विलयन का अभिसारक दबाव बॉयल नियम 'द × आ = स्थि' का पालन करता है।

इसके अतिरिक्त अभिसारक दबाव पर तापक्रम का प्रभाव भी गैसीय दबाव पर तापक्रम के प्रभाव के सदृश ही होता है। अर्थात् अभिसारक दबाव 'द' भी परम तापक्रम 'ता' के अनुपात मे होता है--

$$द \propto ता$$

अर्थात् $\quad द/ता = स्थि$

निम्न तालिका मे मोर्स तथा फ्रेजर द्वारा ३२ ग्राम प्रति लिटर इक्षु-शर्करा के विलयन के लिए प्राप्त परिणाम ले कर उपर्युक्त नियम की सत्यता को सिद्ध किया गया है--

अभिसारक दबाव तथा परम-तापक्रम का सम्बन्ध

परम तापक्रम (ता° प)	अभिसारक दबाव (द वायुमण्डल)	द/ता × १००
२७८	२·४५	०·८८१
२८८	२·५४	०·८८२
२९८	२·६३	०·८८४
३०८	२·७२	०·८८३

'द/ता' के मान की स्थिरता से स्पष्ट है कि विलयनों के अभिसारक दबाव चार्ल्स नियम का भी पालन करते हैं।

गैसो के गत्यात्मक सिद्धान्त वाले अध्याय मे गैसों के लिए बॉयल तथा चार्ल्स नियम की सहायता से गैसों का सामान्य समीकरण 'द × आ = र × ता' निकाला गया था। इसी प्रकार विलयनों का अभिसारक दबाव भी निम्न नियमों का पालन करता है--अतएव

$$द \propto \frac{१}{आ}$$

तथा $$द \propto ता$$

$$\therefore \quad द \propto \frac{ता}{आ}$$

$$\therefore \quad द \times आ \propto ता$$

अतएव $$द \times आ = स्थि \times ता$$

गैसो के स्थिरांक 'र' ही की भाति 'स्थि' का भी मान स्थिर रहता है और इसे प्रायः 'विलयन स्थिराक' (solution constant) कहते हैं। इस प्रकार उपर्युक्त सम्बन्ध बिल्कुल गैसों के सामान्य समीकरण के सदृश है और उसे 'विलयनों का सामान्य समीकरण' कह सकते है। उपर्युक्त तालिका मे दिखलाया गया है कि ०° पर 'द × आ' का मान '२२·६ लिटर-वायुमण्डल' के बराबर है, इसको परम तापक्रम २७३°प (०°श) से विभाजित करने पर विलयन स्थिरांक

का मान $\frac{२२\cdot ६}{२७३}$ = ०·०८२७ आता है जो गैसो के लिए प्राप्त गैस स्थिरांक 'र' के मान (= ०·०८२१) से काफी निकट है। अस्तु यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि विलयनो का अभिसारक दबाव गैसो के सामान्य समीकरण 'द × आ = र × ता' का पालन करता है।

इसी प्रकार यह भी सुगमता से प्रदर्शित किया जा सकता है कि अभिसारक दबाव गैसों के एवोगेड्रो नियम का भी पालन करेगा। अर्थात् यदि दो विलयनों का तापक्रम तथा अभिसारक दबाव समान हो, तो दोनो विलयनो के बराबर आयतन मे उपस्थित विलेय अणुओ की सख्या बराबर है।

उपर्युक्त नियम विद्युत् अविच्छेय पदार्थो के लिए ही ठीक सिद्ध हुए है, परन्तु विद्युत् विच्छेद्य पदार्थ इन नियमो का पालन नही करते क्योकि वे विलयनो मे विघटित या आयनित (ionise) हो जाते है। इनका विस्तृत विवरण तुम्हे आगे मिलेगा।

१२९. अभिसारक दबाव की सहायता से अणुभार निकालना— समीकरण 'द × आ = स्थि × ता' की सहायता से विलेय पदार्थो का अणु भार सुगमता से मालूम किया जा सकता है। यदि तापक्रम को 'परम पैमाने' (absolute scale) पर, अभिसारक दबाव को वायुमण्डलों मे तथा विलयन के उस आयतन 'आ' को लिटरो मे व्यक्त किया जाए जिसमे १ ग्राम-अणु विलेय विलीन है, तो 'स्थि' का मान ०·०८२१ वायु मण्डल लिटर प्रति डिगरी आता है और समीकरण निम्न रूप ले लेता है--

$$द \times आ = ०\cdot ०८२१ \times ता$$

अब यदि किसी विलयन का तापक्रम तथा अभिसारक दबाव नाप लिया जाए, तो 'आ' का मान निकाला जा सकता है। विलयन की सान्द्रता तथा आयतन (आ) जिसमें १ ग्राम अणु विलेय विलीन है मालूम हो जाने पर विलेय का अणु भार निकालना सरल है।

उदाहरण १--यदि १५° श पर किसी पदार्थ के १५ ग्राम प्रति लिटर विलयन का अभिसारक दबाव १·२ वायु मण्डल हो, तो पदार्थ का अणुभार निकालो।

$$द \times आ = ०·०८२१ \times ता$$

$$\therefore \quad १·२ \times आ = ०·०८२१ \times २९८$$

$$\therefore \quad आ = २०·८८$$

अतएव २०·८८ लिटर विलयन मे पदार्थ का एक ग्राम-अणु विलीन है। विलयन की सान्द्रता १० ग्राम प्रति लिटर है, इसलिए पदार्थ का अणु भार २०८·८ होगा।

उदाहरण २—यदि जल में २% एसीटोन विलयन का अभिसारक दबाव १०° श पर ५९० मिली मीटर है, तो एसीटोन का अणु भार निकालो।

$$द \times आ = र \times ता$$

$$\frac{५९०}{७६०} \times आ = ०·०८२१ \times २८३$$

$$\left(५९० \text{ मिली मीटर दबाव} = \frac{५९०}{७६०} \text{ वायुमण्डली दबाव}\right)$$

$$\therefore \quad आ = २·९९३ \text{ लिटर}$$

$$\therefore \quad \text{अणु भार} = २·९९३ \times २० = ५९·८६$$

उदाहरण ३—३४·२% इक्षु-शर्करा ($C_{१२}H_{२२}O_{११}$, क$_{१२}$ए$_{२२}$ओ$_{११}$) विलयन का २७° श पर अभिसारक दबाव निकालो।

इक्षु शर्करा का अणु भार = ३४२

अतएव इक्षु शर्करा का १ ग्राम-अणु भार १० लिटर विलयन मे उपस्थित होगा, अतएव 'आ' = १०।

$$द \times आ = ०·०८२१ \times ता$$

$$\therefore \quad द \times १० = ०·०८२१ \times ३००$$

$$\therefore \quad द = २·४६३$$

अतएव विलयन का दबाव २·४६३ वायुमण्डल के बराबर होगा।

उदाहरण ४—१०° श पर यूरिआ के एक जलीय विलयन का अभिसारक दबाव ५०० मिली मीटर है। यदि विलयन की तनुता बढा कर २५° श पर अभिसारक दबाव नापा गया तो अभिसारक दबाव १०५·३ मिली मीटर आया। निकालो कि विलयन को कितने गुना तनु किया गया था।

प्रथम विलयन का २८३° प पर अभिसारक दबाव = ५०० मिलीमीटर

∴ ,, ,, ,, २९८° प ,, ,, ,,

$$= \frac{५०० \times २९८}{२८३}$$

= ५२६·५ मि० मी०

तनु विलयन का २९८° पर अभिसारक दबाव = १०५·३ मिली मीटर

∴ सान्द्र विलयन $\frac{५२६·५}{१०५·३}$ = ५ गुना तनु किया गया है।

उदाहरण ५—६ ग्राम प्रति लिटर यूरिआ विलयन के समाभिसारिक (isotonic) ग्लूकोस विलयन की सान्द्रता निकालो।

जैसा अभिसारक दबाव के नियमो से स्पष्ट है प्रत्येक पदार्थ का अणु भार विलयन के किसी विशिष्ट आयतन मे बराबर अभिसारक दबाव प्रदर्शित करेगा, अर्थात् समान आणविक सान्द्रता वाले समस्त विलयन समाभिसारिक होगे।

यूरिआ ($NH_2\,CO\,NH_2$) का अणु भार = ६०

ग्लूकोस ($C_6H_{12}O_6$) का अणु भार = १८०

∴ ६ ग्राम प्रति लिटर यूरिआ विलयन तथा १८ ग्राम प्रति लिटर ग्लूकोस विलयन की आणविक सान्द्रता समान होगी।

अतएव १८ ग्राम प्रति लिटर ग्लूकोस विलयन ६ ग्राम प्रति लिटर यूरिआ विलयन के समाभिसारिक होगा।

१३०. वाष्प दबाव का अवनमन (राउत का नियम)—यह साधारण अनुभव की बात है कि यदि किसी द्रव मे कोई अवाष्पशील पदार्थ घोल दिया जाए तो उसका वाष्प दबाव कम हो जाता है। यदि विलायक तथा विलयन का वाष्प दबाव क्रमशः 'द' तथा 'दा' हो, तो अवनमन (द—दा) के बराबर है। फ़ान बैबो (Von Babo) ने १८४८ मे यह देखा कि यद्यपि तापक्रम के साथ वाष्प दबाव 'द' तेजी से बढता है, परन्तु किसी भी तनु विलयन के लिए तापक्रम परिवर्तन करने पर 'द-दा/द' का मान स्थिर रहता है। इस निष्पत्ति 'द-दा/द' को **वाष्प दबाव का आपेक्षिक अवनमन** (relative lowering of vapour pressure) कह सकते है।

सन् १८८७ मे विलयनो के वाष्प दबाव अवनमन पर विस्तृत प्रयोगो के फलस्वरूप राउत (Raoult) ने निम्न नियम प्रतिपादित किया—**'वाष्पीय दबाव का आपेक्षिक अवनमन विलेय के अणुओं की संख्या और विलेय तथा विलायक के अणुओं की कुल संख्या की निष्पत्ति के बराबर होता है।'** अर्थात्

$$\frac{द-दा}{द} = \frac{स_१}{स_१ + स_२}$$

उपर्युक्त समीकरण मे $स_१$ और $स_२$ क्रमशः विलेय तथा विलायक मे उपस्थित अणुओं की संख्या को अकित करते है। $स_१/(स_१ + स_२)$ को विलेय का **आणविक अंश** (molar fraction) कह सकते है।

१३१. सैद्धान्तिक दृष्टि से राउत नियम की व्युत्पत्ति (derivation)—राउत नियम को वितरण नियम द्वारा सुगमता से निकाला जा सकता है। विलयन मे विलायक की सान्द्रता या आणविक अश $स_२/(स_१ + स_२)$ के बराबर है और वाष्पीय कला मे विलायक की सान्द्रता को वाष्पीय दबाव 'दा' द्वारा अकित किया जा सकता है, अस्तु वितरण नियम के अनुसार—

$$दा \propto \frac{स_२}{स_१ + स_२}$$

अर्थात्
$$दा = स्थि \frac{स_२}{स_१ + स_२}$$

परन्तु शुद्ध विलायक मे विलायक की सान्द्रता $\frac{स_२}{०+स_२}$ अर्थात् १ के बराबर होगी और यदि विलायक का वाष्पीय दबाव 'द' हो, तो

$$द = स्थि \times १$$

$$\therefore \quad द = स्थि$$

$$\therefore \quad दा = द \times \frac{स_२}{स_१ + स_२}$$

$$\therefore \quad \frac{दा}{द} = \frac{स_२}{स_१ + स_२}$$

$$\therefore \quad १ - \frac{दा}{द} = १ - \frac{स_२}{स_१ + स_२}$$

$$\therefore \quad \frac{द-दा}{द} = \frac{स_१}{स_१ + स}$$

यही राउत का नियम है।

यदि किसी प्रयोग मे 'आ' अणु भार वाले विलेय के 'मा' ग्राम 'अ' अणु भार वाले विलायक के 'म' ग्राम में विलीन हों, तो $स_१ = \frac{मा}{आ}$ तथा $स_२ = \frac{म}{अ}$। अतएव

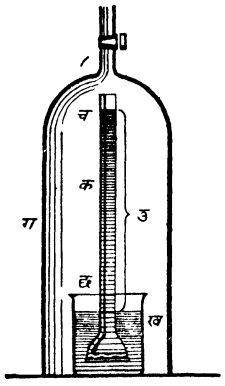
$$\frac{द-दा}{द} = \frac{मा/आ}{(मा/आ + म/अ)}$$

यदि विलयन तनु है, तो उपर्युक्त समीकरण के दाहिने भाग मे (मा/आ+ म/अ) के स्थान पर 'म/अ' लिया जा सकता है क्योंकि 'म/अ' की अपेक्षा 'मा/आ' का मान उपेक्षणीय होगा--

अतएव $$\frac{द-दा}{द} = \frac{मा/आ}{म/अ} = \frac{मा \times अ}{म \times आ}$$

१३१. वाष्प दबाव के अवनमन तथा अभिसारक दबाव का पारस्परिक सम्बन्ध—राउत के नियम का सैद्धान्तिक महत्व सर्वप्रथम १८८७ मे वैण्ट हॉफ ने प्रदर्शित किया और उन्होंने अंकित किया कि किसी विलयन के वाष्प दबाव का अवनमन उसके अभिसारक दबाव का समानुपाती होता है। इनके सम्बन्ध को सरलता से निम्न विधि द्वारा निकाला जा सकता है।

चित्र ५३ मे नली 'क' मे विलयन है और उसकी पेंदी पर एक अर्द्ध प्रवेश्य झिल्ली है। यह नली विलायक के एक बीकर मे रक्खी हुई है। यह सब उपकरण एक पात्र 'ग' से ढका है जिसमे से कुल वायु निकाल ली गई है। अभिसारक दबाव के कारण नली 'क' मे विलायक ऊँचाई 'च' तक चढ़ गया है।



चित्र ५३—वाष्प दबाव अवनमन तथा अभिसारक दबाव का सम्बन्ध

विलयन के वाष्पो के कारण तल 'च' पर नली मे अन्दर तथा बाहर दोनो स्थानो पर दबाव समान होगा और विलयन के वाष्प दबाव 'दा' के बराबर होगा। बीकर मे विलायक के तल पर वाष्प-दबाव 'द' है। इन दोनो का अन्तर (द – दा) ऊँचाई 'उ' के बराबर एक वाष्पीय

स्तम्भ के उत्प्लावन दबाव (hydrostatic pressure) के बराबर होगा। अतएव—

$$\text{द} - \text{दा} = \text{उ} \times \text{गु} \times \text{घ} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (१)$$

(उपर्युक्त समीकरण मे 'गु' गुरुत्वाकर्षण स्थिरांक (gravitational constant) है तथा 'घ' वाष्प का घनत्व है)।

यदि विलायक का अणु भार 'अ' हो, तो दबाव 'द' तथा परम तापक्रम 'ता' पर 'अ' ग्राम का आयतन (आ) निम्न होगा—

$$\text{आ} = \frac{\text{र} \times \text{ता}}{\text{द}}$$

$$\text{अस्तु वाष्प घनत्व 'घ'} = \frac{\text{अ}}{\text{आ}} = \text{अ} \times \frac{\text{द}}{\text{र} \times \text{ता}} \quad \cdots\cdots \quad (२)$$

तनु विलयन का घनत्व विलायक के घनत्व 'घा' के बराबर ही लिया जा सकता है, अस्तु विलयन का अभिसारक दबाव $\text{द}_१$ निम्न समीकरण से व्यक्त किया जा सकता है—

$$\text{द}_१ = \text{उ} \times \text{गु} \times \text{घा}$$

$$\therefore \quad \text{उ} = \frac{\text{द}_१}{\text{गु} \times \text{घा}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (३)$$

'घ' तथा 'उ' का मान समीकरण १ मे रखने पर निम्न सम्बन्ध प्राप्त होता है:—

$$\text{द} - \text{दा} = \frac{\text{द}_१}{\text{गु} \times \text{घा}} \times \frac{\text{अ} \times \text{द}}{\text{र} \times \text{ता}} \times \text{गु}$$

$$\frac{\text{द} - \text{दा}}{\text{द}} = \frac{\text{अ}}{\text{घा} \times \text{र} \times \text{ता}} \times \text{द}_१ \quad \cdots\cdots \quad (४)$$

उपर्युक्त समीकरण मे अणु-भार 'अ' तथा स्थिरांक 'र' का मान स्थिर है। एक स्थिर तापक्रम पर वाष्प दबाव 'द' तथा घनत्व 'घा' भी स्थिर होगा, अतएव स्थिर तापक्रम पर निम्न सम्बन्ध ठीक होगा :—

$$\text{द} - \text{दा} = \text{स्थि} \times \text{द}_१$$

अस्तु वाष्प दबाव का अवनमन अभिसारक दबाव के अनुपात में होता है।

उपर्युक्त सम्बन्ध से राउत का नियम सुगमता से निकाला जा सकता है। मान लो विलयन के आयतन आ' में 'स$_१$' ग्राम-अणु विलेय पदार्थ है। तो

$$द_१ = स_१ \frac{र \times ता}{आ'} \quad \ldots\ldots\ldots (५)$$

यदि विलायक के 'स$_२$' ग्राम अणु उपस्थित है, तो

$$आ' = \frac{स_२ \times अ}{घा} \quad \ldots\ldots\ldots (६)$$

आ' का यह मान समीकरण ५ मे रखने पर निम्न सम्बन्ध आता है :—

$$द_१ = \frac{स_१}{स_२} \times \frac{घा}{अ} \times र \times ता \quad \ldots (७)$$

द$_१$ का यह मान समीकरण ४ मे रखने पर निम्न समीकरण प्राप्त होता है :—

$$\frac{द-दा}{द} = \frac{स_१}{स_२} \times \frac{घा \times र \times ता}{अ} \times \frac{अ}{घा \times र \times ता}$$

$$\frac{द-दा}{द} = \frac{स_१}{स_२}$$

राउत का नियम यह बतलाता है कि

$$\frac{द-दा}{द} = \frac{स_१}{स_१ + स_२}$$

परन्तु यदि विलयन तनु है तो दाहिनी ओर की भिन्न के हर मे स$_२$ की तुलना में स$_१$ उपेक्षणीय है, अतएव राउत का नियम भी उपर्युक्त रूप ले लेता है—

$$\frac{द-दा}{द} = \frac{स_१}{स_२}$$

१३३ वाष्प दबाव नापने की प्रायोगिक विधियाँ—द्रवो का वाष्प दबाव तथा वाष्प-दबाव अवनमन नापने की विधियाँ दो भिन्न सिद्धान्तों पर आधारित है—(१) **प्रत्यक्ष माप**—इस विधि मे यथार्थता मे द्रव का वाष्प दबाव नापा जाता है, तथा (२) **परोक्ष माप**—इस विधि मे वाष्प दबाव के किसी प्रभाव को नाप कर के वाष्प दबाव का मान मालूम किया जाता है।

(१) **प्रत्यक्ष विधि (बैरोमीटर विधि)**—इस विधि में एक बैरोमीटर बना कर पारे के ऊपर टारिसेलिक वायु-शून्यता (Torricellian vacuum) में द्रव की थोडी मात्रा वाष्पीकृत होने देते है। इसके लिए पिपेट द्वारा द्रव को बैरोमीटर के निचले सिरे मे प्रवेश कर देते हैं और द्रव पारे से हल्का होने के कारण ऊपर चढ़ कर वायु-शून्यता में वाष्पीकृत हो जाता है और अपने वाष्प-दबाव के बराबर पारे के तल को नीचा कर देता है। इस प्रकार द्रव का वाष्प दबाव सुगमता से नापा जा सकता है।

इस विधि को १८४८ में फान बैबो ने सर्वप्रथम निकाला था और उसके बाद ब्यूलनर (Wullner) ने इस विधि से विलयनों के वाष्प दबाव अवनमन पर विस्तृत प्रयोग किये—इन्ही दो के परिणामो का अध्ययन कर के राउत ने अपना नियम प्रतिपादित किया था।

उदाहरण—राउत ने मालूम किया कि ईथर मे एक तेल के ११३·४६ ग्राम प्रति लिटर विलयन का वाष्प दबाव ३६० मिलीमीटर है और इसी तापक्रम पर ईथर का वाष्प दबाव ३८३ मिली मीटर है। यदि ईथर का अणु भार ७४ हो, तो विलीन तेल का अणु भार निकालो।

विलायक का वाष्प दबाव $द = ३८३$ मि० मी०

विलयन का वाष्प दबाव $दा = ३६०$ मि० मी०

इन अंको को राउत के समीकरण मे रखने पर—

$$\frac{द - दा}{द} = \frac{स_१}{स_१ + स_२}$$

$$\therefore \quad \frac{३८३ - ३६०}{३८३} = \frac{स_१}{स_१ + स_२}$$

$$\therefore \quad \frac{३८३}{२३} = \frac{स_१ + स_२}{स_१}$$

$$\therefore \quad \frac{३८३ - २३}{२३} \parallel \frac{स_२}{स_१}$$

यदि तेल का अणु-भार 'आ' है, तो $स_१ = \frac{११३·४६}{आ}$

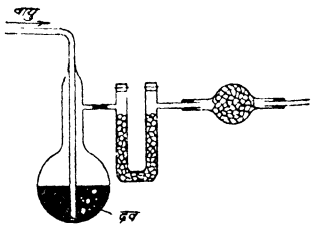
तथा $स_२ = \frac{१०००}{७४}$

$\therefore \quad \frac{३६०}{२३} = आ \times \frac{१०००}{७४ \times ११३·६}$

$\therefore \quad आ = \frac{३६०}{२३} \times \frac{७४ \times ११३·६}{१०००}$

अतएव तेल का अणु भार = १३१·७

(२) परोक्ष विधि (ओस्टवल्ड तथा वॉकर की विधि)—इस विधि के सिद्धान्त को चित्र ५४ मे प्रदर्शित किया गया है। यदि एक फ्लास्क मे द्रव ले कर उसमे से एक निश्चित आयतन वायु प्रवाहित की जाय, तो वायु अपने साथ द्रव के वाष्पों की जो मात्रा (म) बहा ले जाएगी, वह द्रव के वाष्प दबाव (द) के अनुपात मे होगी। अब यदि उसी द्रव मे कोई विलयन ले लिया जाय और उसमें भी वायु का उतना ही आयतन प्रवाहित किया जाए, तो इस बार वाष्पों की मात्रा (मा) विलयन के वाष्प दबाव 'दा' के अनुपात में होगी—

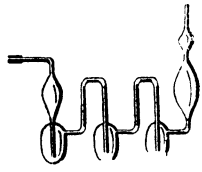


चित्र ५४—

अतएव $\frac{द - दा}{द} = \frac{म - मा}{म}$

दोनों प्रयोगों मे प्रवाहित वाष्पों की मात्रा (म तथा मा) को फ्लास्क के भार मे जो कमी प्रत्येक प्रयोग के बाद आती है उससे निकाला जा सकता है। यदि इन वाष्पों के लिए कोई अच्छा शोषक मालूम हो, तो प्रवाहित वाष्प की मात्रा इस शोषक के भार में वृद्धि से भी निकाली जा सकती है। उदाहरण के लिए कैलसियम क्लोराइड की नलियों को प्रयोग के पहले तौल लिया जाता है और फिर जल से वायु प्रवाहित करने पर जितना जल-वाष्प निकलता है वह इन कैलसियम क्लोराइड नलियों मे शोषित कर लिया जाता है और इनके भार मे वृद्धि प्रवाहित जल-वाष्प की मात्रा को अंकित करती है।

इस विधि को व्यवहारिक रूप मे प्रयोग करने के लिए द्रवो को चित्र ५५ मे प्रदर्शित उपकरण मे लिया जाता है। इस उपकरण मे द्रव लेने पर वाष्प को द्रव के कई बल्बों मे क्रमश. एक के बाद एक मे हो कर जाना पडता है, अतएव जब वह अन्तिम बल्ब से निकलती है, तो वह निस्सन्देह द्रव वाष्प से संतृप्त होती है। प्रयोग में ऐसे दो उपकरण ले कर एक मे विलयन तथा दूसरे मे शुद्ध विलायक ले लिया जाता है और उन्हे सावधानी मे तौल कर एक में जोड देते है।



चित्र ५५

वायु पहले विलयन मे प्रवेश की जाती है, अतएव प्रथम उपकरण के भार में जो कमी होती है वह विलयन के वाष्प दबाव 'दा' के अनुपात मे होगी। इसके बाद वायु विलायक मे से हो कर प्रवाहित होती है, अस्तु दूसरे उपकरण के भार मे कमी (द — दा) के अनुपात मे होगी जब कि 'द' द्वारा विलायक का वाष्प दबाव सूचित किया जाता है। इस प्रकार एक ही प्रयोग मे 'द — दा' तथा 'दा' दोनों का मान मालूम हो जाता है और इन दोनो का योगफल अर्थात् दोनो उपकरणो के भार मे जो कमी होती है वह {दा + (द—दा) = द} विलायक के वाष्प दबाव के अनुपात मे होगी।

यदि विलायक जल है, तो इन दोनो उपकरणो को कैलशियम क्लोराइड नलियों से जोड कर कुल प्रवाहित जल वाष्प की मात्रा को तौला जा सकता है और इस प्रकार देखा जा सकता है कि प्रयोग मे दोनो उपकरणो के भार मे कमी इस मात्रा के बराबर है या नही।

अब इन प्राप्त अंको से $\frac{\text{द} - \text{दा}}{\text{द}}$ का मान सुगमता से निकाला जा सकता है। राउत के नियम से स्पष्ट है कि इसका मान प्रत्येक तापक्रम पर एक ही होगा। अतएव यह प्रयोग किसी भी तापक्रम पर किया जा सकता है—केवल यह ध्यान रखना चाहिए कि कुल उपकरण एक ही तापक्रम पर रहे। वायु के स्थान पर कोई अन्य गैस भी ली जा सकती है, परन्तु ध्यान केवल इतना रखना होगा कि जो भी गैस ली जाए उसमें विलायक के वाष्प पहले से उपस्थित न हो तथा वह विलायक या विलेय के साथ क्रिया न करे। अतएव जलीय विलयनो से प्रयोग करते समय शुष्क वायु के स्थान पर शुष्क नाइट्रोजन या हाइड्रोजन ली जा सकती है।

उदाहरण--शुद्ध तथा शुष्क नाइट्रोजन पहले बेंजीन में एक अवाष्पशील पदार्थ के विलयन (१५ ग्राम विलेय प्रति १००० ग्राम बेंजीन) में प्रवाहित की गई और उससे निकली गैस को शुद्ध बेंजीन में प्रविष्ट किया गया। यदि विलयन तथा विलायक के भार में क्रमशः २.१५४० ग्राम तथा ०.०१६० ग्राम की कमी हुई, तो विलेय का अणु भार निकालो।

$$\text{दा} \propto २.१५४०$$

$$\text{द} - \text{दा} \propto ०.०१६०$$

$$\therefore \quad \text{द} \propto २.१७००$$

$$\therefore \quad \frac{\text{द} - \text{दा}}{\text{द}} = \frac{०.०१६०}{२.१७००}$$

$$\therefore \quad \frac{\text{मा}/\text{आ}}{\text{म}/\text{अ}} = \frac{०.०१६०}{२.१७}$$

उपर्युक्त समीकरण मे--

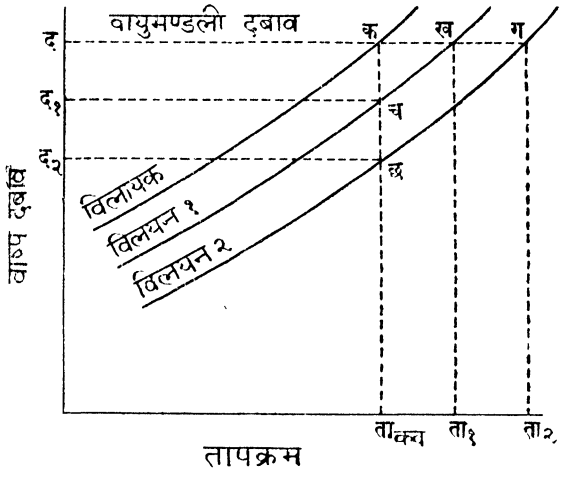
विलायक की मात्रा 'म' = १००० ग्राम

विलायक मे विलीन विलेय की मात्रा 'मा' = १५ ग्राम

विलायक बेंजीन ($C_६H_६$, क$_६$ ह$_६$) का अणु भार = ७८

$\therefore$ विलेय का अणु भार 'आ' = १५९.४

१३४. क्वथनांक के उन्नयन (elevation of boiling point) **से अणुभार निकालना**--किसी भी द्रव का क्वथनाक वह तापक्रम होता है जिस पर उसका वाष्पीय दबाव वायुमण्डली दबाव के बराबर हो। पीछे बतलाया जा चुका है कि विलयनों का वाष्प दबाव विलायक के वाष्प दबाव से कम होता है, अतएव विलयनों के वाष्प दबाव को वायुमण्डल के दबाव के बराबर करने के लिए उन्हे विलायक से अधिक ऊँचे तापक्रम तक गरम करना होगा। यह बात निम्न चित्र ५६ से स्पष्ट हो जाती है। इस चित्र में विलायक तथा उसके दो विलयनों के वाष्प दबाव--तापक्रम वक्र दिखलाए गए है। वायुमण्डली दबाव 'द' पर विलयनो का क्वथनांक ता$_१$ तथा ता$_२$ होगा और विलायक का 'ता'$_क$।



चित्र ५६—वाष्प दबाव तथा क्वथनांक का सम्बन्ध

अति-तनु विलयनों के लिए ये वक्र समानान्तर सरल रेखाओं का रूप ले लेंगे। अतएव समान त्रिभुजों (similar triangles) क ख च तथा क ग छ में,

$$\frac{\text{क ग}}{\text{क ख}} = \frac{\text{क छ}}{\text{क च}}$$

अथवा $$\frac{\text{ता}_2 - \text{ताक}}{\text{ता}_1 - \text{ताक}} = \frac{\text{द} - \text{द}_2}{\text{द} - \text{द}_1}$$

यदि क्वथनाक के उन्नयन को △ता तथा वाष्प दबाव के अवनमन को △द द्वारा व्यक्त करें, तो

$$\frac{\triangle \text{ता}_2}{\triangle \text{ता}_1} = \frac{\triangle \text{द}_2}{\triangle \text{द}_1}$$

अर्थात् **क्वथनांकों का उन्नयन वाष्प दबाव के अवनमन के अनुपात में होगा,**

अतएव $$\triangle \text{ता} \propto \triangle \text{द}$$

तथा $$\frac{\triangle \text{द}}{\text{द}} = \frac{\text{मा} \times \text{अ}}{\text{म} \times \text{आ}}$$ (राउत का नियम, देखो पृष्ठ २४०)

$$\therefore \quad \triangle \text{द} = \text{द} \times \frac{\text{मा} \times \text{अ}}{\text{म} \times \text{आ}}$$

एक विशिष्ट विलायक के लिए विलायक का अणु भार 'अ' तथा क्वथनांक पर वाष्प दबाव 'द' स्थिर है, अतएव

$$\triangle द \propto \frac{मा}{म \times आ}$$

परन्तु यह दिखलाया जा चुका है कि $\triangle द \propto \triangle ता$,

$$\therefore \quad \triangle ता \propto \frac{मा}{म \times आ}$$

अतएव $$\triangle ता = स्थि \times \frac{मा}{आ \times म}$$

यदि उपर्युक्त समीकरण मे विलायक की मात्रा 'म' १०० ग्राम हो, तथा विलेय की मात्रा 'मा' अणु भार 'आ' के बराबर हो, तो ऐसे विलयन के क्वथनाक-उन्नयन (स्थि$_{क}$) को विलायक का **आणविक उन्नयन स्थिरांक** (molecular elevation constant) या **क्वथनांक स्थिरांक** (boiling point constant) कहते है। अर्थात्

$$स्थि_{क} = स्थि \times \frac{१}{१००}$$

$$\therefore \quad स्थि = १०० \times स्थि_{क}$$

$$\therefore \quad \triangle ता = १०० \times स्थि_{क} \times \frac{मा}{आ} \times \frac{१}{म}$$

उपर्युक्त समीकरण से स्पष्ट है कि यदि 'म' ग्राम विलायक मे 'मा' ग्राम विलेय विलीन करने से क्वथनाक का उन्नयन '$\triangle$ता' होता है, तो

$$\text{विलेय का अणु भार (आ)} = १०० \times स्थि_{क} \times \frac{मा}{\triangle ता \times म}$$

अगले अध्याय मे विलयनों के क्वथनाक-उन्नयन नापने की प्रायोगिक विधियों का वर्णन किया जायगा। इनसे क्वथनाक का उन्नयन ($\triangle$ता) बहुत सुगमता से निकाला जा सकता है, और उन्नयन के इस प्रयोगलब्ध मान से विलेय का अणु भार उपर्युक्त समीकरण से मालूम करना बिल्कुल सरल कार्य्य है।

ताप-गतिविज्ञान (thermodynamics) की सहायता से वैण्ट हॉफ ने दिखलाया कि स्थि$_{क}$ का मान निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है--

$$\text{स्थि}_{\text{क}} = \frac{०\cdot०२ \times [\text{विलायक का क्वथनाक }^{\circ}\text{प}]^{२}}{\text{विलायक के क्वथन का गुप्त ताप (latent heat)}}$$

निम्न तालिका मे विभिन्न विलायको के लिए स्थि$_{क}$ का प्रयोगलब्ध मान तथा उपर्युक्त समीकरण से गणनालब्ध मान दिया गया है--

विलायक	स्थि$_{क}$ का प्रयोगलब्ध मान	स्थि$_{क}$ का गणनालब्ध मान
	$^{\circ}$श	$^{\circ}$श
जल	५·२	५·१५
एसीटोन	१७·२	१७·२
एथिल ऐलकोहल	१२·१	११·९
ईथर	२१·१	२०·९
क्लोरोफार्म	३८·८	३८·०
बेंज़ीन	२५·७	२६·१

प्रायः स्थि$_{क}$ को १०० ग्राम विलायक मे १ ग्राम अणु विलेय वाले विलयनो के क्वथनाक उन्नयन के बराबर लेने के स्थान पर १००० ग्राम विलायक मे १ ग्राम अणु विलेय वाले विलयनो के क्वथनाक उन्नयन से प्रकट करते है। स्पष्ट है कि इस अवस्था मे स्थि$_{क}$ का मान उपर्युक्त तालिका मे दिए गए अको का १/१० हो जायगा।

उदाहरण १--१८९० मे बेकमैन (Beckmann) ने देखा कि ३०·१४ ग्राम ईथर मे १·०६५ ग्राम आयोडीन घोलने पर उसका क्वथनांक ०·२९६° से उन्नयित हो गया। यदि ईथर के लिए स्थि$_{क}$ का मान २१·१° है, तो आयोडीन का अणु भार निकालो।

$$\text{आयोडीन का अणुभार (आ)} = १०० \times \text{स्थि}_{\text{क}} \times \frac{\text{विलेय की मात्रा (मा)}}{\text{क्वथनाक का उन्नयन (}\triangle\text{ता)} \times \text{विलायक की मात्रा (म)}}$$

$$= १०० \times २१·१ \times \frac{१·०६५}{०·२९६ \times ३०·१४}$$

$$= २५१$$

उदाहरण २—एण्ड्रूज़ ने देखा कि कार्बन डाइसलफाइड के १ ग्राम के क्वथन का ताप ८६·७२ केलॉरी है और उसका क्वथनाक ४६° श है, तो कार्बन डाइसलफाइड का आणविक उन्नयन स्थिराक स्थि$_{क}$ निकालो।

$$\text{स्थि}_{क} = \frac{०·०२ \times [\text{विलायक का क्वथनाक °प}]^२}{\text{विलायक के क्वथन का गुप्त ताप}}$$

$$= \frac{०·०२ \times (२७३ + ४६)^२}{८६·७२}$$

$$= २१·५६ \text{ °श}$$

उदाहरण ३—०·२५२१ ग्राम पदार्थ २१·०१ ग्राम बेंजीन में घोलने पर विलयन का क्वथनांक ८०·२° से ८०·३७५° हो गया, यदि बेंज़ीन के क्वथन का गुप्त ताप ९४·४ केलॉरी हो, तो विलेय का अणु भार निकालो।

$$\text{स्थि}_{क} = \frac{०·०२ \times (२७३ + ८०·२)^२}{९४·४}$$

$$= २६·२६$$

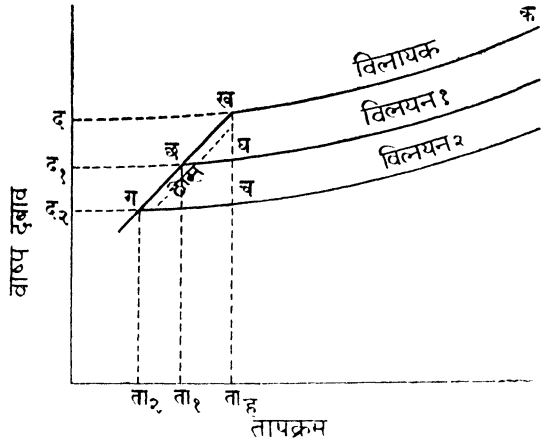
$$\text{विलेय का अणु भार} = १०० \text{ स्थि}_{क} \times \frac{\text{मा}}{\triangle \text{ता} \times \text{म}}$$

$$= १०० \times २६·२६ \times \frac{०·२५२१}{(८०·३७५ - ८०·२) \times २१·०१}$$

$$= १८०·१$$

१३५. हिमांक के अवनमन (depression of freezing point) **से अणु भार निकालना**—जिस प्रकार विलेय पदार्थ विलायक के वाष्प दबाव को नीचा कर देता है, उसी प्रकार विलेय की उपस्थिति विलायक के हिमांक को भी नीचा कर देती है। नीचे तापक्रमों पर भी विलायक तथा विलयन का एक विशिष्ट वाष्प दबाव अवश्य होता है। ठोस का भी एक निश्चित वाष्प दबाव होता है, यद्यपि इसका मान बहुत ही कम होगा। चित्र ५७ में दिखलाया गया है कि विलायक द्रव, ठोस अवस्था में विलायक तथा दो विलयनों के वाष्प दबाव तापक्रम के साथ किस

प्रकार परिवर्तित होते है। स्पष्ट है कि किसी भी द्रव का हिमांक वह बिन्दु होता है। जिस पर उसके ठोसीय तथा द्रवीय रूप एक साथ उपस्थित रह सकें, अर्थात् यह



चित्र ५७—वाष्प दबाव तथा हिमांक का सम्बन्ध

बिन्दु वह तापक्रम होगा जिस पर ठोसीय एव द्रवीय रूपों के वाष्पदबाव बराबर हों। चित्र में विलायक का हिमाक $ता_ह$ है। विलयनो के वाष्प दबाव विलायक से कम हैं,इसलिए जैसा चित्र से स्पष्ट है इनके हिमाक विलायक के हिमाक से नीचे होंगे। चित्र मे विलयन १ तथा २ का हिमाक क्रमश. $ता_१$ तथा $ता_२$ है।

अति-तनु विलयनो के लिए 'छ घ' तथा 'ग च' समानान्तर सरल रेखाये होंगी और 'ख ग' भी लगभग एक सरल रेखा होगी। अतएव समान त्रिभुजों ख छ घ तथा ख ग च मे—

$$\frac{\text{ग च}}{\text{छ ध}} = \frac{\text{ख च}}{\text{ख घ}}$$

या

$$\frac{ता_ह - ता_२}{ता_ह - ता_१} = \frac{द - द_२}{द - द_१}$$

यदि △ता तथा △द द्वारा हिमाक और वाष्प दबाव के अवनमन को व्यक्त किया जाए तो

$$\frac{\triangle \text{ता}_२}{\triangle \text{ता}_१} = \frac{\triangle \text{द}_२}{\triangle \text{द}_१}$$

अर्थात् हिमांकों का अवनमन वाष्प दबावों के अवनमन के अनुपात में है।

$$\triangle \text{ता} \propto \triangle \text{द}$$

परन्तु राउत नियम के अनुसार—

$$\frac{\triangle \text{द}}{\text{द}} = \frac{\text{मा} \times \text{अ}}{\text{म} \times \text{आ}}$$

एक विशिष्ट विलायक के लिए अणु भार 'अ', तथा हिमाक पर वाष्प दबाव 'द' निश्चित होता है, अतएव

$$\triangle \text{द} \propto \frac{\text{मा}}{\text{म} \times \text{आ}}$$

परन्तु $\triangle \text{द} \propto \triangle \text{ता}$

$$\therefore \quad \triangle \text{ता} \propto \frac{\text{मा}}{\text{म} \times \text{आ}}$$

अतएव $$\triangle \text{ता} = \text{स्थि} \times \frac{\text{मा}}{\text{आ} \times \text{म}}$$

यदि उपर्युक्त समीकरण मे विलायक की मात्रा 'म' १०० ग्राम हो, तथा विलेय की 'मा' अणु भार 'आ' के बराबर हो, तो ऐसे विलयन के हिमाक-अवनमन (स्थिह) को विलायक का **आणविक अवनमन स्थिरांक** (molecular depression constant) या **हिमांक स्थिरांक** (freezing point constant) कहते है। अर्थात्

$$\text{स्थि}_{\text{ह}} = \text{स्थि} \times \frac{१}{१००}$$

$$\therefore \quad \text{स्थि} = १०० \times \text{स्थि}_{\text{ह}}$$

$$\therefore \quad \triangle \text{ता} = १०० \times \text{स्थि}_{\text{ह}} \times \frac{\text{मा}}{\text{आ}} \times \frac{१}{\text{म}}$$

उपर्युक्त समीकरण से स्पष्ट है कि यदि 'म' ग्राम विलायक मे 'मा' ग्राम पदार्थ विलीन करने पर हिमाक अवनमन $\triangle$ता होता है, तो

$$\text{विलेय का अणु भार} = १०० \times \text{स्थि}_{\text{ह}} \times \frac{\text{मा}}{\triangle \text{ता} \times \text{म}}$$

अगले अध्याय मे विलयनो के हिमाक अवनमन नापने की प्रायोगिक विधियों का वर्णन किया जायगा—इनसे हिमांक का अवनमन (△ता) बहुत सुगमता से निर्धारित किया जा सकता है। अवनमन के इस प्रयोगलब्ध मान से विलेय का अणु भार उपर्युक्त समीकरण से मालूम करना अत्यन्त सरल है।

ताप-गतिविज्ञान (thermodynamics) की सहायता से वैण्ट हॉफ ने दिखलाया कि स्थि$_{ह}$ का मान निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है—

$$\text{स्थि}_{ह} = \frac{०·०२ \times [\text{विलायक का हिमाक °प}]^{२}}{\text{विलायक के हिमीकरण का गुप्त ताप (latent-heat)}}$$

निम्न तालिका मे विभिन्न विलायकों के लिए स्थि$_{ह}$ के प्रयोगलब्ध तथा गणनालब्ध मान दिए गए है—

विलायक	स्थि$_{ह}$ का प्रयोग-लब्ध मान °श	स्थि$_{ह}$ का गणना-लब्ध मान °श
जल (water)	१८·५	१८·६
बेंज़ीन (benzene)	४९	५०·७
कपूर (कैमफर) (camphor)	४००	—
नेफथलीन (naphthalene)	६९	६९·५
बोरनिल एमीन (bornylamine)	४०६	—
कैमफर क्यूनोन (camphor quinone)	४५७	—

उपर्युक्त तालिका मे कपूर के लिए स्थि$_{ह}$ का मान ४०० है, अतएव ऐसे विलायको मे यदि कोई पदार्थ विलीन करके हिमाक अवनमन नापा जाय तो अवनमन की राशि क्वथनाक के उन्नयन की अपेक्षा बहुत अधिक आती है। अवनमन की राशि अधिक होने के कारण प्रयोग मे इसे अधिक सुगमता से और अधिक सही नापा जा सकता है। वस्तुतः क्वथनांक के उन्नयन नापने की अपेक्षा हिमांक का अवनमन नापना अधिक सुविधाजनक है और जैसा ऊपर बतलाया गया है कि इससे प्राप्त परिणामों की यथार्थता (accuracy) भी

अधिक होती है; अतएव पदार्थो का अणु भार निकालने के लिए सबसे अधिक उपयोग इसी विधि का होता है।

उदाहरण १—५·८ ग्राम यूरिआ १५० ग्राम जल मे घोलने पर विलयन का हिमाक — १·२° निकला। यदि स्थि$_{ह}$ का मान १८·५° श है, तो यूरिआ का अणु भार निकालो।

$$\text{विलेय का अणु भार} = १०० \times \text{स्थि}_{ह} \times \frac{\text{मा}}{\triangle \text{ता} \times \text{म}}$$

$$\therefore \text{यूरिआ का अणु भार} = १०० \times १८·५ \times \frac{५·८}{१५० \times १·२}$$

$$= ५९·५$$

उदाहरण २—८ ९४३ मिलीग्राम कैमफर-क्यूनोन (camphor-quinone) मे ०·६८५ मिलीग्राम एन्था-क्यूनोन (anthraquinone) घोलने पर हिमाक १६·६° अवनमित हो गया। यदि कैमफर-क्यूनोन का स्थि$_{ह}$ ४५७° है, तो एन्थाक्यूनोन का अणु भार निकालो।

$$\text{विलेय का अणु भार} = १०० \times \text{स्थि}_{ह} \times \frac{\text{मा}}{\triangle \text{ता} \times \text{म}}$$

$$\therefore \text{एन्थाक्यूनोन का अणु भार} = १०० \times ४५७ \times \frac{०·६८५}{१६·६ \times ८·९४३}$$

$$= २१०·९$$

उदाहरण ३—बेंजीन के हिमीकरण का गुप्त ताप ३०·२५ है। १३·०३ ग्राम बेंज़ीन में ०·०८०२ ग्राम पदार्थ विलीन करने पर हिमाक ०·४९०° से अवनमित हो गया। यदि शुद्ध बेंज़ीन का हिमाक ५·४०° है, तो विलेय पदार्थ का अणु भार निकालो।

$$\text{स्थि}_{ह} = \frac{०·०२ \times (\text{विलायक का हिमांक °प})^{२}}{\text{विलायक के हिमीकरण का गुप्त ताप}}$$

$$= \frac{०·०२ \times (२७३ + ५·४)^{२}}{३०·२५}$$

$$= ५१·३$$

$$\text{विलेय का अणु भार} = १०० \times \text{स्थि}_{ह} \times \frac{\text{मा}}{\triangle \text{ता} \times \text{म}}$$

$$= १०० \times ५१·३ \times \frac{०·०८०२}{०·४९० \times १३·०३}$$

$$= ६४४$$

१३६. **असामान्य अणु भार** (abnormal molecular weights)—यह स्पष्ट है कि इस अध्याय मे दिए हुए समस्त सम्बद्ध गुण विलेय की मात्रा पर निर्भर नही करते वरन् इस बात पर निर्भर करते है कि विलेय के कितने ग्राम-अणु एक निश्चित मात्रा विलायक मे घुले हुए है। अस्तु यह भी स्पष्ट है कि ये सब गुण उपस्थित अणुओ की सख्या के कारण होते है। अतएव उपर्युक्त विधियो से किसी विलेय पदार्थ का यथार्थ अणु भार तभी आएगा जब उस पदार्थ के अणु विलयन मे सामान्य अवस्था मे होगे। यदि विलयन मे किसी पदार्थ के अणु सघटित या विघटित हो जाते है तो प्रयोग-लब्ध अणु भार यथार्थ अणु भार के बराबर नही होगा।

उदाहरण के लिए यदि विलेय के सब अणु इस प्रकार सघटन करे कि 'स' अणु मिल कर विलयन मे १ अणु बनाएँ, तो प्रयोग द्वारा उस पदार्थ का अणु भार 'अ' के स्थान पर 'स × अ' आएगा। इसी प्रकार यदि उसके समस्त अणु विघटित हो जाएं और विलयन मे विलेय के १ अणु के विघटन से 'स' अणु बने तो उपर्युक्त विधियो से अणु भार 'अ/स' आएगा। इसी प्रकार यदि समस्त अणुओ का केवल α अश विघटित हो और प्रत्येक अणु के विघटन से 'स' अणु बने, तो विलयन मे विलेय के १ अणु के स्थान पर $\{१ - \alpha + स\ \alpha\}$ अणु होगे, अतएव अणु भार का प्रयोगलब्ध मान, $अ / [१ + (स - १)\alpha]$ आएगा। उदाहरणार्थ अन्तिम परिस्थितियो मे १ अणु के स्थान पर $[१ + (स - १)\alpha]$ अणु होने के कारण अभिसारक दबाव गणनालब्ध मान (द) के स्थान पर $[(१ + स - १\ \alpha)\ द]$ आएगा। अस्तु वैण्ट हॉफ ने अभिसारक दबाव के समीकरण को निम्न रूप दिया—

$$\frac{द \times आ}{ता} = (१ + \overline{स - १}\ \alpha)\ र$$

यदि $(१ + \overline{स - १}\ \alpha)$ को 'i' द्वारा व्यक्त किया जाए, तो विघटित विलेय पदार्थों के लिए उपर्युक्त समीकरण निम्न रूप ले लेता है—

$$\frac{\text{द} \times \text{आ}}{\text{ता}} = \text{i} \times \text{र}$$

इस समीकरण मे 'i' प्रयोगलब्ध अभिसारक दबाव तथा गणनालब्ध अभिसारक दबाव की निष्पत्ति को प्रकट करता है--

$$\text{i} = (१ + \overline{\text{स} - १}\ \alpha)$$

$$\therefore \quad \alpha = \frac{\text{i} - १}{\text{स} - १}$$

तुम इस पुस्तक मे आगे चल कर पढोगे कि सोडियम क्लोराइड, कैलसियम नाइट्रेट, ऐल्यूमिनियम क्लोराइड ऐसे समस्त लवण जल मे आयनीकृत या आयनो मे विघटित हो जाते है। यदि 'i' का मान उपर्युक्त विधियों मे से किसी से निकाल लिया जाए, तो उनके विघटन या आयनीकरण अंश (degree of dissociation or ionisation) निकाला जा सकता है। उदाहरण के लिए सोडियम क्लोराइड की ग्राम-अणु मात्रा को १०० ग्राम जल मे घोलने पर स्थि$_{ह}$ का मान ३६ आता है, जब कि सामान्य पदार्थो के लिए स्थि$_{ह}$ का मान १८·५ है। अतएव--

$$\text{i} = \frac{३६}{१८.५} = १·९४$$

आगे चल कर बतलाया जायगा कि सोडियम क्लोराइड का १ अणु दो आयनो मे विघटित होता है, अस्तु स = २ तथा

$$\text{i} = १ + \alpha = १·९४$$

$$\therefore \quad \alpha = ०·९४$$

अतएव उपर्युक्त विलयन मे सोडियम क्लोराइड ९४% विघटित है।

उदाहरण--यदि यह मान लिया जाए कि सोडियम क्लोराइड ९४% विघटित है, तो प्र/१० (N/१०) विलयन का २७° पर अभिसारक दबाव निकालो।

$$\alpha = ०·९४$$

$$\therefore \quad \text{i} = १ + \overline{\text{स} - १}\ \alpha$$

जैसा तुम आगे चल कर पढ़ोगे सोडियम क्लोराइड दो आयनों में विघटित होता है—अतएव म = २।

$$\therefore \quad i = 1 + \alpha$$

$$= 1{\cdot}9\,8$$

$$\therefore \quad \frac{\text{द} \times \text{आ}}{\text{ता}} = i \times \text{र}$$

$$\therefore \quad \text{अभिसारक दबाव} = \frac{1{\cdot}9\,8 \times 0{\cdot}0\,8\,2\,1 \times (2\,7\,3 + 2\,7)}{1\,0} \text{ वायुमण्डल}$$

$$= 4{\cdot}7\,8 \text{ वायुमण्डल}$$

प्रश्न

१ किसी विलयन के अभिसारक दबाव का क्या तात्पर्य है? अभिसारक दबाव किस प्रकार नापा जाता है? अभिसारक दबाव की सहायता से किसी विद्युत् विच्छेद्य लवण का विघटन-अंश (degree of dissociation) किस प्रकार मालूम किया जा सकता है?

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४८)

२ अभिसारक दबाव से तुम क्या समझते हो, स्पष्ट कर के लिखो। पूर्ण विवरण के साथ बताओ कि इक्षु-शर्करा के विलयन का अभिसारक दबाव तुम किस प्रकार नापोगे।

(दिल्ली, बी० एस-सी०, १९३७)

३ अभिसारक दबाव से क्या तात्पर्य है? यह कैसे नापा जाता है। २४° श पर इक्षु-शर्करा के एक विलयन का अभिसारक दबाव २·४ वायुमण्डल है, तो विलयन की सान्द्रता ग्राम-अणु प्रति लिटर में निकालो।

(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९३८; उत्तर, ० १०३ ग्राम-अणु लिटर)

४ अभिसारक दबाव का अर्थ समझाओ। यह कैसे नापा जाता है? समाभिसारक विलयनों से क्या आशय है? डी व्रीज ने देखा कि इक्षु-शर्करा (cane sugar) का ३·४२% विलयन तथा रैफिनोस (raffinose) का ५·९६ % विलयन समाभिसारक है। रैफिनोस का अणु भार निकालो।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९५२; उत्तर, ५९६)

५. "तनु विलयन मे किसी विलेय का व्यवहार उस व्यवहार के सदृश होता है जो वह विलेय पदार्थ प्रदर्शित करेगा यदि वह विलयन के बराबर आयतन गैस मे परिवर्तित हो जाए।" इस कथन की विस्तृत मीमासा करो। १८° श पर सोडियम क्लोराइड के प्र/२ (N/२) विलयन का अभिसारक दबाव २०·२९ वायुमण्डल हो, तो सोडियम क्लोराइड के लिए विघटन-अंश निकालो।

(दिल्ली, बी० एस-सी०, १९३९, उत्तर, ०.६९८)

६. अवाष्पशील विलेय की उपस्थिति से विलायक के वाष्प दबाव पर क्या प्रभाव पडता है? राउत ने इस प्रभाव को विलेय के अणु भार से किस प्रकार सम्बन्धित किया?

२०° श पर ईथर का वाष्प दबाव ४४२ मि० मी० है तथा उसी तापक्रम पर ६·१ ग्राम बेजोइक अम्ल प्रति ५० ग्राम ईथर विलयन का वाष्प दबाव ४१० मि० मी० है। ईथर मे बेजोइक अम्ल का अणु भार निकालो।

(बम्बई, बी० एस-सी०, १९३६; उत्तर, १२४५)

७. 'वाष्प दबाव के आपेक्षिक अवनमन' से क्या आशय है? इसका सम्बन्ध विलायक तथा विलेय के अणु भारो से निकालो। इस सम्बन्ध से अणु भार निकालने की एक विधि लिखो।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४६)

८. किसी पदार्थ के ३·५ ग्राम प्रति १०० ग्राम एथिल ऐलकोहल विलयन मे शुष्क वायु प्रवाहित की गई और फिर यही वायु ऐलकोहल मे प्रवाहित की गई। यदि विलयन के भार मे ० ८७५९ ग्राम तथा ऐलकोहल के भार मे ०·०२४१ ग्राम कमी हुई, तो विलेय के अणु भार की गणना करो।

(उत्तर, ६०)

९. किसी विलयन के लिए क्वथनाक उन्नयन तथा उसकी सान्द्रता मे क्या सम्बन्ध है? तनु विलयनों के लिए राउत नियम की सहायता से इस सम्बन्ध को निकालो। इस सम्बन्ध से अणु भार निकालने की एक विधि लिखो।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४८)

१०. विलीन पदार्थों के अणु भार निकालने के लिए प्रयुक्त विधियों का संक्षेप विवरण दो। १५० ग्राम जल मे १५ ग्राम पदार्थ घोलने पर हिमांक का अवनमन १·२° हुआ, तो विलेय का अणु भार निकालो।

(बनारस, बी० एस-सी०, १९३९; उत्तर, १५४·२)

११. १०० ग्राम जल मे ०·६८४ ग्राम इक्षु-शर्करा ($C_{12}H_{22}O_{11}$) विलयन का हिमाक — ०·०३७° श आया। यदि १०० ग्राम जल मे ०·५८५ ग्राम सोडियम क्लोराइड (सो क्ल, Na Cl) विलयन का हिमांक — ०·३४२° श हो, तो सोडियम क्लोराइड का प्रकट (apparent) अणु भार तथा विघटन अश निकालो।

(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९५०;

उत्तर, प्रकट अणु भार = १०२·६, α = ०·७५४)

१२. समझाओ कि विलायक के हिमाक के अवनमन से विलेय का अणु भार कैसे निकाला जा सकता है?

यदि ५५ ग्राम एसीटिक अम्ल मे १·३५५ ग्राम विलेय से हिमाक ०·६१८ अवनमित हो जाए, तो विलेय का अणु भार निकालो। (प्रति १०० ग्राम एसीटिक अम्ल के लिए आणविक अवनमन = ३८·५)

(पजाब, बी० एस-सी०, १९४१; उत्तर १५३·५)

१३ पदार्थों के अणु भार निकालने मे प्रयुक्त विधियो के सिद्धान्त समझाओ। (विधियो का प्रायोगिक विवरण देने की आवश्यकता नही है)।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४८)

१४ यदि ७६० मिली मीटर दबाव पर पोटैसियम क्लोराइड के ५ ग्राम प्रति लिटर विलयन का क्वथनांक १००·०६५° है, तो पोटैसियम क्लोराइड का विघटन-अंश निकालो।

(कलकत्ता, बी० एस-सी०, १९३४; उत्तर, ०·८०५)

१५. सिद्ध कीजिए कि ग्लूकोज (glucose) का तनु विलयन गैसों की भाँति आचरण करता है। १५° पर ग्लूकोज़ के २% विलयन का अभिसारक दबाव निकालिए। (ग्लूकोज का अणुभार = १८०)।

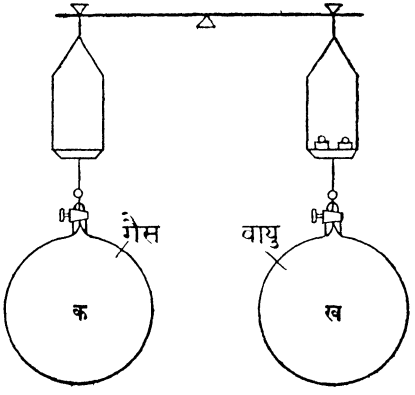
(लखनऊ, १९५१, उत्तर, २·७२ वायुमण्डल)

अध्याय १२

अणु भार निकालने की विधियाँ
(Determination of moleculor weights)

१३७. वाष्प घनत्व तथा अणु-भार––प्रथम अध्याय में बतलाया जा चुका है कि गैसीय पदार्थों के लिए अणु भार वाष्पीय घनत्व का दुगना होता है। इसलिए यदि किसी विधि से पदार्थ का वाष्पीय घनत्व निकाला जा सके, तो उसका अणु भार निकल आएगा। यह भी बतलाया जा चुका है कि प्रत्येक गैसीय पदार्थ के २२·४ लिटर आयतन का स० त० द० (N. T. P.) पर भार ग्राम-अणु भार के बराबर होता है। गैसो के निश्चित आयतन का भार निकालने के लिए या वाष्पीय घनत्व निकालने के लिए अनेक विधिया प्रयुक्त की जा सकती हैं––इनमे रेनो (Regnault), डूमा (Dumas), विक्टर मेयर (Victor Meyer) तथा हॉफमान (Hofmann) की विधियाँ मुख्य है। इनका वर्णन नीचे दिया गया है।

१३८ रेनो की विधि––यह गैसो के वाष्प घनत्व या अणु भार निकालने की सब से सरल विधि है। इस विधि मे जिस गैस का अणु भार निकालना है उसके



चित्र ५८––वाष्प घनत्व निकालने के लिए रेनो की विधि

२२·४ लिटर आयतन का भार स० त० द० पर प्रयोग द्वारा निर्धारित कर लिया जाता है और यही गैस का अणु भार होता है।

चित्र ५८ मे दिखलाया उपकरण रेनो ने १८८२ मे प्रयोग किया था। इस उपकरण मे बराबर आयतन तथा लगभग बराबर भार के दो काँच के ग्लोब (क तथा ख) तुला के दो पलडो मे लटके हुए है। ग्लोब 'क' को वायु शून्य कर लेते है तथा ग्लोब 'ख' मे एक वायुमण्डल दबाव पर हवा भरी होती है--इस अवस्था मे तुला को समतुलित कर लिया जाता है। इसके पश्चात् ग्लोब 'क' मे गैस भरी जाती है और गैस के तापक्रम तथा दबाव को नोट कर लिया जाता है। तुला को समतुलित करने के लिए अब जितने भार की आवश्यकता हो, वही इस आयतन गैस का भार है। इस प्राप्त परिणाम से स० त० द० पर २२·४ लिटर गैस का भार निकाला जा सकता है, जो गैस का ग्राम-अणु भार होगा।

उदाहरण--अणु भार निकालने के लिए रेनो विधि द्वारा एक प्रयोग मे निम्न परिणाम आए। गैस का अणु भार निकालो--

ग्लोब का आयतन = ४०·५८ घ० से०

गैस का तापक्रम = १८ ° श

गैस का दबाव = ६६५ मिलीमीटर

गैस की मात्रा = ०·०४५३४ ग्राम

अतएव ०° श तथा ७६० मिलीमीटर पर गैस का आयतन

$$= \frac{२७३ \times ६६५ \times ४०·५८}{७६० \times २९१} \text{ घ० से०}$$

$$= ३३·८ \text{ घ० से०}$$

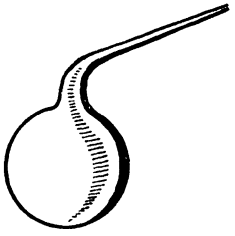
∴ ३३·८ घ० से० का भार स० त० द० पर ०·०४५३४ ग्राम है

∴ २२·४ लिटर ,, ,, ,, ,, $\frac{०·०४५३४ \times २२४००}{३३·८}$,, ,,

∴ ,, ,, ,, ,, ,, ,, ३०·०५ ,, ,,

अतएव गैस का अणु भार ३०·०५ है

१३९. डूमा की विधि—इस विधि मे प्रयुक्त मुख्य उपकरण एक बल्ब है जो चित्र ५९ मे दिखलाया गया है। इसकी गर्दन पतली होती है। इस बल्ब को पहले हवा मे तौल लेते है, मान लो इसका भार भा$_१$ है। भार लेते समय वायुमण्डल का दबाव (द) तथा तापक्रम (त) नाप लेना चाहिए। जिस द्रव का वाष्प घनत्व निकालना है उसमे इस बल्ब की गरदन को थोडा डुबा दिया जाता है। अब धीरे धीरे बल्ब को गरम किया जाता है, गरम करने मे बल्ब से थोडी सी हवा विस्थापित हो जाती है और इसके बाद ठढा करने पर थोडा सा द्रव खिच कर बल्ब मे चला आता है। इस प्रकार बल्ब मे लगभग १० घ० से० द्रव भर कर उसे किसी द्रव ऊष्मक मे एक निश्चित तापक्रम (ता) तक गरम करते है। यह तापक्रम द्रव के क्वथनाक से कम से कम २०° श अवश्य ऊंचा होना चाहिए। जब पूरा बल्ब द्रव के वाष्प से भर जाता है और उसमे उपस्थित सब द्रव वाष्प मे परिवर्तित हो जाता है, तो नली को फुंकनी (blow pipe) से बन्द कर दिया जाता है, नली को बन्द करते समय यह ध्यान रखना बहुत आवश्यक है कि बल्ब का काँच सब का सब उपस्थित रहे, नही तो बल्ब के भार मे अन्तर आ जाएगा। बल्ब को ठढा कर के उसका भार निकाल लिया जाता है, मान लो यह भार भा$_२$ आया। अब बल्ब के मुँह को सावधानी से जल मे तोड देते है, तो जल शीघ्रता से अन्दर प्रवेश करता है और बल्ब को पूरा जल से भर देता है। पानी से भरे बल्ब को काच के टुकडो सहित फिर तौल लिया जाता है, मान लो यह भार भा$_३$ आया। अब यदि पानी के भार की तुलना मे वायु के भार की उपेक्षा कर दे तो बल्ब मे आने वाले जल का भार (भा$_३$ — भा$_१$) हुआ। यदि जल का घनत्व १ मान लिया जाए, तो बल्ब का आयतन (भा$_३$ — भा$_१$) घ० से० आया।



चित्र ५९—डूमा का बल्ब

आरम्भ मे बल्ब मे दबाव (द) तथा तापक्रम (त) पर (भा$_३$ — भा$_१$) घ० से० वायु थी—इस वायु का भार सुगमता से गणना द्वारा निकाला जा सकता है। मान लो यह भार भा$_४$ आया।

अतएव खाली (वायु-शून्य) बल्ब का भार $= (भा_१ - भा_४)$ ग्राम

वाष्प का भार $= भा_३ - (भा_१ - भा_४)$,,

$= भा_३ - भा_१ + भा_४$,,

अस्तु दबाव 'द' तथा तापक्रम 'ता' पर वाष्प के $(भा_३ - भ_१)$ घ० से० का भार $(भा_३ - भा_१ + भा_४)$ ग्राम है, तो स० त० द० पर २२·४ लिटर वाष्प का भार सुगमता से निकाला जा सकता है और यही उस वाष्प का अणु-भार हुआ।

इस विधि से प्रामाणिक मान प्राप्त करना थोड़ा कठिन है। काँच का बल्ब प्रयोग करने पर ४००° श से अधिक ऊँचे तापक्रम पर उबलने वाले द्रवों का वाष्प घनत्व इस विधि से नहीं निकाला जा सकता, क्योंकि ४००° पर काँच पिघलने लगता है।

उदाहरण--१८७८ में रास्को ने डूमा विधि से बेनेडियम पेण्टाक्लोराइड का अणु भार निकाला। उनके द्वारा प्राप्त निम्न परिणामों से बेनेडियम क्लोराइड का अणु-भार निकालो। (स० त० द० पर १ घ० से० वायु का भार $= ०·००१२९३$ ग्राम)

९° श और ७६० मि० मी० दबाव पर वायु से भरे बल्ब का भार $= २४·४७२२$,,

,, ,, ,, ,, ,, वाष्प ,, ,, $= २५·०१०२$,,

बल्ब का मुँह बन्द करते समय वाष्प का तापक्रम $= २१५°$ श

,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, दबाव $= ७६२$ मि० मी०

जल से भरे बल्ब का भार $= १९४·००$ ग्राम

बल्ब में आने वाले जल का भार $= (१९४ - २४·४७२२)$ ग्राम

$= १६९·५२७८$ ग्राम

∴ बल्ब का आयतन $= १६९·५२७८$ घ० से०

∴ ९° श तथा ७६० मि० मी० दबाव पर वायु का आयतन

$= १६९·५२७८$ घ० से०

∴ ०° ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, $= \frac{१६९·५२७८ \times २७३}{२८२}$,,

$= १६४·२$ घ० से०

स० त० द० पर १६४·२ घ० से० वायु का भार = ०·००१२९३ × १६४·२ ग्राम
= ०·२१२३ ग्राम

∴ खाली (वायु शून्य) बल्ब का भार = (२४·४७२२ − ०·२१२३) ग्राम
= २४·२५९९ ग्राम

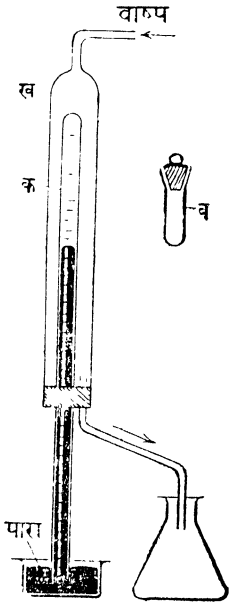
∴ २१५°श तथा ७६२ मि० मी० दबाव पर १६४·२ घ० से० वाष्प का भार
= (२५·०१०२ − २४·२५९९) ग्राम
= ०·७५०३ ग्राम

∴ ०°श तथा ७६० मि० मी० दबाव पर २२·४ लिटर वाष्प का भार

$$= \frac{०·७५०३ \times ७६० \times ४८८ \times २२४००}{७६२ \times २७३ \times १६४·२} \text{ ग्राम}$$

= १८२·३ ग्राम

∴ वेनेडियम पेण्टाक्लोराइड का अणु भार = १८२·३



चित्र ६०—हॉफमान का उपकरण

१४०. हॉफमान की विधि—इस विधि मे उपर्युक्त विधियो की तरह वाष्प के एक निश्चित आयतन का भार नही निकाला जाता वरन् इसमे द्रव्य की एक निश्चित मात्रा ली जाती है और यह निर्धारित किया जाता है कि एक निश्चित तापक्रम पर वाष्पीकृत होकर उसका वाष्प कितना दबाव तथा कितना आयतन प्रदर्शित करता है। इस विधि मे प्रयुक्त उपकरण को चित्र ६० मे दिखलाया गया है। इस विधि का विशेष गुण यह है कि इसमे द्रव को क्वथनाक तक नही गरम करना पडता वरन् वह इससे नीचे तापक्रम पर ही वाष्पीकृत हो जाता है। इसलिए इस विधि से क्वथनांक पर विभाजित (decompose) हो जाने वाले पदार्थो का अणुभार सुगमता से निकाला जा सकता है।

इस विधि मे एक बैरोमीटर 'क' को एक अधिक व्यास वाली नली **'ख'** से घेर दिया जाता है। इस बाह्य नली मे एक

निश्चित तापक्रम पर जल-वाष्प प्रवाहित की जाती है। अब बोतल 'ब' मे द्रव की एक निश्चित मात्रा ले कर उसे बैरोमीटर मे प्रवेश कर देते हैं--इस बोतल को द्रव से पूरा भर देना चाहिए, नही तो उसमे उपस्थित वायु प्रयोग-लब्ध परिणाम को ग़लत कर देती है। अन्दर वायु--शून्यता के कारण द्रव वाष्पीकृत हो जाता है तथा बाह्य नली मे प्रवाहित वाष्प के तापक्रम तथा अपने वाष्प दबाव पर एक निश्चित आयतन ले लेता है, जिसे बैरोमीटर के अकनो से पढ़ लिया जाता है; वाष्प का दबाव बैरोमीटर मे पारे के तल के अवनमन के बराबर होगा। इस प्रकार एक निश्चित तापक्रम तथा दबाव पर वाष्प का भार मालूम होने से अणु भार निकाला जा सकता है।

उदाहरण--हॉफमान विधि से क्लोरोफार्म का अणु-भार निकालने के लिए ०·१३५ ग्राम द्रव ने नली मे ९९·६° श पर ५५·० घ० से० आयतन घेरा। यदि वायुमण्डल का दबाव ७५० मि० मी० तथा प्रयोग के समय बैरोमीटर मे पारे मे ऊँचाई २९० मि० मी० हो, तो क्लोरोफार्म का अणु भार निकालो।

$$\text{वाष्प का दबाव} = (७५० - २९०) \text{ मि० मी०}$$

$$= ४६० \text{ मि० मी०}$$

∴ ४६० मि० मी० दबाव तथा ९९·६° श पर ५५·० घ० से० वाष्प का भार = ०·१३५ ग्राम

∴ ७६० ,, ,, ,, ०° ,, ,, २२·४ लिटर ,, ,, ,,

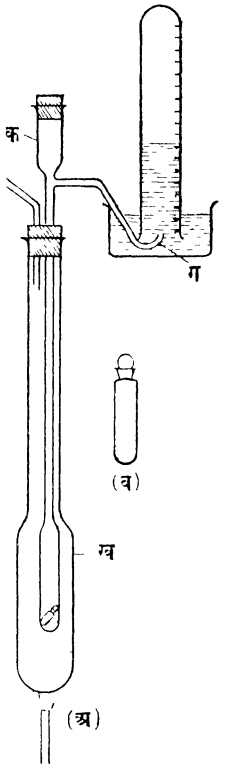
$$= \frac{०·१३५ \times ७६० \times ३७२·६ \times २२४००}{४६० \times ५५ \times २७३} \text{ ग्राम}$$

$$= १२३·८ \text{ ग्राम}$$

अतएव क्लोरोफार्म का अणु भार = १२३·८

१४१. विक्टर मेयर की विधि—इस विधि मे प्रयुक्त उपकरण चित्र ६१ मे दिखलाया गया है। इस विधि मे बोतल 'ब' मे एक निश्चित मात्रा द्रव की ले ली जाती है। प्रयोग आरम्भ करने के पहले बाह्य ताँबे की नली 'ख' मे इस द्रव से अधिक ऊँचे क्वथनाक वाला एक अन्य द्रव लेते है और इस द्रव 'अ' को उबाला जाता है। इससे अन्दर काँच की नली 'क' की वायु प्रसरित होकर बुलबुलो के रूप मे निकास नली 'ग' से निकल जाएगी। जब बुलबुलो का निकलना

बन्द हो जाता है; तो नली 'क' की कसी डाट को खोल कर जल्दी से बोतल 'ब' उसमे डाल दी जाती है, इस कार्य्य मे बहुत सावधानी की आवश्यकता है कि डाट खोलते समय हवा अन्दर न प्रवेश कर पाए। बोतल 'ब' के डालने से पहले निकास नली पर एक अंशाकित (graduated) नली पानी से से भर कर उल्टी खडी कर ली जाती है। अन्दर पहुँच कर वाष्प के दबाव से बोतल का ढक्कन खुल जाता है और द्रव वाष्पीकृत होकर अपने आयतन के बराबर हवा को विस्थापित कर देता है, यह वायु अशाकित नली मे जमा होती है ओर इसका आयतन तापक्रम (त) तथा दबाव 'द' पर नाप लिया जाता है।



चित्र ६१—विक्टर मेयर का उपकरण

यदि तापक्रम 'त' और दबाव 'द' पर आयतन 'आ' घ० से० आए और यदि त° पर जल का वाष्प दबाव 'व' है, तो म० त० द० पर आयतन निम्न होगा :—

$$\text{आ}_{\circ} = \text{आ} \times \frac{२७३}{२७३ + \text{त}} \times \frac{(\text{द} - \text{व})}{७६०}$$

उदाहरण—विक्टर मेयर की विधि से कार्बन टेट्राक्लोराइड का वाष्प घनत्व निकालने के प्रयोग मे निम्न परिणाम आए, तो द्रव का अणु-भार निकालो।

हॉफमान की शीशी का भार	= ०·५७६० ग्राम
,, ,, ,, ,, ,, + द्रव	= ०·८९९२ ग्राम
द्रव का भार	= ०·३२३२ ग्राम
विस्थापित वायु	= ५६ घ० से०
जल का तापक्रम	= ३०°श
वायुमण्डल का दबाव	= ७५२·७ मि० मी०

३०°श पर जल का वाष्प दबाव = ३१·७ मि० मी०

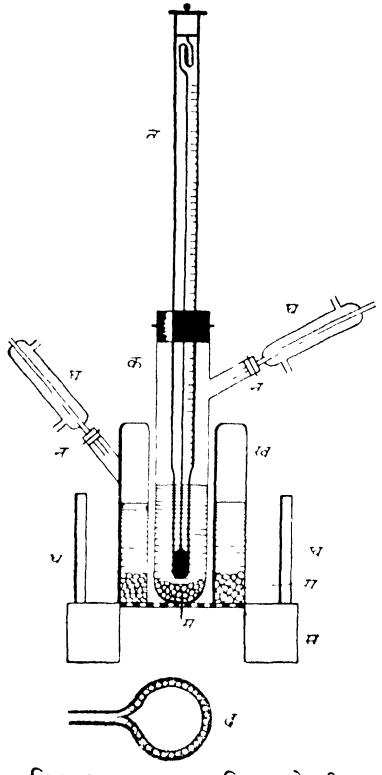
$$\therefore \text{द्रव का अणु भार} = \frac{०·३२३२ \times ३०३ \times ७६० \times २२४००}{२७३ \times (७५२·७ - ३१·७) \times ५६}$$

$$= १५१·२$$

१४२. विलेय पदार्थों का अणु-भार——उपर्युक्त विधियो मे वाष्पो या वाष्पशील पदार्थो का अणु भार सुगमता से निकाला जा सकता है। पिछले अध्याय मे कुछ ऐसे गुणों का वर्णन किया गया है जिनसे अवाष्पशील पदार्थो का अणु भार भी विलयन मे निकाला जा सकता है। यदि दी हुई प्रायोगिक विधियो से किसी विलयन का अभिसारक दबाव या वाष्प दबाव के अवनमन को निकाल लिया जाए तो विलेय का अणु भार निकालना सरल कार्य्य हो जाता है। वस्तुत प्रायोगिक सुविधा के कारण विलेय पदार्थो का अणु भार निकालने के लिए क्वथनाक का उन्नयन तथा हिमाक का अवनमन विधियाँ अधिक व्यवहार मे लाई जाती है। अब इस अध्याय मे विलयनों के क्वथनाक का उन्नयन तथा हिमाक का अवनमन नापने की प्रायोगिक विधियो का वर्णन किया जाएगा——इन राशियो का मान ज्ञात हो जाने पर विलेय के अणु भार की गणना गत अध्याय मे दी गई विधि से की जा सकती है।

१४३. बेकमेन (Beckmann) **की क्वथनांक के उन्नयन नापने की विधि**——इस विधि मे प्रयुक्त उपकरण चित्र ६२ मे दिखलाया गया है। विलायक को नली 'क' मे उबाला जाता है। इस नली की पेंदी मे प्लैटिनम का एक टुकडा 'ब' सील कर दिया गया है और साथ ही साथ शीशे की कुछ नन्ही नन्ही गोलियाँ भी डाल दी जाती है, जिससे द्रव **अति-तप्त** (superheated) न हो पाए। यदि किसी शुद्ध द्रव को बिना हिलाए गरम किया जाए तो कभी कभी ऐसा हो जाता है कि क्वथनाक से ऊँचे तापक्रम तक गरम कर देने पर भी वह नही उबलता, द्रव की इस अवस्था को **अति-तप्त** कहते है। यदि द्रव को हिलाते जाएँ या उसमे कुछ शीशे या चीनी के छोटे टुकडे पडे हों तो इसकी सम्भावना नही रहती। इस नली 'क' मे एक पार्श्व नली (side-tube) 'न' लगी है जिसमे एक विद्वारक (condenser) 'घ' जोड़ा गया है। नली 'क' के द्रव को सीधा ज्वाला (flame) पर नही गरम

किया जाता वरन् उसके चारो ओर एक पात्र 'ख' है जिसमे वही द्रव उबाला जाता है, 'ख' मे भी एक पार्श्व नली 'न' है जिसमे एक विद्रावक जोड़ दिया गया है। कुल उपकरण को एस्बेस्टस (asbestos) के एक सन्दूक 'ग' पर रख कर गरम किया जाता है। नली 'क' के ऊपरी भाग मे एक काग लगी है जिसमे एक तापमापक (thermometer) 'त' लगा दिया गया है।

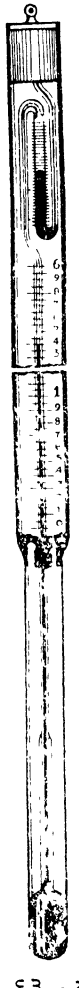


चित्र ६२—क्वथनाक निकालने की बेकमेन-विधि

किसी विलयन के क्वथनाक उन्नयन को नापने के लिए पहले विलायक की निश्चित मात्रा ली जाती है और उपर्युक्त सब सावधानियो को ध्यान मे रखते हुए कि द्रव अति-तप्त न हो पाए, द्रव का क्वथनांक तापमापक द्वारा लिया जाता है। अब नली से एक निश्चित मात्रा विलेय की द्रव मे पार्श्व डाल दी जाती है और क्वथनाक फिर सावधानी से नापा जाता है। दोनो ही बार तापमापक के बल्ब (bulb) को द्रव मे डूबा होना चाहिए। इस प्रकार दो तीन बार अधिक मात्रा विलेय की डाल कर क्वथनाक नाप लिया जाता है। विलयन तथा विलायक के क्वथनाको का अन्तर क्वथनाक के उन्नयन को प्रकट करता है।

इन प्रयोगो मे क्वथनाक के उन्नयन की राशि इतनी सूक्ष्म होती है कि साधारण तापमापकों से इसका यथार्थ मान नापना बहुत कठिन है। इस कार्य्य के लिए बेकमेन ने एक नवीन प्रकार का तापमापक आविष्कृत किया जिससे दो निकट तापक्रमों का अन्तर बहुत सही निकाला जा सकता है। यह तापमापक

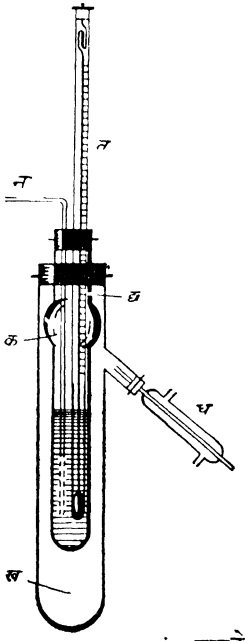
चित्र ६३ मे दिखलाया गया है। अन्य साधारण तापमापको की भाँति इसमें भी एक बल्ब तथा केशिका (capillary) नली होती है, परन्तु केशिका नली ऊपरी भाग मे पारद के एक आशय (reservoir) से जुडी होती है। इस तापमापक की कुल लम्बाई पर केवल ५° या ६° के ही अश रहते है और हर एक अश १०० भागो मे विभाजित रहता है। जिस विलायक को प्रयोग करना है उसके क्वथनाक से ४ या ५° ऊंचे तक किसी अन्य द्रव को गरम किया जाता है और तापमापक को उसमे रक्खा जाता है। तापमापक का पारद बढकर ऊपर आशय मे जाने लगता है। जब पारद स्थिर हो जाए, तो तापमापक के ऊपरी भाग को हिलाते है जिससे उसका तार (thread) टूट जाता है। अब यदि उसे उबलते विलायक मे रक्खा जाएगा तो लगभग ०° पर वह विलायक का क्वथनाक अकित करेगा और फिर विलयन का क्वथनाक इसी पैमाने पर नाप कर इन दोनो तापक्रमो का अन्तर निकाला जा सकता है।



चित्र ६३—बेकमैन का तापमापक

१४४. **लैण्ड्सबर्जर (Landsberger) की क्वथनांक के उन्नयन नापने की विधि**—प्रयोगशाला मे क्वथनाक का उन्नयन नापने की यह विधि सब से सुविधाजनक है। इस विधि मे द्रव को उसी के वाष्प द्वारा गरम किया जाता है। इस कार्य्य के लिए चित्र ६४ मे दिखलाया गया उपकरण प्रयोग करते है। पहले विलायक का क्वथनाक नापने के लिए नली 'क' मे द्रव को लिया जाता है। इस नली का मुंह एक काग द्वारा बन्द किया गया है जिसमे एक बेकमैन तापमापक 'त' तथा एक पतली नली 'न' लगी है। इस नली का निचला भाग द्रव मे डूबा रहना चाहिए। नली 'क' मे एक छेद 'छ' है और इसे एक अधिक व्यास वाली नली 'ख' मे लगा लिया गया है। नली 'छ' मे एक पार्श्व नली है जिसमे एक विद्रावक 'ध' जुडा हुआ है।

अब एक अन्य पात्र मे विलायक को उबाला जाता है और विलायक का वाष्प तजी मे नली 'न' द्वारा नली 'क' के द्रव मे प्रवाहित करते है। ये वाष्प द्रव को गरम करते हुए छेद 'छ' से निकल जाते है और विद्रावक 'ध' मे द्रवीकृत हो जाते है। जब विलायक उबलने लगता है तो उसका तापक्रम नोट कर लेते है। अब विलायक मे एक निश्चित मात्रा विलेय की डाली जाती है और फिर विलयन को उपर्युक्त विधि से उबाला जाता है और जब वह उबलने लगता है तो उसका तापक्रम फिर नोट कर लेते है। इसी क्षण पर तापमापक तथा नली 'न' को द्रव मे ऊपर उठा कर उसका आयतन नली पर अकित अशो द्वारा पढ लेते है और इस प्रकार जिस विशिष्ट विलयन का क्वथनाक तापमापक द्वारा पढा गया है उसकी सान्द्रता निकाली जा सकती है। इसी प्रकार विलेय को क्रमश अधिक मात्रा मे द्रव मे डाल कर कई सान्द्रताओ पर क्वथनाक का उन्नयन मालूम कर लिया जाता है।



चित्र ६४—क्वथनांक नापने की लैण्ड्सबर्जर-विधि

उदाहरण—लैण्ड्सबर्जर की विधि से इक्षु-शर्करा (cane-sugar) का अणु भार निकालने के लिए एक प्रयोग मे निम्न परिणाम प्राप्त हुए—

जल का क्वथनाक	=	२·११°
नली + शर्करा की पहली तौल	=	४·३७४२ ग्राम
,, ,, ,, दूसरी ,,	=	३·५११२ ग्राम
∴ विलयन मे शर्करा की मात्रा	=	०·८६३० ग्राम
विलयन का क्वथनाक	=	२·२३°
विलयन का आयतन	=	१०·९ घ० से०

यदि जल का घनत्व १ ग्राम प्रति घ० से० मान लिया जाए, तो शर्करा का अणु भार निकालो

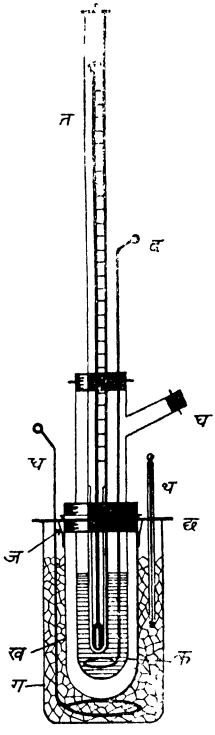
विलायक जल की मात्रा = १०·९ ग्राम

∴ शर्करा का अणु भार = १०० स्थिरांक × $\frac{\text{विलेय की मात्रा}}{\text{तापक्रम का उन्नयन} \times \text{विलायक की मात्रा}}$

$= १०० \times ५·२ \times \frac{०·८६३०}{१०·९ \times ०·१२}$

$= ३४३$

१४५. बेकमेन की हिमांक अवनमन नापने की विधि––इस विधि मे प्रयुक्त उपकरण चित्र ६५ मे दिखलाया गया है। इसमे काच का एक बडा घट 'ग' होता है जिसमे एक विलोडक (stirrer) 'ध' लगा रहता है। घट के मुह पर ढकने मे विलोडक को हिलाने के लिए एक छेद होता है और उसमे एक ऐसा गोल छेद 'ज' भी होता है जिसमे कि एक मोटी नली 'ख' कसी जा सकती है। इसी मोटी नली के अन्दर एक पतली परख-नली 'क' होती है। इस परखनली मे विलेय पदार्थ डालने के लिए एक पार्श्व नली 'ध' लगी रहती है। द्रव को नली 'क' मे हिलाने के लिए एक विलोडक 'द' होता है और उसका तापक्रम नापने के लिए एक बेकमेन तापमापक होता है। बेकमेन तापमापक के पारे को उपयुक्त स्थान पर कर लेने के लिए उसके बल्ब को हिमाक के तापक्रम पर द्रव मे रखते है और जब पारे का सिकुडना या फैलना बन्द हो जाता है तो उसका तार आशय (reservoir) से तोड दिया जाता है।



चित्र ६५––हिमांक अवनमन द्वारा अणु भार निकालने की विधि।

प्रयोग आरम्भ करने के पहले बाहरी घट मे एक उपयुक्त हिमीकारक मिश्रण (freezing mixture) भर लिया जाता है। यदि विलायक जल है तो बाहर के घट मे बरफ तथा नमक के टुकडे पीस

कर खूब ठसाठस भर देते हैं। नली 'क' मे विलायक की एक निश्चित मात्रा लेकर तापमापक तथा विलोडक को लगा लिया जाता है। जब बरफ जमना आरम्भ हो जाए तो उस तापक्रम को जल का हिमाक माना जा सकता है। साधारणत: जल को अति-शीतलीकृत (supercooled) होने देते है, जिससे तापमापक का पारा नीचा होता जाता है। फिर सहसा ही विलोडक से द्रव को हिलाना आरम्भ करते हैं, तो अतिशीतलीकरण की मित-स्थायी अवस्था समाप्त हो जाती है और बरफ एक दम से जमने लगती है। इसी के साथ साथ तापमापक मे पारा ऊंचा उठने लगता है और उच्चतम तापक्रम को जल का हिमाक माना जा सकता है।

अब विलायक मे एक निश्चित मात्रा विलेय की डाली जाती है और उपयुक्त विधि से विलयन का हिमाक मालूम कर लिया जाता है। इसी प्रकार विलेय की क्रमश. अधिक मात्रा डाल कर प्रत्येक बार विलयन का हिमाक नोट कर लेते है। अब हिमाक के अवनमन से अणु भार निकाला जा सकता है।

१४६ हिमांक अवनमन से अणु भार नापने की रास्ट (Rast) की विधि—सन् १९२२ मे रास्ट ने एक ऐसी विधि की गवेषणा की जो व्यवहारिक रूप में बड़ी सरल है। उनकी विधि मे इस तथ्य का लाभ उठाया गया है कि कपूर (camphor) के हिमाक स्थिराक ($\text{स्थि}_{\text{ह}}$) का मान बहुत ऊंचा है। यदि १०० ग्राम कपूर मे १ ग्राम अणु पदार्थ विलीन हो तो कपूर का हिमाक ४०°ग नीचा हो जाता है। इसलिए साधारण प्रयोगों मे भी हिमाक का अवनमन इतना पर्याप्त होता है कि उसे साधारण तापमापक से सुगमता से नापा जा सकता है।

इस विधि मे जिस पदार्थ का अणु भार निकालना है उसकी एक निश्चित मात्रा कपूर की एक निश्चित मात्रा मे मिला कर खूब महीन पीस दी जाती है जिससे दोनों परस्पर अच्छी तरह मिल जाएं। इसके बाद इन्हे साथ साथ पिघलाया जाता है और फिर जमने दिया जाता है; इस क्रिया से मिश्रण और अधिक समावयवी हो जाता है। अब साधारण विधि से केशिका नली मे भर कर मिश्रण का हिमांक निकाल लेते हैं। एक अन्य प्रयोग मे शुद्ध कपूर का भी हिमाक निकाल लिया जाता है। अब हिमाक के अवनमन से विलेय का अणु भार निकाला जा सकता है।

कुछ ऐसे पदार्थ भी ज्ञात हैं जिनके लिए हिमांक स्थिरांक ($स्थि_{ह}$) कपूर के $स्थि_{ह}$ (४००) से भी अधिक होता है। वैज्ञानिक पर्श (Pirsch) ने सन् १९३३ में मालूम किया कि कैमफर क्यूनोन के लिए $स्थि_{ह}$ का मान ४५७° श है और इसका हिमांक भी १९७·२° श है जो प्रयोग को अधिक सुविधाजनक बना देता है। इसी प्रकार बोरनिल एमीन के लिए $स्थि_{ह}$ का मान ४०६° श है और यह एलकेलायड (alkaloid) वर्ग के पदार्थों के लिए उत्तम विलायक सिद्ध हुआ है।

प्रश्न

१. वाष्पशील पदार्थों का अणु भार निकालने की विधियों का वर्णन कीजिए।

२. वाष्पशील पदार्थों का अणु भार विक्टर मेयर की विधि से किस प्रकार निकाला जाता है।

०·२ ग्राम पदार्थ को वाष्पीकृत करने से १६° श तथा ७७१ मि० मी० दबाव पर ६२·० घ० से० वायु विस्थापित हुई। उपर्युक्त परिणामों से पदार्थ का अणु भार निकालो।

(उत्तर, ३८·०७)

३. हॉफमान की विधि से अणु भार निकालने के एक प्रयोग में निम्न परिणाम आए — वल्ब में द्रव का भार = ०·१३५२ ग्राम; वाष्प का आयतन = ५५ घ० से०; वाष्प का तापक्रम = ९९·६° श; वायुमण्डल दबाव = ७४७ मि० मी०; नली में पारे की ऊँचाई = २८५·२ मि० मी०। इन अंकों से पदार्थ का अणु भार निकालो।

(उत्तर, १२३·७)

४. क्वथनांक विधि से किसी अवाष्पशील पदार्थ का अणु भार निकालने की विधि के सिद्धान्त की विवेचना कीजिए। प्रयुक्त उपकरण का वर्णन कीजिए तथा प्रामाणिक फल प्राप्त करने के लिए आवश्यक सावधानियों का उल्लेख कीजिए।

(बनारस, बी० एस-सी०, १९४१)

५. पदार्थों का अणु भार निकालने की हिमांक विधि का विस्तार से वर्णन कीजिए। वैण्ट हॉफ का गुणक क्या होता है? हिमांक के अवनमन से किसी विद्युत् विच्छेद्य का विघटन अंश किस प्रकार निकालोगे?

(कलकत्ता, बी० एस-सी०, १९४७)

अध्याय १३

विद्युत् विच्छेदन तथा आरहीनियस का सिद्धान्त

(Electrolysis and Arrhenius' theory)

१४७ **सामान्य विवेचन**--विद्युत् विज्ञान के आरम्भिक काल से यह ज्ञात था कि ठोस पदार्थ दो विभागों में बाँट जा सकते है--(१) **विद्युत् चालक** (conductor) तथा (२) **विद्युत् अचालक** (non-conductor)। सन् १८०० मे वोल्टा (Volta) ने प्रथम विद्युत् सेल (cell) का अन्वेषण किया और इस आविष्कार से वैज्ञानिको का ध्यान द्रवो तथा विलयनो की विद्युत् चालकता की ओर आकर्षित हुआ। सन् १८०१ में निकलसन एवं कारलाइल (Nicholson and Carlisle) ने जल में विद्युत् प्रवाह कर जल का विच्छेदन किया। इसके बाद प्रसिद्ध वैज्ञानिक सर हमफ्री डेवी (Humphry Davy) ने सोडियम तथा पोटेसियम हाइड्रोक्साइडों के विद्युत् विच्छेदन से इन धातुओ को पृथक् किया। इन्ही के समकालीन बर्जीलियस तथा अन्य वैज्ञानिको ने विभिन्न विलयनो मे विद्युत् का प्रभाव देखने के लिए अनेक प्रयोग किए और इस प्रकार उन्नीसवीं शताब्दी के आरभिक काल मे द्रवो तथा विलयनो की विद्युत् चालकता के सम्बन्ध मे अनेक तथ्य ज्ञात हो गए थे।

वैज्ञानिको ने धात्वीय और द्रवीय चालकता मे सब से बड़ा अन्तर यह पाया कि धातुओ मे विद्युत् प्रवाह से केवल ताप क्षेपित होता है, धातु के गुणो मे किसी प्रकार का परिवर्तन नही होता। परन्तु विलयनो मे ताप-क्षेपण के साथ ही साथ विद्युत्द्वारो पर रासायनिक क्रिया भी होती है। फैरेडे (Faraday) ने यह भी प्रदर्शित किया कि यह रासायनिक क्रिया विद्युत् प्रवाह के साथ ही आरम्भ होकर विद्युत् धारा रोकने के साथ ही बन्द हो जाती है। इससे यह स्पष्ट हो गया कि उक्त रासायनिक क्रिया का कारण विद्युत् प्रवाह ही है। इसके अतिरिक्त यह भी देखा गया कि रासायनिक क्रिया केवल विद्युत्द्वारो पर होती है, समस्त विलयन मे

नही। फैरेडे ने विद्युत्द्वारो का नामकरण कर दिया। जिस द्वार से विद्युत् विलयन मे प्रवेश करती है उसे धनद्वार या एनोड (anode) और जिस द्वार से वह निकलती है उसे ऋणद्वार या केथोड (cathode) कहते है। **विलयन मे विद्युत्-धारा द्वारा जो पदार्थ विच्छेदित हो सकते हैं, उन्हें फैरेडे ने विद्युत्-विच्छेद्य** (electrolyte) **का नाम दिया।** ऐसे पदार्थो का विद्युत् विच्छेदन निम्न प्रयोग से स्पष्ट हो जाएगा—

सोडियम सलफेट का एक तनु विलयन लेकर उसमे प्लैटिनम के दो पत्तर डालो और विद्युत् प्रवाहित करो। तुम देखोगे कि विद्युत् प्रवाह के साथ ही साथ दोनो द्वारो पर गैस निकलना आरम्भ हो जाती है। परीक्षण द्वारा ज्ञात होगा कि धनद्वार पर हाइड्रोजन तथा ऋणद्वार पर ऑक्सिजन गैस निकल रही है। विद्युत् का प्रवाह बन्द करते ही गैस का निकलना बन्द हो जाएगा। विद्युत्द्वारो पर रासायनिक क्रिया हुई है, इसको देखने के लिए विलयन को बिना हिलाए पिपेट द्वारा विद्युत्द्वारो के आसपास का द्रव निकाल कर उनकी अम्लीयता लिटमस से देखो। तुम देखोगे कि ऋणद्वार वाला विलयन अम्लीय तथा धनद्वार वाला विलयन क्षारीय हो गया है। मध्य का विलयन परीक्षण द्वारा शिथिल मालूम होगा।

उपर्युक्त प्रयोग से स्पष्ट हो गया कि विद्युत् विच्छेद्य पदार्थो मे विद्युत् प्रवाह करने पर रासायनिक क्रिया होती है। यदि सोडियम सलफेट के स्थान पर उपर्युक्त प्रयोग मे शर्करा या यूरिआ लिया जाए तो विलयन मे विद्युत् प्रवाहित होगी ही नही, अस्तु इनका विच्छेदन विद्युत् द्वारा असम्भव है। **ऐसे पदार्थ, जिनके विलयन विद्युत् के चालक नहीं होते विद्युत्-अविच्छेद्य** (non-electrolyte) **कहलाते है।**

१४८. **विद्युत् चालकता की इकाई तथा ओम** (ohm) **का नियम—** विद्युत् धारा को नापने की इकाई **अंपियर** (ampere) है। एक अंपियर विद्युत्-धारा को विशिष्ट अवस्थाओ मे सिलवर नाइट्रेट विलयन मे प्रवाहित करने पर ०·००११८ ग्राम चाँदी ऋणद्वार पर अविक्षप्त होती है। एक अपियर वाली विद्युत् धारा को एक सेकण्ड तक प्रवाहित करने पर जो मात्रा विद्युत् की प्रवाहित होती है उसे **कूलंब** (coulomb) कहते है। **विद्युद्वाहक बल** (electro-motive force) नापने की इकाई **वोल्ट** (volt) है और वैद्युत् **प्रतिरोध** (resistance) की इकाई **ओम** (ohm) है। यदि किसी चालक के दो

सिरों का **विभवान्तर** (potential difference) एक वोल्ट है और उसमें एक अंपीयर धारा प्रवाहित हो रही है, तो उस चालक का प्रतिरोध एक ओम होगा। ओम नामक वैज्ञानिक ने सर्वप्रथम इस नियम को मालूम किया था कि किसी भी चालक मे प्रवाहित होने वाली विद्युत् धारा(ध), उसके सिरों के विभवान्तर (व) के सरल अनुपात मे होगी, अर्थात्

$$ध \propto व$$

$$या \quad ध = \frac{व}{प्र}$$

उपर्युक्त समीकरण मे 'प्र' एक स्थिरांक है जिसे चालक का प्रतिरोध कहा जाता है। ऊपर दी हुई इकाइयों की परिभाषा से स्पष्ट है कि यदि विभवान्तर को वोल्ट तथा धारा को अपियरो में नापा जाए, तो प्रतिरोध ओमो (ohms) मे आ जाएगा।

चालक पदार्थो का प्रतिरोध उनके परिमाण पर निर्भर करता है। प्रतिरोध चालक पदार्थ की लम्बाई (**ल**) के सरल अनुपात मे होता है और **अनुप्रस्थ-तराश (क्ष)** (cross section) का उत्क्रमानुपाती होता है, अर्थात् चालक की लम्बाई बढ़ाने से प्रतिरोध बढ़ जाएगा और मोटाई के बढ़ाने मे घट जाता है। इस सम्बन्ध को नियम रूप मे व्यक्त कर सकते है—

$$प्र \propto \frac{ल}{क्ष}$$

$$प्र = प्रा \times \frac{ल}{क्ष}$$

इस समीकरण मे 'प्रा' एक स्थिरांक है जिसे **विशिष्ट प्रतिरोध** (specific resistance) कहा जाता है। स्पष्ट है कि किसी भी चालक का विशिष्ट प्रतिरोध उस चालक के एक सेण्टीमीटर लम्बे तथा एक वर्ग सेण्टीमीटर अनुप्रस्थ तराश वाले टुकड़े का प्रतिरोध होगा।

चालक के विशिष्ट प्रतिरोध के व्युत्क्रम (reciprocal) को **विशिष्ट चालकता** (specific conductivity) कहा जाता है, अर्थात्

$$\text{विशिष्ट चालकता} = \frac{१}{\text{विशिष्ट प्रतिरोध}}$$

निम्न तालिका मे कुछ पदार्थों की विशिष्ट चालकता तथा विशिष्ट प्रतिरोध १८° श पर दिए गए हैं—

पदार्थ	स्वर्ण	ताँबा	लोहा	पारा	प्र/१० सोडियम सलफेट	प्र/१० एसीटिक अम्ल	प्र/१० सोडियम एसीटेट
विशिष्ट प्रतिरोध	२·४ × $१०^{-६}$	१·७ × $१०^{-६}$	१० × $१०^{-६}$	९५·७ × $१०^{-६}$	—	—	—
विशिष्ट चालकता	—	—	—	—	१०·२ × $१०^{-३}$	१·४५ × $१०^{-३}$	७·१२ × $१०^{-३}$

१४९ **फैरेडे के नियम**—विद्युत् विच्छेद्यो मे वैद्युत् चालकता पर अपने अनुसन्धानों के फलस्वरूप फैरेडे ने १८३४ मे निम्न दो नियम प्रतिपादित किए—

(१) विद्युत् विच्छेद्य में विद्युत् प्रवाह करने से रासायनिक क्रिया प्रवाहित विद्युत् की मात्रा के अनुपात में होती है। अर्थात् यदि किसी विलयन मे 'अ' अंपियर की विद्युत् धारा 'स' सेकण्ड प्रवाहित करने पर किसी पदार्थ के 'ग' ग्राम विद्युत्द्वार पर अवक्षिप्त होते हैं, तो—

$$ग \propto अ \times स$$

$$ग = स्थि \times अ \times स$$

उपर्युक्त समीकरण मे **'स्थि' एक स्थिरांक है, जो पदार्थ की उस मात्रा को अंकित करता है जो एक कूलंब (१ अंपियर विद्युत् धारा १ सेकण्ड तक) विद्युत् द्वारा विद्युतद्वार पर अवक्षिप्त होती है, इस मात्रा को विद्युत् रासायनिक तुल्यांक** (electrochemical equivalent) **का नाम दिया गया है।**

(२) विभिन्न विद्युत् विच्छेद्यों में एक निश्चित मात्रा विद्युत् प्रवाहित करने पर अवक्षिप्त पदार्थों की मात्रा उनके तुल्यांक भार के अनुपात में होती है। उदाहरण के लिए यदि कापर सलफेट, मिलवर नाइट्रेट और हाइड्रोजन क्लोराइड के विलयनों में विद्युत् की एक निश्चित मात्रा प्रवाहित करे, तो ऋणद्वार पर एकत्रित होने वाले ताँबे, चांदी एव निकलने वाली हाइड्रोजन की मात्रायें क्रमश: उनके तुल्यांक भार ३१·७८५, १०७·८८ और १·००७८ के अनुपात में होंगी।

इस नियम को दूसरे शब्दों में इस प्रकार व्यक्त कर सकते है कि किसी भी पदार्थ के एक ग्राम-तुल्याक भार को अवक्षिप्त करने के लिए विद्युत् की एक निश्चित मात्रा आवश्यक होगी। इस नियम को फैरेडे ने प्रतिपादित किया था, इसलिए विद्युत् की इस निश्चित मात्रा को जो किसी पदार्थ का १ ग्राम-तुल्यांक भार अवक्षिप्त कर सकती है '**फैरेडे**' का नाम दिया गया। इस मात्रा का मान ९६,५४७ कूलंब है।

ऊपर दिए गए दोनो नियमो का समन्वय करने पर स्पष्ट है कि एक कूलब विद्युत् द्वारा अवक्षिप्त होने वाली किसी पदार्थ की मात्रा को विद्युत्-रासायनिक तुल्याक कहते है और भिन्न पदार्थो के विद्युत् रासायनिक तुल्याक उनके रासायनिक तुल्याकों के समानुपाती होते है। अतएव—

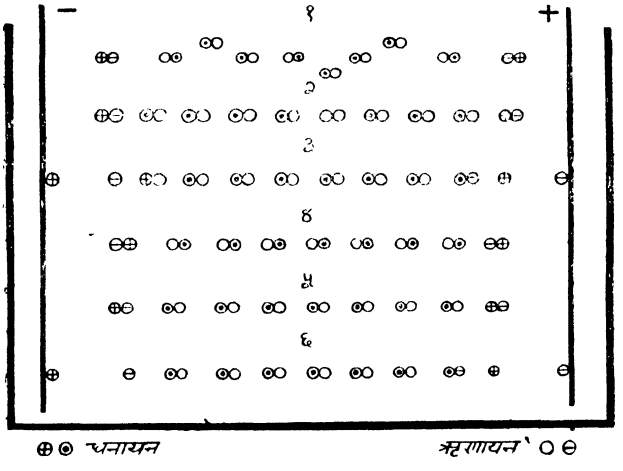
$$\text{विद्युत् रासायनिक तुल्याक} \propto \text{रासायनिक तुल्याक}$$

$$= \frac{\text{रासायनिक तुल्यांक}}{\text{स्थि}}$$

उपर्युक्त समीकरणों में 'स्थि' विद्युत् की उस मात्रा को अंकित करता है जो एक ग्राम-तुल्याक भार पदार्थ के अवक्षेपण के लिए आवश्यक होगी, स्पष्ट है कि इसका मान एक फैरेडे या ९६,५४७ कूलंब के बराबर है।

१५०. ग्रोठस (Grothus) **का शृंखला सिद्धान्त**—ऊपर बतलाया जा चुका है कि किसी भी विद्युत् विच्छेद्य में विद्युत् प्रवाहित करने पर केवल विद्युत्द्वारो पर रासायनिक क्रिया होती है। इस तथ्य को समझाने के लिए सन् १८०५ मे ग्रोठस ने यह कल्पना की कि प्रत्येक विद्युत् विच्छेद्य के अणुओ के दो भाग होते है—इनमे से एक मे धन-विद्युत् की प्रधानता होती है और दूसरे मे ऋण-विद्युत् की। चित्र ६६ की पंक्ति १ मे विद्युत् विच्छेद्य के इन दो भागों को प्रदर्शित किया गया है—चित्र मे खाली वृत्त (circle) अणु के ऋण अश को तथा केन्द्र पर विन्दु वाले वृत्त अणु के धन अश को अंकित करते हैं। ग्रोठस के सिद्धान्त के अनुसार विद्युत् विच्छेद्य के विलयनों मे साधारणतया ये अणु अनियमित रूप से बिखरे रहते है जैसा कि पंक्ति १ मे दिखलाया गया है। अब विद्युत्द्वारो को वैटरी से जोडते ही वैद्युत् आकर्षण के कारण समस्त अणुओ के ऋण-अंश धनद्वार की ओर और धन-अंश ऋणद्वार की ओर हो जाते हैं—यह अवस्था चित्र की पंक्ति २ में दिखलाई गई है। इसके बाद

विद्युत्द्वारों के सब से निकट उपस्थित अणु-अश विच्छेदित हो कर द्वारो पर अवक्षिप्त हो जाते है, जैसा पंक्ति ३ में दिखलाया गया है। इन विच्छेदित अणुओ के



चित्र ६६

बचे हुए भाग क्रमशः पक्ति के अन्य अणुओ के विपरीत वैद्युताविष्ट अंशों से संयोग कर शिथिल अणु बना लेते है, लेकिन इस क्रिया मे समस्त अणुओं के ऋण अंश तो ऋणद्वार की ओर और धन-अंश धनद्वार की ओर हो जाते है। यह अवस्था पक्ति ४ में दिखलाई गई है और विद्युत्द्वारो के आकर्षण के कारण अणु फिर पंक्ति ५ मे प्रदर्शित क्रम मे हो जाते है। पंक्ति ६ मे विद्युत्द्वारो के सब से निकट अणु-अंशो का फिर विच्छेदन दिखलाया गया है और इसी प्रकार विद्युत्-विच्छेदन क्रिया चलती रहती है।

उपर्युक्त कल्पना से ग्रोटस यह समझाने मे सफल हो गए कि किस प्रकार रासायनिक क्रिया केवल विद्युत् द्वारों पर होती है। परन्तु इस कल्पना मे शीघ्र ही एक दोष प्रकट हो गया। इस कल्पना के अनुसार प्रयुक्त विभवान्तर का कुछ अंश अणुओं को विच्छेदित करने मे लग जाएगा और इसलिए यदि ग्रोटस की कल्पना सत्य हो, तो विद्युत्-विच्छेद्य चालकों को 'ओम नियम' का पालन नही करना चाहिए था। यदि ये ओम नियम का पालन करे भी, तो इनके लिए नियम निम्न रूप ले लेगा—

$$ध = \frac{व - वा}{प्र}$$

उपर्युक्त समीकरण मे 'प्र' विद्युत्-विच्छेद्य का प्रतिरोध और 'ध' उसमे प्रवाहित विद्युत् धारा को अंकित करते है। 'व' प्रयुक्त विभवान्तर को अंकित करता है और 'वा' द्वारा विभवान्तर के उस अंश को व्यक्त किया गया है जो अणुओं के विच्छेदन मे व्यय होता है।

प्रयोगो द्वारा सिद्ध हुआ है कि समस्त विद्युत-विच्छेद्यों के विलयन धात्वीय चालको की भाति ओम नियम का पालन करते हैं, अर्थात् उनके लिए भी उपर्युक्त समीकरण मे 'वा' का मान शून्य होता है। ग्रोठस की कल्पना इस तथ्य के विरुद्ध है। इसके अतिरिक्त यदि ग्रोठस की कल्पना ठीक होती, तो प्रत्येक विद्युत्-विच्छेद्य के लिए एक विशिष्ट निम्नतम विभवान्तर की आवश्यकता होती, जिससे कम होने पर विद्युत्-विच्छेदन असम्भव होता। यह तथ्य भी प्रयोगों द्वारा निर्मूल सिद्ध हुआ है।

१५१. क्लासियस (Clausius) का सिद्धान्त—सन १८०५ में ग्रोठस ने अपनी कल्पना प्रस्तुत की थी, फैरेडे ने उसके २९ वर्ष बाद विद्युत् वैच्छेदिक चालकता के नियम प्रतिपादित किए। फैरेडे ने उन धनात्मक एवं ऋणात्मक वैद्युताविष्ट अंशों को, जो विद्युत्-चालकों का कार्य्य करते है, आयन (ion) का नाम दिया। ऊपर वतलाया जा चुका है कि ग्रोठस का सिद्धान्त सब प्रयोगात्मक तथ्यों को ठीक से नहीं समझा पाता, अतः क्लासियस ने १८५७ में इस सिद्धान्त को संशोधित किया। क्लासियस ने यह कल्पना प्रस्तुत की कि विद्युत्-विच्छेद्यो के विलयन मे सामान्य अवस्था में समस्त अणुओं का एक सूक्ष्म अंश आयनो मे विघटित रहता है। पदार्थ के अविघटित अणुओं तथा इन आयनों मे एक साम्य (equilibrium) रहता है। इस प्रकार विद्युद्वाहक बल लगाने पर विभवान्तर का कोई भी अंश आयनीकरण के लिए खर्च नही होता और न आयनीकरण के लिए एक निम्नतम विभवान्तर की आवश्यकता होती है। विलयन ओम नियम का ठीक पालन करता है और विद्युद्वाहक बल लगाते ही वैद्युताविष्ट आयन विद्युत्द्वारो की ओर आकर्षित होकर अवक्षिप्त हो जाते है। आयनों के अवक्षेपण मे अधिक अविघटित अणु आयनित होकर साम्य स्थापित करते है और इसी प्रकार क्रिया चलती रहती है। क्लासियस की कल्पना के अनुसार किसी भी समय विलयन में आयनो की मात्रा सूक्ष्म ही रहती है।

इस प्रकार उपर्युक्त सिद्धान्त बहुत ही सतोषजनक था, परन्तु क्लासियस ने आयनों के साम्य को कोई परिमाणात्मक (quantitative) रूप नही दिया। यह कार्य्य ३० वर्ष बाद आरहीनियस (Arrhenius) द्वारा सम्पादित हुआ।

१५२. **आरहीनियस का विद्युत्-वैच्छेदिक (electrolytic) विघटन सिद्धान्त**—तनु विलयनो के अध्याय में यह बतलाया जा चुका है कि विद्युत् विच्छेद्य पदार्थ वैण्ट हॉफ के नियम का पालन नही करते। इसीलिए वैण्ट हॉफ ने विलयनों के अभिसारक दबाव को व्यक्त करने वाले समीकरण 'द × आ = र × ता' को विद्युत्-विच्छेद्यों के लिए एक गुणांक 'i' से सशोधित करके उसे निम्न रूप दिया—

$$\text{द} \times \text{आ} = i \times \text{र} \times \text{ता}$$

विद्युत्-विच्छेद्य पदार्थो के लिए 'i' का मान एक से अधिक आता है। अर्थात् विद्युत्-विच्छेद्यों के व्यवहार से ऐसा प्रकट होता है कि उनके विलयनों मे उसी आणविक सान्द्रता के विद्युत्-अविच्छेद्यो के विलयनो की अपेक्षा अधिक कण या अणु उपस्थित होते है। केवल अभिसारक दबाव में ही यह असामान्यता प्रदर्शित नही होती परन्तु अन्य सम्बद्ध गुण जैसे वाष्प दबाव का अवनमन, क्वथनांक का उन्नयन तथा हिमाक का अवनमन सब यह विचलन प्रदर्शित करते हैं। इन सब तथ्यो को समझाने के लिए आरहीनियस ने विद्युत् वैच्छेदिक विघटन (electrolytic dissociation) का सिद्धान्त प्रस्तुत किया। इस सिद्धान्त के अनुसार जल में घोलते ही विद्युत्-विच्छेद्यो का अधिकाश भाग आयनो मे विघटित हो जाता है। ये आयन सब लवणो, अम्लों तथा क्षारो के विलयनो मे विद्यमान रहते है और जब विलयन मे विद्युत्द्वार डाल कर विद्युद्वाहक बल लगाया जाता है, तो ये आयन अपने से विरुद्ध आवेश वाले द्वार की ओर आकर्षित होकर उन द्वारों पर अवक्षिप्त हो जाते है।

इस प्रकार निम्न समीकरणो मे सोडियम क्लोराइड (सो क्ल, $NaCl$), एसीटिक अम्ल (क ह$_३$क ओ ओ ह, CH_3COOH), पोटैसियम हाइड्रौक्साइड (प ओ ह, KOH), मेगनीशियम सलफेट (म ग ओ$_४$, $MgSO_4$) तथा थोरियम ब्रोमाइड (थो ब्र$_४$, $ThBr_4$) के विलयनों मे इन पदार्थों की आयनीकरण क्रिया दिखलाई गई है—

सो क्ल ⇌ सो$^{+}$ + क्ल$^{-}$ ($NaCl \rightleftharpoons Na^{+} + Cl^{-}$)

क ह$_{३}$ क ओ ओ ह ⇌ (कह^{३} क ओ ओ)$^{-}$ + ह$^{+}$

($CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^{-} + H^{+}$)

प ओ ह ⇌ प$^{+}$ + ओ ह$^{-}$ ($KOH \rightleftharpoons K^{+} + OH^{-}$)

म ग ओ$_{४}$ ⇌ म$^{++}$ + ग ओ$_{४}^{=}$ ($MgSO_4 \rightleftharpoons Mg^{++} + SO_4^{=}$)

थो ब्र$_{४}$ ⇌ थो$^{४+}$ + ४ ब्र$^{-}$ ($ThBr_4 \rightleftharpoons Th^{4+} + 4Br^{-}$)

इस प्रकार आरहीनियस ने क्लासियस के आयनीकरण सिद्धान्त की पुष्टि की। दोनो के सिद्धान्तो मे अन्तर यह था कि आरहीनियस ने परिमाणात्मक ढग से यह दिखलाया कि विद्युत् सुविच्छेद्य पदार्थो मे आयनीकृत अणुओं का अश बहुत बडा होता है। उदाहरण के लिए पोटैसियम क्लोराइड के १०% विलयन में समस्त उपस्थित लवण-अणुओं के लगभग ८०% अणु पोटैसियम तथा क्लोराइड आयनो मे विघटित होते है। अभिसारक दबाव के अध्याय मे बतलाया जा चुका है कि यदि किसी विलेय का एक अणु विघटित होकर 'स' आयन देता है, तो यदि विलेय पदार्थ का 'α' अश विघटित हुआ है, तो

$$\alpha = \frac{\text{i} - १}{\text{स} - १}$$

इस पुस्तक मे आगे चलकर तुम पढ़ोगे कि 'α' का मान विलयन की विद्युत् चालकता नाप कर भी निकाला जा सकता है। प्रयोगो द्वारा यह मालूम हुआ कि सम्बद्ध गुणों तथा विद्युत्-चालकता की विधि मे किसी भी विलयन के लिए α का मान समान ही आता है। इस प्रकार इस तथ्य से आरहीनियस सिद्धान्त की सत्यता सिद्ध हो जाती है।

इस प्रकार आरहीनियस सिद्धान्त से विद्युत् विच्छेद्यो के विलयनो के सब गुण बडी ही सरलता से स्पष्ट हो जाते है। परन्तु आरम्भ मे आरहीनियस के इस सिद्धान्त का बहुत तीव्र विरोध किया गया। इसके विरोध मे जो बाते कही गई उनमे से मुख्य निम्न थी--

(१) आरहीनियस सिद्धान्त द्वारा विलयनों मे बहुत से ऐसे तत्त्वो के आयनो की उपस्थिति की कल्पना की जाती है जो साधारण अवस्था मे जल से क्रिया करते हैं। उदाहरण के लिए इस नियम के अनुसार सोडियम क्लोराइड का अधिकाश भाग

जल में सोडियम तथा क्लोराइड आयनों के रूप में विघटित हो जाता है। इस सिद्धान्त के विरोधियों ने साधारण सोडियम और सोडियम आयनो के भेद को न समझ कर यह तर्क उपस्थित किया कि यदि सोडियम आयन जल मे उपस्थित है तो वे जल से क्रिया करके सोडियम हाइड्रौक्साइड तथा हाइड्रोजन क्यो नही बनाते। इसी प्रकार उन्होंने कहा कि क्लोरीन के आयन तो जल मे रह ही नही सकते क्योंकि क्लोरीन तो एक हरी गैस है जो जल से क्रिया करके हाइड्रोक्लोरिक तथा हाइपोक्लोरस अम्ल बनाती है। जैसा अभी कहा गया है कि विरोधियो ने साधारण पदार्थ और उसके आयनों का भेद ध्यान मे नही रक्खा। ये आयन वैद्युता-विष्ट परमाणुओ या उनके पुञ्जो (groups) के बने होते है। उदाहरण के लिए सोडियम का परमाणु एक ऋणाणु खोकर सोडियम आयन बनाता है तथा क्लोरीन का परमाणु एक ऋणाणु लेकर क्लोराइड आयन बनाता है। विद्युत्-सयोज-कता के सम्बन्ध मे इन आयनो के स्थायित्व का कारण समझाया जा चुका है। अतएव सिद्धान्त के विरोध मे उपर्युक्त तथ्य निर्मूल सिद्ध हो जाता है। जब ये आयन विद्युत् प्रवाह करने पर विद्युत्द्वारो पर अवक्षिप्त होते है तो इनका आवेश शिथिल हो जाता है और ये साधारण पदार्थो उदाहरणार्थ सोडियम या क्लोरीन के समस्त गुण प्रदर्शित करने लगते है।

(२) आरहीनियस सिद्धान्त के विरोध मे दूसरी बात यह कही गई कि लवणों के अणुओं को विरुद्ध आवेश वाले आयनो मे विघटित करने के लिए ऊर्जा कहा से आती है कि वे जल मे घोलते ही आयनो मे विभक्त हो जाते है। वर्तमान धारणा तो यह है कि लवणों के ठोसीय मणिभो मे भी विरुद्ध आवेश वाले आयन पृथक पृथक होते है, यही बात तुम विद्युत्-सयोजकता (electro-valency) के सम्बन्ध मे भी पढ चुके हो। जल या अन्य ऐसे विलायको मे, जिनका पारविद्युत् स्थिराक (dielectric constant) ऊँचा होता है, विरुद्ध आवेश वाले आयनों का पारस्परिक आकर्षण कम हो जाता है और इस प्रकार लवणो का ऐसे विलायकों मे विघटन सरलता से समझ मे आ जाता है।

(३) आरहीनियस सिद्धान्त के विरोधियो ने तीसरी बात यह कही कि यदि विलयन मे लवण आयनो मे विघटित रहते है तो व्यापन (diffusion) द्वारा उन्हे पृथक करना सम्भव होना चाहिए। स्पष्ट है कि आयनों पर विरुद्ध वैद्युतावेश के कारण वे सुगमता से तो व्यापन द्वारा पृथक नही किए जा सकते,

परन्तु सन् १९११ मे टॉलमेन (Tolman) ने आयोडाइड लवणों के आयनों को व्यापन द्वारा पृथक करने का प्रयत्न किया और इसमें आशिक सफलता भी पाई।

उपर्युक्त तर्कों के अतिरिक्त और भी बहुत सी बातें आरहीनियस सिद्धान्त के विरुद्ध कही गई, परन्तु शोघ्र ही वे सब निर्मूल सिद्ध हो गई। आरहीनियस के सिद्धान्त ने विद्युत्-रसायन (electrochemistry) की प्रगति मे मुख्य भाग लिया और इसकी पुष्टि में शोघ्र ही इतने तथ्य ज्ञात हो गए कि सब रसायनज्ञो ने इसे सत्य मान लिया। इसकी पुष्टि करने वाले तथ्यों की विवेचना अन्य स्थान पर की जाएगी।

१५३. **विद्युत् विच्छेदन** (electrolysis)--उपर्युक्त विवेचन से यह स्पष्ट हो गया कि विद्युत्-विच्छेद्य पदार्थ जल मे आयनों मे विघटित हो जाते हैं और विलयन में विद्युत् प्रवाह द्वारा ये आयन अपने से विरुद्ध आवेश वाले विद्युत्-द्वार पर शिथिल होकर अवक्षिप्त हो जाते है। शिथिलीकरण के बाद ये आयन साधारण पदार्थ के गुण प्रदर्शित करने लगते है। यदि यह पदार्थ विलायक या विद्युत्द्वार से रासायनिक क्रिया कर सकता है तो विद्युत् विच्छेदन द्वारा शिथिल आयन नही प्राप्त होगे वरन् इस शिथिल आयन की गौण (secondary) रासायनिक प्रतिक्रिया के फल प्राप्त होंगे। उदाहरण के लिए यदि तनु सलफ्यूरिक अम्ल को प्लैटिनम विद्युत्द्वार प्रयोग करके विच्छेदित किया जाए, तो ऋण द्वार पर तो हाइड्रोजन आयन शिथिल होकर हाइड्रोजन अणुओ के रूप मे गैस निकलती है, परन्तु धनद्वार पर सलफेट आयन शिथिल होकर सलफेट मूलक (radicals) बनाते है जो जल मे क्रिया करके ऑक्सिजन देते है। अतएव धनद्वार पर रासायनिक क्रिया के कारण सलफेट मूलकों के स्थान पर ऑक्सिजन गैस प्राप्त होती है। नीचे कुछ उदाहरण लेकर विद्युत् विच्छेदन पर इस प्रकार की क्रियाओं का प्रभाव दिखलाया गया है--

(१) सोडियम सलफेट विलयन का प्लैटिनम विद्युतद्वारों द्वारा विच्छदन--सोडियमसलफेट के विलयन मे सोडियम और सलफेट आयन उपस्थित होते है। विद्युत् धारा प्रवाहित करने पर धनाविष्ट सोडियम आयन ऋणद्वार पर शिथिल होकर सोडियम परमाणुओ मे परिवर्तित हो जाते है और धनद्वार पर ऋणाविष्ट सलफेट आयन सलफेट मूलकों में बदल जाते है। ऋणद्वार पर प्राप्त सोडियम जल से क्रिया करके सोडियम हाइड्रौक्साइड तथा हाइड्रोजन बनाता

है और धनद्वार पर सलफेट मूलक जल से क्रिया कर सलफ्यूरिक अम्ल तथा ऑक्सिजन बनाते है। इस प्रकार विद्युत् विच्छेदन द्वारा ऋणद्वार पर हाइड्रोजन तथा धनद्वार पर ऑक्सिजन गैस प्राप्त होती है और इन दोनो द्वारों के आस पास के विलयन क्रमश. क्षारीय तथा अम्लीय हो जाते है। उपर्युक्त क्रियाओं को निम्न रूप मे व्यक्त किया जा सकता है--

सो$_२$ ग ओ$_४$ ⇌ २ सो$^+$ + ग ओ$_४^=$

($Na_2SO_4 \rightleftharpoons 2Na^+ + SO_4^=$)

ऋणद्वार धनद्वार

२ सो + २ ह$_२$ ओ = २ ग ओ$_४$ + २ ह$_२$ ओ =

२ सो ओ ह + ह$_२$ २ ह$_२$ ग ओ$_४$ + ओ$_२$

ऋणद्वार तथा धनद्वार पर प्राप्त कास्टिक सोडा तथा सलफ्यूरिक अम्ल परस्पर क्रिया करके फिर सोडियम सलफेट बना लेगे। अतएव उपर्युक्त विद्युत्-विच्छेदन द्वारा केवल जल हाइड्रोजन तथा ऑक्सिजन मे विच्छेदित होगा और ऋणद्वार पर हाइड्रोजन तथा धनद्वार पर ऑक्सिजन प्राप्त होगा।

(२) **प्लैटिनम विद्युत्द्वारों द्वारा कापर सलफेट के विलयन का विद्युत्-विच्छेदन**--इस विद्युत्-विच्छेदन मे ऋणद्वार पर तांबा (कापर) एकत्रित होता है और धनद्वार पर सलफेट मूलक जल से क्रिया करके सलफ्यूरिक अम्ल तथा ऑक्सिजन बनाते है--

ता ग ओ$_४$ ⇌ ता$^{++}$ + ग ओ$_४^=$

($CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{++} + SO_4^=$)

ऋणद्वार धनद्वार

ता$^{++}$ + २ ऋणाणु = ता २ ग ओ$_४$ + २ ह$_२$ ओ = २ ह$_२$ ग ओ$_४$ + ओ$_२$

(३) ताँबे के विद्युत्द्वारों द्वारा कापर सलफेट के विलयन का विद्युत् विच्छेदन—इस विद्युत् विच्छेदन में ऋणद्वार पर कापर आयन शिथिल होकर धातु तावे के रूप मे जमा हो जाते है और धनद्वार पर सलफेट आयन शिथिल होकर सलफेट मूलक बनाते है जो विद्युतद्वार के तावे (कापर) से संयोग कर फिर कापर सलफेट बना देते है--

ता ग ओ$_४$ ⇌ ता$^{++}$ + ग ओ$_४^{--}$

($Cu\ S\ O_4 \rightleftharpoons Cu^{++} + SO_4^{--}$)

ऋणद्वार — धनद्वार

ता

(Cu)

ग ओ$_४$ + ता = ता ग ओ$_४$

($SO_4 + Cu = CuSO_4$)

इस प्रकार यथार्थता मे उपर्युक्त विद्युत् विच्छेदन द्वारा केवल यह फल होगा कि धनद्वार का तावा घुल कर ऋणद्वार पर एकत्रित हो जाएगा। यदि धनद्वार के तावे मे कुछ अशुद्धिया हो तो वे इस क्रिया मे भाग न लेगी, केवल शुद्ध तावा सलफेट मूलको से क्रिया करके कापर सलफेट बनाएगा। यह विधि व्यवसायिक रूप मे तावे के शोधन कार्य्य मे प्रयोग की जाती है।

१५४ विद्युत् विच्छेद्यों का वर्गीकरण—निम्न तालिका मे कुछ लवणो, अम्लो तथा क्षारो क प्र/१० (N/१०) विलयन मे १८° श पर आयनीकरण या विघटन अश (α) का मान दिया गया है--

पदार्थ	सोडियम क्लोराइड	अमोनियम क्लोराइड	सोडियम एसिटेट	हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	एसीटिक अम्ल	पोटैसियम हाइड्रौक्साइड	अमोनियम हाइड्रौक्साइड	मरक्यूरिक क्लोराइड
α	०·८२	०·८८	०·७९	०·९०	०·०१	०·९०	०·०१	०·०२

उपर्युक्त तालिका से स्पष्ट है कि सोडियम क्लोराइड, अमोनियम क्लोराइड, सोडियम एसीटेट, पोटैसियम हाइड्रौक्साइड के विघटन अश α का मान लगभग ०·८०-०·९० है। अर्थात् ये सब पदार्थ विलयन मे लगभग ८०-९०% तक विघटित रहते है और इनको **विद्युत्-सुविच्छेद्य** (strong electrolyte) कहते है।

समस्त अकार्बनिक लवण सुविच्छेद्य होते है (केवल कैडमियम तथा पारे के लवण सुविच्छेद्य नही होते और वे इस कथन के अपवाद है)। लवणो के अतिरिक्त कास्टिक सोडा, कास्टिक पोटाश या बेरियम हाइड्रोक्साइड जैसे प्रबल (strong) क्षार तथा नाइट्रिक, हाइड्रोक्लोरिक या सलफ्यूरिक अम्लो जैसे प्रबल अम्ल भी सुविच्छेद्य होते है।

दुर्बल अम्ल जैसे एसीटिक अम्ल तथा अमोनियम हाइड्रोक्साइड जैसे दुर्बल क्षार विलयन मे केवल १% के लगभग विघटित होते है और इन्हे **विद्युत्-कुविच्छेद्य** (weak electrolyte) कहा जाता है। यहाँ एक बात ध्यान देने योग्य है कि यद्यपि दुर्बल अम्ल तथा क्षार कुविच्छेद्य होते है, तथापि इनके लवण जैसे अमोनियम क्लोराइड तथा सोडियम एसीटेट सुविच्छेद्य है।

प्रश्न

१. अम्लीकृत जल तथा कापर सलफेट के विलयनो मे समान विद्युत् प्रवाह द्वारा क्रमश स० त० द० (N. T. P.) पर २०३ घ० से० हाइड्रोजन तथा ०·५७१ ग्राम ताँबा प्राप्त हुए, तो ताबे का तुल्याक भार निकालो।

(दिल्ली, १९३८, उत्तर ३१·५)

२ विद्युत् रासायनिक तुल्याक से तुम क्या समझते हो? इसका रासायनिक तुल्याक से क्या सम्बन्ध है? एक फैरेडे का मान तुम किस प्रकार निकाल सकते हो।

३ विद्युत् रासायनिक तुल्याक की परिभाषा दीजिए।

एक क्षारीय विलयन मे ०·५ अपीयर विद्युत् एक घण्टे तक प्रवाहित की जाए, तो १७° श तथा ७५५ मिलीमीटर दबाव पर हाइड्रोजन तथा ऑक्सिजन का कितना आयतन विद्युत्द्वारो पर प्राप्त होगा।

(प्रयाग, बी० एस०-सी०, १९५०, उत्तर, २२५·२ घ० से०)

४. आयनीकरण सिद्धान्त का संक्षिप्त वर्णन दो और बतलाओ कि इससे विद्युत् विच्छेदन की क्रिया को कैसे समझा सकते हो ?

(पञ्जाब, बी० एस०-सी०, १९२७)

५ यदि कापर सलफेट विलयन को (क) दोनों विद्युत्द्वार कापर के, तथा (ख) एक विद्युत्द्वार जिंक तथा दूसरा कापर का प्रयोग करके विद्युत् विच्छेदित किया जाए, तो विद्युत्द्वारों पर क्या क्रियायें होंगी ?

(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९५०)

अध्याय १४

विद्युत् वैच्छेदिक चालकता तथा कोलराउश का सिद्धान्त

(Electrolytic Conductivity and Kohlrausch's principle)

१५५. विशिष्ट चालकता, तुल्य चालकता तथा आर्णविक चालकता—पिछले अध्याय में तुम पढ चुके हो कि किसी भी विद्युत् चालक के प्रतिरोध (resistance) को निम्न सम्बन्ध द्वारा प्रकट कर सकते हैं—

$$\text{प्रतिरोध } (\text{प्र}) = \text{विशिष्ट प्रतिरोध } (\text{प्रा}) \times \frac{\text{लम्बाई } (\text{ल})}{\text{अनुप्रस्थ तराश } (\text{क्ष})}$$

प्रतिरोध के व्युत्क्रम (reciprocal) को चालकता कहते हैं, अतएव—

$$\text{चालकता} = \text{विशिष्ट चालकता} \times \frac{\text{क्ष}}{\text{ल}}$$

उपर्युक्त समीकरण में यदि 'क्ष' एक वर्ग सेण्टीमीटर और 'ल' एक सेण्टीमीटर के बराबर हो, तो विलयन की चालकता उसकी **विशिष्ट चालकता** (specific conductivity) के बराबर होगी। यदि हम विलयन को १ सेण्टीमीटर लम्बी भुजा वाले घन (cube) में ले और इस घन के दो समानान्तर तलों को विद्युत्द्वार बना दें, तो स्पष्ट है कि इस १ घन सेण्टीमीटर विलयन की चालकता विशिष्ट चालकता के बराबर होगी। अतएव **किसी विलयन की विशिष्ट चालकता उस विलयन के १ घन सेण्टीमीटर की चालकता होगी जब कि दोनों समानान्तर विद्युत्द्वारों का क्षेत्रफल १ वर्ग सेण्टीमीटर हो तथा उनके बीच की लम्बदूरी १ सेण्टीमीटर हो।**

विद्युत्-रसायन में विशिष्ट चालकता का प्रयोग कम होता है। साधारणतः किसी विलयन की चालकता को उसकी **तुल्य चालकता** (equivalent conductivity) द्वारा व्यक्त किया जाता है। **किसी भी विलयन की तुल्य-**

चालकता उसकी विशिष्ट चालकता को उस आयतन से गुणा कर के निकाल सकते हैं जिसमें विलेय का एक ग्राम-तुल्यांक भार विलीन है। उदाहरण के लिए यदि विलयन के 'आ' घ० से० में विलेय की एक ग्राम तुल्य मात्रा विलीन हो, तो

विलयन की तुल्य चालकता = विलयन की विशिष्ट चालकता × आ

विलयनों की तुल्य चालकता को साधारणतया Λ से अंकित करते और जितने लिटर आयतन में १ ग्राम-तुल्य मात्रा विलेय की उपस्थित होती है उसे Λ की दाहिनी और नीचे लिख देते हैं। उदाहरण के लिए किसी विलेय की प्र/१० विलयन की तुल्य चालकता $\Lambda_{१०}$ से अंकित की जाएगी।

कभी कभी तुल्य चालकता के स्थान पर **अणु- या आणविक चालकता** (molecular conductivity) का भी प्रयोग किया जाता है। अणु-चालकता तथा विशिष्ट चालकता का सम्बन्ध निम्न समीकरण से व्यक्त किया जा सकता है--

विलयन की अणु चालकता = विलयन की विशिष्ट चालकता × घन सेण्टीमीटरो मे विलयन का वह आयतन जिसमे १ ग्राम अणु विलेय विलीन है।

उदाहरण--१८° श पर बेरियम क्लोराइड के प्र/१० विलयन की विशिष्ट चालकता ९·०६ × १०$^{-३}$ म्हो है। उसकी तुल्य चालकता तथा आणविक चालकता निकालो।

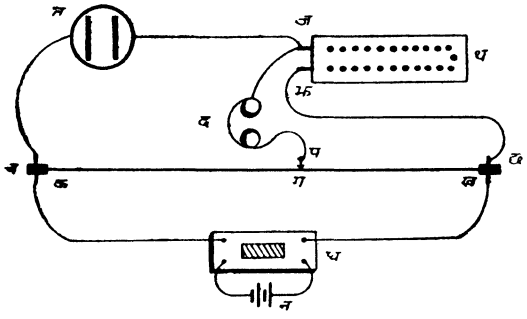
स्पष्ट है कि बेरियम क्लोराइड की १ ग्राम तुल्य मात्रा १० लिटर या १०,००० घ० से० में विलीन है और १ ग्राम-अणु मात्रा २० लिटर या २०,००० घ० से० मे उपस्थित है। अतएव--

विलयन की तुल्य चालकता = ९·०६ × १०$^{-३}$ × १०,००० = ९०·६ म्हो

तथा ,, ,, आणविक ,, = ९·०६ × १०$^{-३}$ × २०,००० = १८१·२ म्हो

१५६. किसी विलयन की विद्युत् चालकता का प्रायोगिक निर्धारण--इस अध्याय के आरम्भ मे बतलाया गया है कि किसी भी चालक की विशिष्ट चालकता, उसके विशिष्ट प्रतिरोध के व्युत्क्रम के बराबर होती है। साधारणतया चालकता निकालने के लिए पहले चालक का प्रतिरोध निकाल लिया जाता है और

इस कार्य्य के लिए मुख्यतः वीटस्टोन ब्रिज (Wheatstone bridge) का प्रयोग किया जाता है। इस उपकरण को चित्र ६७ में दिखलाया गया है। इसमे 'क ख' किसी धातु का १०० सेण्टीमीटर लम्बा तार है। इस तार का व्यास प्रत्येक



चित्र ६७—विद्युत्-चालकता का निर्धारण

बिन्दु पर समान होता है और इसके साथ १ मीटर का पैमाना लगा होता है। धातुओं का प्रतिरोध निकालने के लिए 'ध' पर एक बैटरी (battery) लगाई जाती है। जिस धातु का प्रतिरोध निकलना है उसे 'त' पर लगा देते है और उसे चित्र मे दिखलाए ढग से एक प्रतिरोध बक्स (resistance box) से जोड दिया जाता है। इन दोनों के मध्य से एक गैलवनोमीटर (galvanometer) जो चित्र मे 'द' द्वारा अकित है, जोड दिया जाता है। प्रतिरोध बक्स पर एक निश्चित मात्रा प्रतिरोध की ले ली जाती है और तार 'क ख' पर उस बिन्दु 'ग' का पता लगाया जाता है जिस पर गैलवनोमीटर का दूसरा सिरा 'प' जोड़ देने पर गैलवनोमीटर मे विद्युत्-धारा बिल्कुल प्रवाहित न हो। इस बिन्दु को शून्य बिन्दु (null point) कहते है। ऐसी अवस्था मे 'त' का प्रतिरोध निम्न समीकरण से निकाला जा सकता है—

$$\frac{\text{'त' का प्रतिरोध}}{\text{प्रतिरोध बक्स पर निश्चित प्रतिरोध}} = \frac{\text{'क ग' के बीच की दूरी}}{\text{'ग ख' के बीच की दूरी}}$$

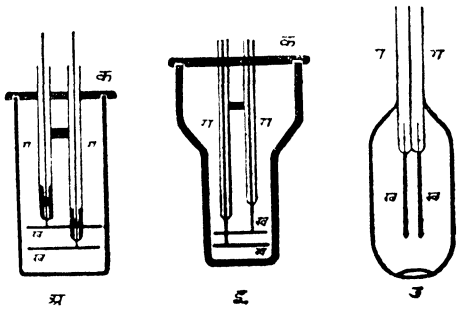
इस विधि से प्रतिरोध निकालते समय सब से यथार्थ फल उस अवस्था में आता है जब शून्य बिन्दु 'ग' तार 'क ख' के लगभग मध्य में हो, अर्थात् दूसरे शब्दों मे प्रतिरोध बक्स पर प्रतिरोध की मात्रा लगभग 'त' के प्रतिरोध के बराबर हो।

उपर्युक्त विधि से किसी भी विद्युत् विच्छेद्य पदार्थ के विलयन का भी प्रतिरोध निकाला जा सकता है। परन्तु विलयनों की चालकता निर्धारण में मुख्य कठिनाई यह होती है कि विद्युत् द्वारों पर निकलने वाली गैस द्वारों को आच्छादित कर देती है। इस क्रिया को **ध्रुवाच्छादन** (polarisation) कहते हैं। इसके फलस्वरूप विद्युत् प्रवाह कम हो जाता है और कभी कभी विपरीत दिशा में होने लगता है। इस कठिनाई को दूर करने के लिए विलयनों का प्रतिरोध निकालते समय दिष्ट (di ect) विद्युत्-धारा के स्थान पर प्रत्यावर्तक (alternating) विद्युत्-धारा का प्रयोग किया जाता है। इससे ध्रुवाच्छादन की कठिनाई दूर हो जाती है। प्रत्यावर्तक धारा के लिए साधारणतया **आवेशवेष्ठन** (induction coil) का प्रयोग करते हैं, जिसे चित्र ६७ में 'ध' द्वारा दिखलाया गया है। प्रत्यावर्तक धारा के साथ गैलवनोमीटर बेकार हो जाता है क्योंकि वह ऐसी धारा को अंकित कर ही नहीं सकता और इसलिए विलयनों का प्रतिरोध निकालने के लिए प्रत्यावर्तक धारा के साथ साथ गैलवनोमीटर के स्थान पर एक टेलीफोन या हेडफोन (head phone) का प्रयोग करते हैं। हेडफोन में जब विद्युत् धारा जाती है तभी आवाज ऐसा होती है, अन्यथा नहीं। इसलिए शून्य बिन्दु 'ग' को ढूँढ़ने के लिए हेडफोन को कानों पर चढ़ा कर सिरे 'प' को घुमाते हैं जब तक कि तार का वह बिन्दु 'ग' मालूम हो जाए जिस पर 'प' को जोड़ने से आवाज निम्नतम होती है।

इनके अतिरिक्त विलयनों की चालकता निकालने के लिए यह आवश्यक है कि उन्हें उपयुक्त पात्रों में रक्खा जाए, ये पात्र **चालकता कोशायें** या **चालकता सेल** (conductivity cell) कहलाते हैं। अब इनका संक्षिप्त वर्णन दिया जाएगा।

चालकता सेल—साधारणतया प्रयोग शाला में चित्र ६८ में दिखलाई गई सेलों का प्रयोग किया जाता है। इन सेलों में 'ख ख' दो विद्युत् द्वारों का कार्य्य करते हैं। ये विद्युद्द्वार साधारणतः प्लैटिनम के बने होते हैं क्योंकि प्लैटिनम विद्युत् सुचालक है तथा विलयनों से साधारणतया क्रिया भी नहीं करता। दोनों विद्युत्-द्वारों को प्लैटिनम तार द्वारा एक पतली नली 'ग' से जोड़ दिया जाता है—तार का दूसरा सिरा नली में निकला रहता है। इन नलियों में थोड़ा सा पारा भर देते हैं जिसमें ताँबे के तार डुबा कर तार के दूसरे भाग को चित्र ६७ में दिखलाए उप-

करण में बिन्दु 'च' या 'ज' पर जोड़ देते हैं। किसी विलयन की विशिष्ट चालकता निकालने के लिए पहले उसे चालकता सेल में इतनी मात्रा में लिया जाता है कि



चित्र ६८—चालकता सेल

दोनों विद्युत्द्वार पूर्णतया विलयन में डूब जाएं। फिर वीटस्टोन ब्रिज द्वारा उसका प्रतिरोध निकाल कर, प्रतिरोध का व्युत्क्रम चालकता मालूम कर ली जाती है। विलयन की विशिष्ट चालकता को निम्न समीकरण द्वारा निकाला जा सकता है—

$$\text{विशिष्ट चालकता} = \text{चालकता} \times \frac{\text{विद्युत् द्वारों के बीच की दूरी}}{\text{विद्युत् द्वारों का क्षेत्रफल}}$$

स्पष्ट है कि विद्युत् द्वारों की दूरी तथा उनका क्षेत्रफल किसी भी चालकता सेल में स्थिर संख्या होगी। अतएव—

$$\text{विशिष्ट चालकता} = \text{चालकता} \times \text{सेल स्थिरांक}$$

उपर्युक्त समीकरण में **सेल स्थिरांक** (cell constant) **प्रत्येक सेल के लिए वह स्थिर संख्या है जिससे प्रयोग द्वारा प्राप्त विलयन की चालकता को गुणा करने पर उसकी विशिष्ट चालकता मालूम हो जाती है।** इसे विद्युत्द्वारों की दूरी तथा उनका क्षेत्रफल निकाल कर मालूम किया जा सकता है। परन्तु साधारणतया 'सेल स्थिरांक' को एक अन्य सरल विधि द्वारा निर्धारित कर लेते हैं। इस कार्य्य के लिए पहले सेल में एक ऐसा विलयन लिया जाता है जिसकी विशिष्ट चालकता ज्ञात हो, उदाहरण के लिए प्र/१०० पोटैसियम क्लोराइड विलयन की विशिष्ट चालकता सारणी से मालूम की जा सकती है। अब सेल में इस विलयन की चालकता निकाल ली जाती है और उपर्युक्त

सम्बन्ध से 'सेल का स्थिरांक' निकाला जा सकता है। इसके बाद जिस विलयन की विशिष्ट चालकता निकालनी है, उसकी चालकता निर्धारित करके प्राप्त चालकता को सेल स्थिरांक द्वारा गुणा करने पर विलयन की विशिष्ट चालकता प्राप्त हो जाती है।

उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट है कि सेल स्थिरांक तभी स्थिर रहेगा जब विद्युत्-द्वारों का क्षेत्रफल और उनके बीच की दूरी स्थिर रहे--इसीलिए विद्युत्द्वार मजबूत प्लैटिनम पत्तरों के बनाए जाते हैं कि वे झुक न सकें और 'ग' नलियों को शीशे के एक मजबूत जोड द्वारा एक निश्चित दूरी पर रक्खा जाता है। यदि निम्न चालकता वाले विलयन की चालकता नापना है, तो साधारणतया निम्न सेल स्थिरांक वाली सेल का प्रयोग करते हैं--स्पष्ट है कि विद्युत् द्वारो की दूरी कम कर देने से या उनका क्षेत्र फल अधिक कर देने से कम स्थिराक वाली सेल प्राप्त हो जाएगी। चित्र ६८ मे सेल 'इ' के विद्युत्द्वार 'अ' की अपेक्षा पास पास है। इसके अतिरिक्त कभी कभी चित्र मे 'उ' द्वारा प्रदर्शित रूप की सेल का भी प्रयोग किया जाता है।

जैसा ऊपर बतलाया गया है कि चालकता सेलो के विद्युत्द्वार साधारणतः प्लैटिनम के बने होते है। प्रयोगों की सफलता के लिए यह नितान्त आवश्यक है कि विद्युत्द्वारों का ध्रुवाच्छादन न होने पाए। इसी कार्य्य के लिए विलयनो की चालकता नापते समय प्रत्यावर्तक धारा का प्रयोग किया जाता है। प्रत्यावर्त्तक धारा का प्रयोग करने पर भी ध्रुवाच्छादन का थोडा प्रभाव बच ही जाता है, इस कठिनाई को दूर करने के लिए कोलराउश (Kohlrausch) नामक वैज्ञानिक ने प्लैटिनम के द्वारो को 'प्लैटिनम ब्लैक' (platinum black) के एक स्तर से ढंक दिया। इस कार्य्य के लिए विद्युत्द्वारो को पहले क्रोमिक अम्ल द्वारा साफ कर के उसमे क्लोरोप्लैटिनिक अम्ल का लगभग ३% विलयन ले लिया जाता है। अब लगभग ४ वोल्ट का विद्युद्वाहक बल लगा कर विलयन मे लगभग १५-२० मिनट तक विद्युत् प्रवाहित करते है और प्रत्येक आधे मिनट के बाद धारा की दिशा परिवर्तित करते जाते है। ऐसा करने से अतिसूक्ष्म कणो वाले प्लैटिनम धातु की एक तह विद्युत्द्वारों पर जम जाती है। यह प्लैटिनम ब्लैक प्रत्यावर्तक धारा द्वारा विद्युत्द्वारों पर क्रमशः प्राप्त हाइड्रोजन तथा ऑक्सिजन की क्रिया को उत्प्रेरित (catalyse) कर देता है जिससे वे सयोग कर के जल बना लेते हैं और ध्रुवाच्छादन कर के कठिनाई नही उत्पन्न करते।

चालकता-जल (conductivity water)—विद्युत् विच्छेद्यों की चालकता निकालते समय उन्हे शुद्ध से शुद्ध जल में घोलना चाहिए। साधारण आसवित (distilled) जल में भी अशुद्धियाँ उपस्थित रहती हैं जो विद्युत-विच्छेद्य विलेय की चालकता को प्रभावित कर देती हैं। यदि ये अशुद्धियाँ ऐसी है कि विलेय के साथ कोई रासायनिक क्रिया नही करती या उसके आयनीकरण अश को प्रभावित नही करती, तो प्राप्त प्रयोगफल से जल की चालकता घटा कर विच्छेद्य पदार्थ की चालकता निकाली जा सकती है। परन्तु साधारणतः अशुद्धियाँ विच्छेद्य पदार्थो की चालकता में अन्तर पैदा कर देती है, अतएव चालकता के प्रयोगों के लिए अधिक शुद्ध जल का प्रयोग बहुत आवश्यक है। साधारणतया प्रयोगशाला मे आसवित जल में थोडा सा पोटैसियम परमैगनेट या नेसलर विलयन डाल कर उसे दुबारा आसवित करने पर पर्याप्त शुद्धता का जल प्राप्त हो जाता है—इस जल की विशिष्ट चालकता अधिक से अधिक १×१०^{-६} म्हो होना चाहिए। वैज्ञानिक कोलराउश (Kohlrausch) और हेदवाइलर (Heydweiller) ने १८९४ मे आसवन विधि को ४२ बार दुहरा कर बहुत ही शुद्ध जल तैयार किया था जिसकी विशिष्ट चालकता $०\cdot०४३ \times १०^{-६}$ म्हो थी। जैसा ऊपर कहा गया है कि साधारण प्रयोगों के लिए १×१०^{-६} म्हो विशिष्ट चालकता वाला जल पर्याप्त शुद्ध होता है और इसे चालकता-जल कहते हैं। विद्युत्-विच्छेद्य पदार्थ की प्रयोगलब्ध विशिष्ट चालकता मे प्रयुक्त जल की विशिष्ट चालकता को घटा दिया जाता है।

चालकता निर्धारण की प्रायोगिक विधि—ऊपर उन सावधानियो का संक्षिप्त वर्णन दिया गया है जिनको ध्यान मे रख कर किसी विलयन की विशिष्ट चालकता निकाली जा सकती है। इस कार्य्य के लिए चित्र ६७ मे दिखलाया उपकरण प्रयोग किया जाता है। विलयनो की चालकता तापक्रम के साथ परिवर्तित होती रहती है, अतएव प्रयोगों में चालकता-सेल को एक स्थिर तापक्रम पर रखना नितान्त आवश्यक है। पहले चालकता स्थिरांक निकालने के लिए उसमे एक ऐसे विलयन की चालकता निर्धारित करते है जिसकी विशिष्ट चालकता ज्ञात हो। इसके बाद जिस विलयन की चालकता निकालना है उसको सेल में लेकर दी हुई विधि से चालकता मालूम कर ली जाती है और इस प्रयोग-लब्ध चालकता को सेल-स्थिरांक से गुणा करने पर विलयन की विशिष्ट चालकता मालूम हो जाती है।

यदि उसमे विलीन विद्युत् विच्छेद्य पदार्थ की चालकता निकालनी है तो इस विशिष्ट चालकता मे से प्रयुक्त जल की विशिष्ट चालकता का मान घटा दिया जाता है।

अब यदि उस विद्युत्-विच्छेद्य विलेय की तुल्य या आणविक चालकता निकालना है तो इस प्रयोगलब्ध विशिष्ट चालकता को उस आयतन (घ० से० मे) से गुणा करते हैं जिसमें विलेय की क्रमशः एक ग्राम-तुल्य या ग्राम-अणु मात्रा विलीन है।

उदाहरण—एक चालक सेल मे प्र/२० पोटैसियम क्लोराइड विलयन के प्रतिरोध का मान १८° श पर प्रयोग द्वारा १९·०१ ओम आया। यदि पोटैसियम क्लोराइड को Λ_{∞} का मान १८° श पर ११५·७५ हो, तो प्रयुक्त चालकता सेल का स्थिराक निकालो।

प्र/२० पोटैसियम क्लोराइड विलयन की तुल्य चालकता $(\Lambda_{\infty}) = ११५·७५$ म्हो

∴ ,, ,, ,, ,, ,, विशिष्ट ,, $= \frac{११५·७५}{२०,०००}$ म्हो

$= ०·००५७९$ म्हो

सेल मे विलयन का प्रतिरोध = १९·०१ ओम

∴ ,, ,, ,, की चालकता $= \frac{१}{१९·०१}$ म्हो

$= ०·०५२६$ म्हो

विलयन की चालकता × सेल स्थिराक = विशिष्ट चालकता

∴ ०·०५२६ × सेल स्थिराक = ०·००५७९

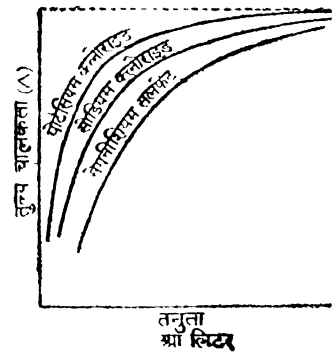
सेल स्थिराक $\frac{०·००५७९}{०·०५२६}$

०·११००

उदाहरण—०·११०० सेल-स्थिराक वाली सेल मे २५° श पर सोडियम कार्बोनेट के प्र/६४ विलयन का प्रतिरोध प्रयोग द्वारा ८७·५ ओम निकला, तो विलयन की विशिष्ट चालकता, तुल्य चालकता तथा आणविक चालकता निकालो।

विलयन का प्रतिरोध	७७·५ ओम
∴ ,, की चालकता	$\frac{१}{७७·५}$ म्हो
	०·०१२९ म्हो
विलयन की विशिष्ट चालकता	विलयन की चालकता × सेल स्थिरांक
	०·०१२९ × ०·११
	०·००१४१९
∴ विलयन की तुल्य चालकता	०·००१४१९ × ६४,०००
	= ९०·४२
तथा ,, ,, आणविक चालकता	०·००१४१९ × १२८,०००
	१८१·६४

१५७ विलयन की तनुता के साथ उसकी चालकता का परिवर्तन— यद्यपि विलयन की तनुता बढ़ाने से उसकी विशिष्ट चालकता कम हो जाती है, परन्तु प्रयोगों द्वारा यह ज्ञात हुआ कि तनुता बढ़ाते जाने से विलयन की तुल्य तथा आणविक चालकता में वृद्धि होती जाती है, यह वृद्धि लगभग प्र/१०,००० की तनुता तक तो होती रहती है परन्तु इसके आगे विलयन की तुल्य तथा आणविक चालकता लगभग स्थिर हो जाती है। चित्र ६९ में विलयन की तनुता के साथ तुल्य चालकता का परिवर्तन दिखलाया गया है। चित्र में प्रदर्शित वक्रों से विभिन्न लवणों के लिए स्थिर तुल्य चालकता Λ_∞ का मान पढ़ा जा सकता है। Λ_∞ विलयन की उस सान्द्रता पर चालकता को सूचित करता है जब अपरिमित आयतन में १ ग्राम-तुल्य मात्रा विलीन हो और इसीलिए इसे Λ_∞ कहते हैं। निम्न सारणी में १८°श पर सोडियम क्लोराइड की तुल्य चालकता विलयन की विभिन्न सान्द्रताओं पर दी गई है—



चित्र ६९

विलयन की सान्द्रता (ग्राम तुल्य मात्रा प्रति लिटर)	विलयन का वह आयतन (घ० से०) जिसमे सोडियम क्लोराइड की १ ग्राम तुल्य मात्रा विलीन है	विशिष्ट चालकता	तुल्य चालकता Λ = विशिष्ट चालकता × आ	आयनीकरण अंश $\frac{\Lambda_{आ}}{\Lambda\infty}$
१	१,०००	$७४\cdot२ \times १०^{-३}$	७४·२	०·६८२
०·५	२,०००	$४०\cdot४ \times १०^{-३}$	८०·८	०·७४३
० २	५,०००	$१७ ५ \times १०^{-३}$	८७ ५	० ८०८
०.१	१०,०००	$९१ ८ \times १०^{-४}$	९१ ८	०·८४४
० ०१	१००,०००	$१०१\cdot७ \times १०^{-५}$	१०१ ७	०·९४५
०·००२	५००,०००	$२१ १ \times १०^{-५}$	१०५ ५	० ९७०
० ००१	१०००,०००	$१०६\cdot३ \times १०^{-६}$	१०६ ३	०·९७८
० ०००५	२०००,०००	$५३ ४ \times १०^{-६}$	१०६·८	० ९८२
०·०००१	१०,०००,०००	$१०७ ३ \times १०^{-७}$	१०७·३	० ९८७
०	α	—	(१०८·७)	(१ ००)

१५८. विघटन-अंश (degree of dissociation)--किसी विलयन की चालकता उसमे उपस्थित स्वतत्र आयनों की संख्या पर तथा उनकी गति के वेग पर निर्भर होगी। आरहीनियस ने यह कल्पना की कि विलयन की तनुता का आयनों की गति पर कोई विशेष प्रभाव नही पडता। अतएव यदि तनुता के साथ आयनो की गति के परिवर्तन को उपेक्षणीय मान लिया जाए, तो तनुता की वृद्धि के साथ तुल्य चालकता मे जो वृद्धि होती है वह आयनो की सख्या मे वृद्धि के कारण होगी। आरहीनियस ने यह भी कल्पना की कि अपरिमित तनुता पर विद्युत्-विच्छेद्य विलेय पूर्णतया विघटित हो जाता है। स्पष्ट है कि किसी भी तनुता पर विलयन की चालकता उपस्थित आयनो की सख्या के अनुपात मे होगी। अतएव किसी भी तनुता (आ) पर विघटन-अश α को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते है--

$$\alpha = \frac{\Lambda_{आ}}{\Lambda\infty}$$

पिछले पृष्ठ पर दी गई सारणी के अन्तिम खाने में सोडियम क्लोराइड के विभिन्न सान्द्रता पर विलयनों का विघटन अंश α दिया गया है।

यहाँ पर एक बात की ओर संकेत कर देना आवश्यक है। यद्यपि उपर्युक्त विवरण के अनसार प्रत्येक विद्युत् विच्छेद्य के लिए α का मान आंशिक (fractional) आता है, तथापि वर्त्तमान धारणाओ के अनुसार प्रत्येक तनुता पर सुविच्छेद्य (strong electrolyte) विलेय पूर्णतया आयनित रहते हैं। अब प्रश्न यह उठता है कि फिर α का मान प्रत्येक तनुता पर १ से कम क्यों आता है? इसको सुविच्छेद्य पदार्थो के वर्त्तमान सिद्धान्त (theory of strong electrolytes) द्वारा इस प्रकार समझाते है कि यद्यपि सब तनुताओं पर आयनीकरण १००% होता है, परन्तु पारस्परिक आकर्षण के कारण ये सब आयन गति करने के लिए पूर्णतया स्वतत्र नही होने और फलस्वरूप प्रयोगो मे प्रकट रूप से α का मान आशिक ही आता है। तनुता के बढाने पर आयनो के बीच की दूरी बढती जाती है और इसलिए पारस्परिक आकर्षण का प्रभाव कम होता जाता है। अन्त मे अपरिमित तनुता पर यह प्रभाव उपेक्षणीय हो जाता है और इस अवस्था मे प्रयोग द्वारा विघटन का अंश भी १ आता है।

१५९. विघटन का अंश α तथा वैन्ट हॉफ़ के गुणांक i का सम्बन्ध—तनु विलयनो के सम्बद्ध गुणो के सम्बन्ध मे बतलाया जा चुका है कि यदि किसी विलेय पदार्थ का प्रत्येक अणु विघटन पर 'स' आयन देता है और यदि उपस्थित अणुओ का α अश विघटित है, तो वैण्ट हॉफ के गुणाक (Van't Hoff's factor) का मान निम्न समीकरण मे व्यक्त किया जा सकता है—

$$i = १ + (स - १)\ \alpha$$

अतएव α $\qquad \dfrac{i - १}{स - १}$

इस प्रकार विलयन के अभिसारक दबाव, हिमाक अवनयन या क्वथनाक उन्नयन से 'i' का मान निकाल कर α' का मान मालूम किया जा सकता है। इसके अतिरिक्त ऊपर दिए गए सम्बन्ध $\alpha = \Lambda_{आ} / \Lambda_{\infty}$ द्वारा भी विघटन अंश α का मान निकाला जा सकता है। निम्न सारणी मे कुछ विलयनो के लिए उपर्युक्त दोनों विधियों से प्राप्त 'α' का मान दिया गया है।

विलेय	विलयन का आयतन (लिटरों में) जिसमें १ ग्राम-तुल्य मात्रा विलेय है	वैण्टहॉफ का गुणांक i	α हिमांक अवनमन से	α विद्युत् चालकता से
पोटैसियम क्लोराइड स = २	२००	१·९६	० ९६	० ९७
पोटैसियम नाइट्रेट स = २	२०	१ ८५	०·८५	० ८७
नाइट्रिक अम्ल स = २	२००	१ ९७	० ९७	० ९८
सोडियम हाइड्राक्साइड स = २	२००	१ ९९	० ९९	०·९६
सोडियम सलफेट स = ३	१०	२ ४३	० ७२	० ७२
कैलसियम नाइट्रेट स = ३	१०	२ ४१	० ७०	० ६८
पोटैसियम फेरोसायनाइड स = ५	१०	२·७०	० ४५	० ४६

१६०. आयनों की वाहकता (mobility) **के स्वच्छन्दता का सिद्धान्त**—कोलराउश ने अनेक विद्युत् विच्छेद्य पदार्थों की तुल्य-चालकता अपरिमित तनुता ($\Lambda\infty$) पर निकाली। उन्होंने इन तुल्य-चालकताओं के मान में कुछ स्पष्ट सम्बन्ध देखे। उदाहरण के लिए निम्न सारणी में सोडियम तथा पोटैसियम के कुछ लवणों के लिए १८° श पर $\Lambda\infty$ का मान दिया गया है—

लवण	पोटैसियम $\Lambda\infty$	सोडियम $\Lambda\infty$	अन्तर
क्लोराइड	१३०·०	१०८·९	२१·१
नाइट्रेट	१२६·३	१०५ २	२१·१
सलफेट	१३३·०	१११·९	२१·१
एसीटेट	९९·५	७८·४	२१·१

इसी प्रकार यदि विभिन्न धनायनों के क्लोराइडों तथा नाइट्रेटों की अपरिमित तनुता पर तुल्य चालकता का अध्ययन करे, तो उनका अन्तर भी स्थिर आता है—

लवण	क्लोराइड $\Lambda\infty$	नाइट्रेट $\Lambda\infty$	अन्तर
पोटैसियम	१३०·०	१२६·३	३·७
सोडियम	१०८·९	१०५·२	३·७
अमोनियम	१२९·८	१२६·१	३·७
बेरियम	१२०·९	११७·२	३·७

विभिन्न लवणों की तुल्य चालकता ($\Lambda\infty$) के परस्पर सम्बन्ध को देख कर कोलराउश ने १८७६ मे यह निष्कर्ष निकाला कि अपरिमित तनुता पर **प्रत्येक आयन लवण की तुल्य चालकता के एक निश्चित अंश के लिए उत्तरदायी होता है और वह इस अंश के उत्तरदायित्व को वह दूसरे आयनों की उपस्थिति से अप्रभावित पूरा करता है।** इन अंशों को **आयन-वाहकता** (ionic mobility) का नाम दिया जा सकता है। इस प्रकार किसी भी लवण की अपरिमित तनुता पर तुल्य चालकता को हम दो अंशो मे बाँट सकते है—

$$\Lambda\infty = \lambda_{धन} + \lambda_{ऋण}$$

उपर्युक्त समीकरण मे $\lambda_{धन}$ तथा $\lambda_{ऋण}$ द्वारा क्रमशः धनायन तथा ऋणायन की वाहकताओं को सूचित किया गया है।

स्पष्ट है कि यदि एक आयन की वाहकता किसी विधि द्वारा निकाल ली जाए*, तो अन्य आयनो की वाहकता कोलराउश द्वारा प्रतिपादित सम्बन्ध से निकाली जा सकती है। निम्न सारणी मे १८° श पर कुछ आयनो की वाहकता दी गई है—

---

* जैसा आगे बतलाया गया है, आयन-वाहकता वाहक अंकों (transport numbers) द्वारा निकाली जा सकती है।

१८° श पर आयनों की वाहकता (mobility)

आयन	वाहकता	आयन	वाहकता
सोडियम$^{+}$	४३·४	क्लोराइड$^{-}$	६५·५
पोटैसियम$^{+}$	६४·६	ब्रोमाइड$^{-}$	६७·७
हाइड्रोजन$^{+}$	३१३·९	हाइड्रौक्साइड$^{-}$	१७४·०
अमोनियम$^{+}$	६४·३	एसीटेट$^{-}$	३५·०
१/२ मेगनीशियम$^{++}$	४५·९	नाइट्रेट$^{-}$	६१·८
१/२ जिंक$^{++}$	४७·०	१/२ सलफेट$^{--}$	६८·५
१/२ बेरियम$^{++}$	५५·४	क्लोरेट$^{-}$	५४·९
१/३ ऐल्यूमिनियम$^{+++}$	४०·०	१/४ फेरोसायनाइड$^{----}$	९५·०

इस सारणी की सहायता से किसी भी लवण के लिए $\Lambda\infty$ का मान निकाला जा सकता है। उदाहरण के लिए मेगनीशियम सलफेट (म ग ओ$_४$) की तुल्य चालकता ($\Lambda\infty$) निम्न होगी—

$$\Lambda\infty = \lambda_{१/२ म^{++}} + \lambda_{१/२ (ग ओ_४)} =$$
$$= ४५·९ + ६८·५$$
$$= ११४·४$$

कुविच्छेद्यों के लिए $\Lambda\infty$ निकालने की विधि—एसीटिक अम्ल तथा अमोनियम हाइड्रौक्साइड जैसे कुविच्छेद्यो के विलयनो का प्रतिरोध अधिक तनुता पर इतना अधिक हो जाता है कि प्रयोग द्वारा उसको निकालना बहुत कठिन है। अतएव प्रयोग द्वारा कुविच्छेद्यो के लिए $\Lambda\infty$ का मान नही मालूम किया जा सकता। परन्तु कोलराउश के सिद्धान्त की सहायता से ऐसे पदार्थो के $\Lambda\infty$ का मान बहुत ही सुगमता पूर्वक निर्धारित किया जा सकता है। उदाहरण के लिए एसीटिक अम्ल के लिए $\Lambda\infty$ का मान निम्न समीकरणों से निकाला जा सकता है—

(१) एसीटिक अम्ल के लिए $\Lambda\infty = \lambda_{\text{हाइड्रोजन}^{+}} + \lambda_{\text{एसीटेट}^{-}}$

(२) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (ह क्ल) के लिए $\Lambda\infty$

$$= \lambda_{\text{हाइड्रोजन}^+} + \lambda_{\text{क्लोराइड}^-}$$

(३) पोटैसियम एसिटेट (प कह$_3$ क ओ$_2$) के लिए $\Lambda\infty$

$$= \lambda_{\text{पोटैसियम}^+} + \lambda_{\text{एसीटेट}^-}$$

(४) पोटैसियम क्लोराइड (प क्ल) के लिए $\Lambda\infty$

$$= \lambda_{\text{पोटैसियम}^+} + \lambda_{\text{क्लोराइड}^-}$$

समीकरण (२) तथा (३) के योगफल मे समीकरण (३) घटाने पर निम्न सम्बन्ध प्राप्त होता है—

ह क्ल (HCl) का $\Lambda\infty$ + प (क ह$_3$ क ओ$_2$) $\{K(CH_3COO)\}$ का $\Lambda\infty$ — प क्ल (KCl) का $\Lambda\infty$

$$= \lambda_{\text{ह}^+} + \lambda_{\text{क्ल}^-} + \lambda_{\text{प}^+} + \lambda_{\text{क ह}_3\text{ क ओ}_2^-} - \lambda_{\text{प}^+} - \lambda_{\text{क्ल}^-}$$

$$= \lambda_{\text{ह}^+} + \lambda_{(\text{क ह}_3\text{ क ओ}_2)^-}$$

= एसीटिक अम्ल (क ह$_3$ क ओ$_2$ ह, CH_3COOH) का $\Lambda\infty$

हाइड्रौक्लोरिक अम्ल पोटैसियम एसीटेट तथा पोटैसियम क्लोराइड सुविच्छेद्य है, अतएव इनके लिए $\Lambda\infty$ का मान प्रयोग द्वारा निकाला जा सकता है फिर उपर्युक्त सम्बन्ध से एसीटिक अम्ल के लिए $\Lambda\infty$ का मान मालूम कर सकते है। इसी प्रकार अमोनियम हाइड्रौक्साइड के लिए $\Lambda\infty$ का मान निम्न सम्बन्ध द्वारा निकाल सकते है—

अमोनियम हाइड्रौक्साइड का $\Lambda\infty$

= अमोनियम क्लोराइड का $\Lambda\infty$ + सोडियम हाइड्रौक्साइड का $\Lambda\infty$ — सोडियम क्लोराइड का $\Lambda\infty$

उदाहरण—यदि १८° श पर अमोनियम क्लोराइड, सोडियम हाइड्रौक्साइड तथा सोडियम क्लोराइड के लिए $\Lambda\infty$ का मान क्रमशः १२९.८, २१७.४ तथा १०८.९ हो, तो अमोनियम हाइड्रौक्साइड के लिए $\Lambda\infty$ का मान निकालो। यदि अमोनियम हाइड्रौक्साइड के प्र/१०० विलयन की तुल्य-चालकता ९.३३ है, तो इस तनुता पर विलेय का विघटन अंश क्या होगा ?

उक्त सम्बन्ध से,

अमोनियम हाइड्रौक्साइड के लिए $\Lambda\infty$ का मान

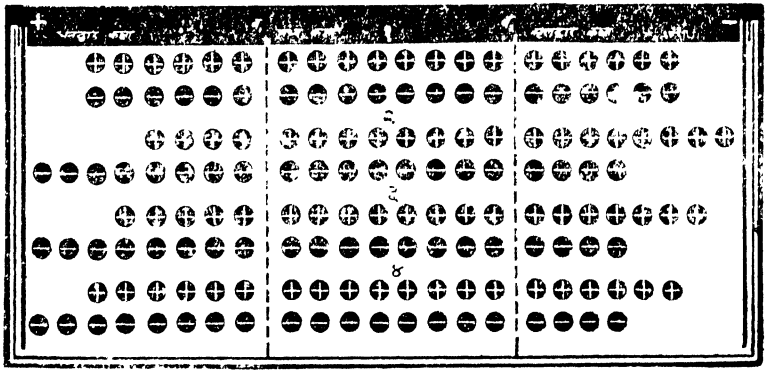
$$= १२९·८ + २१७·४ - १०८·९$$

$$= २३८·३$$

$$\therefore \quad \alpha = \frac{९·३३}{२३८·३}$$

$$= ०·०४$$

१६१. आयनों की आपेक्षिक गति—तुम पढ़ चुके हो कि विद्युत् विच्छेदन द्वारा धनायन तथा ऋणायन समतुल्य मात्राओं में विद्युत् द्वारा पर अवक्षिप्त होते हैं। यदि धन- तथा ऋणायनों की सयोजकता बराबर हो, तो निश्चित समय में ऋण तथा धन-विद्युद्वारों पर अवक्षिप्त होने वाले आयनों की संख्या बराबर होगी। इस तथ्य से ऐसा प्रतीत होता है कि समान सयोजकता वाले आयन समान गति से चलते हैं, परन्तु यह विचार ठीक नहीं है। सन् १८५३ में हिटार्फ ने दिखलाया कि आयनों की गति का आपेक्षिक मान विद्युद्वारों के आस पास विलयन की सान्द्रता में होने वाले परिवर्तन के आधार पर निकाला जा सकता है। आयनों की आपेक्षिक गति विद्युद्वारों के आस पास के विलयन की सान्द्रता को किस प्रकार प्रभावित करती है, यह निम्न चित्र से स्पष्ट हो जाएगा।



चित्र ७०—ऋण तथा धनायनों की आपेक्षिक गति से विद्युद्वारों के आस-पास विलयन की सान्द्रता पर प्रभाव

चित्र ७० में विद्युत्द्वारों के बीच के स्थान को दो काल्पनिक विभाजकों ($व_१$ तथा $व_२$) द्वारा तीन भागों में बाँट दिया गया है। इन तीन भागों में से धन तथा ऋणद्वार के पास वाले भागों को क्रमशः धन तथा ऋणद्वार कक्षा और मध्य भाग को मध्य कक्षा कहा जा सकता है। चित्र में अंक १ से विद्युत् प्रवाह से पहले की अवस्था दिखलाई गई है। इस अवस्था में धन तथा ऋण-कक्षाओं दोनों मे आयनों की सख्या बराबर है; दोनों मे ६ धनायन तथा ६ ऋणायन है। अब यदि यह कल्पना की जाए कि धन तथा ऋण दोनों आयन बराबर गति से चलते है तो ऐसी अवस्था मे किसी निश्चित समय मे जितने धनायन धनद्वार कक्षा से ऋणद्वार कक्षा मे जाएँगे उतने ही ऋणायन ऋणद्वार कक्षा से धनद्वार कक्षा में जाएँगे। यह अवस्था चित्र ७० में अंक २ द्वारा दिखलाई गए है। दो धनायन धनद्वार कक्षा से ऋणद्वार की ओर और दो ऋणायन ऋणद्वार कक्षा से धनद्वार की ओर गए है और फलत दोनों विद्युत्द्वारों पर चार चार आयन अवक्षिप्त होगे। तीसरी अवस्था मे यह कल्पना की गई है कि जितनी देर मे एक धनायन धनद्वार कक्षा से ऋणद्वार कक्षा की ओर जाता है उतनी ही देर मे दो ऋणायन ऋणद्वार कक्षा से धनद्वार की ओर पहुँचते है, इस प्रकार ऋणायनो की गति धनायनो से दुगनी है तथापि दोनो विद्युत्द्वारों पर तीन तीन आयन ही अवक्षिप्त होते है। यहाँ एक बात की ओर ध्यान आकर्षित करना आवश्यक है कि दूसरी अवस्था मे जब दोनों प्रकार के आयनों की गति बराबर है, तब दोनो कक्षाओ मे आयनो की सख्या मे जो कमी हुई है वह बराबर है। परन्तु तीसरी अवस्था मे जब ऋणायन धनायनो से दुगनी गति से चलते है तो आयनो के विद्युत्द्वार पर अवक्षेपण के बाद ऋणद्वार कक्षा में दो आयन कम हो जाते है और धनद्वार कक्षा मे केवल एक--अर्थात् ऋणद्वार कक्षा मे जो कमी होती है वह धनद्वार कक्षा मे होनेवाली कमी की दुगनी है। इससे स्पष्ट हो जाता है कि यद्यपि आयनो की गति बराबर न होने पर भी दोनों विद्युत्द्वारो पर अवक्षिप्त होने वाले आयनो की सख्या बराबर रहती है, परन्तु दोनो कक्षाओ की सान्द्रता मे जो कमी होती है वह निम्न समीकरण से व्यक्त की जा सकती है--

$$\frac{\text{ऋणायन की गति}}{\text{धनायन की गति}} = \frac{\text{ऋणद्वार कक्षा मे सान्द्रता मे कमी}}{\text{धनद्वार कक्षा मे सान्द्रता मे कमी}}$$

इस निष्कर्ष को एक ओर उदाहरण से पुष्टि कर लेना ठीक होगा। अवस्था ४ मे यह कल्पना की गई है कि केवल ऋणायन गति करते है और फलतः एक निश्चित

काल मे केवल दो ऋणायन ऋणद्वार कक्षा से धनद्वार की ओर जाकर उस पर अवक्षिप्त हो गए है। ऋणद्वार कक्षा मे बचे हुए दो धनायन ऋणद्वार पर अवक्षिप्त हो जाएँगे। स्पष्ट है कि विद्युत् प्रवाह के बाद केवल ऋणद्वार कक्षा की सान्द्रता मे कमी होती है जैसा कि उक्त समीकरण से भी प्रकट है। उपर्युक्त सम्बन्ध को निम्न रूप मे भी व्यक्त कर सकते है—

$$\frac{\text{धनकक्षा मे सान्द्रता मे कमी}}{\text{ऋणकक्षा मे सान्द्रता मे कमी}} = \frac{\text{धनकक्षा से जानेवाले आयन (धनायन) की गति}}{\text{ऋणकक्षा से जानेवाले आयन (ऋणायन) की गति}}$$

१६२. विद्युत् वाहक अंक (transport number)—किसी विद्युत् विच्छेद्य मे प्रवाहित होने वाली विद्युत् का जो अश धनायन वहन करते है, वह उसकी गति $ग_{धन}$ के अनुपात मे होता है और ऋणायनो द्वारा वाहित अंश ऋणायनों की गति $ग_{ऋण}$ के अनुपात मे होगा। विलयन मे प्रवाहित कुल विद्युत् ऋणायनो और धनायनो की गति के योगफल $(ग_{धन} + ग_{ऋण})$ के अनुपात मे होती है। अस्तु कुल प्रवाहित विद्युत् का $\frac{ग_{धन}}{ग_{धन} + ग_{ऋण}}$ अश धनायन तथा $\frac{ग_{ऋण}}{ग_{धन} + ग_{ऋण}}$ अंश ऋणायन वहन करते है। ये अश क्रमश धनायन तथा ऋणायन के '**विद्युत्-वाहक अंक**' (transport number) कहलाते है और इन्हें $अ_{धन}$ तथा $अ_{ऋण}$ द्वारा सूचित किया जा सकता है। स्पष्ट है कि $अ_{धन}$ तथा $अ_{ऋण}$ का योगफल १ के बराबर होगा।

ऊपर दिखलाया जा चुका है कि

$$\frac{\text{धनायन की गति}}{\text{ऋणायन की गति}} = \frac{\text{धनद्वार कक्षा मे सान्द्रता मे कमी}}{\text{ऋणद्वार कक्षा मे सान्द्रता मे कमी}}$$

$$\therefore \frac{ग_{धन}}{ग_{ऋण}} =$$

$$\text{,,} \frac{ग_{धन} + ग_{ऋण}}{ग_{ऋण}} = \frac{\text{(धनद्वार + ऋणद्वार) कक्षा मे सान्द्रता मे कमी}}{\text{ऋणद्वार कक्षा मे सान्द्रता में कमी}}$$

स्पष्ट है कि धन तथा ऋणद्वार कक्षाओं दोनों में जो कमी सान्द्रता में होती है उसका योगफल विच्छेद्य पदार्थ की कुल विच्छेदित मात्रा के बराबर होगा। इसी कुल विच्छेदित मात्रा के तुल्य मात्रा मे पदार्थ विद्युत्द्वारों पर अवक्षिप्त होते है, अतएव

$$\frac{ग_{ऋण}}{ग_{न} + ग_{ऋण}} = \frac{\text{ऋणद्वार कक्षा मे सान्द्रता मे कमी (ग्राम तुल्यो मे)}}{\text{विद्युत्द्वारो पर अवक्षिप्त पदार्थ को मात्रा (ग्राम तुल्यो मे)}}$$

उक्त समीकरण का बायाँ भाग ऋणायन के विद्युत् वाहक अंक $अ_{ऋण}$ के बराबर है, अतएव

$$अ_{ऋण} = \frac{\text{ऋणद्वार कक्षा मे सान्द्रता मे कमी (ग्राम तुल्यों में)}}{\text{विद्युत्द्वारो पर अवक्षिप्त पदाथ को मात्रा (ग्राम तुल्यो मे)}}$$

और इस प्रकार धनायन का विद्युत्वाहक अंक $अ_{धन}$ निम्न समीकरण से निकाला जा सकता है--

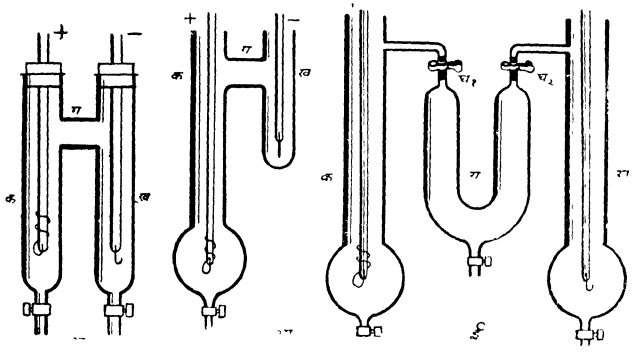
$$अ_{धन} = \frac{\text{धनद्वार कक्षा मे सान्द्रता मे कमी (ग्राम तुल्यो मे)}}{\text{विद्युत्द्वारो पर अवक्षिप्त पदाथ का मात्रा (ग्राम तुल्यो मे)}}$$

$$\therefore \frac{अ_{ऋण}}{अ_{धन}} = \frac{\text{ऋणद्वार कक्षा में सान्द्रता मे कमी (ग्राम तुल्यों मे)}}{\text{धनद्वार कक्षा में सान्द्रता मे कमो (ग्राम तुल्यो मे)}}$$

पहले बताया जाचुका है कि $अ_{ऋण} + अ_{धन} = १$, अतएव

$$\frac{अ_{ऋण}}{१ - अ_{ऋण}} = \frac{\text{ऋणद्वार कक्षा मे सान्द्रता मे कमी (ग्राम तुल्यों में)}}{\text{धनद्वार कक्षा मे सान्द्रता म कमा (ग्राम तुल्या म)}}$$

१६३. विद्युत्वाहक अंक का प्रायोगिक निर्धारण--उपर्युक्त सम्बन्धों की सहायता से आयनों के विद्युत् वाहक अंकों को निकालने के लिए हिटार्फ ने सछिद्र विभाजको से पृथक की गई नलिओं का प्रयोग किया और धन तथा ऋणद्वार कक्षाओं की सान्द्रता मे विद्युत् प्रवाह के कारण जो कमी हुई उसे नाप कर आयनों के वाहक अंकों की गणना की। यद्यपि उपकरण बहुत परिवर्तित हो गया है तथापि सान्द्रताओं की कमी से विद्युत् वाहक अंक नापने की विधियों को **हिटार्फ विधि** ही कहते है। चित्र ७१ में तीन ऐसे उपकरण दिखलाए गए हैं जो मुख्यतः इस कार्य्य के लिए प्रयुक्त होते हैं--



चित्र ७१—विद्युत्वाहक अंक नापने के लिए प्रयुक्त उपकरण

प्रथम उपकरण मे धनद्वार कक्षा (क) तथा ऋणद्वार कक्षा (ख) दोनों में टोंटी लगी है जिससे एक निश्चित काल तक विद्युत् प्रवाह के बाद दोनो कक्षाओ मे उपस्थित विच्छेद्य की मात्रा नाप कर आयनो के विद्युत् वाहक अंक निकाले जा सकते हैं। इस विधि का सिद्धान्त निम्न उदाहरण से स्पष्ट हो जाएगा—

उदाहरण—चित्र मे प्रदर्शित प्रथम उपकरण मे प्लैटिनम विद्युत्द्वारो का प्रयोग करके सिलवर नाइट्रेट का एक विलयन विच्छेदित किया गया। धनद्वार कक्षा मे विद्युत् प्रवाह के पहले १०·०७५ ग्राम और विद्युत् प्रवाह के पश्चात ९·४२० ग्राम रजत नाइट्रेट था। ऋणद्वार कक्षा मे विद्युत् प्रवाह के पहले ९·९४३ ग्राम और विद्युत् प्रवाह के बाद ९·१७४ ग्राम रजत नाइट्रेट था। उपर्युक्त फलों से रजत तथा नाइट्रेट आयनो का विद्युत् वाहक अंक निकालो।

$$\frac{\text{अ}_{\text{धन}}}{\text{१}-\text{अ}_{\text{धन}}} = \frac{\text{धनद्वार कक्षा में सान्द्रता में कमी (ग्राम तुल्यों में)}}{\text{ऋणद्वार कक्षा में सान्द्रता में कमी (ग्राम तुल्यों में)}}$$

$$= \frac{१०·०७५ - ९·४२०}{९·९४३ - ९·१७४}$$

$$= \frac{०·६५५}{०·७६९}$$

$$\therefore \text{अ}_{\text{धन}} \times ०·७६९ = ०·६५५ - ०·६५५ \times \text{अ}_{\text{धन}}$$

$$\therefore \quad \text{अ}_{\text{धन}} = ०·४६$$

$$\therefore \quad \text{अ}_{\text{ऋण}} = १ - ०·४६ = ०·५४$$

अतएव सिलवर तथा नाइट्रेट आयनों का विद्युत् वाहक अंक क्रमशः ०·४६ तथा ०·५४ है।

द्वितीय उपकरण मे केवल धनद्वार कक्षा में टोंटी है। इस प्रकार का उपकरण विद्युत् वाहक अंक के प्रायोगिक निर्धारण में अधिक प्रयोग होता है। उदाहरण के लिए यदि सिलवर और नाइट्रेट आयनों का विद्युत् वाहक अंक निकालना है तो धनद्वार रजत का और ऋणद्वार प्लैटिनम का लिया जाता है। इस उपकरण को श्रेणी में (in series) एक रजत वोल्टामीटर मे जोड लिया जाता है।

अब इस उपकरण मे सिलवर नाइट्रेट का ज्ञात शक्तिक (standard) विलयन ले लेते है और ५० वोल्ट की बैटरी तथा उपयुक्त प्रतिरोध की सहायता से विलयन में लगभग ०·०१ अंपीयर की विद्युत् धारा प्रवाहित करते ह। लगभग ३ — ४ घण्टे विद्युत् प्रवाह के बाद धनद्वार कक्षा से विलयन की एक निश्चित तौली हुई मात्रा लेकर उसमे उपस्थित रजत का अनुमान कर लिया जाता है और सिलवर वोल्टामीटर मे ऋणद्वार पर अवक्षिप्त रजत की तौल मालूम कर ली जाती है।

विद्युत् प्रवाह के कारण नाइट्रेट आयन धनद्वार पर शिथिल होकर अपनी तुल्य मात्रा मे रजत से प्रतिक्रिया कर फिर रजत नाइट्रेट बना लेते है। अतएव यदि सिलवर आयन धनद्वार कक्षा से न जाते तो धनद्वार कक्षा मे रजत की मात्रा उतनी ही बढ जाती जितनी रजत वोल्टामीटर में विद्युत्द्वार पर अवक्षिप्त होती है—मान लो यह 'ग' ग्राम है। विद्युत् प्रवाह के पहले तथा बाद धनद्वार कक्षा मे उपस्थित विलयन मे रजत की मात्रा मालूम है, अतएव विद्युत् प्रवाह के कारण रजत की मात्रा मे जो यथार्थ वृद्धि हुई है वह निकाली जा सकती है—मान लो यह 'गा' ग्राम है। अतएव रजत आयनो के धनद्वार कक्षा छोडने के कारण कक्षा मे रजत की सान्द्रता मे (ग — गा) के बराबर कमी हुई है।

अतएव रजत आयन का विद्युत् वाहक अंक $= \frac{\text{ग} - \text{गा}}{\text{ग}}$

तथा नाइट्रेट आयन का ,, ,, ,, $= १ - \frac{\text{ग} - \text{गा}}{\text{ग}}$

$= \frac{\text{गा}}{\text{ग}}$

उदाहरण——नर्न्स्ट तथा लोब ने उक्त विधि से सिलवर तथा नाइट्रेट आयनों के विद्युत्वाहक अंक निकालने के एक प्रयोग मे निम्न फल पाए। प्रयोग के पहले धनद्वार विलयन के १ ग्राम मे ०·००१७८८ ग्राम रजत था। प्रयोग के बाद धनद्वार कक्षा में उपस्थित २०·०९ ग्राम विलयन मे ०·०५२२७ ग्राम रजत उपस्थित था। श्रेणी मे जुड़े हुए एक वोल्टामीटर मे ऋणद्वार पर ०·०३२२ ग्राम रजत अवक्षिप्त हुआ। उपर्युक्त फलों से रजत तथा नाइट्रेट आयनों का विद्युत्वाहक अंक निकालो।

२०·०९ ग्राम विलयन मे प्रयोग के पहले रजत की मात्रा

$$= २० \times ०·००१७८८ \text{ ग्राम}$$

$$= ०·०३५७६ \text{ ग्राम}$$

,, ,, ,, ,, ,, बाद ,, ,, $= ०·०५२२७$ ग्राम

अतएव विद्युत् प्रवाह के कारण धनद्वार कक्षा मे रजत की मात्रा मे वृद्धि

$$= (०·०५२२७ - ०·०३५७६) \text{ ग्राम}$$

$$= ०·०१६५१ \text{ ग्राम}$$

अतएव रजत आयनो के धनद्वार से बाहर जाने के कारण रजत की मात्रा मे

$$\text{कमी} = (०·०३२२ - ०·०१६५१) \text{ ग्राम}$$

$$= ०·०१५६९$$

अतएव रजत आयनो का विद्युत्वाहक अक $= \frac{०·०१५६९}{०·०३२२}$

$$= ०·४८७$$

तथा नाइट्रेट आयनो का विद्युत्वाहक अंक $= ०·५१३$

विद्युत्वाहक अक निकालते समय एक बात ध्यान मे रखना बहुत आवश्यक है कि धन तथा ऋणद्वार कक्षाओ के मध्य के विलयन की सान्द्रता अपरिवर्तित रहना चाहिए। यदि विद्युत् धारा बहुत देर तक प्रवाहित की जाए या उपकरण किसी अन्य कारण से हिल जाए, तो प्रयोग द्वारा प्राप्त फलो से वाहक अंको का मान यथार्थ नही आएगा। इस तथ्य की परीक्षा करने के लिए चित्र मे दिखलाया तीसरा उपकरण प्रयोग किया जा सकता है। इसमे प्रयोग के बाद मध्य का विलयन अलग निकाला जा सकता है और इस बात का निश्चय करना सम्भव है कि उसकी सान्द्रता मे कोई परिवर्तन नही हुआ है।

विद्युत्द्वार किस द्रव्य के लिए जाएँ यह उन आयनों पर निर्भर करता है जिनका वाहक अंक मालूम करना है। उदाहरण के लिए कापर तथा सलफेट आयनो का विद्युत् वाहक अक निकालने के लिए विद्युत्द्वार ताँबे के लिए जा सकते है। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, कास्टिक सोडा या सोडियम क्लोराइड ऐसे विद्युत् विच्छेद्यो के आयनों का विद्युत् वाहक अक निकालने के लिए एक कठिनाई यह होती है कि इनके विच्छेदन पर द्वारों पर गैस निकलती है जिससे विलयन हिल जाता है और प्रयोग असफल हो जाता है। धनद्वार पर क्लोरीन गैस निकलना रोकने के लिए हिटार्फ ने कैडमियम धातु का धनद्वार प्रयोग किया। इसी प्रकार ऋणद्वार पर हाइड्रोजन गैस निकलना रोकने के लिए पारे के ऋणद्वार को ज़िंक क्लोराइड या कापर नाइट्रेट के सान्द्र विलयन से ढक कर प्रयोग किया जा सकता है।

निम्न सारणी मे १८° श पर कुछ ऋणायनो के विद्युत्वाहक अंक उनके लवणों के प्र/१० विलयनों मे दिए गए है—

लवण	ऋणायन का विद्युत्वाहक अक
पोटैसियम क्लोराइड अमोनियम क्लोराइड पोटैसियम आयोडाइड	०·५०८
सोडियम क्लोराइड	०·६१७
सिलवर नाइट्रेट	०·५२८
हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	०·१७२
पोटैसियम हाइड्रोक्साइड	०·७३५

१६४. विद्युत् वाहक अंक तथा आयन-वाहकता का सम्बन्ध—अपरिमित तनुता पर विद्युत् विच्छेद्य पदार्थ से प्राप्त समस्त आयन विद्युत् के प्रवाह मे भाग लेते है। अतएव विभिन्न विच्छेद्यों के १ ग्राम-तुल्य मात्रा वाले सब विलयनों मे अपरिमित तनुता पर आयनों की संख्या समान होगी। अर्थात् सब विच्छेद्यों के लिए इन अवस्थाओं मे समस्त आयनों पर कुल आवेश (charge) बराबर होगा।

किसी विच्छेद्य में प्रवाहित विद्युत् की मात्रा या दूसरे शब्दों में उसकी चालकता तीन बातों पर निर्भर करती है—(१) आयनो की सख्या, (२) आयनों पर आवेश की मात्रा तथा (३) आयनो की गति। अपरिमित तनुता पर सब आयनों पर आवेश की मात्रा विभिन्न विच्छेद्यो मे समान होगी, अतएव इन अवस्थाओं मे विभिन्न विच्छेद्यो के लिए $\Lambda\infty$ का मान केवल धनायन और ऋणायन की गति ($ग_{धन}$ तथा $ग_{ऋण}$) पर निर्भर करेगा—अतएव

$$\Lambda\infty = \text{स्थि}\ (ग_{धन} + ग_{ऋण})$$

स्थि का मान सब विच्छेद्यो के लिए समान होगा। कोलराउश सिद्धान्त के अनुसार—

$$\Lambda\infty = \lambda_{धन} + \lambda_{ऋण}$$

अतएव $\lambda_{धन} = \text{स्थि} \times ग_{धन}$

तथा $\lambda_{ऋण} = \text{स्थि} \times ग_{ऋण}$

यदि $ग_{धन}$ तथा $ग_{ऋण}$ द्वारा १ वोल्ट विभवातर के प्रभाव मे आयनो की गति को प्रकट किया जाए, तो यह सुगमता से प्रदर्शित किया जा सकता है कि 'स्थि' का मान १ फैरेडे के बराबर होगा।

तुम पढ चुके हो कि धनायन का विद्युत् वाहक अक निम्न अश से व्यक्त किया जा सकता है—

$$\text{धनायन का विद्युत्वाहक अक} = \frac{ग_{धन}}{ग_{धन} + ग_{ऋण}}$$

$$= \frac{\lambda_{धन/स्थि}}{\lambda_{धन/स्थि} + \lambda_{ऋण/स्थि}}$$

$$= \frac{\lambda_{धन}}{\lambda_{धन} + \lambda_{ऋण}}$$

$$= \frac{\lambda_{धन}}{\Lambda\infty}$$

अतएव $\lambda_{धन} = \Lambda\infty \times$ धनायन का वाहक अंक

इसी प्रकार $\lambda_{ऋण} = \Lambda\infty \times$ ऋणायन का वाहक अंक

ऊपर यह बतलाया जा चुका है कि यदि इस सम्बन्ध से किसी एक आयन की वाहकता (λ) निकाल ली जाए, तो कोलराउश सिद्धान्त से अन्य आयनों की वाहकता निकाली जा सकती है और उससे उनका वाहक अंक भी मालूम किया जा सकता है।

१६५. आयनों की प्रक्रियायें तथा आरहीनियस सिद्धान्त के प्रमाण—विच्छेद्य पदार्थों के समस्त गुण उनके आयनो के गुणो के योगफल होते है। उदाहरण के लिए कोलराउश नियम के अनुसार अपरिमित तनुता पर विच्छेद्यो की तुल्य-चालकता उनके आयनो की वाहकता के योगफल के बराबर होती है। गुणात्मक विश्लेषण (qualitative analysis) मे सब परीक्षण आयनो ही के गुणो पर आधारित होते है। उदाहरण के लिए क्लोराइड आयनो का यह गुण है कि वे सिलवर आयनो से सयोग करके अविलयशील सिलवर क्लोराइड बनाते है--

$$\underset{\text{क्लोराइड}}{Cl^-} + \underset{\text{सिलवर}}{Ag^+} \longrightarrow \underset{\text{अविलयशील सिलवर क्लोराइड}}{AgCl\downarrow}$$

अतएव कोई भी क्लोराइड लवण क्यो न लिया जाए, सब के विलयनो में आयनीकरण मे प्राप्त क्लोराइड आयन होगे और सब क्लोराइड का उक्त परीक्षण देंगे। परन्तु यदि कोई अविच्छेद्य पदार्थ जैसे क्लोरोफार्म ($CHCl_3$, कहक्ल$_3$) ले लिया जाए तो इसमे सिलवर नाइट्रेट डालने से सिलवर क्लोराइड अवक्षिप्त नही होता क्योकि क्लोरोफार्म विघटित होकर क्लोराइड आयन देता ही नही।

इसी प्रकार सिलवर आयन का परीक्षण यह है कि वह क्लोराइड आयन के साथ सिलवर क्लोराइड का अवक्षेप देता है। यदि सिलवर नाइट्रेट के विलयन मे अमोनिया आधिक्य मे डाल दे, तो विलयन मे उपस्थित सिलवर आयन सकीर्ण (complex) आयन [$Ag(NH_3)_2^+$, र (नह$_3$)$_2^+$] बना लेते है और फलतः उसमे स्वतत्र सिलवर आयन नही बचते। स्पष्ट है कि अब विलयन मे क्लोराइड आयन डालने पर सिलवर आयन का परीक्षण नही आएगा और सिलवर क्लोराइड का अवक्षेप नही प्राप्त होगा।

आरहीनियस के आयनीकरण सिद्धान्त का वर्णन करते समय यह बतलाया गया था कि आरम्भ मे इसका बहुत विरोध किया गया। परन्तु शीघ्र ही रसायनज्ञों ने देखा कि विद्युत् विच्छेद्य पदार्थो के समस्त गुण उनके आयनों के गुणों के योगफल होते है और इससे विद्युत् विच्छेदन सिद्धान्त को बहुत पुष्टि मिली। इस दृष्टि कोण से हम आयनों के निम्न गुणों का अध्ययन कर सकते है।

१६६. विद्युत् विच्छेद्य पदार्थों के विलयनों के भौतिक गुण— ऊपर बतलाया जा चुका है कि कोलराउश नियम के अनुसार अपरिमित तनुता पर किसी लवण की तुल्य चालकता उसके धनायनो तथा ऋणायनो की वाहकता के योगफल के बराबर होती है। इसी प्रकार लवणो के विलयनों के अन्य गुण भी उनसे प्राप्त आयनो के कारण होते है। उदाहरण के लिए विलयनो का घनत्व (घा) निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है—

$$\text{घा} = \text{घ} + \text{स्थि} \times \text{म}$$

(इस समीकरण मे 'घ' द्वारा विलायक का घनत्व, तथा 'म' द्वारा विलयन की सान्द्रता सूचित की गई है)

यदि विलयन मे दो विलेय है, जिनकी सान्द्रता क्रमश. $\text{म}_१$ तथा $\text{म}_२$ है, तो विलयन का घनत्व (घा) निम्न समीकरण से व्यक्त किया जा सकता है—

$$\text{घा} = \text{घ} + \text{स्थि}_१ \times \text{म}_१ + \text{स्थि}_२ \times \text{म}_२$$

अब यदि हम सोडियम क्लोराइड (सो क्ल, $NaCl$), सोडियम ब्रोमाइड (सो ब्र, $NaBr$), अमोनियम क्लोराइड (न ह$_४$ क्ल, NH_4Cl) तथा अमोनियम ब्रोमाइड (न ह$_४$ ब्र NH_4Br) के प्र/१०० विलयन ले और यह मान ले कि इस सान्द्रता पर ये लवण पूर्णतया आयनीकृत हो गए है, तो इन विलयनो के घनत्व निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किए जा सकते है—

$$\text{घा}_{NaCl} = \text{घ} + ०·०१ \ (\text{स्थि}_{Na^+} + \text{स्थि}_{Cl^-})$$

$$\text{घा}_{NaBr} = \text{घ} + ०·०१ \ (\text{स्थि}_{Na^+} + \text{स्थि}_{Br^-})$$

$$\text{घा}_{NH_4Cl} = \text{घ} + ०·०१ \ (\text{स्थि}_{NH_4^+} + \text{स्थि}_{Cl^-})$$

$$\text{घा}_{NH_4Br} = \text{घ} + ०·०१\ (\text{स्थि}_{NH_4^+} + \text{स्थि}_{Br^-})$$

यदि उपर्युक्त सब सम्बन्ध ठीक है, तो निम्न सम्बन्ध ठीक होना चाहिए—

$$\text{घा}_{NaCl} - \text{घा}_{NaBr} = \text{घा}_{NH_4Cl} - \text{घा}_{NH_4Br}$$

वालसन ने १८७१ मे प्रयोग करके सिद्ध कर दिया है कि उपर्युक्त सम्बन्ध लगभग ठीक है।

इसी प्रकार विलयनों के अन्य सब गुण—जैसे वर्तनाक (refractive index), तल तनाव (surface tension), प्रकाशीय घूर्णक शक्ति (optical rotatory power), अवशोषक वर्णक्रम (absorption spectra) सब आयनो पर निर्भर करते है। हम यहाँ अन्तिम दो गुणो का सक्षिप्त वर्णन करेंगे।

कुछ कार्बनिक यौगिक तथा उनके आयन प्रकाश के ध्रुवीयण-तल (plane of polarisation) को घूर्णित (rotate) कर देते है। उदाहरण के लिए क्यूनिक अम्ल (quinic acid) तथा उसके लवणो मे यह गुण होता है। स्पष्ट है कि यह घूर्णक-शक्ति क्यूनिक अम्ल के ऋणायन की है। यदि यह ठीक है तो पूर्ण विघटित अवस्था मे समस्त लवणो की सम-तुल्य मात्रा की घूर्णक शक्ति बराबर होना चाहिए। यह तथ्य निम्न लवणो के प्र/७ विलयनो की घूर्णक शक्ति से स्पष्ट है—

लवण	घूर्णक शक्ति	लवण	घूर्णक शक्ति
पोटैसियम क्यूनेट	४८·८°	बेरियम क्यूनेट	४६·६°
सोडियम क्यूनेट	४८·९°	स्ट्रौशियम क्यूनेट	४८·७°
अमोनियम क्यूनेट	४७·९°	मेगनीशियम क्यूनेट	४७·८

कुछ आयन एक विशिष्ट रग के होते है और इन आयनो के समस्त लवणों के विलयनो का रग उनके इस रंग के कारण होता है। उदाहरण के लिए सब ताँबे के लवणो का रग नीला है जो कि कापर आयन का रग है। परन्तु यदि हम कोई ऐसा कापर लवण ले जिसमे ऋणायन भी रगीन हो, तो लवण के विलयन का

रंग इन दोनों आयनों के रंगो का मिश्रण होगा। इसी प्रकार ओस्टवल्ड ने सोडियम-, पोटैसियम-, अमोनियम-, तथा कैलसियम-परमैगनेट लवणो के समतुल्य विलयनो का अवशोषक वर्णक्रम लेकर उनके सादृश्य को सिद्ध कर दिया।

उपर्युक्त तथ्यो से स्पष्ट है कि लवणों के विलयनो के गुण उनमें उपस्थित आयनों के गुणो के योगफल होते है।

१६७. विद्युत् विच्छेद्य पदार्थों के विलयनों के रासायनिक गुण— भौतिक गुणो ही की भाति लवणों के विलयनो के समस्त रासायनिक गुण उनमे उपस्थित आयनों के गुणो के योगफल होते है। यदि सोडियम क्लोराइड तथा पोटैसियम नाइट्रेट के तनु विलयन मिला दिए जाए, तो मिश्र-विलयन को समतुल्य सोडियम नाइट्रेट तथा पोटैसियम क्लोराइड के मिश्र-विलयन से पहिचानना असम्भव होगा। दोनो विलयनो मे सोडियम, पोटैसियम, क्लोराइड तथा नाइट्रेट आयनो के परीक्षण प्राप्त होगे।

जैसा ऊपर बतलाया जा चुका है कि विश्लेषणात्मक रसायन मे प्रयुक्त अम्ल तथा धात्वीय मूलको के समस्त परीक्षण यथार्थ मे विलेय पदार्थ के आयनीकरण के द्वारा प्राप्त आयनो की परीक्षाये है। उदाहरण के लिए समस्त कापर लवणो के विलयन मे हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करने पर कापर सलफाइड का काला अवक्षेप प्राप्त होता है, क्योकि कापर आयन सलफाइड आयन से संयोग कर के अविलयशील लवण कापर सलफाइड बनाता है—

$$\underset{\text{कापर}^{++}}{Cu^{++}} + \underset{\text{सलफाइड}^{=}}{S^{=}} \rightarrow \underset{\text{कापर सलफाइड}}{CuS\downarrow}$$

परन्तु यदि हम कापर सलफेट विलयन मे पोटैसियम सायनाइड विलयन आधिक्य मे डाल दे, तो कापर आयन सायनाइड आयनो से सयुक्त होकर क्यूप्रोसायनाइड (cuprocyanide) आयन बना लेते है। ये क्यप्रोसायनाइड आयन विघटित हो कर कापर आयन नही देते, अस्तु सायनाइड आयनो के आधिक्य की उपस्थिति मे कापर लवण कापर आयनो का उपर्युक्त परीक्षण नही प्रदर्शित करेंगे।

१६८. अम्लों तथा क्षारों का शिथिलीकरण ताप—सोडियम हाइड्रौक्साइड द्वारा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को शिथिल करने की क्रिया निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त की जा सकती है—

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$
(ह क्ल + सो ओ ह = सो क्ल + ह$_2$ओ)

जल को छोड कर उपर्युक्त समीकरण के समस्त पदार्थ जलीय विलयन में आयनीकृत अवस्था मे होते है, इसलिए समीकरण को निम्न रूप दे सकते है--

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + Cl^- + H_2O$$
(ह $^+$ + क्ल $^-$ + सो $^+$ + ओ ह $^-$ = सो $^+$ + क्ल $^-$ + ह$_2$ओ)

अथवा,

$$H^+ + OH^- = H_2O$$
(ह $^+$ + ओ ह $^-$ = ह$_2$ओ)

इसी प्रकार यदि पोटैसियम हाइड्रौक्साइड और नाइट्रिक अम्ल की क्रिया का अध्ययन किया जाए, तो निम्न समीकरण प्राप्त होते है--

$$K^+ + OH^- + H^+ + NO_3^- = K^+ + NO_3^- + H_2O$$
(प$^+$ + ओ ह$^-$ + ह$^+$ + न ओ$_3^-$ = प$^+$ + न ओ$_3^-$ + ह$_2$ओ)

अथवा

$$H^+ + OH^- = H_2O$$
(ह$^+$ + ओह$^-$ = ह$_2$ओ)

इस प्रकार यह स्पष्ट है कि अम्लों तथा क्षारों की शिथिलीकरण क्रिया में वास्तविक क्रिया निम्न होती है--

$$H^+ + OH^- = H_2O$$
(ह$^+$ + ओ ह$^-$ = ह$_2$ओ)

उपर्युक्त समीकरणो मे यह मान लिया गया है कि प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षार विलयनों मे पूर्णतया आयनीकृतरहते है।

इस प्रकार यह स्पष्ट हो जाता है कि किसी भी प्रबल अम्ल के एक ग्राम तुल्य भार को किसी प्रबल क्षार के एक ग्राम तुल्य भार द्वारा शिथिलीकृत करने पर वास्तविकता में हाइड्रोजन तथा हाइड्रौक्सिल आयनों के ग्राम तुल्य भार सयुक्त होकर एक ग्राम अणु जल बनाते है। तुम आगे चल कर पढोगे कि इन शिथिलीकरण क्रियाओं में ताप का क्षेपण होता है। अतएव किसी भी तीव्र अम्ल के एक ग्राम-तुल्य

भार और तीव्र क्षार के एक ग्राम-तुल्य भार के पारस्परिक शिथिलीकरण में क्षेपित ताप समान ही होना चाहिए। निम्न तालिका में ताप की वे मात्राये दी गई है जो तीव्र अम्लों की एक ग्राम-तुल्य मात्रा को सोडियम हाइड्रौक्साइड के एक ग्राम-तुल्य मात्रा द्वारा तनु विलयनो मे शिथिल करने पर क्षेपित होती है--

अम्ल	शिथिलीकरण ताप
हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	१३७,०० केलॉरी
हाइड्रोब्रोमिक अम्ल	१३७,०० ,,
क्लोरिक अम्ल	१३७,०० ,,
नाइट्रिक अम्ल	१३७,०० ,,

इसी प्रकार हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा एक ग्राम तुल्य मात्रा क्षारो के शिथिल करने मे क्षेपित ताप का मान निम्न तालिका मे दिया गया है--

क्षार	शिथिलीकरण ताप
सोडियम हाइड्रौक्साइड	१३७०० केलॉरी
पोटैसियम हाइड्रौक्साइड	१३७०० ,,
थैलियम हाइड्रौक्साइड	१३८०० ,,
बेरियम हाइड्रौक्साइड	१३८०० ,,
टेट्रा-मेथिल अमोनियम हाइड्रौक्साइड	१३७०० ,,

उक्त दोनो तालिकाओ से स्पष्ट हो जाता है कि प्रबल अम्लों तथा प्रबल क्षारो को तनु विलयनो मे शिथिल करने से क्षेपित ताप अम्ल या क्षार के रासायनिक गुण पर निर्भर नही करता वरन् सब अम्लो तथा क्षारो के लिए स्थिर रहता है।

हां, यदि दुर्बल अम्लो या क्षारो को शिथिल किया जाए, तो इस क्रिया मे ताप की उक्त स्थिर मात्रा नही क्षेपित होती। उदाहरण के लिए एक ग्राम तुल्य अमोनिया को हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा शिथिल करने पर १३७०० केलॉरी के स्थान पर केवल १२२०० केलॉरी ताप क्षेपित होता है। इसका कारण यह है कि अमोनियम हाइड्रौक्साइड साधारणतया १००% आयनीकृत नही होता, वरन् उसका

विघटन अंश बहुत सूक्ष्म होता है और ज्यों ज्यों हाइड्रौक्सिल आयन हाइड्रोजन आयनों से संयुक्त होते जाते है त्यों त्यो अधिक अमोनियम हाइड्रौक्साइड आयनीकृत होकर हाइड्रौक्सिल आयन देता जाता है। अमोनियम हाइड्रौक्साइड की इस आयनीकरण क्रिया मे १५०० केलॉरी ताप शोषित होता है और हाइड्रोजन तथा हाइड्रौक्सिल आयनो के शिथिलीकरण मे १३७०० केलॉरी ताप क्षेपित होता है। अतएव पूर्ण क्रिया मे केवल (१३,७००–१५००) = १२,२०० केलॉरी ताप क्षेपित होगा। इस तथ्य को निम्न समीकरणो द्वारा व्यक्त किया जा सकता है—

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- - १,५०० \text{ केलॉरी}$$

$$NH_4^+ + OH^- + H^+ + Cl^- =$$

$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O + १३,७०० \text{ केलॉरी}$$

अतएव, $NH_4OH + H^+ + Cl^- =$

$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O + १२,२०० \text{ केलॉरी}$$

१६९. **आरहीनियस सिद्धान्त के अन्य प्रमाण**—उपर्युक्त तथ्यो के अतिरिक्त आरहीनियम सिद्धान्त की पुष्टि मे सर्वोत्तम प्रमाण यह है कि विच्छेद्यो के लिए अभिसारक दवाव, क्वथनाक के उन्नयन या हिमांक के अवनमन से प्राप्त विघटन अश का मान चालकता विधि से प्राप्त मान के वरावर ही आता है। इसके अतिरिक्त जैसा तुम अगले अध्याय मे पढ़ोगे, ओस्टवल्ड का तनुता नियम जो आरहीनियम के सिद्धान्त पर आधारित है समस्त कुविच्छेद्यो के लिए सत्य सिद्ध हुआ है। इन सब प्रमाणो के कारण आरहीनियस सिद्धान्त की सत्यता में अब कोई सन्देह नही रह गया है।

प्रश्न

१ विलयनो की चालकता नापते समय प्रत्यावर्त्तक विद्युत् धारा का प्रयोग क्यो आवश्यक होता है?

(प्रयाग, बी० एम-सी०, १९५०)

२ विशिष्ट चालकता तथा अणु-चालकता से क्या अभिप्राय है? विलयन की तनुता के साथ विशिष्ट चालकता कम, और अणु चालकता बढ क्यो जाती है?

प्र/३२ एसीटिक अम्ल की अणु-चालकता ९·६२५ है, तथा अपरिमित तनुता पर एसीटिक अम्ल की अणु-चालकता ३८५ है, तो प्र/३२ विलयन में अम्ल का विघटन अंश निकालो।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४८; उत्तर ०·०२५)

३. किसी विलयन की चालकता किन बातों पर निर्भर करती है? (क) तुल्य चालकता, (ख) आणविक चालकता तथा (ग) विशिष्ट चालकता से तुम क्या समझते हो?

(आगरा, बी० एस-सी०, १९५१)

४. आणविक चालकता से तुम क्या समझते हो? पोटैसियम क्लोराइड की आणविक चालकता तथा विघटन अंश निकालने की प्रायोगिक विधि का वर्णन करो।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९३७)

५. किसी विलयन की विशिष्ट चालकता निकालने की प्रायोगिक विधि का वर्णन कीजिए? इस प्रयोग मे प्रत्यावर्त्तक धारा क्यों काम मे लाई जाती है?

६. सेल-स्थिराक से क्या अभिप्राय है?

१८°श पर प्र/१०० पोटैसियम क्लोराइड विलयन का प्रतिरोध प्रयोग द्वारा ५०० ओम निर्धारित हुआ। यदि विलयन की विशिष्ट चालकता ०.००१०१७ हो, तो सेल का स्थिराक निकालो।

(उत्तर, ०·५०८५)

७ विद्युत् विच्छेद्य पदार्थ की तुल्य-चालकता से क्या समझते हो? इसको नापने की प्रायोगिक विधि का वर्णन करो।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९८०)

८. वैण्ट हॉफ के गुणाक 'i' तथा विघटन अंश α मे क्या सम्बन्ध है?

५० ग्राम जल मे १·२६ ग्राम सोडियम क्लोराइड घोलने पर विलयन का हिमाक −१·५३°श आया, तो सोडियम क्लोराइड का विघटन अश निकालो।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४३, उत्तर; ०·८७९३)

९. तुम किस प्रकार सिद्ध कर सकते हो कि विच्छेद्य पदार्थों के विलयन में विद्युत् प्रवाह करने से आयन भिन्न गतियों से चलते हैं ?

(पंजाब, बी० एस-सी०, १९४३)

१०. विद्युत् वाहक अंक पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४०)

११. किसी आयन का विद्युत्वाहक अंक किस प्रकार निकाला जा सकता है ? दो रजत के विद्युत्द्वारों का प्रयोग करके सिलवर नाइट्रेट का एक विलयन (१·०६ मिलीग्राम रजत/ग्रामविलयन) विच्छेदित किया गया। विद्युत् प्रवाह के बाद धनद्वार कक्षा मे उपस्थित २५ ग्राम विलयन मे ४२·९४ मिलीग्राम रजत था और इसी प्रवाह मे सिलवर वोल्टामीटर मे ३२·१० मिलीग्राम रजत अवक्षिप्त हुआ। उपर्युक्त प्रयोगफलों से रजत तथा नाइट्रेट आयनो का वाहक अंक निकालो।

(पजाब, बी० एस-सी०, १९४४;
उत्तर, रजत आयन का वाहक अंक = ०·४८९)

१२ १८°श पर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, सोडियम क्लोराइड, सोडियम एसीटेट, तथा एसीटिक अम्ल के प्र/१० विलयनों की तुल्य-चालकता क्रमशः ३६९·३, १०१·७, ७१·७ तथा १४·३ है। यदि यह मान लिया जाए कि अन्य तीनो विच्छेद्य पदार्थ इस तनुता पर पूर्णतया विघटित रहते है, तो प्र/१० एसीटिक अम्ल का विघटन-अंश निकालो।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९५१;
उत्तर, ४·२१%)

१३. १५°श पर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा सोडियम एसीटेट के लिए Λ_∞ का मान क्रमशः ३८० तथा ८० है। इन विच्छेद्यो मे हाइड्रोजन तथा एसीटेट आयनों का वाहक-अंक क्रमशः ०·८४ तथा ०·५६ है। इन प्रयोग फलो से एसीटिक अम्ल के लिए Λ_∞ का मान निकालो।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४६;
उत्तर, ३६४)

१४. किसी विद्युत्-विच्छेद्य पदार्थ के प्र/१० विलयन की तुल्य या अणु-चालकता निकालने की प्रायोगिक विधि लिखो।

यदि अपरिमित तनुता पर सोडियम क्लोराइड, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा सोडियम एसीटेट की तुल्य चालकतायें क्रमश. १२६·४५, ४२६·१६ तथा ९१ म्हो हों; तो एसीटिक अम्ल के लिए $\Lambda\infty$ का मान निकालो।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९५०; उत्तर, ३९०·७१)

१५. विलयनो के आयनीकरण सिद्धान्त का विस्तृत वर्णन दो और इस सिद्धान्त की पुष्टि के लिए क्या प्रमाण दे सकते हो?

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४५)

१६. 'तनु विलयनो मे प्रबल अम्लो तथा प्रबल क्षारो का शिथिलीकरण ताप अम्ल तथा क्षार के रासायनिक सगठन पर निर्भर नहीं करता'—इस तथ्य को आयनीकरण सिद्धान्त से समझाइए।

(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९४६)

१७. विद्युत् वैच्छेदिक विघटन सिद्धान्त को संक्षेप मे वर्णन करो और बतलाओ कि इसकी सहायता से निम्न तथ्यों को किस प्रकार समझोओगे—(क) विद्युत् विच्छेदन, (ख) प्रबल अम्लों तथा प्रबल क्षारो का शिथिलीकरण ताप।

(कलकत्ता, बी० एस-सी०, १९२८)

१८ विद्युत् वाहक अक से क्या अभिप्राय है? उसे प्रयोग द्वारा कैसे निर्धारित किया जाता है? ताँबे के विद्युत्द्वारो का प्रयोग कर के कापर सलफेट का विद्युत् विच्छेदन किया गया। ऋणद्वार पर कुल ०·२२९४ ग्राम ताँबा एकत्रित हुआ। विच्छेदन के पहले धनद्वार कक्षा के विलयन मे १·१९५० ग्राम ताँबा था और बाद को १·३६०० ग्राम था। उपर्युक्त परिणामो से दोनों आयनो का विद्युत् वाहक निकालिए।

(लखनऊ, बी० एस० एस-सी०, १९४६; उत्तर, ०·७२, ०·२८)

अध्याय १५

आयनों का साम्य

(Ionic Equilibria)

१७०. ओस्टवल्ड (Ostwald) का तनुता सिद्धान्त––आरहीनियस के सिद्धान्त के अनुसार जल मे विलीन विद्युत् विच्छेद्य पदार्थ 'क ख' आयनो 'क' तथा 'ख' मे विघटित होता है। इस आयनीकरण की क्रिया को हम निम्न समीकरण से व्यक्त कर सकते हैं––

$$\text{क ख} \rightleftharpoons \text{क}^+ + \text{ख}^-$$

वैज्ञानिक ओस्टवल्ड ने सन् १८८८ मे सर्वप्रथम उपर्युक्त क्रिया पर मात्रा अनुपाती नियम का प्रयोग किया और इससे जो परिणाम आया, उसे 'ओस्टवल्ड का तनुता सिद्धान्त' (Ostwald's dilution law) कहा जाता है।

मान लो कि 'क ख' यौगिक का १ ग्राम अणु 'आ' लिटर मे विलीन है और उसका α अंश आयनित होता है, तो साम्य बिन्दु पर विभिन्न पदार्थों की आणविक सान्द्रता निम्न प्रकार होगी––

$$[\text{क ख}] = \frac{१-\alpha}{\text{आ}}$$

$$[\text{क}^+] = [\text{ख}^-] = \frac{\alpha}{\text{आ}}।$$

अतएव मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार––

$$\frac{[\text{के}^+]\,[\text{ख}^-]}{[\text{क ख}]} = \text{स्थि}$$

अथवा

$$\frac{\left\{\frac{\alpha}{\text{आ}}\right\}^२}{\left\{\frac{१-\alpha}{\text{आ}}\right\}} = \text{स्थि}$$

अथवा $$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)आ} = \text{स्थि} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (१)$$

इस सम्बन्ध को 'तनुता नियम' का नाम दिया गया। यह केवल उन विच्छेद्यों के लिए ठीक पाया गया है जिनका बहुत थोड़ा अश साधारण दशाओं मे आयनीकृत होता है। सुविच्छेद्यों के लिए यह नियम सत्य नही है।

पिछले अध्याय मे बतलाया जा चुका है कि α का मान $\Lambda_{आ}/\Lambda_{\infty}$ के बराबर होता, अतएव,

$$\frac{(\Lambda_{आ}/\Lambda_{\infty})^2}{(1-\Lambda_{आ}/\Lambda_{\infty})आ} = \text{स्थि}$$

अथवा $$\frac{\Lambda^2_{आ}}{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty}-\Lambda_{आ})\times आ} = \text{स्थि} \quad \cdots\cdots\cdots (२)$$

उपर्युक्त समीकरणो मे 'स्थि' एक स्थिराक है जिसे कुविच्छेद्य (weak electrolyte) का **'विघटन स्थिरांक'** (dissociation constant) कहा जा सकता है। साधारणतः 'α' का मान कुविच्छेद्यो के लिए बहुत सूक्ष्म होता है, अतएव प्रथम समीकरण मे $(1-\alpha)$ के स्थान पर (१) भी रख सकते है—

$$\alpha^2/आ = \text{स्थि}$$

अथवा $$\alpha = \sqrt{\text{स्थि}\times आ} = \text{स्थि}, \sqrt{आ}$$

निम्न सारणी मे विभिन्न सान्द्रताओ पर एसीटिक अम्ल के α का मान निकाल कर विघटन स्थिराक का मान निकाला गया है—

२५° श पर एसीटिक अम्ल का विघटन स्थिरांक

$\Lambda_{\infty} = ३८७$

आ (लिटरो मे)	$\Lambda_{आ}$	$\alpha = \Lambda_{आ}/३८७$	स्थि $= \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)आ}$
८	४·६३	०·०१२	$१८·१\times १०^{-६}$
३२	९·२०	०·०२३८	$१८·१\times १०^{-६}$
६४	१२·९	०·०३३	$१८·०\times १०^{-६}$
१२८	१८·१	०·०४६८	$१७·९\times १०^{-६}$
२५६	२५·४	०·०६५६	$१८·०\times १०^{-६}$

उपर्युक्त सारणी से स्पष्ट है कि विघटन स्थिरांक का मान स्थिर रहता है। निम्न सारणी मे २५°श पर कुछ दुर्बल अम्लो तथा क्षारों का विघटन स्थिरांक दिया गया है—

विच्छेद्य	विघटन स्थिराक	विच्छेद्य	विघटन स्थिारक
फ़ार्मिक अम्ल	$१·७७ \times १०^{-४}$	अमोनिया	$१·७४ \times १०^{-५}$
एसीटिक अम्ल	$१·७५ \times १०^{-५}$	मेथिल एमीन	$५·०१ \times १०^{-४}$
बेजोइक अम्ल	$६·३१ \times १०^{-५}$	एथिल एमीन	$५·६२ \times १०^{-४}$
फ़ीनोल	$१·२० \times १०^{-१०}$	एनीलीन	$२·२९ \times १०^{-५}$

इस सारणी मे सब ऐसे विच्छेद्य लिए गए है जो केवल दो आयनो मे विघटित हो सकते है। यदि दो से अधिक आयनो मे विघटित होने वाला विच्छेद्य लिया जाए, तो निम्न समीकरणो द्वारा उसके साम्य को प्रदर्शित किया जा सकता है—

$$ह_२ क \rightleftharpoons ह^+ + (ह क)^-$$

$$ह क^- \rightleftharpoons ह^+ + क^=$$

$$\text{प्रथम साम्य के लिए स्थि}_१ = \frac{[ह^+][ह क^-]}{[ह_२ क]}$$

$$\text{द्वितीय साम्य के लिए स्थि}_२ = \frac{[ह^+][क^=]}{[ह क^-]}$$

उदाहरण के लिए हाइड्रोजन सलफाइड के लिए स्थि, तथा स्थि$_२$ का मान क्रमशः $१०^{-७}$ तथा $१०^{-१५}$ है। इसी प्रकार कार्बोनिक अम्ल के लिए स्थि, तथा स्थि$_२$ का मान क्रमश. $४·५४ \times १०^{-७}$ तथा $५·४ \times १०^{-११}$ है।

ओस्टवल्ड तनुता नियम की उपयोगिता—

उदाहरण १—१८° श पर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, सोडियम एसीटेट, तथा सोडियम क्लोराइड के लिए $\Lambda\infty$ का मान क्रमशः ३७९·४, ७८ ४ तथा १०८·९ है। यदि प्र/१०० एसीटिक अम्ल की तुल्य चालकता १४·३ है तो विघटन अंश α तथा विघटन स्थिरांक स्थि का मान निकालो।

एसीटिक अम्ल के लिए $\Lambda\infty$ = हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के लिए $\Lambda\infty$ + सोडियम एसीटेट के लिए $\Lambda\infty$ − सोडियम क्लोराइड के लिए $\Lambda\infty$

$$= ३७९·४ + ७८·४ - १०८·९$$

$$= ३४९·९$$

एसीटिक अम्ल के लिए $\Lambda_{१००} = १४·३$

$$\therefore \quad \alpha = \frac{\Lambda_{१००}}{\Lambda\infty}$$

$$= \frac{१४·३}{३४९·९}$$

$$= ०·०४०९$$

$$\therefore \quad \text{स्थि} = \frac{\alpha^२}{(१-\alpha)\ \text{आ}}$$

$$= \frac{(०·०४०९)^२}{(०·९५९१) \times १००}$$

$$= १७·८ \times १०^{-६}$$

उदाहरण २—यदि २५°श पर एसीटिक अम्ल के प्र/१६ विलयन का विघटन अश (α) ०·०१६८ हो, तो प्र/२५६ विलयन मे एसीटिक अम्ल का विघटन अश निकालो।

ऊपर बतलाया जा चुका है कि

$$\text{स्थि} = \frac{\alpha^२}{\text{आ}}$$

$\therefore$ प्र/१६ विलयन मे, $\text{स्थि} = \frac{(०·०१६८)^२}{१६}$

$\therefore$ प्र/२५६ विलयन मे, $\frac{\alpha_१^२}{२५६} = \frac{(०·०१६८)^२}{१६}$

$$\therefore \quad \alpha_१^२ = १६ \times (०·०१६८)^२$$

$$\therefore \quad \alpha_१ = ०·०६७२$$

अतएव प्र/२५६ विलयन मे विघटन अश ०·०६७२ होगा।

१७१. सुविच्छेद्यों का असामान्य व्यवहार––जैसा ऊपर बतलाया गया है कि सुविच्छेद्य ओस्टवल्ड के तनुता नियम का पालन नही करते, या दूसरे शब्दो मे सुविच्छेद्यों के लिए मात्रा अनुपाती नियम के प्रयोग से विघटन स्थिरांक का मान स्थिर नही आता। निम्न सारणी मे १८° श पर पोटैसियम क्लोराइड के विभिन्न विलयनों के लिए 'स्थि' का मान निकाला गया है––

आ (लिटरों मे)	$\Lambda_{आ}$	$\alpha = \frac{\Lambda_{आ}}{\Lambda\infty\ (१२९·९)}$	स्थि $= \frac{\alpha^२}{(१-\alpha)आ}$
१	९८·२७	०·७५६५	२·३५०
५	१०७·९६	०·८३१०	०·८१५४
५०	११९·९६	०·९२३४	०·२२२१
२००	१२४·४१	०·९५७७	०·१०८४
१०,०००	१२९·०७	०·९९३६	०·०१५४

उपर्युक्त सारणी मे विलयन की सान्द्रता के साथ 'स्थि' के मान मे बहुत परिवर्तन होता जाता है। सुविच्छेद्यों के इस असामान्य व्यवहार को समझने के लिए कई आनुभविक (empirical) सूत्र दिए गए है, इन सूत्रों का सैद्धान्तिक दृष्टिकोण से कोई विशेष महत्व नही है––

वैण्ट हॉफ का सूत्र, $\frac{\alpha^{३/२}}{(१-\alpha)आ^{१/२}} =$ स्थि

वाकर (Walker) का सूत्र, $\frac{\alpha^३}{(१-\alpha)^२ आ} =$ स्थि

घोष का सूत्र, $आ^{१/३} \times$ लघु $\alpha =$ स्थि

कोलराउश का सूत्र, $(\Lambda\infty - \Lambda_{आ})\sqrt{आ} =$ स्थि

इनमें सब से सन्तोषजनक सूत्र कोलराउश का है और परिमित सान्द्रता-क्षेत्र में अधिकतर सुविच्छेद्य इसका लगभग पालन करते है।

दीर्घ काल से रसायनज्ञ सुविच्छेद्यो के इस असामान्य व्यवहार को समझाने का प्रयत्न करते रहे है। इस असामान्य व्यवहार के दो ही कारण हो सकते

है--(१) आविष्ट आयन मात्रा अनुपाती नियम का पालन नही करते, (२) $\Lambda_{\text{आ}}/\Lambda\infty$ यथार्थ विघटन अंश को प्रदर्शित नही करता। इनमे से प्रथम तथ्य को मानने का कोई कारण नही है, अतएव इस शताब्दी के आरम्भ काल से सदरलैण्ड (Sutherland), ज्ञानचन्द्र घोष (J. C. Ghosh), मिलनर (Milner), डि बाई (Debye) तथा ह्यूकेल (Huckel) आदि रसायनज्ञ द्वितीय तथ्य के आधार पर सुविच्छेद्यो का असामान्य व्यवहार समझाने का प्रयत्न करते रहे है। आधुनिक धारणाओ के अनुसार सुविच्छेद्यो के विलयन समस्त सान्द्रताओ पर पूर्णतया आयनीकृत होते है। अर्थात् विलयन को तनु करने पर आयनो की सख्या मे परिवर्तन नही होता, वरन् उनकी वाहकता मे अन्तर आ जाता है। यह इस कारण होता है कि प्रत्येक आयन विपरीत आवेश वाले आयनो से घिरा होता है और इसलिए वह स्वतत्र रूप से गति नही कर पाता। तनुता बढाने पर उसके इस बन्धन मे कमी होती जाती है और फलतः उसकी वाहकता बढती जाती है। अतएव आधुनिक विचारो के अनुसार $\Lambda_{\text{आ}}/\Lambda\infty$ सुविच्छेद्यो का यथार्थ विघटन अंश नही प्रदर्शित करता और तनुता के साथ इसके मान मे वृद्धि आयनों की स्वतंत्र वाहकता मे वृद्धि के कारण होती है। इन्ही सिद्धान्तो की सहायता से डि बाई तथा ह्यूकेल ने **सुविच्छेद्यों का सिद्धान्त** (theory of strong electrolytes) १९२३ मे प्रतिपादित की और इस सिद्धान्त का सीमित पालन लगभग सभी सुविच्छेद्य करते है। इसका विस्तृत वर्णन भौतिक रसायन के किसी वृहद् ग्रन्थ मे मिल जाएगा।

१७२. **आयनीकरण की मात्रा पर उभयनिष्ट** (common) **आयनों का प्रभाव**--यदि जल मे किसी सुविच्छेद्य पदार्थ का विलयन लिया जाए, तो वह आयनीकृत हो जाता है और अविघटित अणुओ तथा आयनो के साम्य को मात्रा अनुपाती नियम द्वारा निम्न रूप मे व्यक्त कर सकते है--

$$\text{क ख} \rightleftharpoons \text{क}^+ + \text{ख}^-$$

$$\frac{[\text{क}^+]\,[\text{ख}^-]}{[\text{क ख}]} = \text{स्थि (विघटन स्थिरांक)}$$

अब यदि उपर्युक्त विलयन मे कोई ऐसा लवण घोले जो क^+ या ख^+ आयन दे, तो स्पष्ट है कि स्थि का मान स्थिर रखने के लिए प्रतिक्रिया बायी ओर अधिक

होगी तथा अविघटित 'क ख' की मात्रा बढ जायगी। अतएव **विद्युत् विच्छेद्य पदार्थ के विलयन में उभयनिष्ट आयन वाला लवण डालने से उसका विघटन कम हो जाता है।** उदाहरण के लिए अमोनियम हाइड्रौक्साइड मे अमोनियम क्लोराइड डालने से तथा एसीटिक अम्ल मे सोडियम एसीटेट डालने से उनका विघटन कम हो जाता है।

उदाहरण—अमोनियम हाइड्रौक्साइड का विघटन स्थिरांक $१·६ \times १०^{-५}$ मान कर उसके प्र/१ विलयन मे हाइड्रौक्सिल आयनो की सान्द्रता निकालो। यदि इस विलयन के एक लिटर मे अमोनियम क्लोराइड की एक ग्राम-अणु मात्रा घोल दी जाए, तो हाइड्रौक्सिल आयनो की सान्द्रता कितनी रह जाएगी? (नोट—अमोनियम क्लोराइड के प्र/१ विलयन को पूर्णतया आयनीकृत मान सकते हो)।

$$\frac{[\text{अमोनियम}^+]\,[\text{हाइड्रौक्सिल}^-]}{[\text{अमोनियम हाइड्रौक्साइड}] \times १} = १·६ \times १०^{-५} \quad \ldots \quad (१)$$

यदि $[\text{अमोनियम}^+] = [\text{हाइड्रौक्सिल}^-] = a$, तो

$$\frac{a^२}{(१-a)} = १·६ \times १०^{-५}$$

यदि $(१-a)$ को १ के बराबर मान लिया जाए, तो

$$a^२ = १·६ \times १०^{-५}$$

$$\therefore \quad a = ०·००४$$

अमोनियम क्लोराइड के प्र/१ विलयन मे

$$[\text{अमोनियम}^+] = [\text{क्लोराइड}^-] = १$$

अतएव १ ग्राम अणु प्रति लिटर अमोनियम क्लोराइड की उपस्थित में प्रथम समीकरण निम्न रूप ले लेगी—

$$\frac{[१]\,[\text{हाइड्रौक्सिल}^-]}{[१]} = १·६ \times १०^{-५}$$

$$\therefore \quad [\text{हाइड्रौक्सिल}^-] = ०·००००१६$$

१७३. विलयशीलता गुणनफल (solubility product)— अब हम ऐसे साम्य पर विचार करेगे जो विद्युत्-विच्छेद्य पदार्थो के संतृप्त विलयन में एक निश्चित तापक्रम पर होता है। ऐसे मण्डल को निम्न समीकरणो द्वारा व्यक्त कर सकते हैं—

$$\text{क ख (ठोस)} \rightleftharpoons \text{क ख (विलीन)} \rightleftharpoons \text{क}^+ + \text{ख}^-$$

मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार—

$$\frac{[\text{क}^+]\,[\text{ख}^-]}{[\text{क ख (विलीन)}]} = \text{स्थि},$$

स्पष्ट है कि निश्चित तापक्रम पर ठोस पदार्थ की उपस्थिति मे [क ख (विलीन)] की मात्रा स्थिर होगी, अतएव,

$$[\text{क}^+]\,[\text{ख}^-] = \text{स्थिरांक}$$

अर्थात् **एक निश्चित तापक्रम पर किसी विद्युत् विच्छेद्य पदार्थ के संतृप्त विलयन में उपस्थित आयनों की सान्द्रता का गुणनफल स्थिर रहता है। इस गुणनफल को विलयशीलता गुणनफल** (solubility product) **कहते हैं।**

निम्न सारणी मे कुछ लवणो के विलयशीलता गुणनफल २५° श पर दिए गए है—

लवण	विलयशीलता गुणनफल	लवण	विलयशीलता गुणनफल
सिलवर क्लोराइड	$१·६ \times १०^{-१०}$	लेड सलफाइड	४×१०^{-२८}
सिलवर ब्रोमाइड	$७·७ \times १०^{-१३}$	कापर सलफाइड	८×१०^{-४५}
सिलवर आयोडाइड	१×१०^{-१६}	ज़िंक सलफाइड	$१·२ \times १०^{-२३}$
बेरियम सलफेट	$१·१ \times १०^{-१०}$	निकेल सलफाइड	$१·४ \times १०^{-२४}$
लेड सलफेट	१×१०^{-८}	ऐल्यूमिनियम हाइड्रौक्साइड	$३·७ \times १०^{-१५}$
लेड क्रोमेट	२×१०^{-१४}	फेरिक हाइड्रौक्साइड	$१ १ \times १०^{-३६}$
कैलसियम आक्सलेट	$२·६ \times १०^{-९}$	मेगनीशियम हाइड्रौक्साइड	२×१०^{-११}
कैलसियम कार्बोनेट	$१ ७ \times १०^{-८}$		

उदाहरण १—२५° श पर लेड सलफेट का विलयशीलता गुणनफल १×१०^{-८} है। यदि लवण को पूर्णतया आयनीकृत मान लिया जाए, तो २५° श पर लेड सलफेट की विलयशीलता निकालो।

$$[\text{लेड}^{++}] \times [\text{सलफेट}^{=}] = १ \times १०^{-८}$$

$$\therefore [\text{लेड}^{++}] = [\text{सलफेट}^{=}] = १ \times १०^{-४}$$

अतएव लेड सलफेट की सान्द्रता $= १ \times १०^{-४}$ ग्राम-अणु/लिटर

$= १ \times १०^{-४}$ (२०७·२ + ९६) ग्राम/लिटर

$= ३०३·२ \times १०^{-४}$ ग्राम/लिटर

उदाहरण २—यदि १८°श पर कैलसियम कार्बोनेट की विलयशीलता ०·०१ ग्राम प्रति लिटर हो, तो उसका विलयशीलता गुणनफल निकालो।

कैलसियम कार्बोनेट के सतृप्त विलयन की सान्द्रता

$= ०·०१$ ग्राम/लिटर

$= \frac{०·०१}{१००}$ ग्राम-अणु/लिटर

$= १ \times १०^{-४}$ ग्राम-अणु/लिटर

यदि कैलसियम कार्बोनेट पूर्णतया विघटित है, तो सतृप्त विलयन मे—

$[\text{कैलसियम}^{++}] = [\text{कार्बोनेट}^{=}] = १ \times १०^{-४}$

विलयशीलता गुणनफल $= १ \times १०^{-४} \times १ \times १०^{-४}$

$= १ \times १०^{-८}$

१७४ विलयशीलता गुणनफल की व्यवहारिक उपयोगिता—विलयशीलता गुणनफल के सिद्धात का उपयोग रसायन शास्त्र मे बहुत अधिक हुआ है। इनके कुछ उदाहरण निम्न है—

(१) नमक शोधन—नमक को शुद्ध करने के लिए अशुद्ध नमक का सतृप्त विलयन बना लिया जाता है और उसे छान कर अविलयशील अशुद्धियो से पृथक कर लेते है। अब इस विलयन मे हाइड्रोक्लोरिक अम्ल गैस प्रवाहित की जाती है। जल मे इस गैस की विलयशीलता बहुत अधिक है, अतएव इसके विघटन से विलयन मे क्लोराइड आयनो की सान्द्रता बढ जाती है। अतएव सोडियम तथा क्लोराइड आयनो की सान्द्रताओ का गुणनफल सोडियम क्लोराइड के विलयशीलता गुणनफल से अधिक हो जाएगा, फलत विलयन से सोडियम क्लोराइड अवक्षिप्त होने लगता है। इस प्रकार विलयन मे अशुद्धिया घुली रहती है परन्तु शुद्ध सोडियम क्लोराइड अवक्षिप्त हो जाता है।

(२) नमक द्वारा साबुन का पृथक करना—साधारणतया साबुन उच्च चार्बिक अम्लो (higher fatty acids) के सोडियम लवणो का मिश्रण होता है। साबुन बनाने के लिए चार्बिक तेलो पर कास्टिक सोडा की क्रिया करते हैं

जिससे इन सोडियम लवणो का सतृप्त विलयन प्राप्त हो जाता है। इस सतृप्त विलयन मे साधारण नमक (सोडियम क्लोराइड) डालने से सोडियम आयनों की सान्द्रता बढ जाती है। फलतः विलयशीलता गुणनफल के मान को स्थिर रखने के लिए अविघटित साबुन अधिक बनता है और इस प्रकार वह सतृप्त विलयन से पृथक होने लगता है।

(३) विश्लेषणात्मक रसायन––उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट है कि किसी लवण का अवक्षेप तभी आता है जब उसके आयनों की सान्द्रता का गुणनफल लवण के विलयशीलता गुणनफल से अधिक हो जाता है। इसी सिद्धान्त की सहायता से धात्वीय मूलकों को विभिन्न समूहों मे पृथक किया गया है। यहा हम इस सिद्धान्त के स्पष्टीकरण के लिए निम्न दो उदाहरण लेगे––

(क) द्वितीय तथा चतुर्थ समूह में सलफाइडों का अवक्षेपण––तुम पृष्ठ ३३० पर दी गई सलफाइडो के विलयशीलता गुणनफल की सारणी को देखो, तो तुम्हे मालूम होगा कि द्वितीय समूह के सलफाइडो जैसे कापर तथा लेड सलफाइडो का विलयशीलता गुणनफल चतुर्थ समूह के सलफाइडो जैसे जिक तथा निकेल के सलफाइडो के विलयशीलता गुणनफल से बहुत कम है। अतएव द्वितीय समूह के सलफाइडो के लिए चतुर्थ समूह के सलफाइडो की अपेक्षा बहुत कम सलफाइड आयनो की सान्द्रता की आवश्यकता होगी। जब अम्ल की उपस्थिति मे, हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित करते है तो अम्ल से प्राप्त हाइड्रोजन आयन हाइड्रोजन सलफाइड के आयनीकरण ($H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^=$) को बहुत कम कर देते है। सलफाइड आयनो की इतनी कम सान्द्रता मे चतुर्थ समूह के सलफाइडो के विलयशीलता गुणनफल से आयनो की सान्द्रता का गुणनफल कम रहता है, अतएव वे अवक्षिप्त नही होते। परन्तु अम्ल की उपस्थिन मे भी हाइड्रोजन सलफाइड के अयनीकरण से प्राप्त सलफाइड आयनो की सान्द्रता द्वितीय समूह के सलफाइडो के अवक्षेपण के लिए पर्याप्त होती है।

अमोनिया की उपस्थिति मे हाइड्रौक्सिल आयन हाइड्रोजन आयनो से संयुक्त हो कर हाइड्रोजन सलफाइड के आयनीकरण को बहुत बढा देते है; इसलिए इस अवस्था मे सलफाइड आयनो की सान्द्रता चतुर्थ समूह की सलफाइडों के अवक्षेपण के लिए पर्याप्त हो जाती है।

(ख) तृतीय समूह के हाइड्रौक्साइडों का अवक्षेपण—अमोनिया एक दुर्बल क्षार है और बहुत सूक्ष्म मात्रा मे वह आयनीकृत ($NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$) हो कर हाइड्रौक्सिल आयनो की एक सूक्ष्म मात्रा देता है। यदि अमोनियम हाइड्रौक्साइड विलयन मे अमोनियम क्लोराइड मिला दिया जाए तो सुविच्छेद्य लवण अमोनियम क्लोराइड के आयनीकरण से प्राप्त अमोनियम आयन, अमोनिया के आयनीकरण को और भी कम कर देगे। इसलिए इन अवस्थाओं में केवल ऐल्यूमिनियम, फेरिक तथा क्रोमियम हाइड्रौक्साइडो का विलयशीलता गुणनफल तो पहुँच पाता है, परन्तु ज़िंक, मैंगनीज, मेगनीशियम आदि के हाइड्रौक्साइडो का विलयशीलता गुणनफल आयनो के गुणनफल से अधिक रहता है। स्पष्ट है कि इस प्रकार केवल तृतीय समूह के हाइड्रौक्साइड अवक्षिप्त किए जा सकते है।

उदाहरण १—यदि कापर सलफाइड का विलयशीलता गुणनफल ८×१०^{-४५} है, तो ०·०१ अणुक कापर क्लोराइड विलयन मे कापर सलफाइड अवक्षिप्त करने के लिए कम से कम कितनी सान्द्रता सलफाइड आयनों की होना चाहिए (कापर क्लोराइड को पूर्णतया आयनीकृत मान सकते हो)।

०·०१ अणुक विलयन मे कापर आयनो की सान्द्रता $[\text{कापर}^{++}] = १ \times १०^{-२}$ जब $[\text{कापर}^{++}] \times [\text{सलफाइड}^{=}] = ८ \times १०^{-४५}$ होगा, तब कापर सलफाइड का अवक्षेपण आरम्भ हो जाएगा।

कापर सलफाइड के अवक्षेपण के लिए कम से कम सलफाइड आयनों की सान्द्रता $= \dfrac{८ \times १०^{-४५}}{१ \times १०^{-२}} = ८ \times १०^{-४३}$

उदाहरण २—०·०१ अणुक कापर क्लोराइड विलयन में कम से कम कितना हाइड्रोक्लोरिक अम्ल हो जिससे कापर सलफाइड का अवक्षेपण रुक जाए। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा कापर लवण को पूर्णतया विघटित मान लो; हाइड्रोजन सलफाइड और कापर सलफाइड के विलयशीलता गुणनफल क्रमशः १×१०^{-२३} तथा ८×१०^{-४५} है।

उपर्युक्त उदाहरण मे बतलाया जा चुका है कि यदि सलफाइड आयनो की सान्द्रता $[\text{सलफाइड}^{=}]$ ८×१०^{-४३} से कम होगी, तो कापर सलफाइड अवक्षिप्त न होगा।

$$[\text{हाइड्रोजन}^+]^२ \times [\text{सलफाइड}^=] = १ \times १०^{-२३}$$

$$\therefore [\text{हाइड्रोजन}^+]^२ \times ८ \times १०^{-४३} = १ \times १०^{-२३}$$

$$\therefore [\text{हाइड्रोजन}^+]^२ = \frac{१ \times १०^{-२३}}{८ \times १०^{-४३}}$$

$$\therefore [\text{हाइड्रोजन}^+] = ३·५ \times १०^{९}$$

अतएव यदि हाइड्रोजन आयनो की सान्द्रता $३·५ \times १०^{९}$ से अधिक होगी, तो कापर सलफाइड अवक्षिप्त न होगा। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को पूर्णतया आयनीकृत मान लेने पर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की सान्द्रता कम से कम $३·५ \times १०^{९}$ ग्राम अणु प्रति लिटर होना चाहिए।

उदाहरण ३—यदि जिक सलफाइड का विलयशीलता गुणनफल १×१०^{-२२} है, तो ०·०१ ग्राम अणुक जिक क्लोराइड विलयन मे कम से कम कितना हाइड्रोक्लोरिक अम्ल होना चाहिए कि जिक सलफाइड का अवक्षेपण रुक जाए।

स्पष्ट है कि अवक्षेपण न होने के लिए सलफाइडो आयनो की सान्द्रता

$[\text{सलफाइड}^=]$, $\frac{१ \times १०^{-२३}}{१ \times १०^{-२}} = १ \times १०^{-२१}$ से कम होना चाहिए।

तथा $[\text{हाइड्रोजन}^+]^२ [\text{सलफाइड}^=] = १ \times १०^{-२३}$

$$\therefore [\text{हाइड्रोजन}^+]^२ = \frac{१ \times १०^{-२३}}{१ \times १०^{-२१}}$$

$$\therefore [\text{हाइड्रोजन}^+] = १०^{-१}$$

अतएव यदि विलयन में हाइड्रोजन आयनो की सान्द्रता $१०^{-१}$ ग्राम अणु प्रतिलिटर से अधिक होगी, अर्थात् प्र/१० हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से अधिक सान्द्रता मे जिक सलफाइड का अवक्षेपण न होगा।

उपर्युक्त उदाहरणो से स्पष्ट हो जाता है कि किस प्रकार लगभग प्र/५ से प्र/२ तक हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति मे द्वितीय कापर-आर्सेनिक समूह के सलफाइड तो अवक्षिप्त हो जाते है परन्तु चतुर्थ जिक समूह के सलफाइड अवक्षिप्त नही होते।

प्रश्न

१. ओस्टवल्ड का तनुता सिद्धान्त क्या है ? एसीटिक अम्ल का विघटन स्थिरांक निकालने की प्रायोगिक विधि का वर्णन कीजिए।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४५)

२. एसीटिक अम्ल का विघटन स्थिराक निकालने की प्रायोगिक विधि का वर्णन विस्तार से कीजिए। इस विधि के आधारभूत सिद्धान्तों की विवेचना कीजिए और बतलाइए कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के लिए स्थिराक का मान स्थिर क्यों नहीं रहता।

(प्रयाग, १९४४; पंजाब, १९४०)

३. विद्युत् वैच्छेदिक सिद्धान्त की सहायता से समझाइए कि द्वितीय समूह में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा तृतीय समूह के विश्लेषण में अमोनियम क्लोराइड क्यों प्रयोग किया जाता है ?

(बनारस, १९४१)

४. 'सतृप्त विलयन में आयनों की आणविक सान्द्रता का गुणनफल स्थिर रहता है', इस कथन की विवेचना कीजिए तथा इसकी उपयोगिता विश्लेषणात्मक रसायन में बतलाइए।

(पंजाब, बी० एस-सी०, १९२९)

५. एसीटिक अम्ल के आयनीकरण पर मात्रा अनुपाती नियम का प्रयोग कीजिए। एसीटिक अम्ल का विघटन स्थिराक किस प्रकार निकाला जाता है ?

(आंध्र, १९४१)

६. ओस्टवल्ड के तनुता नियम की उपयोगिता की विवेचना कीजिए। मोनो-ब्रोमो-एसीटिक अम्ल का विघटन अंश निम्न अंकों से दो तनुताओं पर निकालिए :—

आ	=	३२	१२८	∞
$\lambda_{आ}$	=	७३·२	१३०·४	३८५·९

(लखनऊ, बी० एस-सी०, १९५२, उत्तर, ०·१९,०·३४)

७. किसी अम्ल के विघटन स्थिराक से क्या समझते हो ? एसीटिक अम्ल का विघटन स्थिराक निकालने की प्रायोगिक विधि का वर्णन कीजिए।

(लखनऊ, बी० एस-सी०, १९५०)

अध्याय १६

अम्ल, क्षार तथा जल-विच्छेदन

(Acids, Bases and Hydrolysis)

१७५. **अम्लों का आपेक्षिक बल**—साधारणतया यह कहा जाता है कि एसीटिक अम्ल एक दुर्बल (weak) अम्ल है और सलफ्यूरिक अम्ल प्रबल (strong) है। इस परिणाम पर हम दोनों अम्लो के रासायनिक गुणो का अध्ययन कर के पहुँचते है। इन दोनों अम्लो के आपेक्षिक बल मे इतना अन्तर है कि हम सुगमता से कह सकते है कि सलफ्यूरिक अम्ल एसीटिक अम्ल से बहुत अधिक प्रबल है। परन्तु अगर हम दो लगभग समान बल वाले उदाहरणतः एसीटिक तथा कार्बोनिक अम्लो को ले तो यह कहना कठिन होगा कि इनमे कौन सा अम्ल अधिक प्रबल है।

प्राय. यह कहा जा सकता है कि जो अम्ल दूसरे अम्ल को उसके लवण से विस्थापित कर दे और उसका स्थान स्वय ग्रहण कर ले तो वह विस्थापित अम्ल से अधिक प्रबल होगा। परन्तु इस सिद्धान्त का व्यवहारिक प्रयोग करते समय कुछ बातो की ओर ध्यान रखना आवश्यक है। उदाहरण के लिए यदि हम पोटैसियम कार्बोनेट के विलयन मे एसीटिक अम्ल डाल कर गरम करे, तो कार्बन डाइ-ऑक्साइड गैस निकलने लगती है और एसीटेट बन जाता है, अर्थात् एसीटिक अम्ल कार्बोनिक अम्ल को उसके लवण से विस्थापित कर देता है। इसके विपरीत यदि विशुद्ध ऐलकोहल मे पोटैसियम एसीटेट तथा कार्बोनिक अम्ल की प्रतिक्रिया करें, तो ऐलकोहल मे अविलयशील पोटैसियम बाइकार्बोनेट अवक्षिप्त हो जाता है, अतएव इस क्रिया मे प्रथम क्रिया के विपरीत कार्बोनिक अम्ल एसीटिक अम्ल को विस्थापित कर देता है। इस प्रकार इन दो क्रियाओ से हम एसीटिक तथा कार्बोनिक अम्लों के आपेक्षिक बल के बारे मे विपरीत निष्कर्षो पर पहुंचेगे। परन्तु यदि थोडा ध्यान से समझा जाए, तो इस कठिनाई का कारण स्पष्ट हो जाता है।

उपर्युक्त क्रियायें उत्क्रमणीय (reversible) हैं और प्रथम क्रिया में कार्बन डाइऑक्साइड के क्रियाक्षेत्र से निकल जाने के कारण प्रतिक्रिया का साम्य एक ओर को अधिक चला जाता है और दूसरी क्रिया मे पोटैसियम बाइकार्बोनेट के अविलयशील होने के कारण साम्य विपरीत दिशा की ओर चला जाएगा।

इसी प्रकार यदि कापर सलफेट के विलयन मे हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित की जाए, तो निम्न क्रिया होती है--

ता ग ओ$_४$ + ह$_२$ ग → ता ग ↓ + ह$_२$ ग ओ$_४$

($CuSO_4 + H_2S \rightarrow CuS \downarrow + H_2SO_4$)

उक्त क्रिया मे कापर सलफाइड की अविलयशीलता के कारण हाइड्रोजन सलफाइड ऐसा दुर्बल अम्ल सलफ्यूरिक अम्ल के विस्थापन मे सफल हो जाता है और इससे यह निष्कर्ष निकालना कि हाइड्रोजन सलफाइड सलफ्यूरिक अम्ल से अधिक प्रबल है नितान्त भ्रान्तिपूर्ण होगा ।

इस प्रकार अम्लो के आपेक्षिक बल को विस्थापन क्रिया द्वारा देखने के लिए यह ध्यान रखना चाहिए कि कोई भी क्रियाफल गैसीय या अविलयशील होने के कारण प्रतिक्रिया क्षेत्र से दूर न हो जाए, नही तो हम गलत निष्कर्ष पर पहुँचेगे । इसीलिए इस कार्य्य के लिए अधिकतर सोडियम और पोटैसियम लवणों को ठंढे तापक्रम पर प्रयोग किया जाता है । सोडियम तथा पोटैसियम के लगभग सभी लवण जल मे विलयशील होते है और ठंढे तापक्रम पर गैसीय क्रियाफल भी अधिक विलयशील रहते है। उदाहरण के लिए सोडियम सलफेट के विलयन मे उसकी समतुल्य मात्रा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल डाल कर यदि हम यह पता लगा ले कि कितना सोडियम सलफेट सोडियम क्लोराइड मे परिवर्तित हो गया है, तो इन अम्लों का आपेक्षिक बल मालूम हो जाएगा।

समस्त अम्लो के विलयनो मे हाइड्रोजन आयन अवश्य उपस्थित रहते है, इसलिए आरहीनियस इस निष्कर्ष पर पहुँचे कि अम्लो के गुण उनमे उपस्थित हाइड्रोजन आयनो की सान्द्रता पर निर्भर करेगे और इस सिद्धान्त के अनुसार अम्लों का आपेक्षिक बल निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त हो सकता है--

$$\frac{\text{'अ' अम्ल का बल}}{\text{ब ,, ,, ,,}} = \frac{\text{'अ' के विलयन मे हाइड्रोजन आयनो की सान्द्रता}}{\text{'ब' के समतुल्य विलयन मे ,, ,, ,,}}$$

हम नीचे यह सिद्ध कर देगे कि इस सम्बन्ध से भी हम उसी निष्कर्ष पर पहुँचेगे जिस पर उपर्युक्त विस्थापन क्रिया से पहुँचते है। इसी सिद्धान्त पर क्षारों का आपेक्षिक बल निम्न सम्बन्ध द्वारा व्यक्त किया जा सकता है--

$$\frac{\text{'क' क्षार का बल}}{\text{'ख' ,, ,, ,,}} = \frac{\text{'क' के विलयन मे हाइड्रौक्सिल आयनो की सान्द्रता}}{\text{'ख' के समतुल्य विलयन ,, ,, ,, ,,}}$$

१७६. दो अम्लों के बीच में एक क्षार का विभाजन--यदि किसी प्रबल क्षार (मान लो कास्टिक सोडा, NaOH, सोओह) की एक ग्राम-तुल्य मात्रा ले कर उसमे दो दुर्बल अम्लों (मान लो, ह क तथा ह ख) की एक एक ग्राम तुल्य मात्रा डाल दे, तो ये अम्ल अपने आपेक्षिक बल की निष्पत्ति मे क्षार से संयोग करेगे। मान लो अम्ल 'ह क' क्षार के 'य' ग्राम-तुल्य भार से संयुक्त होता है, तो क्षार का शेष (१ — य) ग्राम-तुल्य भार अम्ल 'ह ख' से संयोग करेगा। इन प्रतिक्रियाओ के फलस्वरूप 'य' ग्राम तुल्य मात्रा लवण 'सो क' की बनेगी और (१ — य) ग्राम तुल्य मात्रा लवण 'सो ख' की बनेगी। अतएव मिश्रण मे निम्न पदार्थो की ये मात्राये होंगी--

अम्ल	ह क	=	(१ — य)	ग्राम तुल्य मात्रा
,,	ह ख	=	य	,, ,, ,,
लवण	सो क	=	य	,, ,, ,,
,,	सो ख	=	(१ — य)	,, ,, ,,

यदि दोनों अम्लो के आयनीकरण के साम्य का अध्ययन किया जाए, तो

$$\text{ह क} \rightleftharpoons \text{ह}^+ + \text{क}^-$$

तथा

$$\text{ह ख} \rightleftharpoons \text{ह}^+ + \text{ख}^-$$

तनुता नियम के अनुसार--

$$\frac{[\text{ह}^+]\,[\text{क}^-]}{[\text{ह क}]} = \text{स्थि}_{\text{ह क}} \qquad \ldots(१)$$

और

$$\frac{[\text{ह}^+]\,[\text{ख}^-]}{[\text{ह ख}]} = \text{स्थि}_{\text{ह ख}} \qquad \ldots\ldots\ldots(२)$$

उपर्युक्त समीकरणोमे क$^-$ तथा ख$^-$ आयनो की सान्द्रता क्रमश. 'य' तथा (१—य) ग्राम तुल्य मात्रा के बराबर मानी जा सकती क्योंकि इनके सोडियम लवण, जो

मिश्रण में उपस्थित है, लगभग पूर्णतया आयनीकृत होंगे। इसके अतिरिक्त दुर्बल अम्लों 'ह क' तथा 'ह ख' का आयनीकरण इतना कम होगा कि अविघटित अम्लों की सान्द्रता पूरे अम्ल की मात्रा के बराबर मानी जा सकती है। अतएव यदि मण्डल का आयतन 'आ' हो, तो उपर्युक्त समीकरण निम्न रूप ले लेंगे--

$$\frac{[ह^+]\left\{\frac{य}{आ}\right\}}{\left\{\frac{१-य}{आ}\right\}} = स्थि_{ह\,क} \quad \ldots\ldots\ldots (३)$$

तथा

$$\frac{[ह^+]\left\{\frac{१-य}{आ}\right\}}{\left\{\frac{य}{आ}\right\}} = स्थि_{ह\,ख} \quad \ldots\ldots\ldots (४)$$

समीकरण (३) को (४) द्वारा विभाजित करने पर--

$$\frac{य^२}{(१-य)^२} = \frac{स्थि_{ह\,क}}{स्थि_{ह\,ख}} \quad \ldots\ldots\ldots (५)$$

पिछले अध्याय मे बतलाया जा चुका है कि दुर्बल अम्लों के विघटन स्थिरांक स्थि तथा विघटन अंश α मे निम्न सम्बन्ध होता है--

$$स्थि = \frac{\alpha^२}{आ}$$

अतएव समीकरण (५) को निम्न रूप मे लिख सकते है--

$$\frac{य^२}{(१-य)^२} = \frac{स्थि_{ह\,क}}{स्थि_{ह\,ख}} = \frac{\alpha^२_{ह\,क}}{\alpha^२_{ह\,ख}}$$

अथवा

$$\frac{य}{(१-य)} = \frac{\alpha_{ह\,क}}{\alpha_{ह\,ख}}$$

यदि कास्टिक सोडा की एक ग्राम तुल्य मात्रा मे पहले अम्ल 'ह क' की एक ग्राम तुल्य मात्रा मिला दे, तो इनके पारस्परिक शिथिलीकरण से लवण 'सो क'

की एक ग्राम तुल्य मात्रा बन जाएगी। अब इस मिश्रण में यदि अम्ल 'ह ख' की एक ग्राम तुल्य मात्रा डाली जाए, तो लवण 'सो क' का (१—य) भाग लवण 'सो ख' मे परिवर्तन हो जाएगा और उपर्युक्त सम्बन्ध के अनुसार य/(१—य) इन दोनों अम्लों के विघटन अंश की निष्पत्ति $\frac{\alpha_{\text{ह क}}}{\alpha_{\text{ह ख}}}$ के बराबर होगा। अतएव यह स्पष्ट हो जाता है कि विस्थापन विधि द्वारा भी हम अम्लो के विघटन अंश ही की तुलना करते है।

१७७. अम्लों का आपेक्षिक बल निकालने की प्रायोगिक विधियाँ—उपर्युक्त वर्णन से स्पष्ट हो गया होगा कि अम्लो के आपेक्षिक बल को मालूम करने के लिए दो प्रकार की विधिया प्रयुक्त की जा सकती है—(१) एक अम्ल को दूसरे अम्ल द्वारा उसके लवण से विस्थापित कर के तथा (२) दोनो की सम-तुल्य मात्रा मे विघटन अंश α की तुलना कर के। ये दोनो विधियाँ यथार्थत एक ही सिद्धान्त पर आधारित है।

(१) विस्थापन विधि द्वारा अम्लों के आपेक्षिक बल की तुलना—इस विधि मे यह ध्यान रखना चाहिए कि कोई क्रियाफल प्रतिक्रिया क्षेत्र से बाहर न जाने पाए और फिर विस्थापन मात्रा को किसी भौतिक विधि द्वारा मालूम करना चाहिए। विस्थापन की मात्रा को नापने के लिए रासायनिक विधियों का प्रयोग नही किया जा सकता, क्योकि इससे साम्य अवस्था मे परिवर्तन हो जाएगा।

ओस्टवल्ड ने इस कार्य्य के लिए आयतन परिवर्तन का प्रयोग किया। उदाहरण के लिए उन्होंने मालूम किया कि एक ग्राम अणु पोटैसियम हाइड्रौक्साइड को तुल्य मात्रा नाइट्रिक अम्ल और तुल्य मात्रा क्लोरो-एसीटिक अम्ल द्वारा शिथिल करने पर विलयन का आयतन क्रमश: २० घ० से० और १३ घ० से० बढ जाता है। अब यदि एक ग्राम-अणु पोटैसियम क्लोरो-एसीटेट के विलयन मे एक ग्राम-अणु नाइट्रिक अम्ल डाला जाए, तो यदि समस्त क्लोरो-एसीटेट नाइट्रेट मे परिवर्तित हो जाए तो आयतन मे (२० - १३) = ७ घ० से० की वृद्धि होना चाहिए। प्रयोग द्वारा ज्ञात हुआ कि यथार्थ मे ५·६७ घ० से०की वृद्धि होती है। अतएव $\frac{५·६७}{७} \times १०० = ८१\%$ क्लोरो-एसीटेट नाइट्रेट मे परिवर्तित हो जाता है। इस प्रकार हम कह सकते है कि

$$\frac{\text{नाइट्रिक अम्ल का बल}}{\text{क्लोरो-एसाटिक अम्ल का बल}} = \frac{८१}{१९}$$

$$= ४\cdot २६$$

इसी प्रकार ओस्टवल्ड ने वर्त्तनाक (refractive index) के गुण को इस कार्य्य के लिए प्रयोग किया।

थामसेन (Thomsen) ने इसी कार्य्य के लिए शिथिलीकरण ताप का प्रयोग किया। उदाहरण के लिए एक ग्राम तुल्य मात्रा सलफ्यूरिक अम्ल तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का कास्टिक सोडा के साथ शिथिलीकरण ताप क्रमशः १५,७०० तथा १३,७०० केलॉरी है। अब यदि प्रतिक्रिया $KCl + ١/٢H_2SO_4 \rightleftharpoons ١/٢ K_2SO_4 + HCl$ (प क्ल + १/२ ह$_२$ ग ओ$_४$ ⇌ १/२ प$_२$ ग ओ$_४$ + ह क्ल) सम्पूर्णता को पहुँच जाए, तो २,००० केलॉरी ताप क्षेपित होना चाहिए। यथार्थ में लगभग ७०० केलॉरी ताप क्षेपित होता है, इसलिए स्पष्ट है कि उक्त प्रतिक्रिया $\frac{७}{२०००}$ ३५% पूर्णता को पहुँचती है। इस प्रकार हम कह सकते है कि—

$$\frac{\text{हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का बल}}{\text{सलफ्यूरिक अम्ल का बल}} = \frac{६५}{३५} = \frac{१००}{५३\cdot ८}$$

अर्थात् यदि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का बल १०० मान लिया जाए तो सलफ्यूरिक अम्ल का बल लगभग ५४ होगा।

(२) तुल्य मात्रा में विघटन अंश (α) निकाल कर अम्लों के आपेक्षिक बल की तुलना—अम्लों की तुल्य मात्राओं मे विघटन अश की तुलना या उपस्थित हाइड्रोजन आयनो की सान्द्रता की तुलना करने के लिए मुख्यतः तीन विधियों का प्रयोग किया गया है—

(क) उत्प्रेरण (catalysis)—हाइड्रोजन आयन कुछ क्रियाओ की गति को उत्प्रेरित (catalyse) करते है। उदाहरण के लिए इक्षु-शर्करा तथा एथिल एसीटेट के जल विच्छेदन की क्रियाओं की गति हाइड्रोजन आयनों की उपस्थिति मे बढ़ जाती है। इस प्रकार यदि इन क्रियाओं की गति को विभिन्न अम्लों की तुल्य मात्रा की उपस्थिति में नाप लिया जाए, तो भिन्न गतिओं की निष्पत्ति उपस्थित अम्लों के आपेक्षिक बल के अनुपात में होगी।

(ख) विद्युत् चालकता विधि—विद्युत् चालकता द्वारा अम्लों के विघटन अंश नापने की विधि तुम पीछे पढ़ चुके हो। अम्लों के समतुल्य विलयनों के लिए विघटन अंश निकाल कर उनके आपेक्षिक बल की तुलना की जा सकती है। यहाँ हम यह वर्णन करेंगे कि इस विधि को किस प्रकार और भी सरल बनाया जा सकता है।

तुम जानते हो कि अपरिमित तनुता पर अम्लों की तुल्य चालकता आयनों की वाहकता के योगफल के बराबर होगी—

$$\Lambda\infty = \lambda_{\text{धन}} + \lambda_{\text{ऋण}}$$

यदि तुम विभिन्न ऋणायनो की वाहकता को सारणी मे देखो, तो उनका मान लगभग स्थिर पाओगे। इसके अतिरिक्त इन ऋणायनों की अपेक्षा हाइड्रोजन आयन की वाहकता लगभग पाँच या छै गुनी है, अतएव विभिन्न ऋणायनों के $\lambda_{\text{ऋण}}$ के मान मे जो अन्तर होता है उसकी उपेक्षा की जा सकती है। अतः सब अम्लो के लिए $\Lambda\infty$ को लगभग स्थिर माना जा सकता है।

अतएव यदि जिन अम्लों (मान लो, ह क तथा ह ख) के बल की तुलना करना है, उनके तुल्य विलयनों की तुल्य चालकता ($\Lambda\infty$) नाप ली जाए, तो

$$\text{अम्ल ह क के लिए } \alpha_{\text{ह क}} = \frac{\Lambda_{\text{आ (ह क)}}}{\Lambda\infty}$$

$$\text{,, ह ख ,, ,, } \alpha_{\text{ह ख}} = \frac{\Lambda_{\text{आ (ह ख)}}}{\Lambda\infty}$$

$$\frac{\text{अम्ल ह क का बल}}{\text{,, ह ख ,, ,,}} = \frac{\text{अम्ल ह क के लिए } \alpha_{\text{ह क}}}{\text{,, ह ख ,, ,, } \alpha_{\text{ह ख}}}$$

$$= \frac{\Lambda_{\text{आ}(\text{ह क})}}{\Lambda_{\text{आ}(\text{ह ख})}}$$

(ग) विघटन स्थिरांक विधि—ऊपर सिद्ध किया जा चुका है कि

$$\frac{\text{अम्ल ह क का बल}}{\text{अम्ल ह ख का बल}} = \sqrt{\frac{\text{स्थि}_{\text{ह क}}}{\text{स्थि}_{\text{ह ख}}}}$$

उदाहरण के लिए २५°श एसीटिक अम्ल तथा क्लोरो-एसीटिक अम्ल का विघटन स्थिराक क्रमश १·७५ × १०$^{-५}$ तथा १·४ × १०$^{-३}$ है, अतएव

$$\frac{\text{क्लोरो-एसीटिक अम्ल का बल}}{\text{एसीटिक अम्ल का बल}} = \sqrt{\frac{१·४ \times १०^{-३}}{१.७५ \times १०^{-५}}}$$

$$= ८·९$$

निम्न सारणी मे कुछ अम्लो का विभिन्न विधियो द्वारा ज्ञात आपेक्षिक बल दिखलाया गया है–

अम्ल	विधि		
	शिथिली करण ताप	उत्प्रेरण	चालकता
हाइड्रोक्लोरिक	१००	१००	१००
नाइट्रिक	१००	१००	९९·६
सलफ्यूरिक	८९	५३	६५·१
क्लोरो-एसीटिक	९	८८	४·९
एसीटिक	३	०·४	०·४

१७८. क्षारों का आपेक्षिक बल––आयनीकरण सिद्धान्त के अनुसार क्षार वे पदार्थ है जो विलयन मे विघटित हो कर हाइड्रौक्सिल आयन (ओ ह$^-$, OH^-) देते है। क्षारों के बल की आपेक्षिक तुलना के लिए वही सब विधियाँ प्रयुक्त की जा सकती है, जो अम्लो के आपेक्षिक बल के लिए ऊपर बतलाई गई है। इस कार्य्य मे मुख्यतः ये विधियाँ प्रयोग की जाती है––(१) शिथिलीकरण ताप विधि, (२) चालकता विधि तथा (३) उत्प्रेरण विधि (हाइड्रौक्सिल आयन एसीटोन के डाइ-एसीटोनिल ऐलकोहल मे परिवर्तन को उत्प्रेरित करते है)।

१७९. जल का आयनीकरण––विशुद्ध जल बहुत सूक्ष्म मात्रा में निम्न समीकरण के अनुसार विघटित होता है––

ह$_२$ओ $\rightleftharpoons$ ह$^+$ + ओ ह$^-$

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

मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार—

$$\frac{[\text{ह}^+]\ [\text{ओ ह}^-]}{[\text{ह}_2\text{ओ}]} = \text{स्थि}$$

चूंकि जल की विघटित मात्रा अत्यन्त सूक्ष्म होती है, इसलिए उसे लगभग स्थिर माना जा सकता है, अतएव

$$[\text{ह}^+] \times [\text{ओ ह}^-] = \text{स्थि}_{\text{ज}}$$
$$([H^+] \times [OH^-] = Kw)$$

यदि हाइड्रोजन तथा हाइड्रौक्सिल आयनो की सान्द्रता ग्राम आयन प्रति लिटर मे व्यक्त की जाए, तो **जल के आयनिक गणनफल** (ionic product) $\text{स्थि}_{\text{ज}}$ का मान लगभग १×१०^{-१४} आता है। अतएव विशुद्ध जल मे हाइड्रोजन तथा हाइड्रौक्सिल आयनो की सान्द्रता $१०^{-७}$ ग्राम आयन प्रति लिटर होती है। **यदि हाइड्रोजन आयनों की सान्द्रता $१०^{-७}$ से अधिक हो तो विलयन अम्लीय होगा और यदि इससे कम हो तो क्षारीय होगा।**

उदाहरण के लिए यदि नाइट्रिक अम्ल का प्र/१,००० विलयन ले, तो नाइट्रिक अम्ल को पूर्णतया आयनीकृत मान लेने पर विलयन मे हाइड्रोजन आयनों की सान्द्रता $१०^{-३}$ ग्राम-आयन प्रतिलिटर होगी, इस विलयन मे हाइड्रौक्सिल आयनों (ओ ह) की सान्द्रता निम्न समीकरण से निकाली जा सकती है—

$$[\text{ह}^+]\ [\text{ओ ह}^-] = \text{स्थि}_{\text{ज}} = १ \times १०^{-१४}$$

$$\therefore \quad [\text{ओ ह}^-] = \frac{१ \times १०^{-१४}}{१ \times १०^{-३}} = १ \times १०^{-११}$$

इसी प्रकार प्र/१,००० कास्टिक सोडा विलयन मे हाइड्रौक्सिल आयनों की सान्द्रता $१०^{-३}$ ग्राम-आयन प्रति लिटर होगी। अतएव इस विलयन में हाइड्रोजन आयनो की सान्द्रता $१०^{-११}$ ग्राम-आयन प्रति लिटर होगी।

१८०. विलयनों का $\text{प}_{\text{ह}}$ (pH) मान—साधारणत: सुविधा के लिए विलयनों मे हाइड्रोजन आयनो की सान्द्रता ग्राम-आयन प्रति लिटर के स्थान पर उनके $\text{प}_{\text{ह}}$ (pH) के द्वारा व्यक्त करते है। उदाहरण के लिए $१०^{-३}$ ग्राम हाइड्रोजन-आयन प्रति लिटर वाले विलयन के प$_{\text{ह}}$ का मान

३ द्वारा व्यक्त करते हैं। इसी प्रकार **यदि किसी विलयन में हाइड्रोजन आयनों की सान्द्रता $१०^{-य}$ ग्राम आयन प्रति लिटर हो, तो उस विलयन के $प_{ह}$ का मान 'य' होगा।** अतएव यदि किसी विलयन में हाइड्रोजन आयनों की सान्द्रता $[ह^{+}]$ द्वारा व्यक्त की जाए, तो उस विलयन के लिए $प_{ह}$ का मान निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है--

$$[ह^{+}] = १०^{-प_{ह}}$$

अथवा $$लघु [ह^{+}] = -प_{ह} \text{ लघु } १०$$

$$(\log [H^{+}] = - pH \log १०)$$

परन्तु $$लघु\ १० = १, \text{ अतएव}$$

$$प_{ह} = - \text{ लघु } [ह^{+}]$$

निम्न सारणी मे हाइड्रोजन आयन के विभिन्न सान्द्रता वाले विलयनों के लिए $प_{ह}$ मान दिया गया है--

अम्लीय विलयन	$[ह^{+}] \rightarrow$	$१०^{-१}$	$१०^{-२}$	$१०^{-३}$	$१०^{-४}$	$१०^{-५}$	$१०^{-६}$
	$प_{ह} \rightarrow$	१	२	३	४	५	६
क्षारीय विलयन	$[ह^{+}] \rightarrow$	$१०^{-८}$	$१०^{-९}$	$१०^{-१०}$	$१०^{-११}$	$१०^{-१२}$	$१०^{-१३}$	$०१^{-१४}$
	$प_{ह} \rightarrow$	८	९	१०	११	१२	१३	१४

उदाहरण १--यदि किसी विलयन के $प_{ह}$ का मान ४·२ है, तो उसमे उपस्थित हाइड्रोजन आयनो की सान्द्रता ग्राम-आयन प्रति लिटर मे निकालो।

$$[ह^{+}] = १०^{-प_{ह}}$$

$$= १०^{-४·२}$$

$\therefore$ हाइड्रोजन आयनो की सान्द्रता $= १०^{-४·२}$ ग्राम-आयन प्रति लिटर

उदाहरण २--यदि किसी विलयन मे हाइड्रौक्सिल आयनों की सान्द्रता ०·०००५ हो, तो उस विलयन के $प_{ह}$ का मान बतलाओ।

$$[ह^{+}] [ओ ह^{-}] = स्थि_{ज} = १ \times १०^{-१४}$$

$$\therefore \quad [ह^{+}] = \frac{१ \times १०^{-१४}}{०·०००५} = २ \times १०^{-११}$$

$$प_{ह} = - \text{ लघु } [ह^{+}]$$

$$= - \text{लघु} [२ \times १०^{-११}]$$

$$= - [\overline{११}.३०१०)$$

$$= १०.६९९०$$

१८१. **बफ़र विलयन** (buffer solutions)—ऊपर बतलाया गया है कि विशुद्ध जल के $प_{ह}$ का मान ७ होता है। यदि जल को आसवन द्वारा शुद्ध कर के लगभग ७ $प_{ह}$ मान का शुद्ध जल प्राप्त कर भी लिया जाए, तो उसके $प_{ह}$ का मान स्थिर रखना बहुत कठिन है। वायु की कार्बन डाइऑक्साइड उसमें घुल कर उसको अम्लीय कर देगी और जल के $प_{ह}$ का मान ७ से नीचा हो जाएगा। प्राय. उपकरण के काँच का सोडियम सिलीकेट विलीन हो कर जल को क्षारीय कर देता है और इस प्रकार जल के $प_{ह}$ का मान ७ से अधिक हो जाता है। इसी प्रकार लवणो के विलयनो के $प_{ह}$ का मान भी स्थिर रखना कठिन है।

रसायन शास्त्र मे प्राय. स्थिर $प_{ह}$ मान वाले विलयनो की आवश्यकता पडती है। यह देखा गया है कि यदि किसी दुर्बल अम्ल तथा उसके लवण का मिश्र-विलयन लिया जाए तो उसके $प_{ह}$ का मान स्थिर रहता है। उदाहरण के लिए एसीटिक अम्ल तथा सोडियम एसीटेट के मिश्र विलयन के $प_{ह}$ का मान स्थिर रहता है। यही नही, यदि उस मिश्रण मे थोडा सा अम्ल या क्षार भी डाला जाए, तो भी विलयन के $प_{ह}$ का मान परिवर्तित नही होता।

उदाहरण के लिए यदि २५°श पर एसीटिक अम्ल तथा सोडियम एसीटेट के समतुल्य विलयनों का मिश्रण लिया जाए, तो विलयन मे लवण तो लगभग पूर्णतया सोडियम तथा एसीटेट आयनो मे आयनीकृत होगा परन्तु एसीटिक अम्ल की बहुत सूक्ष्म मात्रा निम्न समीकरण के अनुसार विघटित होगी—

$$ह ऋ \rightleftharpoons ह^{+} + ऋ^{-}$$

(सुविधा के लिए उक्त समीकरण मे एसीटेट आयन को $ऋ^{-}$ द्वारा अंकित किया गया है)

तनुता नियम के अनुसार—

$$\frac{[\text{ह}^+]\ [\text{ऋ}^-]}{[\text{ह ऋ}]} = \text{स्थि} = १·७५ \times १०^{-५}$$

विलयन मे सोडियम एसीटेट के लगभग पूर्ण आयनीकरण से प्राप्त एसीटेट आयनों की सान्द्रता $[\text{ऋ}^-]$ लगभग पूर्णतया अविघटित एसीटिक अम्ल की सान्द्रता $[\text{ह ऋ}]$ के बराबर होगी। अतएव विलयन में—

$$[\text{ह}^+] = १·७५ \times १०^{-५}$$

इस मिश्रण में यदि एक दो बूँद किसी तीव्र अम्ल के डाले जाएँ तो इस अम्ल से प्राप्त हाइड्रोजन आयन एसीटेट आयनों से संयुक्त हो कर अविघटित एसीटिक अम्ल बना लेगे और विलयन के $प_{ह}$ का मान प्राभावित न होगा। इसी प्रकार यदि मिश्रण मे एक दो बूँद तीव्र क्षार के डाले जाए तो क्षार एसीटिक अम्ल से शिथिल हो कर एसीटेट लवण बना लेगा और इस प्रकार क्षार के हाइड्रौक्सिल आयनों के स्थान पर विलयन मे एसीटेट आयन प्राप्त हो जायँगे और विलयन के $प_{ह}$ के मान पर कोई विशेष प्रभाव नही पडेगा। इसके अतिरिक्त यदि मिश्र-विलयन को तनु भी किया जाए, तो भी उसमें $[\text{ऋ}^-]$ का मान $[\text{ह ऋ}]$ के बराबर रहेगा। अतएव विलयन को तनु करने पर भी उसके $प_{ह}$ के मान में कोई विशेष परिवर्तन न होगा। **ऐसे विलयन, जिनको तनु करने तथा जिनमें सूक्ष्म मात्रा अम्ल या क्षार डालने पर भी $प_{ह}$ के मान में परिवर्तन न हो, बफ़र विलयन** (buffer solution) **कहते हैं।**

उक्त विलयन में—

$$[\text{ह}^+] = १·७५ \times १०^{-५}$$

अतएव

$$प_{ह} = -\text{लघु}\ १·७५ \times १०^{-५}$$

$$= ४·७५७$$

यदि उपर्युक्त मिश्रण में सोडियम एसीटेट तथा एसीटिक अम्ल की आपेक्षिक मात्रा मे परिवर्तन कर के $[\text{ऋ}^-]$ तथा $[\text{ह ऋ}]$ के आपेक्षिक मान को परिवर्तित कर दिया जाए, तो बफ़र विलयन के प का मान बदला जा सकता है।

इसी प्रकार दुर्बल क्षार जैसे अमोनियम हाइड्रौक्साइड तथा उसके लवण अमोनियम क्लोराइड के मिश्र-विलयन के $प_{ह}$ का मान भी स्थिर रहता है। यदि २५° श पर आमोनियम हाइड्रौक्साइड तथा अमोनियम क्लोराइड का समतुल्य मिश्रण ले लिया जाए, तो विलयन में.

$$\frac{[न ह_4^+]\ [ओ ह^-]}{[(न ह_4) ओ ह]} = स्थि = १·८ \times १०^{-५}$$

$$\therefore \quad [ओ ह^-] = १·८ \times १०^{-५}$$

तथा $$[ह^+] \times [ओ ह^-] = १ \times १०^{-१४}$$

$$\therefore \quad [ह^+] = \frac{१ \times १०^{-१४}}{१·८ \times १०^{-५}}$$

$$\therefore \quad प_{ह} = - \text{लघु}\ \frac{१}{१·८} \times १०^{-९}$$

$$= ९·२५५३$$

इस प्रकार इस बफ़र विलयन के $प_{ह}$ का मान ९·२५५ होता है।

१८२. द्योतकों का उपयोग (use of indicators)—कुछ यौगिकों का यह विशेष गुण होता है कि वे एक निश्चित $प_{ह}$ पर अपना रग बदल देते हैं। उदाहरण के लिए फीनोलथैलीन (phenolphthalein) ० से ८·३ तक के $प_{ह}$ वाले विलयनों मे रगरहित रहता है और १० ह से १४ $प_{ह}$ वाले विलयनों मे उसका रग लाल हो जाता है। सूक्ष्म मात्रा मे इन पदार्थों को विलयनो के $प_{ह}$ मान की जाँच के लिए प्रयोग किया जाता है और इसीलिए इन्हे **द्योतक** (indicator) कहते है। प्रत्येक द्यो नि ; के अनुसार $प_{ह}$ मानों की निश्चित सीमा के भीतर ही स्पष्टत र ग बदलते है। इन सीमाओ मे इनका उपयोग किया जा सकता है। जैसे—

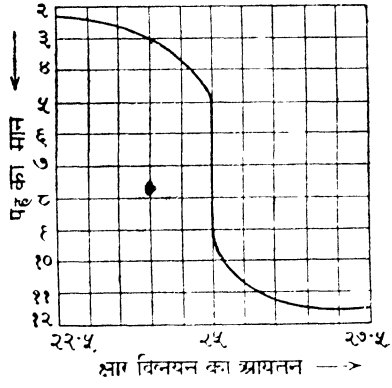
फीनोलथैलीन (phenolphthalein) ० मे ८·३ $प_{ह}$ तक रगरहित है। ८·३ से १० $प_{ह}$ तक लाल रग देता है।

मेथिल ऑरेञ्ज (methyl orange) ० मे ३·१ $प_{ह}$ तक लाल है, ३·१ से ४·४ तक नारंगी से पीला होता है, ४·४ से १४ तक पीला रहता है।

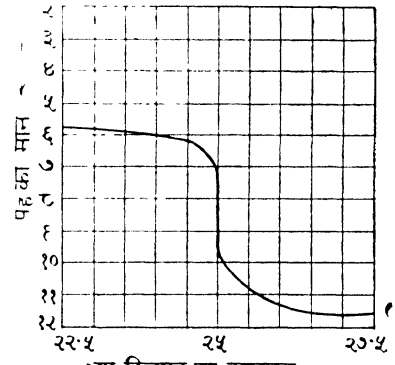
लिटमस (litmus) ० से ४·५ $प_{ह}$ तक लाल होता है, ४·५ से ८·३ तक बैंगनी रंग का होता हुआ, ८·३ से १४ तक नीला रहता है।

फीनोल रेड (phenol red) ० से ६·८ $प_{ह}$ तक पीला, ६·८ से ८·४ $प_{ह}$ तक नारंगी तथा ८·४ से १४ $प_{ह}$ तक लाल रहता है।

१८३. अम्ल तथा क्षार के शिथिलीकरण में $प_{ह}$ का परिवर्तन—जैसा ऊपर बतलाया जा चुका है कि अम्लों के विलयन ० से ७ $प_{ह}$ तक के होते हैं। यदि किसी विलयन का अनुमापन (titration) करने के लिए उसमें क्रमशः क्षार डाले, तो विलयन के $प_{ह}$ में परिवर्तन होता है। इस $प_{ह}$ परिवर्तन को निम्न तीन दृष्टान्तों में समझाया गया है—



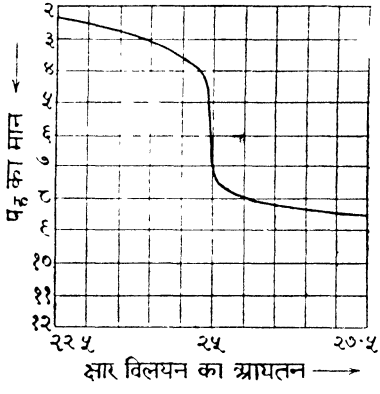
चित्र ७२



चित्र ७३

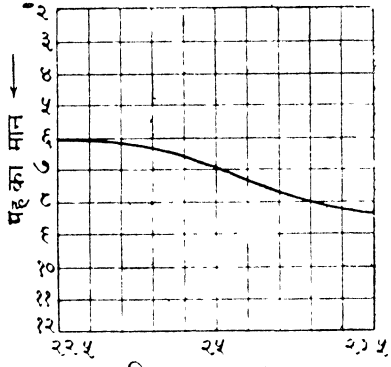
(१) प्रबल अम्ल का प्रबल क्षार द्वारा शिथिलीकरण—इस क्रिया में $प_{ह}$ का परिवर्तन चित्र ७२ में दिखलाया गया है। किसी प्रबल अम्ल (जैसे हाइड्रोक्लोरिक अम्ल) के २५ घ० से० को लेकर जब किसी प्रबल क्षार (जैसे कास्टिक सोडा) के समतुल्य विलयन द्वारा अनुमापित किया जाता है, तो शिथिल (neutral) बिन्दु के निकट $प_{ह}$ के मान में सहसा ही बहुत अन्तर (४ से १०) होता है। अतएव इस अनुमापन में उक्त सारणी का कोई भी द्योतक प्रयोग किया जा सकता है।

(२) दुर्बल अम्ल का प्रबल क्षार द्वारा शिथिलीकरण—इस क्रिया में $प_ह$ का परिवर्तन चित्र ७३ में दिखलाया गया है। किसी दुर्बल अम्ल (जैसे एसीटिक अम्ल) के २५ घ० से० को ले कर जब किसी प्रबल क्षार के समतुल्य विलयन द्वारा अनुमापित किया जाता है, तो शिथिल बिन्दु के निकट $प_ह$ का मान सहसा ६·५ से १० को परिवर्तित हो जाता है। अतएव इस अनुमापन के लिए मेथिल आरेज का प्रयोग नही किया जा सकता, परन्तु फीनोलथैलीन इसके लिए उपयुक्त होगा क्योकि फीनोलथैलीन का रग-परिवर्तन ८·५ से १० $प_ह$ के मध्य मे होता है।



चित्र ७४

(३) प्रबल अम्ल तथा दुर्बल क्षार का शिथिलीकरण—किसी प्रबल अम्ल के २५ घ० से० को ले कर जब किसी दुर्बल क्षार (जैसे अमोनियम हाइड्रौक्साइड) के समतुल्य विलयन द्वारा अनुमापित किया जाता है, तो शिथिल बिन्दु के निकट $प_ह$ का मान सहसा ३·५ से ७ को परिवर्तित होता है। अतएव इस प्रकार अनुमापन मे वही द्योतक उपयुक्त होगा जो इन्ही सीमाओं के अन्दर अपना रग परिवर्तित करे—स्पष्ट है कि प्रबल अम्लों को दुर्बल क्षारो द्वारा अनुमापित करने के लिए मेथिल आरेंज का प्रयोग करना चाहिए, फीनोलथैलीन या फीनोल रेड का नही।



चित्र ७५

(४) दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षार का शिथिलीकरण—जब अम्ल तथा क्षार दोनों ही दुर्बल होते है, तो अनुमापन करते समय $प_ह$ के मान में

परिवर्तन क्रमशः होता है। जैसा चित्र ७५ मे दिखलाया गया है कि शिथिल विन्दु के निकट विलयन का प$_{ह}$ क्रमशः ६ से ८ को परिवर्तित होता है, इसलिए कोई भी द्योतक इस अनुमापन के लिए उपयुक्त नही होगा। यदि फीनोल रेड जो ६·८ मे ८·४ प$_{ह}$ के मध्य मे रग परिवर्तित करता है प्रयोग किया जाए, तो भी उस का रग क्रमशः बदलेगा और शिथिल बिन्दु पर रंग मे परिवर्तन सहसा न होने के कारण यह अनुमापन ठीक न रहेगा।

१८४. द्योतकों का सिद्धान्त (theory of indicators)—जैसा ऊपर बतलाया गया है, द्योतक का रग अम्लीय विलयन मे क्षारीय विलयन से भिन्न होता है। द्योतको के इस गुण को समझाने का सर्वप्रथम सफल प्रयत्न ओस्टवल्ड (Ostwald) ने किया।

ओस्टवल्ड द्योतको के गुणो के अध्ययन से इस निष्कर्ष पर पहुँचे कि वे बहुत ही दुर्बल अम्ल या क्षार होते है। उनके मतानुसार इनका रंग-परिवर्तन इस कारण होता है कि इनके अविघटित अणु का रग इनके विघटन से प्राप्त आयन के रंग मे भिन्न होता है।

उदाहरण के लिए फीनोलथैलीन (जिसको सुविधा के लिए हम 'ह फी' द्वारा सूचित करेगे) दुर्बल अम्ल है। इसके अविघटित अणु रंगरहित होते है। विघटन पर यह रगरहित हाइड्रोजन आयन ह$^{+}$ तथा गहरे लाल रंग के ऋणायन फी$^{-}$ देता है--

$$\underset{\text{रगरहित अणु}}{\text{ह फी}} \rightleftharpoons \underset{\text{रग रहित}}{\text{ह}^{+}} + \underset{\text{लाल}}{\text{फी}^{-}}$$

अम्लो मे हाइड्रोजन आयनो की सान्द्रता बहुत अधिक होने के कारण फीनोलथैलीन का विघटन इतना कम हो जाता है कि रंगीन ऋणायनों का रग दिखलाई नही पडता और विलयन रंगरहित रहता है। क्षारीय विलयनों मे हाइड्रौक्सिल आयन फीनोलथैलीन के विघटन से प्राप्त हाइड्रोजन आयनो से सयोग कर के उन्हे अविघटित जल मे परिवर्तित कर देते है, अतएव फीनोलथैलीन का विघटन अधिक होने लगता है और लाल ऋणायनों (फी$^{-}$) की सान्द्रता बढ़ जाती है। अतएव क्षारीय विलयनों मे फीनोलथैलीन का रग लाल हो जाएगा--

$$\begin{array}{rcl} \text{ह फी} & \rightleftharpoons & \text{ह}^+ + \text{फी}^- \\ \text{सो (ओ ह)} & \rightleftharpoons & \text{ओ ह}^- + \text{सो}^+ \\ & & \Downarrow \qquad \Downarrow \\ & & \text{ह}_2\text{ओ} \quad \text{सो फी} \\ & & \text{(लगभग अविघटित)} \quad \text{(लगभग पूर्ण विघटित)} \end{array}$$

मेथिल ऑरेंज का द्योतक गुण भी इसी प्रकार समझाया जा सकता है। मेथिल ऑरेंज दुर्बल क्षार है और इसे सुविधा के लिए हम 'मे ओ ह' द्वारा अंकित करेंगे।

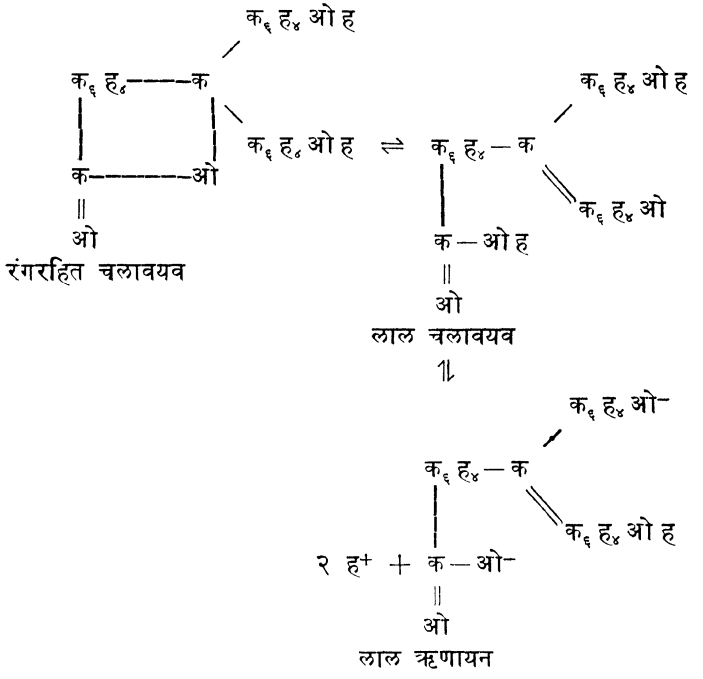
$$\begin{array}{rcl} \text{मे (ओ ह)} & \rightleftharpoons & \text{मे}^+ + \text{(ओ ह)}^- \\ \text{पीला} & & \text{लाल} \end{array}$$

मेथिल ऑरेंज के अविघटित अणु पीले होते है और इसके विघटन से प्राप्त धनायन (मे^+) लाल होते है। क्षारीय विलयन में हाइड्रौक्सिल आयनो (ओ ह^-) के आधिक्य के कारण मेथिल ऑरेंज का विघटन इतना कम हो जाता है कि विलयन में केवल अविघटित अणुओ का पीला रग दिखलाई देता है। अम्लों की उपस्थिति में उनके हाइड्रोजन आयन हाइड्रौक्सिल आयनों से संयोग कर के अविघटित जल बनाते है। अतएव अम्लों की उपस्थिति मे मेथिल ऑरेंज का विघटन बढ़ जाता है और विलयन मे लाल धनायनों (मे^+) का रंग दिखलाई पडता है —

$$\begin{array}{rcl} \text{मे (ओ ह)} & \rightleftharpoons & \text{मे}^+ + \text{(ओ ह)}^- \\ \text{ह क्ल} & \rightleftharpoons & \text{क्ल}^- + \text{ह}^+ \\ & & \Downarrow \qquad \Downarrow \\ & & \text{मे क्ल} \quad \text{ह}_2\text{ओ} \\ & & \text{(लगभग पूर्णतया विघटित)} \quad \text{(लगभग अविघटित)} \end{array}$$

आधुनिक विचारों के अनुसार द्योतकों का रंग परिवर्तन केवल आयनीकरण के कारण नही होता, वरन् द्योतक अणुओं मे **चलावयवता परिवर्तन** (tautomeric change) के कारण होता है। उदाहरण के लिए यह कल्पना की जाती है कि फीनोलथैलीन के दो चलावयवी (tautomeric) रूप होते है। जिनमें एक रंगरहित और दूसरा लाल होता है। स्वयं फीनोलथैलीन मुख्यतः रंगरहित चलावयव के रूप मे रहता है, परन्तु क्षारों की उपस्थिति में लाल चलावयव

की मात्रा बढ जाती है। यह लाल चलावयव दुर्बल अम्ल होता है और क्षारों की उपस्थिति में यह लाल ऋणायन देता है। अम्लों की उपस्थिति में इस लाल चलावयव का विघटन बहुत कम रह जाता है, अतएव साम्य मण्डल परिवर्तित होकर फिर उसमे रंग रहित चलावयव ही मुख्यतः बन जाता है।



१८५. जल-विच्छेदन (hydrolysis)—जैसा ऊपर बतलाया जा चुका है कि विशुद्ध जल के $प_{ह}$ का मान ७ होता है, अतएव जल में हाइड्रोजन तथा हाइड्रौक्सिल दोनों आयनों की सान्द्रता बराबर ($१०^{-७}$ ग्राम आयन प्रति लिटर) होती है और इसीलिए जल शिथिल होता है। प्रयोगों द्वारा ज्ञात हुआ है कि दुर्बल अम्लों या क्षारों के लवणों के विलयन का $प_{ह}$ मान ७ से भिन्न होता है। दुर्बल अम्लों के लवण जल मे हाइड्रोजन आयनों की सान्द्रता कम कर देते है, अतएव ऐसे लवणों के विलयन क्षारीय होते है और उनके $प_{ह}$ का मान

७ से अधिक होता है। इसके विपरीत, दुर्बल क्षारों के लवणों के विलयनों का $प_{ह}$ मान ७ से कम होता है और वे अम्लीय होते हैं। इस प्रकार **जब लवण विलायक जल से क्रिया कर के उसे अम्लीय या क्षारीय कर देते हैं, तो इस क्रिया को लवणों का जल-विच्छेदन या उदविच्छेदन** (hydrolysis) **कहते हैं।** इस क्रिया के निम्न दृष्टान्त दिए जा सकते हैं—

(१) प्रबल क्षार तथा दुर्बल अम्ल के लवणों का जल-विच्छेदन—इस प्रकार के लवणो के उदाहरण सोडियम कार्बोनेट, पोटैसियम एसीटेट तथा पोटैसियम सायनाइड है। ये लवण जल मे विलीन होने पर अपने आयनों मे विघटित हो जाते हैं। इनके ऋणायन जल के हाइड्रोजन आयनों से संयोग कर के दुर्बल अम्ल के अविघटित अणु बना लेते है और इस प्रकार विलयन मे हाइड्रौक्सिल आयनों का आधिक्य हो जाता है। पोटैसियम सायनाइड के लिए इस क्रिया को हम निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते हैं—

$$\begin{array}{lllll} प(कन) \rightleftharpoons & प^{+} & + & (कन)^{-} & KCN \rightleftharpoons K^{+} + CN^{-} \\ ह_२ओ \rightleftharpoons & (ओह)^{-} & + & ह^{+} & H_2O \rightleftharpoons OH^{-} + H^{+} \\ & \Downarrow & & \Downarrow & \Downarrow \quad \Downarrow \\ & प ओ ह & & ह क न & KOH \quad HCN \\ & (पूर्णतया & & (लगभग & \\ & विघटित) & & अविघटित) & \end{array}$$

अतएव जलविच्छेदन क्रिया को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है—

$$प^{+} + (कन)^{-} + ह_२ओ \rightleftharpoons प^{+} + (ओह)^{-} + ह(कन)$$

$$\{K^{+} + (CN)^{-} + H_2O \rightleftharpoons K^{+} + (OH)^{-} + H(CN)\}$$

या

$$(कन)^{-} + ह_२ओ \rightleftharpoons (ओह)^{-} + ह क न$$

$$\{(CN)^{-} + H_2O \rightleftharpoons OH^{-} + HCN\}$$

(२) दुर्बल क्षार तथा प्रबल अम्ल के लवणों का जल-विच्छेदन—इस प्रकार के लवणों के उदाहरण अमोनियम क्लोराइड, कापर सलफेट, ऐल्यूमिनियम नाइट्रेट है। इनके धनायन जल के हाइड्रौक्सिल आयनो से सयोग कर के लगभग अविघटित दुर्बल क्षारों के अणु बना लेते है, परन्तु ऋणायनो एव हाइड्रोजन

आयनों के संयोग से जो प्रबल अम्ल बनता है वह लगभग पूर्णतया आयनीकृत रहता है। अतएव इस प्रकार के लवणों के धनायन जल से प्राप्त हाइड्रौक्सिल आयनों को क्रिया क्षेत्र से हटा कर विलयन में हाइड्रोजन आयनों का आधिक्य कर देते है और इसलिए ऐसे लवणो के विलयनों के $प_{ह}$ का मान ७ से कम होता है। उदाहरणार्थ—

$$(न ह_४)^+ + क ल^- + ह_२ ओ \rightleftharpoons (न ह_४) ओ ह + ह^+ + क ल^-$$
$$\{(NH_4)^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons (NH_4)OH + H^+ + Cl^-\}$$

अथवा—

$$(न ह_४)^+ + ह_२ ओ \rightleftharpoons (न ह_४) ओ ह + ह^+$$
$$\{(NH_4)^+ + H_2O \rightleftharpoons (NH_4)OH + H^+\}$$

(३) दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षार के लवणों का जल-विच्छेदन—इस प्रकार के लवणों के उदाहरण अमोनियम एसीटेट, अमोनियम कार्बोनेट तथा अमोनियम सायनाइड है। ये जल मे विलीन होने पर अपने आयनों मे विघटित हो जाते है। इनके धनायन जल के विघटन से प्राप्त हाइड्रौक्सिल आयनों से संयोग कर अविघटित दुर्बल क्षार के अणु बना लेते है और साथ ही साथ इनके ऋणायन हाइड्रोजन आयनों से संयोग कर दुर्बल अम्ल के अणु बना लेते है। उदाहरणार्थ एक दुर्बल क्षार (क्ष ओ ह) तथा दुर्बल अम्ल (ह अ) के लवण 'क्ष अ' के जल-विच्छेदन पर निम्न क्रिया होती है—

$$\begin{array}{ccccc} क्ष\ अ & \rightleftharpoons & क्ष^+ & + & अ^- \\ ह_२ ओ & \rightleftharpoons & (ओ ह)^- & + & ह^+ \\ & & \Downarrow & & \Downarrow \\ & & क्ष\ (ओ ह) & & ह\ अ \\ & & (लगभग\ अविघटित) & & (लगभग\ अविघटित) \end{array}$$

अतएव उपर्युक्त क्रिया को निम्न रूप में व्यक्त कर सकते हैं—

$$क्ष^+ + अ^- + ह_२ ओ \rightleftharpoons क्ष ओ ह + ह अ$$

(४) प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षार के लवणों का जल-विच्छेदन—ऐसे लवणों के उदाहरण सोडियम क्लोराइड, पोटैसियम नाइट्रेट, सोडियम सलफेट

आदि हैं। इनके विघटन से प्राप्त धनायन तथा ऋणायन जब जल के हाइड्रौक्सिल एवं हाइड्रोजन आयनों से संयोग करते हैं, तो प्राप्त क्षार तथा अम्ल प्रबल होने के कारण फिर पूर्णतया विघटित हो जाते हैं। अतएव ऐसे लवणों में न तो ऋणायन जल के हाइड्रोजन आयनो को क्रियाक्षेत्र से हटाते है और न धनायन हाइड्रौक्सिल आयनों को। अतएव विलयन मे हाइड्रोजन तथा हाइड्रौक्सिल आयनों की सान्द्रता अप्रभावित रहती है और ऐसे लवणो का जल-विच्छेदन नही होता।

१८६. जल-विच्छेदन स्थिरांक (hydrolysis constant)—कुल लवण का जितना अश विलयन मे जल-विच्छेदित अवस्था में होता है, उसे **जल-विच्छेदन या उद-विच्छेदन अंश** (degree of hydrolysis) कहते है और उसे संकेत 'उ' द्वारा अकित करते है।

उदाहरण के लिए दुर्बल क्षार तथा प्रबल अम्ल के बने लवण 'क ख' के जल-विच्छेदन को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते है—

$$\text{क}^+ + \text{ह}_2\text{ओ} \rightleftharpoons \text{क ओ ह} + \text{ह}^+$$

यदि हम आयतन 'आ' मे १ ग्राम-अणु लवण लें और जल-विच्छेदन अंश 'उ' हो, तो

$$\text{'क ओ ह' की सक्रिय मात्रा} = \frac{\text{उ}}{\text{आ}}$$

$$\text{ह}^+ \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} = \frac{\text{उ}}{\text{आ}}$$

$$\text{जल-अविच्छेदित आयन क}^+ \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} = \frac{१-\text{उ}}{\text{आ}}$$

अतएव मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार—

$$\frac{[\text{क ओ ह}]\,[\text{ह}^+]}{[\text{क}^+]\,[\text{ह}_2\text{ओ}]} = \text{स्थि}$$

तनु विलयनों मे जल की सक्रिय मात्रा स्थिर होती है, अतएव

$$\frac{\text{उ}/\text{आ} \times \text{उ}/\text{आ}}{(१-\text{उ})/\text{आ}} = \text{स्थि}$$

अथवा $$\frac{\text{उ}^2}{(१-\text{उ})\text{आ}} = \text{स्थि}_{\text{उ}}$$

उपर्युक्त स्थिराक स्थि$_{उ}$ को उद-विच्छेदन या जल-विच्छेदन स्थिरांक कहते है । यदि 'उ' की मात्रा सूक्ष्म है, तो समीकरण को लगभग निम्न रूप मे अंकित किया जा सकता है--

$$उ^{२}/आ = स्थि_{उ}$$

$$\therefore \quad उ \propto \sqrt{आ}$$

अर्थात जल-विच्छेदन अंश तनुता के वर्गमूल के अनुपात मे होता है।

१८७. विघटन स्थिरांकों तथा जल-विच्छेदन स्थिरांक में सम्बन्ध--अब हम लवण को बनाने वाले अम्ल तथा क्षार के विघटन स्थिरांक तथा लवण के जल-विच्छेदन स्थिरांक का सम्बन्ध निकालेगे।

(१) प्रबल क्षार तथा दुर्बल अम्ल के लवण--ऐसे लवण 'क ख' का जल विच्छेदन निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है--

$$क\ ख + ह_{२}ओ \rightleftharpoons क^{+} + ओ\ ह^{-} + ह\ ख$$

या $$ख^{-} + ह_{२}ओ \rightleftharpoons ओ\ ह^{-} + ह\ ख$$

जल की सक्रिय मात्रा स्थिर मान लेने पर--

$$\frac{[ओ\ ह^{-}]\ [ह\ ख]}{[ख^{-}]} = स्थि_{उ} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (१)$$

तथा अम्ल 'ह ख' का विघटन स्थिराक स्थि$_{अ}$ निम्न समीकरण द्वार व्याक्त किया जा सकता है--

$$\frac{[ह^{+}]\ [ख^{-}]}{[ह\ ख]} = स्थि_{अ} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (२)$$

तथा $[ह^{+}]\ [ओ\ ह^{-}] = स्थि_{ज}$ (जल का आयनिक गुणनफल) . (३)

समीकरण (३) को (२) द्वारा भाग देने पर--

$$\frac{[ओ\ ह^{-}]\ [ह\ ख]}{[ख^{-}]} = \frac{स्थि_{ज}}{स्थि_{अ}} = स्थि_{उ}$$

अतएव, $$स्थि_{उ} = \frac{स्थि_{ज}}{स्थि_{अ}}$$

(२) दुर्बल क्षार तथा प्रबल अम्ल के लवण--दुर्बल क्षार 'क ओ ह' तथा प्रबल अम्ल 'ह ख' के लवण 'क ख' के जल विच्छेदन को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है--

$$\text{क}^+ + \text{ह}_२\text{ओ} \rightleftharpoons \text{क ओ ह} + \text{ह}^+$$

मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार--

$$\frac{[\text{ह}^+]\,[\text{क ओ ह}]}{[\text{क}^+]\,[\text{ह}_२\text{ओ}]} = \text{स्थि}$$

जल की सक्रिय मात्रा स्थिर मान लेने पर--

$$\frac{[\text{ह}^+]\,[\text{क ओ ह}]}{[\text{क}^+]} = \text{स्थि}_{\text{उ}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (१)$$

तथा क्षार 'क ओ ह' का विघटन स्थिरांक $\text{स्थि}_{\text{क्ष}}$

$$\text{स्थि}_{\text{क्ष}} = \frac{[\text{क}^+]\,[\text{ओ ह}^-]}{[\text{क ओ ह}]} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (२)$$

तथा $$\text{स्थि}_{\text{ज}} = [\text{ह}^+]\,[\text{ओ ह}^-] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (३)$$

अतएव समीकरण (३) को (२) द्वारा भाग देने पर--

$$\frac{[\text{ह}^+]\,[\text{क ओ ह}]}{[\text{क}^+]} = \frac{\text{स्थि}_{\text{ज}}}{\text{स्थि}_{\text{क्ष}}} = \text{स्थि}_{\text{उ}}$$

(३) दुर्बल क्षार तथा दुर्बल अम्ल के लवण--ऐसे लवण 'क ख' के जल विच्छेदन को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते हैं--

$$\text{क}^+ + \text{ख}^- + \text{ह}_२\text{ओ} \rightleftharpoons \text{क ओ ह} + \text{ह ख}$$

अतएव जल की सक्रिय मात्रा स्थिर मान लेने पर--

$$\frac{[\text{क ओ ह}]\,[\text{ह ख}]}{[\text{क}^+]\,[\text{ख}^-]} = \text{स्थि}_{\text{उ}} \quad \cdots\cdots\cdots (१)$$

तथा अम्ल 'ह ख' का विघटन स्थिराक $\text{स्थि}_{\text{अ}}$--

$$\text{स्थि}_{\text{अ}} = \frac{[\text{ह}^+]\,[\text{ख}^-]}{[\text{ह ख}]} \quad \cdots\cdots\cdots (२)$$

और क्षार 'कओह' का विघटन स्थिराक $\text{स्थि}_{\text{क्ष}}$

$$\text{स्थि}_{\text{क्ष}} = \frac{[\text{क}^+]\,[\text{ओह}^-]}{[\text{कओह}]} \cdots\cdots\cdots (३)$$

तथा $$\text{स्थि}_{\text{ज}} = [\text{ह}^+]\,[\text{ओह}^-]$$

$$\therefore \quad \frac{\text{स्थि}_{\text{ज}}}{\text{स्थि}_{\text{अ}} \times \text{स्थि}_{\text{क्ष}}} = \frac{[\text{कओह}]\,[\text{ह ख}]}{[\text{क}^+]\,[\text{ख}^-]}$$

$$= \text{स्थि}_{\text{उ}}$$

उदाहरण १—यदि हाइड्रोसायनिक अम्ल हकन (HCN) का विघटन स्थिरांक $१{\cdot}३ \times १०^{-९}$ है, तो प्र/१० पोटैसियम सायनाइड विलयन का जल-विच्छेदन अंश निकालो।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४२)

$$\text{स्थि}_{\text{उ}} = \frac{\text{स्थि}_{\text{ज}}}{\text{स्थि}_{\text{अ}}}$$

$$= \frac{१ \times १०^{-१४}}{१{\cdot}३ \times १०^{-९}}$$

$$\text{स्थि}_{\text{उ}} = \frac{\text{उ}^२}{\text{आ}} = \frac{१ \times १०^{-१४}}{१{\cdot}३ \times १०^{-१}}$$

$$\therefore \quad \frac{\text{उ}^२}{१०} = \frac{१ \times १०^{-१४}}{१{\cdot}३ \times १०^{-९}}$$

$$\therefore \quad \text{उ}^२ = ०{\cdot}७७ \times १०^{-४}$$

$$\therefore \quad \text{उ} = ८{\cdot}८ \times १०^{-६}$$

उदाहरण २—यदि अमोनियम हाइड्रौक्साइड का विघटन स्थिरांक $१{\cdot}८ \times १०^{-५}$ है, तो प्र/१०० अमोनियम क्लोराइड विलयन का विघटन अंश निकालो।

$$\text{स्थि}_{\text{उ}} = \frac{\text{स्थि}_{\text{ज}}}{\text{स्थि}_{\text{क्ष}}}$$

$$= \frac{१ \times १०^{-१४}}{१·८ \times १०^{-५}}$$

$$\therefore \quad \text{स्थि}_{\text{उ}} = \frac{\text{उ}^{२}}{\text{आ}} = \frac{१ \times १०^{-१४}}{१·८ \times १०^{-५}}$$

$$\therefore \quad \frac{\text{उ}^{२}}{१००} = \frac{१ \times १०^{-१४}}{१·८ \times १०^{-५}}$$

$$= ०·५५५ \times १०^{-७}$$

$$= २·३६ \times १०^{-४}$$

उदाहरण ३—यदि अमोनियम हाइड्रौक्साइड तथा एसीटिक अम्ल दोनों का विघटन स्थिरांक $१·८ \times १०^{-५}$ है, तो प्र/१०० अमोनियम एसीटेट विलयन का विघटन अंश निकालो।

$$\text{स्थि}_{\text{उ}} = \frac{\text{उ}^{२}}{\text{आ}} = \frac{\text{स्थि}_{\text{ज}}}{\text{स्थि}_{\text{अ}} \times \text{स्थि}_{\text{क्ष}}}$$

$$\therefore \quad \frac{\text{उ}^{२}}{१००} = \frac{१ \times १०^{-१४}}{(१·८ \times १०^{-५})^{२}}$$

$$\therefore \quad \text{उ}^{२} = \frac{१०^{-२}}{(१·८)^{२}}$$

$$\therefore \quad \text{उ} = \frac{१}{१·८ \times १०}$$

$$= ०·०५५$$

प्रश्न

१. (क) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा एसीटिक अम्ल और (ख) अमोनियम हाइड्रौक्साइड तथा कास्टिक पोटाश के आपेक्षिक बल की तुलना किस प्रकार करोगे ?

(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९४९)

२. अम्लों के आपेक्षिक बल की तुलना करने की विधियों पर एक निबन्ध लिखिए।

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४३, १९४७)

३. निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए—
(क) जल का आयनिक स्थिरांक, (ख) हाइड्रोजन आयनो की सान्द्रता, (ग) अम्लों का बल। (आगरा, बी० एस-सी०, १९४४)

४. द्योतकों के सिद्धान्त तथा $प_{ह}$ मान पर एक निबन्ध लिखिए।
(आगरा, बी० एस-सी०, १९५२)

५. द्योतकों के आयनिक सिद्धान्त का वर्णन कीजिए। अम्ल तथा क्षार के अनुमापन की किन अवस्थाओं मे फीनोलथैलीन द्योतक उपयुक्त होगा?
(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९५३)

६. द्योतकों के सिद्धान्त का स्पष्टीकरण कीजिए। किसी विलयन का $प_{ह}$ मान ५ है, इस कथन का क्या तात्पर्य है?
(पजाब, बी० एस-सी०, १९४४)

७. लवणो के जल-विच्छेदन से क्या समझते हो? समझाइए कि द्योतकों के प्रति (क) सोडियम क्लोराइड का वियलन शिथिल, (ख) सोडियम एसीटेट का विलयन क्षारीय, (ग) फेरिक क्लोराइड का विलयन अम्लीय तथा (घ) अमोनियम एसीटेट का विलयन शिथिल, क्यों होता है।
(पंजाब, बी० एस-सी०, १९४१)

८ दुर्बल क्षार तथा प्रबल अम्ल के लवणो के जल-विच्छेदन साम्य पर मात्रा-अनुपाती नियम का प्रयोग कीजिए। २५°श पर एनीलीन का स्थि$_{क्ष}$ $५·९३ \times १०^{-१०}$ है। यदि जल का आयनिक गुणनफल २५°श पर $१·२ \times १०^{-१४}$ हो, तो २५°श पर एनीलीन हाइड्रोक्लोराइड के प्र/१० विलयन का जल-विच्छेदन अंश निकालिए।
(पंजाब, बी० एस-सी०, १९४२; उत्तर, ०·०१४२)

९ पोटैसियम सायनाइड का दृष्टान्त लेकर समझाइए कि जल विच्छेदन से क्या समझते हो। पोटैसियम सायनाइड के प्र/१० विलयन का जल-विच्छेदन अंश २५°श पर निकालिए। २५°श पर हाइड्रोजन सायनाइड का विघटन स्थिरांक $१·३ \times १०^{-९}$ तथा जल का आयनिक गुणनफल १×१०^{-१४} है।
(आगरा, बी० एस-सी०, १९४२; उत्तर, $८·८ \times १०^{-३}$)

१०. सोडियम कार्बोनेट का विलयन क्षारीय क्यों होता है?
(बम्बई, बी० एस-सी०, १९३६)

अध्याय १७

श्लैष रसायन

(Colloid Chemistry)

१८८. **मणिभाभ** (crystalloid) **तथा श्लैषाभ** (colloid)--उन्नीसवी शताब्दी के अन्तिम वर्षो मे ग्रैहम ने यह देखा कि जिलेटिन, एलब्यूमिन तथा सिलिसिक अम्ल के समान अनेक ऐसे पदार्थ है जिनका अभिसरण उस वेग से नही होता जिससे साधारणतः अन्य पदार्थो जैसे नमक, यूरिआ या शर्करा का होता है। आपेक्षतः अधिक वेग से अभिसरण करने वाले पदार्थो को ग्रैहम ने **मणिभाभ** (crystalloid) का नाम दिया क्योकि इस वर्ग के अधिकतर पदार्थ मणिभीय (crystalline) होते है । जिन पदार्थो का अभिसरण बहुत धीमी गति मे होता है उनका नाम ग्रैहम ने **श्लैषाभ या कोलायड** (colloid) रक्खा। ग्रीक भाषा मे कोला (Kolla) शब्द का अर्थ सरेस या चिपकने वाला पदार्थ है और संस्कृत मे श्लैष या श्लिष का अर्थ चिपकना है।

वस्तुतः श्लैषाभ तथा मणिभीय पदार्थ अलग अलग नही है। उपयुक्त परिस्थितियों मे सोडियम क्लोराइड ऐसे मणिभीय पदार्थो को भी श्लैषाभ रूप में परिणत किया जा सकता है। श्लैषाभ पदार्थो से सम्बन्धित रसायन को **श्लैष रसायन** (colloid chemistry) कहते है।

१८९. **श्लैषाभों की सामान्य प्रकृति**--श्लैषाभ पदार्थ अधिकतर पानी या किसी अन्य विलायक मे **आस्रसित** (dispersed) रहते है। जिस द्रव मे वे आस्रमित होते है, उसे **आस्रसक माध्यम** (dispersion medium) कहा जा सकता है। जिस प्रकार साधारण मणिभीय पदार्थो जैसे नमक या शर्करा

के विलयन छन्ना या फिल्टर कागज़ से छन कर नीचे आ जाते है, उसी प्रकार ये श्लैषाभ पदार्थ भी आस्रसक माध्यम के साथ ही छन कर नीचे आ जाते है। इसीलिए ग्रैहम ने श्लैषाभ विलयनों को **विलय या सॉल** (sol) का नाम दिया।

फ़ान वाईमार्न (von Weimarn) ने सर्वप्रथम यह सिद्ध किया कि श्लैषाभ विलयों मे आस्रसित पदार्थों के कणों का व्यास लगभग $१०^{-५}$ मे $१०^{-४}$ से० मी० होता है। तुम जानते हो कि साधारण विलयनों मे विलेय अणुओं का व्यास लगभग $१०^{-८}$ से० मी० होता है। अतएव श्लैषाभ विलयों में आस्रसित कणों का व्यास साधारण अणुओं से लगभग १००० गुना बडा होता है। तुलनात्मक दृष्टिकोण से यहाँ पर यह अंकित कर देना उचित है कि साधारण अवक्षेपों के कणों का व्यास लगभग $१०^{-३}$ से० मी० है। साधारण फिल्टर कागजों के छेद इतने बड़े होते है कि उसमे से श्लैषाभ विलयो के आस्रसित कण भी निकल जाते है। परन्तु यदि फिल्टर कागज के स्थान पर पार्चमेण्ट कागज़ (parchment paper) या कोलोडियन की झिल्ली (collodion membrane) ले ली जाए, तो उसके छेदो मे सामान्य विलयनो के विलेय अणु तो निकल जाते हैं परन्तु श्लैषाभ विलयो के कण बड़े होने के कारण नही निकल पाते। ग्रैहम ने श्लैषाभ पदार्थो के इस गुण को उनके शोधन के लिए प्रयोग किया और पार्चमेण्ट कागज की सहायता से मणिभीय अशुद्धियो को श्लैषाभ से पृथक किया। इस विधि को **अपोहन** (dialysis) कहते है।

ओस्टवल्ड (Ostwald) ने सब से पहले यह कल्पना की कि श्लैषाभ विलय साधारण विलयनो की भाँति समावयवी नही होते, वरन् उनमे दो कलाये होती है—आस्रसक माध्यम तथा आस्रसित कला। सन् १९०३ मे जिगमाण्डी (Zsigmondy) ने **अति-सूक्ष्मदर्शकी** (ultramicroscope) का अन्वेषण कर के उपर्युक्त तथ्य की सत्यता को सिद्ध किया। श्लैषाभ विलयो के अन्य गुणों का वर्णन आगे दिया जाएगा।

१९०. श्लैषाभ विलयों का वर्गीकरण—ओस्टवल्ड ने श्लैषाभ विलयों की निम्न सारणी दी है—

	आस्सक माध्यम	आस्रसित कला	नाम तथा उदाहरण
१.	गैस	गैस	श्लैषाभ आस्रसण असम्भव है और विलयन सदैव समावयवी होता है।
२.	,,	द्रव	कुहरा, बादल
३.	,,	ठोस	धुआ
४.	द्रव	गैस	फेन (साबुन का फेन)
५.	,,	द्रव	पयस्य या इमलशन (दूध, जल मे तेल)
६.	,,	ठोस	श्लैषाभ विलय या सॉल (जल में स्वर्ण या रजत; बेजीन मे सोडियम क्लोराइड)
७.	ठोस	गैस	ठोस फेन
८.	ठोस	द्रव	जेल या जेली (सिलिसिक अम्ल की जेली)
९.	ठोस	ठोस	ठोस सॉल (रगीन शीशे)

इस अध्याय मे हम केवल द्रवों मे आस्रसित ठोस श्लैषाभ विलयो (सॉलों) का अध्ययन करेगे। जल मे आस्रसित सॉल जल या उद-सॉल कहलाते है। जब आस्रसक कला ऐलकोहल या बेज़ीन होती है, तो सॉल को ऐलको-सॉल या बेंज़ोसॉल कहा जाता है।

इसके अतिरिक्त फ्राइन्दलिश तथा न्यूमान (Freundlich and Newman) ने सन् १९०६ मे श्लैषाभ विलयो (सॉलो) को उनके भौतिक गुणो के आधार पर निम्न दो वर्गों मे विभाजित किया—(१) प्रथम वर्ग मे जिलेटिन (gelatin), गोद (gum), एलब्यूमिन (albumin), प्रोटीन (proteins), टैनीन (tannin), स्टार्च (starch), कोलोडियन (collodion), सेलूलोज (cellulose) **ऐसे पदार्थ हैं जो जल के सम्पर्क में आने पर स्वयं श्लैषाभ विलय (सॉल) बना लेते हैं।** इसीलिए **इन्हें जल-प्रिय**

या हाइड्रोफिलिक (hydrophilic) **सॉल कहते हैं।** यदि आस्रसक माध्यम को वाष्पीकृत कर दिया जाए तो अवशेष ठोस पर फिर दुबारा जल डालने पर वह सॉल का रूप ले लेता है, इसीलिए इन सॉलो को **उत्क्रमणीय सॉल या विलय** (reversible sols) भी कहते हैं। (२) दूसरे वर्ग मे जल मे अविलयशील धातु, धात्वीय सलफाइड या हाइड्रौक्साइड **ऐसे पदार्थ हैं जो केवल जल के सम्पर्क में आने पर श्लेषाभ विलय नहीं बनाते। इनका सॉल बनाने के लिए विशेष विधियों का प्रयोग आवश्यक होता है और इसीलिए इनको जल-अप्रिय या हाइड्रोफोबिक सॉल** (hydrophobic sol) **कहते हैं।** ये जल-प्रिय सॉलों की भाँति स्थायी नही होते और सुगमता से **स्कन्धित** (coagulate) या अवक्षिप्त हो जाते हैं और अवक्षिप्त ठोस जल के सम्पर्क मे दुबारा सॉल नही बनाते। इसलिए इनको **अनुत्क्रमणीय सॉल या विलय** (irreversible sol) भी कहते है।

निम्न सारणी मे इन दो वर्गो के सॉलो के भेद दिए गए है—

गुण	जल-अप्रिय (hydrophobic)	जल-प्रिय (hydrophilic)
१. अवक्षेपण	इन सॉलो पर थोडी मात्रा विद्युत् विच्छेद्य डालने मे ये सुगमता-पूर्वक अवक्षिप्त हो जाते है।	ये सुगमता मे अवक्षिप्त नही होते और अवक्षेपण के लिए बहुत अधिक मात्रा विद्युत् विच्छेद्य की आवश्यक होती है।
२. वाष्पीकृत करने पर	अनुउत्क्रमणीय होते है।	उत्क्रमणीय होते है।
३ अपोहन (dialysis)	यदि विद्युत्-विच्छेद्य की मात्रा बिल्कुल उपस्थित न हो, तो अपोहन द्वारा स्कन्धित हो जाते है।	अधिक देर तक अपोहन करने पर भी स्कन्धित या अवक्षिप्त नही होते।
४. श्यानता (viscosity)	आस्रसक माध्यम से बहुत भिन्न नही होती।	आस्रसक माध्यम से बहुत अधिक होती है।
५. प्रकाशीय गुण	अति-सूक्ष्मदर्शकी मे बिल्कुल विषमावयवी प्रतीत होते है।	इतने विषमावयवी नही दिखते।
६. उदाहरण	स्वर्ण, रजत, प्लैटिनम सलफाइड, रजत हेलाइड, फेरिक हाइड्रौक्साइड।	गोद, सरेस, स्टार्च, प्रोटीन सिलिसिक अम्ल।

उपर्युक्त तथ्यों से ऐसा भास हो सकता है कि जल-प्रिय तथा जल-अप्रिय सॉल बनाने वाले पदार्थ दो भिन्न श्रेणियो के पदार्थ है। परन्तु यह विचार भ्रान्तिपूर्ण होगा, क्योंकि एक ही पदार्थ विभिन्न अवस्थाओं मे भिन्न वर्ग का सॉल दे सकते है। उदाहरण के लिए जिलेटिन जल मे तो उत्क्रमणीय सॉल देता है परन्तु जल ऐलकोहल मिश्रण में अनुत्क्रमणीय। इसके अतिरिक्त कुछ सॉलों को किसी वर्ग में रखना कठिन होता है, क्योंकि वे दोनो वर्गो के कुछ गुण प्रदर्शित करते है। उदाहरण के लिए जल-अप्रिय सॉल फेरिक हाइड्रौक्साइड अति-सूक्ष्मदर्शकी मे स्पष्ट दृष्टि-गोचर नही होता और जल-प्रिय सॉल सिलिसिक अम्ल आपेक्षतः कम विद्युत्-विच्छेद्य द्वारा स्कन्धित हो जाता है। ऐसी कल्पना की जाती है कि जल-प्रिय सॉलो के कणों के चारों ओर जल के अणुओं का एक स्तल रहता है जो उन्हे अधिक स्थायी बना देता है।

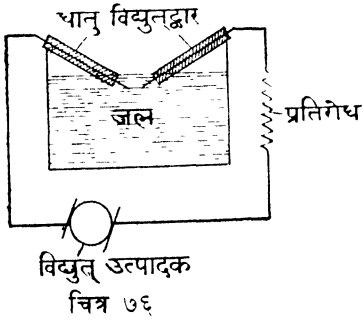
१९१. श्लैषाभ विलयों को बनाने की विधियां––लगभग सभी पदार्थो के श्लैषाभ विलय बनाए जा सकते है, परन्तु कुछ पदार्थ तो बहुत सुगमता से श्लैषाभ विलय दे देते है और कुछ का श्लैषाभ विलय बनाना अधिक कठिन होता है। उदाहरणार्थ जिलेटिन, स्टार्च आदि जल मे केवल हिलाने पर या गरम करने पर श्लैषाभ विलय दे देते हैं परन्तु धातुये या कुछ अविलयशील लवणो के सॉल बनाना अधिक कठिन होता है और उन्हें बनाने के लिए विशेष विधियों का प्रयोग आवश्यक होता है।

ऊपर बतलाया जा चुका है कि श्लैषाभ विलयो मे आस्रसित पदार्थो के कण यथार्थतः विलीन पदार्थो के कणों से तो बडे होते है परन्तु अवक्षेपो के कणों से छोटे। अतएव श्लैषाभ विलय बनाने की विधियों को दो वर्गो मे बाँट सकते है––(१) अवक्षेप या ठोस पदार्थो से आरम्भ करके उनके कणो को छोटा बना कर श्लैषाभ विलय प्राप्त करना, इस विधि को **आस्रसण विधि** (dispersion method) कह सकते है। (२) साधारण विलयनो मे यथार्थतः विलीन अणुओं को मिला कर उनसे बडे कण बनाने पर भी श्लैषाभ विलय प्राप्त किए जा सकते है, इस विधि को **घनीकरण विधि** (condensation method) कह सकते है। इस प्रकार निम्न विधियों द्वारा श्लैषाभ विलय बनाए जा सकते है—

आस्रसण विधियाँ	घनीकरण विधियाँ
१. विलयन	१ अतिशीतलीकरण
२ यान्त्रिक आस्रसण	२. दूसरा विलायक मिलाकर विलय-शीलता मे कमी के द्वारा
३ वैद्युत् आस्रसण	३ द्रव मे किसी तत्त्व के वाष्प-प्रबाह द्वारा
४ पेपटाइजेशन (peptisation)	४. रासायनिक क्रिया द्वारा

१९२. आस्रसण विधियाँ--(१) विलयन या साधारण घुलने की क्रिया से—जैसा तुम जानते हो कुछ पदार्थो के श्लैषाभ विलय केवल जल डाल कर हिलाने या थोडा गरम करने से बनाए जा सकते है। ऐसे पदार्थो के उदाहरण जिलेटिन, गोद, एगर एगर (agar agar), स्टार्च, एलब्यूमिन आदि है।

(२) **यान्त्रिक आस्रसण विधि**--जिस पदार्थ को आस्रसित करना है उसे यथासम्भव महीन पीस कर आस्रसक माध्यम मे हिला दिया जाता है। इस आस्रसित मिश्रण को इसके बाद एक **श्लैषाभ चक्की** (colloid mill) के अन्दर से प्रवाहित करते है। इस चक्की का सरलतम सिद्धान्त यह है कि इसके दोनो पाटे विपरीत दिशाओं मे वेग के साथ घूमते है और इनके बीच से प्रवाहित आस्रसित मिश्रण के कण बहुत ही छोटे छोटे कणो मे विभाजित हो जाते है। इस प्रकार बेंगेलीन ने १९१४ मे सिलिकन, एण्टिमनी, टंगसटिक अम्ल के श्लैषाभ विलय प्राप्त किए।



चित्र ७६

(३) **वैद्युत् आस्रसण विधि**— इस विधि से कुछ धातुओं के श्लैषाभ विलय तैयार किए जा सकते है। जिस धातु का सॉल बनाना है उसके दो विद्युत्द्वारो के बीच चित्र ७६ मे दिखलाए ढग से एक आर्क (arc) बनाई जाती है। आर्क के तीव्र ताप द्वारा धातु वाष्पीकृत हो जाती है और उसी क्षण शीतलीकृत जल के सम्पर्क मे आने से वह वाष्प फिर

घनीकृत हो कर श्लैषाभ विलय बना देती है। जल में पोटैसियम हाइड्रौक्साइड की थोडी सी मात्रा की उपस्थिति स्थायी श्लैषाभ प्राप्त करने मे अत्यन्त सहायक होती है। इस विधि से स्वर्ण, रजत, ताम्र, प्लैटिनम आदि धातुओं के सॉल बहुत सुगमता से प्राप्त किए जा सकते है। ३० से ४० वोल्ट का विद्युत्-उत्पादक तथा ४ से १० अंपीयर की विद्युत् धारा द्वारा इस विधि मे अच्छे परिणाम प्राप्त होते है।

यथार्थतः यह एक घनीकरण विधि है क्योकि इसमे धातु के वाष्पीय अणु घनीकृत होकर श्लैषाभ विलय के बडे कण बनाते है, परन्तु चूंकि हम धातुओ की छडों या प्लेटों द्वारा क्रिया आरम्भ करते है इसलिए इस विधि को आस्रसण वर्ग मे रक्खा गया है।

(४) **पेपटाइज़ेशन विधि**—यदि फेरिक हाइड्रौक्साइड को अवक्षिप्त करके फौरन अवक्षेप को फेरिक क्लोराइड विलयन के साथ हिलाएँ, तो फेरिक हाइड्रौक्साइड का श्लैषाभ विलय प्राप्त हो जाता है। इस क्रिया को **पेपटाइज़ेशन** (peptisation) कहते है और फेरिक क्लोराइड, जिसकी सहायता से श्लैषाभ विलय बनाया गया है, **पेपटाइज़ीकारक** (peptising agent) कहलाता है। इसी प्रकार ऐल्यूमिनियम हाइड्रौक्साइड के अवक्षेप को सूक्ष्म मात्रा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा पेपटाइज किया जा सकता है। इस विधि मे स्टैनिक हाइड्रौक्साइड का श्लैषाभ विलय बनाने के लिए सोडियम बाइकार्बोनेट मे सोडियम स्टैनेट विलयन मिला कर स्टैनिक हाइड्रौक्साइड अवक्षिप्त करते है और अवक्षेप को सूक्ष्म मात्रा अमोनिया से प्रक्रित कर स्टैनिक हाइड्रौक्साइड सॉल तैयार किया जा सकता है।

उक्त सब विधियो मे विद्युत् विच्छेद्य की एक सूक्ष्म मात्रा सॉल बनाने के लिए के लिए आवश्यक है और सॉल का स्थायित्व इसी विद्युत् विच्छेद्य की उपस्थिति पर निर्भर करता है। यदि सॉल को जल से बहुत धो कर उससे विद्युत् विच्छेद्य बिल्कुल पृथक कर ले, तो श्लैषाभ स्कन्धित (अवक्षिप्त, coagulate) हो जाता है। जलअप्रिय सॉल को स्कन्धन के बाद पेपटाइजेशन द्वारा फिर सॉल में परिवर्तन करना प्रायः सम्भव होता है।

कभी कभी इससे प्रत्यक्षतः विपरीत क्रिया द्वारा भी सॉल बनाए जाते है। यदि अमोनियम वेनेडेट के विलयन मे हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की कुछ बूंदे डाली

जाएँ, तो वेनेडियम पेण्टौक्साइड अवक्षिप्त हो जाता है। यदि इस अवक्षेप को शुद्ध जल से धोकर अधिशोषित लवणों को पृथक कर दिया जाए, तो वेनेडियम पेण्टौक्साइड का गहरा लाल सॉल प्राप्त हो जाता है। यथार्थतः इन दोनों विधियों में सॉल का स्थायित्व सॉल-कणों पर अधिशोषित (adsorbed) विद्युत् विच्छेद्य की सूक्ष्म मात्रा पर ही निर्भर करता है, परन्तु विद्युत् विच्छेद्य की अधिक मात्रा सॉल को स्कन्धित कर देती है। इस प्रकार द्वितीय विधि मे विद्युत् विच्छेद्य की इस अधिक मात्रा को जल से धो कर निकाल देने पर श्लैषाभ विलय प्राप्त हो जाता है।

इस विधि मे कैडमियम सलफाइड, सिलवर हेलाइड, ऐल्यूमिनियम हाइड्रौक्साइड, प्रशन ब्लू (prussian blue) आदि पदार्थों के सॉल बहुत सुगमता मे प्राप्त किए जा सकते हैं।

१९२ **घनीकरण विधियाँ—(१) अतिशीतलीकरण**—क्लोरोफार्म या ईथर ऐसे विलायक मे जल के विलयन को यदि खूब ठंडा किया जाए, तो जल के अणु घनीकृत होकर श्लैषाभ कण बना लेते है और इस प्रकार कार्बनिक द्रवो में जल का सॉल प्राप्त किया जा सकता है।

(२) दूसरा विलायक मिलाकर विलयशीलता में कमी के द्वारा—गन्धक ऐसे पदार्थ जो जल की अपेक्षा ऐलकोहल मे अधिक विलयशील होते है, उनका सॉल इस विधि से प्राप्त किया जा सकता है। यदि ऐलकोहल में गन्धक के सान्द्र विलयन की थोडी सी मात्रा जल के बडे आयतन मे डाली जाए, तो गन्धक ऐलकोहल मे विलीन आणविक परिमाण से घनीकृत होकर जल मे श्लैषाभ परिमाण के कण बना लेता है।

(३) द्रव में किसी तत्त्व के वाष्प-प्रवाह द्वारा—यदि द्रव में किसी तत्त्व का वाष्प प्रवेश किया जाए, तो प्रायः घनीकृत होकर वह श्लैषाभ विलय का रूप ले लेता है। उदाहरणार्थ जल मे पारे के वाष्प प्रवाहित करने पर पारे का सॉल प्राप्त हो जाता है, परन्तु स्थायी सॉल प्राप्त करने के लिए जल मे सूक्ष्म मात्रा अमोनियम क्लोराइड या माइट्रेट लवणों की आवश्यक है। इसी विधि से गन्धक के भी जलीय सॉल तैयार किए जा सकते है।

(४) रासायनिक विधियाँ—यदि रासायनिक क्रिया से प्राप्त क्रियाफल जल में अविलयशील है, तो बहुधा विशिष्ट अवस्थाओ में उसे श्लैषाभ विलय के

रूप में प्राप्त किया जा सकता है। वस्तुतः अवक्षेपण आरम्भ होने के पहले अविलय-शील क्रियाफल आणविक परिमाण में बनता है और उसके बाद ये अणु परस्पर मिल कर बड़े कण बनाते है। यदि यह क्रिया ऐसी नियत्रित की जा सके कि श्लैषाभ कणो (व्यास लगभग $१०^{-४}$ से० मी०) से बड़े कण न बन पाएँ, तो ठोस अवक्षेप न प्राप्त होकर श्लैषाभ विलय प्राप्त हो सकेगा। निम्न रासायनिक प्रक्रियाये इस विधि मे प्रयुक्त की जाती है—

(क) द्विगुण विघटन (double decomposition)—जब दो विलीन यौगिकों की क्रिया से एक अविलयशील पदार्थ बनता है, तो प्राप्त अविलय-शील पदार्थ के कणों का परिमाण प्रयुक्त विलयनो की सान्द्रता पर निर्भर करेगा। फान वाइमार्न ने (१९११ से १९१४) परीक्षणो द्वारा यह सिद्ध कर दिया कि जैसे जैसे हम प्रतिकारक विलयनों की सान्द्रता वढाते जाते है, वैसे ही वैसे अवक्षेप के कणो का परिमाण कम होता जाता है। इस प्रकार स्पष्ट है कि द्विगुण विघटन क्रिया से श्लैषाभ विलय प्राप्त करने के लिए प्रतिकारक विलयन बहुत सान्द्र लेना चाहिए।

इस विधि से आर्सेनियस सलफाइड का सॉल बनाने के लिए १ ग्राम आर्से-नियस ऑक्साइड को ५०० घ० से० उबलते जल मे घोल लेते है; इस क्रिया मे समय अधिक लगता है और कुछ कुछ देर बाद वाष्पीकरण से जल की मात्रा मे जो कमी होती है, उसे जल की नई मात्रा डाल कर पूरी करते जाते है। विलयन को ठंढा कर के उसमे हाइड्रोजन सलफाइड धीरे धीरे प्रवाहित की जाती है और गैस का प्रवाह तब बन्द किया जाता है जब सॉल के रग का पीलापन और अधिक नही बढता। सॉल को उबाल कर हाइड्रोजन सलफाइड की आधिक्य मात्रा को निकाल दिया जाता है, इस कार्य्य के लिए अधिक उपयुक्त विधि यह है कि सॉल से हाइ-ड्रोजन गैस प्रवाहित की जाए जो विलीन हाइड्रोजन सलफाइड को अपने साथ बहा ले जाती है।

इसी प्रकार एण्टिमनी सलफाइड सॉल भी बनाया जा सकता है। हाइड्रोजन सलफाइड से संतृप्त जल मे हाइड्रोजन सलफाइड प्रवाहित की जाती है और इसी के साथ उसमे टारटार एमेटिक (पोटैसियम एण्टिमोनिल टारेट्रेट) का ०·५% विलयन बूँद बूँद कर के डालते है। इस प्रकार एण्टिमनी सलफाइड का नारंगी रंग का सॉल सुगमता से प्राप्त हो जाता है।

(ख) **अपचयन** (reduction)—साधारणतः धात्वीय सॉलों को बनाने मे यही विधि प्रयुक्त होती है। उदाहरणार्थ स्वर्ण या रजत का सॉल, इनके लवणों के तनु विलयन को किसी अपचायक द्वारा प्रतिक्रित कर के, बनाया जा सकता है। इस कार्य्य के लिए अधिकतर कार्बनिक अपचायको का प्रयोग किया जाता है क्योंकि इससे विलयन मे सॉलो को अस्थायी कर देने वाले वैद्युताविष्ट आयन नही आ पाते।

जिगमाण्डी (Zsigmondy) ने स्वर्ण सॉल बनाने के लिए निम्न विधि का प्रयोग किया—१२०० घ० से० शुद्ध आसुत (distilled) जल को गरम कर के उसमे २·५% क्लोरोआरिक अम्ल (ह्स्व क्ल$_4$, $HAuCl_4$) विलयन के २·५ घ० से०, तथा २·५% पोटैसियम कार्बोनेट विलयन के ३.५ घ० से० मिलाए गए और मिश्र-विलयन को १००° श तक गरम किया गया। इसके बाद ज्वालक (burner) को हटा कर अपचायक फार्मेल्डीहाइड (०·३% विलयन) के १–३ घ० से० डालने पर, स्वर्ण सॉल प्राप्त हो जाता है। ओस्टवल्ड ने अपचायक क्रिया के लिए टैनीन (tannin) का प्रयोग किया।

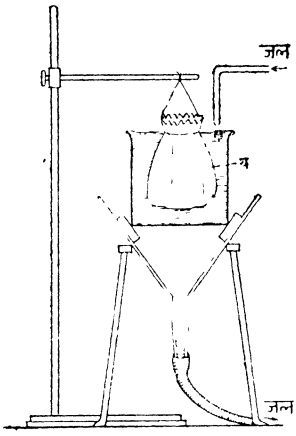
इसी प्रकार रजत सॉल बनाने के लिए १% सिलवर नाइट्रेट विलयन के ५ घ० से० में अति-तनु अमोनिया की बूँद बूँद डाली जाती है जब तक प्राप्त अवक्षेप फिर नही घुल जाता। इस विलयन को अब १०० घ० से० तक तनु कर के उसमें ०·५% टैनीन विलयन के ०·४ घ० से० मिला दिए जाते हैं। रजत लवण अपचित हो कर रजत सॉल के रूप मे प्राप्त हो जाता है।

प्रतिकारकों की सान्द्रता तथा तापक्रम का परिवर्तन करने से उपर्युक्त विधियों द्वारा प्राप्त सॉलों का रंग परिवर्तित किया जा सकता है। ज़िगमाण्डी ने यह प्रदर्शित किया कि सॉलों के विभिन्न रंग आस्रसित कणों के परिमाण की भिन्नता के कारण होते हैं।

(ग) **उपचयन** (oxidation)—तुमने प्रायः देखा होगा कि नाइट्रिक अम्ल की उपस्थित में हाइड्रोजन सलफाइड के प्रवाह द्वारा विलयन दूधिया सा हो जाता है। यह इस कारण होता है कि हाइड्रोजन सलफाइड उपचित हो कर गन्धक का सॉल देता है। इस विधि से स्थायी गन्धक का सॉल बनाने के लिए शुद्ध हाइड्रोजन सलफाइड तथा सलफर डाइऑक्साइड विलयनों की सान्द्रता निकाल कर उन्हें तुल्य मात्राओं में मिलाने पर गन्धक का सॉल प्राप्त हो जाता है।

(घ) **जलविच्छेदन** (hydrolysis)--धात्वीय ऑक्साइडों तथा हाइड्रौक्साइडों के श्लैषाभ विलय बनाने के लिए साधारणतः इस विधि का प्रयोग किया जाता है। उदाहरण के लिए १००० घ० से० उबलते जल को हिलाते हुए यदि उसमे बूंद बूंद कर के ३०% फेरिक क्लोराइड का लगभग ५ घ० से० विलयन डाला जाए, तो फेरिक क्लोराइड जल विच्छेदित हो कर फेरिक हाइड्रौक्साइड का गहरा लाल सॉल बनाता है।

१९४. श्लैषाभ विलयों का शोधन--तुम जानते हो कि यथार्थतः विलीन पदार्थो के अणु तो पार्चमेण्ट कागज़ या कोलोडियन की झिल्ली के पार निकल सकते है, परन्तु श्लैषाभ विलयों के कण नही निकल पाते। इस गुण को श्लैषाभ विलयो के शोधन मे प्रयोग किया जाता है। साधारणतः इस कार्य्य के लिए दोनो सिरो पर खुला बर्त्तन लेकर उसके एक मुँह को पार्चमेण्ट कागज़ से ढक देते है, गरम तार मे किसी शीशी के पेदे को किनारे किनारे छू कर उसका पेदा अलग किया जा सकता है और इस कार्य्य के लिए उपयुक्त बर्त्तन बनाया जा सकता है। श्लैषाभ विलय को इस बर्त्तन मे भर कर उसे शुद्ध जल मे लटका देते है। पार्चमेण्ट कागज से मणिभाभ तो निकल सकते है, परन्तु श्लैषाभ नही निकल पाते। **श्लैषाभ तथा मणिभाभों के इस प्रकार पृथक्करणको अपोहन** (dialysis) **कहते हैं।** अपोहन की क्रिया को अधिक सफल बनाने के लिए यह आवश्यक है कि बाहर शुद्ध जल को थोडे थोडे समय बाद बदल दिया जाए। इस कार्य को अधिक सुगमता मे करने के लिए चित्र ७७ में दिखलाया गया उपकरण प्रयोग किया जा सकता है। जिस सॉल को शुद्ध करना उसे पार्चमेण्ट कागज़ की थैली 'थ' मे भर कर शुद्ध जल के बीकर मे लटका देते है। इस बीकर में नल द्वारा पानी बराबर बहा करता है जिससे उसमें जल सदैव शुद्ध रहता है।



चित्र ७७--अपोहन

१९५. श्लैषाभ विलयों के गुण—

(१) **विषमावयवता**—जैसा बतलाया जा चुका है श्लैषाभ विलयों मे सूक्ष्म कण द्रव मे आस्रसित रहते हैं और उनके द्वारा परिक्षिप्त (scattered) प्रकाश को अतिसूक्ष्मदर्शकी में देखा जा सकता है। वे यथार्थ विलयनों से यह भिन्नता इस कारण प्रदर्शित करते है क्योंकि उनमे आस्रसित कण विलयनों के कणों से १००० से १०००० गुने तक बडे होते है।

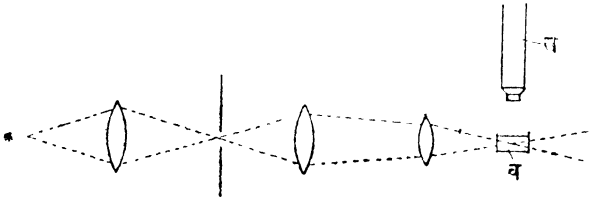
(२) **अभिसारक दबाव तथा आणविक भार**—श्लैषाभ विलयों का अभिसारक दबाव साधारणतः बहुत ही कम होता है। इसका कारण स्पष्ट है क्योंकि लगभग १००० अणुओ के मिल कर एक कण बनाने से श्लैषाभ विलय प्राप्त होते है। अभिसारक दबाव द्रव मे उपस्थित कणो की संख्या के अनुपात मे होता है, अतएव श्लैषाभ विलयों का अभिसारक दबाव उसी सान्द्रता के यथार्थ विलयनों से लगभग १००० गुना कम हो जाता है।

अभिसारक दबाव तथा अन्य सम्बन्धित गुणो से श्लैषाभ पदार्थो का अणुभार निकालने का प्रयत्न किया गया है। इनके अणुभारों का मान बहुत अधिक आता है—उदाहरणार्थ फेरिक हाइड्रौक्साइड, स्टार्च, जिलेटिन तथा हेमोसायनीन (haemocyanin) का अणु-भार क्रमश: ६,०००; २५,०००; ४०,००० तथा ४,९३०,००० निर्धारित हुआ है।

(३) **टिण्डल प्रभाव** (Tyndall effect) परमाणुओ, अणुओं या उनसे १,००० गुने बडे श्लैषाभ कणो को भी सूक्ष्मदर्शकी द्वारा देख सकना असम्भव है, क्योंकि प्रकाश के तरग-दैर्घ्य से छोटे पदार्थों का प्रतिबिम्ब स्पष्ट नही बनता। परन्तु टिण्डल ने सर्वप्रथम यह मालूम किया कि श्लैषाभ विलयों में आस्रसित कण प्रकाश को परिक्षिप्त (scatter) कर सकते है और इस परिक्षिप्त प्रकाश का क्षेत्रफल श्लैषाभ कण से बहुत अधिक होने के कारण उसे सूक्ष्मदर्शकी या कभी कभी केवल आँख से भी देखा जा सकता है। श्लैषाभ विलयो के इस गुण को **टिण्डल प्रभाव** कहते है। तुमने अधेरे कमरे मे छेद द्वारा आती हुई प्रकाश रश्मि से वायु मे उपस्थित धूल के कणो को देखा होगा—ये भी इसी सिद्धान्त से दिखलाई देते है। यदि प्रकाश की तीव्र रश्मियाँ श्लैषाभ विलय के ऊपर डाली जाएँ, तो उसे रश्मियों की लम्ब दिशा से देखने पर सॉल (विलय) मे प्रकाश का मार्ग नीला दिखलाई देगा। टिण्डल का प्रभाव शुद्ध जल या यथार्थ विलयनों मे नही दिखलाई

देता और श्लैषाभ विलयो मे आस्रसित कणों द्वारा परिक्षिप्त प्रकाश के कारण दृष्टिगोचर होता है।

टिण्डल प्रभाव के गुण को सन् १९०३ मे सीडेनटाफ (Siedentopf) तथा ज़िगमाण्डी (Zsigmondy) ने **अति-सूक्ष्मदर्शकी** (ultramicroscope) बनाने मे प्रयोग किया। अति-सूक्ष्मदर्शकी का सिद्धान्त चित्र ७८ मे दिखलाया गया है। श्लैषाभ विलय 'ब' पर तीव्र प्रकाश की अभिबिन्दु रश्मि (convergent beam) डाली जाती है और उसे लम्बरूप दिशा से एक सूक्ष्मदर्शकी 'स' द्वारा देखा जाता है। अंधेरे धरातल पर



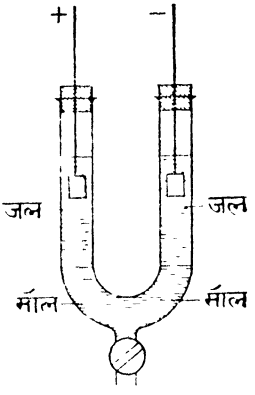
चित्र ७८—अतिसूक्ष्मदर्शकी का सिद्धान्त

श्लैषाभ कणो द्वारा परिक्षिप्त प्रकाश सूक्ष्म दर्शकी मे दृष्टिगोचर होता है। यहाँ यह स्पष्ट कर देना आवश्यक है कि उपर्युक्त उपकरण द्वारा श्लैषाभ कण स्वयं नही दिखलाई देते वरन् उनके द्वारा परिक्षिप्त प्रकाश ही सूक्ष्मदर्शकी मे पहुँचता है। इस प्रकार अतिसूक्ष्मदर्शकी द्वारा आस्रसित कणो का रूप तो नही दिखलाई देता परन्तु उनकी संख्या अवश्य गिनी जा सकती है, इधर कुछ वर्षो से आस्रसित कणो के रूप का भी कुछ कुछ अनुमान इसके द्वारा लगाया जा सकता है।

(८) **श्लैषाभ विलयों का रंग**—श्लैषाभ कणो द्वारा परिक्षिप्त प्रकाश का तरग-दैर्घ्य उनके परिमाण पर निर्भर करेगा, अतएव उनका रग भी उनके कणों का परिमाण भिन्न करने मे बदल जाएगा। माई (Mie) गणनात्मक ढग से यह बतलाने मे सफल हो गए कि किस परिमाण के श्लैषाभ कणो का क्या रग होगा और उनकी गणना-प्राप्त फलों की सत्यता को शाउम (Schaum) ने रजत विलयों की सहायता से सिद्ध किया—

रजत सॉल का रंग	कणों का व्यास
नारंगी पीला	६×१०^{-६} से० मी०
नारंगी लाल	९×१०^{-६} ,,
बैंगनी (violet)	१५×१०^{-६} ,,

(५) **ब्राउनीय गति** (Brownian movement)--१८२७ मे राबर्ट ब्राउन (Robert Brown) ने सूक्ष्मबीन द्वारा यह देखा कि पोलेन के बीज (grains of pollen) जल मे डालने पर निरन्तर इधर उधर घूमा करते है। उनकी इस गति का कारण दीर्घ काल तक वाद-विवाद का विषय रहा और पहले यही सन्देह किया गया कि उनकी गति जल की सवहन (convection) धाराओ के कारण होती है। अतिसूक्ष्मदर्शकी द्वारा श्लैषाभ कणो की परीक्षा पर ज्ञात हुआ कि ये भी निरन्तर गतिवान रहते है—थोडी देर तक ये सीधी रेखा मे चलते है, फिर एकदम अपनी दिशा बदल कर दूसरी ओर सीधी रेखा मे जाते है, और इसी प्रकार थोडी थोडी देर बाद अपना मार्ग बदलते रहते है। राबर्ट ब्राउन के नाम के ऊपर इस प्रकार की गति को **ब्राउनीय गति** (Brownian motion) कहते है। वीनर (Wiener) ने १८६३ मे प्रदर्शित किया कि श्लैषाभ कणो की यह गति उनके रासायनिक स्वभाव पर निर्भर नही करती, परन्तु कणो का परिमाण कम करने से गति मे वृद्धि हो जाती है। उन्होंने यह भी सिद्ध किया कि ब्राउनीय गति अणुओं की गति के कारण होती है। आस्रवक माध्यम के अणुओ से टक्करे खा कर श्लैषाभ कण विभिन्न दिशाओ मे गतिवान रहते है।



चित्र ७९--ध्रुवागमन

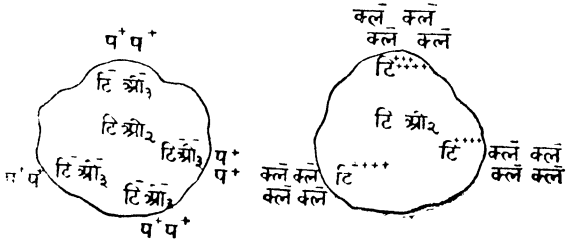
(६) **ध्रुवागमन** (cataphoresis)--श्लैषाभ विलयो का एक विशिष्ट गुण यह है कि उनके कणों पर वैद्युतावेश होता है। इसलिए यदि श्लैषाभ विलय को वैद्युत्-क्षेत्र मे रक्खा जाए, तो कणो पर वैद्युतावेश के स्वभाव के अनुसार वे या तो धन या ऋणद्वार की ओर जाएंगे। **वैद्युत्-क्षेत्र में श्लैषाभ कणों की ध्रुवों की ओर जाने की क्रिया को ध्रुवागमन** (cataphoresis) **कहते हैं।** ध्रुवागमन के परीक्षण द्वारा यह जाना जा सकता है कि कण किस ध्रुव की ओर जाते है और इससे उनके ऊपर वैद्युतावेश का स्वभाव जाना जा सकता है। इस क्रिया के लिए प्रयुक्त उपकरण चित्र ७९ मे दिखाया गया है।

उदाहरण के लिए निम्न सारणी में कुछ धनाविष्ट तथा ऋणाविष्ट श्लैषाभ विलयों के नाम दिए गए हैं—

धनाविष्ट विलय (सॉल)	ऋणाविष्ट विलय (सॉल)
(क) ऑक्साइड—जैसे थोरियम ऑक्साइड, स्टैनिक ऑक्साइड।	(क) धातुये—जैसे स्वर्ण, रजत, प्लैटिनम।
(ख) हाइड्रौक्साइड—जैसे फेरिक हाइड्रौक्साइड, ऐल्यूमिनियम हाइड्रौक्साइड।	(ख) सलफाइड—जैसे आर्सेनिक तथा कैडमियम सलफाइड।
(ग) क्षारीय रंग—जैसे बिसमार्क ब्राउन, मेथिलीन ब्लू।	(ग) अम्लीय रंग—जैसे इओसिन तथा फ्लोरोसिन।
	(घ) गोंद, सरेस, जिलेटिन।

श्लैषाभ कणो पर यह वैद्युतावेश आयनों के अधिशोषण (adsorption) के कारण होता है। हेल्महोल्ट्ज (Helmholtz) ने यह कल्पना की थी अधिशोषित आयन श्लैषाभ कणो पर एक दुहरा स्तल (double layer) बनाते हैं। प्रथम स्तल पर श्लैषाभ कणो द्वारा अधिशोषित आयन होते है और इन्ही आयनो के आवेश पर श्लैषाभ कणो का आवेश निर्भर करता है। परन्तु अधिशोषित आयनो के विपरीत आवेश वाले आयन इसी अधिशोषित स्तल के आस पास घूमा करते हैं। यह आवश्यक नही है कि किसी पदार्थ के श्लैषाभ कण केवल एक ही प्रकार का वैद्युतावेश ले सकें—उदाहरण के लिए स्टैनिक ऑक्साइड के धन–तथा ऋणाविष्ट दोनो प्रकार के सॉल तैयार किए जा सकते है। यदि स्टैनिक ऑक्साइड को पोटैसियम हाइड्रौक्साइड द्वारा पेपटाइज किया जाए, तो ऋणाविष्ट सॉल बनता है। अधिक सम्भावना यही है कि पोटेसियम हाइड्रौक्साइड कुछ पृष्ठीय स्टैनिक ऑक्साइड को विलीन करके पोटैसियम स्टैनाइट ($प_२ टि ओ_३$, K_2SnO_3) बनाता है और ये स्टैनाइट आयन ($टि ओ_३^{=}$) स्टैनिक ऑक्साइड पर अधिशोषित होकर उसे ऋणाविष्ट कर देते है; पोटैसियम आयन हेल्महोल्ट्ज़ का दुहरा स्तल बनाते है। इसी प्रकार स्टैनिक हाइड्रौक्साइड को हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (ह क्ल) द्वारा पेपटाइज़ करने पर पृष्ठीय स्टैनिक हाइड्रौक्साइड के विलयन से कुछ स्टैनिक क्लोराइड बनता है। इस स्टैनिक क्लोराइड

टि क्ल$_4$) के टिन आयन (टि$^{++++}$) स्टैनिक ऑक्साइड पर आधिशोषित रहते हैं और क्लोराइड आयन हेल्महोल्टज़ का दुहरा स्तल बनाते हैं—(चित्र ८०)।



चित्र ८०—ऋणाविष्ट तथा धनाविष्ट स्टैनिक ऑक्साइड विलयो के कण

ध्रुवागमन को व्यवसायिक क्षेत्र मे अनेक कार्यों के लिए प्रयोग किया जाता है जिनका वर्णन आगे दिया जाएगा।

(७) **अवक्षेपण या स्कन्धन** (coagulation)—ध्रवागमन के गुण से स्पष्ट हो जाता है कि श्लैषाभ कणो पर वैद्युतावेश रहता है। यह वैद्युतावेश जल-अप्रिय श्लैषाभ विलयों के स्थायित्व के लिए आवश्यक है, यदि विद्युत् विच्छेद्य पदार्थो द्वारा इसे शिथिल कर दिया जाए तो श्लैषाभ कण अवक्षिप्त हो जाते है। श्लैषाभ कणो की इस क्रिया को **स्कन्धन** (coagulation) कहते है। उदाहरणार्थ ऊपर बतलाया गया है कि आर्सेनिक सलफाइड सॉल के कणो पर ऋणावेश होता है। इस आवेश के कारण कणो मे परस्पर विकर्षण रहता है जो उन्हे एक दूसरे से मिल कर बडे कण नही बनाने देता। यदि इस विलय पर कुछ बेरियम क्लोराइड का विलयन डाला जाए, तो ऋणाविष्ट श्लैषाभ कण धनाविष्ट बेरियम आयनो को अपनी ओर आकर्षित कर स्वय शिथिल हो जाते है। अब उनमे परस्पर विकर्षण नही रहता, अतएव अनेक श्लैषाभ कण मिल कर इतने बडे कण बना लेते है कि वे आस्रसक माध्यम मे आस्रसित नही रह सकते और स्कन्धित हो जाते है। यह स्कन्धन विपरीत आवेश वाले बेरियम आयनो के कारण है इस तथ्य की सत्यता आर्सेनिक सलफाइड के स्कन्ध (coagulum) मे बेरियम आयनों की उपस्थिति से देखी जा सकती है। इसी प्रकार फेरिक हाइड्रौक्साइड ऐसे धनाविष्ट श्लैषाभ विलयो का स्कन्धन क्लोराइड, सलफेट या फ़ॉसफ़ेट ऐसे ऋणाविष्ट आयनों से अच्छी तरह होता है।

स्पष्ट है कि स्कन्धन की क्रिया आयनों के आवेश के कारण होती है, अतएव किसी आयन की स्कन्धन शक्ति उसकी संयोजकता पर निर्भर करती है। **आयन की संयोजकता जितनी अधिक होगी, वह आयन उतनी ही सुगमता से विपरीत आवेश वाले श्लैषाभ विलय को स्कन्धित कर सकेगा।** इस निष्कर्ष को हार्डी-शूल्जे नियम (Hardy-Schulze law) कहते है। निम्न सारणी मे १ लिटर आर्सेनिक सलफाइड (१·८५ ग्राम/लिटर) मॉल के स्कन्धन के लिए आवश्यक विद्युत् विच्छेद्य की निम्नतम मात्राये मिली-अणुओं मे दी गई है—

एक-संयोजक धनायन	द्वि-सयोजक धनायन	त्रि-संयोजक धनायन
सोडियम क्लोराइड ५१·०	मेगनीशियम क्लोराइड०·७२	ऐल्यूमिनियम क्लोराइड ०·०९
पोटैसियम क्लोराइड ४९·५	कैलसियम क्लोराइड ०·६५	ऐल्यूमिनियम नाइट्रेट ०·०९५
पोटैसियम नाइट्रेट ५०·०	बेरियम क्लोराइड ०·६९	१/२ एल्यूमिनियम सलफेट ०·०९६
हाइड्रोजन क्लोराइड ३१·०	यूरेनिल नाइट्रेट ०·६४	सेरस नाइट्रेट ०·०८०

उपर्युक्त सारणी से स्पष्ट है कि ऋणाविष्ट आर्सेनिक सलफाइड के स्कन्धन के लिए धनायन की संयोजकता बढाने के साथ आवश्यक विद्युत् विच्छेद्य की मात्रा मे कमी होती जाती है।

प्रायः दो विपरीत आवेश वाले मॉल के कण पारस्परिक शिथिलीकरण द्वारा एक दूसरे को स्कन्धित कर देते है। उदाहरण के लिए यदि फेरिक हाइड्रौक्साइड तथा आर्सेनिक सलफाइड विलयों को उपयुक्त मात्रा मे मिलाया जाए तो दोनो के विपरीत आवेश वाले कण पारस्परिक शिथिलीकरण मे स्कन्धित हो जाएँगे।

जैसा इस अध्याय के आरम्भ मे बतलाया जा चुका है कि जल-प्रिय मॉल विद्युत् विच्छेद्यो द्वारा उतनी सुगमता मे स्कन्धित नही होते जैसे कि जल-अप्रिय सॉल हो जाते है। जल-प्रिय सॉल कणो पर आश्रयक माध्यम का एक तल (layer) शोषित रहता है जो उसे विपरीत आवेश वाले आयनों से सुरक्षित रखता है। अतएव स्पष्ट है कि जल-प्रिय विलयों मे श्लैषाभ कण दो कारणों से स्थायी रहते है—(१) शोषित द्रव के तल तथा (२) कणो का आवेश। अतएव जल-प्रिय

विलयों के स्कन्धन के लिए विद्युत् विच्छेद्य के साथ ही साथ ऐलकोहल या एसीटोन ऐसा निर्जलीकारक (dehydrating) पदार्थ भी आवश्यक होता है।

(८) **जल-अप्रिय श्लैषाभ विलयों का संरक्षण** (protection)—साधारणतः धातुओं के सॉल विद्युत् विच्छेद्य की न्यून मात्राओ द्वारा स्कन्धित हो जाते है, परन्तु यदि इन श्लैषाभ विलयो मे कोई जल-प्रिय श्लैषाभ पदार्थ जैसे जिलेटिन डाल दिया जाए, तो उनका स्थायित्व बहुत अधिक हो जाता है। जिलेटिन डालने के बाद इन विलयों को वाष्पीकृत करने के बाद शुष्क अवशेष को जल के साथ हिलाने पर वह फिर विलय का रूप ले लेता है—अतएव विलय उत्क्रमणीय हो जाता है।

जल-प्रिय श्लैषाभ की सहायता से जल-अप्रिय श्लैषाभ के इस स्थायीकरण की क्रिया को संरक्षण (protection) **कहते है और जल-प्रिय श्लैषाभ, जिसके द्वारा यह संरक्षण सम्भव होता है, संरक्षक श्लैषाभ** (protective colloid) **कहते है।**

विभिन्न सरक्षक श्लैषाभो की सरक्षक शक्ति मे अन्तर होता है। ज़िगमाण्डी ने विभिन्न सरक्षको की सरक्षक शक्ति की तुलना के लिए यह मालूम किया कि उनकी कितनी निम्नतम मात्रा १० घ० से० लाल स्वर्ण-सॉल के सरक्षण के लिए आवश्यक होगी जिससे कि वह १०% नमक के १ घ० से० विलयन द्वारा स्कन्धित न हो सके। इस निम्नतम मात्रा को सरक्षक श्लैषाभ की **स्वर्ण-संख्या** (gold number) कहा गया। निम्न सारणी मे कुछ सरक्षक श्लैषाभों की स्वर्ण-संख्यायें दी गई है—

सरक्षक श्लैषाभ	स्वर्ण-संख्या
जिलेटिन (gelatin)	०·००५ — ०·०१
कैसीन (casein)	०·०१ — ०·०२
एलब्यूमिन (albumin)	०·१ — ०·२
स्टार्च (starch)	२० — २५

१९६. **पयस्य** (emulsion)—श्लैषाभो के वर्गीकरण के सम्बन्ध में बतलाया गया है कि द्रवीय आस्रसक माध्यमों मे अन्य द्रवों के आस्रसणों को

पयस्य कहते है। कोई भी दो अमिश्र्य द्रव पयस्य बना सकते है। उदाहरणार्थ तेल और पानी दो प्रकार के पयस्य बनाते है--(क) तेल मे पानी का पयस्य तथा (ख) पानी मे तेल के पयस्य।

साधारणतया उक्त पयस्य अस्थायी होते है। परन्तु यदि उनमे कुछ पायस्य-कारक (emulsifying agent) पदार्थ जैसे जिलेटिन, साबुन या सरेस आदि डाल दिए जाएँ, तो उनका स्थायित्व बहुत बढ जाता है।

पयस्यो का उपयोग व्यवसायो मे बहुतायत से होता है। जल मे फिनाइल (phenyle) या लाइसाल (lysol) के पयस्य को कीटाणुनाश के लिए प्रयोग करते है। काड मछली के तेल (cod liver oil) का पयस्य औषधि रूप मे प्रयोग होता है और साधारण तेल से अधिक लाभदायक सिद्ध हुआ है।

१९७. **जेल** (gel)--ठोस आस्रसक माध्यम मे आस्रसित कला जब द्रवीय होती है तो उसे **जेल** (gel) कहते है। उदाहरण के लिए कुछ श्लैषाभ विलयों के स्कन्धन पर ठोस स्कन्ध समस्त द्रव को अपने अन्दर आस्रसित कर लेता है और कुल मिश्रण ठोस सा प्रतीत होता है। यदि सोडियम सिलीकेट मे उपयुक्त मात्रा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की डाली जाए, तो सिलिसिक अम्ल कडी, पारदर्शक जेली के रूप मे प्रकट हो जाती है। इसी प्रकार यदि गरम सान्द्र जिलेटिन विलय को ठढा किया जाए तो जिलेटिन की जेली प्राप्त हो जाती है। इसी प्रकार थोरियम नाइट्रेट विलयन मे उपयुक्त मात्रा सोडियम फासफेट विलयन मिलाने पर परीक्षण नली मे थोरियम फासफेट की पारदर्शक जेली बन जाती है, जो अपने साथ समस्त जल को आस्रमित रखती है। यह जेली कडी होती है और परीक्षा नली उलटने पर नीचे नही गिरती। यदि परीक्षा नली को अब खूब हिलाया जाए तो जेल फिर द्र वीय श्लैषाभ विलय का रूप ले लेती है और इस विलय को थोडी देर रखने पर वह दुबारा ठोस जेल मे परिवर्तित हो जाती है। जेल के इस गुण को थिक्सोट्रोपी (thixotropy) कहते है और केवल कुछ जेल यह गुण प्रदर्शित करती है।

१९८. **श्लैषाभ रसायन की उपयोगिता**--हमारे व्यवहार की सामान्य वस्तुओ मे से अधिकांश ऐसी है जिनमे श्लैष-रसायन का उपयोग होता है। खाद्य पदार्थो मे दूध, दही, पनीर, फलों के पेक्टिन सब श्लैषाभ पदार्थों के बने होते है। मास फिर भी श्लैषाभ विलय ही है। यही नही, जिस स्याही से हम लिखते हैं

या जिससे यह पुस्तक छपी है, जिस रग से कपडा रंगा जाता है, जिस विधि से चमडा पक्का किया जाता है या जिस विधि से म्यूनिसपैल्टियों मे पानी साफ करते है, वे सब श्लैष रसायन के उपयोग है। इनमे से कुछ का वर्णन यहाँ दिया जाएगा।

(१) श्लैष-औषधियाँ—अपने अधिक पृष्ठीय तल के कारण औषधियाँ श्लैषाभ विलयों के रूप मे अधिक उपयोगी सिद्ध हुई है। उदाहरणार्थ (क) आर्जीरॉल (argyrol) या प्रोटोआर्गल (protoargol) रजत के संरक्षित सॉल होते है, (ख) श्लैष स्वर्ण, कैलसियम आदि इञ्जेकशनों के काम में लाए जाते हैं तथा (ग) श्लैष गन्धक को कीटाणु-नाशक के रूप मे प्रयोग किया जाता है।

(२) पानी का शोधन—पानी मे घुली मिट्टी के श्लैषाभ कण ऋणाविष्ट होते है, अतएव फिटकरी के ऐल्यूमिनियम आयनों द्वारा इस मिट्टी को स्कन्धित किया जा सकता है। सीवेज (sewage) के जल का शोधन ध्रुवागमन द्वारा किया जा सकता है जब कि वैद्युताविष्ट श्लैषाभ कण विपरीत ध्रुव पर स्कन्धित हो जाएँगे और शुद्ध जल बच रहेगा।

(३) वर्ण-बन्धकों (mordant) **का प्रयोग**—बहुत से रग सूती कपडों पर तब तक पक्के रूप मे नही चढते जब तक रगो के साथ वर्ण-बन्धको का प्रयोग नही किया जाता। उदाहरणार्थ फिटकरी बहुत अच्छा वर्ण-बन्धक है और कपडे के रेशो पर रग को स्कन्धित कर देता है जिससे रग स्थायी हो जाता है।

(४) पक्का चमड़ा तैयार करना (tanning)—ताजा चमडा जल्दी सडने लगता है। काम लायक़ बनाने के लिए इसे फिटकरी या क्रोमियम लवण या बबूल के छाल के काढे के साथ पकाया जाता है। चमडे के तल पर इन पदार्थों का स्कन्धन हो जाता है और वह संरक्षित हो जाती है।

(५) रबर व्यवसाय—रबर के पौधे से जो दूध के समान पयस्य निकलता है उसमे आप्लसित कणो पर ऋणावेश होता है। इस पयस्य में किसी भी साँचे को धनध्रुव बना कर डाल दिया जाता है और विद्युत् प्रवाह करने पर ऋणाविष्ट श्लैषाभ कण साँचे पर स्कन्धित हो जाते है। इस विधि से रबर की टोपी, बोतल, गुब्बारे आदि तैयार किए जाते है।

प्रश्न

१. 'श्लैषाभ विलय' से क्या आशय है ? इन्हे बनाने की सामान्य विधियों का वर्णन करो। इनके किन गुणों से सिद्ध कर सकते हो कि ये विषमावयवी है ?

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४७)

२. श्लैषाभ बनाने मे किन प्रमुख विधियो का प्रयोग होता है ? श्लैषाभों पर विद्युत् विच्छेद्य का क्या प्रभाव होता है ? जन्तु-क्रियाओं तथा अन्य क्रियाओ मे श्लैष पदार्थो का क्या महत्त्व है ?

(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९३६)

३. निम्न मे से किन्ही दो के श्लैषाभ विलय किस प्रकार बनाओगे। स्वर्ण, फेरिक हाइड्रौक्साइड, आर्सेनिक सलफाइड तथा सिलिसिक अम्ल ?

(बनारस, बी० एस-सी०, १९४०)

४. श्लैषाभ विलयो के लाक्षणिक गुणो का वर्णन करो। उन्हे बनाने की दो विधियाँ लिखो।

(मद्रास, बी० एस-सी०, १९३९)

५. श्लैषाभ विलयों को बनाने के लिए प्रयुक्त विधियो का वर्णन करो और प्रत्येक विधि का एक उदाहरण दो। श्लैषाभ विलय तथा यथार्थ विलयन में क्या अन्तर है ? श्लैषाभ विलय किस प्रकार स्थायी किए जा सकते है ?

(पञ्जाब, बी० एस-सी०, १९४५)

६. लिखो कि किस प्रकार तुम एक द्रव-अप्रिय सॉल बनाओगे। श्लैषाभ विलय विद्युत् क्षेत्र मे किस प्रकार व्यवहार करते है ? इस व्यवहार को व्यवसाय में किस प्रकार प्रयोग करते है ?

(पञ्जाब, बी० एस-सी०, १९४०)

७. यथार्थ विलयनों तथा श्लैषाभ विलयो मे क्या मुख्य भेद होते हैं ? श्लैषाभ विलयों के कुछ मुख्य उदाहरण दो।

(दिल्ली, बी० एस-सी०, १९३५)

८. श्लैषाभ विलय बनाने की सामान्य विधियों का वर्णन करो। श्लैषाभ कणों पर वैद्युतावेश किस प्रकार होता है ? निम्न से तुम क्या समझते

हो—(क) टिण्डल प्रभाव, (ख) ब्राउनीय गति (ग) ध्रुवागमन, (घ) स्कन्धन तथा (च) पयस्य ?

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४४)

९. श्लैषाभों के लाक्षणिक गुणों का वर्णन करो। (क) स्वर्ण, (ख) आर्सेनियस सलफाइड के सॉल किस प्रकार बनाओगे ? उत्क्रमणीय श्लैषाभों से क्या समझते हो ?

(आगरा, बी० एस-सी०, १९५२)

१०. निम्न पर सक्षिप्त टिप्पणी लिखो—सॉल तथा जेल।

(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९५३)

११. श्लैषाभ विलय बनाने की विधियों का वर्णन करो। तुम स्वर्ण सॉल तथा जिलेटिन सॉल किस प्रकार बनाओगे। इन विलयो के गुणों का वर्णन करो।

(लखनऊ, बी० एस-सी०, १९४८)

१२. श्लैषाभ विलय बनाने की प्रमुख विधियों तथा उनके उपयोगों का वर्णन करो।

(लखनऊ, बी० एस-सी०, १९५३)

अध्याय १८

उत्प्रेरण

(Catalysis)

१९९. सामान्य विवेचन—पोटैसियम क्लोरेट को परीक्षा-नली मे लेकर ४००°श तक गरम करने पर उसके विच्छेदन से ऑक्सिजन गैस निकलती है—

$$\text{२ पक्लओ}_३ = \text{२ पक्ल} + \text{३ ओ}_२$$

$$२\,K\,Cl\,O_३ = २\,K\,Cl + ३\,O_२$$

परन्तु यदि पोटैसियम क्लोरेट के साथ मैगनीज़ डाइऑक्साइड मिला कर गरम करे तो गैस कम तापक्रम पर और अधिक वेग से निकलती है। क्रिया के अन्त मे मैगनीज डाइऑक्साइड क्रिया प्रारम्भ होने से पूर्व के ही बराबर मात्रा मे बच रहता है। इसी प्रकार इक्षु-शर्करा (sucrose) को जल के साथ गरम करने पर वह धीरे धीरे द्राक्षोज (dextrose) तथा फलोज (fructose) मे परिवर्तित होती है—

$$\text{क}_{१२}\text{ह}_{२२}\text{ओ}_{११} + \text{ह}_२\text{ओ} = \text{क}_६\text{ह}_{१२}\text{ओ} + \text{क}_६\text{ह}_{१२}\text{ओ}_६$$

$$(C_{१२}H_{२२}O_{११} + H_२O = C_६H_{१२}O + C_६H_{१२}O_६)$$

इक्षु-शर्करा — द्राक्षोज — फलोज

यदि इक्षु-शर्करा के विलयन को किसी अम्ल की उपस्थिति मे गरम करे, तो यह परिवर्तन बहुत तेज़ गति से होता है। अम्लो की उपस्थिति मे क्रिया का वेग बहुत बढ जाता है, परन्तु क्रिया के अन्त मे अम्ल की मात्रा मे कोई परिवर्तन नही होता। उपर्युक्त दो उदाहरणों में मैगनीज डाइऑक्साइड तथा अम्लों की केवल उपस्थिति से क्रिया-वेग मे वृद्धि होने को क्रिया का **उत्प्रेरण** (catalysis) कहते है, मैगनीज़ डाइऑक्साइड तथा अम्ल उनमे **उत्प्रेरक** (catalysts या catalysing agents) का कार्य्य करते है। सक्षेप मे ओस्टवल्ड ने उत्प्रेरक पदार्थों की निम्न परिभाषा दी, **'उत्प्रेरक उस पदार्थ को कहते है जो किसी रासायनिक क्रिया**

के वेग को बदल दे, परन्तु स्वयं क्रिया के अन्त में अपरिवर्तित मात्रा में बचा रहें। निस्सन्देह अधिकतर क्रियाओं में उत्प्रेरक क्रिया के वेग को बढा देता है (धनात्मक उत्प्रेरक); परन्तु ऐसे भी उदाहरण ज्ञात है जिनमे उत्प्रेरक क्रिया के वेग को कम कर देता है (ऋणात्मक उत्प्रेरक)।

२००. **उत्प्रेरित क्रियाओं के उदाहरण तथा उनका वर्गीकरण**— उत्प्रेरित क्रियाओ को दो भागों मे बाँट सकते है—(१) समावयवी उत्प्रेरित क्रियाये **(समावयवी उत्प्रेरण)** तथा (२) विषमावयवी उत्प्रेरित क्रियायें **(विषमावयवी उत्प्रेरण)।**

(१) समावयवी उत्प्रेरण—इन प्रतिक्रियाओ मे प्रतिकारक, क्रियाफल तथा उत्प्रेरक सब एक ही कला मे उपस्थित होते है। इस प्रकार की क्रियाओ के उदाहरण निम्न है—

(क) **सलफ्यूरिक अम्ल के लिए वेश्म** (chamber) **विधि**—इस क्रिया मे सलफर डाइआक्साइड, भाप तथा ऑक्सिजन के सयोग से सलफ्यूरिक अम्ल बनता है तथा नाइट्रिक ऑक्साइड द्वारा यह क्रिया उत्प्रेरित होती है। इस क्रिया मे सब प्रतिकारक, क्रियाफल तथा उत्प्रेरक गैसीय कला मे रहते है—

$$२\ ग\ ओ_२ + २\ ह_२\ ओ + ओ_२ + [न\ ओ] = २\ ह_२\ ग\ ओ_४ + [न\ ओ]$$

$$(२\ SO_२ + २\ H_२O + O_२ + [NO] = २\ H_२SO_४ + [NO])$$

(ख) **इक्षु-शर्करा का जल विच्छेदन**—ऊपर बतलाई गई इस क्रिया मे प्रतिकारक, क्रियाफल तथा उत्प्रेरक अम्ल सब द्रवीय कला मे रहते है। इसी प्रकार कार्बनिक एस्टरो के जल विच्छेदन की क्रिया अम्लों द्वारा उत्प्रेरित होती है और समावयवी है।

(२) विषमावयवी उत्प्रेरण—इन प्रतिक्रियाओं मे उत्प्रेरक प्रतिकारकों तथा क्रियाफलो से भिन्न कला मे उपस्थित होता है और इस प्रकार प्रतिक्रिया को विषमावयवी बना देता है। इस प्रकार की क्रियाओ के उदाहरण निम्न है—

(क) **सलफ्यूरिक अम्ल के लिए संपर्क** (contact) **विधि**—इस विधि मे अति-सूक्ष्मखण्डित (very finely divided) प्लैटिनम सलफर डाइ-ऑक्साइड तथा ऑक्सिजन के सयोग की क्रिया को उत्प्रेरित करता है—

$$२\ ग\ ओ_२ + ओ_२ + [प्ल] = २\ ग\ ओ_३ + [प्ल]$$

$$(२\ SO_२ + O_२ + [Pt] = २\ SO_३ + [Pt])$$

(ख) **अमोनिया बनाने की हाबर विधि**—इस क्रिया मे फेरिक ऑक्साइड नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन की संयोग-क्रिया को उत्प्रेरित करता है—

$$२\ न_२ + ३\ ह_२ + [लो_२ ओ_३] = २\ न\ ह_३ + [लो_२ ओ_३]।$$

$$(N_२ + ३\ H_२ + [Fe_२O_३) = २\ NH_३ + [Fe_२O_३])।$$

(ग) **वानस्पतिक तेलों का हाइड्रोजिनीकरण**—इसमे द्रवीय तेलो तथा हाइड्रोजन के सयोग से ठोस क्रियाफल बनने की क्रिया को सूक्ष्म-खण्डित निकेल उत्प्रेरित करता है।

२०१ **उत्प्रेरण के लक्षण** (criteria)—कैसे समझा जाए कि कोई क्रिया उत्प्रेरण जाति की है या नही ? उत्प्रेरण मे निम्न लक्षण होना चाहिए—

(१) प्रतिक्रिया मे जो पदार्थ उत्प्रेरक का कार्य्य करता है—**वह प्रतिक्रिया समाप्त होने पर वैसे का वैसा ही बना रहता है।** उसमे कोई रासायनिक परिवर्तन नही होता, भौतिक परिवर्तन चाहे हो भी जाए। उदाहरण के लिए मैगनीज डाइ-ऑक्साइड पोटैसियम क्लोरेट की विच्छेदन क्रिया को उत्प्रेरित करने के पश्चात बाह्य रूप में अवश्य बदल जाता है, परन्तु उसकी मात्रा तथा रासायनिक गुणो मे कुछ भी परिवर्तन नही होता।

(२) **उत्प्रेरक की थोड़ी ही मात्रा से बहुत सी क्रिया चला ली जाती है।** उत्प्रेरको की यह विशेषता इस तथ्य पर आधारित है कि उत्प्रेरक क्रिया के अन्त मे अपरिवर्तित रहता है। उदाहरण के लिए हाइड्रोजन तथा ऑक्सिजन के २·५ लिटर मिश्रण के सयोजन के लिए १ मिलीग्राम प्लैटिनम पर्याप्त होता है।

यह तथ्य उन उत्प्रेरको के लिए तो सर्वदा सत्य है जो केवल अपने सम्पर्क मे आने वाले अणुओ को क्रिया के लिए उत्प्रेरित कर देते है। परन्तु जैसा तुम आगे पढोगे कुछ क्रियाओ मे (विशेषतया समावयवी क्रियाओ मे) यह कल्पना की जाती है कि उत्प्रेरक एक प्रतिकारक के साथ यौगिक बना लेता है और जब यह यौगिक दूसरे प्रतिकारक से क्रिया करता है तो क्रियाफल तथा अपरिवर्तित उत्प्रेरक प्राप्त हो जाते है। माध्यमिक (intermediate) यौगिक बनने के लिए उत्प्रेरक की सान्द्रता पर्याप्त होना चाहिए। उदाहरण के लिए फ्रीडेल तथा क्राफ्ट की (Friedel and Craft's) प्रतिक्रिया मे उत्प्रेरक ऐल्यूमिनियम क्लोराइड पहले प्रतिकारक कार्बनिक क्लोराइड से यौगिक बनाता है और इसलिए ऐल्यूमिनियम क्लोराइड को कार्बनिक क्लोराइड के समाणविक मात्रा मे उपस्थित होना चाहिए।

(३) **उत्क्रमणीय** (reversible) **प्रतिक्रियाओं में उत्प्रेरक समक्ष (direct) और विपर्यस्त** (reverse) **दोनों ओर की क्रियाओं को बराबर ही उत्प्रेरित करता है।** अर्थात् उत्प्रेरक की उपस्थिति से प्रतिक्रियाओ की साम्य स्थिति मे परिवर्तन नही होता, केवल साम्य स्थापन मे समय कम लगता है।

(४) **उत्प्रेरक नई प्रतिक्रिया को आरम्भ कर सकता है**—इस कथन पर सब वैज्ञानिक एकमत नही है। ओस्टवल्ड ने सर्वप्रथम यह विचार प्रकट किया कि उत्प्रेरक नई प्रतिक्रिया को आरम्भ नही कर सकता, वह केवल धीमे वेग वाली प्रतिक्रियाओ को उत्तेजित कर देता है। परन्तु कुछ क्रियाये उत्प्रेरक की अनुपस्थिति मे इतने नगण्य वेग से होती है कि प्रायः ऐसा भी प्रतीत होता है कि वे होती ही नही। अतएव कुछ वैज्ञानिको का मत है कि उत्प्रेरक बिल्कुल नई क्रियाओं का भी आरम्भ कर सकता है। उदाहरण के लिए बेकर ने सिद्ध किया कि पूर्णतया अजल (anhydrous) हाइड्रोजन तथा क्लोरीन गैसो मे कोई भी क्रिया नही होती और ऐसी कल्पना की जाती है कि उत्प्रेरक जल वाष्प इस नई क्रिया को आरम्भ करता है।

(५) **प्रत्येक रासायनिक क्रिया में विशिष्ट उत्प्रेरक ही कार्य्य कर सकते है**—एक क्रिया मे जो उत्प्रेरक क्रिया का वेग बढा देता है, यह आवश्यक नही है कि वही उत्प्रेरक किसी अन्य क्रिया को भी प्रभावित कर सके। उदाहरण के लिए फ़ार्मिक अम्ल दो विभिन्न विधियो से विच्छेदित हो सकता है—

$$\text{फार्मिक अम्ल} \begin{cases} \rightarrow \text{जल} + \text{कार्बन मोनोक्साइड} & (१) \\ \rightarrow \text{हाइड्रोजन} + \text{कार्बन डाइऑक्साइड} & (२) \end{cases}$$

परीक्षणो द्वारा ज्ञात हुआ है कि टाइटेनियम ऑक्साइड या ऐल्यूमिना तो प्रथम क्रिया को उत्प्रेरित करते है, परन्तु जिक ऑक्साइड या ताँबा दूसरी क्रियाको उत्प्रेरित करता है। अतएव उपयुक्त उत्प्रेरक को चुन कर अभीष्ट क्रिया की जा सकती है।

२०२. **उत्प्रेरक-वर्द्धक** (promotor) **तथा उत्प्रेरक-विरोधी** (poison)—कुछ पदार्थ अकेली अपनी उपस्थिति के द्वारा तो रासायनिक क्रिया के वेग पर कोई उत्प्रेरक प्रभाव नही डालते, परन्तु कुछ दूसरे उत्प्रेरक पदार्थों की क्रिया को प्रभावित करते है। इनमे से **जो पदार्थ अपनी उपस्थिति से किसी अन्य उत्प्रेरक की क्रियाशीलता को बढ़ा देते है उन्हें 'उत्प्रेरक वर्द्धक'** (promotors or activators) **कहा जाता है।**

हाबर विधि मे अमोनिया के सश्लेषण मे लोहा या लौह-ऑक्साइड उत्प्रेरक कार्य्य के लिए प्रयुक्त होता है। परन्तु यदि उसमे ऐल्यूमिनियम या मॉलिबडीनम ऑक्साइड की सूक्ष्म मात्रा मिला दी जाए, तो लोहे की उत्प्रेरक शक्ति बहुत बढ़ जाती है। इसी प्रकार कार्बन मोनौक्साइड तथा हाइड्रोजन के संयोग से मेथिल ऐलकोहल बनने की क्रिया मे ज़िक ऑक्साइड उत्प्रेरक का कार्य्य करता है और क्रोमियम ऑक्साइड इस उत्प्रेरक की क्रियाशीलता को बहुत बढा देता है।

इसके विपरीत कुछ पदार्थ अपनी उपस्थिति द्वारा उत्प्रेरकों की क्रियाशीलता को बहुत कम कर देते है और कभी कभी तो उन्हे पूर्ण रूप से अकर्मण्य बना देते हैं—इन पदार्थो को **उत्प्रेरक-विरोधी या उत्प्रेरक विष** (catalytic poison) कहा जाता है। उदाहरणार्थ प्लैटिनम का उत्प्रेरक गुण आर्सेनियस ऑक्साइड की उपस्थिति मे बहुत कम हो जाता है तथा हाइड्रोजिनीकरण क्रिया मे निकेल का उत्प्रेरक गुण ब्रोमीन की उपस्थिति मे बहुत कम रह जाता है। हाइड्रोजन परौक्साइड के विच्छेदन की क्रिया श्लैषाभ प्लैटिनम तथा एन्ज़ाइम हेमैस (enzyme haemase) द्वारा उत्प्रेरित होती है। निम्न सारणी मे विभिन्न उत्प्रेरक-विषो की वे मात्राये दी गई है जो क्रिया के वेग को अपनी उपस्थिति के कारण पहले से आधा कर देती है—

उत्प्रेरक विष	उत्प्रेरक विष का सान्द्रता (ग्राम-अणु/लिटर)	
	श्लैषाभ प्लैटिनम	हेमैस
हाइड्रोजन सायनाइड	५×१०^{-८}	१×१०^{-६}
मरक्यूरिक क्लोराइड	५×१०^{-७}	१×१०^{-७}
हाइड्रोजन सलफाइड	३×१०^{-६}	१×१०^{-६}
कार्बन मोनौक्साइड	तीव्र विष	विष नही
हाइड्रोजन क्लोराइड	३×१०^{-४}	१×१०^{-५}
पोटैसियम आयोडाइड मे आयोडीन	१×१०^{-७}	२×१०^{-५}

उपर्युक्त सारणी से स्पष्ट है कि एक ही विष दो उत्प्रेरको को भिन्न मात्राओ मे प्रभावित करता है।

उत्प्रेरक विष का प्रभाव कभी तो अस्थायी होता है। अस्थायी प्रभाव उन विषों का होता है जो उत्प्रेरक के तल पर अधिशोषित हो कर उसकी क्रियाशीलता

को कम कर देते है। यदि उनके अधिशोषण को हटा दिया जाए, तो उत्प्रेरक फिर सक्रिय हो जाता है।

इसके विपरीत यदि विष उत्प्रेरक के साथ कोई यौगिक बना लेते है, तो उत्प्रेरक की शक्ति स्थायी रूप से प्रभावित हो जाती है। उत्प्रेरक को दुबारा सक्रिय बनाने के लिए रासायनिक क्रिया द्वारा यौगिक को विच्छेदित कर के उत्प्रेरक को निकालना पड़ता है। साधारणत गन्धक तथा आर्सेनिक के यौगिक यह व्यवहार प्रदर्शित करते है।

२०३. **आत्म-उत्प्रेरण**— (auto-catalysis) मे वे प्रतिक्रियाये है जिनमे प्रतिक्रिया से ही उत्पन्न कोई पदार्थ प्रतिक्रिया के लिए उत्प्रेरक का कार्य्य करता है। जैसे एथिल एसीटेट के जलविच्छेदन मे जो एसीटिक अम्ल बनता है, वही एस्टर के जलविच्छेदन की क्रिया को उत्प्रेरित करता है।

जब ताँबा नाइट्रिक अम्ल पर क्रिया करता है तो आरम्भ मे क्रिया बहुत धीमे वेग से होती है, परन्तु क्रमश उसका वेग बढ़ जाता है। ऐसी कल्पना की जाती है कि क्रिया द्वारा जो नाइट्रस ऑक्साइड बनता है, वही क्रिया को उत्प्रेरित करता है।

ऑक्ज़ेलिक अम्ल तथा पोटैसियम परमैगनेट के अम्लीय विलयन मे प्रतिक्रिया से मैगनस लवण बनता है। ये मैगनस आयन उक्त क्रिया को उत्प्रेरित करते है।

२०४. **ऋणात्मक उत्प्रेरण**—(negative catalysis)—अभी तक हमने केवल उन उत्प्रेरकों का वर्णन किया है जो क्रियाओ का वेग बढ़ाते है। **ऐसे भी उदाहरण ज्ञात है जब कोई बाह्य पदार्थ किसी क्रिया के वेग को कम कर देता है; ऐसे पदार्थों को ऋणात्मक उत्प्रेरक कहा जाता है।** हाइड्रोजन परोक्साइड के विच्छेदन का वेग ग्लिसरीन या फॉसफोरिक अम्ल की उपस्थिति मे कम हो जाता है। यह इस कारण होता है कि हाइड्रोजन परौक्साइड का विच्छेदन क्षार तथा शीशे के तल द्वारा उत्प्रेरित होता है। फॉसफोरिक अम्ल तो क्षार को शिथिल कर देता है तथा ग्लिसरीन शीशे के तल को कम सक्रिय कर देता है। अतएव ऋणात्मक उत्प्रेरक साधारणत क्रिया के वेग को इसलिए कम कर देते है, क्योकि वे उस क्रिया के किसी उत्प्रेरक की सक्रियता को नष्ट कर देते है— फलत: क्रिया का वेग कम हो जाता है।

२०५. **उत्प्रेरण के सिद्धान्त**—यह दीर्घ काल से कल्पना का विषय रहा है कि उत्प्रेरक पदार्थ किस प्रकार क्रिया करते है। सब वैज्ञानिक इस ओर एकमत

है कि समस्त उत्प्रेरक एक ही सिद्धान्त पर क्रिया नही करते। उत्प्रेरण को समझाने के लिए मुख्यतः तो दो सिद्धान्त कार्य्य मे लाए गए हैं--(१) **मध्यवर्ती यौगिक सिद्धान्त** तथा (२) **अधिशोषण सिद्धान्त।**

(१) **मध्यवर्ती यौगिक सिद्धान्त**--यह उत्प्रेरण की व्याख्या करने के लिए रासायनिक सिद्धान्त है। इसमे यह माना जाता है कि उत्प्रेरक पहले क्रियाकारकों मे से किसी एक के साथ क्रिया कर के एक मध्यवर्ती अस्थायी यौगिक बनाता है। इसके बाद यह अस्थायी यौगिक दूसरे प्रतिकारकों से क्रिया करता है जिसके द्वारा उत्प्रेरक तथा अन्य क्रियाफल प्राप्त होते है। इस सिद्धान्त के अनुसार 'क' तथा 'ख' प्रतिकारको की सयोजन क्रिया (क + ख = क ख) 'ग' उत्प्रेरक की उपस्थिति मे निम्न प्रकार से प्रकट की जाती है--

क + ग → क ग
अस्थायी मध्यवर्ती यौगिक

क ग + ख → क ख + ग

क + ग → क ग

उदाहरण के लिए पोटैसियम क्लोरेट का विच्छेदन मैगनीज डाइऑक्साइड द्वारा उत्प्रेरित होता है। इस उत्प्रेरण को मैकलिआड (McLeod) ने निम्न क्रियाओ द्वारा समझाया--

२ मा ओ$_2$ + २ प क्ल ओ$_3$ → २ प मा ओ$_4$ + क्ल$_2$ + ओ$_2$ ... (१)

($2MnO_2 + 2KClO_3 \rightarrow 2KMnO_4 + Cl_2 + O_2$).

२ प मा ओ$_4$ → प$_2$ मा ओ$_4$ + मा ओ$_2$ + ओ$_2$ ... (२)

($2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$)

तथा

प$_2$ मा ओ$_4$ + क्ल$_2$ → २ प क्ल + मा ओ$_2$ + ओ$_2$ ..... (३)

($K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KCl + MnO_2 + O_2$)

यदि इन तीनों समीकरणों को जोड़ दिया जाए, तो निम्न समीकरण प्राप्त होता है--

२ प क्ल ओ$_3$ → २ प क्ल + ३ ओ$_2$

($2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$)

अतएव स्पष्ट है कि मैगनीज डाइऑक्साइड अपरिवर्तित मात्रा मे क्रिया के बाद बच रहेगा, परन्तु इन क्रियाओ मे भाग लेने के कारण उसकी बाह्य अवस्था में

परिवर्तन स्वाभाविक है। इस व्याख्या के प्रमाण स्वरूप यह दिखलाया गया है कि इस क्रिया से जो ऑक्सिजन प्राप्त होती है उसमे सदैव थोडी सी क्लोरीन अवश्य मिली रहती है और साथ ही साथ प्रतिक्रिया मिश्रण में कुछ कुछ पोटैसियम परमैगनेट का रंग भी प्रकट होता है।

इसी प्रकार वेश्म विधि में नाइट्रिक ऑक्साइड की उत्प्रेरण क्रिया निम्न समीकरणों द्वारा समझाई जा सकती है--

$$२\ \text{न ओ} + \text{ओ}_२ \rightarrow २\ \text{न ओ}_२ \quad \ldots\ldots\ldots (१)$$
$$(२\,\mathbf{NO} + \mathbf{O}_२ \rightarrow २\,\mathbf{NO}_२)$$

$$२\ \text{ग ओ}_२ + २\ \text{न ओ}_२ \rightarrow २\ \text{ग ओ}_३ + २\ \text{न ओ} \ldots\ldots (२)$$
$$(२\,\mathbf{SO}_२ + २\,\mathbf{NO}_२ \rightarrow २\,\mathbf{SO}_३ + २\,\mathbf{NO})$$

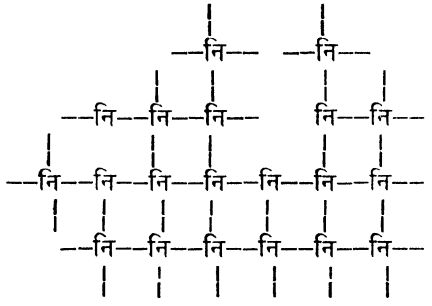
मध्यवर्ती यौगिक सिद्धान्त से कुछ क्रियाओ के उत्प्रेरण की व्याख्या तो हो जाती है, परन्तु अधिकतर विषमावयवी उत्प्रेरक क्रियाओं को इससे समझाना कठिन है। साथ ही साथ मध्यवर्ती यौगिक सिद्धान्त द्वारा उत्प्रेरक-वर्द्धकों तथा विषों की क्रिया की व्याख्या असम्भव है। अतएव इन क्रियाओं में उत्प्रेरण का कारण अधिशोषण समझा जाता है।

(२) **अधिशोषण सिद्धान्त**—यह उत्प्रेरण की व्याख्या करने के लिए भौतिक सिद्धान्त है। इस सिद्धान्त के अनुसार प्रतिकारक पदार्थ, जो अधिकतर गैसीय अवस्था मे होते है, धात्वीय उत्प्रेरक के तल पर घनीकृत हो जाते है। इस प्रकार उत्प्रेरक के तल पर प्रतिकारकों की सान्द्रता बढ जाने मे मात्रा अनुपाती नियम के अनुसार क्रिया का वेग बढ जाता है।

इस सिद्धान्त द्वारा उत्प्रेरक विषों की क्रिया की व्याख्या इस प्रकार की जाती है कि विष प्रतिकारकों की अपेक्षा उत्प्रेरक के तल पर अधिक अधिशोषित होते हैं। विष के अधिशोषण द्वारा तल का अधिकाश भाग ढक जाता है और इस प्रकार उत्प्रेरक की क्रिया-शक्ति या तो आंशिक रूप से कम हो जाती है या पूर्ण रूप से नष्ट हो जाती है।

(३) **आधुनिक सिद्धान्त**--विगत कुछ वर्षो मे उपर्युक्त दोनों सिद्धान्तों को मिलाकर एक सिद्धान्त प्रतिपादित करने का प्रयत्न हुआ है। उत्प्रेरक-तलों की अधिशोषण शक्ति को समझाने के लिए यह कल्पना की गई है कि धातु के मध्य में

तो प्रत्येक धात्वीय परमाणु चारों ओर से बराबर बलों द्वारा प्रभावित होकर संतृप्त सा रहता है। परन्तु तलीय परमाणु केवल तीन ओर धात्वीय परमाणुओं से बन्धित होते है, अतएव उनकी संयोजन शक्ति अतृप्त रहती है—



चित्र ८१—निकेल की स्वतत्र संयोजक शक्ति

चित्र ८१ मे रेखाओ द्वारा निकेल परमाणुओ के बीच रासायनिक बलों (forces) को प्रदर्शित किया गया है। चित्र से स्पष्ट है कि तलीय परमाणुओ का कुल रासायनिक बल प्रयुक्त नही हो पाया है और इसीलिए उनमे अन्य अणुओ या परमाणुओ को अधिशोषित करने के लिए रासायनिक बल शेष रहता है। इनको तल के **क्रियाशील केन्द्र** (active spots) कहते है।

अब यह कल्पना की जाती है कि धातु के तलो पर प्रतिकारको के घनीकरण से उनकी सान्द्रता तो बढती ही है और इससे उनके क्रिया-वेग मे वृद्धि होती ही है, परन्तु साथ ही साथ इन क्रियाशील केन्द्र के अतृप्त रासायनिक बल के कारण प्रतिकारक इनके साथ अस्थायी यौगिक भी बना लेते है जो मध्यवर्ती यौगिक के सिद्धात पर उत्प्रेरक का कार्य्य करते है। इस प्रकार आधुनिक सिद्धान्त मे उक्त दोनो सिद्धान्तों के समन्वय का प्रयत्न किया गया है।

आधुनिक सिद्धान्त की सहायता से यह स्पष्ट हो जाता है कि विषमावयवी प्रतिकारको की सक्रियता उनके बनाने मे प्रयुक्त विधि पर बहुत निर्भर करती है और उत्प्रेरक का तल बढा देने से उसकी क्रियाशीलता मे भी वृद्धि हो जाती है।

२०६. एञ्जाइमों (enzymes) **द्वारा उत्प्रेरण**—एञ्जाइम संकीर्ण (complex) कार्बनिक यौगिक होते है और पौधो या प्राणियों से प्राप्त किए जाते है। ये जल मे श्लेषाभ विलय बनाते है जो विभिन्न प्रतिक्रियाओ के

लिए बहुत उत्तम उत्प्रेरक सिद्ध हुए है। विशेष रूप से जीव सम्बन्धी क्रियाओं मे तो इनकी उत्प्रेरण क्रिया की बहुत ही अधिक उपयोगिता है। उदाहरण के लिए डायसटेस (diastase) स्टार्च को माल्टोस (maltose) मे परिवर्तित कर देता है, माल्टेस (maltase) नामक एञ्जाइम माल्टोस को जल विच्छेदित कर द्राक्षोज (glucose) मे बदल देता है और इनवर्टेस (invertase) इक्षु-शर्करा को द्राक्षोज (glucose) तथा फलोज (fructose) के मिश्रण मे परिवर्तित कर देता है।

एञ्जाइम शरीर की क्रियाओं मे बहुत सहायक होते है—पेप्सीन (pepsin) पेट मे प्रोटीन को पेप्टोन मे बदल देता है जिससे वह सरलता से पच जाता है तथा टायलीन (ptyalin) जो सेलाइवा (saliva) मे विद्यमान होता है, स्टार्च को शर्करा मे परिवर्तित कर देता है। एञ्जाइमो की उत्प्रेरक क्रिया भी अन्य उत्प्रेरकों की ही भाँति होती है, परन्तु इनके दो मुख्य गुण है—(१) इनकी क्रियाशीलता बहुत विशिष्ट होती है; एक प्रकार का एञ्जाइम साधारणतः एक ही प्रकार की क्रिया को उत्प्रेरित करता है तथा (२) इनकी सक्रियता तापक्रम द्वारा बहुत प्रभावित होती है। ०°श पर इनकी क्रियाशीलता नगण्य होती है और तापक्रम के साथ बढती है। विभिन्न एञ्जाइमो की अधिकतम क्रियाशीलता २५° से ३८ °श के बीच मे होती है, इससे ऊँचे तापक्रम पर इनकी क्रियाशीलता फिर कम होने लगती है और लगभग ७९°श पर फिर नगण्य हो जाती है।

प्रश्न

१ उत्प्रेरण तथा उसकी व्यवसायिक उपयोगिता पर एक निबन्ध लिखिए।
(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९३८)

२ उत्प्रेरण के सिद्धान्तो की व्याख्या कीजिए।
(आगरा, बी० एस-सी०, १९४५)

३ कुछ व्यवसायिक महत्व की ऐसी प्रतिक्रियाओ का वर्णन कीजिए जिनमें उत्प्रेरण सिद्धान्त का उपयोग किया गया हो। उत्प्रेरको की क्रिया को समझाने का क्या प्रयत्न किया गया है ?
(पञ्जाब, बी० एस-सी०, १९३९)

४. उत्प्रेरकों के लक्षणो तथा उनकी उपयोगिता पर एक निबन्ध लिखिए।

५ निम्न पर सक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए—(क) ऋणात्मक उत्प्रेरण, (ख) आत्म उत्प्रेरण, (ग) उत्प्रेरण वर्धक, (घ) उत्प्रेरणविष तथा (च) एञ्जाइमो की उत्प्रेरण शक्ति।

६ विषमावयवी उत्प्रेरण पर एक निबन्ध लिखिए।

(लखनऊ बी०एस-सी० १९५२)

अध्याय १६

ताप-रसायन

(Thermochemistry)

२०७ **तापक्षेपक तथा तापशोषक प्रतिक्रियायें**—तुम जानते हो कि साधारणतः रासायनिक क्रियाओ मे ताप का या तो शोषण होता है या क्षेपण। यह इस कारण होता है कि प्रत्येक पदार्थ मे एक विशिष्ट अन्तर्निहित (intrinsic) ऊर्जा होती है। उदाहरण के लिए यदि निम्न प्रतिक्रिया ली जाए—

$$\text{क} + \text{ख} \rightarrow \text{ग} + \text{घ} \ ;$$

और यदि इस प्रतिक्रिया मे भाग लेने वाले पदार्थों **क, ख, ग** तथा **घ** की अन्तर्निहित ऊर्जा क्रमश **का, खा, गा** तथा **घा** द्वारा व्यक्त की जाए, तो इन ऊर्जाओ मे निम्न सम्बन्ध सम्भव है—

$$(\text{का} + \text{खा}) = (\text{गा} + \text{घा}) \quad \cdots\cdots\cdots (१)$$

$$(\text{का} + \text{खा}) > (\text{गा} + \text{घा}) \quad \cdots\cdots\cdots (२)$$

$$(\text{का} + \text{खा}) < (\text{गा} + \text{घा}) \quad \cdots\cdots\cdots (३)$$

प्रथम अवस्था मे प्रतिकारको की कुल ऊर्जा क्रियाफलो की कुल ऊर्जा के बराबर है, अतएव प्रतिक्रिया मे न तो ताप का क्षेपण होगा न शोषण। परन्तु वस्तुत बहुत कम क्रियाओ मे ऐसा होता है। द्वितीय अवस्था मे प्रतिकारको की कुल ऊर्जा, (**का** + **खा**), क्रियाफलो की कुल ऊर्जा, (**गा** + **घा**) से अधिक है; अतएव ऐसी अवस्था मे (**का** + **खा**) − (**गा** + **घा**) के बराबर ताप क्षेपित होगा। इसी प्रकार तृतीय अवस्था मे (**गा** + **घा**) − (**का** + **खा**) के बराबर ताप शोषित होगा। **जिन प्रतिक्रियाओं में ताप का क्षेपण होता है, वे तापक्षेपक** (exothermic) **कहलाती हैं और जिनमें ताप का शोषण होता है उन प्रतिक्रियाओं को तापशोषक** (endothermic) **कहते हैं।**

ताप की इकाई केलॉरी (calorie) है। एक ग्राम जल को १५° से १६°श तक गरम करने मे जितना ताप लगता है, उसे एक केलॉरी कहते हैं। इसे हम के० द्वारा व्यक्त द्वारा व्यक्त करेंगे। साधारणतः प्रतिक्रियाओं मे कई सहस्त्र केलॉरी ताप शोषित या क्षेपित होता है। अतएव सुविधा के लिए कभी कभी ताप की एक बड़ी इकाई भी मान ली जाती है। इस बड़ी इकाई को **किलोग्राम-केलॉरी** (kilogram calorie) कहते हैं और यह १००० केलॉरी के बराबर होती है। किलोग्राम केलॉरी को हम कि० के० द्वारा व्यक्त करेंगे।

२०८. **तापरासायनिक समीकरण** (thermochemical equations)—साधारणत किसी प्रतिक्रिया मे क्षेपित या शोषित ताप को उसके समीकरण द्वारा ही व्यक्त कर देते है। उदाहरण के लिए निम्न समीकरण—

$$\text{ह}_२ \text{ (गैस)} + \text{क्ल}_२ \text{ (गैस)} = २ \text{ ह क्ल (गैस)} + ४४,००० \text{ के०},$$

$$[\text{H}_२(\text{gas}) + \text{Cl}_२ \text{ (gas)} = २ \text{ HCl (gas)} + ४४,००० \text{ के०}],$$

द्वारा यह प्रकट होता है कि २ ग्राम हाइड्रोजन तथा ७१ ग्राम क्लोरीन के सयोजन से जब ७३ ग्राम हाइड्रोजन क्लोराइड बनता है, तो ४४,००० केलॉरी ताप क्षेपित होता है। इसी प्रकार निम्न समीकरण—

$$\text{ह}_२ \text{ (गैस)} + \text{इ}_२ \text{ (गैस)} = २ \text{ ह इ (गैस)} - ११,८६० \text{ के०},$$

$$[\text{H}_२(\text{gas}) + \text{I}_२ \text{ (gas)} = २ \text{ HI (gas)} - ११,८६० \text{ के०}],$$

द्वारा यह व्यक्त होता है कि २ ग्राम हाइड्रोजन तथा २५४ ग्राम आयोडीन के सयोजन मे यदि २५६ ग्राम हाइड्रोजन आयोडाइड बनाया जाए, तो इस प्रतिक्रिया मे ११,८६० केलॉरी ताप शोषित होगा।

यह स्पष्ट है कि किसी क्रिया मे क्षेपित या शोषित ताप की मात्रा उसमे भाग लेने वाले पदार्थों की भौतिक अवस्था पर भी निर्भर करेगी, इसीलिए साधारण तापरासायनिक समीकरणो मे पदार्थों की भौतिक अवस्था भी लिख दी जाती है। भौतिक अवस्था का प्रतिक्रिया–ताप पर जो प्रभाव पड़ता है वह निम्न उदाहरण से स्पष्ट हो जाएगा—

$$\text{ह}_२ \text{ (गैस)} + १/२ \text{ ओ}_२ \text{ (गैस)} = \text{ह}_२\text{ओ (भाप)} + ५८,००० \text{ के०},$$

तथा, $\text{ह}_२ \text{ (गैस)} + १/२\text{ओ}_२ \text{ (गैस)} = \text{ह}_२\text{ओ (द्रव)} + ६८,५०० \text{ के०}।$

द्वितीय समीकरण मे ताप की क्षेपित मात्रा प्रथम समीकरण की अपेक्षा अधिक है, क्योंकि इसमें १८ ग्राम भाप के द्रवित होने मे क्षेपित ताप की मात्रा भी सम्मिलित है।

जिन प्रतिक्रियाओ के फलस्वरूप मण्डल के आयतन मे परिवर्तन होता है, उनके लिए प्रतिक्रिया-ताप की मात्रा इस बात पर भी निर्भर करेगी कि प्रतिक्रिया स्थिर आयतन पर की गई है या स्थिर दबाव पर। यदि प्रतिक्रिया करते समय आयतन स्थिर रक्खा जाए, तो मण्डल को बाह्य दबाव के विरुद्ध कुछ कार्य्य नही करना पडता। अतएव स्थिर आयतन पर प्रतिक्रिया का यथार्थ मान क्षेपित या शोषित होता है। परन्तु यदि क्रिया करते समय दबाव को स्थिर रखते हुए आयतन को बढ़ने या घटने दिया जाए, तो प्रतिक्रिया-ताप का मान यथार्थ नही आएगा। उदाहरण के लिए आयतन बढने मे मण्डल बाह्य दबाव के विरुद्ध कार्य्य करता है जिसमे ऊर्जा व्यय होगी; अतएव यदि प्रतिक्रिया तापक्षेपक है तो इस अवस्था में क्षेपित ताप की मात्रा कम हो जाएगी। साधारणत प्रतिक्रियाओ का ताप स्थिर आयतन पर नापते है, इस अध्याय के समस्त उदाहरणों मे स्थिर आयतन पर प्रतिक्रिया-ताप व्यक्त किया जाएगा।

ताप रसायन मे प्राय प्रतिक्रियाओं को कई वर्गो मे बाँट लेते है और प्रतिक्रिया के स्वभाव के अनुकूल प्रतिक्रिया-ताप को नाम दे दिया जाता है —जैसे **.विलयन ताप** (heat of solution), **तनुकरण-ताप** (heat of dilution), **उत्पादन-ताप** (heat of formation), **दहन-ताप** (heat of combustion) तथा **शिथिलीकरण-ताप** (heat of neutralisation)। अब इन विभिन्न प्रकार की प्रतिक्रियाओ के तापो की विवेचना की जाएगी।

२०९ **विलयन-ताप** (heat of solution)—जब किसी पदार्थ को विलायक मे घोलते है, तो बहुधा ताप का क्षेपण या शोषण होता है। जो लवण जल से क्रिया कर के जलयोजित (hydrated) लवण बनाते है, उनके घुलने मे अधिकतर पर्याप्त ताप का क्षेपण होता है। अन्य लवणो के घुलने मे क्षेपित ताप की मात्रा बहुत कम होती है और प्राय इन लवणों के घुलने की क्रिया मे ताप शोषित होता है। **किसी पदार्थ के एक ग्राम-अणु को विलायक में घोलने पर क्षेपित या शोषित ताप की मात्रा को विलयन-ताप** (heat of solution) **कहते हैं।**

इसके अतिरिक्त सान्द्र विलयन को तनु करने मे भी ताप-परिवर्तन होता है और इसे विलयन का **तनुकरण-ताप** (heat of dilution) कह सकते है। विलयन की तनुता बढाने के साथ तनुकरण-ताप का मान कम होता जाता है और लगभग सभी विलयनों के लिए अधिक तनुता पर नगण्य (negligible) हो जाता है। साधारणत: लगभग २००-४०० ग्राम-अणु जल मे जब १ ग्राम-अणु विलेय उपस्थित होता है, तो तनुकरण-ताप शून्य माना जा सकता है। इतने तनु विलयनो को ताप-रसायन मे (जलीय या aqueous) द्वारा व्यक्त करते है। उदाहरण के लिए पोटैसियम नाइट्रेट जल मे विलीन हो कर जब इतना तनु विलयन बनाता है, तो उसका विलयन ताप ८,५०० केलॉरी होता है, इस तथ्य को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते है--

$$\text{पनओ}_3 + \text{जल} = \text{पनओ}_3\,(\text{जलीय}) - ८,५०० \text{ के०}$$
$$(KNO_3 + aq. = KNO_3\,(aq.) - ८,५०० \text{ के०})$$

२१०. **उत्पादन-ताप** (heat of formation)--**अवयव तत्त्वों के संयोग से किसी यौगिक के एक ग्राम-अणु बनने में जितना ताप शोषित या क्षेपित होता है, उसे उस यौगिक को उत्पादन-ताप** (heat of formation) **कहते हैं।** उदाहरण के लिए निम्न समीकरणो द्वारा व्यक्त होता है कि कार्बन डाइ-ऑक्साइड, मेथेन तथा नाइट्रिक अम्ल का उत्पादन-ताप क्रमश ९४·३८, १८·८ तथा ४२·४ किलोग्राम केलॉरी है--

$$\text{कओ}_2 + \text{ओ}_2 = \text{कओ}_2 + ९४·३८ \text{ कि० के०},$$
$$(C + O_2 = CO_2 + ९४·३८ \text{ कि० के०}),$$
$$\text{कह}_4 + २\,\text{ह}_2 = \text{कह}_4 + १८·८ \text{ कि० के०},$$
$$(C + २\,H_2 = CH_4 + १८·८ \text{ कि० के०}),$$

तथा $१/२\,\text{ह}_2 + १/२\,\text{न}_2 + ३/२\,\text{ओ}_2 = \text{हनओ}_3 + ४२·४$ कि० के०

$(१/२\,H_2 + १/२\,N_2 + ३/२\,O_2 = HNO_3 + ४२.४$ कि० के०)

उत्पादन-ताप का मान ऋणात्मक भी हो सकता है। उदाहरण के लिए निम्न समीकरण द्वारा प्रकट होता है कि कार्बन डाइसलफाइड (कग, CS_2) का उत्पादन ताप −२२,००० के० --

$$\text{कग}_2 + \text{ग}_2 = \text{कग}_2 - २२,००० \text{ के०}$$

$$क + २ ग = क ग_२ - २२,००० के०$$
$$(C + 2S = CS_2 - २२,००० के०)$$

अवयव तत्त्वो से जिन यौगिकों के बनने मे ताप क्षेपित होता है उन्हे **तापक्षेपक यौगिक** (exothermic compounds) कहते है और जिन यौगिकों के बनने मे ताप शोषित होता है वे **तापशोषक** (endothermic) कहलाते है। अधिकतर यौगिक तापक्षेपक होते है। उदाहरण के लिए हाइड्रोजन क्लोराइड, जल, हाइड्रोजन सलफाइड, सलफर डाइऑक्साइड, लेड क्लोराइड आदि सब यौगिक तापक्षेपक है। तापशोषक यौगिको के उदाहरण हाइड्रोजन आयोडाइड, कार्बन डाइसलफाइड, एसीटेलीन, ओजोन आदि दिए जा सकते है। तापशोषक यौगिक तापक्षेपक यौगिको की अपेक्षा बहुत कम स्थायी होते है और सुगमता से अपने अवयव तत्त्वो मे विच्छेदित हो जाते है।

तापक्षेपक तथा तापशोषक यौगिको के स्थायित्व का उक्त भेद उनमे अन्तर्निहित ऊर्जा के अन्तर के कारण होता है। उदाहरण के लिए १ ग्राम-अणु कार्बन तथा १ ग्राम-अणु ऑक्सिजन के सयोजन मे जब १ ग्राम-अणु कार्बन डाइऑक्साइड बनता है, तो ९,३८० केलॉरी ताप क्षेपित होता है। इससे यह स्पष्ट है कि अपने अवयव तत्त्वो की अपेक्षा १ ग्राम-अणु कार्बन डाइऑक्साइड मे ९,३८० केलॉरी के बराबर ऊर्जा कम होगी। इसी प्रकार कार्बन डाइसलफाइड मे अपने अवयव तत्त्वों की अपेक्षा २२,००० केलॉरी ऊर्जा अधिक होगी। यदि समस्त तत्त्वो की अन्तर्निहित ऊर्जा को शून्य मान लिया जाए, तो उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट है कि **यौगिकों की अन्तर्निहित ऊर्जा** (intrisic energy) **उनके उत्पादन-ताप के मान के बराबर होगी; परन्तु यदि उत्पादन ऊर्जा ऋणात्मक है तो अन्तर्निहित ऊर्जा धनात्मक होगी और यदि उत्पादन ऊर्जा धनात्मक है तो अन्तर्निहित ऊर्जा ऋणात्मक होगी।** उदाहरण के लिए कार्बन डाइऑक्साइड तथा कार्बन डाइसलफाइड की अन्तर्निहित ऊर्जा क्रमश −९४, ३८० तथा + २२,००० केलॉरी के बराबर होगी।

यौगिको की अन्तर्निहित ऊर्जा के मान से प्राय प्रतिक्रियाओ के ताप का मान निकाला जा सकता है।

उदाहरण—यदि मेगनीशियम क्लोराइड (म क्ल$_2$) तथा सोडियम क्लोराइड

(सो क्ल) का उत्पादन ताप क्रमशः १५३.२ तथा ९८.४ कि० के० हो, तो निम्न प्रतिक्रिया का ताप निकालो--

$$\text{म क्ल}_२ + २\,\text{सो} = २\,\text{सो क्ल} + \text{म}$$
$$(\text{Mg Cl}_२ + २\,\text{Na} = २\text{Na Cl} + \text{Mg})$$

म क्ल$_२$ तथा सो क्ल की अन्तर्निहित ऊर्जा क्रमशः $-१५३,२००$ तथा $(-९८,४००)$ है, अतएव उपर्युक्त समीकरण मे ये मान रखने पर समीकरण निम्न रूप ले लेता है।

$$\text{म क्ल}_२ + २\,\text{सो} = २\,\text{सोक्ल} + \text{म}$$
$$(-१५३,२००) \qquad (-२ \times ९८,४००)$$

स्पष्ट है कि दोनो ओर ऊर्जा का मान बराबर होना चाहिए और यह तभी होगा जब क्रिया द्वारा $(९८,४०० \times २ - १५३,२०० =)$ ४३६०० केलॉरी ताप क्षेपित हो।

२११ दहन ताप (heat of combustion)--**किसी तत्त्व या यौगिक की १ ग्राम-अणु मात्रा को ऑक्सिजन में स्थिर आयतन पर पूर्णतया जलाने से ताप की जो मात्रा क्षेपित होती है, उसे उस तत्त्व या यौगिक का दहन-ताप कहते है।**

उदाहरण के लिए निम्न समीकरण,

$$\text{क ह}_४ + २\,\text{ओ}_२ = \text{क ओ}_२ + २\,\text{ह}_२\text{ओ} + २१२,८०० \text{ के०}$$
$$(\text{CH}_४ + २\text{O}_२ = \text{CO}_२ + 2\text{H}_२\text{O} + २१२,८०० \text{ के०}),$$

मे स्पष्ट है कि मेथेन (methane) का दहन-ताप २१२,८०० केलॉरी है।

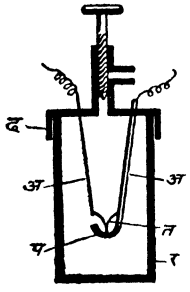
कार्बन को ऑक्सिजन मे जलाने पर दो यौगिको का बनना सम्भव है--

$$\text{क} + \text{ओ}_२ = \text{क ओ}_२ + ९४,३०० \text{ के०}$$
$$(\text{C} + \text{O}_२ = \text{C O}_२ + ९४,३०० \text{ के०}),$$
$$\text{तथा क} + १/२\,\text{ओ}_२ = \text{क ओ} + २६,००० \text{ के०}$$
$$(\text{C} + १/२\,\text{O}_२ = \text{CO} + २६,००० \text{ के०})$$

यह बात ध्यान देने योग्य है कि कार्बन का दहन-ताप ९४,३०० केलॉरी है, है, २६,००० केलॉरी नही, क्योकि प्रथम क्रिया मे ही कार्बन पूर्णतया जलता या

आक्सीकृत (उपचित) होता है । दूसरी क्रिया मे कार्बन, कार्बन मोनौक्साइड मे परिवर्तित हो गया है परन्तु अभी उसका दहन (combustion) पूर्ण नही हुआ क्योकि कार्बन मोनौक्साइड का और दहन कर के उसे कार्बन डाइऑक्साइड मे आक्सीकृत किया जा सकता है।

दहन-ताप निकालने के लिए एक विशेष प्रकार का केलॉरीमापक (calorimeter) उपयोग किया जाता है जिसे बम केलॉरीमापक (bomb calorimeter) कहते है । वैज्ञानिक बरथेलो (Berthelot) ने इसे सर्वप्रथम सन् १८८१ मे बनाया था। इसे चित्र ८२ मे दिखलाया गया है। यह गनमेटल इस्पात (gunmetal steel) का बना होता है और देखने मे बेलन के आकार का होता है। इसके आन्तरिक तल पर एक विशेष प्रकार का इनेमल (enamel) चढा होता है, जिससे उस पर ऑक्सिजन की कोई क्रिया नही होती। ढक्कन **द** को दृढता से बन्द करने के लिए इसमे मजबूत पेंच लगे होते है। जिस पदार्थ का दहन-ताप निकालना है उसकी एक निश्चित मात्रा प्लैटिनम की प्याली **प** मे ली जाती है और बम मे लगभग २०-२५ वायुमण्डली दबाव पर ऑक्सिजन भर लेते है। इसके बाद बम को दृढता से बन्द कर के उसे साधारण केलॉरीमापको मे रखते है। साधारण केलॉरीमापक मे एक निश्चित मात्रा जल ले लिया जाता है और पहले प्रयोग कर के निकाल लिया जाता है कि इस केलॉरीमापक मे जल को १°श से गरम करने के लिए कितने ताप की आवश्यकता होती है। बाह्य केलॉरीमापक मे जल का तापक्रम नाप लिया जाता है। अब प्लैटिनम के तारो **अ** तथा **अ** द्वारा लोहे के एक महीन तार **त** मे विद्युत् प्रवाहित करते है। विद्युत् प्रवाह से तार **त** गरम हो कर जल जाता है और इससे प्याली **प** मे रक्खा पदार्थ ऑक्सीकृत होने लगता है। लोहे के तार के जलने मे तथा ऑक्सीकरण की इस क्रिया मे ताप क्षेपित होता है, जिसकी मात्रा बाह्य केलॉरीमापक मे उपस्थित जल के तापक्रम की वृद्धि से निकाल ली जाती है । इस प्रयोग-निश्चित मात्रा में लोहे के ज्वलन मे क्षेपित ताप की मात्रा घटा कर पदार्थ के दहन द्वारा क्षेपित ताप की मात्रा मालूम की जा सकती है। यह स्पष्ट है कि इस प्रयोग मे मण्डल का आयतन



चित्र ८२—बम केलॉरीमापक

स्थिर रहता है, अतएव उक्त विधि से किसी पदार्थ का दहन-ताप निकाला जा सकता है।

२१२. **शिलिथीकरण-ताप** (heat of neutralisation)—आयनों के साम्य के अध्याय मे तुम पढ चुके हो कि एक ग्राम-तुल्य मात्रा क्षार को एक ग्राम-तुल्य मात्रा अम्ल द्वारा शिथिल करने पर ताप की जो मात्रा क्षेपित होती है, उसे शिथिलीकरण-ताप कहते है। यदि अम्ल तथा क्षार इतने तनु विलयनो मे लिए जाएँ कि वे पूर्णतया आयनो मे विघटित हो, तो उनके शिथिलीकरण की क्रिया केवल हाइड्रोजन तथा हाइड्रौक्सिल आयनो के सयोग से अविघटित जल अणु बनने की क्रिया होगी। अतएव तनु विलयनो मे सब प्रबल अम्लो द्वारा प्रबल क्षारो के शिथिलीकरण का ताप समान होगा, प्रयोग द्वारा इस ताप का मान १३,७०० केलॉरी आता है। अतः प्रबल अम्लो द्वारा प्रबल क्षार के शिथिलीकरण को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते है—

$$ह^+ + (ओ\ ह)^- = ह_२ ओ + १३,७०० के०$$
$$(H^+ + (OH)^- = H_2O + १३,७०० के०)$$

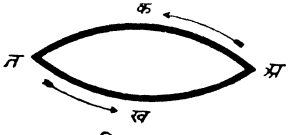
परन्तु यदि क्षार या अम्ल दुर्बल हो, तो वह तनु विलयन मे भी पूर्णतया विघटित न होगा। अतएव ऐसे अम्लों या क्षारो का शिथिलीकरण ताप १३,७०० केलॉरी न आएगा, क्योकि हाइड्रोजन तथा हाइड्रौक्सिल आयनो के सयोजन द्वारा क्षेपित ताप (१३,७०० के.) मे दुर्बल अम्ल या क्षार के आयनीकरण का ताप भी जोडना होगा। उदाहरण के लिए अमोनियम हाइड्रौक्साइड का आयनीकरण-ताप (१ ग्राम अणु के आयनीकरण क्रिया का ताप) — १,५०० केलॉरी है। अतएव अमोनियम हाइड्रौक्साइड तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का शिथिलीकरण ताप (१३,७०० — १,५०० =) १२,२०० केलॉरी होगा।

प्रयोग द्वारा शिथिलीकरण ताप निकालने के लिए साधारणत. एक थरमस-फ्लास्क (thermos-flask) या डीवार फ्लास्क (Dewar flask) का उपयोग किया जाता है। डीवार फ्लास्क मे क्षार के तनु विलयन की एक निश्चित मात्रा लेकर फ्लास्क को स्थिर तापक्रम वाले जल मे डुबा कर रखते है, जिसमे विकिरण (radiation) द्वारा फ्लास्क के अन्दर विलयन के ताप मे अन्तर न

हो। अब तनु विलयन मे अम्ल की समतुल्य मात्रा ले कर उसका तापक्रम क्षार के तापक्रम के बराबर स्थिर करते है। अम्ल का तापक्रम स्थिर हो जाने पर उसे शीघ्रता से क्षार मे मिला देते है। काँच के एक विलोडक (stirrer) द्वारा विलयन को हिला कर उसका उच्चतम तापक्रम नाप लिया जाता है। अब यदि मिश्र विलयन की मात्रा, उसका विशिष्ट-ताप (specific heat) तथा प्रयुक्त फ्लास्क की ताप-धारिता (capacity of heat) ज्ञात हो, तो शिथिलीकरण क्रिया मे क्षेपित ताप सुगमता से निकाला जा सकता है। इसी विधि द्वारा लवणों का विलयन ताप भी सुगमता से निकाल सकते है।

२१३ **हेस का नियम** (Hess's Law)—ताप-रसायन का सब से प्रमुख नियम स्विस वैज्ञानिक जरमेन हेन्री हेस (Germain Henri Hess) ने सन १८४० मे प्रतिपादित किया था। इस नियम के अनुसार **किसी रासायनिक क्रिया मे क्षेपित या शोषित ताप की मात्रा मध्यवर्ती क्रियाओं पर नहीं निर्भर करती; अर्थात् यदि एक ही क्रिया को एक से अधिक विधियों द्वारा पूरा किया जा सके, तो यदि प्रतिकारक तथा क्रियाफल प्रत्येक विधि में बिल्कुल एक हों और उन सब की अवस्थायें भी समान हों, तो विभिन्न विधियों में जो कुल तापपरिवर्तन होता है, वह हरएक विधि के लिए समान होगा।**

इस नियम की सत्यता चित्र ८३ से स्पष्ट है। मान लो कि पदार्थ **त** को **अ** मे परिवर्तित करने के लिए मार्ग **त क अ** तथा **त ख अ** द्वारा जाने पर क्रमश क, तथा क, केलॉरी ताप क्षेपित होता है। यदि क, का मान क, से अधिक हो, तो मार्ग **त ख अ** द्वारा **त** को **अ** मे परिवर्तित कर और पुन **अ** को **त** मे मार्ग **अ क त** द्वारा बदल कर (क, — क,) केलॉरी ताप उत्पादित किया जा सकता है। परन्तु यह ऊर्जा-अविनाशता नियम के विरुद्ध होगा, क्योंकि बिना किसी कार्य्य के मण्डल मे ताप उत्पादित करना असम्भव है; अर्थात् क, सदैव क, के बराबर होगा।



चित्र—८३

इस नियम की सत्यता देखने के लिए निम्न उदाहरण को ले सकते है। अमोनिया तथा हाइड्रोजन क्लोराइड गैसों की प्रतिक्रिया से अमोनियम क्लोराइड विलयन दो प्रकार से प्राप्त किया जा सकता है—

प्रथम विधि

न ह$_3$ (गैस) + ह क्ल (गैस) = न ह$_4$ क्ल (गैस) + ४२,१०० के०

[NH_3(gas) + HCl(gas) = NH_4Cl(gas) + ४२,१०० के०]

न ह$_4$ क्ल (गैस) + जल = न ह$_4$ क्ल (जलीय) — ३,९०० के०

[NH_4Cl (gas) + aq. = NH_4Cl(aq.) — ३,९०० के०]

∴ न ह$_3$ (गैस) + ह क्ल (गैस) + जल = नह$_4$ क्ल (जलीय) + ३८,२०० के०

[NH_3(gas) + HCl(gas) + aq = NH_4Cl(aq.) + ३८,२००के०]

द्वितीय विधि

न ह$_3$ (गैस) + जल = न ह$_3$ (जलीय) + ८,४०० के०

[NH_3(gas) + aq. = NH_3 (aq.) + ८,४०० के०]

ह क्ल (गैस) + जल = ह क्ल (जलीय) + १७,५०० के०

[HCl (gas) + (aq.) = HCl (aq.) + १७,५०० के०]

न ह$_3$ (जलीय) + ह क्ल (जलीय) = नह$_4$ क्ल (जलीय) + १२,३०० के०

NH_3 (aq.) + HCl (aq.) = NH_4Cl (aq.) + १२,३०० के०)

∴ न ह$_3$ (गैस) + ह क्ल (गैस) + जल = न ह$_4$ क्ल (जलीय) + ३८,२०० के०

(NH_3(gas) + HCl(gas) + aq. = NH_4Cl(aq.) + ३८,२००के०)

उक्त उदाहरण से हेस के नियम की सत्यता स्पष्ट हो जाती है।

हेस का नियम ताप-रसायन में बहुत उपयोगी सिद्ध हुआ है। इसकी सहायता से प्रत्यक्ष रूप से न की जा सकने वाली प्रतिक्रियाओं में होने वाले ताप परिवर्तनों को भी परोक्ष रूप से निकाला जा सकता है। उदाहरणार्थ साधारणत कार्बनिक यौगिकों का उत्पादन-ताप प्रत्यक्ष प्रतिक्रिया द्वारा नहीं निकाला जा सकता। परन्तु कार्बनिक यौगिक तथा उसके अवयव तत्त्वों के दहन ताप को निर्धारित करके यौगिक का उत्पादन ताप हेस के नियम की सहायता से निकाल सकते हैं।

उदाहरण १—यदि स्थिर आयतन पर मेथेन (क ह$_4$, CH_4), कार्बन तथा हाइड्रोजन का दहन-ताप क्रमश: २१२·८, ९४·४ तथा ६८·४ किलोग्राम केलॉरी (कि० के०) हो, तो मेथेन का उत्पादन ताप निकालो।

क $ह_४$ + २ $ओ_२$ = क $ओ_२$ + २ $ह_२ओ$ + २१२·८ कि० के०;
($CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ + २१२·८ कि० के०)
क + $ओ_२$ = क $ओ_२$ + ९४·४ कि० के०,
($C + O_2$ = CO_2 + ९४·४ कि० के०);
$ह_२$ + १/२ $ओ_२$ = $ह_२ओ$ + ६८·४ कि० के०)।
($H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$ + ६८·४ कि० के०)।

उक्त समीकरणो मे क $ओ_२$ तथा $ह_२ओ$ को इस प्रकार पृथक कर सकते है—

क $ह_४$ + २ $ओ_२$ = क $ओ_२$ + २ $ह_२ओ$ + २१२·८ कि० के०
क + $ओ_२$ = क $ओ_२$ + ९४·४ कि० के०

. क $ह_४$ + $ओ_२$ — क = २ $ह_२ओ$ + ११८·४ कि० के०;
तथा २ $ह_२$ + $ओ_२$ = २ $ह_२ओ$ + (२ × ६८·४) कि० के०।

∴ क$ह_४$ — २ $ह_२$ — क = — १८·४ कि० के०।
अर्थात् क + २ $ह_२$ = क $ह_४$ + १८·४ कि० के०।

अतएव तत्वो से मेथेन का उत्पादन-ताप १८·४किलोग्राम केलॉरी है।

उदाहरण २—यदि कार्बन तथा कार्बन मोनौक्साइड का दहन-ताप क्रमश: ९४·४ तथा ६७·७ किलोग्राम केलॉरी हो, तो कार्बन मोनौक्साइड का उत्पादन ताप निकालो।

क + $ओ_२$ = क $ओ_२$ + ९४·४ कि० के०
क ओ + १/२ $ओ_२$ = क $ओ_२$ + ६७·७ कि० के०
∴ क + १/२ $ओ_२$ — क ओ = २६·७ कि० के०
अर्थात् क + १/२ $ओ_२$ = क ओ + २६·७ कि० के०

अतएव कार्बन मोनौक्साइड का उत्पादन ताप २६·७ किलोग्राम केलॉरी है।

उदाहरण ३—निम्न समीकरणो की सहायता से पोटैसियम हाइड्रौक्साइड का उत्पादन ताप निकालो—

१. प + $ह_२ओ$ + जल = प ओ ह (जलीय) + १/२ $ह_२$ + ४८,००० के०
($K + H_2O + aq. = KOH\ (aq.) + 1/2 H_2 +$ ४८,००० के०),

२. $ह_२ + १/२$ ओ$_२$ $= ह_२$ ओ $+ ६८,५००$ के०,
($H_२ + १/२\ O_२ = H_२O + ६८,५००$ के०)

३. प ओ ह (ठोस) $+$ जल $=$ प ओ ह (जलीय) $+ १४,०००$ के०
(KOH (solid) $+$ aq. $= KOH$ (aq.) $+ १४,०००$ के०)

हमे समीकरण, प $+ १/२$ ओ$_२ + १/२ ह_२ =$ प ओ ह $+$ य के०
($K + १/२O_२ + १/२\ H_२ = KOH +$ य के०), मे **य** का मान निकालना है।

अतएव यदि समीकरण (१) तथा (२) को जोड कर उसमे से समीकरण (३) को घटा दे, तो निम्न समीकरण प्राप्त होता है--

प $+ ह_२$ ओ $+ ह_२ + १/२$ ओ$_२$--प ओ ह (ठोस) $=$
$१/२ ह_२ + ह_२$ ओ $+ (८८,००० + ६८,५००, - १४,०००)$के०
∴ प $+ १/२ ह_२ + १/२$ओ$_२ =$ प ओ ह $+ १०२,५००$ केलॉरी

अर्थात् पोटैसियम हाइड्रौक्साइड (प ओ ह) का उत्पादन ताप १०२,५०० केलॉरी है।

उपर्युक्त विवेचन से स्पष्ट है कि ताप रासायनिक समीकरणों को गणित के समीकरणों की भाँति गुणा कर, विभाजित कर, जोड़ कर या घटा कर अभीष्ट प्रतिक्रिया का समीकरण प्राप्त कर लेते है और उससे उस क्रिया का ताप मालूम हो जाता है।

उदाहरण ४—निम्न समीकरणो की सहायता से अमोनिया (नह$_३$, $NH_३$) तथा नाइट्रिक ऑक्साइड (न ओ NO) का उत्पादन-ताप निकालो--

२ ह$_२$ + ओ$_२$ $=$ २ ह$_२$ ओ + २ × ६९,००० केलॉरी..... (१)
($२H_२ + O_२ = २H_२O + २ \times ६९,०००$ केलॉरी)
४ नह$_३$ + ३ ओ$_२$ $=$ ६ ह$_२$ ओ + २ न$_२$ + ४ × ९१,५०० केलॉरी..(२)
($४NH_३ + ३O_२ = ६H_२O + २N_२ + ४ \times ९१,५००$ केलॉरी)
४ न ह$_३$ + ५ओ$_२$ $=$ ६ ह$_२$ ओ + ४ न$_२$ ओ + २७९,६०० केलॉरी)...(३)
($४NH_३ + ५O_२ = ६H_२O + ४N_२O + २७९,६००$ केलॉरी)

हमे निम्न समीकरणो मे य तथा र का मान निकालना है—

$$१/२\ न_२ + ३/२\ ह_२ = न ह_३ + य \text{ केलॉरी}$$
$$(१/२\ N_२ + ३/२\ H_२ = N H_३ + य \text{ केलॉरी})$$
$$१/२\ न_२ + १/२\ ओ_२ = न ओ + र \text{ केलॉरी}$$
$$(१/२\ N_२ + १/२\ O_२ = N O + र \text{ केलॉरी})$$

अतएव प्रथम समीकरण को ३ से गुणा कर तथा गुणनफल मे द्वितीय समीकरण घटाने पर निम्न समीकरण प्राप्त होता है--

$$६ ह_२ + ३ ओ_२ - ४ न ह_३ - ३ ओ_२ = ६ ह_२ ओ - ६ ह_२ ओ - २ न_२$$
$$+ (६ \times ६९,०००-४ \times ११,५००\ \text{केलॉरी})$$
$$\therefore\ ६ ह_२ + २ न_२ = ४ न ह_३ + ४८,०००\ \text{केलॉरी}$$
$$\therefore\ १/२\ न_२ + ३/२\ ह_२ = न ह_३ + १२,०००\ \text{केलॉरी}$$
अर्थात् $य = १२,०००$ केलॉरी

इसी प्रकार तृतीय समीकरण मे द्वितीय समीकरण घटाने पर निम्न समीकरण प्राप्त होता है--

$$४ न ह_३ + ५ ओ_२ - ४ न ह_३ - ३ ओ_२$$
$$= ६ ह_२ ओ + ४ न ओ - ६ ह_२ ओ - २ न_२$$
$$+ (२७९,६००-४ \times ११,५००)\ \text{केलॉरी}$$
$$\therefore\ २ न_२ + २ ओ_२ = ४ न ओ - ८६,४००\ \text{केलॉरी}$$
$$\therefore\ १/२\ न_२ + १/२\ ओ_२ = न ओ - २१,६००\ \text{केलॉरी}$$
अर्थात् $र = - २१,६००$ केलॉरी

अतएव अमोनिया तथा नाइट्रिक ऑक्साइड का उत्पादन-ताप क्रमश: $+ १२,०००$ तथा $- २१,६००$ केलॉरी है।

उदाहरण ५--निम्न समीकरणो से नाइट्रोजन टेट्रौक्साइड ($न_२ ओ_४$ $N_२ O_४$) का विघटन-ताप निकालो--

$$न_२ + ओ_२ = २ न ओ - ४३,००० \text{ केलॉरी} \quad ....(१)$$
$$(N_२ + O_२ = २ NO - ४३,००० \text{ केलॉरी})$$
$$न_२ + २ ओ_२ = न_२ ओ_४ - १,८७० \text{ केलॉरी} \quad ....(२)$$
$$(N_२ + २ O_२ = N_२ O_४ - १,८७० \text{ केलॉरी})$$

$$२ \text{ न ओ}_२ = २ \text{ न ओ} + \text{ओ}_२ - २६,००० \text{ केलॉरी} \quad ..(३)$$
$$(२ \ \mathbf{NO_२} = २ \ \mathbf{NO} + \mathbf{O_२} - २६,००० \text{ केलॉरी})$$

नाइट्रोजन टेट्रौक्साइड के विघटन-प्रतिक्रिया का ताप (**य** केलॉरी) निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त होगा--

$$\text{न}_२\text{ओ}_४ = २ \text{ न ओ}_२ + \mathbf{य} \text{ केलॉरी}$$
$$\mathbf{N_२O_४} = २ \ \mathbf{NO_२} + \mathbf{य} \text{ केलॉरी})$$

अतएव प्रथम समीकरण से द्वितीय तथा तृतीय समीकरणो का योगफल घटाने पर निम्न सम्बन्ध प्राप्त होता है--

$$\text{न}_२ + \text{ओ}_२ - \text{न}_२ - २\text{ओ}_२ - २ \text{ न ओ}_२$$
$$= २ \text{ न ओ} - \text{न}_२\text{ओ}_४ - २ \text{ न ओ} - \text{ओ}_२ + (-४३,००० + १,८७० + २६,०००) \text{ केलॉरी}$$
$$\therefore \text{न}_२\text{ओ}_४ = २ \text{ न ओ}_२ - १५,१३० \text{ केलॉरी}$$
$$\text{अर्थात् } \mathbf{य} = -१५,१३० \text{ केलॉरी}$$

अतएव नाइट्रोजन टेट्रौक्साइड का विघटन-ताप — १५,१३०केलॉरी है।

प्रश्न

१. उत्पादन-ताप, विलयन-ताप तथा शिथिलीकरण-ताप की परिभाषा लिखो। निम्न प्रयोगफलो से जल का उत्पादन ताप निकालो--
२ ग्राम हाइड्रोजन को वम केलॉरीमापक मे आक्सीकृत करने पर क्षेपित ताप द्वारा ८३८·६ ग्राम बरफ़ पिघली। बरफ़ के पिघलने का गुप्त ताप (latent heat of fusion) ८० केलॉरी प्रति डिगरी है।
(उत्तर, ६७०८८ केलॉरी)

२. ताप-रसायन मे हेस के नियम की उपयोगिता उदाहरण दे कर समझाइए। यदि बेजीन, कार्बन तथा हाइड्रोजन का दहन-ताप क्रमश ७५४·३, ९४·३८ तथा ६८·३८ किलोग्राम केलॉरी है, तो बेजीन का उत्पादन-ताप निकालो।
(आगरा, बी० एस-सी०, १९४४; उत्तर, १७·१ कि० के०)

३. (क) विलयन-ताप, (ख) उत्पादन-ताप, (ग) तनुकरण-ताप तथा (घ) शिथिलीकरण-ताप से तुम क्या समझते हो?

(कलकत्ता, १९४८)

४. हेस के नियम का परिभाषा दो तथा उदाहरण दे कर उसकी उपयोगिता समझाओ। उत्पादन-ताप तथा दहन-ताप से तुम क्या समझते हो?

(बनारस, बी० एस-सी०, १९४०)

५. निम्न समीकरणो की सहायता से एसीटिलीन ($क_२ ह_२$, $C_२ H_२$) का उत्पादन ताप निकालो--

$$२ क + २ ओ_२ = २ क ओ_२ + १९४,००० के०$$
$$(२ C + २ O_२ = २ CO_२ + १९४,००० के०,)$$
$$ह_२ + ओ = ह_२ ओ + ६८,००० के०$$
$$(H_२ + O = H_२O + ६८,००० के०),$$
$$क_२ ह_२ + ५ ओ = २ क ओ_२ + ह_२ ओ + ३१०,००० के०$$
$$(C_२H_२ + ५ O = २ CO_२ + H_२O + ३१०,००० के०),$$

(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९४८; उत्तर, ४८,००० के०)

६. हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा सोडियम तथा अमोनियम हाइड्रौक्साइडो का शिथिलीकरण-ताप क्रमश १३,६८० तथा १२,२७० केलॉरी है, तो अमोनियम हाइड्रौक्साइड के पूर्णतया आयनीकरण की क्रिया का ताप निकालो।

(उत्तर, १,४१० केलॉरी)

७. जिन यौगिको का उत्पादन-ताप प्रत्यक्ष रूप से नहीं नापा जा सकता, उनका उत्पादन-ताप किस प्रकार निकाला जा सकता है?

यदि कार्बन डाइसलफाइड का दहन-ताप २५६·१ कि० के० है और कार्बन डाइऑक्साइड तथा सलफर डाइऑक्साइड का उत्पादन-ताप क्रमशः ९४·३ तथा ७१·० कि० के० हो, तो कार्बन डाइसलफाइड का उत्पादन ताप निकालो।

(पञ्जाब, बी० एस-सी०, १९३९; उत्तर, १९·८ कि० के०)

८. तापक्षेपक तथा तापशोषक यौगिको मे तुम क्या समझते हो? हेस नियम क्या है?

१०० ग्राम अजलीय (anhydrous) कापर सलफेट को जल की अधिक मात्रा मे घोलने पर ९,९९० केलॉरी ताप क्षेपित हुआ। पञ्च-जलयोजित कापर सलफेट की उसी मात्रा को घोलने पर १,१०० केलॉरी ताप शोषित होता है, तो अजलीय कापर सलफेट के जल-सयोजन (hydration) प्रतिक्रिया का ताप निकालो।

(पञ्जाब, बी० एस-सी०, १९४८ ; उत्तर, १३·२ कि० के०)

९ हेस का नियम क्या है? इसका उपयोग किसी यौगिक के उत्पादन-ताप निकालने मे किस प्रकार किया जाता है? यदि इक्षु-शर्करा (cane-sugar), हाइड्रोजन तथा कार्बन का दहन-ताप क्रमश १२४३, ६८·३६ तथा ९४·३ कि० के० हो, तो इक्षु-शर्करा का उत्पादन-ताप निकालो।

(प्रयाग, बी० एस-सी०, १९४५; उत्तर, ६४०·६ कि० के०)

१०. स्पष्ट कर के लिखो कि हेस के नियम मे तुम क्या समझते हो। कुछ उदाहरण दे कर नियम की उपयोगिता प्रदर्शित करो। यदि कैलसियम क्लोराइड (कै क्ल$_२$, $CaCl_2$) तथा सोडियम क्लोराइड (सो क्ल, NaCl) का उत्पादन-ताप क्रमशः १९१ तथा ९७·७ किलोग्राम केलॉरी है, तो निम्न प्रतिक्रिया का ताप निकालो--

कै क्ल$_२$ + २ सो = २ सो क्ल + कै + य के०

[$CaCl_2 + 2Na = 2NaCl + Ca +$ य के०]

(आगरा, बी० एस-सी०, १९४७; उत्तर, ४,४०० केलॉरी)

अनुक्रमणिका

अजलीय ऐलकोहल (absolute alcohol) २०७

अणु भार निकालना, अभिसारक दबाव (osmotic pressure) से २३६, क्वथनाक उन्नयन (boiling point elevation) से २४६, २६७, रास्ट (Rast) विधि से २७२, वाष्प दबाव अवनमन (depression) से २३८, हिमाक अवनमन से २५०, २७१

अर्द्ध-प्रवेश्यता (semi-permeability) के सिद्धान्त २२७

अधिशोषण (adsorption) १९५

अपोहन (dialysis) ३७२

अभिसरण (osmosis) के सिद्धान्त २२७

अभिसारक दबाव (osmotic pressure) २२६

अभिसारक दबाव, नापने की विधियाँ, २२९

अम्लों का आपेक्षिक बल (relative strength) ३३६, प्रायोगिक निर्धारण ३४०

अमिश्य द्रव (immiscible liquids) २०४

अमोनियम हाइड्रोसलफाइड का विघटन (dissociation) १६१

अवयव (components) १३८

अवस्था परिवर्तन मे अविरतता (continuity of state) १२०

आत्म-उत्प्रेरण (auto-catalysis) ३८९

आयनीकरण पर उभयनिष्ट (common) आयन का प्रभाव ३२८

आयनो का साम्य (ionic equilibria) ३२३

आयनो की आपेक्षिक गति ३०४

आयनो की वाहकता (mobility) ३००, कोलराउश (Kohlrausch) का सिद्धान्त ३००, तथा विद्युत् वाहक अंक (transport number) ३११

आरहीनियस (Arrhenius) सिद्धान्त २८१, के प्रमाण ३१३

आवर्त्त नियम (periodic law) ३३

आवर्त्त सविभाग (classification) ३६

आंशिक आसवन (fractional distilation) २०४

आंशिक अमिश्य द्रव (partially miscible liquid) २०४

आस्रमण (dispersion) ३६२

इलेक्ट्रन (ऋणाणु, electron) ४६

उत्क्रमणीय (reversible) क्रियाये १२८

उत्पादन-ताप (heat of formation) ३९८

उत्प्रेरक वर्द्धक (promotor) ३८७

उत्प्रेरक विरोधी (poison) ३८७

उत्प्रेरण (catalysis) ३८४, समावयवी (homogeneous) ३८५, विषमावयवी (heterogeneous) ३८५, के लक्षण (criteria) ३८६, के सिद्धान्त (theories) ३८९, ऋणात्मक (negative) ३८९

उत्प्रेरित क्रियाओं के उदाहरण ३८५
ऊर्जा-अविनाशता ४०३
एक्स रश्मियाँ (X-rays) ६७
एञ्जाइमो द्वारा उत्प्रेरण (catalysis) ३९२
एलफ़ा किरणे (य किरणे, α rays) ६७
एलफा कणो का विचलन ४८
एस्टरो का जल-विच्छेदन (hydrolysis of esters) १३५
ओम (Ohm) का नियम २७५
ओस्टवल्ड (Ostwald) का तनुता नियम ३०३
ऋणाणु (electron) ४६, नक्षत्रीय (planetary) ४९
ऋणाणु विन्यास तथा आवर्त्त तालिका ६३
ऋणाणुओ का विन्यास, परिधियो (orbits) मे ५४
कला (phase) १६७
कला का नियम (phase rule) १६६, जल का मण्डल १७१, गधक का मण्डल १७३, ठोसो के विलयन १८३, मिश्र धातुओ (alloys) के हिमाक १८१, लवणो के विलयन १७७
केथोड किरण (cathode rays) ४६
कैलसियम कार्बोनेट का विघटन १५९
क्लासियस (Clausius) का सिद्धान्त २८०
क्वाण्टमवाद (Quantum theory) ४९
गत्यात्मक सिद्धान्त (kinetic theory) १००
गन्धक डाइऑक्साइड तथा ऑक्सिजन का सयोजन १४३
गे लूसक (Gay Lussac) का नियम १०
ग्राम-अणुभार तथा ग्राम अणु आयतन १४
गैस समीकरण, सामान्य (general) ९७, वैन डर वाल (van der Waal) ११६
गैस स्थिराक (gas constant) ९८
गैसीय अणुओ की गति १०६
गैसे, आदर्श (ideal) ११२
गैसो का चरम (critical) ताप-क्रम ११३
गैसो का द्रवीकरण (liquification) १२१
गैसो का विशिष्ट ताप १०८, ग्रैहम (Graham) का व्यापन (diffusion) नियम १०७
ग्रोठस (Grothus) का शृखला सिद्धान्त २७८
चरम स्थिराक (critical constants) ११५
चार्ल्स (Charles) का नियम ९५
जल का आयनीकरण (ionisation) ३४३
जलयोजित लवणो (hydrated salts) का विघटन १६४
जल-विच्छेदन (hydrolysis) ३५३, स्थिराक ३५६, तथा विघटन स्थिराक (dissociation constant) ३५७
जेल (gel) ३८०
जूल-थामसन (Joule-Thomson) प्रभाव १२३
डाल्टन (Dalton) का परमाणु सिद्धान्त ११
डोबरीनर (Dobereiner) के त्रिक समूह ३०
तत्त्वो की कल्पना (नाम) ३३
तत्त्वो का वर्गीकरण, जूलियस थॉमसन (Julius Thomson) द्वारा ४३, न्यूलैड्स (Newlands) द्वारा ३२, मैण्डलीफ (Mendeleef) ३३

ताप-रासायनिक समीकरण (thermo-chemical equations) ३९६
तापशोषक (endothermic) क्रियायें ३९५
तापक्षेपक (exothermic) क्रियायें ३९५
तुल्यांक भार (equivalent weight) ६, निकालने की विधियाँ ७
तुल्याक भार, परमाणु भार तथा सयोजकता (valency) का सम्बन्ध १९
दहन-ताप (heat of combustion) ४००
दुष्प्राप्य पार्थिव (rare earths) ३५१
द्योतकों (indicators) का उपयोग ३४८
द्योतको के सिद्धान्त ३५१
धनाविष्ट रश्मियाँ (positive rays) ४६
न्यूलेण्ड्स (Newlands) के सप्तक समूह ३१
पH मान (pH value) ३४४
पयस्य (emulsion) ३७९
परमाणु आयतन (atomic volume) ४२
परमाणु का केन्द्र (atomic nucleus) ४७
परमाणु की परिधियाँ (orbits) ५४
परमाणु के बारे मे बोर (Bohr) के विचार ४९, रथरफोर्ड (Rutherford) के विचार ४८, लैंगम्योर (Langmuir) के विचार ५५
परमाणु भार (atomic weight) १३, निकालने की विधियाँ २०
परमाणु संख्या (atomic number) ४०, ४९
परमाणु सिद्धान्त (atomic theory) ११
परिवर्तन स्थिरांक (disintegration constant) ७२
परिवर्तनाक (transition point) १७५
परिवर्तनीय तत्त्व (transitional elements) ३६
पार्कर विधि (Parker's process) २२२
प्राउट (Prout) का सिद्धान्त ७५
पेपटाइजेशन (peptisation) ३६८
पैटिन्सन (Pattinson)विधि १८२
पैलेडियम धातु द्वारा हाइड्रोजन का अधिशोषण १९६
प्रतिनिधि तत्त्व (typical elements) ३७
प्रस्फुटन (efflorescence) १६५
प्रस्वेदन (deliquescence) १६५
फॉसफोरस पेण्टाक्लोराइड का विघटन १४२
फैरेडे (Faraday) के नियम २७
बर्कलैण्ड (Birkland) तथा आइड (Eyde) की विधि १५०
बफर (Buffer) विलयन ३४६
ब्राउनीय गति (Brownian motion) १०१
बॉयल (Boyle) का नियम ९४, बॉयल के नियम मे विचलन ११२
बीटा किरणे (ऋणाणु, ऋ-किरणे) ६८
भाप-आसवन (steam distillation) २०८
मणिभाभ (crystalloid) ३६२
मात्रा अनुपाती नियम (law of mass action) १३२, द्वारा कुछ क्रियाओ की व्याख्या १३५, की व्यवहारिक उपयोगिता १५०
मिश्र्य द्रव (miscible liquids) १९७, का आशिक आसवन (fractional distillation) २०८

यूरेनियमोत्तर तत्त्व (transuranic elements) ३८
राउत (Raoult) का नियम १३८, राउत-नियम की व्युत्पत्ति (derivation) २३९
रासायनिक प्रीति (chemical affinity) १३२
रासायनिक साम्य (chemical equilibrium) १३०, पर दबाव का प्रभाव १४१, पर तापक्रम का प्रभाव १४४, पर क्रियाफल की मात्रा का प्रभाव १४५
रीडबर्ग श्रेणी (Rydberg series) ५५
रेडियमधर्मत्व (radioactivity) ६६, अर्द्ध-जीवन काल (half-life period) ७३, परिवर्तन स्थिराक (disintegration constant) ७२
रेडियमधर्मत्व के सिद्धान्त ६९
रेडियमधर्मा परिवर्तन की गति ७२
रेडियमधर्मा शृंखलायें (radioactive series) ७१
ला-शेटेलिए (Le Chatelier) का सिद्धान्त १४३
लोथर मेयर (Lothar Meyer) का आवर्त्त वक्र ४१
व्यापन नियम (diffusion law) १०७
वाष्प घनत्व (vapour density), नापने की विधियाँ २६०, डुमा (Dumas) की विधि २६२, रेनो (Regnault) की विधि २६०, विक्टर मेयर (Victor Meyer) की विधि २६५, हॉफमान (Hoffman) की विधि २६४
वाष्प दबाव अवनमन (depression) राउत का नियम २३८
वाष्प दबाव अवनमन तथा अभिसारक दबाव (osmotic pressure) का सम्बन्ध २४०
वाष्प दबाव, नापने की विधियाँ २४२
विघटन अंश (degree of dissociation) २९८, तथा वैण्ट हॉफ (van't Hoff) का i २९९
विघटन स्थिराक (dissociation constant) ३२४
वितरण गुणांक (partition coefficient) २१४
वितरण नियम (distribution or partition law) २१२, की उपयोगिता २२१,
वितरण नियम पर विघटन का प्रभाव २१६, संघटन का प्रभाव २१५, संयोजन का प्रभाव २१६
विद्युत्-अचालक (non-conductor) २७४
विद्युत् कुविच्छेद्य (weak electrolyte) २८७, की अपरिमित तनुता पर आणविक या तुल्य चालकता का निर्धारण ३०२
विद्युत्-चालक (conductor) २७४
विद्युत् चालकता (condctivity) २८९, आणविक (molecular) चालकता २९०, चालकता-जल (conductivity water) २९५, तुल्य (equivalent) चालकता २८९, प्रायोगिक निर्धारण २९०, चालकता-सेल (conductivity cell) २९२
विद्युत् रासायनिक तुल्यांक (electrochemical equivalent) २७७, तथा फैरेडे के नियम २७७
विद्युत् वाहक अंक (transport number) ३०६, का प्रायोगिक निर्धारण ३०७

विद्युत् विच्छेदन (electrolysis) २८४
विद्युत्-विच्छेद्य (electrolytes) २७५, का वर्गीकरण २८६
विद्युत् वैच्छेदिक चालकता (electrolytic conductivity) २८९
विद्युत्-सुविच्छेद्य(strong electrolyte) २८७, का असामान्य व्यवहार ३२७
विपरीत तापक्रम (inversion temperature) १२५
विलयन (solution) १८८, गैसो मे गैसो के १८९, ठोसो मे गैसो के १९३, ठोसो मे द्रवो के १९७, तनु विलयन या आदर्श विलयन २२५, द्रवो मे गैसो के १९०, द्रवो मे द्रवो के १९७, द्रवो मे ठोसो के २०९, तनु विलयनो का वैण्ट हॉफ का सिद्धान्त २३३
विलयन-ताप (heat of solution) ३९७
विलयशीलता गुणन फल (solubility product) ३२९, की व्यवहारिक उपयोगिता ३३१
विषमावयवी साम्य (heterogeneous equilibrium) १५७
श्लैष्माभ विलय या साल (sol) ३६२, सालो का वर्गीकरण ३६३, जय-प्रिय (hydrophilic) तथा जल-अप्रिय (hydrophobic) साल ३६५, साल बनाने की विधिया ३६६, विलयो के गुण ३७३
श्लैष्माभो की सामान्य प्रकृति ३६३
श्लैष्माभ रसायन की उपयोगिता ३८०
शिथिलीकरण-ताप (heat of neutralisation) ३१६, ४०२
समक्वाथी आसवन (azeotrpoic distillation) २०७
समतापक्रमीय वक्र (isotherm) ९४
समदाबीय वक्र (isobars) ९७
समभारीय तत्त्व (isobar) ८०
समस्थानिक (isotopes) ४०, ७५, पहचानने के लिए एस्टन की मात्रा अनुक्रम चित्रक (mass-spectrograph) विधि ७६, थामसन की परवलय (parabola) विधि ७६
समस्थानिको की रचना ७८, की सूची ७७
समस्थानिको का तत्त्वो के गुणो पर प्रभाव ७९
समूह स्थानान्तरण नियम (group displacement law) ७१
सयोग के नियम (law of combination) १
सयोजकता (valency) १५, निकालने की विधियाँ २०
सयोजकता का ऋणाणु सिद्धान्त (electronic theory) ८३
सयोजकता, मुख्य (principal) ९०, सहकारी (subsidiary) ९०
सहसयोजकता (covalency) ८५,
सवर्ग सहसयोजकता (coordinate covalency) ८७, विद्युत्-सयोजकता (electrovalency) ८३
स्वातत्र्य सख्या (degrees of freedom) १६९
साम्य स्थिराक तथा वाष्प घनत्व १४७
सुविच्छेद्यों (strong electrolytes) का असामान्य व्यवहार ३२७
सुद्राव बिन्दु (eutectic point) १८२
हाइड्रोजन का आवर्त्त सविभाग मे स्थान ३९

हाइड्रोजन का वर्णक्रम (spectrum) ४९
हाइड्रोजन-आयोडीन की क्रिया १३९
हाबर (Haber) की विधि १५१
हिमीकारक मिश्रण (freezing mixture) १८०
हेन्री (Henry) का नियम १९०
हेस (Hess) का नियम ४०३
क्षारो का आपेक्षिक बल ३४३
ज्ञ-किरणे (गामा किरणे) ६९

पुस्तक में प्रयुक्त कुछ पारिभाषिक शब्द

Abnormal	असामान्य
Absolute	परम
Absorption	अवशोषण, शोषण
Acceptor	गृहीता
Active mass	सक्रिय मात्रा
Adsorption	अधिशोषण
Allotrope	अपररूप
Alloy	मिश्र-धातु
Alpha rays	एलफ़ा (य) किरणें
Alternating current	प्रत्यावर्तक धारा
Ampere	अंपियर
Anhydrous	अजल
Anion	ऋ गायन
Anode	एनोड, धनद्वार
Apparatus	उपकरण
Association	संघटन
Atom	परमाणु
Atomic	पारमाणविक
Attraction	आकर्षण
Auto-catalysis	आत्म-उत्प्रेरण
Azeotrope	समक्वाथी
Balanced action	समतुलित क्रिया
Beta rays	ऋणाणु (ऋ) किरणें
Boiling point	क्वथनांक
Bond	बन्धन
Buffer solution	बफ़र विलयन
Calorie	केलॉरी
Calorimeter	केलॉरीमापक
Cane-sugar	इक्षु-शर्करा
Capillary	केशिका
Catalysis	उत्प्रेरण
Cataphoresis	ध्रुवागमन
Cathode	केथोड, ऋणद्वार
Cation	धनायन
Cell	सेल, कोशा
Chamber	वेश्म
Charge	आवेश
Chemical affinity	रासायनिक प्रीति
Circle	वृत्त
Coagulation	स्कन्धन
Colligative	सम्बद्ध
Collision	टक्कर
Colloid	इलैषाभ
Combustion	दहन
Complex	संकीर्ण
Components	अवयव
Composition	संगठन, संयोजन
Concentration	सान्द्रता
Condenser	विद्रावक
Conductivity	चालकता
Conductor	चालक
Constituents	घटक
Continuity of state	अवस्थाओं की अविरतता
Contraction	संकोचन
Convection	संवाहन
Coordinate covalency	सवर्ग सहसंयोजकता
Coulomb	कूलंब
Covalency	सहसंयोजकता
Critical temperature	चरम तापक्रम
Cross-section	अनुप्रस्थ तराश

Crystal	मणिभ
Crystalloid	मणिभाभ
Cupellation	खर्पर विधि
Dative bond	दान बन्धन
Degrees of freedom	स्वातन्त्र्य संख्या
Dehydration	निर्जलीकरण
Deliquescence	प्रस्वेदन
Density	घनत्व
Depression	अवनमन
Derivation	व्युत्पत्ति
Dialysis	अपोहन
Dielectric constant	पार विद्युत् स्थिराक
Diffusion	व्यापन
Dilute	तनु
Direct current	दिष्ट धारा
Dispersion	आस्रसण
Displace	विस्थापन
Dissociation	विघटन
Distillation	आसवन
Distribution law	वितरण नियम
Donor	दाता
Double decomposition	द्विगुण विघटन
Dualistic theory	द्वैत सिद्धान्त
Dynamics	गति विज्ञान
Effllorescence	प्रस्फुटन
Elastic	स्थितस्थापक
Electrochemistry	विद्युत्-रसायन
Electrochemical equivalent	विद्युत् रासायनिक तुल्याक
Electrode	विद्युत्द्वार
Electrolysis	विद्युत् विच्छेदन
Electrolyte	विद्युत् विच्छेद्य
Electromotive force	विद्युद्वाहकबल
Electron	इलेक्ट्रन, ऋणाणु
Electrovalency	विद्युत् संयोजकता
Electrovalent compound	विद्युत् संयोजक यौगिक
Elevation	उन्नयन
Emulsion	पयस्य
Endothermic	तापशोषक
Energy	ऊर्जा
kinetic,	गत्यात्मक ऊर्जा
potential,	अवस्था
rotational,	घूर्णनात्मक
vibrational,	कम्पनात्मक
Enzyme	एन्ज़ाइम
Equilibrium	साम्य
heterogeneous,	विषमावयवी साम्य
homogeneous,	समावयवी साम्य
point,	साम्य बिन्दु
state,	साम्य अवस्था
Equivalent	तुल्य
Equivalent weight	तुल्याक भार
Eutectic point	सुद्राव बिन्दु
Expansion	प्रसरण
coefficient	प्रसरण गुणाक
Exothermic	तापक्षेपक
Explosive	विस्फोटक
Extraction	निष्कर्षण
Evolution	क्षेपण
Force	बल
Formation	उत्पादन
Formula	सूत्र
Fractionating column	आंशिकन स्तम्भ
Freezing mixture	हिमीकारक मिश्रण
Freezing point	हिमाक
Gamma rays	गामा (ज्ञ) किरणें
Gas	गैस
Gel	जेल, जेली
Graduated	अंशांकित
Graph paper	वर्ग पत्र

Gravity	गुरुत्वाकर्षण
Group displacement law	समूह स्थानान्तरण नियम
Heat	ताप
Hydrated salt	जलयोजित लवण
Hydrolysis	जल-विच्छेदन
Hydrophilic	जल-प्रिय
Hydrophobic	जल-अप्रिय
Hydrostatic pressure	उत्प्लावन दबाव
Ideal gas	आदर्श गैस
Immiscible	अमिश्य
Indicator	द्योतक
Induction coil	आवेशवेष्ठन
Infinite	अपरिमित
Inorganic Chemistry	अकार्बनिक रसायन
Instability constant	अस्थायित्व स्थिरांक
Intrinsic	अन्तर्निहित
Inversion temperature	विपरीत तापक्रम
Ionisation	आयनीकरण
Isobar	समभारीय तत्त्व, समदाबीय वक्र
Isomer	समावयव
Isomorphism	समाकृतत्व
Isotherm	समतापक्रमीय वक्र
Isotope	समस्थानिक
Kinetic	गत्यात्मक
Latent heat	गुप्त ताप
Law of mass action	मात्रा अनुपाती नियम
Liquid	द्रव
Liquidus	द्रवल
Liquification	द्रवीकरण
Logarithm	लघुगणक
Manometer	दबावमापक
Mass	मात्रा
Mass-spectrum	भार वर्णपट
Melting point	गलनांक
Metalloid	उपधातु
Metastable	मितस्थायी
Microscope	सूक्ष्मदर्शकी
Miscible	मिश्य, मिलनशील
Mobility	वाहकता
Molecule	अणु
Molecular	आणविक
Momentum	आवेग
Monoclinic	एकानत
Negative	ऋण
Negligible	नगण्य, अपेक्षणीय
Neutral	शिथिल
Neutralisation	शिथिलीकरण
Neutron	न्यूट्रोन
Non-conductor	विद्युत्-अचालक
Non-electrolyte	विद्युत्-अविच्छेद्य
Non-variant	अचरीय
Nucleus	केन्द्र
Orbit	परिधि
Ore	अयस्क
Organic chemistry	कार्बनिक रसायन
Osmosis	अभिसरण
Osmotic pressure	अभिसारक दबाव
Oxidation	उपचयन
Parabola	परवलय
Partition law	वितरण नियम
Peptisation	पेपटाइजेशन
Period	आवर्त्त
Periodic table	आवर्त्त तालिका
Permanent gas	स्थायी गैस
Phase	कला
Physical	भौतिक
Plane of polarisation	ध्रुवीयण तल
Planetary	नक्षत्रीय
Polarisation	ध्रुवाच्छादन
Polar linkage	ध्रुवीय बन्धन

Positive	धन
Positive rays	धनाविष्ट रश्मियाँ
Positron	धनाणु
Precipitation	अवक्षेपण
Product	प्रतिक्रियाफल
Promotor	उत्प्रेरक वर्द्धक
Protection	संरक्षण
Proton	प्रोटोन
Quantum theory	क्वाण्टमवाद
Radiation	विकिरण
Radical	मूल, मूलक
Radioactive	रेडियमधर्मी
..... series	रेडियमधर्मी शृंखला
Radioactivity	रेडियमधर्मत्व
Rare earth	दुष्प्राप्य पार्थिव
Reaction	क्रिया, प्रतिक्रिया
Reactant	प्रतिकारक
Rectangular hyperbola	आयतात्मक अतिपरवलय
Reduction	अपचयन
Refractive index	वर्तनांक
Relativity	सापेक्षवाद
Repulsion	विकर्षण
Resistance	प्रतिरोध
Reversible	उत्क्रमणीय
Rhombic	समचतुर्भुजीय
Rotation	घूर्णन
Saturated	संतृप्त
Semi-permeable membrane	अर्द्ध-प्रवेश्य झिल्ली
Shell	कक्ष
Sieve theory	चलनी सिद्धान्त
Solid	ठोस, पिण्ड
Solidus	ठोसल
Solution	विलयन
Solute	विलेय
Solvent	विलायक
Solubility	विलयशीलता, विलेयता
Specific	विशिष्ट
Spectrum	वर्णक्रम
Steam distillation	भाप-आसवन
Stirrer	विलोडक
Strong acid	प्रबल अम्ल
Strong electrolyte	विद्युत् सुविच्छेद्य
Supercool	अतिशीतलीकरण
Surface tension	तल तनाव
System	मण्डल
Tautomerism	चलावयवता
Temperature	तापक्रम
Thermochemistry	ताप-रसायन
Thermodynamics	तापगति विज्ञान
Theory of types	प्रतिनिधि यौगिकों का सिद्धान्त
Transition point	परिवर्तनांक
Transport number	विद्युत् वाहक अंक
Trans-uranic elements	यूरेनियमोत्तर तत्त्व
Typical elements	प्रतिनिधि तत्व
Ultra-microscope	अति-सूक्ष्मदर्शकी
Vacuum	वायुशून्यता
Valency	संयोजकता
Vapour density	वाष्प घनत्व
Vapour pressure	वाष्प दबाव
Variable	चर
Wave length	तरंग दैर्घ्य
Weak acid	दुर्बल अम्ल
Weak electrolyte	विद्युत् कुविच्छेद्य
Weight	भार
X-ray	एक्स-रश्मि