रसायन

भाग 1

कक्षा 12 के लिए पाठ्यपुस्तक

© NCERT
not to be republished

12087

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्
NATIONAL COUNCIL OF EDUCATIONAL RESEARCH AND TRAINING

12087 – रसायन भाग 1
कक्षा 12 के लिए पाठ्यपुस्तक

ISBN 81-7450-732-9

प्रथम संस्करण
अप्रैल 2007 वैशाख 1929

पुनर्मुद्रण
नवंबर 2007, फरवरी 2009,
दिसंबर 2009, जनवरी 2011,
जनवरी 2012, मार्च 2013,
अक्तूबर 2014, दिसंबर 2015,
फ़रवरी 2017, जनवरी 2018,
जनवरी 2019, अक्तूबर 2019 और
जनवरी 2021

संशोधित संस्करण
अक्तूबर 2022 कार्तिक 1944

PD 135T BS

© राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्, 2007, 2022

₹ ...00

एन.सी.ई.आर.टी. वाटरमार्क 80 जी.एस.एम. पेपर पर मुद्रित।

प्रकाशन प्रभाग में सचिव, राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्, श्री अरविंद मार्ग, नयी दिल्ली 110 016 द्वारा प्रकाशित तथा ...

सर्वाधिकार सुरक्षित

- प्रकाशक की पूर्व अनुमति के बिना इस प्रकाशन के किसी भाग को छापना तथा इलेक्ट्रॉनिकी, मशीनी, फोटोप्रतिलिपि, रिकॉर्डिंग अथवा किसी अन्य विधि से पुन: प्रयोग पद्धति द्वारा उसका संग्रहण अथवा प्रसारण वर्जित है।
- इस पुस्तक की बिक्री इस शर्त के साथ की गई है कि प्रकाशक की पूर्व अनुमति के बिना यह पुस्तक अपने मूल आवरण अथवा जिल्द के अलावा किसी अन्य प्रकार से व्यापार द्वारा उधारी पर, पुनर्विक्रय या किराए पर न दी जाएगी, न बेची जाएगी।
- इस प्रकाशन का सही मूल्य इस पृष्ठ पर मुद्रित है। रबड़ की मुहर अथवा चिपकाई गई पर्ची (स्टिकर) या किसी अन्य विधि द्वारा अंकित कोई भी संशोधित मूल्य गलत है तथा मान्य नहीं होगा।

एन.सी.ई.आर.टी. के प्रकाशन प्रभाग के कार्यालय

एन.सी.ई.आर.टी. कैंपस
श्री अरविंद मार्ग
नयी दिल्ली 110 016 **फ़ोन : 011-26562708**

108, 100 फीट रोड
हेली एक्सटेंशन, होस्डेकेरे
बनाशंकरी III स्टेज
बैंगलुरु 560 085 **फ़ोन : 080-26725740**

नवजीवन ट्रस्ट भवन
डाकघर नवजीवन
अहमदाबाद 380 014 **फ़ोन : 079-27541446**

सी.डब्ल्यू.सी. कैंपस
निकट: धनकल बस स्टॉप
पनिहटी
कोलकाता 700 114 **फ़ोन : 033-25530454**

सी.डब्ल्यू.सी. कॉम्प्लैक्स
मालीगांव
गुवाहाटी 781021 **फ़ोन : 0361-2674869**

प्रकाशन सहयोग

अध्यक्ष, प्रकाशन प्रभाग	: *अनूप कुमार राजपूत*
मुख्य उत्पादन अधिकारी	: *अरुण चितकारा*
मुख्य व्यापार प्रबंधक	: *विपिन दिवान*
मुख्य संपादक (प्रभारी)	: *बिज्ञान सुतार*
संपादक	: *रेखा अग्रवाल*
उत्पादन सहायक	: ...

आवरण एवं सज्जा
ब्लू फिश

© NCERT not to be republished

आमुख

राष्ट्रीय पाठ्यचर्या की रूपरेखा (2005) सुझाती है कि बच्चों के स्कूली जीवन को बाहर के जीवन से जोड़ा जाना चाहिए। यह सिद्धांत किताबी ज्ञान की उस विरासत के विपरीत है, जिसके प्रभाववश हमारी व्यवस्था आज तक स्कूल और घर के बीच अंतराल बनाए हुए है। नयी राष्ट्रीय पाठ्यचर्या पर आधारित पाठ्यक्रम और पाठ्यपुस्तकें इस बुनियादी विचार पर अमल करने का प्रयास है। इस प्रयास में हर विषय को एक मज़बूत दीवार से घेर देने और जानकारी को रटा देने की प्रवृत्ति का विरोध शामिल है। आशा है कि ये कदम हमें राष्ट्रीय शिक्षा नीति (1986) में वर्णित बाल-केंद्रित व्यवस्था की दिशा में काफ़ी दूर तक ले जाएँगे।

इस प्रयत्न की सफलता अब इस बात पर निर्भर है कि स्कूलों के प्राचार्य और अध्यापक बच्चों को कल्पनाशील गतिविधियों और सवालों की मदद से सीखने तथा सीखने के दौरान अपने अनुभव पर विचार करने का अवसर देते हैं। हमें यह मानना होगा कि यदि जगह, समय और आज़ादी दी जाए, तो बच्चे बड़ों द्वारा सौंपी गई सूचना-सामग्री से जुड़कर और जूझकर नए ज्ञान का सृजन करते हैं। शिक्षा के विविध साधनों एवं स्रोतों की अनदेखी किए जाने का प्रमुख कारण पाठ्यपुस्तक को परीक्षा का एकमात्र आधार बनाने की प्रवृत्ति है। सर्जना और पहल को विकसित करने के लिए ज़रूरी है कि हम बच्चों को सीखने की प्रक्रिया में पूरा भागीदार मानें और बनाएँ, उन्हें ज्ञान की निर्धारित खुराक का ग्राहक मानना छोड़ दें।

ये उद्देश्य स्कूल की दैनिक ज़िंदगी और कार्यशैली में काफ़ी फेरबदल की माँग करते हैं। दैनिक समय-सारणी में लचीलापन उतना ही ज़रूरी है, जितना वार्षिक कैलेंडर के अमल में चुस्ती, जिससे शिक्षण के लिए नियत दिनों की संख्या हकीकत बन सके। शिक्षण और मूल्यांकन की विधियाँ भी इस बात को तय करेंगी कि यह पाठ्यपुस्तक स्कूल में बच्चों के जीवन को मानसिक दबाव तथा बोरियत की जगह खुशी का अनुभव बनाने में कितनी प्रभावी सिद्ध होती है। बोझ की समस्या से निपटने के लिए पाठ्यक्रम निर्माताओं ने विभिन्न चरणों में ज्ञान का पुनर्निर्धारण करते समय बच्चों के मनोविज्ञान एवं अध्यापन के लिए उपलब्ध समय का ध्यान रखने की पहले से अधिक सचेत कोशिश की है। इस कोशिश को और गहराने के यत्न में यह पाठ्यपुस्तक सोच-विचार और विस्मय, छोटे समूहों में बातचीत एवं बहस तथा हाथ से की जाने वाली गतिविधियों को प्राथमिकता देती है।

एन.सी.ई.आर.टी. इस पुस्तक की रचना के लिए बनाई गई पाठ्यपुस्तक विकास समिति के परिश्रम के लिए कृतज्ञता व्यक्त करती है। परिषद् विज्ञान एवं गणित की पाठ्यपुस्तक के सलाहकार समूह के अध्यक्ष जे.वी. नार्लीकर और इस पाठ्यपुस्तक के मुख्य सलाहकार प्रोफ़ेसर बी.एल. खंडेलवाल की विशेष आभारी है। इस पाठ्यपुस्तक के विकास में कई शिक्षकों ने योगदान दिया; इस योगदान को संभव बनाने के लिए हम उनके प्राचार्यों के आभारी हैं। हम उन सभी संस्थाओं और संगठनों के प्रति कृतज्ञ हैं, जिन्होंने अपने संसाधनों, सामग्री तथा सहयोगियों की मदद लेने में हमें उदारतापूर्वक सहयोग दिया। हम माध्यमिक एवं उच्च शिक्षा विभाग, मानव संसाधन विकास मंत्रालय द्वारा प्रोफ़ेसर जी.पी. देशपांडे की अध्यक्षता में गठित निगरानी समिति (मॉनिटरिंग कमेटी) के सदस्यों को अपना मूल्यवान समय और सहयोग देने के लिए धन्यवाद देते हैं। व्यवस्थागत सुधारों और अपने प्रकाशनों में निरंतर निखार लाने के प्रति समर्पित एन.सी.ई.आर.टी. टिप्पणियों एवं सुझावों का स्वागत करेगी, जिनसे भावी संशोधनों में मदद ली जा सके।

निदेशक
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और
प्रशिक्षण परिषद्

नयी दिल्ली
20 नवंबर 2006

© NCERT not to be republished

© NCERT
not to be republished

पाठ्यपुस्तकों में पाठ्य सामग्री का पुनर्संयोजन

कोविड-19 महामारी को देखते हुए, विद्यार्थियों के ऊपर से पाठ्य सामग्री का बोझ कम करना अनिवार्य है। *राष्ट्रीय शिक्षा नीति, 2020* में भी विद्यार्थियों के लिए पाठ्य सामग्री का बोझ कम करने और रचनात्मक नज़रिए से अनुभवात्मक अधिगम के अवसर प्रदान करने पर ज़ोर दिया गया है। इस पृष्ठभूमि में, राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् ने सभी कक्षाओं में पाठ्यपुस्तकों को पुनर्संयोजित करने की शुरुआत की है। इस प्रक्रिया में रा.शै.अ.प्र.प. द्वारा पहले से ही विकसित कक्षावार सीखने के प्रतिफलों को ध्यान में रखा गया है।

पाठ्य सामग्रियों के पुनर्संयोजन में निम्नलिखित बिंदुओं को ध्यान में रखा गया है —

- एक ही कक्षा में अलग-अलग विषयों के अंतर्गत समान पाठ्य सामग्री का होना;
- एक कक्षा के किसी विषय में उससे निचली कक्षा या ऊपर की कक्षा में समान पाठ्य सामग्री का होना;
- कठिनाई स्तर;
- विद्यार्थियों के लिए सहज रूप से सुलभ पाठ्य सामग्री का होना, जिसे शिक्षकों के अधिक हस्तक्षेप के बिना, वे खुद से या सहपाठियों के साथ पारस्परिक रूप से सीख सकते हों;
- वर्तमान संदर्भ में अप्रासंगिक सामग्री का होना।

वर्तमान संस्करण, ऊपर दिए गए परिवर्तनों को शामिल करते हुए तैयार किया गया पुनर्संयोजित संस्करण है।

© NCERT not to be republished

© NCERT
not to be republished

प्रस्तावना

रसायन ने समाज पर गहरा असर डाला है। इसका मानव जाति के कल्याण से प्रगाढ़ संबंध है। रसायन में प्रगति की दर इतनी अधिक है कि पाठ्यक्रम विकासक सदैव इससे सामंजस्य बैठाने के लिए नीतियाँ बनाते रहते हैं। इसके अतिरिक्त विद्यार्थियों को भी प्रेरित करने की आवश्यकता है जो भविष्य में मूलभूत मार्गदर्शन करने में योगदान दे सकेंगे। वर्तमान पाठ्यपुस्तक इस दिशा में वास्तविक प्रयास है।

इस पाठ्यपुस्तक के दो भाग हैं जिनमें कुल सोलह एकक हैं। यद्यपि विभिन्न एककों के शीर्षक देखने से लगता है कि विषयवस्तु भौतिक, अकार्बनिक एवं कार्बनिक रसायन में विभाजित है परंतु पाठक यह पाएँगे कि इन उपविषयों में जहाँ तक संभव हो सका, परस्पर संबंध स्थापित किया गया है जिससे विषय की एकीकृत पहुँच बनी रहे। विषयवस्तु का प्रस्तुतीकरण विद्यार्थियों को यन्त्रवत स्मरण करने से रोकता है। वास्तव में विषय को रसायन के नियमों एवं सिद्धांतों के चारों ओर संघटित किया गया है। विद्यार्थी इन नियमों एवं सिद्धांतों पर प्रवीणता प्राप्त कर लेने के पश्चात प्रागुक्ति करने की स्थिति में पहुँच जाएंगे।

जहाँ पर भी उचित था, ऐतिहासिक विकास और जीवन में उपयोग बताते हुए, विषय में उत्सुकता जाग्रत रखने का प्रयास किया गया है। मूल-पाठ को परिवेश से उदाहरण देते हुए भली प्रकार समझाया गया है जिससे अवधारणा के गुणात्मक और मात्रात्मक पक्षों को समझना सुसाध्य तथा आसान हो जाएगा।

विभिन्न गुणधर्मों की तुलना आसान बनाने के लिए पुस्तक में सभी जगह भौतिक आँकड़े SI इकाइयों में दिए गए हैं। नामकरण के लिए IUPAC पद्धति के साथ-साथ सामान्य पद्धति का भी उपयोग किया गया है। रासायनिक यौगिकों के संरचनात्मक सूत्रों के प्रकार्यात्मक/उपसहसंयोजी समूहों को इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था सहित अलग-अलग रंगों में दर्शाया गया है। प्रत्येक एकक में समझाने के लिए अनेक उदाहरण और उनके हल दिए गए हैं। पाठ्यनिहित प्रश्न भी हैं जिनमें से कुछ के हल एकक के अंत में दिए गए हैं। एकक के अंत में अभ्यास के लिए दिए गए प्रश्नों की अभिकल्पना इस प्रकार की गई है कि उन्हें हल करने के लिए महत्वपूर्ण सिद्धांतों का उपयोग करना होगा और यह चिंतन की प्रवृत्ति को बढ़ाएगा। अभ्यास के कुछ प्रश्नों के हल पुस्तक के अंत में दिए गए हैं।

कुछ वैज्ञानिकों के जीवन वृतांत और प्रसंग से संबंधित अधिक जानकारी जैसी विभिन्न पाठ्य सामग्री गहरे पीले रंग के दंड वाले घेरे में दिए गए हैं। गहरे पीले दंड से युक्त घेरे में दी गई विषयवस्तु पाठ्यसामग्री को अधिक रोचक बनने के लिए है परंतु यह मूल्यांकन के लिए नहीं है। पुस्तक में दिए गए अधिक जटिल यौगिकों की संरचनाएं उनके रसायन को समझने के लिए हैं। उनका प्रस्तुतीकरण रटने का कारण बनेगा, अतः मूलपाठ का यह भाग भी मूल्यांकन के लिए नहीं है।

जहाँ पर संभव हो सका है केवल सूचनाओं पर आधारित भाग को काफ़ी कम किया गया है। इसके स्थान पर तथ्य दिए गए हैं। परंतु विद्यार्थियों के लिए आवश्यक है कि उन्हें महत्वपूर्ण औद्योगिक रसायनों के उत्पादन और उसमें प्रयुक्त होने वाले कच्चे माल के स्रोत का ज्ञान हो। यह

© NCERT not to be republished

विवरण पुस्तक में दिया गया है। ऐसे यौगिकों के विवरण को उनकी संरचनाओं और अभिक्रियाशीलता को महत्व देकर रोचक बनाने की कोशिश की गई है। रासायनिक अभिक्रियाओं को ऊष्मागतिकी, रासायनिक बलगतिकी तथा वैद्युतरसायन पक्ष द्वारा समझाया गया है जो विद्यार्थियों को यह समझने में लाभप्रद होगा कि अमुक अभिक्रिया क्यों होती है एवं उत्पाद द्वारा कोई विशेष गुण क्यों प्रदर्शित किया जाता है। वर्तमान में पर्यावरण एवं ऊर्जा के विषय में अत्यधिक जागरूकता है जिसका सीधा संबंध रसायन से है। इन विषयों को पुस्तक में यथास्थान उभारा गया है और उन पर विचार किया गया है।

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् द्वारा गठित विद्वानों की टीम द्वारा पुस्तक की पांडुलिपि तैयार की गई है। मुझे टीम के सभी सदस्यों को उनके बहुमूल्य योगदान के लिए आभार प्रकट करते हुए अत्यंत हर्ष हो रहा है। इस पुस्तक को वर्तमान रूप में प्रस्तुत करने के लिए संपादकों द्वारा किए गए बहुमूल्य और अथक योगदान के प्रति भी मैं आभार प्रकट करता हूँ। मैं प्रोफ़ेसर ब्रह्म प्रकाश को भी समर्पित प्रयास एवं बहुमूल्य योगदान के लिए धन्यवाद ज्ञापित करता हूँ और आभार प्रकट करता हूँ जिन्होंने न केवल इस संपूर्ण कार्यक्रम का समन्वयन किया अपितु इस पुस्तक के लेखन तथा संपादन में भी सक्रिय भाग लिया। अध्यापकों और विषय विशेषज्ञों का भी आभार प्रकट करता हूँ जिन्होंने पुनरवलोकन कार्यशाला में भाग लेकर योगदान दिया, जिससे हमें पुस्तक को विद्यार्थियों के अनुकूल बनाने में सहायता मिली। मैं एन.सी.ई.आर.टी. के तकनीकी एवं प्रशासनिक स्टाफ को भी धन्यवाद देता हूँ जिन्होंने संपूर्ण प्रक्रिया में सहायता की।

इस पुस्तक की पाठ्यपुस्तक विकास समिति विश्वास करती है कि यह पुस्तक पाठकों में इस विषय को पढ़ने की उत्सुकता और आकर्षण उत्पन्न करेगी। प्रयास किया गया है कि पुस्तक त्रुटिरहित हो। फिर भी इस प्रकार की पुस्तक में जटिलता के कारण कभी-कभी त्रुटियाँ हो जाती हैं। इस प्रकार की त्रुटियों को पाठकों से जानकर उन्हें दूर करने में हमें प्रसन्नता होगी।

बी.एल. खंडेलवाल

© NCERT not to be republished

पाठ्यपुस्तक विकास समिति

अध्यक्ष, विज्ञान और गणित पाठ्यपुस्तक सलाहकार समिति

जयंत विष्णु नार्लीकर, *प्रोफ़ेसर, अध्यक्ष,* सलाहकार समिति। अंतर-विश्वविद्यालय केंद्र, खगोलविज्ञान और खगोल भौतिकी, (IUCAA), गनेशखिंद, पुणे विश्वविद्यालय परिसर, पुणे।

मुख्य सलाहकार

बी.एल. खंडेलवाल, *प्रोफ़ेसर, निदेशक*, दिशा इंस्टीट्यूट ऑफ मैनेजमेंट तथा टैक्नोलोजी, रायपुर, छत्तीसगढ़, *पूर्व अध्यक्ष*, रसायन विभाग, इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टैक्नोलॉजी, नयी दिल्ली।

सदस्य

ब्रह्म प्रकाश, *प्रोफ़ेसर* (सदस्य एवं समन्वयक, अंग्रेज़ी संस्करण), डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

ए.एस. बरार, *प्रोफ़ेसर*, रसायन विभाग, इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, नयी दिल्ली।

ए.क्यू. कॉन्ट्रेक्टर, *प्रोफ़ेसर*, रसायन विभाग, इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, पोवाई, मुंबई।

अंजनी कौल, *प्रवक्ता*, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

आई.पी. अग्रवाल, *प्रोफ़ेसर*, डी.ई.एस.एम., क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., भोपाल।

के.के. अरोड़ा, *रीडर*, रसायन विभाग, ज़ाकिर हुसैन महाविद्यालय, दिल्ली विश्वविद्यालय, नयी दिल्ली।

के.एन. उपाध्याय, *अध्यक्ष* (अवकाशप्राप्त), रसायन विभाग, रामजस महाविद्यालय, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली।

कविता शर्मा, *प्रवक्ता*, डी.ई.ई., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

एम.पी. महाजन, *प्रोफ़ेसर*, रसायन विभाग, गुरु नानक देव विश्वविद्यालय, अमृतसर, पंजाब।

एम.एल. अग्रवाल, *प्रधानाचार्य* (अवकाशप्राप्त), केंद्रीय विद्यालय, जयपुर, राजस्थान।

पूरन चंद, *प्रोफ़ेसर, संयुक्त निदेशक* (अवकाशप्राप्त) सी.आई.ई.टी., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

आर.ए. वर्मा, *उपप्रधानाचार्य*, शहीद बसन्त कुमार बिस्वास सर्वोदय विद्यालय, सिविल लाइंस, नयी दिल्ली।

आर.के. वर्मा, *प्रोफ़ेसर*, रसायन विभाग, मगध विश्वविद्यालय, बिहार।

आर.के. पाराशर, *प्रवक्ता*, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

आर.एस. सिंधू, *प्रोफ़ेसर*, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

एस.के. गुप्ता, *रीडर*, स्कूल ऑफ़ स्टडीज़ इन केमेस्ट्री, जिवाजी विश्वविद्यालय, ग्वालियर, मध्य प्रदेश।

एस.के. डोगरा, *प्रोफ़ेसर*, डॉ. बी.आर. अंबेडकर संेटर फॉर बायोमेडिकल रिसर्च, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली।

सर्वजीत सचदेवा, *पी.जी.टी. (रसायन)*, सेंट कोलंबस स्कूल, नयी दिल्ली।

© NCERT not to be republished

एस. बधवार, *प्रवक्ता*, डेली कॉलेज, इंदौर, मध्य प्रदेश।

वी.एन. पाठक, *प्रोफ़ेसर*, रसायन विभाग, राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर, राजस्थान।

विजय सारदा, *रीडर*, रसायन विभाग, ज़ाकिर हुसैन महाविद्यालय, दिल्ली विश्वविद्यालय, नयी दिल्ली।

वी.के. वर्मा, *प्रोफ़ेसर*, (अवकाश प्राप्त), इंस्टीट्यूट ऑफ़ टेक्नोलॉजी, बनारस हिंदू विश्वविद्यालय, वाराणसी, उत्तर प्रदेश।

वी.पी. गुप्ता, *प्रोफ़ेसर*, डी.ई.एस.एम., क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., भोपाल, मध्य प्रदेश।

सदस्य-समन्वयक

अलका मेहरोत्रा, *रीडर* (समन्वयक, हिंदी संस्करण) डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

हिंदी रूपांतर

आर.के. उपाध्याय, *वरिष्ठ प्रवक्ता*, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर।

आलोक चतुर्वेदी, *वरिष्ठ प्रवक्ता*, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर

अरुण पारीक, *प्रवक्ता*, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर।

अतुल शर्मा, *प्रवक्ता*, राजकीय महाविद्यालय, नागौर।

अलका मेहरोत्रा, *रीडर*, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

एस.पी. माथुर, *विभागाध्यक्ष*, विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर।

के.जी. ओझा, *एसोसिएट प्रोफ़ेसर*, विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर।

रेणु पाराशर, *प्रवक्ता*, हंसराज महाविद्यालय, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली।

आर.के. पाराशर, *प्रवक्ता*, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नयी दिल्ली।

सुरेन्द्र अरोड़ा, *वरिष्ठ प्रवक्ता*, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर।

© NCERT not to be republished

आभार

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् उन सभी संस्थाओं तथा व्यक्तियों के प्रति आभार प्रकट करती है जिन्होंने रसायन विज्ञान की कक्षा 12 की पाठ्यपुस्तक के विकास में अमूल्य योगदान दिया। परिषद् निम्नलिखित विद्वानों का भी आभार प्रकट करती है जिन्होंने हिंदी पांडुलिपि के पुनरवलोकन, संपादन तथा सुधार में अमूल्य योगदान दिया–

अरुण पारीक, *लेक्चरर*, रसायन विभाग राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; अनिल कुमार शर्मा, *पी.जी.टी. (रसायन)*, केंद्रीय विद्यालय, विकासपुरी, नयी दिल्ली; अतुल कुमार शर्मा, *लेक्चरर*, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, नागौर; आलोक चतुर्वेदी, *वरिष्ठ लेक्चरर*, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; आर.एल. पितलिया, *उपप्रधानाचार्य*, एम.एल.वी. राजकीय पी.जी. कॉलेज, भीलवाड़ा, राजस्थान; आर.के. उपाध्याय, *वरिष्ठ लेक्चरर*, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; उपमा सिंह, *पी.जी.टी. (रसायन)*, विवेकानन्द स्कूल, दिल्ली; एस.पी. माथुर, *विभागाध्यक्ष*, विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर; के.के. शर्मा, *उपप्रधानाचार्य* (अवकाशप्राप्त), कॉलेज ऑफ एजुकेशन, राजस्थान सरकार, अजमेर; के.जी. ओझा, *एसोशिएट प्रोफ़ेसर*, विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर; दिनेश गुप्ता, *विभागाध्यक्ष*, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; बिजेन्द्र सिंह, *रीडर*, रसायन विभाग, हंसराज कॉलेज, दिल्ली; समीर व्यास, *अनुसंधान सहायक*, केंद्रीय मृदा एवं सामग्री अनुसंधानशाला, नयी दिल्ली; संजीव कुमार, *रीडर*, रसायन विभाग, देशबंधु कॉलेज (दिल्ली विश्वविद्यालय), नयी दिल्ली; सुरेन्द्र अरोड़ा, *वरिष्ठ लेक्चरर*, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर।

परिषद् श्री सतीश चन्द्र सक्सेना, *पूर्व उपनिदेशक* शब्दावली आयोग, की भी भाषायी दृष्टि से सहयोग देने के लिए आभारी है। भाषा की दृष्टि से पांडुलिपि में सुधार के लिए अमर सिंह सचान और अवध किशोर सिंह *कॉपी एडिटर,* का सहयोग भी प्रशंसनीय रहा है।

परिषद् शैक्षिक तथा प्रशासनिक सहयोग हेतु, प्रोफ़ेसर हुकुम सिंह, *(अध्यक्ष)*, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी, की भी आभारी है।

परिषद् दीपक कपूर, *प्रभारी*, कंप्यूटर स्टेशन, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी तथा उनकी सहयोगी टीम के निम्नलिखित सदस्यों द्वारा सहयोग के लिए आभार प्रकट करती है। नरेन्द्र कुमार, विजय सिंह, इन्द्र कुमार, सायमा, नरेश कुमार, सीमा मेहमी तथा विजय कौशल *डी.टी.पी. ऑपरेटर;* ऋतु झा, कुन्दन निशाकर एवं अर्चना उपाध्याय, *प्रूफ़ रीडर* का इस पुस्तक की सज्जा में विशेष सहयोग प्राप्त हुआ।

इस पुस्तक के प्रथम टंकण में सहयोग के लिए परिषद् टी.जे. एंटरप्राइज़ेज़ दरियागंज, दिल्ली, का भी आभार प्रकट करती है।

परिषद् सहायक कार्यक्रम समन्वयक कार्यालय, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी. के प्रशासन और प्रकाशन विभाग के सहयोग हेतु हार्दिक आभार ज्ञापित करती है।

© NCERT not to be republished

भारत का संविधान

भाग 4क

नागरिकों के मूल कर्तव्य

अनुच्छेद 51 क

मूल कर्तव्य – भारत के प्रत्येक नागरिक का यह कर्तव्य होगा कि वह –

(क) संविधान का पालन करे और उसके आदर्शों, संस्थाओं, राष्ट्रध्वज और राष्ट्रगान का आदर करे;

(ख) स्वतंत्रता के लिए हमारे राष्ट्रीय आंदोलन को प्रेरित करने वाले उच्च आदर्शों को हृदय में संजोए रखे और उनका पालन करे;

(ग) भारत की संप्रभुता, एकता और अखंडता की रक्षा करे और उसे अक्षुण्ण बनाए रखे;

(घ) देश की रक्षा करे और आह्वान किए जाने पर राष्ट्र की सेवा करे;

(ङ) भारत के सभी लोगों में समरसता और समान भ्रातृत्व की भावना का निर्माण करे जो धर्म, भाषा और प्रदेश या वर्ग पर आधारित सभी भेदभावों से परे हो, ऐसी प्रथाओं का त्याग करे जो महिलाओं के सम्मान के विरुद्ध हों;

(च) हमारी सामासिक संस्कृति की गौरवशाली परंपरा का महत्त्व समझे और उसका परिरक्षण करे;

(छ) प्राकृतिक पर्यावरण की, जिसके अंतर्गत वन, झील, नदी और वन्य जीव हैं, रक्षा करे और उसका संवर्धन करे तथा प्राणिमात्र के प्रति दयाभाव रखे;

(ज) वैज्ञानिक दृष्टिकोण, मानववाद और ज्ञानार्जन तथा सुधार की भावना का विकास करे;

(झ) सार्वजनिक संपत्ति को सुरक्षित रखे और हिंसा से दूर रहे;

(ञ) व्यक्तिगत और सामूहिक गतिविधियों के सभी क्षेत्रों में उत्कर्ष की ओर बढ़ने का सतत् प्रयास करे, जिससे राष्ट्र निरंतर बढ़ते हुए प्रयत्न और उपलब्धि की नई ऊँचाइयों को छू सके; और

(ट) यदि माता-पिता या संरक्षक है, छह वर्ष से चौदह वर्ष तक की आयु वाले अपने, यथास्थिति, बालक या प्रतिपाल्य को शिक्षा के अवसर प्रदान करे।

© NCERT not to be republished

विषय सूची

आमुख iii
पाठ्यपुस्तकों में पाठ्य सामग्री का पुनर्सयोजन v
प्रस्तावना vii

एकक 1 विलयन **1**
1.1 विलयनों के प्रकार 1
1.2 विलयनों की सांद्रता को व्यक्त करना 2
1.3 विलेयता 6
1.4 द्रवीय विलयनों का वाष्प दाब 9
1.5 आदर्श एवं अनादर्श विलयन 13
1.6 अणुसंख्य गुणधर्म और आण्विक द्रव्यमान की गणना 15
1.7 असामान्य मोलर द्रव्यमान 23

एकक 2 वैद्युतरसायन **31**
2.1 वैद्युत रासायनिक सेल 32
2.2 गैल्वैनी सेल 33
2.3 नेर्न्स्ट समीकरण 38
2.4 वैद्युतअपघटनी विलयनों का चालकत्व 42
2.5 वैद्युतअपघटनी सेल एवं वैद्युतअपघटन 52
2.6 बैटरियाँ 56
2.7 ईंधन सेल 58
2.8 संक्षारण 59

एकक 3 रासायनिक बलगतिकी **63**
3.1 रासायनिक अभिक्रिया वेग 64
3.2 अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक 69
3.3 समाकलित वेग समीकरण 74
3.4 अभिक्रिया वेग की ताप पर निर्भरता 81
3.5 रासायनिक अभिक्रिया का संघट्ट सिद्धांत 85

एकक 4 *d*- एवं *f*- ब्लॉक के तत्व **91**
4.1 आवर्त सारणी में स्थिति 92
4.2 *d*- ब्लॉक तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास 92

© NCERT not to be republished

4.3 संक्रमण तत्वों (*d*- ब्लॉक) के सामान्य गुण 93
4.4 संक्रमण तत्वों के कुछ महत्वपूर्ण यौगिक 106
4.5 लैन्थेनॉयड 110
4.6 एक्टिनॉयड 113
4.7 *d*- एवं *f*- ब्लॉक तत्वों के कुछ अनुप्रयोग 115

एकक 5 उपसहसंयोजन यौगिक 120

5.1 उपसहसंयोजन यौगिकों का वर्नर का सिद्धांत 120
5.2 उपसहसंयोजन यौगिकों से संबंधित कुछ प्रमुख पारिभाषिक शब्द व उनकी परिभाषाएं 122
5.3 उपसहसंयोजन यौगिकों का नामकरण 125
5.4 उपसहसंयोजन यौगिकों में समावयवता 128
5.5 उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन 131
5.6 धातु कार्बोनिलो में आबंधन 139
5.7 उपसहसंयोजन यौगिकों का महत्व तथा अनुप्रयोग 140

परिशिष्ट 146

कुछ अभ्यासार्थ प्रश्नों के उत्तर 160

© NCERT not to be republished

Rationalised 2023-24

तत्त्व, उनकी परमाणु-संख्या और मोलर-द्रव्यमान

तत्त्व	संकेत	परमाणु क्रमांक	मोलर द्रव्यमान (g mol^{-1})
ऐक्टीनियम	Ac	89	227.03
ऐलुमिनियम	Al	13	26.98
ऐमेरिसियम	Am	95	(243)
ऐन्टीमनी	Sb	51	121.75
ऑर्गन	Ar	18	39.95
आर्सेनिक	As	33	74.92
ऐस्टैटीन	At	85	210
बेरियम	Ba	56	137.34
बरकेलियम	Bk	97	(247)
बेरिलियम	Be	4	9.01
बिस्मथ	Bi	83	208.98
बोहरियम	Bh	107	(264)
बोरॉन	B	5	10.81
ब्रोमीन	Br	35	79.91
कैडमियम	Cd	48	112.40
सीज़ियम	Cs	55	132.91
कैल्सियम	Ca	20	40.08
कैलीफोरनियम	Cf	98	251.08
कार्बन	C	6	12.01
सीरियम	Ce	58	140.12
क्लोरीन	Cl	17	35.45
क्रोमियम	Cr	24	52.00
कोबाल्ट	Co	27	58.93
कॉपर	Cu	29	63.54
क्यूरियम	Cm	96	247.07
ड्यूबनियम	Db	105	(263)
डिस्प्रोसियम	Dy	66	162.50
आइन्स्टीनियम	Es	99	(252)
अर्बियम	Er	68	167.26
यूरोपियम	Eu	63	151.96
फर्मियम	Fm	100	(257.10)
फ्लुओरीन	F	9	19.00
फ्रेंसियम	Fr	87	(223)
गैडोलिनियम	Gd	64	157.25
गैलियम	Ga	31	69.72
जर्मेनियम	Ge	32	72.61
गोल्ड	Au	79	196.97
हैफनियम	Hf	72	178.49
हैसियम	Hs	108	(269)
हीलियम	He	2	4.00
होल्मियम	Ho	67	164.93
हाइड्रोजन	H	1	1.0079
इंडीयम	In	49	114.82
आयोडीन	I	53	126.90
इरीडियम	Ir	77	192.2
आयरन	Fe	26	55.85
क्रिप्टॉन	Kr	36	83.80
लैन्थेनम	La	57	138.91
लॉरेन्शियम	Lr	103	(262.1)
लेड	Pb	82	207.19
लीथियम	Li	3	6.94
ल्यूटीशियम	Lu	71	174.96
मैग्नीशियम	Mg	12	24.31
मैंगनीज	Mn	25	54.94
मिटैनियम	Mt	109	(268)
मैंडेलीवियम	Md	101	258.10

तत्त्व	संकेत	परमाणु क्रमांक	मोलर द्रव्यमान (g mol^{-1})
मरकरी	Hg	80	200.59
मॉलिब्डेनम	Mo	42	95.94
नीयोडियम	Nd	60	144.24
नियॉन	Ne	10	20.18
नैप्टूनियम	Np	93	(237.05)
निकैल	Ni	28	58.71
नियोबियम	Nb	41	92.91
नाइट्रोजन	N	7	14.0067
नोबेलियम	No	102	(259)
ओसमियम	Os	76	190.2
ऑक्सीजन	O	8	16.00
पैलेडियम	Pd	46	106.4
फास्फोरस	P	15	30.97
प्लैटिनम	Pt	78	195.09
प्लूटोनियम	Pu	94	(244)
पोलोनियम	Po	84	210
पोटैशियम	K	19	39.10
प्रैजियोडिमियम	Pr	59	140.91
प्रोमेथियम	Pm	61	(145)
प्रोटैक्टिनियम	Pa	91	231.04
रेडियम	Ra	88	(226)
रेडॉन	Rn	86	(222)
रीनियम	Re	75	186.2
रोडियम	Rh	45	102.91
रूबिडियम	Rb	37	85.47
रुथीनियम	Ru	44	101.07
रदरफोर्डियम	Rf	104	(261)
सैमेरियम	Sm	62	150.35
स्कैन्डियम	Sc	21	44.96
सीबोर्गियम	Sg	106	(266)
सिलीनियम	Se	34	78.96
सिलिकन	Si	14	28.08
सिल्वर	Ag	47	107.87
सोडियम	Na	11	22.99
स्ट्रॉन्शियम	Sr	38	87.62
सल्फर	S	16	32.06
टैन्टेलम	Ta	73	180.95
टेक्नीशियम	Tc	43	(98.91)
टेलूरियम	Te	52	127.60
टर्बीअम	Tb	65	158.92
थैलियम	Tl	81	204.37
थोरियम	Th	90	232.04
थूलियम	Tm	69	168.93
टिन	Sn	50	118.69
टाइटेनियम	Ti	22	47.88
टंगस्टन	W	74	183.85
अनअनबियम	Uub	112	(277)
अनअननिलियम	Uun	110	(269)
अनअतनीयम	Uuu	111	(272)
यूरेनियम	U	92	238.03
वैनेडियम	V	23	50.94
जिनॉन	Xe	54	131.30
इटर्बियम	Yb	70	173.04
इट्रियम	Y	39	88.91
ज़िंक	Zn	30	65.37
जर्कोनियम	Zr	40	91.22

कोष्ठक में दिया गया मान अधिकतम ज्ञात अर्धायु वाले समस्थानिक का मोलर द्रव्यमान है।

© NCERT not to be republished

कुछ लाभप्रद रूपांतरण-गुणांक

द्रव्यमान और भार के सामान्य मात्रक

1 पौंड = 453.59 ग्राम

1 पौंड = 453.59 ग्राम = 0.45359 किलोग्राम
1 किलोग्राम = 1000 ग्राम = 2.205 पौंड
1 ग्राम = 10 डेसीग्राम = 100 सेंटीग्राम
= 1000 मिलीग्राम
1 ग्राम = 6.022 $\times$ 10^{23} परमाणु द्रव्यमान मात्रक
1 परमाणु द्रव्यमान = 1.6606 $\times$ 10^{-24} ग्राम
1 मीट्रिक टन = 1000 किलोग्राम
= 2205 पौंड

आयतन का सामान्य मात्रक

1 क्वाट्र्ज़ = 0.9463 लिटर

1 लिटर = 1.056 क्वाट्र्ज़

1 लिटर = 1 घन डेसीमीटर = 1000 घन सेंटीमीटर = 0.001 घनमीटर
1 मिलीलिटर = 1 घन सेंटीमीटर = 0.001 लिटर
= 1.056 $\times$ 10^{-3} क्वाट्र्ज़
1 घनफुट = 28.316 लिटर = 29.902 क्वाट्र्ज़
= 7.475 गैलन

ऊर्जा का सामान्य मात्रक

1 जूल = 1 × 10^7 ergs

1 ऊष्म रासायनिक केलोरी** = 4.184 जूल
= 4.184 $\times$ 10^7 ergs
= 4.129 $\times 10^{-2}$ लिटर वायुमंडल
= 2.612 $\times$ 10^{19} इलेक्ट्रॉन बोल्ट
1 ergs = 1 $\times$ 10^{-7} जूल = 2.3901 $\times$ 10^{-8} केलोरी
1 इलेक्ट्रॉन वोल्ट = 1.6022 $\times$ 10^{-19} जूल
= 1.6022 $\times$ 10^{-12} erg
= 96.487 kJ/mol†
1 लिटर-वायुमंडल = 24.217 केलोरी
= 101.32 जूल
= 1.0132 $\times 10^9$ ergs
1 ब्रिटिश ऊष्मा का मात्रक = 1055.06 जूल
= 1.05506 $\times 10^{10}$ ergs
= 252.2 केलोरी

लंबाई का सामान्य मात्रक

1 इंच = 2.54 सेंटीमीटर (सटिक)

1 मील = 5280 फीट = 1.609 किलोमीटर
1 गज = 36 इंच = 0.9144 मीटर
1 मीटर = 100 सेंटीमीटर = 39.37 इंच
= 3.281 फीट
= 1.094 गज
1 किलोमीटर = 1000 मीटर = 1094 गज
= 0.6215 मील
1 एंगस्ट्रॉम = 1.0 $\times$ 10^{-8} सेंटीमीटर
= 0.10 नैनोमीटर
= 1.0 $\times$ 10^{-10} मीटर
= 3.937 $\times$ 10^{-9} इंच

बल* और दाब के सामान्य मात्रक

1 वायुमंडल = 760 मिलीमीटर मरकरी का
= 1.013 $\times$ 10^5 पास्कल
= 14.70 पौंड प्रति वर्गइंच
1 बार = 10^5 पास्कल
1 टार = 1 मिलीमीटर मरकरी का
1 पास्कल = 1 kg/ms^2 = 1 N/m^2

ताप SI आधारित मात्रक केल्विन (K)

K = -273.15°C
K = °C + 273.15
°F = 1.8(°C) + 32

$$°C = \frac{°F - 32}{1.8}$$

* बल– 1 न्यूटन (N) = 1 kg m/s^2, 1 न्यूटन वह बल है, जो एक सेकंड लगाने पर 1 किलोग्राम द्रव्यमान को 1 मीटर प्रति सेकंड का वेग प्रदान करता है।

** ऊष्मा की वह मात्रा, जो 1 ग्राम जल का ताप 14.5^{0}C से 15.5^{0}C तक बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है।

† ध्यान रहे कि अन्य मात्रक प्रतिकण हैं, जिन्हें 6.022 $\times 10^{23}$ से गुणा करना होगा, ताकि सही-सही तुलना हो सके।

Rationalised 2023-24

वैद्युत् रासायनिक क्रम में 298 K पर मानक विभव

अपचयन अर्ध अभिक्रिया	$E^\ominus$/V	अपचयन अर्ध अभिक्रिया	$E^\ominus$/V
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3.0	$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	+0.52
$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	+2.87	$NiOOH + H_2O + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0.49
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	+2.07	$Ag_2CrO_4 + 2e^- \longrightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0.45
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$	+2.05	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$	+0.40
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag^+$	+1.98	$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36
$Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}$	+1.81	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0.36
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.78	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0.34
$Au^+ + e^- \longrightarrow Au$	+1.69	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0.27
$Pb^{4+} + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+}$	+1.67	$AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$	+0.27
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1.63	$Bi^{3+} + 3e^- \longrightarrow Bi$	+0.20
$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$	+1.61	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0.17
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1.60	$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$	+0.16
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51	$Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}$	+0.15
$Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+}$	+1.51	$AgBr + e^- \longrightarrow Ag + Br^-$	+0.07
$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+1.40	$Ti^{4+} + e^- \longrightarrow Ti^{3+}$	0.00
$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	+1.36	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ (परिभाषानुसार)	0.0
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33	$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$	–0.04
$O_3 + H_2O + 2e^- \longrightarrow O_2 + 2OH^-$	+1.24	$O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow HO_2^- + OH^-$	–0.08
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23	$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	–0.13
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2H_2O$	+1.23	$In^+ + e^- \longrightarrow In$	–0.14
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23	$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	–0.14
$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	+1.20	$AgI + e^- \longrightarrow Ag + I^-$	–0.15
$Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$	+1.09	$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	–0.23
$Pu^{4+} + e^- \longrightarrow Pu^{3+}$	+0.97	$V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+}$	–0.26
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$	+0.96	$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	–0.28
$2Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$	+0.92	$In^{3+} + 3e^- \longrightarrow In$	–0.34
$ClO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0.89	$Tl^+ + e^- \longrightarrow Tl$	–0.34
$Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg$	+0.86	$PbSO_4 + 2e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$	–0.36
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$	+0.80	$Ti^{3+} + e^- \longrightarrow Ti^{2+}$	–0.37
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0.80	$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	–0.40
$Hg_2^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg$	+0.79	$In^{2+} + e^- \longrightarrow In^+$	–0.40
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0.77	$Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$	–0.41
$BrO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Br^- + 2OH^-$	+0.76	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	–0.44
$Hg_2SO_4 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0.62	$In^{3+} + 2e^- \longrightarrow In^+$	–0.44
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.60	$S + 2e^- \longrightarrow S^{2-}$	–0.48
$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$	+0.56	$In^{3+} + e^- \longrightarrow In^{2+}$	–0.49
$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$	+0.54	$U^{4+} + e^- \longrightarrow U^{3+}$	–0.61
$I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^-$	+0.53	$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	–0.74
		$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	–0.76

क्रमशः---

© NCERT not to be republished

परिशिष्ट III क्रमशः---

अपचयन अर्ध अभिक्रिया	$E^\ominus/V$	अपचयन अर्ध अभिक्रिया	$E^\ominus/V$
$Cd(OH)_2 + 2e^- \longrightarrow Cd + 2OH^-$	–0.81	$La^{3+} + 3e^- \longrightarrow La$	–2.52
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	–0.83	$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	–2.71
$Cr^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cr$	–0.91	$Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca$	–2.87
$Mn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mn$	–1.18	$Sr^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sr$	–2.89
$V^{2+} + 2e^- \longrightarrow V$	–1.19	$Ba^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ba$	–2.91
$Ti^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ti$	–1.63	$Ra^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ra$	–2.92
$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	–1.66	$Cs^+ + e^- \longrightarrow Cs$	–2.92
$U^{3+} + 3e^- \longrightarrow U$	–1.79	$Rb^+ + e^- \longrightarrow Rb$	–2.93
$Sc^{3+} + 3e^- \longrightarrow Sc$	–2.09	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	–2.93
$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	–2.36	$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	–3.05
$Ce^{3+} + 3e^- \longrightarrow Ce$	–2.48		

© NCERT not to be republished

लघुगणक

कभी-कभी किसी संख्यात्मक व्यंजक में बड़ी संख्याओं का गुणा, भाग अथवा परिमेय घात सम्मिलित होते हैं। ऐसी गणनाओं में लघुगणक बहुत उपयोगी होते हैं। यह कठिन गणनाओं को आसान बनाने में सहायक होते हैं। रसायन विज्ञान में लघुगणकों के मानों की आवश्यकता रासायनिक बलगतिकी, ऊष्मागतिकी, वैद्युतरसायन इत्यादि में होती है। हम पहले इस संकल्पना का परिचय देंगे तथा नियमों की विवेचना करेंगे, उसके पश्चात् लघुगणकों का उपयोग सीखेंगे और फिर इस तकनीक का प्रयोग यह देखने के लिए करेंगे कि यह कैसे कठिन गणनाओं को आसान बना देती है।

हम जानते हैं कि

$2^3 = 8,\ 3^2 = 9,\ 5^3 = 125,\ 7^0 = 1$

साधारणत: किसी धनात्मक वास्तविक संख्या a, तथा एक परिमेय संख्या m के लिए मान लें कि $a^m = b$.

जहाँ b एक वास्तविक संख्या है। दूसरे शब्दों में आधार a की m^{th} घात b है।

इसे कहने का दूसरा तरीका यह है कि–

a आधार पर b का लघुगुणक m है

यदि एक धनात्मक वास्तविक संख्या a के लिए $a \neq 1$ हो तो

$a^m = b,$

हम कहते हैं कि b का लघुगणक, a आधार पर m है। हम इसे इस प्रकार से लिखते हैं–

$\log_a^b = m,$

"logarithm" (लघुगणक) शब्द का संकेताक्षर 'log' है। इस प्रकार से–

$\log_2 8 = 3,$ क्योंकि $2^3 = 8$

$\log_3 9 = 2,$ क्योंकि $3^2 = 9$

$\log_5 125 = 3,$ क्योंकि $5^3 = 125$

$\log_7 1 = 0,$ क्योंकि $7^0 = 1$

लघुगणकों के नियम

निम्नलिखित विवेचना में हम लघुगणक किसी भी आधार 'a' पर प्राप्त करेंगे ($a > 0$ तथा $a \neq 1$)

प्रथम नियम–

$\log_a (mn) = \log_a m + \log_a n$

प्रमाण–

मान लीजिए कि $\log_a m = x$ तथा $\log_a n = y$

तब $a^x = m,\ a^y = n$

अत: $mn = a^x . a^y = a^{x+y}$

लघुगणक की परिभाषा के अनुसार

$\log_a (mn) = x + y = \log_a m + \log_a n$

© NCERT not to be republished

दूसरा नियम–

$$\log_a \left(\frac{m}{n}\right) = \log_a m - \log_a n$$

प्रमाण–

मान लीजिए कि $\log_a m = x$, $\log_a n = y$

तब $a^x = m$, $a^y = n$

अतः $\frac{m}{n} = \frac{a^x}{a^y} = a^{x-y}$

इसलिए, $\log_a \left(\frac{m}{n}\right) = x - y = \log_a m - \log_a n$

तीसरा नियम–

$$\log_a (m^n) = n \log_a m$$

प्रमाण–

पहले की ही तरह, यदि $\log_a m = x$, तब $a^x = m$

इसलिए $m^n = \left(a^x\right)^n = a^{nx}$, अतः प्राप्त होगा–

$$\log_a (m^n) = nx = n \log_a m$$

अतः प्रथम नियम के अनुसार, दो संख्याओं के गुणन का लघुगणक, उन संख्याओं के लघुगणकों के जोड़ के बराबर होता है। इसी प्रकार से दूसरा नियम बताता है कि दो संख्याओं के भाग का लघुगणक, उन संख्याओं के लघुगणकों में अंतर के बराबर होता है। इस प्रकार से इन नियमों का उपयोग गुणा/भाग की समस्या को जोड़/घटाने की समस्या में बदल देता है जिसे करना गुणा/भाग की अपेक्षा सरल है। यही कारण है कि लघुगणक संख्यात्मक अभिकलन में इतने सहायक हैं।

10 के आधार पर लघुगणक

संख्याओं को लिखने के लिए संख्या 10 आधार है अतः 10 के आधार पर लघुगणकों का प्रयोग करना बहुत सुगम होता है। कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं–

$\log_{10} 10 = 1$, क्योंकि $10^1 = 10$

$\log_{10} 100 = 2$, क्योंकि $10^2 = 100$

$\log_{10} 10000 = 4$, क्योंकि $10^4 = 10000$

$\log_{10} 0.01 = -2$, क्योंकि $10^{-2} = 0.01$

$\log_{10} 0.001 = -3$, क्योंकि $10^{-3} = 0.001$

and $\log_{10} 1 = 0$ क्योंकि $10^0 = 1$

उपरोक्त परिणाम दर्शाते हैं कि यदि n, 10 की पूर्णांक घात है यानि संख्या 1 के बाद अनेक शून्य या संख्या 1 से पहले दशमलव बिंदु तक अनेक शून्य हैं तो लघुगणक आसानी से प्राप्त किया जा सकता है।

यदि 10 की पूर्णांक घात n नहीं है तो log n की गणना आसान नहीं है। परंतु गणित में इसके लिए तालिकाएं उपलब्ध हैं जिनसे सीधे ही 1 से 10 तक किसी भी धनात्मक संख्या के लघुगणक का सन्निकट मान पढ़ा जा सकता है और ये दशमलव में प्रदर्शित किसी भी संख्या का लघुगणक प्राप्त करने के लिए पर्याप्त हैं। इस उद्देश्य के लिए हम दशमलव को सदैव पूर्णांक घात 10 तथा 1 से 10 के बीच किसी संख्या के गुणनफल के रूप में लिखते हैं।

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

दशमलव का मानक रूप

हम किसी भी संख्या को दशमलव में ऐसे लिख सकते हैं कि— (i) यह पूर्णांक घात के साथ 10 का और (ii) 1 से 10 के बीच किसी संख्या का गुणनफल हो। यहाँ कुछ उदाहरण दिए गए हैं–

(i) 25.2, 10 और 100 के बीच में है

$$\therefore\ 25.2 = \frac{25.2}{10} \times 10 = 2.52 \times 10^1$$

(ii) 1038.4, 1000 तथा 10000 के बीच में है

$$\therefore\ 1038.4 = \frac{1038.4}{1000} \times 10^3 = 1.0384 \times 10^3$$

(iii) 0.005, 0.001 और 0.01 के बीच में है

$$\therefore\ 0.005 = (0.005 \times 1000) \times 10^{-3} = 5.0 \times 10^{-3}$$

(iv) 0.00025, 0.0001 तथा 0.001 के बीच में है।

$$\therefore\ 0.00025 = (0.00025 \times 10000) \times 10^{-4} = 2.5 \times 10^{-4}$$

प्रत्येक उदाहरण में हम दशमलव को 10 से किसी घात सहित भाग या गुणा करते हैं जो अलग से प्रदर्शित है। इसलिए कोई भी धनात्मक दशमलव निम्न रूप में लिखा जा सकता है।

$n = m \times 10^p$

p एक पूर्णांक है (धनात्मक, शून्य या ऋणात्मक) तथा $1 \le m < 10$. इसे "n का मानक रूप कहते हैं।"

कार्यकारी नियम

1. दशमलव को आवश्यकतानुसार दाहिनी अथवा बायीं ओर स्थानांतरित करें जिससे एक संख्या जो शून्य न हो, दशमलव के बायीं ओर आ जाए।
2. (i) यदि आपको p स्थानों द्वारा बायीं ओर जाना पड़े तो 10^p से गुणा करें।
   (ii) यदि आपको p स्थानों द्वारा दाहिनी ओर जाना पड़े तो 10^{-p} से गुणा करें।
   (iii) यदि आपको दशमलव बिंदु किसी भी ओर स्थानांतरित न करना पड़े तो 10^o से गुणा करें।
   (iv) दिए गए दशमलव का मानक रूप प्राप्त करने के लिए 10 की घात के साथ प्राप्त नए दशमलव को (चरण 2 से) लिखें।

पूर्णांश (Characteristic) एवं अपूर्णांश (Mantissa)

n के मानक रूप की ओर ध्यान दें

$n = m \times 10^p$, जहाँ $1 \le m < 10$

10 के आधार पर लघुगणक लेने पर और लघुगणक नियमों का प्रयोग करने पर

$$\log n = \log m + \log 10^p$$
$$= \log m + p \log 10$$
$$= p + \log m$$

यहाँ p एक पूर्णांक है और क्योंकि $1 \le m < 10$, इसलिए $0 \le \log m < 1$, यानि m शून्य और 1 के बीच में है। जब log n को p + log m से प्रदर्शित किया गया है जहाँ p एक पूर्णांक है और $0 \le \log m < 1$, तब हम कहते हैं कि p, log n का पूर्णांश (Characteristic) है तथा log m को log n का अपूर्णांश (mantissa) कहते हैं। ध्यान दें कि पूर्णांश हमेशा ही धनात्मक, ऋणात्मक अथवा शून्य पूर्णांक होता है तथा अपूर्णांश कभी भी ऋणात्मक नहीं होता तथा सदैव 1 से कम होता है। यदि हम log n, का पूर्णांश और अपूर्णांश प्राप्त कर लेते हैं तो log n को प्राप्त करने के लिए हमें उन्हें केवल जोड़ना पड़ता है।

अत: log n को प्राप्त करने के लिए, हमें निम्न प्रकार से बढ़ना है–

1. n के मानक रूप की ओर ध्यान दीजिए।

   $n = m \times 10^p$, $1 \le m < 10$
2. log n के पूर्णांश p को उपरोक्त व्यंजक में से पढ़ें (10 की घात)
3. तालिका से log m देखें, जिसे नीचे समझाया गया है,
4. लिखें $\log n = p + \log m$

© NCERT not to be republished

यदि किसी संख्या n का पूर्णांश p है और अपूर्णांश .4133 है तब log n = 2 + .4133 पूर्णांश होगा, जिसे हम 2.4133. लिख सकते हैं। परंतु पूर्णांश यदि –2 है और अपूर्णांश .4123 है तब log m = –2 + .4123 होगा। लेकिन इसे हम –2.4123. नहीं लिख सकते (क्यों?) इस असंगति से बचने के लिए हम –2 को $\bar{2}$ लिखते हैं और तब हम m = $\bar{2}.4123$ लिख सकते हैं।

आइए अब हम समझें कि हम अपूर्णांश प्राप्त करने के लिए लघुगणक तालिका का उपयोग कैसे करते हैं। इस परिशिष्ट के अंत में एक तालिका जुड़ी है।

ध्यान दीजिए कि तालिका में प्रत्येक पंक्ति दो अंकों वाली एक संख्या से प्रारंभ होती है, 10, 11, 12,... 97, 98, 99 । प्रत्येक स्तम्भ के शीर्ष पर एक अंक की संख्या, 0, 1, 2, ...9 है। दाहिनी ओर एक खंड है जिसे औसत अंतर (मीन डिफरेंस) कहते हैं, इसमें 9 स्तम्भ हैं जिनके शीर्ष पर 1, 2...9 संख्याएं लिखी हैं।

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7803	7810	7817	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7935	7945	7954	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	6	6
..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..

अब मानलीजिए हमें log (6.234) ज्ञात करना है, हम 62 से प्रारंभ होने वाली पंक्ति देखते हैं। इस पंक्ति में उस स्तंभ को देखिए जिसके शीर्ष पर 3 लिखा है। यह संख्या 7945 है। इसका अर्थ है कि log (6.230) = 0.7945*

परंतु हमें log (6.234). का मान चाहिए, इसलिए हमारा उत्तर इससे कुछ अधिक होगा। कितना अधिक होगा? इसके लिए हम 'मीन डिफरेन्सेज़ के खंड को देखते हैं हमारा चौथा अंक 4 है इसलिए हम वह स्तम्भ देखते हैं जिसके शीर्ष पर 4 लिखा है (62 वाली पंक्ति में) हम अंक 3 प्राप्त करते हैं। इसलिए हम .7945 में 3 जोड़ते हैं। हमें 7948 प्राप्त होता है। अत: अन्त में हमें प्राप्त होता है–

log (6.234) = 0.7948.

दूसरा उदाहरण लेते हैं। log (8.127), प्राप्त करने के लिए 81 वाली पंक्ति में स्तंभ 2 में देखते हैं और हमें 9096 प्राप्त होता है। हम इसी पंक्ति में आगे बढ़ते हैं और पाते हैं कि 7 स्तंभ में अंक 4 प्राप्त होता है। इसे 9096 में जोड़ते हैं और हमें 9100 प्राप्त होता है अत:

log (8.127) = 0.9100.

log *n* दिया हो तो *n* का मान प्राप्त करना

अभी तक हमने log *n* को ज्ञात करने की विधि की विवेचना की है। अब हम इसकी विपरीत प्रक्रिया की ओर जाते हैं यानि जब log n दिया हो तो n का मान ज्ञात करते हैं। इसके लिए हम एक विधि प्रस्तुत करते हैं। यदि log n = t हो तो हम प्राय: कहते हैं कि n = antilog t, अत: हमें दिए गए t का प्रतिलघुगणक (antilog) प्राप्त करना है। हम पहले से उपलब्ध प्रतिलघुगणक तालिका का उपयोग करते हैं।

मान लीजिए log n = 2.5372.

n प्राप्त करने के लिए हम पहले केवल log n का अपूर्णांश लेते हैं। यहाँ पर यह .5372. है (ध्यान रहे कि यह धनात्मक हो)। अब इस संख्या के प्रतिलघुगणक को, तालिका से प्राप्त करते हैं, जिसे लघुगणक तालिका (log table) की ही तरह प्रयोग में लाया जाता है। प्रतिलघुगणक तालिका में स्तंभ 7 में .53 वाली पंक्ति में .3443 लिखा तथा इस पंक्ति में अंतिम अंक का मीन डिफरेंस 2 है। इसलिए तालिका से 3445 प्राप्त होता है।

अत: antilog (.5372) = 3.445

क्योंकि log n = 2.5372 है, अत: log n का पूर्णांश 2 है इसलिए n को मानक रूप में निम्न प्रकार से लिख सकते हैं—

$n = 3.445 \times 10^2$

या n = 344.5

* *यह ध्यान रखना चाहिए कि तालिकाओं में दिए गए मान यथार्थ मान नहीं हैं। यह केवल निकटतम मान हैं, यद्यपि हम 'बराबर' का संकेत प्रयोग में लाते हैं, जिससे यह आभास होता है कि ये यथार्थ मान हैं। इसी परिपाटी का अनुसरण प्रतिलघुगणक के लिए भी किया जाएगा।*

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

उदाहरण 1—

यदि log x = 1.0712 हो तो x ज्ञात कीजिए–

हल— हम पाते हैं कि संख्या 1179, संख्या 0712 के समकक्ष है। log x का पूर्णांश है।

अत: $x = 1.179 \times 10^1$

$= 11.79$

उदाहरण 2—

यदि log x = $\bar{2}.1352$, हो तो x ज्ञात कीजिए

हल: प्रतिलघुगणक तालिका से हम पाते हैं कि संख्या 1366 संख्या .1352 के समकक्ष है। यहाँ पूर्णांश $\bar{2}$ यानि –2, है, इसलिए

$x = 1.366 \times 10^{-2} = 0.01366$

संख्यात्मक गणनाओं में लघुगणक का उपयोग

उदाहरण 1—

6.3×1.29 ज्ञात कीजिए

हल— माना $x = 6.3 \times 1.29$

तब $\log x = \log (6.3 \times 1.29) = \log 6.3 + \log 1.29$

अब $\log 6.3 = 0.7993$

$\log 1.29 = 0.1106$

$\therefore \log x = 0.9099,$

प्रतिलघुगणक लेने पर

$x = 8.127$

उदाहरण 2—

$\frac{(1.23)^{1.5}}{11.2 \times 23.5}$ का मान ज्ञात कीजिए

हल— माना x $= \log \frac{(1.23)^{\frac{3}{2}}}{11.2 \times 23.5}$

तब, $\log x = \log \frac{(1.23)^{\frac{3}{2}}}{11.2 \times 23.5}$

$= \frac{3}{2} \log 1.23 - \log (11.2 \times 23.5)$

$= \frac{3}{2} \log 1.23 - \log 11.2 - 23.5$

अब,

$\log 1.23 = 0.0899$

$\frac{3}{2} \log 1.23 = 0.13485$

$\log 11.2 = 1.0492$

$\log 23.5 = 1.3711$

$\log x = 0.13485 - 1.0492 - 1.3711$

$= \bar{3}.71455$

$\therefore x = 0.005183$

© NCERT not to be republished

Rationalised 2023-24

उदाहरण 3:

$\sqrt{\dfrac{(71.24)^5 \times \sqrt{56}}{(2.3)^7 \times \sqrt{21}}}$ का मान ज्ञात करिए

हल: माना $x = \sqrt{\dfrac{(71.24)^5 \times \sqrt{56}}{(2.3)^7 \times \sqrt{21}}}$

$$\text{तब, } \log x = \frac{1}{2} \log \left[\frac{(71.24)^5 \times \sqrt{56}}{(2.3)^7 \times \sqrt{21}}\right]$$

$$= \frac{1}{2} [\log (71.24)^5 + \log \sqrt{56} - \log (2.3)^7 - \log \sqrt{21}]$$

$$= \frac{5}{2}\log 71.24 + \frac{1}{4} \log 56 - \frac{7}{2}\log 2.3 - \frac{1}{4} \log 21$$

अब तालिकाओं का प्रयोग करने पर–

$\log 71.24 = 1.8527$

$\log 56 = 1.7482$

$\log 2.3 = 0.3617$

$\log 21 = 1.3222$

$$\therefore \log x = \frac{5}{2}\log (1.8527) + \frac{1}{4} (1.7482) - \frac{7}{2}(0.3617) - \frac{1}{4} (1.3222)$$

$= 3.4723$

या $x = 2967$

© NCERT not to be republished

लघुगणक

सारणी I

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	5 4	9 8	13 12	17 16	21 20	26 24	30 28	34 32	38 36
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4 4	8 7	12 11	16 15	20 18	23 22	27 26	31 29	35 33
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3 3	7 7	11 10	14 14	18 17	21 20	25 24	28 27	32 31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3 3	6 7	10 10	13 13	16 16	19 19	23 22	26 25	29 29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3 3	6 6	9 9	12 12	15 14	19 17	22 20	25 23	28 26
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3 3	6 6	9 8	11 11	14 14	17 17	20 19	23 22	26 25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3 3	6 5	8 8	11 10	14 13	16 16	19 18	22 21	24 23
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	3 3	5 5	8 8	10 10	13 12	15 15	18 17	20 20	23 22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2 2	5 4	7 7	9 9	12 11	14 14	17 16	19 18	21 21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2 2	4 4	7 6	9 8	11 11	13 13	16 15	18 17	20 19
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6471	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8

© NCERT not to be republished

लघुगणक

सारणी I (क्रमशः)

N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7768	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9997	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

© NCERT not to be republished

प्रतिलघुगणक

सारणी II

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	3	4	5	6	6
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	3	4	5	6	6

© NCERT not to be republished

प्रतिलघुगणक

सारणी II (क्रमशः)

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	42S6	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

© NCERT not to be republished

Rationalised 2023-24

कुछ अभ्यासार्थ प्रश्नों के उत्तर

एकक 1

1.4 16.23 M
1.5 0.617 m, 0.01 तथा 0.99, 0.67
1.6 157.8 mL
1.7 33.5%
1.8 17.95 m तथा 9.10 M
1.9 $\sim 1.5 \times 10^{-3}$%, 1.25×10^{-4} m
1.15 40.907 g mol^{-1}
1.16 73.58 *k* Pa
1.17 12.08 k Pa
1.18 10 g
1.19 23 g mol^{-1}, 3.53 kPa
1.20 269.07 K
1.21 A = 25.58 u तथा B = 42.64 u
1.22 0.061 M
1.24 KCl, CH_3OH, CH_3CN, साइक्लोहेक्सेन
1.25 टॉलूईन, क्लोफॉर्म, फ़ीनॉल, पेन्टेनॉल फार्मिक अम्ल, एथिलीन ग्लाइकॉल
1.26 5 m
1.27 2.45×10^{-8} M
1.28 1.424%
1.29 जल का 3.2 g
1.30 4.575 g
1.32 0.65^0
1.33 i = 1.0753, $K_a = 3.07 \times 10^{-3}$
1.34 17.44 mm Hg
1.35 178×10^{-5}
1.36 280.7 torr, 32 torr
1.38 0.6 तथा 0.4
1.39 x_{O_2} 4.6×10^{-5}, x_{N_2} 9.22×10^{-5}
1.40 0.03 mol $CaCl_2$
1.41 5.27×10^{-3} atm.

एकक 2

2.4 (i) $E^\ominus = 0.34V$, $\Delta_rG^\ominus = -196.86$ kJ mol^{-1}, $K = 3.124 \times 10^{34}$
(ii) $E^\ominus = 0.03V$, $\Delta_rG^\ominus = -2.895$ kJ mol^{-1}, K = 3.2
2.5 (i) 2.68 V, (ii) 0.53 V, (iii) 0.08 V, (iv) –1.289 V
2.6 1.56 V
2.8 124.0 S cm^2 mol^{-1}
2.9 0.219 cm^{-1}
2.11 1.85×10^{-5}
2.12 3F, 2F, 5F
2.13 1F, 4.44F
2.14 2F, 1F
2.15 1.8258 g
2.16 14.40 min, कॉपर 0.427 g, ज़िंक 0.437 g

एकक 3

3.2 (i) 8.0×10^{-9} mol L^{-1} s^{-1}; 3.89×10^{-9} mol L^{-1} s^{-1}
3.4 $bar^{-1/2}s^{-1}$
3.6 (i) 4 गुना (ii) ¼ गुना
3.8 (i) 4.67×10^{-3} mol $L^{-1}s^{-1}$ (ii) 1.98×10^{-2} s^{-1}
3.9 (i) वेग = $k[A][B]^2$ (ii) 9 गुना
3.10 A के लिए अभिक्रिया की कोटि 1.5 है तथा B के लिए शून्य है।

© NCERT not to be republished

3.11	वेग नियम = $k[A][B]^2$; वेग स्थिरांक = 6.0 $M^{-2}min^{-1}$		
3.13	(i) 3.47×10^{-3} सेकंड	(ii) 0.35 मिनट	(iii) 0.173 वर्ष
3.14	1845 वर्ष	**3.16** 4.6×10^{-2} s	
3.17	0.7814 μg तथा 0.227 μg.	**3.19** 77.7 मिनट	
3.20	2.20×10^{-3} s^{-1}	**3.21** 2.23×10^{-3} s^{-1}, 7.8×10^{-4} atm s^{-1}	
3.23	3.9×10^{12} s^{-1}	**3.24** 0.135 M	
3.25	0.158 M	**3.26** 232.79 kJ mol^{-1}	
3.27	239.339 kJ mol^{-1}	**3.28** 24°C	
3.29	E_a = 76.750 kJ mol^{-1}, $k = 0.9965 \times 10^{-2}$ s^{-1}		
3.30	52.8 kJ mol^{-1}		

एकक 4

4.2 Mn^{2+} के $3d^5$ विन्यास के कारण उच्च स्थायित्व होता है।

4.5 स्थायी ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

$3d^3$ (वैनेडियम) (+2), +3, +4, +5

$3d^5$ (क्रोमियम) +3, +4, +6

$3d^5$ (मैंगनीज़) +2, +4, +6, +7

$3d^8$ (निकैल) +2, +3, (संकुलों में)

$3d^4$ मूल अवस्था में कोई d^4 विन्यास नहीं होता।

4.6 वैनेडेट VO_3^-, क्रोमेट CrO_4^{2-}, परमैंगनेट MnO_4^-

4.10 +3 ऑक्सीकरण अवस्था लैन्थेनॉयडों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था है। +3 ऑक्सीकरण अवस्था के अतिरिक्त कुछ लैन्थेनॉयड +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करते हैं।

4.13 संक्रमण तत्वों में ऑक्सीकरण अवस्था +1 से उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्थाएँ में एक के अंतर से परिवर्तित होते हैं। उदाहरणार्थ, मैंगनीज़ में +2, +3, +4, +5, +6, +7 में परिवर्तन हो सकता है। जबकि असंक्रमण तत्वों में यह परिवर्तन चयनात्मक है। इनमें सदैव दो का अंतर होता है जैसे, +2, +4, या +3, +5, +4, +6 आदि।

4.18 Sc^{3+} को छोड़ कर, आभरित d– कक्षकों की उपस्थिति के कारण अन्य सभी जलीय विलयन में रंगीन होंगें तथा यह d–d संक्रमंण देगा।

4.21 (i) Cr^{2+} एक अपचायक है जिसमें d^4 से d^3 परिवर्तन हो जाता है। d^3 का विन्यास (t_{2g}^3) अधिक स्थायी है। Mn(III) से Mn(II) में परिवर्तन $3d^4$ से $3d^5$; $3d^5$ एक स्थायी विन्यास है।

(ii) CFSE के कारण जो तृतीय आयनीकरण ऊर्जा से अधिक ऊर्जा की पूर्ती करती है।

(iii) जलयोजन अथवा जालक ऊर्जा d इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए आवश्यक आयनन एन्थैल्पी की क्षति पूर्ती करती है।

4.23 Cu (+1) स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं, जिसके फलस्वरूप $3d^{10}$ विन्यास होता है।

4.24 अयुगलित इलेक्ट्रॉन Mn^{3+}=4; Cr^{3+}=3; V^{3+}=2; Ti^{3}=1; सर्वाधिक स्थायी Cr^{3+}।

4.28 द्वितीय भाग 59, 95,102।

4.30 लारेंशियम 103, +3

4.36 Ti^{2+}=2, V^{2+}=3, Cr^{3+}=3, Mn^{2+}=5, Fe^{2+}=6, Fe^{3+}=5, Co^{2+}, Ni^{2+}=8, Cu^{2+}=9

4.38 $M\sqrt{n(n+2)}$ = 2.2, n ≈ 1, d^2sp^3, CN^- प्रबल लिगण्ड

= 5.3, n ≈ 4, sp^3d^2, H_2O दुर्बल लिगण्ड

= 5.9, n ≈ 5, sp^3, Cl^- दुर्बल लिगण

© NCERT not to be republished

एकक 5

5.5 (i) +3 (ii) +3 (iii) +2 (iv) +3 (v) +3

5.6 (i) $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (v) $[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$ (ix) $[CuBr_4]^{2-}$

(ii) $K_2[PdCl_4]$ (vi) $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ (x) $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$

(iii) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (vii) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$

(iv) $K_2[Ni(CN)_4]$ (viii) $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$

5.9 (i) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$; Nil

(ii) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$; दो (*fac*- तथा *mer*-)

5.12 तीन (दो **समपक्ष** तथा एक **विपक्ष**)

5.13 जलीय विलयन में $CuSO_4$ का अस्तित्व $[Cu(H_2O)_4]SO_4$ है, जिसका नीला रंग $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ आयनों के कारण होता है।

(i) KF मिलाने पर, दुर्बल H_2O लिगन्ड F^- लिगन्डों द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं तथा $[CuF_4]^{2+}$ आयन बनते हैं जो हरा अवक्षेप देते हैं।

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4F^- \rightarrow [CuF_4]^{2-} + 4H_2O$$

(ii) जब KCl मिलाया जाता है, Cl^- लिगन्ड दुर्बल H_2O लिगन्डों को प्रतिस्थापित कर $[CuCl_4)^{2-}$ आयन बनाते हैं जिनका रंग चमकीला हरा होता है।

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^- \rightarrow [CuCl_4]^{2-} + 4H_2O$$

5.14 $[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4\ CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{2-} + 4H_20$

चूँकि CN^- एक प्रबल लिगन्ड है, यह Cu^{2+} आयन के साथ बहुत स्थायी संकुल बनाता है। H_2S गैस प्रवाहित करने पर, CuS का अवक्षेप बनता है तथा मुक्त Cu^{2+} आयन उपलब्ध नहीं रहते।

5.23 *d*-कक्षक का अधिग्रहण

(i) OS = +3, CN = 6, d-कक्षकों का अभिग्रहण $(t_{2g}^{\ 6}\ e_g^{\ 0})$,

(ii) OS = +3, CN = 6, d^3 $(t_{2g}^{\ 3})$,

(iii) OS = +2, CN = 4, d^7 $(t_{2g}^{\ 5}\ e_g^{\ 2})$,

(iv) OS = +2, CN = 6, d^5 $(t_{2g}^{\ 3}\ e_g^{\ 2})$.

5.28 (iii) **9.29** (ii) **9.30** (iii) **9.31** (iii)

5.32 (i) स्पेक्ट्रमी-रासायनिक श्रेणी में लिगन्डों का क्रम–

$H_2O < NH_3 < NO_2^-$

अतः प्रेक्षित प्रकाश की ऊर्जा निम्न क्रम में होगी

$[Ni(H_2O)_6]^{2+} < [Ni(NH_3)_6]^{2+} < [Ni(NO_2)_6]^{4-}$

इस प्रकार अवशोषित तरंगदैर्घ्य ($E = hc/\lambda$) का क्रम इसके विपरीत होगा।

Rationalised 2023-24

12087CH02

एकक 1

विलयन

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप —

- विभिन्न प्रकार के विलयनों का बनना वर्णित कर सकेंगे;
- विलयन की सांद्रता को विभिन्न मात्रकों में व्यक्त कर सकेंगे;
- हेनरी एवं राउल्ट नियमों को स्पष्ट कर सकेंगे तथा व्याख्या कर सकेंगे;
- आदर्श तथा अनादर्श विलयनों में विभेद कर सकेंगे;
- वास्तविक विलयनों का राउल्ट के नियम से विचलन का कारण बता सकेंगे;
- विलयनों के अणुसंख्य गुणधर्मों का वर्णन कर सकेंगे तथा इनका विलेय के आण्विक द्रव्यमान से संबंध स्थापित कर सकेंगे;
- विलयनों में कुछ विलेयों द्वारा प्रदर्शित असामान्य अणुसंख्य गुणधर्मों को समझा सकेंगे।

शरीर में लगभग सभी प्रक्रम किसी न किसी विलयन में घटित होते हैं।

सामान्य जीवन में हम बहुत कम शुद्ध पदार्थों से परिचित होते हैं। अधिकांशतः ये दो या अधिक शुद्ध पदार्थों के मिश्रण होते हैं। उनका जीवन में उपयोग तथा महत्व उनके संगठन पर निर्भर करता है। जैसे, पीतल (जिंक व निकैल का मिश्रण) के गुण जर्मन सिल्वर (कॉपर, जिंक व निकैल का मिश्रण) अथवा काँसे (ताँबे एवं टिन का मिश्रण) से अलग होते हैं। जल में उपस्थित फ्लुओराइड आयनों की 1.0 ppm मात्रा दंत क्षरण को रोकती है। जबकि इसकी 1.5 ppm मात्रा दाँतों के कर्बुरित (पीलापन) होने का कारण होती है तथा फ्लुओराइड आयनों की अधिक सांद्रता जहरीली हो सकती है (उदाहरणार्थ — सोडियम फ्लुओराइड का चूहों के लिए जहर के रूप में उपयोग); अंतशिरा इंजेक्शन हमेशा लवणीय जल में एक निश्चित आयनिक सांद्रता पर घोले जाते हैं जो रक्त प्लाज्मा की सांद्रता के सदृश होती हैं, इत्यादि कुछ उदाहरण हैं।

इस एकक में हम मुख्यतः द्रवीय विलयनों तथा उनको बनाने की विधियों पर विचार करेंगे तत्पश्चात् हम उनके गुणों जैसे वाष्पदाब व अणुसंख्य गुणधर्म का अध्ययन करेंगे। हम विलयनों के प्रकार से प्रारम्भ करेंगे और फिर द्रव विलयनों में उपस्थित विलेय की सांद्रता को व्यक्त करने के विभिन्न विकल्पों को जानेंगे।

1.1 विलयनों के प्रकार

विलयन दो या दो से अधिक अवयवों का **समांगी मिश्रण** होता है। समांगी मिश्रण से हमारा तात्पर्य है कि मिश्रण में सभी जगह इसका संघटन व गुण एक समान होते हैं। सामान्यतः जो अवयव अधिक मात्रा में उपस्थित होता है, वह *विलायक* कहलाता है। विलायक विलयन की भौतिक अवस्था निर्धारित करता है, जिसमें विलयन विद्यमान होता है। विलयन में विलायक के अतिरिक्त उपस्थित एक या अधिक अवयव **विलेय** कहलाते हैं। इस एकक में हम केवल **द्विअंगी विलयनों** (जिनमें दो अवयव हों) का अध्ययन करेंगे। यहाँ प्रत्येक अवयव ठोस, द्रव अथवा गैस अवस्था में हो सकता है। जिनका संक्षिप्त विवरण सारणी 1.1 में दिया गया है।

© NCERT not to be republished

सारणी 1.1– विलयनों के प्रकार

विलयनों के प्रकार	विलेय	विलायक	सामान्य उदाहरण
गैसीय विलयन	गैस	गैस	ऑक्सीजन व नाइट्रोजन गैस का मिश्रण
	द्रव	गैस	क्लोरोफॉर्म को नाइट्रोजन गैस में मिश्रित किया जाए
	ठोस	गैस	कपूर का नाइट्रोजन गैस में विलयन
द्रव विलयन	गैस	द्रव	जल में घुली हुई ऑक्सीजन
	द्रव	द्रव	जल में घुली हुई एथेनॉल
	ठोस	द्रव	जल में घुला हुआ ग्लूकोस
ठोस विलयन	गैस	ठोस	हाइड्रोजन का पैलेडियम में विलयन
	द्रव	ठोस	पारे का सोडियम के साथ अमलगम
	ठोस	ठोस	ताँबे का सोने में विलयन

1.2 विलयनों की सांद्रता को व्यक्त करना

किसी विलयन का संघटन उसकी सांद्रता से व्यक्त किया जा सकता है। सांद्रता को गुणात्मक रूप से या मात्रात्मक रूप से व्यक्त किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, गुणात्मक रूप से हम कह सकते हैं कि विलयन तनु है (अर्थात् विलेय की अपेक्षाकृत बहुत कम मात्रा) अथवा यह सांद्र है (अर्थात् विलेय की अपेक्षाकृत बहुत अधिक मात्रा) परंतु वास्तविकता में इस तरह का वर्णन अत्यधिक भ्रम उत्पन्न करता है। अतः विलयनों का मात्रात्मक रूप में वर्णन करने की आवश्यकता होती है। विलयनों की सांद्रता का मात्रात्मक वर्णन हम कई प्रकार से कर सकते हैं।

(i) द्रव्यमान प्रतिशत (w/w)

विलयनों के अवयवों को द्रव्यमान प्रतिशत में निम्न प्रकार से परिभाषित किया जाता है–

$$\text{अवयव का द्रव्यमान \%} = \frac{\text{विलयन में उपस्थित अवयव का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का कुल द्रव्यमान}} \times 100 \qquad (1.1)$$

उदाहरणार्थ, यदि एक विलयन का वर्णन, जल में 10% ग्लूकोस का द्रव्यमान, के रूप में किया जाए तो इसका तात्पर्य यह है कि 10 g ग्लूकोस को 90 g जल में घोलने पर 100 g विलयन प्राप्त हुआ। द्रव्यमान प्रतिशत में व्यक्त सांद्रता का उपयोग सामान्य रासायनिक उद्योगों के अनुप्रयोगों में किया जाता है। उदाहरणार्थ व्यावसायिक ब्लीचिंग विलयन में सोडियम हाइपोक्लोराइट का जल में 3.62 द्रव्यमान प्रतिशत होता है।

(ii) आयतन प्रतिशत (*V/V*)

आयतन प्रतिशत को निम्न प्रकार से परिभाषित किया जाता है–

$$\text{अवयव का प्रतिशत आयतन} = \frac{\text{अवयव का आयतन}}{\text{विलयन का कुल आयतन}} \times 100 \qquad (1.2)$$

उदाहरणार्थ; एथेनॉल का जल में 10% विलयन का तात्पर्य है कि 10 mL एथेनॉल को इतने जल में इतना घोलते हैं कि विलयन का कुल आयतन 100 mL हो जाए। द्रवीय विलयनों

© NCERT not to be republished

को सामान्यतः इस मात्रक में प्रदर्शित किया जाता है। उदाहरणार्थ, एथिलीन ग्लाइकॉल का 35% (V/V) विलयन वाहनों के इंजन को ठंडा करने के काम में आता है। इस सांद्रता पर हिमरोधी; जल के हिमांक को 255.4 K (–17.6 °C) तक कम कर देता है।

(iii) द्रव्यमान-आयतन प्रतिशत (w/V)

एक अन्य इकाई (मात्रक) जो औषधियों व फार्मेसी में सामान्यतः उपयोग में आती है। वह है 100 mL विलयन में घुले हुए विलेय का द्रव्यमान।

(iv) पार्ट्स पर (प्रति) मिलियन (पी.पी.एम.)

जब विलेय की मात्रा अत्यंत सूक्ष्म हो तो सांद्रता को पार्ट्स पर मिलियन (ppm) में प्रदर्शित करना उपयुक्त रहता है–

$$\text{पार्ट्स पर (प्रति) मिलियन} = \frac{\text{अवयव के भागों की संख्या}}{\text{विलयन में उपस्थित सभी अवयवों के कुल भागों की संख्या}} \times 10^6 \quad (1.3)$$

प्रतिशत की भाँति ppm (पार्ट्स पर मिलियन) सांद्रता को भी द्रव्यमान - द्रव्यमान, आयतन - आयतन व द्रव्यमान - आयतन में प्रदर्शित किया जा सकता है। एक लीटर (1030 g) समुद्री जल में 6×10^{-3} g ऑक्सीजन (O_2) घुली होती है। इतनी कम सांद्रता को 5.8 g प्रति 10^6 g समुद्री जल (5.8 ppm) से भी व्यक्त किया जा सकता है। जल अथवा वायुमंडल में प्रदूषकों की सांद्रता को प्रायः $\mu g\, mL^{-1}$ अथवा ppm में प्रदर्शित किया जाता है।

(v) मोल-अंश

x को सामान्यतः मोल-अंश के संकेत के रूप में उपयोग करते हैं और x के दाईं ओर नीचे लिखी हुई संख्या उसके अवयवों को प्रदर्शित करती है–

$$\text{अवयव का मोल-अंश} = \frac{\text{अवयव के मोलों की संख्या}}{\text{सभी अवयवों के कुल मोलों की संख्या}} \quad (1.4)$$

उदाहरणार्थ, एक द्विअंगी विलयन में यदि A व B अवयवों के मोल क्रमशः n_A व n_B हों तो A का मोल-अंश होगा–

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (1.5)$$

i अवयवों वाले विलयन में –

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots\ldots + n_i} = \frac{n_i}{n_t} \quad (1.6)$$

यह दर्शाया जा सकता है कि दिए गए विलयन में उपस्थित सभी अवयवों के मोल-अंशों का योग एक होता है अर्थात्–

$$x_1 + x_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + x_i = 1 \quad (1.7)$$

मोल-अंश इकाई, विलयनों के भौतिक गुणों में संबंध दर्शाने में बहुत उपयोगी है जैसे विलयनों की सांद्रता का वाष्पदाब के साथ संबंध दर्शाने में तथा इसका उपयोग गैसीय मिश्रणों के लिए आवश्यक गणना की व्याख्या करने में भी है।

Rationalised 2023-24

उदाहरण 1.1 एथिलीन ग्लाइकॉल ($C_2H_6O_2$) के मोल-अंश की गणना करो यदि विलयन में $C_2H_6O_2$ का 20% द्रव्यमान उपस्थित हो।

हल माना कि हमारे पास 100 g विलयन है। (हम विलयन की किसी भी मात्रा से प्रारंभ कर सकते हैं क्योंकि परिणाम समान ही होगा।) विलयन में 20 g एथिलीन ग्लाइकॉल व 80 g जल होगा।

$C_2H_6O_2$ का आण्विक द्रव्यमान = $(12 \times 2) + (1 \times 6) + (16 \times 2) = 62\ g\ mol^{-1}$

$$C_2H_6O_2 \text{ के mol} = \frac{20\ g}{62\ g\ mol^{-1}} = 0.322\ mol$$

$$\text{जल के mol} = \frac{80\ g}{18\ g\ mol^{-1}} = 4.444\ mol$$

$$x_{\text{ग्लाइकॉल}} = \frac{C_2H_6O_2 \text{ के mol}}{C_2H_6O_2 \text{ के mol} + H_2O \text{ के mol}} = \frac{0.322\ mol}{0.322\ mol + 4.444\ mol} = 0.068$$

इसी प्रकार,

$$x_{\text{जल}} = \frac{4.444\ mol}{0.322\ mol + 4.444\ mol} = 0.932$$

जल के मोल-अंश की गणना निम्नलिखित प्रकार से भी की जा सकती है।

$1 - 0.068 = 0.932$

(vi) मोलरता

एक लीटर (1 क्यूबिक डेसीमीटर) विलयन में घुले हुए विलेय के मोलों की संख्या को उस विलयन की मोलरता (M) कहते हैं।

$$\text{मोलरता} = \frac{\text{विलेय के मोल}}{\text{विलयन का लीटर में आयतन}} \qquad (1.8)$$

उदाहरणार्थ NaOH के $0.25\ mol\ L^{-1}$ (0.25 M) विलयन का तात्पर्य है कि NaOH के 0.25 मोल को 1 लीटर (एक क्यूबिक डेसीमीटर) विलयन में घोला गया है।

उदाहरण 1.2 उस विलयन की मोलरता की गणना कीजिए, जिसमें 5 g NaOH, 450 mL विलयन में घुला हुआ है।

हल

$$\text{NaOH के मोल} = \frac{5\ g}{40\ g\ mol^{-1}} = 0.125\ mol$$

$$\text{विलयन का लीटर में आयतन} = \frac{450\ mL}{1000\ mL\ L^{-1}}$$

$$\text{समीकरण (1.8) का उपयोग करने पर मोलरता} = \frac{0.125\ mol \times 1000\ mL\ L^{-1}}{450\ mL}$$

$= 0.278\ M$

$= 0.278\ mol\ L^{-1}$

$= 0.278\ mol\ dm^{-3}$

© NCERT not to be republished

(vii) मोललता

किसी विलयन की मोललता (m) 1 kg विलायक में उपस्थित विलेय के मोलों की संख्या के रूप में परिभाषित की जाती है और इसे निम्न प्रकार से व्यक्त करते हैं–

$$\text{मोललता (m)} = \frac{\text{विलेय के मोल}}{\text{विलायक का किलोग्राम में द्रव्यमान}} \quad (1.9)$$

उदाहरणार्थ, 1.00 mol kg^{-1} (1.00 m) KCl का जलीय विलयन से तात्पर्य है कि 1 mol (74.5 g) KCl को 1 kg जल में घोला गया है। विलयनों की सांद्रता व्यक्त करने की प्रत्येक विधि के अपने-अपने गुण एवं दोष होते हैं।

द्रव्यमान प्रतिशत, ppm मोल-अंश तथा मोललता ताप पर निर्भर नहीं करते, जबकि मोलरता ताप पर निर्भर करती है। ऐसा इसलिए होता है कि आयतन ताप पर निर्भर करता है जबकि द्रव्यमान नहीं।

उदाहरण 1.3 2.5 g एथेनोइक अम्ल (CH_3COOH) के 75 g बेन्जीन में विलयन की मोललता की गणना करो।

हल $C_2H_4O_2$ का मोलर द्रव्यमान $= (12 \times 2) + (1 \times 4) + (16 \times 2) = 60 \text{ g mol}^{-1}$

$$C_2H_4O_2 \text{ के मोल} = \frac{2.5 \text{ g}}{60 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0417 \text{ mol}$$

$$\text{बेन्जीन का kg में द्रव्यमान} = \frac{75 \text{ g}}{1000 \text{ g kg}^{-1}} = 75 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

$$C_2H_4O_2 \text{ की मोललता} = \frac{C_2H_4O_2 \text{ के mol}}{\text{बेन्जीन का kg में द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{0.0417 \text{ mol} \times 1000 \text{ g kg}^{-1}}{75 \text{ g}} = 0.556 \text{ mol kg}^{-1}$$

पाठ्यनिहित प्रश्न

1.1 यदि 22 g बेन्जीन में 22 g कार्बनटेट्राक्लोराइड घुली हो तो बेन्जीन एवं कार्बन टेट्राक्लोराइड के द्रव्यमान प्रतिशत की गणना कीजिए।

1.2 एक विलयन में बेन्जीन का 30 द्रव्यमान % कार्बनटेट्राक्लोराइड में घुला हुआ हो तो बेन्जीन के मोल-अंश की गणना कीजिए।

1.3 निम्नलिखित प्रत्येक विलयन की मोलरता की गणना कीजिए–

(क) 30 g, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 4.3 लीटर विलयन में घुला हुआ हो

(ख) 30 mL 0.5 M H_2SO_4 को 500 mL तनु करने पर।

1.4 यूरिया (NH_2CONH_2) के 0.25 मोलर, 2.5 kg जलीय विलयन को बनने के लिए आवश्यक यूरिया के द्रव्यमान की गणना कीजिए।

1.5 20% (*w/w*) जलीय KI का घनत्व 1.202 g mL^{-1} हो तो KI विलयन की (क) मोललता, (ख) मोलरता, (ग) मोल-अंश की गणना कीजिए।

© NCERT not to be republished

1.3 विलेयता

किसी अवयव की विलेयता एक निश्चित ताप पर विलायक की निश्चित मात्रा में घुली हुई उस पदार्थ की अधिकतम मात्रा होती है। यह विलेय एवं विलायक की प्रकृति तथा ताप एवं दाब पर निर्भर करती है। आइए हम इन कारकों के प्रभाव का अध्ययन ठोस अथवा गैस की द्रवों में विलेयता पर करें।

1.3.1 ठोसों की द्रवों में विलेयता

प्रत्येक ठोस दिए गए द्रव में नहीं घुलता जैसे सोडियम क्लोराइड व शर्करा जल में आसानी से घुल जाते हैं, जबकि नैफ़्थैलीन और ऐन्थ्रासीन नहीं घुलते। दूसरी ओर नैफ़्थैलीन व ऐन्थ्रासीन बेन्जीन में आसानी से घुल जाते हैं, जबकि सोडियम क्लोराइड व शर्करा नहीं घुलते। यह देखा गया है कि ध्रुवीय विलेय, ध्रुवीय विलायकों में घुलते हैं जबकि अध्रुवीय विलेय अध्रुवीय विलायकों में। सामान्यत: एक विलेय विलायक में घुल जाता है, यदि दोनों में अंतराआण्विक अन्योन्यक्रियाएं समान हों। हम कह सकते हैं कि **"समान-समान को घोलता है" ("like dissolves like")**

जब एक ठोस विलेय, द्रव विलायक में डाला जाता है तो यह उसमें घुलने लगता है। यह प्रक्रिया **विलीनीकरण** (घुलना) कहलाती है। इससे विलयन में विलेय की सांद्रता बढ़ने लगती है। इसी समय विलयन में से कुछ विलेय के कण ठोस विलेय के कणों के साथ संघट्ट कर विलयन से अलग हो जाते हैं। यह प्रक्रिया **क्रिस्टलीकरण** कहलाती है। एक ऐसी स्थिति आती है, जब दोनों प्रक्रियाओं की गति समान हो जाती है। इस परिस्थिति में विलयन में जाने वाले विलेय कणों की संख्या विलयन से पृथक्कारी विलेय के कणों की संख्या के बराबर होगी और गतिक साम्य की प्रावस्था पहुँच जाएगी। इस स्थिति में दिए गए ताप व दाब पर विलयन में उपस्थित विलेय की सांद्रता स्थिर रहेगी।

$$\text{विलेय} + \text{विलायक} \rightleftharpoons \text{विलयन} \qquad (1.10)$$

जब गैस को द्रवीय विलायकों में घोला जाता है तब भी ऐसा ही होता है। इस प्रकार का विलयन जिसमें दिए गए ताप एवं दाब पर और अधिक विलेय नहीं घोला जा सके, **संतृप्त विलयन** कहलाता है, एवं वह विलयन जिसमें उसी ताप पर और अधिक विलेय घोला जा सके, **असंतृप्त विलयन** कहलाता है। वह विलयन जो कि बिना घुले विलेय के साथ गतिक साम्य में होता है; संतृप्त विलयन कहलाता है एवं इसमें विलायक की दी गई मात्रा में घुली हुई, विलेय की अधिकतम मात्रा होती है। ऐसे विलयनों में विलेय की सांद्रता उसकी विलेयता कहलाती है।

पहले हम देख चुके हैं कि एक पदार्थ में दूसरे की विलेयता पदार्थों की प्रकृति पर निर्भर करती है। इसके अतिरिक्त दो अन्य कारक, ताप एवं दाब भी इस प्रक्रिया को नियंत्रित करते हैं।

ताप का प्रभाव

ठोसों की द्रवों में विलेयता पर ताप परिवर्तन का महत्वपूर्ण प्रभाव पड़ता है। समीकरण (1.10) द्वारा प्रदर्शित साम्य का अध्ययन करें, गतिक साम्य होने के कारण इसे **ले-शातैलिये** नियम का पालन करना चाहिए। सामान्यत: यदि *निकट संतृप्तता प्राप्त* विलयन में घुलने की प्रक्रिया उष्माशोषी ($\Delta_{\text{विलयन}}H > 0$) हो तो ताप के बढ़ने पर विलेयता बढ़नी चाहिए और यदि यह उष्माक्षेपी ($\Delta_{\text{विलयन}}H < 0$) हो तो विलेयता कम होनी चाहिए। ऐसा प्रयोगात्मक रूप से भी देखा गया है।

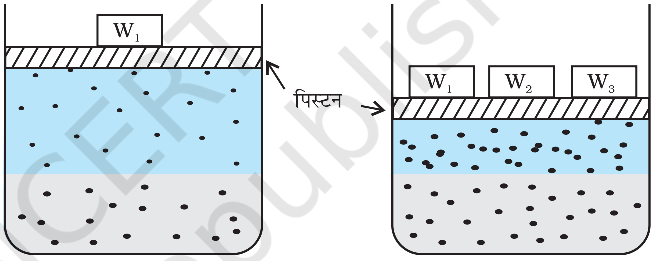
© NCERT not to be republished

दाब का प्रभाव

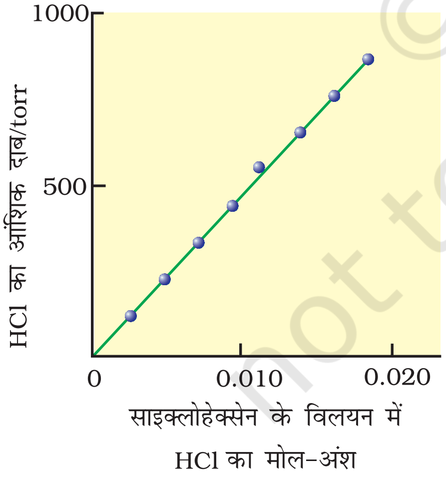
ठोसों की द्रवों में विलेयता पर दाब का कोई सार्थक प्रभाव नहीं होता। ऐसा इसलिए होता है; क्योंकि ठोस एवं द्रव अत्यधिक असंपीड्य होते हैं एवं दाब परिवर्तन से सामान्यत: अप्रभावित रहते हैं।

1.3.2 गैसों की द्रवों में विलेयता

बहुत सी गैसें जल में घुल जाती हैं। ऑक्सीजन जल में बहुत कम मात्रा में घुलती है। ऑक्सीजन की यह घुली हुई मात्रा जलीय जीवन को जीवित रखती है। दूसरी ओर हाइड्रोजन क्लोराइड गैस (HCl) जल में अत्यधिक घुलनशील होती है। गैसों की द्रवों में विलेयता ताप एवं दाब द्वारा बहुत अधिक प्रभावित होती है। दाब बढ़ने पर गैसों की विलेयता बढ़ती जाती है। चित्र 1.1 (क) में दर्शाये गए गैसों के विलयन के एक निकाय का p दाब एवं T ताप पर अध्ययन करते हैं जिसका निचला भाग विलयन है एवं ऊपरी भाग गैसीय है। मान लें कि यह निकाय गतिक साम्य अवस्था में है; अर्थात् इन परिस्थितियों में गैसीय कणों के विलयन में जाने व उसमें से निकलने की गति समान है। अब गैस के कुछ आयतन को संपीडित कर विलयन पर दाब बढ़ाते हैं (चित्र 1.1 ख)। इससे विलयन के ऊपर उपस्थित गैसीय कणों की संख्या प्रति इकाई आयतन में बढ़ जाएगी तथा गैसीय कणों की, विलयन की सतह में प्रवेश करने के लिए, उससे टकराने की दर भी बढ़ जाएगी। इससे गैस की विलेयता तब तक बढ़ेगी जब तक कि एक नया साम्य स्थापित न हो जाए। अत: विलयन पर दाब बढ़ने से गैस की विलेयता बढ़ती है।



चित्र 1.1— गैस की विलेयता पर दाब का प्रभाव। विलेय गैस की सांद्रता विलयन के ऊपर उपस्थित गैस पर लगाए गए दाब के समानुपाती होती है।



चित्र 1.2— HCl गैस की साइक्लोहेक्सेन में 293 K पर विलेयता के प्रायोगिक परिणाम। रेखा का ढाल हेनरी स्थिरांक K_H को व्यक्त करता है।

सर्वप्रथम गैस की विलायक में विलेयता तथा दाब के मध्य मात्रात्मक संबंध हेनरी ने दिया, जिसे **हेनरी नियम** कहते हैं। **इसके अनुसार स्थिर ताप पर किसी गैस की द्रव में विलेयता द्रव अथवा विलयन की सतह पर पड़ने वाले गैस के आंशिक दाब के समानुपाती होती है।** डाल्टन, जो हेनरी के समकालीन था, ने भी स्वतंत्र रूप से निष्कर्ष निकाला कि किसी द्रवीय विलयन में गैस की विलेयता गैस के आंशिक दाब पर निर्भर करती है। यदि हम विलयन में गैस के मोल-अंश को उसकी विलेयता का माप मानें तो यह कहा जा सकता है कि **किसी विलयन में गैस का मोल-अंश उस विलयन के ऊपर उपस्थित गैस के आंशिक दाब के समानुपाती होता है।** सामान्य रूप से हेनरी नियम के अनुसार **"किसी गैस का वाष्प अवस्था में आंशिक दाब (p), उस विलयन में गैस के मोल-अंश (x) के समानुपाती होता है"** अथवा

$$p = K_H x \qquad (1.11)$$

यहाँ K_H हेनरी स्थिरांक है। यदि हम गैस के आंशिक दाब एवं विलयन में गैस के मोल-अंश के मध्य आलेख खींचें तो हमें चित्र 1.2 में दर्शाया गया आलेख प्राप्त होगा।

Rationalised 2023-24

समान ताप पर विभिन्न गैसों के लिए K_H का मान भिन्न-भिन्न होता है (सारणी 1.2)। इससे निष्कर्ष निकलता है कि K_H का मान गैस की प्रकृति पर निर्भर करता है।

समीकरण 1.11 से स्पष्ट है कि दिए गए दाब पर K_H का मान जितना अधिक होगा, द्रव में गैस की विलेयता उतनी ही कम होगी। सारणी 1.2 से देखा जा सकता है कि N_2 एवं O_2 दोनों के लिए ताप बढ़ने पर K_H का मान बढ़ता है, जिसका अर्थ है कि ताप बढ़ने पर इन गैसों की विलेयता घटती है। यही कारण है कि जलीय स्पीशीज़ के लिए गर्म जल की तुलना में ठंडे जल में रहना अधिक आरामदायक होता है।

सारणी 1.2– जल में कुछ गैसों के लिए हेनरी स्थिरांक (K_H) का मान

गैस	ताप/K	K_H / kbar	गैस	ताप/K	K_H / kbar
He	293	144.97	आर्गन	298	40.3
H_2	293	69.16	CO_2	298	1.67
N_2	293	76.48	फार्मेल्डीहाइड	298	1.83×10^{-5}
N_2	303	88.84	मेथेन	298	0.413
O_2	293	34.86	वाइनिल क्लोराइड	298	0.611
O_2	303	46.82			

उदाहरण 1.4 यदि N_2 गैस को 293 K पर जल में से प्रवाहित किया जाए तो एक लीटर जल में कितने मिलीमोल N_2 गैस विलेय होगी? N_2 का आंशिक दाब 0.987 bar है तथा 293 K पर N_2 के लिए K_H का मान 76.48 kbar है।

हल किसी गैस की विलेयता जलीय विलयन में उसके मोल-अंश से संबंधित होती है। विलयन में गैस के मोल-अंश की गणना हेनरी नियम से की जा सकती है। अतैव–

$$x\,(\text{नाइट्रोजन}) = \frac{p\,(\text{नाइट्रोजन})}{K_H} = \frac{0.987\text{ bar}}{76{,}480\text{ bar}} = 1.29\times10^{-5}$$

एक लीटर जल में उसके 55.5 मोल होते हैं माना कि विलयन में N_2 के मोलों की संख्या n है।

$$x\,(\text{नाइट्रोजन}) = \frac{n\text{ mol}}{n\text{ mol} + 55.5\text{ mol}} = \frac{n}{55.5} = 1.29\times10^{-5}$$

(चूँकि भिन्न के हर में 55.5 की तुलना में n का मान बहुत कम है अत: इसे छोड़ दिया गया है।)

इस प्रकार–

$$n = 1.29\times10^{-5}\times55.5\text{ mol}$$
$$= 7.16\times10^{-4}\text{ mol}$$
$$= \frac{7.16\times10^{-4}\text{ mol}\times1000\text{ m mol}}{1\text{ mol}}$$
$$= 0.716\text{ m mol}$$

© NCERT not to be republished

हेनरी नियम के उद्योगों में अनेक अनुप्रयोग हैं एवं यह कुछ जैविक घटनाओं को समझाता है। इनमें से कुछ ध्यान आकर्षित करने वाली इस प्रकार हैं —

- सोडा-जल एवं शीतल पेयों में CO_2 की विलेयता बढ़ाने के लिए बोतल को अधिक दाब पर बंद किया जाता है।
- गहरे समुद्र में श्वास लेते हुए गोताखोरों को अधिक दाब पर गैसों की अधिक घुलनशीलता का सामना करना पड़ सकता है। अधिक बाहरी दाब के कारण श्वास के साथ ली गई वायुमंडलीय गैसों की विलेयता रुधिर में अधिक हो जाती है। जब गोताखोर सतह की ओर आते हैं, बाहरी दाब धीरे-धीरे कम होने लगता है। इसके कारण घुली हुई गैसें बाहर निकलती हैं, इससे रुधिर में नाइट्रोजन के बुलबुले बन जाते हैं। यह केशिकाओं में अवरोध उत्पन्न कर देता है और एक चिकत्सीय अवस्था उत्पन्न कर देता है जिसे बेंड्स (Bends) कहते हैं, यह अत्यधिक पीड़ादायक एवं जानलेवा होता है। बेंड्स से तथा नाइट्रोजन की रूधिर में अधिक मात्रा के ज़हरीले प्रभाव से बचने के लिए, गोताखोरों द्वारा श्वास लेने के लिए उपयोग किए जाने वाले टैंकों में, हीलियम मिलाकर तनु की गई वायु को भरा जाता है (11.7% हीलियम, 56.2% नाइट्रोजन तथा 32.1% ऑक्सीजन)।
- अधिक ऊँचाई वाली जगहों पर ऑक्सीजन का आंशिक दाब सतही स्थानों से कम होता है अत: इन जगहों पर रहने वाले लोगों एवं आरोहकों के रुधिर और ऊतकों में ऑक्सीजन की सांद्रता निम्न हो जाती है। इसके कारण आरोहक कमज़ोर हो जाते हैं और स्पष्टतया सोच नहीं पाते। इन लक्षणों को *ऐनॉक्सिया* कहते हैं।

ताप का प्रभाव

ताप के बढ़ने पर किसी गैस की द्रवों में विलेयता घटती है। घोले जाने पर गैस के अणु द्रव प्रावस्था में विलीन होकर उसमें उपस्थित होते हैं अत: विलीनीकरण के प्रक्रम को संघनन के समकक्ष समझा जा सकता है तथा इस प्रक्रम में ऊर्जा उत्सर्जित होती है। हम पिछले खंड में पढ़ चुके हैं कि विलीनीकरण की प्रक्रिया एक गतिक साम्य की अवस्था में होती है अत: इसे ले-शातैलिये नियम का पालन करना चाहिए। चूँकि घुलनशीलता एक उष्माक्षेपी प्रक्रिया है; अत: ताप बढ़ने पर विलेयता घटनी चाहिए।

पाठ्यनिहित प्रश्न

1.6 सड़े हुए अंडे जैसी गंध वाली विषैली गैस H_2S गुणात्मक विश्लेषण में उपयोग की जाती है। यदि H_2S गैस की जल में STP पर विलेयता 0.195 M हो तो हेनरी स्थिरांक की गणना कीजिए।

1.7 298 K पर CO_2 गैस की जल में विलेयता के लिए हेनरी स्थिरांक का मान 1.67×10^8 Pa है। 500 mL सोडा जल 2.5 atm दाब पर बंद किया गया। 298 K ताप पर घुली हुई CO_2 की मात्रा की गणना कीजिए।

1.4 द्रवीय विलयनों का वाष्प दाब

जब विलायक कोई द्रव होता है तो द्रवीय विलयन बनते हैं। विलेय एक गैस, द्रव या ठोस हो सकता है। गैसों के द्रवों में विलयनों का अध्ययन हम पहले ही खंड 1.3.2 में कर चुके हैं। अब हम द्रवों और ठोसों के द्रवों में विलयनों का अध्ययन करेंगे। इस प्रकार के विलयनों में एक या अधिक अवयव वाष्पशील हो सकते हैं। सामान्यत: द्रवीय विलायक वाष्पशील होते हैं। विलेय वाष्पशील हो भी सकते हैं अथवा नहीं भी। हम यहाँ केवल द्विअंगी विलयनों के गुणों का अध्ययन करेंगे, अर्थात् वे विलयन जिनमें दो अवयव होते हैं यानी कि (1) द्रवों का द्रवों में विलयन तथा (2) ठोसों का द्रवों में विलयन।

© NCERT not to be republished

1.4.1 द्रव-द्रव विलयनों का वाष्प दाब

आइए, हम दो वाष्पशील द्रवों के द्विअंगी विलयन का अध्ययन करें और इसके दोनों अवयवों को 1 व 2 से अंकित करें। एक बंद पात्र में लेने पर दोनों अवयव वाष्पीकृत होंगे तथा अंततः वाष्प प्रावस्था एवं द्रव प्रावस्था के मध्य एक साम्य स्थापित हो जाएगा। मान लीजिए इस अवस्था में कुल दाब $p_{कुल}$ तथा अवयव 1 एवं 2 के आंशिक वाष्प दाब क्रमशः p_1 एवं p_2 हैं। यह आंशिक वाष्प दाब, अवयव 1 एवं 2 के मोल-अंश, क्रमशः x_1 व x_2 से संबंधित हैं।

फ्रेंच रसायनज्ञ फ्रेंसियस मार्टे राउल्ट (1886) ने इनके बीच एक मात्रात्मक संबंध दिया। यह संबंध **राउल्ट नियम** के नाम से जाना जाता है। इसके अनुसार **वाष्पशील द्रवों के विलयन में प्रत्येक अवयव का आंशिक दाब विलयन में उसके मोल-अंश के समानुपाती होता है।** अतः अवयव 1 के लिए–

$$p_1 \propto x_1$$

और $$p_1 = p_1^0 \, x_1 \qquad (1.12)$$

जहाँ p_1^0 शुद्ध घटक 1 का समान ताप पर वाष्प दाब है

इसी प्रकार अवयव 2 के लिए–

$$p_2 = p_2^0 \, x_2 \qquad (1.13)$$

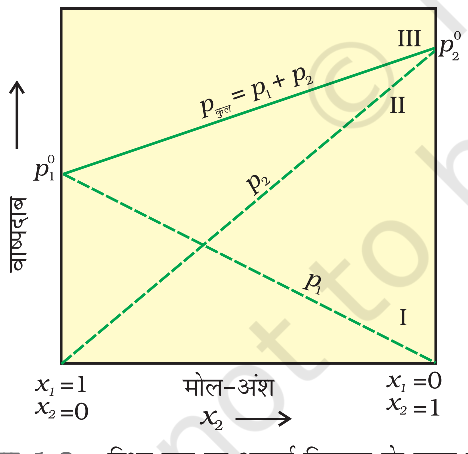
जहाँ p_2^0 शुद्ध घटक 2 के वाष्प दाब को प्रदर्शित करता है।

डाल्टन के आंशिक दाब के नियमानुसार पात्र में विलयन अवस्था का कुल दाब ($p_{कुल}$) विलयनों के अवयवों के आंशिक दाब के जोड़ के बराबर होता है इसलिए–

$$p_{कुल} = p_1 + p_2 \qquad (1.14)$$

p_1 व p_2 के मान रखने पर हम पाते हैं कि–

$$p_{कुल} = x_1 \, p_1^0 + x_2 \, p_2^0$$
$$= (1 - x_2) \, p_1^0 + x_2 \, p_2^0 \qquad (1.15)$$
$$= p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) \, x_2 \qquad (1.16)$$



चित्र 1.3— स्थिर ताप पर आदर्श विलयन के वाष्प दाब एवं मोल-अंश का आलेख असतत रेखाएँ I एवं II घटकों के आंशिक दाब को व्यक्त करती हैं (आलेख से देखा जा सकता है कि p_1 तथा p_2 क्रमशः x_1 एवं x_2 के समानुपाती हैं) चित्र में अंकित रेखा III कुल वाष्प दाब दर्शाती है।

समीकरण 1.16 से निम्नलिखित परिणाम निकाले जा सकते हैं।

(i) किसी विलयन के कुल वाष्प दाब को उसके किसी अवयव के मोल-अंश से संबंधित किया जा सकता है।

(ii) किसी विलयन का कुल वाष्प दाब अवयव 2 के मोल-अंश के साथ रेखीय रूप से परिवर्तित होता है।

(iii) शुद्ध अवयव 1 व 2 के वाष्प दाब पर निर्भर रहते हुए विलयन का कुल वाष्प दाब अवयव 1 के मोल-अंश के बढ़ने से कम या ज़्यादा होता है।

किसी विलयन के लिए p_1 अथवा p_2 का x_1 तथा x_2 के विरुद्ध आलेख चित्र 1.3 की तरह रेखीय आलेख होता है। जब x_1 व x_2 का मान 1 होता है तो ये रेखाएँ (I व II) क्रमशः बिंदु p_1^0 व p_2^0 से होकर गुज़रती हैं। इसी प्रकार से $p_{कुल}$ का x_2 के विरुद्ध आलेख (लाइन III) भी रेखीय होता है (चित्र 1.3)। $p_{कुल}$ का न्यूनतम मान p_1^0 तथा अधिकतम मान p_2^0 है। यहाँ घटक 1 घटक 2 की तुलना में कम वाष्पशील है अर्थात् $p_1^0 < p_2^0$।

Rationalised 2023-24

विलयन के साथ साम्य में वाष्प प्रावस्था के संघटन का निर्धारण अवयवों के आंशिक दाब से निर्धारित किया जा सकता है। यदि y_1 एवं y_2 क्रमशः अवयव 1 व 2 के वाष्पीय अवस्था में मोल-अंश हों तब डाल्टन के आंशिक दाब के नियम का उपयोग करने पर–

$$p_1 = y_1 p_{कुल} \quad (1.17)$$

$$p_2 = y_2 p_{कुल} \quad (1.18)$$

सामान्यतः $$p_i = y_i p_{कुल} \quad (1.19)$$

उदाहरण 1.5 298 K पर क्लोरोफार्म ($CHCl_3$) एवं डाइक्लोरोमेथेन (CH_2Cl_2) के वाष्प दाब क्रमशः 200 mm Hg व 415 mm Hg हैं।

(i) 25.5 g $CHCl_3$ व 40 g CH_2Cl_2 को मिलाकर बनाए गए विलयन के वाष्प दाब की गणना 298 K पर कीजिए।

(ii) वाष्पीय प्रावस्था के प्रत्येक अवयव के मोल-अंश की गणना कीजिए?

हल (i) CH_2Cl_2 का मोलर द्रव्यमान = (12 × 1) + (1 × 2) + (2 × 35.5) = 85 g mol^{-1}

$CHCl_3$ का मोलर द्रव्यमान = (12 × 1) + (1 × 1) + (3 × 35.5) = 119.5 g mol^{-1}

$$CH_2Cl_2 \text{ के मोल} = \frac{40\ g}{85\ g\ mol^{-1}} = 0.47\ mol$$

$$CHCl_3 \text{ के मोल} = \frac{25.5\ g}{119.5\ g\ mol^{-1}} = 0.213\ mol$$

कुल मोल = 0.47 + 0.213 = 0.683 mol

$$x_{CH_2Cl_2} = \frac{0.47\ mol}{0.683\ mol} = 0.688\ ; \quad x_{CHCl_3} = 1.00 - 0.688 = 0.312$$

समीकरण 1.16 से–

$$p_{कुल} = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)\, x_2 = 200 + (415 - 200) \times 0.688$$

$$= 200 + 147.9 = 347.9\ mm\ Hg$$

(ii) समीकरण 1.19, $y_i = p_i / p_{कुल}$ का उपयोग करने पर हम गैस प्रावस्था में अवयवों के मोल-अंश की गणना कर सकते हैं।

$p_{CH_2Cl_2}$ = 0.688 × 415 mm Hg = 285.5 mm Hg

p_{CHCl_3} = 0.312 × 200 mm Hg = 62.4 mm Hg

$y_{CH_2Cl_2}$ = 285.5 mm Hg / 347.9 mm Hg = 0.82

y_{CHCl_3} = 62.4 mm Hg / 347.9 mm Hg = 0.18

नोट - चूँकि $CHCl_3$ की तुलना में CH_2Cl_2 ज़्यादा वाष्पशील घटक है ($p^0_{CH_2Cl_2}$ = 415 mm Hg और $p^0_{CHCl_3}$ = 200 mm Hg) और वाष्पीय प्रावस्था में अधिक CH_2Cl_2 है (= 0.82 तथा y_{CHCl_3} = 0.18), अतः इससे यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि **"साम्यावस्था में वाष्प प्रावस्था हमेशा उस अवयव की धनी होती है जो अधिक वाष्पशील होता है।"**

© NCERT not to be republished

1.4.2 राउल्ट का नियम; हेनरी के नियम की एक विशेष स्थिति

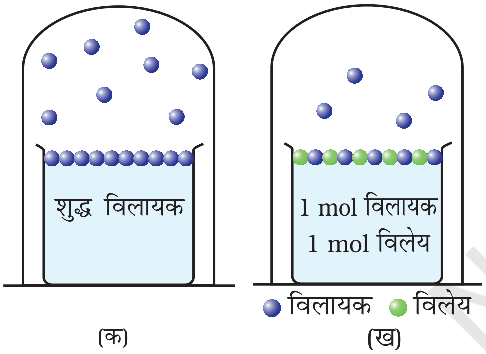
राउल्ट के नियम के अनुसार किसी विलयन में उसके वाष्पशील घटक का वाष्प दाब $p_i = x_i\ p_i^0$ द्वारा व्यक्त किया जाता है। किसी द्रव में गैस के विलयन के प्रकरण में गैसीय घटक इतना वाष्पशील है कि वह गैस रूप में ही रहता है तथा हम जानते हैं कि उसकी घुलनशीलता हेनरी के नियम से निर्धारित होती है जिसके अनुसार–

$$p = K_H\ x$$

यदि हम राउल्ट के नियम व हेनरी के नियम की तुलना करें तो देखा जा सकता है कि वाष्पशील घटक अथवा गैस का आंशिक दाब विलयन में उसके मोल-अंश के समानुपाती होता है केवल समानुपातिक स्थिरांक K_H एवं p_i^0 में भिन्नता होती है। इस प्रकार राउल्ट का नियम, हेनरी के नियम की एक विशेष स्थिति है जिसमें K_H का मान p_i^0 के मान के बराबर हो जाता है।

1.4.3 ठोस पदार्थों का द्रवों में विलयन एवं उनका वाष्पदाब

विलयनों का एक अलग महत्त्वपूर्ण वर्ग द्रवों में घुले हुए ठोस पदार्थों का है। उदाहरणार्थ, सोडियम क्लोराइड, ग्लूकोस, यूरिया एवं शर्करा का जल में विलयन और आयोडीन, गंधक जैसे ठोसों का कार्बन डाइ सल्फाइड में विलयन। इन विलयनों के कुछ भौतिक गुण शुद्ध विलायकों से बहुत अलग होते हैं, उदाहरण है— वाष्प दाब। किसी दिए गए ताप पर द्रव वाष्पित होता है तथा साम्यावस्था पर द्रव की वाष्प का, द्रव प्रावस्था पर डाला गया दाब उस द्रव का वाष्प दाब कहलाता है (चित्र 1.4 क)। शुद्ध द्रवों की सारी सतह द्रव के अणुओं द्वारा घिरी रहती है। यदि किसी विलायक में एक अवाष्पशील विलेय डालकर विलयन बनाया जाए तो इस विलयन का वाष्प दाब केवल विलायक के वाष्पदाब के कारण होता है (चित्र 1.4 ख)। दिए गए ताप पर विलयन का यह वाष्प दाब शुद्ध विलायक के वाष्पदाब से कम होता है। विलयन की सतह पर विलेय व विलायक दोनों के अणु उपस्थित रहते हैं। अतः सतह का विलायक के अणुओं से घिरा भाग कम रह जाता है। इसके कारण सतह छोड़कर जाने वाले विलायक अणुओं की संख्या भी तदनुसार घट जाती है, अतः विलायक का वाष्प दाब भी कम हो जाता है।



चित्र 1.4— विलायक में विलेय की उपस्थिति के फलस्वरूप विलायक के वाष्प दाब में कमी

(क) विलायक के अणुओं का उसकी सतह से वाष्पन,

(ख) विलयन में विलेय के कण को से दर्शाया गया है यह भी सतह का कुछ भाग घेरते हैं।

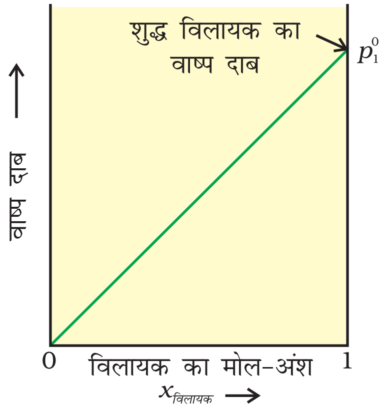
विलायक के वाष्प दाब में कमी विलयन में उपस्थित अवाष्पशील विलेय की मात्रा पर निर्भर करती है उसकी प्रकृति पर नहीं, उदाहरणार्थ, 1 kg जल में 1.0 मोल सुक्रोस मिलाने पर जल के वाष्प दाब में कमी लगभग वही होती है जो कि 1.0 मोल यूरिया को जल की उसी मात्रा में उसी ताप पर मिलाने से होती है। राउल्ट नियम को सामान्यतः इस प्रकार व्यक्त किया जाता है **"किसी विलयन के प्रत्येक वाष्पशील अवयव का आंशिक वाष्प दाब इसके मोल-अंश के समानुपाती होता है।"** अब हम द्विअंगी विलयन में विलायक को 1 व विलेय को 2 से व्यक्त करते हैं। जब विलेय अवाष्पशील होता है तो केवल विलायक अणु ही वाष्प अवस्था में होते हैं और वाष्प दाब का कारण होते हैं। यदि p_1 विलायक का वाष्प दाब व x_1 इसका मोल-अंश हो, एवं p_1^0 इसकी शुद्ध अवस्था का वाष्पदाब हो, तो राउल्ट के नियमानुसार–

$$p_1 \propto x_1$$

और $$p_1 = x_1\ p_1^0 \qquad (1.20)$$

© NCERT not to be republished

समानुपाती स्थिरांक शुद्ध विलायक के वाष्प दाब p_1^0 के बराबर होता है, विलायक के वाष्प दाब व मोल-अंश प्रभाज के मध्य खींचा गया आलेख रेखीय होता है (चित्र 1.5)।



चित्र 1.5— यदि कोई विलयन सभी सांद्रणों के लिए राउल्ट के नियम का पालन करता है तो उसका वाष्प दाब एक सरल रेखा में शून्य से शुद्ध विलायक के वाष्प दाब तक बढ़ता जाता है।

1.5 आदर्श एवं अनादर्श विलयन

द्रव-द्रव विलयनों को राउल्ट के नियम के आधार पर आदर्श एवं अनादर्श विलयनों में वर्गीकृत किया जा सकता है।

1.5.1 आदर्श विलयन

ऐसे विलयन जो सभी सांद्रताओं पर राउल्ट के नियम का पालन करते हैं, **आदर्श विलयन** कहलाते हैं। आदर्श विलयन के दो अन्य मुख्य गुण भी होते हैं। मिश्रण बनाने के लिए शुद्ध अवयवों को मिश्रित करने पर मिश्रण बनाने का ऐंथैल्पी परिवर्तन तथा आयतन परिवर्तन शून्य होता है। अर्थात्

$$\Delta_{मिश्रण}H = 0, \qquad \Delta_{मिश्रण}V = 0 \qquad (1.21)$$

इसका तात्पर्य यह है कि अवयवों को मिश्रित करने पर उष्मा का उत्सर्जन अथवा अवशोषण नहीं होता। इसके अतिरिक्त विलयन का आयतन भी दोनों अवयवों के आयतन के योग के बराबर होता है। आण्विक स्तर पर विलयनों के आदर्श व्यवहार को अवयव A व B के अध्ययन द्वारा समझा जा सकता है। शुद्ध अवयवों में अंतराआण्विक आकर्षण अन्योन्यक्रियाएं A-A और B-B प्रकार की होती हैं। जबकि द्विअंगी विलयनों में इन दोनों अन्योन्यक्रियाओं के अतिरिक्त A-B प्रकार की अन्योन्यक्रियाएँ भी उपस्थित होंगी। यदि A-A व B-B के बीच अंतराआण्विक आकर्षण बल A-B के समान हों तो यह आदर्श विलयन बनाता है।

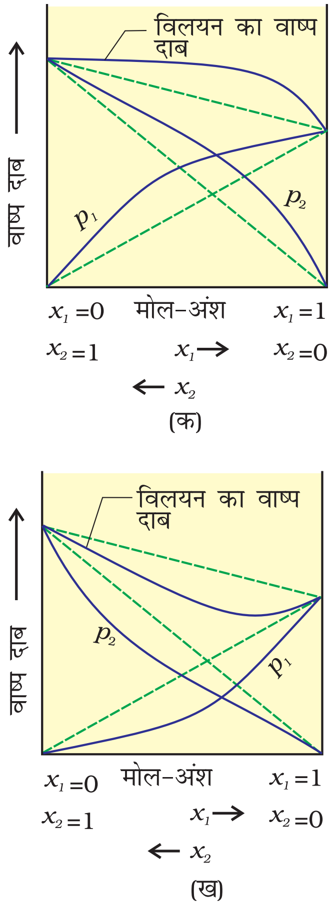
एक पूर्णरूपेण आदर्श विलयन की संभावना बहुत कम होती है, लेकिन कुछ विलयन व्यवहार में लगभग आदर्श होते हैं। n-हेक्सेन और n-हेप्टेन, ब्रोमोएथेन और क्लोरोएथेन तथा बेन्जीन और टॉलूईन आदि के विलयन इस वर्ग में आते हैं।

1.5.2 अनादर्श विलयन

जब कोई विलयन सभी सांद्रताओं पर राउल्ट के नियम का पालन नहीं करता तो वह **अनादर्श विलयन** कहलाता है। इस प्रकार के विलयनों का वाष्पदाब राउल्ट के नियम द्वारा प्रागुक्त (predict) किए गए वाष्प दाब से या तो अधिक होता है या कम (समीकरण 1.16)। यदि यह अधिक होता है तो यह विलयन राउल्ट नियम से **धनात्मक विचलन** प्रदर्शित करता है और यदि यह कम होता है तो यह **ऋणात्मक विचलन** प्रदर्शित करता है। ऐसे विलयनों के वाष्प दाब का मोल-अंश के सापेक्ष आलेख, चित्र 1.6 में दिखाया गया है।

© NCERT not to be republished

Rationalised 2023-24

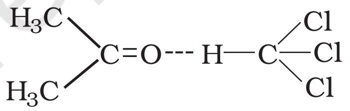


चित्र 1.6— द्विघटकीय निकाय का वाष्प दाब उनके संघटन के कारक के रूप में (क) राउल्ट के नियम से धनात्मक विचलन दर्शाने वाला विलयन (ख) राउल्ट के नियम से ऋणात्मक विचलन दर्शाने वाला विलयन

इन विचलनों का कारण आण्विक स्तर पर अन्योन्यक्रियाओं की प्रकृति में स्थित है। राउल्ट नियम से धनात्मक विचलन की स्थिति में, A-B अन्योन्यक्रियाएं A-A अथवा B-B के बीच अन्योन्यक्रियाओं की तुलना में कमज़ोर होती हैं अर्थात् इस स्थिति में विलेय-विलायक अणुओं के मध्य अंतराआण्विक आकर्षण बल विलेय-विलेय और विलायक-विलायक अणुओं की तुलना में कमज़ोर होते हैं। इसका मतलब इस प्रकार के विलयनों में से A अथवा B के अणु शुद्ध अवयव कि तुलना में अधिक आसानी से पलायन कर सकते हैं। इसके परिणाम स्वरूप वाष्प दाब में वृद्धि होती है जिससे धनात्मक विचलन होता है। एथेनॉल व ऐसीटोन का मिश्रण इसी प्रकार का व्यवहार दर्शाता है। शुद्ध एथेनॉल में अणुओं के मध्य हाइड्रोजन बंध होते हैं। इसमें ऐसीटोन मिलाने पर इसके अणु आतिथेय अणुओं के बीच आ जाते हैं, जिसके कारण आतिथेय अणुओं के बीच पहले से उपस्थित हाइड्रोजन बंध टूट जाते हैं। इससे अंतराआण्विक बल कमज़ोर हो जाने के कारण मिश्रण राउल्ट के नियम से धनात्मक विचलन (चित्र 1.6 क) दर्शाता है।

कार्बन डाइसल्फाइड को ऐसीटोन में मिलाने पर बने विलयन में विलेय-विलायक अणुओं के मध्य द्विध्रुवीय अन्योन्यक्रियाएं विलेय-विलेय और विलायक-विलायक अणुओं के मध्य अन्योन्यक्रियाओं से कमज़ोर होती हैं। यह विलयन भी धनात्मक विचलन दिखाता है।

राउल्ट के नियम से ऋणात्मक विचलन की स्थिति में A-A व B-B के बीच अंतराआण्विक आर्कषण बल A-B की तुलना में कमज़ोर होता है। इसके फलस्वरूप वाष्पदाब कम हो जाता है अतः ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित होता है। फ़ीनॉल व ऐनिलीन का मिश्रण इस प्रकार का उदाहरण है। इस स्थिति में फ़ीनॉलिक प्रोटॉन व ऐनिलीन के नाइट्रोजन अणु के एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल के मध्य अंतराआण्विक हाइड्रोजन बंध एक से अणुओं के मध्य हाइड्रोजन बंध की तुलना में मज़बूत होता है। इसी प्रकार से क्लोरोफॉर्म व ऐसीटोन का मिश्रण भी ऐसा विलयन बनता है जो राउल्ट के नियम से ऋणात्मक विचलन दर्शाता है। इसका कारण यह है कि क्लोरोफॉर्म का अणु ऐसीटोन के अणु के साथ हाइड्रोजन बंध बना सकता है जैसा कि आप नीचे दिए चित्र में देख सकते हैं।



ऐसीटोन एवं क्लोरोफॉर्म के मध्य हाइड्रोजन बंध

इसके कारण प्रत्येक घटक के अणुओं की पलायन की प्रवृत्ति कम हो जाती है, जिससे वाष्प दाब में कमी आ जाती है तथा राउल्ट नियम से ऋणात्मक विचलन होता है (चित्र 1.6 ख)।

कुछ द्रव मिश्रित करने पर **स्थिरक्वाथी** बनाते हैं जो ऐसे द्विघटकीय मिश्रण हैं, जिनका द्रव व वाष्प प्रावस्था में संघटन समान होता है तथा यह एक स्थिर ताप पर उबलते हैं। ऐसे प्रकरणों में घटकों को प्रभाजी आसवन द्वारा अलग नहीं किया जा सकता। स्थिरक्वाथी दो प्रकार के होते हैं, जिन्हें **न्यूनतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी** तथा **अधिकतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी** कहते हैं। विलयन जो एक निश्चित संगठन पर राउल्ट नियम से अत्यधिक धनात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं, न्यूनतमक्वथनांकी स्थिरक्वाथी बनाते हैं।

उदाहरणार्थ शर्कराओं के किण्वन से प्राप्त एथेनॉल एवं जल का मिश्रण प्रभाजी आसवन द्वारा जो विलयन देता है उसमें आयतन के आधार पर लगभग 95% तक ऐथनॉल होती है। एक बार यह संघटन प्राप्त कर लेने के पश्चात्, जो कि स्थिरक्वाथी संघटन है, द्रव व वाष्प का संघटन समान हो जाता है तथा इसके आगे पृथक्करण नहीं होता।

not to be republished © NCERT

वे विलयन जो कि राउल्ट नियम से बहुत अधिक ऋणात्मक विचलन दर्शाते हैं, एक विशिष्ट संघटन पर अधिकतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी बनाते हैं। नाइट्रिक अम्ल एवं जल का मिश्रण इस प्रकार के स्थिरक्वाथी का उदाहरण है। इस स्थिरक्वाथी के संघटन में लगभग 68% नाइट्रिक अम्ल एवं 32% जल (द्रव्यमान) होता है जिसका क्वथनांक 393.5 K होता है।

पाठ्यनिहित प्रश्न

1.8 350 K पर शुद्ध द्रवों A एवं B के वाष्पदाब क्रमशः 450 एवं 750 mm Hg हैं। यदि कुल वाष्पदाब 600 mm Hg हो तो द्रव मिश्रण का संघटन ज्ञात कीजिए। साथ ही वाष्प प्रावस्था का संघटन भी ज्ञात कीजिए।

1.6 अणुसंख्य गुणधर्म और आण्विक द्रव्यमान की गणना

खंड 1.4.3 में हमने जाना कि जब एक अवाष्पशील विलेय विलायक में डाला जाता है तो विलयन का वाष्प दाब घटता है। विलयन के कई गुण वाष्प दाब के अवनमन से संबंधित हैं, वे हैं— (1) विलायक के वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन (2) विलायक के हिमांक का अवनमन (3) विलायक के क्वथनांक का उन्नयन और (4) विलयन का परासरण दाब। **यह सभी गुण विलयन में उपस्थित कुल कणों की संख्या तथा विलेय कणों की संख्या के अनुपात पर निर्भर करते हैं न कि विलेय कणों की प्रकृति पर।** ऐसे गुणों को **अणुसंख्य गुण धर्म** कहते हैं। [अणुसंख्य, (colligative) *'लैटिन भाषा से जिसमें, 'को'*, का अर्थ है एक साथ और *'लिगेर'* का अर्थ है आबंधित] निम्नलिखित खंडों में हम एक-एक करके इन गुणों की विवेचना करेंगे।

1.6.1 वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन

खंड 1.4.3 में हमने सीखा कि किसी विलायक का विलयन में वाष्प दाब शुद्ध विलायक के वाष्प दाब से कम होता है। राउल्ट ने सिद्ध किया कि वाष्प दाब का अवनमन केवल विलेय कणों के सांद्रण पर निर्भर करता है, उनकी प्रकृति पर नहीं। खंड 1.4.3 में दिया गया समीकरण 1.20 विलयन के वाष्प दाब, विलायक के वाष्प दाब एवं मोल-अंश से संबंध स्थापित करता है अर्थात्–

$$p_1 = x_1\ p_1^0 \qquad (1.22)$$

विलायक के वाष्प दाब में अवनमन, Δp_1 को निम्न प्रकार से दिया जाता है–

$$\Delta p_1 = p_1^0 - p_1 = p_1^0 - p_1^0\ x_1$$

$$= p_1^0\ (1 - x_1) \qquad (1.23)$$

यह ज्ञात है कि $x_2 = 1 - x_1$ है, अतः समीकरण 1.23 निम्न प्रकार से बदल जाता है–

$$\Delta p_1 = x_2\ p_1^0 \qquad (1.24)$$

जिस विलयन में कई अवाष्पशील विलेय होते हैं, उसके वाष्पदाब का अवनमन विभिन्न विलेयों के मोल-अंश के योग पर निर्भर करता है।

समीकरण 1.24 को इस प्रकार लिख सकते हैं–

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 \qquad (1.25)$$

Rationalised 2023-24

पहले ही बताया जा चुका है कि समीकरण में बाईं ओर लिखा गया पद **वाष्पदाब का आपेक्षिक अवनमन कहलाता है तथा इसका मान विलेय के मोल-अंश के बराबर होता है** अतः उपरोक्त समीकरण को इस प्रकार लिख सकते हैं—

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{चूँकि } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \tag{1.26}$$

यहाँ n_1 और n_2 क्रमशः विलयन में उपस्थित विलायक और विलेय के मोलों की संख्या है। तनु विलयन के लिए $n_2 << n_1$, अतः n_2 को हर में से छोड़ देने पर–

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1^0} \tag{1.27}$$

या $$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{w_2 \times M_1}{M_2 \times w_1} \tag{1.28}$$

यहाँ w_1 और w_2 तथा M_1 और M_2 क्रमशः विलायक और विलेय की मात्रा और मोलर द्रव्यमान हैं।

समीकरण (1.28) में उपस्थित अन्य सभी मात्राएं ज्ञात होने पर विलेय के मोलर द्रव्यमान (M_2) को परिकलित किया जा सकता है।

उदाहरण 1.6 किसी ताप पर शुद्ध बेन्जीन का वाष्प दाब 0.850 bar है। 0.5 g अवाष्पशील विद्युतअनापघट्य ठोस को 39.0 g बेन्जीन (मोलर द्रव्यमान 78 g mol^{-1}) में घोला गया। प्राप्त विलयन का वाष्प दाब 0.845 bar है। ठोस का मोलर द्रव्यमान क्या है?

हल हमें ज्ञात मात्राएं इस प्रकार हैं—

p_1^0 = 0.850 bar; p = 0.845 bar; M_1 = 78 g mol^{-1}; w_2 = 0.5 g; w_1 = 39 g

समीकरण 1.28 में ये मान रखने पर

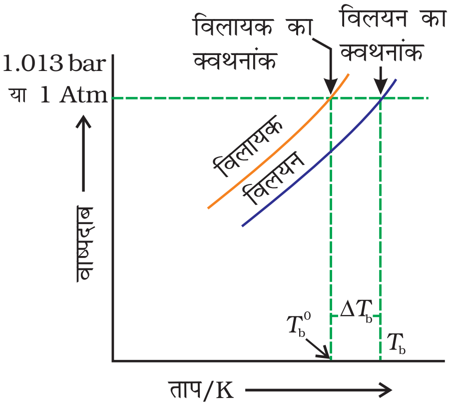
$$\frac{0.850 \text{ bar} - 0.845 \text{ bar}}{0.850 \text{ bar}} = \frac{0.5 \text{ g} \times 78 \text{ g mol}^{-1}}{M_2 \times 39 \text{ g}}$$

अतः, M_2 = 170 g mol^{-1}

1.6.2 क्वथनांक का उन्नयन

द्रव का ताप बढ़ने पर वाष्प दाब बढ़ता है। यह उस ताप पर उबलता है जिस पर उसका वाष्प दाब वायुमंडलीय दाब के बराबर हो जाता है। उदाहरण के लिए जल 373.15 K (100°C) पर उबलता है क्योंकि इस ताप पर जल का वाष्प दाब 1.013 bar (1 वायुमंडल) है। हमने पिछले खंड में जाना कि अवाष्पशील विलेय कि उपस्थिति से विलायक का वाष्प दाब कम हो जाता है। चित्र 1.7 शुद्ध विलायक और विलयन के वाष्पदाब का ताप के साथ परिवर्तन प्रदर्शित करता है। उदाहरण के लिए सुक्रोस के जलीय विलयन का वाष्पदाब 373.15 K पर 1.013 bar से कम है। इस विलयन को उबालने के लिए ताप को शुद्ध विलायक (जल) के क्वथनांक से अधिक बढ़ाकर विलयन का वाष्प दाब 1.013 bar तक बढ़ाना पड़ेगा। अतः किसी भी विलयन का क्वथनांक शुद्ध विलायक, जिसमें विलयन बनाया गया है, के क्वथनांक से हमेशा अधिक

© NCERT not to be republished



चित्र 1.7— विलयन का वाष्पदाब वक्र, शुद्ध जल के वाष्प दाब वक्र के नीचे है। आरेख दर्शाता है कि ΔT_b विलयन में विलायक के क्वथनांक का उन्नयन है।

होता है जैसा चित्र 1.7 में दिखाया गया है। वाष्पदाब के अवनमन के समान ही क्वथनांक का उन्नयन भी विलेय के अणुओं की संख्या पर निर्भर करता है न कि उसकी प्रकृति पर। एक मोल सुक्रोस का 1000 g जल में विलयन 1 वायुमंडलीय दाब पर 373.52 K पर उबलता है।

यदि T_b^0 शुद्ध विलायक का क्वथनांक है और T_b विलयन का क्वथनांक है तो $\Delta T_b = T_b - T_b^0$ को **क्वथनांक का उन्नयन कहा जाता है।**

प्रयोग दर्शाते हैं कि **तनु विलयन** में क्वथनांक का उन्नयन ΔT_b, विलयन में उपस्थित विलेय की मोलल सांद्रता के समानुपाती होता है। अत:

$$\Delta T_b \propto m \qquad (1.29)$$

या $$\Delta T_b = K_b\, m \qquad (1.30)$$

यहाँ m (मोललता) 1 kg विलायक में विलीन विलेय के मोलों की संख्या है तथा K_b **क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक** या मोलल उन्नयन स्थिरांक (Ebullioscopic Constant) कहलाता है। K_b की इकाई $K\,kg\,mol^{-1}$ है। कुछ प्रचलित विलायकों के K_b का मान सारणी 1.3 में दिया गया है। यदि M_2 मोलर द्रव्यमान वाले विलेय के w_2 ग्राम, w_1 ग्राम विलायक में उपस्थित हों तो विलयन की मोललता m निम्न पद द्वारा व्यक्त की जाती है।

$$m = \frac{w_2 / M_2}{w_1/1000} = \frac{1000 \times w_2}{M_2 \times w_1} \qquad (1.31)$$

समीकरण (1.30) में मोललता का मान रखने पर–

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times 1000 \times w_2}{M_2 \times w_1} \qquad (1.32)$$

$$M_2 = \frac{1000 \times w_2 \times K_b}{\Delta T_b \times w_1} \qquad (1.33)$$

अत: विलेय के मोलर द्रव्यमान M_2 का मान निकालने के लिए उस विलेय की एक ज्ञात मात्रा को ऐसे विलायक की ज्ञात मात्रा में विलीन करके ΔT_b का मान प्रयोग द्वारा प्राप्त किया जाता है, जिसके लिए K_b का मान ज्ञात हो।

उदाहरण 1.7 एक सॉसपेन (पात्र) में 18 g ग्लूकोस $C_6H_{12}O_6$ को 1 kg जल में घोला गया। 1.013 bar दाब पर यह जल किस ताप पर उबलेगा? जल के लिए K_b का मान 0.52 K kg mol^{-1} है।

हल ग्लूकोस के मोलों की संख्या = $\frac{18\,g}{180\,g\,mol^{-1}}$ = 0.1 mol

विलायक की किलोग्राम में मात्रा = 1 kg

इसलिए ग्लूकोस के विलयन की मोललता = 0.1 mol kg^{-1} (समीकरण 1.9 द्वारा)

जल के लिए क्वथनांक में परिवर्तन

$$ÄT_b = K_b \times m = 0.52\,K\,kg\,mol^{-1} \times 0.1\,mol\,kg^{-1} = 0.052\,K$$

चूँकि 1.013 bar दाब पर जल 373.15 K पर उबलता है, अत: विलयन का क्वथनांक 373.15 + 0.052 = 373.202 K होगा।

© NCERT not to be republished

उदाहरण 1.8 बेन्जीन का क्वथनांक 353.23 K है। 1.80 g अवाष्पशील विलेय को 90 g बेन्जीन में घोलने पर विलयन का क्वथनांक बढ़कर 354.11 K हो जाता है। विलेय के मोलर द्रव्यमान की गणना कीजिए। बेन्जीन के लिए K_b का मान 2.53 K kg mol^{-1} है।

हल क्वथनांक का उन्नयन, ΔT_b = 354.11 K – 353.23 K

= 0.88 K

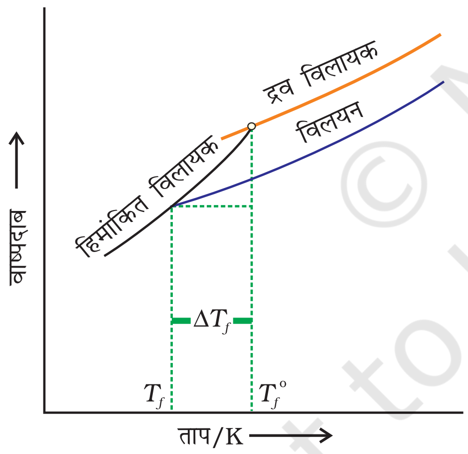
समीकरण 1.33 में यह मान रखने पर

$$M_2 = \frac{2.53\ K\ kg\ mol^{-1} \times 1.8\ g \times 1000\ g\ kg^{-1}}{0.88\ K \times 90\ g} = 58\ g\ mol^{-1}$$

अतः विलेय का मोलर द्रव्यमान, $M_2 = 58\ g\ mol^{-1}$

1.6.3 हिमांक का अवनमन

वाष्प दाब में कमी के कारण शुद्ध विलायक की तुलना में विलयन के हिमांक का अवनमन होता है (चित्र 1.8)। हम जानते हैं कि किसी पदार्थ के हिमांक पर, ठोस प्रावस्था एवं द्रव प्रावस्था गतिक साम्य में रहती है। अतः किसी पदार्थ के हिमांक बिंदु को इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है कि यह वह ताप है जिसपर द्रव अवस्था का वाष्प दाब उसकी ठोस अवस्था के वाष्प दाब के बराबर होता है। एक विलयन का तभी हिमीकरण होता है जब उसका वाष्प दाब शुद्ध ठोस विलायक के वाष्प दाब के बराबर हो जाए जैसा कि चित्र 1.8 से स्पष्ट है। राउल्ट के नियम के अनुसार जब एक अवाष्पशील ठोस विलायक में डाला जाता है तो विलायक का वाष्प दाब कम हो जाता है और अब इसका वाष्पदाब ठोस विलायक के वाष्पदाब के बराबर कुछ कम ताप पर होता है। अतः विलायक का हिमांक घट जाता है।



चित्र 1.8— विलयन में विलायक के हिमांक का अवनमन (ΔT_f) दर्शाने वाला आलेख

माना कि T_f^0 शुद्ध विलायक का हिमांक बिंदु है और जब उसमें अवाष्पशील विलेय घुला है तब उसका हिमांक बिंदु T_f है। अतः हिमांक में कमी $T_f^0 - T_f$ के बराबर होगी।

$\Delta T_f = T_f^0 - T_f$, इसे हिमांक का अवनमन कहते हैं।

क्वथनांक के उन्नयन के समान ही **तनु विलयन** (आदर्श विलयन) का हिमांक अवनमन (ΔT_f) भी विलयन की मोललता m के समानुपाती होता है। अतः

$$\Delta T_f \propto m$$

या $$\Delta T_f = K_f\, m \qquad (1.34)$$

समानुपाती स्थिरांक, K_f, जो विलायक की प्रकृति पर निर्भर करता है, **को हिमांक अवनमन स्थिरांक, मोलल अवनमन स्थिरांक या क्रायोस्कोपिक स्थिरांक** कहते हैं। K_f की इकाई K kg mol^{-1} है। कुछ प्रचलित विलायकों के K_f मान सारणी 1.3 में दिए गए हैं।

© NCERT not to be republished

Rationalised 2023-24

यदि w_2 ग्राम विलेय जिसका मोलर द्रव्यमान M_2 है, की w_1 ग्राम विलायक में उपस्थिति विलायक के हिमांक में ΔT_f अवनमन कर दे, तो विलेय की मोललता समीकरण 1.31 द्वारा दर्शायी जाती है—

$$m = \frac{w_2 / M_2}{w_1/1000} \qquad (1.31)$$

समीकरण (1.34) में मोललता का यह मान रखने पर, हमें प्राप्त होता है–

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times w_2/M_2}{w_1/1000}$$

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times w_2 \times 1000}{M_2 \times w_1} \qquad (1.35)$$

$$M_2 = \frac{K_f \times w_2 \times 1000}{\Delta T_f \times w_1} \qquad (1.36)$$

अत: विलेय का मोलर द्रव्यमान निकालने के लिए हमें $w_1, w_2, \Delta T_f$ के साथ मोलल अवनमन स्थिरांक K_f का मान भी ज्ञात होना चाहिए। K_f एवं K_b के मान, जो विलायक की प्रकृति पर निर्भर करते हैं, निम्न संबंधों से प्राप्त किए जा सकते हैं।

$$K_f = \frac{R \times M_1 \times T_f^2}{1000 \times \Delta_{गलन} H} \qquad (1.37)$$

$$K_b = \frac{R \times M_1 \times T_b^2}{1000 \times \Delta_{वाष्पन} H} \qquad (1.38)$$

यहाँ R और M_1 क्रमशः गैस स्थिरांक एवं विलायक का मोलर द्रव्यमान तथा T_f तथा T_b केल्विन में शुद्ध विलायक के क्रमशः हिमांक एवं क्वथनांक हैं। इसी प्रकार $\Delta_{गलन}H$ तथा $\Delta_{वाष्पन}H$ क्रमशः विलायक के गलन एवं वाष्पन एन्थैल्पी में परिवर्तन हैं।

सारणी 1.3– कुछ विलायकों के मोलल क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक एवं मोलल हिमांक अवनमन स्थिरांक

विलायक	b. p./K	K_b/K kg mol^{-1}	f. p./K	K_f/K kg mol^{-1}
जल	373.15	0.52	273.0	1.86
एथेनॉल	351.5	1.20	155.7	1.99
साइक्लोहेक्सेन	353.74	2.79	279.55	20.00
बेन्ज़ीन	353.3	2.53	278.6	5.12
क्लोरोफॉर्म	334.4	3.63	209.6	4.79
कार्बन टेट्राक्लोराइड	350.0	5.03	250.5	31.8
कार्बन डाइसल्फाइड	319.4	2.34	164.2	3.83
डाइएथिल ईथर	307.8	2.02	156.9	1.79
ऐसीटिक अम्ल	391.1	2.93	290.0	3.90

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

उदाहरण 1.9

45 g एथिलीन ग्लाइकॉल ($C_2H_6O_2$) को 600 g जल में मिलाया गया। विलयन के (क) हिमांक अवनमन एवं (ख) हिमांक की गणना कीजिए।

हल

हिमांक अवनमन मोललता से संबंधित है, अत:

$$\text{एथिलीन ग्लाइकॉल के विलयन की मोललता} = \frac{\text{एथिलीन ग्लाइकॉल के मोल}}{\text{जल का kg में द्रव्यमान}}$$

$$\text{एथिलीन ग्लाइकॉल के मोल} = \frac{45\ g}{62\ g\ mol^{-1}} = 0.73\ mol$$

$$\text{जल का kg में द्रव्यमान} = \frac{600g}{1000g\ kg^{-1}} = 0.6\ kg$$

$$\text{इस प्रकार, एथिलीन ग्लाइकॉल की मोललता} = \frac{0.73\ mol}{0.60\ kg} = 1.2\ mol\ kg^{-1}$$

अत: हिमांक में अवनमन $\Delta T_f = 1.86\ K\ kg\ mol^{-1} \times 1.2\ mol\ kg^{-1} = 2.2\ K$

जलीय विलयन का हिमांक = $273.15\ K - 2.2\ K = 270.95\ K$

उदाहरण 1.10

एक वैद्युतअनअपघट्य के 1.00 g को 50 g बेन्जीन में घोलने पर इसके हिमांक में 0.40 K की कमी हो जाती है। बेन्जीन का हिमांक अवनमन स्थिरांक $5.12\ K\ kg\ mol^{-1}$ है। विलेय का मोलर द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।

हल

समीकरण (1.36) में विभिन्न पदों के मान रखने पर हम पाते हैं

$$M_2 = \frac{5.12\ K\ kg\ mol^{-1} \times 1.00\ g \times 1000\ g\ kg^{-1}}{0.40\ K \times 50\ g} = 256\ g\ mol^{-1}$$

अत: विलेय का मोलर द्रव्यमान = $256\ g\ mol^{-1}$

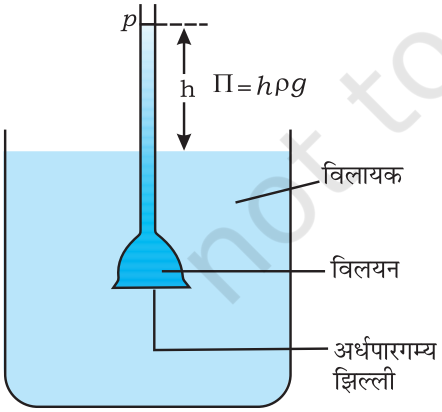
© NCERT not to be republished

1.6.4 परासरण एवं परासरण दाब

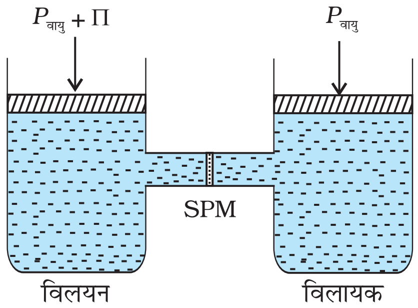
हम प्रकृति अथवा घर में कई परिघटनाओं को देखते हैं। उदाहरणार्थ, कच्चे आमों का अचार डालने के लिए नमकीन जल में भिगोने पर वे संकुचित हो जाते हैं, मुरझाये फूल ताज़े जल में रखने पर ताज़े हो उठते हैं, नमकीन जल में रखने पर रूधिर कोशिकायें सिकुड़ जाती हैं, आदि। इन सभी घटनाओं में एक बात जो समान दिखाई देती है, वह यह है कि ये सभी पदार्थ झिल्लियों से परिबद्ध हैं। ये झिल्लियाँ जंतु या वनस्पति मूल की हो सकती हैं एवं यह सूअर के ब्लेडर या पार्चमेन्ट की तरह प्राकृतिक रूप में मिलती हैं, अथवा सेलोफेन की तरह संश्लेषित प्रकृति की होती हैं।

ये झिल्लियाँ सतत शीट या फिल्म प्रतीत होती हैं, तथापि इनमें अतिसूक्ष्मदर्शीय (Submicroscopic) छिद्रों या रंध्रों का एक नेटवर्क होता है। कुछ विलायक जैसे जल के अणु इन छिद्रों से गुज़र सकते हैं परंतु विलेय के बड़े अणुओं का गमन बाधित होता है। इस प्रकार के गुणों वाली झिल्लियाँ, **अर्धपारगम्य झिल्लियाँ** (SPM) कहलाती हैं।

मान लीजिए कि केवल विलायक के अणु ही इन अर्धपारगम्य झिल्लियों में से निकल सकते हैं। यदि चित्र 1.9 में दर्शाये अनुसार यह झिल्ली विलायक एवं विलयन के मध्य रख दी जाए तो विलायक के अणु इस झिल्ली में से निकलकर विलयन की ओर प्रवाहित हो जाएंगे। **विलायक के प्रवाह का यह प्रक्रम *परासरण* कहलाता है।**



चित्र 1.9— विलायक के परासरण के कारण थिसेल फनल में विलयन का स्तर बढ़ जाता है।



चित्र 1.10– परासरण को रोकने के लिए परासरण दाब के तुल्य अतिरिक्त दाब विलयन पर प्रयुक्त करना चाहिए।

साम्यवस्था प्राप्त होने तक प्रवाह सतत बना रहता है। झिल्ली में से विलायक का अपनी ओर से विलयन की ओर का प्रवाह, विलयन पर अतिरिक्त दाब लगा कर रोका जा सकता है। **यह दाब जो कि विलायक के प्रवाह को मात्र रोकता है, *परासरण दाब*** कहलाता है। अर्धपारगम्य झिल्ली में से विलायक का तनु विलयन से सांद्र विलयन की ओर प्रवाह, परासरण के कारण होता है। यह बिंदु ध्यान रखने योग्य है कि विलायक के अणु हमेशा विलयन की निम्न सांद्रता से उच्च सांद्रता की ओर प्रवाह करते हैं। परासरण दाब का विलयन की सांद्रता पर निर्भर होना पाया गया है।

एक विलयन का परासरण दाब वह अतिरिक्त दाब है, जो परासरण को रोकने अर्थात् विलायक के अणुओं को एक अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा विलयन में जाने से रोकने के लिए लगाया जाना चाहिए। यह चित्र 1.10 में समझाया गया है। परासरण दाब एक अणुसंख्यक गुण है, जो कि विलेय कि अणु संख्या पर निर्भर करता है, न कि उसकी प्रकृति पर। तनु विलयनों के लिए प्रायोगिक तौर पर यह पाया गया है कि **परासरण दाब दिए गए ताप *T* पर, मोलरता, C के समानुपातिक** होता है। अतः

$$\Pi = C R T \tag{1.39}$$

यहाँ Π परासरण दाब एवं R गैस नियतांक है।

$$\Pi = \frac{n_2}{V} RT \tag{1.40}$$

यहाँ V, विलेय के n_2 मोलों को रखने वाले विलयन का आयतन लीटर में है। यदि M_2 मोलर द्रव्यमान का w_2 ग्राम विलेय विलयन में उपस्थित हो तब हम–

$$n_2 = \frac{w_2}{M_2} \quad \text{एवं}$$

$$\Pi V = \frac{w_2 RT}{M_2} \tag{1.41}$$

या $$M_2 = \frac{w_2 RT}{\Pi V} \quad \text{लिख सकते हैं,} \tag{1.42}$$

अतः राशियों w_2, T, Π एवं V के ज्ञात होने पर विलेय का मोलर द्रव्यमान परिकलित किया जा सकता है।

विलेयों के मोलर द्रव्यमान ज्ञात करने की एक अन्य विधि परासरण दाब का मापन है। यह विधि प्रोटीनों, बहुलकों एवं अन्य वृहदणुओं के मोलर द्रव्यमान ज्ञात करने की प्रचलित विधि है। परासरण दाब विधि दाब मापन की अन्य विधियों से अधिक उपयोगी है क्योंकि परासरण दाब मापन कमरे के ताप पर होता है एवं मोललता के स्थान पर विलयन की मोलरता उपयोग में ली जाती है। अन्य अणुसंख्यक गुणों की तुलना में तनु विलयनों के लिए भी इसका परिमाण अधिक होता है। विलेयों के मोलर द्रव्यमान ज्ञात करने की परासरण दाब तकनीक विशेष रूप से जैव-अणुओं के लिए उपयोगी है जो उच्चताप पर सामान्यतया स्थायी नहीं होते एवं उन बहुलकों के लिए भी जिनकी विलेयता कम होती है।

दिए गए ताप पर समान परासरण दाब वाले दो विलयन समपरासारी विलयन कहलाते हैं। जब ऐसे विलयन अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा पृथक किए जाते हैं, तो उनके मध्य

© NCERT not to be republished
Rationalised 2023-24

परासरण नहीं होता। उदाहरणार्थ, रुधिर कोशिका में स्थित द्रव का परासरण दाब 0.9% (द्रव्यमान/आयतन) सोडियम क्लोराइड, जिसे सामान्य लवण विलयन कहते हैं, के तुल्यांक होता है एवं इसे अंत:शिरा में अंत:क्षेपित (इंजेक्ट) करना सुरक्षित रहता है। दूसरी ओर, यदि हम कोशिकाओं को 0.9% (द्रव्यमान/आयतन) से अधिक सोडियम क्लोराइड विलयन में रख दें, तो जल कोशिकाओं से बाहर प्रवाहित हो जाएगा और वे संकुचित हो जाएंगी। इस प्रकार के विलयन को **अतिपरासरी** विलयन कहा जाता है। यदि लवण की सांद्रता 0.9% (द्रव्यमान/आयतन) से कम हो तो जल कोशिकाओं के अंदर प्रवाहित होगा और वे फूल जायेंगी। ऐसे विलयन को **अल्पपरासरी** विलयन कहते हैं।

उदाहरण 1.11 एक प्रोटीन के 200 cm^3 जलीय विलयन में 1.26 g प्रोटीन है। 300 K पर इस विलयन का परासरणदाब 2.57×10^{-3} bar पाया गया। प्रोटीन के मोलर द्रव्यमान का परिकलन कीजिए।

हल हमें निम्नलिखित राशियाँ ज्ञात हैं—

$\Pi = 2.57 \times 10^{-3}$ bar,

$V = 200\ cm^3 = 0.200\ L$

$T = 300\ K$

$R = 0.083\ L\ bar\ mol^{-1}\ K^{-1}$

इन मानों को समीकरण 1.42 में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं—

$$M_2 = \frac{1.26\ g \times 0.083\ L\ bar\ K^{-1}\ mol^{-1} \times 300\ K}{2.57 \times 10^{-3} bar \times 0.200\ L} = 61,022\ g\ mol^{-1}$$

इस खंड के प्रारंभ में उल्लेखित परिघटनाओं को परासरण के आधार पर समझाया जा सकता है। अचार बनाने के लिए सांद्र लवणीय विलयन में रखा गया कच्चा आम परासरण के कारण जल का क्षरण कर देता है एवं संकुचित हो जाता है। मुरझाये पुष्प ताज़ा जल में रखने पर पुन: ताज़े हो उठते हैं। वातावरण में जल ह्रास के कारण लचीली हो चुकी गाजर जल में रखकर पुन: उसी अवस्था में प्राप्त की जा सकती है। परासरण के कारण जल इसकी कोशिकाओं के अंदर चला जाता है। यदि रुधिर कोशिकाओं को 0.9% (द्रव्यमान/आयतन) से कम लवण वाले जल में रखा जाये तो परासरण के कारण जल के रुधिर कोशिका में प्रवाह से ये फूल जाती हैं। जो लोग बहुत अधिक नमक या नमकीन भोजन लेते हैं वे ऊतक कोशिकाओं एवं अंतरा कोशिक स्थानों में जल धारण महसूस करते हैं। इसके परिणामस्वरूप होने वाली स्थूलता या सूजन को **शोफ** (edema) कहते हैं।

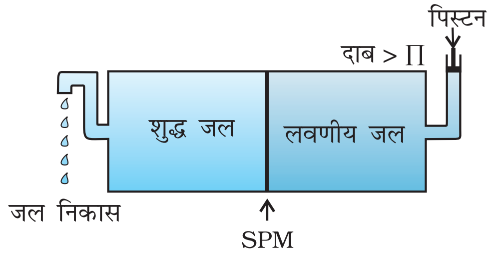
जल का मृदा से पौधों की जड़ों में और फिर पौधे के ऊपर के हिस्सों में पहुँचना आंशिक रूप से परासरण के कारण होता है। मांस में लवण मिलाकर संरक्षण एवं फलों में शर्करा मिलाकर संरक्षण बैक्टीरिया की क्रिया को रोकता है। परासरण के कारण नमकयुक्त मांस एवं मिश्री में पागे गए फल पर स्थिर बैक्टीरियम जल ह्रास के कारण संकुचित होकर मर जाता है।

1.6.5 प्रतिलोम परासरण एवं जल शोधन

चित्र 1.10 में वर्णित विलयन पर यदि परासरण दाब से अधिक दाब लगाया जाए तो परासरण की दिशा को प्रतिवर्तित (Reversed) किया जा सकता है; अर्थात् शुद्ध विलायक अब अर्धपारगम्य झिल्ली के माध्यम से विलयन में से पारगमन करता है। यह परिघटना **प्रतिलोम परासरण** कहलाती है एवं व्यावहारिक रूप से बहुत उपयोगी है। प्रतिलोम परासरण का उपयोग समुद्री जल के विलवणीकरण में किया जाता है। प्रक्रम

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished



चित्र 1.11— जब विलयन पर परासरण दाब से अधिक दाब लगाया जाता है तो प्रतिलोम परासरण होता है।

का आरेखीय निरूपण चित्र 1.11 में दर्शाया गया है। जब परासरण दाब से अधिक दाब लगाया जाता है तो शुद्ध जल अर्धपारगम्य झिल्ली के माध्यम से समुद्री जल में से निष्कासित हो जाता है। तो इस उद्देश्य के लिए विभिन्न प्रकार की बहुलकीय झिल्लियाँ उपलब्ध हैं।

प्रतिलोम परासरण के लिए आवश्यक दाब बहुत अधिक होता है। इसके लिए उपयुक्त झिल्ली सेलूलोस ऐसीटेट की फिल्म से बनी होती है जिसे उपयुक्त आधार पर रखा जाता है। सेलूलोस ऐसीटेट जल के लिए पारगम्य है परंतु समुद्री जल में उपस्थित अशुद्धियों एवं आयनों के लिए अपारगम्य है। आजकल बहुत से देश अपनी पेय जल की आवश्यकता के लिए विलवणीकरण संयंत्रों का उपयोग करते हैं।

पाठ्यनिहित प्रश्न

1.9 298 K पर शुद्ध जल का वाष्पदाब 23.8 mm Hg है। 850 g जल में 50 g यूरिया (NH_2CONH_2) घोला जाता है। इस विलयन के लिए जल के वाष्पदाब एवं इसके आपेक्षिक अवनमन का परिकलन कीजिए।

1.10 750 mm Hg दाब पर जल का क्वथनांक 99.63°C है। 500 g जल में कितना सुक्रोस मिलाया जाए कि इसका 100°C पर क्वथन हो जाए।

1.11 ऐस्कॉर्बिक अम्ल (विटामिन C, $C_6H_8O_6$) के उस द्रव्यमान का परिकलन कीजिए, जिसे 75 g ऐसीटिक अम्ल में घोलने पर उसके हिमांक में 1.5°C की कमी हो जाए। K_f = 3.9 K kg mol^{-1}

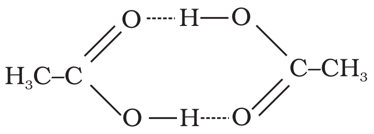
1.12 185,000 मोलर द्रव्यमान वाले एक बहुलक के 1.0 g को 37°C पर 450 mL जल में घोलने से उत्पन्न विलयन के परासरण दाब का पास्कल में परिकलन कीजिए।

1.7 असामान्य मोलर द्रव्यमान

हम जानते हैं कि आयनिक पदार्थ जल में घोलने पर धनायनों एवं ऋणायनों में वियोजित हो जाते हैं। उदाहरणार्थ, यदि हम एक मोल KCl (74.5 g) को जल में विलीन करें तो हम विलयन में K^+ एवं Cl^- आयनों में प्रत्येक के एक मोल के मुक्त होने की अपेक्षा करते हैं। यदि ऐसा होता है, तो विलयन में विलेय के कणों के दो मोल होंगे। यदि हम अंतराआयनी आकर्षणों की उपेक्षा करें तो यह आशा की जाती है कि 1 kg जल में KCl का एक मोल, क्वथनांक को 2×0.52 K = 1.04 K बढ़ा देगा। अब, यदि हम वियोजन की मात्रा के बारे में न जानते हों तो हम इस परिणाम पर पहुँचेंगे कि 2 मोल कणों का द्रव्यमान 74.5 g है अतः एक मोल KCl का द्रव्यमान 37.25 g होगा। इससे यह नियम प्रकट होता है कि जब विलेय का आयनों में वियोजन होता है तो प्रायोगिक तौर पर इन विधियों द्वारा ज्ञात किया गया मोलर द्रव्यमान, वास्तविक द्रव्यमान से हमेशा कम होता है।

बेन्ज़ीन में एथेनॉइक अम्ल के अणुओं का (ऐसीटिक अम्ल) हाइड्रोजन बंध बनने के कारण द्वितयन (dimerization) हो जाता है। ऐसा सामान्यतया निम्न परावैद्युतांक वाले विलायकों में होता है। इस प्रकरण में द्वितयन के कारण कणों की संख्या घट जाती है। अणुओं का संगुणन निम्न चित्र में देखा जा सकता है

$$2\,CH_3COOH \rightleftharpoons (CH_3COOH)_2$$



अणुओं का संगुणन

© NCERT not to be republished

यहाँ बेशक यह कहा जा सकता है कि यदि बेन्जीन में एथेनॉइक अम्ल के समस्त अणु संगुणित हो जायें तो एथेनॉइक अम्ल का ΔT_b या ΔT_f सामान्य मान से आधा होगा। इस ΔT_b या ΔT_f के आधार पर परिकलित मोलर द्रव्यमान अनुमानित मान का दो गुना होगा। ऐसा मोलर द्रव्यमान जो अनुमानित या सामान्य मान की तुलना में निम्न या उच्च होता है **असामान्य मोलर द्रव्यमान** कहलाता है।

1880 में वान्ट हॉफ ने वियोजन और संयोजन की सीमा के निर्धारण के लिए एक गुणक, *i*, जिसे वान्ट हॉफ गुणक कहते हैं, प्रतिपादित किया। इस गुणक, *i*, को निम्नानुसार परिभाषित किया जाता है –

$$i = \frac{\text{सामान्य मोलर द्रव्यमान}}{\text{असामान्य मोलर द्रव्यमान}} = \frac{\text{प्रेक्षित अणुसंख्यक गुण}}{\text{परिकलित अणुसंख्यक गुण}}$$

$$i = \frac{\text{संगुणन/वियोजन के पश्चात् कणों के कुल मोलों की संख्या}}{\text{संगुणन/वियोजन के पूर्व कणों के मोलों की संख्या}}$$

यहाँ असामान्य मोलर द्रव्यमान प्रायोगिक तौर पर ज्ञात किया गया मोलर द्रव्यमान है तथा अणुसंख्यक गुणों का परिकलन यह मानकर किया गया है कि अवाष्पशील विलेय न तो संयोजित होता है और न ही वियोजित। संगुणन की स्थिति में *i* का मान एक से कम जबकि वियोजन में यह एक से अधिक होता है। उदाहरण के लिए, जलीय KCl के लिए *i* का मान 2 के नजदीक एवं बेन्जीन में एथेनॉइक अम्ल के लिए लगभग 0.5 होता है।

वान्ट हॉफ गुणक को शामिल करने पर अणुसंख्यक गुणों के लिए समीकरण निम्नानुसार संशोधित हो जाते हैं—

विलायक के वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन, $\frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} = i.\frac{n_2}{n_1}$

क्वथनांक का उन्नयन, $\Delta T_b = i K_b \text{m}$

हिमांक का अवनमन, $\Delta T_f = i K_f \text{m}$

विलयन का परासरण दाब, $\Pi = \frac{i n_2 RT}{V}$

सारणी 1.4 में बहुत सारे प्रबल वैद्युत अपघट्यों के लिए *i* के मान दर्शाए गए हैं। KCl, NaCl एवं $MgSO_4$ के लिए जैसे ही विलयन बहुत तनु होता है, *i* का मान 2 के नज़दीक पहुँच जाता है। जैसी की अपेक्षा है K_2SO_4 के लिए *i* का मान 3 के नज़दीक होता है।

सारणी 1.4– NaCl, KCl, $MgSO_4$ एवं K_2SO_4 के लिए विभिन्न सांद्रणों पर वान्ट हॉफ कारक (*i*) के मान

लवण	**i* के मान			विलेय के पूर्ण वियोजन के लिए वान्ट हॉफ कारक '*i*' का मान
	0.1 m	0.01 m	0.001 m	
NaCl	1.87	1.94	1.97	2.00
KCl	1.85	1.94	1.98	2.00
$MgSO_4$	1.21	1.53	1.82	2.00
K_2SO_4	2.32	2.70	2.84	3.00

* *i के मान अपूर्ण वियोजन के लिए हैं।*

© NCERT not to be republished

उदाहरण 1.12 2 g बेन्ज़ोइक अम्ल 25 g बेन्जीन में घोलने पर हिमांक में 1.62 K का अवनमन होता है। बेन्जीन के लिए मोलल अवनमन स्थिरांक 4.9 K kg mol^{-1} है। यदि यह विलयन में द्वितय (dimer) बनाता है तो अम्ल का संगुणन कितने प्रतिशत होगा?

हल दिए गए मान निम्नानुसार हैं–

$w_2 = 2$ g, $K_f = 4.9$ K kg mol^{-1}, $w_1 = 25$ g; $\Delta T_f = 1.62$ K

समीकरण 1.36 में यह मान रखने पर, हमें प्राप्त होता है–

$$M_2 = \frac{4.9 \text{ K kg mol}^{-1} \times 2 \text{ g} \times 1000 \text{ g kg}^{-1}}{25 \text{ g} \times 1.62 \text{ K}} = 241.98 \text{ g mol}^{-1}$$

अत: बेन्जीन में बेन्ज़ोइक अम्ल का प्रायोगिक आण्विक द्रव्यमान = 241.98 g mol^{-1}

अब अम्ल के लिए निम्नलिखित साम्यावस्था पर विचार करें–

$$2\, C_6H_5COOH \rightleftharpoons (C_6H_5COOH)_2$$

यदि विलेय के संगुणन की मात्रा को 'x' द्वारा व्यक्त किया जाए, तो साम्यावस्था पर असंगुणित बेन्ज़ोइक अम्ल के अणुओं की मात्रा $(1-x)$ मोल होगी अत: बेन्ज़ोइक अम्ल के संगुणित अणुओं के $\frac{x}{2}$ मोल होंगे।

इस प्रकार साम्यावस्था पर कणों के मोलों की कुल संख्या–

$$1 - x + \frac{x}{2} = 1 - \frac{x}{2} \text{ होगी।}$$

अत: साम्यावस्था पर कणों के मोलों की यह संख्या वान्ट हॉफ गुणक 'i' के बराबर होगी।

$$\text{किंतु } i = \frac{\text{सामान्य मोलर द्रव्यमान}}{\text{असामान्य मोलर द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{122 \text{ g mol}^{-1}}{241.98 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\text{या } \frac{x}{2} = 1 - \frac{122}{241.98}$$

$$= 1 - 0.504$$

$$= 0.496$$

$$\text{या } x = 2 \times 0.496$$

$$= 0.992$$

अत: बेन्ज़ोइक अम्ल का बेन्जीन में संगुणन 99.2% है।

© NCERT not to be republished

उदाहरण 1.13 1.06 g mL^{-1} घनत्व वाले ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH) के 0.6 mL को 1 लीटर जल में घोला गया। अम्ल की इस सांद्रता के लिए हिमांक में अवनमन $0.0205^{\circ}C$ प्रेक्षित किया गया। अम्ल के लिए वान्ट हॉफ गुणक एवं वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए।

हल ऐसीटिक अम्ल के मोलों की संख्या = $\dfrac{0.6 \text{ mL} \times 1.06 \text{ g mL}^{-1}}{60 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0106 \text{ mol} = n$

मोललता = $\dfrac{0.0106 \text{ mol}}{1000 \text{ mL} \times 1 \text{ g mL}^{-1}} = 0.0106 \text{ mol kg}^{-1}$

समीकरण (1.35) का उपयोग करने पर

$$\Delta T_f = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \times 0.0106 \text{ mol kg}^{-1} = 0.0197 \text{ K}$$

वान्ट हॉफ गुणक, i = $\dfrac{\text{प्रेक्षित हिमांक}}{\text{परिकलित हिमांक}} = \dfrac{0.0205 \text{ K}}{0.0197 \text{ K}} = 1.041$

ऐसीटिक अम्ल एक दुर्बल वैद्युतअपघट्य है एवं यह प्रति अणु दो आयनों— ऐसीटेट तथा हाइड्रोजन में वियोजित होगा। यदि ऐसीटिक अम्ल के वियोजन की मात्रा x हो तो अवियोजित ऐसीटिक अम्ल के $n(1-x)$ मोल होंगे एवं nx मोल CH_3COO^- एवं nx मोल H^+ आयनों के होंगे।

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

n मोल	0	0
$n(1-x)$ मोल	nx मोल	nx मोल

अतः कणों के कुल मोल हैं– $n(1 - x + x + x) = n(1 + x)$

$$i = \frac{n(1+x)}{n} = 1 + x = 1.041$$

अतः ऐसीटिक अम्ल के वियोजन की मात्रा = $x = 1.041 - 1.000 = 0.041$

तब $[CH_3COOH] = n(1-x) = 0.0106\ (1 - 0.041)$,

$[CH_3COO^-] = nx = 0.0106 \times 0.041$

$[H^+] = nx = 0.0106 \times 0.041$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$= \frac{0.0106 \times 0.041 \times 0.0106 \times 0.041}{0.0106\ (1.00 - 0.041)}$$

$$= 1.86 \times 10^{-5}$$

© NCERT not to be republished

सारांश

विलयन दो या अधिक पदार्थों का समांगी मिश्रण होता है। विलयनों को ठोस विलयन, द्रव विलयन एवं गैस विलयन में वर्गीकृत किया जाता है। किसी विलयन की सांद्रता मोल-अंश, मोललता, मोलरता और प्रतिशत में व्यक्त की जा सकती है। किसी गैस की द्रव में विलेयता **हेनरी के नियम** द्वारा निर्धारित होती है जिसके अनुसार किसी दिए गए ताप पर **किसी गैस की द्रव में विलेयता गैस के आंशिक दाब के समानुपाती होती है।** किसी विलायक में अवाष्पशील विलेय को घोलने से विलायक के वाष्प दाब में कमी होती है तथा विलायक के वाष्प दाब में यह कमी **राउल्ट के नियम** द्वारा निर्धारित होती है। **जिसके अनुसार विलयन में किसी विलायक के वाष्प दाब में आपेक्षिक अवनमन, विलयन में उपस्थित विलेय के मोल-अंश के बराबर होता है।** किंतु द्विघटकीय द्रव विलयन में यदि विलयन के दोनों ही घटक वाष्पशील हों, तो राउल्ट के नियम का दूसरा रूप प्रयोग में लाया जाता है। गणितीय रूप में राउल्ट के नियम का कथन $p_{कुल} = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2$ है। **वे विलयन जो राउल्ट के नियम का सभी सांद्रताओं पर पालन करते हैं; आदर्श विलयन कहलाते हैं।** राउल्ट के नियम से दो प्रकार के विचलन होते हैं जिन्हें धनात्मक एवं ऋणात्मक विचलन कहते हैं। राउल्ट के नियम से बहुत अधिक विचलन से स्थिरक्वाथी विलयन बनते हैं।

विलयनों के वे गुण जो उनमें विलेय पदार्थों की रासायनिक पहचान पर निर्भर न होकर विलेय पदार्थों के कणों की संख्या पर निर्भर करते हैं, जैसे— वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन; क्वथनांक का उन्नयन; हिमांक का अवनमन एवं परासरण दाब; अणुसंख्य गुणधर्म कहलाते हैं। यदि विलयन पर उसके परासरण दाब से अधिक बाहरी दबाव लगाया जाए तो परासरण की प्रक्रिया की दिशा को विपरीत किया जा सकता है। अणुसंख्य गुणधर्मों का प्रयोग विभिन्न प्रकार के विलेयों के आण्विक द्रव्यमान के निर्धारण में किया जाता है। विलयन में वियोजित होने वाले विलेय के आण्विक द्रव्यमान का मान उनके वास्तविक आण्विक द्रव्यमान से कम तथा संगुणित होने वाले विलेयों का आण्विक द्रव्यमान वास्तविक मान से अधिक प्राप्त होता है।

मात्रात्मक दृष्टि से, किसी विलेय के वियोजन अथवा संगुणन की मात्रा वान्ट हॉफ गुणक 'i' द्वारा व्यक्त की जा सकती है। इस गुणक को सामान्य मोलर द्रव्यमान एवं प्रायोगिक मोलर द्रव्यमान के अनुपात के रूप में परिभाषित किया जाता है।

© NCERT not to be republished

अभ्यास

1.1 विलयन को परिभाषित कीजिए। कितने प्रकार के विभिन्न विलयन संभव हैं? प्रत्येक प्रकार के विलयन के संबंध में एक उदाहरण देकर संक्षेप में लिखिए।

1.2 एक ऐसे ठोस विलयन का उदाहरण दीजिए जिसमें विलेय कोई गैस हो।

1.3 निम्न पदों को परिभाषित कीजिए—

(i) मोल-अंश (ii) मोललता (iii) मोलरता (iv) द्रव्यमान प्रतिशत

1.4 प्रयोगशाला कार्य के लिए प्रयोग में लाया जाने वाला सांद्र नाइट्रिक अम्ल द्रव्यमान की दृष्टि से नाइट्रिक अम्ल का 68% जलीय विलयन है। यदि इस विलयन का घनत्व 1.504 g mL^{-1} हो तो अम्ल के इस नमूने की मोलरता क्या होगी?

1.5 ग्लूकोस का एक जलीय विलयन 10% (w/w) है। विलयन की मोललता तथा विलयन में प्रत्येक घटक का मोल-अंश क्या है? यदि विलयन का घनत्व 1.2 g mL^{-1} हो तो विलयन की मोलरता क्या होगी?

Rationalised 2023-24

1.6 यदि 1 g मिश्रण में Na_2CO_3 एवं $NaHCO_3$ के मोलों की संख्या समान हो तो इस मिश्रण से पूर्णत: क्रिया करने के लिए 0.1 M HCl के कितने mL की आवश्यकता होगी?

1.7 द्रव्यमान की दृष्टि से 25% विलयन के 300 g एवं 40% के 400 g को आपस में मिलाने पर प्राप्त मिश्रण का द्रव्यमान प्रतिशत सांद्रण निकालिए।

1.8 222.6 g एथिलीन ग्लाइकॉल, $C_2H_4(OH)_2$ तथा 200 g जल को मिलाकर प्रतिहिम मिश्रण बनाया गया। विलयन की मोललता की गणना कीजिए। यदि विलयन का घनत्व 1.072 g mL^{-1} हो तो विलयन की मोलरता निकालिए।

1.9 एक पेय जल का नमूना क्लोरोफॉर्म ($CHCl_3$) से, कैंसरजन्य समझे जाने की सीमा तक बहुत अधिक संदूषित है। इसमें संदूषण की सीमा 15 ppm (द्रव्यमान में) है–

(i) इसे द्रव्यमान प्रतिशत में व्यक्त कीजिए।

(ii) जल के नमूने में क्लोरोफॉर्म की मोललता ज्ञात कीजिए।

1.10 ऐल्कोहॉल एवं जल के एक विलयन में आण्विक अन्योन्यक्रिया की क्या भूमिका है?

1.11 ताप बढ़ाने पर गैसों की द्रवों में विलेयता में, हमेशा कमी आने की प्रवृत्ति क्यों होती है?

1.12 हेनरी का नियम तथा इसके कुछ महत्वपूर्ण अनुप्रयोग लिखिए।

1.13 6.56×10^{-3} g एथेन युक्त एक संतृप्त विलयन में एथेन का आंशिक दाब 1 bar है। यदि विलयन में 5.00×10^{-2} g एथेन हो तो गैस का आंशिक दाब क्या होगा?

1.14 राउल्ट के नियम से धनात्मक एवं ऋणात्मक विचलन का क्या अर्थ है तथा $\Delta_{\text{मिश्रण}}H$ के चिन्ह का इन विचलनों से कैसे संबंधित है?

1.15 विलायक के सामान्य क्वथनांक पर एक अवाष्पशील विलेय का 2% जलीय विलयन का 1.004 bar वाष्प दाब है। विलेय का मोलर द्रव्यमान क्या है?

1.16 हेप्टेन एवं ऑक्टेन एक आदर्श विलयन बनाते हैं। 373 K पर दोनों द्रव घटकों के वाष्प दाब क्रमश: 105.2 kPa तथा 46.8 kPa हैं। 26.0 g हेप्टेन एवं 35.0 g ऑक्टेन के मिश्रण का वाष्प दाब क्या होगा?

1.17 300 K पर जल का वाष्प दाब 12.3 kPa है। इसमें बने अवाष्पशील विलेय के एक मोलल विलयन का वाष्प दाब ज्ञात कीजिए।

1.18 114 g ऑक्टेन में किसी अवाष्पशील विलेय (मोलर द्रव्यमान 40 g mol^{-1}) की कितनी मात्रा घोली जाए कि ऑक्टेन का वाष्प दाब घट कर मूल का 80% रह जाए।

1.19 एक विलयन जिसे एक अवाष्पशील ठोस के 30 g को 90 g जल में विलीन करके बनाया गया है। उसका 298 K पर वाष्प दाब 2.8 kPa है। विलयन में 18 g जल और मिलाया जाता है जिससे नया वाष्प दाब 298 K पर 2.9 kPa हो जाता है। निम्नलिखित की गणना कीजिए।

(i) विलेय का मोलर द्रव्यमान (ii) 298 K पर जल का वाष्प दाब।

1.20 शक्कर के 5% (द्रव्यमान) जलीय विलयन का हिमांक 271 K है। यदि शुद्ध जल का हिमांक 273.15 K है तो ग्लूकोस के 5% जलीय विलयन के हिमांक की गणना कीजिए।

1.21 दो तत्व A एवं B मिलकर AB_2 एवं AB_4 सूत्र वाले दो यौगिक बनाते हैं। 20 g बेन्जीन में घोलने पर 1 g AB_2 हिमांक को 2.3 K अवनमित करता है। जबकि 1.0 g AB_4 से 1.3 K का अवनमन होता है। बेन्जीन के लिए मोलर अवनमन स्थिरांक 5.1 K kg mol^{-1} है। A एवं B के परमाणवीय द्रव्यमान की गणना कीजिए।

1.22 300 K पर 36 g प्रति लीटर सांद्रता वाले ग्लूकोस के विलयन का परासरण दाब 4.98 bar है। यदि इसी ताप पर विलयन का परासरण दाब 1.52 bar हो तो उसकी सांद्रता क्या होगी?

© NCERT not to be republished

1.23 निम्नलिखित युग्मों में उपस्थित सबसे महत्वपूर्ण अंतरआण्विक आकर्षण बलों का सुझाव दीजिए।

(i) n-हेक्सेन व n-ऑक्टेन (ii) I_2 तथा CCl_4 (iii) $NaClO_4$ तथा H_2O

(iv) मेथेनॉल तथा ऐसीटोन (v) ऐसीटोनाइट्राइल (CH_3CN) तथा ऐसीटोन (C_3H_6O)

1.24 विलेय-विलायक आकर्षण के आधार पर निम्नलिखित को n-ऑक्टेन की विलेयता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए– KCl, CH_3OH, CH_3CN, साइक्लोहेक्सेन।

1.25 पहचानिए कि निम्नलिखित यौगिकों में से कौन से जल में अत्यधिक विलेय, आंशिक रूप से विलेय तथा अविलेय हैं।

(i) फ़ीनॉल (ii) टॉलूईन (iii) फार्मिक अम्ल

(iv) एथिलीन ग्लाइकॉल (v) क्लोरोफॉर्म (vi) पेन्टेनॉल

1.26 यदि किसी झील के जल का घनत्व 1.25 g mL^{-1} है तथा उसमें 92 g Na^+ आयन प्रति किलो जल में उपस्थित हैं। तो झील में Na^+ आयन की मोलरता ज्ञात कीजिए।

1.27 अगर CuS का विलेयता गुणनफल 6×10^{-16} है तो जलीय विलयन में उसकी अधिकतम मोलरता ज्ञात कीजिए।

1.28 जब 6.5 g, ऐस्पिरीन ($C_9H_8O_4$) को 450 g ऐसिटोनाइट्राइल (CH_3CN) में घोला जाए तो ऐस्पिरीन का ऐसीटोनाइट्राइल में भार प्रतिशत ज्ञात कीजिए।

1.29 नैलॉर्फ़ीन ($C_{19}H_{21}NO_3$) जो कि मॉर्फीन जैसी होती है, का उपयोग स्वापक उपभोक्ताओं द्वारा स्वापक छोड़ने से उत्पन्न लक्षणों को दूर करने में किया जाता है। सामान्यतया नैलॉर्फ़ीन की 1.5 mg खुराक दी जाती है। उपरोक्त खुराक के लिए 1.5×10^{-3} m जलीय विलयन का कितना द्रव्यमान आवश्यक होगा?

1.30 बेन्ज़ोइक अम्ल का मेथेनॉल में 0.15 m विलयन बनाने के लिए आवश्यक मात्रा की गणना कीजिए।

1.31 ऐसीटिक अम्ल, ट्राइक्लोरोएसीटिक अम्ल एवं ट्राइफ्लुओरो एसीटिक अम्ल की समान मात्रा से जल के हिमांक में अवनमन इनके उपरोक्त दिए गए क्रम में बढ़ता है। संक्षेप में समझाइए।

1.32 CH_3-CH_2-CHCl-COOH के 10 g को 250 g जल में मिलाने से होने वाले हिमांक का अवनमन परिकलित कीजिए। ($K_a = 1.4 \times 10^{-3}$, $K_f = 1.86$ K kg mol^{-1})

1.33 CH_2FCOOH के 19.5 g को 500 g H_2O में घोलने पर जल के हिमांक में $1.0^{\circ}C$ का अवनमन देखा गया। फ्लुओरोएसीटिक अम्ल का वान्ट हॉफ गुणक तथा वियोजन स्थिरांक परिकलित कीजिए।

1.34 293 K पर जल का वाष्प दाब 17.535 mm Hg है। यदि 25 g ग्लूकोस को 450 g जल में घोलें तो 293 K पर जल का वाष्प दाब परिकलित कीजिए।

1.35 298 K पर मेथेन की बेन्ज़ीन पर मोललता का हेनरी स्थिरांक 4.27×10^5 mm Hg है। 298 K तथा 760 mm Hg दाब पर मेथेन की बेन्ज़ीन में विलेयता परिकलित कीजिए।

1.36 100 g द्रव A (मोलर द्रव्यमान 140 g mol^{-1}) को 1000 g द्रव B (मोलर द्रव्यमान 180 g mol^{-1}) में घोला गया। शुद्ध द्रव B का वाष्प दाब 500 Torr पाया गया। शुद्ध द्रव A का वाष्प दाब तथा विलयन में उसका वाष्प दाब परिकलित कीजिए यदि विलयन का कुल वाष्प दाब 475 Torr हो।

1.37 328 K पर शुद्ध ऐसीटोन एवं क्लोरोफॉर्म के वाष्प दाब क्रमशः 741.8 mm Hg तथा 632.8 mm Hg हैं। यह मानते हुए कि संघटन के सम्पूर्ण परास में ये आदर्श विलयन बनाते हैं, $p_{कुल}$, $p_{क्लोरोफार्म}$, तथा $p_{ऐसीटोन}$ को $x_{ऐसीटोन}$ के फलन के रूप में आलेखित कीजिए। मिश्रण के विभिन्न संघटनों के प्रेक्षित प्रायोगिक आंकड़े निम्नलिखित हैं।

$100 \times (x_{ऐसीटोन})$	0	11.8	23.4	36.0	50.8	58.2	64.5	72.1
$p_{ऐसीटोन}$ /mm Hg	0	54.9	110.1	202.4	322.7	405.9	454.1	521.1
$p_{क्लोरोफार्म}$ /mm Hg	632.8	548.1	469.4	359.7	257.7	193.6	161.2	120.7

उपरोक्त आंकड़ों को भी उसी ग्राफ में आलेखित कीजिए और इंगित कीजिए कि क्या इसमें आदर्श विलयन से धनात्मक अथवा ऋणात्मक विचलन है?

© NCERT not to be republished

1.38 संघटनों के संपूर्ण परास में बेन्जीन तथा टॉलूईन आदर्श विलयन बनाते हैं। 300 K पर शुद्ध बेन्जीन तथा टॉलूईन का वाष्प दाब क्रमशः 50.71 mm Hg तथा 32.06 mm Hg है। यदि 80 g बेन्जीन को 100 g टॉलूईन में मिलाया जाये तो वाष्प अवस्था में उपस्थित बेन्जीन के मोल-अंश परिकलित कीजिए।

1.39 वायु अनेक गैसों की मिश्रण है। 298 K पर आयतन में मुख्य घटक ऑक्सीजन और नाइट्रोजन लगभग 20% एवं 79% के अनुपात में हैं। 10 वायुमंडल दाब पर जल वायु के साथ साम्य में है। 298 K पर यदि ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन के हेनरी स्थिरांक क्रमशः 3.30×10^7 mm तथा 6.51×10^7 mm है, तो जल में इन गैसों का संघटन ज्ञात कीजिए।

1.40 यदि जल का परासरण दाब 27°C पर 0.75 वायुमंडल हो तो 2.5 लीटर जल में घुले $CaCl_2$ ($i = 2.47$) की मात्रा परिकलित कीजिए।

1.41 2 लीटर जल में 25°C पर K_2SO_4 के 25 mg, को घोलने पर बनने वाले विलयन का परासरण दाब, यह मानते हुए ज्ञात कीजिए कि K_2SO_4 पूर्णतः वियोजित हो गया है।

कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

1.1 C_6H_6 = 15.28%, CCl_4 = 84.72%

1.2 0.459, 0.541

1.3 0.024 M, 0.03 M

1.4 36.964 g

1.5 1.5 mol kg^{-1}, 1.45 mol L^{-1}, 0.0263

1.9 23.4 mm Hg

1.10 121.67 g

1.11 5.077 g

1.12 30.96 Pa

© NCERT not to be republished

12087CH03

एकक 2

वैद्युतरसायन

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप–

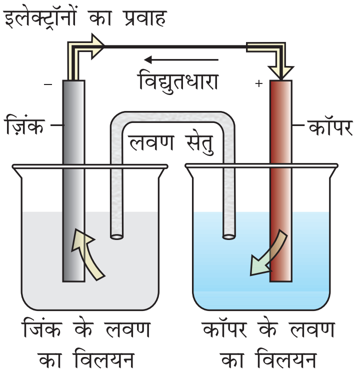
- एक वैद्युतरासायनिक सेल का वर्णन कर सकेंगे एवं गैल्वेनी व वैद्युतअपघटनी सेलों के मध्य विभेद कर सकेंगे;
- गैल्वेनी सेल के emf (वैद्युत वाहक बल) के परिकलन हेतु नेर्न्स्ट समीकरण को अनुप्रयुक्त कर सकेंगे एवं सेल के मानक विभव को परिभाषित कर सकेंगे;
- सेल के मानक विभव, सेल अभिक्रिया की गिब्ज़ ऊर्जा एवं इसके साम्य स्थिरांक में संबंध स्थापित कर सकेंगे;
- आयनिक विलयनों की प्रतिरोधकता (ρ), चालकता (κ) एवं मोलर चालकता (Λ_m) को परिभाषित कर सकेंगे;
- आयनिक (वैद्युतअपघटनी) एवं इलेक्ट्रॉनिक चालकता में विभेद कर सकेंगे;
- वैद्युतअपघटनी विलयनों की चालकता मापने की विधियों का वर्णन कर सकेंगे एवं उनकी मोलर चालकताओं को परिकलित कर सकेंगे;
- विलयनों की चालकता एवं मोलर चालकता (ग्राम अणुक चालकता) के सांद्रता के साथ परिवर्तन के औचित्य को बता सकेंगे एवं Λ_0 (शून्य सांद्रता या अनंत तनुता पर मोलर चालकता (ग्राम अणुक चालकता)) को परिभाषित कर सकेंगे;
- कोलराऊश नियम को प्रतिपादित कर सकेंगे एवं इसके अनुप्रयोगों को जानेंगे;
- वैद्युतअपघटन के मात्रात्मक पक्ष को समझ सकेंगे;
- कुछ प्राथमिक एवं संचायक बैटरियों एवं ईंधन सेलों की संरचना का वर्णन कर सकेंगे;
- संक्षारण को वैद्युतरासायनिक प्रक्रम के रूप में बता सकेंगे।

"रासायनिक अभिक्रियाएं विद्युत ऊर्जा उत्पन्न करने के लिए प्रयुक्त की जा सकती हैं। विलोमत: विद्युत ऊर्जा का प्रयोग उन रासायनिक अभिक्रियाओं को क्रियान्वित करने के लिए किया जा सकता है जो स्वत: अग्रसारित नहीं होतीं।"

वैद्युतरसायन स्वत: प्रवर्तित रासायनिक अभिक्रियाओं में निर्गमित ऊर्जा से विद्युत उत्पादन एवं विद्युतीय ऊर्जा के स्वत: अप्रवर्तित रासायनिक परिवर्तनों में उपयोग का अध्ययन है। यह विषय सैद्धांतिक एवं प्रायोगिक दोनों ही विचारों से उपयोगी है। बहुत सारी धातुएं, सोडियम हाइड्रॉक्साइड, क्लोरीन, फ्लुओरीन एवं अन्य बहुत सारे रसायन, वैद्युतरासायनिक विधियों द्वारा बनाए जाते हैं। बैटरियाँ एवं ईंधन सेल रासायनिक ऊर्जा को वैद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करते हैं एवं विभिन्न उपकरणों एवं युक्तियों में व्यापक रूप से उपयोग में लाए जाते हैं। वैद्युतरासायनिक अभिक्रियाएं ऊर्जा प्रगुण (efficent) तथा अल्प प्रदूषक होती हैं, अत: वैद्युतरसायन का अध्ययन कई नई तकनीकों के आविष्कार, जो कि पर्यावरण के लिए सुरक्षित हों, के लिए महत्वपूर्ण है। संवेदी संकेतों का कोशिका से मस्तिष्क या इसके विपरीत दिशा में संचरण एवं कोशिकाओं के मध्य संचार का मूल आधार वैद्युतरासायनिक ही है, अत: वैद्युतरसायन एक अतिविस्तृत एवं अंतरविषयी विषय है। इस एकक में हम केवल इसके कुछ महत्वपूर्ण प्रारंभिक पहलुओं पर विचार करेंगे।

© NCERT not to be republished

2.1 वैद्युत रासायनिक सेल



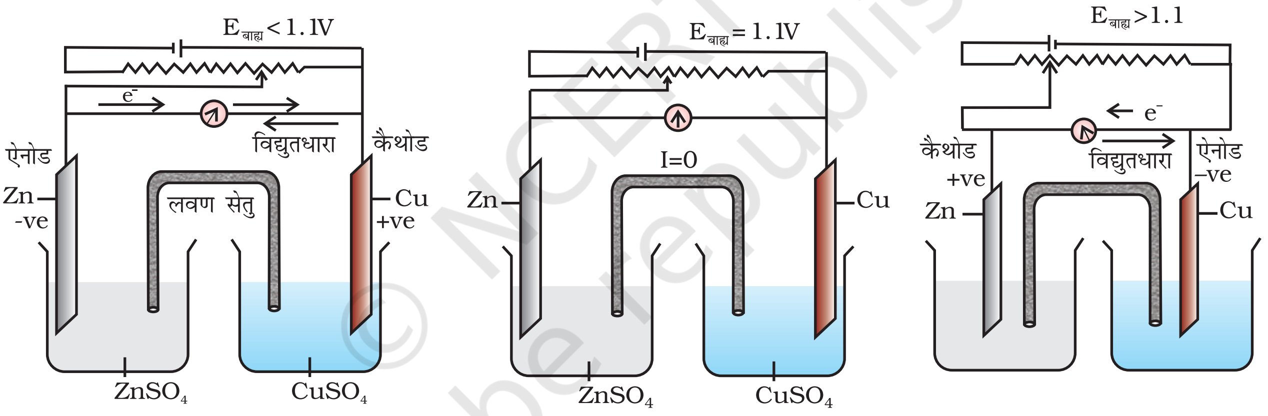
चित्र 2.1– डेन्यल सेल जिसमें जिंक एवं कॉपर इलैक्ट्रोड अपने-अपने लवणों के विलयनों में निमज्ज हैं।

डेन्यल सेल की संरचना एवं कार्यविधि के बारे में हम चित्र 2.1 से समझ सकते हैं। यह सेल निम्नलिखित रेडॉक्स अभिक्रिया में उत्सर्जित रासायनिक ऊर्जा को वैद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करती है।

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (2.1)$$

जब Zn^{2+} तथा Cu^{2+} आयनों की सांद्रता एक इकाई ($1\ mol\ dm^{-3}$)* होती है, तो इसका विद्युतीय विभव 1.1 V होता है। इस प्रकार की युक्ति को **गैल्वैनी** या **वोल्टीय सेल** कहते हैं।

यदि गैल्वैनी सेल में एक विपरीत बाह्य विभव लगाया जाए (चित्र 2.2 क) एवं इसे धीरे-धीरे बढ़ाया जाए, तो हम देखते हैं कि अभिक्रिया तब तक चलती रहती है जब तक कि बाह्य विभव 1.1 V नहीं हो जाता, इस स्थिति में अभिक्रिया पूर्णतः रुक जाती है एवं सेल में विद्युत धारा प्रवाहित नहीं होती। बाह्य विभव में कोई भी अतिरिक्त वृद्धि अभिक्रिया को पुनः परंतु विपरीत दिशा में प्रारंभ कर देती है (चित्र 2.2 ग)। अब यह एक **वैद्युतअपघटनी सेल** के समान कार्य करती है जो कि एक स्वतः अप्रवर्तित रासायनिक अभिक्रिया को विद्युतीय ऊर्जा के उपयोग से प्रारंभ करने की युक्ति है। दोनों ही सेल बहुत महत्वपूर्ण होते हैं। इनकी कुछ प्रमुख विशेषताओं का अध्ययन आगे के पृष्ठों में करेंगे।



(क) जब $E_{बाह्य} < 1.1$ V

(i) इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह ज़िंक छड़ से कॉपर छड़ की ओर होता है अतः विद्युत धारा कॉपर से जिंक की ओर प्रवाहित होती है।

(ii) ज़िंक ऐनोड पर से घुलता है तथा कॉपर कैथोड पर निक्षेपित होता है।

(ख) जब $E_{बाह्य} = 1.1V$

(i) इलेक्ट्रॉनों अथवा विद्युतधारा का कोई प्रवाह नहीं होता।

(ii) कोई रासायनिक अभिक्रिया नहीं होती।

(ग) जब $E_{बाह्य} > 1.1V$

(i) इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह कॉपर से जिंक की ओर तथा विद्युतधारा का प्रवाह ज़िंक से कॉपर की ओर।

(ii) ज़िंक, ज़िंक इलैक्ट्रोड पर निक्षेपित होता है तथा कॉपर, कॉपर इलैक्ट्रोड से घुलता है।

चित्र 2.2– बाह्य विभव, $E_{बाह्य}$, सेल विभव के विपरीत लगाने पर डेन्यल सेल की कार्य प्रणाली।

* *सुनिश्चित रूप से कहें तो सांद्रता के स्थान पर हमें सक्रियता पद का उपयोग करना चाहिए। यह सांद्रता के अनुक्रमानुपाती होती है। तनु विलयनों में यह सांद्रता के तुल्य होती है। उच्च कक्षाओं में आप इसके बारे में और अध्ययन करेंगे।*

© NCERT not to be republished

2.2 गैल्वैनी सेल

गैल्वैनी सेल एक वैद्युतरासायनिक सेल है जो कि एक स्वत: रेडॉक्स अभिक्रिया की रासायनिक ऊर्जा को विद्युतीय ऊर्जा में रूपांतरित करती है। इस युक्ति में स्वत: रेडॉक्स अभिक्रिया की गिब्ज़ ऊर्जा वैद्युत कार्य में रूपांतरित होती है, जिसको मोटर या अन्य विद्युतीय जुगतों; जैसे—हीटर, पंखा, गीज़र इत्यादि में उपयोग किया जाता है।

डेन्यल सेल, जिसका वर्णन पहले किया जा चुका है, एक ऐसी ही सेल है, जिसमें निम्नलिखित रेडॉक्स अभिक्रिया होती है।

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

यह अभिक्रिया दो अर्ध सेल अभिक्रियाओं का संयोजन है जिनका योग समग्र सेल अभिक्रिया देता है।

(i) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ (अपचयन अर्ध अभिक्रिया) (2.2)

(ii) $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (ऑक्सीकरण अर्ध अभिक्रिया) (2.3)

ये अभिक्रियाएं डेन्यल सेल के दो भिन्न भागों में होती हैं। अपचयन अर्ध अभिक्रिया कॉपर इलैक्ट्रोड पर होती है जबकि ऑक्सीकरण अर्ध अभिक्रिया ज़िंक इलैक्ट्रोड पर होती है। सेल के ये दो भाग, **अर्ध सेल** या **रेडॉक्स युग्म** भी कहलाते हैं। कॉपर इलैक्ट्रोड को अपचयन अर्ध सेल एवं ज़िंक इलैक्ट्रोड को ऑक्सीकरण अर्ध सेल भी कहा जा सकता है।

हम विभिन्न अर्ध सेलों के संयोजन से डेन्यल सेल जैसी असंख्य गैल्वैनी सेलों की रचना कर सकते हैं। प्रत्येक अर्ध सेल में धात्विक इलैक्ट्रोड वैद्युतअपघट्य में निमज्ज (डूबा) रहता है। दोनों अर्ध सेल बाहर से एक वोल्टमीटर एवं एक स्विच के माध्यम से धात्विक तार द्वारा जुड़े रहते हैं। दोनों अर्ध सेलों के वैद्युतअपघट्य चित्र 2.1 में दिखाए गए लवण सेतु द्वारा जुड़े रहते हैं। कभी-कभी दोनों ही इलैक्ट्रोड एक ही वैद्युतअपघट्य में निमज्ज रहते हैं एवं ऐसी स्थितियों में लवण सेतु की आवश्यकता नहीं होती।

प्रत्येक इलैक्ट्रोड-वैद्युतअपघट्य अंतरापृष्ठ पर धात्विक आयनों की प्रवृत्ति विलयन से निकलकर धात्विक इलैक्ट्रोड पर जमा होने की होती है जिससे कि यह धनावेशित हो सके। उसी समय इलैक्ट्रोड की धातु के परमाणुओं की विलयन में आयनों के रूप में जाने एवं इलैक्ट्रोड पर इलैक्ट्रॉन छोड़ने की प्रवृत्ति होती है जिससे कि यह ऋणावेशित हो सके। साम्यावस्था पर आवेशों का पृथक्करण हो जाता है एवं दोनों विपरीत अभिक्रियाओं की प्रकृति के अनुसार इलैक्ट्रोड विलयन के सापेक्ष धनात्मक या ऋणात्मक आवेशित हो जाता है। इलैक्ट्रोड एवं वैद्युतअपघट्य के मध्य विभवांतर उत्पन्न हो जाता है जिसे **इलैक्ट्रोड विभव** कहते हैं।

जब अर्ध सेल अभिक्रिया में प्रयुक्त सभी स्पीशीज़ की सांद्रता केवल एक इकाई होती है तो इलैक्ट्रोड विभव को **मानक इलैक्ट्रोड विभव** कहते हैं। IUPAC के नियमानुसार मानक **अपचयन विभव को अब मानक इलैक्ट्रोड विभव कहा जाता है।** गैल्वैनी सेल की वह अर्ध सेल, जिसमें ऑक्सीकरण होता है, **ऐनोड** कहलाती है एवं विलयन के सापेक्ष इसका विभव ऋणात्मक होता है। दूसरी अर्ध सेल जिसमें अपचयन होता है, **कैथोड** कहलाती है एवं इसका विभव विलयन के सापेक्ष धनात्मक होता है। इस प्रकार दोनों इलैक्ट्रोडों के मध्य एक विभवांतर होता है एवं जैसे ही स्विच चालू (ऑन) स्थिति में होता है, इलैक्ट्रॉन ऋणात्मक इलैक्ट्रोड से धनात्मक इलैक्ट्रोड की ओर प्रवाहित होने लगते हैं। विद्युतधारा के प्रवाह की दिशा इलैक्ट्रॉनों के प्रवाह की दिशा के विपरीत होती है।

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

गैल्वैनी सेल के दोनों इलैक्ट्रोडों के बीच विभवांतर ***सेल विभव*** कहलाता है एवं इसे वोल्ट में मापते हैं। ***सेल विभव*** कैथोड एवं ऐनोड के इलैक्ट्रोड विभवों (अपचयन विभव) का अंतर होता है। इसे ***सेल वैद्युत वाहक बल*** (emf) कहा जाता है। इस समय सेल में से कोई धारा प्रवाहित नहीं हो रही होती। अब यह स्वीकृत परिपाटी है कि गैल्वैनी सेल को लिखते समय हम ऐनोड को बायीं ओर एवं कैथोड को दायीं ओर लिखते हैं। गैल्वैनी सेल को लिखने के लिए साधारणतया धातु एवं वैद्युतअपघट्य के मध्य एक ऊर्ध्वाधर रेखा खींचकर एवं दो वैद्युतअपघट्यों को, यदि वह लवण सेतु द्वारा जुड़े हुए हों तो उनके मध्य दो ऊर्ध्वाधर रेखाएं खींचकर, लिखा जाता है। इस परिपाटी के अनुसार लिखे सेल का emf धनात्मक होता है एवं दायीं ओर के अर्ध सेल के विभव से बायीं ओर के अर्ध सेल के विभव को घटाकर दिया जाता है जैसे कि–

$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{दायाँ}} - E_{\text{बायाँ}}$$

इसे निम्नलिखित उदाहरण द्वारा समझाया गया है–

सेल अभिक्रिया –

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s) \qquad (2.4)$$

अर्ध सेल अभिक्रियाएं –

कैथोड (*अपचयन*) $2Ag^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow 2Ag(s)$ (2.5)

ऐनोड (*ऑक्सीकरण*) $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^{-}$ (2.6)

यह देखा जा सकता है कि अभिक्रिया समीकरण (2.5) एवं अभिक्रिया समीकरण (2.6) का योग समीकरण (2.4) देता है एवं सिल्वर इलैक्ट्रोड कैथोड की तरह तथा कॉपर इलैक्ट्रोड ऐनोड की तरह कार्य करता है। सेल को निम्न प्रकार से निरूपित किया जा सकता है–

$$Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Ag^{+}(aq)|Ag(s)$$

एवं हम पाते हैं कि $E_{(\text{सेल})} = E_{(\text{दायाँ})} - E_{(\text{बायाँ})} = E_{Ag^{+}/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$ (2.7)

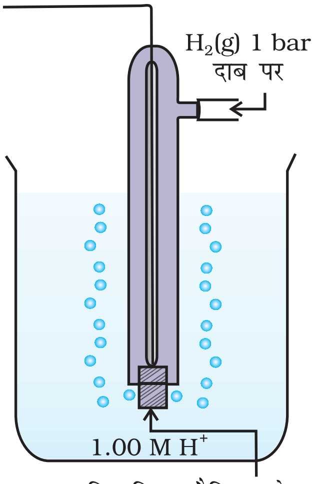
2.2.1 इलैक्ट्रोड विभव का मापन

अकेले अर्ध सेल के विभव का मापन नहीं किया जा सकता। हम केवल दो अर्ध सेलों के विभवों में अंतर को माप सकते हैं इससे सेल का emf प्राप्त होता है। यदि हम स्वेच्छा से एक इलैक्ट्रोड (अर्ध सेल) का विभव चयनित कर लें तो इसके सापेक्ष दूसरे अर्ध सेल का विभव ज्ञात किया जा सकता है। परिपाटी के अनुसार मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड नामक अर्ध सेल को (चित्र 2.3) $Pt(s)|H_2(g)|H^{+}(aq)$ द्वारा निरूपित किया जाता है, इसका विभव निम्नलिखित अभिक्रिया के संगत समस्त तापों पर, शून्य निर्दिष्ट किया गया है–

$$H^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$$

मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड में प्लैटिनम ब्लैक से लेपित प्लैटिनम इलैक्ट्रोड होता है। इलैक्ट्रोड अम्लीय विलयन में निमज्जित होता है एवं इस पर शुद्ध हाइड्रोजन गैस बुद-बुद की जाती है। हाइड्रोजन की अपचित एवं आक्सीकृत दोनों अवस्थाओं की सांद्रता, इकाई मान पर स्थिर रखी जाती है (चित्र 2.3)। इसका अर्थ है कि विलयन में हाइड्रोजन गैस का दाब 1 bar एवं हाइड्रोजन आयन की सांद्रता एक मोलर होती है।

© NCERT not to be republished



चित्र 2.3– मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड (SHE)

हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड को ऐनोड (संदर्भ अर्ध सेल) तथा किसी दूसरी सेल को कैथोड के स्थान पर लेकर बनाई गई एक सेल जिसे– मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड ‖ दूसरीअर्ध सेल लिखा जा सकता है, का 298K पर emf, दूसरी अर्ध सेल के अपचयन विभव का मान देता है। यदि दाहिनी ओर वाले अर्ध सेल की अपचित एवं ऑक्सीकृत स्पीशीज़ की सांद्रताएं इकाई हों तो उपरोक्त सेल का विभव, दाहिनी ओर के अर्ध सेल के मानक विभव, $E^{\ominus}_{(R)}$, के बराबर होता है।

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(R)} - E^{\ominus}_{(L)}$$

जहाँ $E^{\ominus}_{(\text{सेल})}$ सेल का मानक विभव एवं $E^{\ominus}_{(R)}$ तथा $E^{\ominus}_{(L)}$ क्रमश: दाहिनी एवं बाईं ओर की अर्ध सेलों के मानक इलैक्ट्रोड विभव हैं।

चूँकि मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड का विभव $E^{\ominus}_{(L)}$ शून्य होता है अत:

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(R)} - 0 = E^{\ominus}_{(R)}$$

निम्नलिखित सेल का मापित emf 0.34 V है जो कि निम्नलिखित अर्ध सेल अभिक्रिया का मानक इलैक्ट्रोड विभव भी है।

सेल–

$$Pt(s) | H_2(g,\ 1\ bar) | H^+(aq,\ 1\ M) \parallel Cu^{2+}(aq,\ 1\ M) | Cu$$

अर्ध सेल अभिक्रिया–

$$Cu^{2+}(aq,\ 1M) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$$

इसी प्रकार, निम्नलिखित सेल का मापित emf –0.76 V है जो कि निम्नलिखित अर्ध सेल अभिक्रिया के मानक इलैक्ट्रोड विभव के संगत हैं।

सेल–

$$Pt(s) | H_2(g,\ 1\ bar) | H^+(aq,\ 1\ M) \parallel Zn^{2+}(aq,\ 1M) | Zn$$

अर्ध सेल अभिक्रिया–

$$Zn^{2+}(aq,\ 1\ M) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$$

प्रथम स्थिति में मानक इलैक्ट्रोड विभव का धनात्मक मान इंगित करता है कि Cu^{2+} आयन H^+ आयनों की तुलना में आसानी से अपचित हो जाते हैं। इसका विपरीत प्रक्रम संभव नहीं होता अर्थात् उपरोक्त वर्णित मानक परिस्थितियों में हाइड्रोजन आयन Cu को ऑक्सीकृत नहीं कर सकते (अथवा हम यह भी कह सकते हैं कि हाइड्रोजन गैस कॉपर आयनों को अपचित कर सकती है) इसलिए Cu(s), HCl में नहीं घुलता है। नाइट्रिक अम्ल में यह नाइट्रेट आयनों से ऑक्सीकृत होता है न कि हाइड्रोजन आयनों से। दूसरी स्थिति में मानक इलैक्ट्रोड विभव का ऋणात्मक मान इंगित करता है कि हाइड्रोजन आयन ज़िंक को ऑक्सीकृत कर सकते हैं (या ज़िंक हाइड्रोजन आयनों को अपचित कर सकता है)।

इस परिपाटी के परिप्रेक्ष्य में चित्र 2.1 में प्रस्तुत डेन्यल सेल की अर्ध अभिक्रियाओं को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है–

बायाँ इलैक्ट्रोड– $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq,\ 1\ M) + 2\ e^-$

दायाँ इलैक्ट्रोड– $Cu^{2+}(aq,\ 1\ M) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$

© NCERT not to be republished

सेल की समग्र अभिक्रिया उपरोक्त अभिक्रियाओं का योग होती है। अर्थात्

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

सेल का emf = $E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(R)} - E^{\ominus}_{(L)}$

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 0.34V - (-0.76)V = 1.10 \text{ V}$$

कभी-कभी प्लैटिनम एवं स्वर्ण जैसी धातुएं अक्रिय इलैक्ट्रोड के रूप में प्रयुक्त होती हैं। वे अभिक्रिया में भाग नहीं लेतीं, परंतु ऑक्सीकरण एवं अपचयन अभिक्रियाओं के लिए एवं इलैक्ट्रॉनों के चालन के लिए अपनी सतह प्रदान करती हैं। उदाहरण के लिए निम्नलिखित अर्ध सेलों में Pt का उपयोग होता है–

हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड– $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)$

जिसकी अर्ध अभिक्रिया है– $H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$

ब्रोमीन इलैक्ट्रोड– $Pt(s)|Br_2(aq)|Br^-(aq)$

जिसकी अर्ध अभिक्रिया है– $\frac{1}{2} Br_2(aq) + e^- \rightarrow Br^-(aq)$

मानक इलैक्ट्रोड विभव बहुत महत्वपूर्ण है एवं हम इनसे कई महत्वपूर्ण सूचनाएं प्राप्त कर सकते हैं। कुछ चयनित अर्ध सेल अपचयन अभिक्रियाओं के लिए मानक इलैक्ट्रोड विभव के मान सारणी 2.1 में दिए गए हैं। यदि किसी इलैक्ट्रोड का मानक इलैक्ट्रोड विभव शून्य से अधिक होता है तो इसकी अपचित अवस्था हाइड्रोजन गैस से अधिक स्थायी होती है। इसी प्रकार से, यदि मानक इलैक्ट्रोड विभव ऋणात्मक होता है तो हाइड्रोजन गैस उस स्पीशीज़ की अपचित अवस्था से अधिक स्थायी होती है। यह देखा जा सकता है कि सारणी में फ्लुओरीन का मानक इलैक्ट्रोड विभव उच्चतम है। यह इंगित करता है कि फ्लुओरीन गैस (F_2) की फ्लुओराइड आयन (F^-) में अपचित होने की प्रवृत्ति अधिकतम है। अत: फ्लुओरीन गैस प्रबलतम ऑक्सीकारक है एवं फ्लुओराइड आयन दुर्बलतम अपचायक है। लीथियम का इलैक्ट्रोड विभव न्यूनतम है, यह इंगित करता है कि लीथियम आयन दुर्बलतम ऑक्सीकारक है जबकि लीथियम धातु जलीय विलयनों में प्रबलतम अपचायक है। यह देखा जा सकता है कि सारणी 2.1 में जब हम ऊपर से नीचे की ओर जाते हैं तो मानक इलैक्ट्रोड विभव कम होता जाता है एवं इसी के साथ अभिक्रिया के बायीं ओर की स्पीशीज़ की ऑक्सीकारक क्षमता बढ़ती है तथा दायीं ओर के स्पीशीज़ की अपचयन क्षमता बढ़ती है। वैद्युत रासायनिक सेलों का व्यापक उपयोग विलयनों की pH ज्ञात करने में, विलेयता गुणनफल, साम्यावस्था स्थिरांक तथा अन्य ऊष्मागतिकीय गुणों एवं विभवमितीय अनुमापनों में होता है।

पाठ्यनिहित प्रश्न

2.1 निकाय $Mg^{2+}|Mg$ का मानक इलैक्ट्रोड विभव आप किस प्रकार ज्ञात करेंगे?

2.2 क्या आप एक ज़िंक के पात्र में कॉपर सल्फेट का विलयन रख सकते हैं?

2.3 मानक इलैक्ट्रोड विभव की तालिका का निरीक्षण कर तीन ऐसे पदार्थ बताइए जो अनुकूल परिस्थितियों में फेरस आयनों को ऑक्सीकृत कर सकते हैं।

Rationalised 2023-24

सारणी 2.1– 298 K पर मानक इलैक्ट्रोड विभव

आयन जलीय स्पीशीज़ के रूप में, एवं जल द्रव के रूप में उपस्थित है; गैस एवं ठोस क्रमशः g एवं s से दर्शाये गए हैं।

अभिक्रिया (आक्सीकृत अवस्था $+ne^- \rightarrow$ अपचित अवस्था)		$E^\ominus/V$
$F_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-$	2.87
$Co^{3+} + e^-$	$\rightarrow Co^{2+}$	1.81
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.78
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Au^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Au(s)$	1.40
$Cl_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-$	1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.23
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$Br_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$	1.09
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	$\rightarrow NO(g) + 2H_2O$	0.97
$2Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Hg_2^{2+}$	0.92
$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}$	0.77
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2O_2$	0.68
$I_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-$	0.54
$Cu^+ + e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.52
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.34
$AgCl(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Cl^-$	0.22
$AgBr(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Br^-$	0.10
$2H^+ + 2e^-$	**$\rightarrow H_2(g)$**	**0.00**
$Pb^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s)$	–0.13
$Sn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn(s)$	–0.14
$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ni(s)$	–0.25
$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	–0.44
$Cr^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Cr(s)$	–0.74
$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Zn(s)$	–0.76
$2H_2O + 2e^-$	$\rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	–0.83
$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Al(s)$	–1.66
$Mg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mg(s)$	–2.36
$Na^+ + e^-$	$\rightarrow Na(s)$	–2.71
$Ca^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ca(s)$	–2.87
$K^+ + e^-$	$\rightarrow K(s)$	–2.93
$Li^+ + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	–3.05

(बढ़ती हुई आक्सीकारक क्षमता ↑ ; बढ़ती हुई अपचायक क्षमता ↓)

1. *ऋणात्मक $E^\ominus$ का अर्थ है कि रेडॉक्स युग्म H^+/H_2 युग्म की तुलना में प्रबल अपचायक है।*
2. *धनात्मक $E^\ominus$ का अर्थ है कि रेडॉक्स युग्म H^+/H_2 युग्म की तुलना में दुर्बल अपचायक है।*

© NCERT not to be republished

2.3 नेर्न्स्ट समीकरण

पूर्व खंड में हमने माना है कि इलैक्ट्रोड अभिक्रिया में प्रयुक्त समस्त स्पीशीज़ की मोलर सांद्रता एक इकाई है। आवश्यक नहीं कि यह हमेशा सत्य हो। नेर्न्स्ट ने दर्शाया कि इलैक्ट्रोड अभिक्रिया–

$$M^{n+}(aq) + ne^{-} \rightarrow M(s)$$

के लिए किसी भी सांद्रता पर मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड के सापेक्ष मापा गया इलैक्ट्रोड विभव निम्न प्रकार निरूपित किया जा सकता है–

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M(s)]}{[M^{n+}(aq)]}$$

चूँकि M(s) की सांद्रता, इकाई मानी जाती है, इसलिए–

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{n+}(aq)]} \qquad (2.8)$$

$E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)}$ को पहले ही परिभाषित किया जा चुका है, R गैस स्थिरांक ($8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$) है, F फैराडे स्थिरांक ($96487\ C\ mol^{-1}$) है, T केल्विन में ताप क्रम है एवं $[M^{n}(aq)]$, $[M^{n+}(aq)^{+}]$ स्पीसीज़ की मोलर सांद्रता है–

डेन्यल सेल में Cu^{2+} एवं Zn^{2+} आयनों की किसी भी सांद्रता के लिए हम लिखते हैं–

कैथोड के लिए–

$$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\left[Cu^{2+}(aq)\right]} \qquad (2.9)$$

ऐनोड के लिए–

$$E_{(Zn^{2+}/Zn)} = E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{Zn^{2+}(aq)} \qquad (2.10)$$

सेल विभव–

$$E_{(\text{सेल})} = E_{(Cu^{2+}/Cu)} - E_{(Zn^{2+}/Zn)}$$

$$= E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{Cu^{2+}(aq)} - E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{Zn^{2+}(aq)}$$

$$= E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{Cu^{2+}(aq)} - \ln \frac{1}{Zn^{2+}(aq)}$$

$$E_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad (2.11)$$

यह देखा जा सकता है कि $E_{(\text{सेल})}$ दोनों आयनों, Cu^{2+} एवं Zn^{2+} की सांद्रता पर निर्भर करता है। यह Cu^{2+} आयनों की सांद्रता बढ़ाने पर बढ़ता है एवं Zn^{2+} आयनों की सांद्रता बढ़ाने पर घटता है।

© NCERT not to be republished

समीकरण 2.11 में प्राकृतिक लघुगणक के आधार को 10 में रूपांतरित करने पर एवं R, F के मान रखने पर, एवं $T = 298$ K पर यह निम्न प्रकार से बदल जाती है–

$$E_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad (2.12)$$

दोनों इलैक्ट्रोडों के लिए इलैक्ट्रॉनों की संख्या (n) समान होनी चाहिए, अत: निम्नलिखित सेल–

$Ni(s) | Ni^{2+}(aq) || Ag^{+}(aq) | Ag$ के लिए नेर्न्स्ट समीकरण निम्न प्रकार से लिखी जा सकती है–

$$E_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^{+}]^2}$$

एवं एक सामान्य वैद्युतरासायनिक अभिक्रिया–

$$a\,A + bB \xrightarrow{ne^-} cC + dD$$

के लिए नेर्न्स्ट समीकरण निम्न प्रकार से लिखी जा सकती है–

$$E_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$= E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.13)$$

उदाहरण 2.1 निम्नलिखित अभिक्रिया वाले सेल को निरूपित कीजिए।

$$Mg(s) + 2Ag^{+}(0.0001M) \rightarrow Mg^{2+}(0.130M) + 2Ag(s)$$

इसके $E_{(\text{सेल})}$ का परिकलन कीजिए यदि $E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 3.17$ V हो।

हल दी गई अभिक्रिया वाले सेल को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है–

$$Mg | Mg^{2+}(0.130M) || Ag^{+}(0.0001M) | Ag$$

$$E_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{Mg^{2+}}{Ag^{+}\ {}^{2}}$$

$$= 3.17\text{ V} - \frac{0.059\text{ V}}{2} \log \frac{0.130}{(0.0001)^2} = 3.17\text{ V} - 0.21\text{V} = 2.96\text{ V}$$

2.3.1 नेर्न्स्ट समीकरण से साम्य स्थिरांक

यदि डेन्यल सेल (चित्र 2.1) में परिपथ को बंद कर दिया जाए तो निम्न अभिक्रिया होती है–

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \quad (2.1)$$

जैसे-जैसे समय गुजरता है Zn^{2+} आयनों की सांद्रता बढ़ती जाती है जबकि Cu^{2+} आयनों की सांद्रता घटती जाती है। इसी समय सेल की वोल्टता, जिसे वोल्टमीटर द्वारा पढ़ा जा सकता है, घटती जाती है। कुछ समय पश्चात् Cu^{2+} एवं Zn^{2+} आयनों की सांद्रता स्थिर

© NCERT not to be republished

Rationalised 2023-24

हो जाती है एवं वोल्टमीटर शून्य पठनांक दर्शाता है। यह इंगित करता है कि अभिक्रिया में साम्य स्थापित हो चुका है। इस अवस्था में नेर्न्स्ट समीकरण को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है–

$$E_{(\text{सेल})} = 0 = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{2.303RT}{2F}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

या $$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = \frac{2.303RT}{2F}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

परंतु साम्यावस्था पर,

$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = K_c$ अभिक्रिया (2.1) के लिए

अतः T = 298K पर उपरोक्त समीकरण को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है–

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = \frac{0.059\text{ V}}{2}\log K_C = 1.1\text{ V} \qquad (E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.1\text{V})$$

$$\log K_C = \frac{(1.1\text{V} \times 2)}{0.059\text{ V}} = 37.288$$

$K_C = 2 \times 10^{37}$ (298K पर)

सामान्य रूप में,

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = \frac{2.303RT}{nF}\log K_C \qquad (2.14)$$

समीकरण, (2.14) सेल के मानक विभव एवं साम्य स्थिरांक के बीच संबंध दर्शाती है। इस प्रकार अभिक्रिया के लिए **साम्य स्थिरांक**, जिसे अन्य प्रकार मापना संभव नहीं है, सेल के संगत $E^{\ominus}$ मान से परिकलित किया जा सकता है।

उदाहरण 2.2 निम्नलिखित अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक परिकलित कीजिए–

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 0.46\text{ V}$$

हल

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = \frac{0.059\text{ V}}{2}\log K_C = 0.46\text{ V}$$

या $$\log K_C = \frac{0.46\text{ V}\times 2}{0.059\text{ V}} = 15.6$$

$$K_C = 3.92 \times 10^{15}$$

2.3.2 वैद्युतरासायनिक सेल अभिक्रिया की गिब्ज़ ऊर्जा

एक सेकंड में किया गया विद्युतीय कार्य कुल प्रवाहित आवेश एवं विद्युतीय विभव के गुणनफल के बराबर होता है। यदि हम गैल्वैनी सेल से अधिकतम कार्य लेना चाहते हैं तो आवेश का प्रवाह उत्क्रमणीय करना होगा। गैल्वैनी सेल के द्वारा किया गया उत्क्रमणीय कार्य गिब्ज़ ऊर्जा में कमी के बराबर होता है। अतः यदि सेल का emf, E प्रवाहित आवेश nF

Rationalised 2023-24

एवं अभिक्रिया की गिब्ज़ ऊर्जा, $\Delta_r G$ हो, तब

$$\Delta_r G = -\, nFE_{(\text{सेल})} \quad (2.15)$$

यह स्मरण रहे कि $E_{(\text{सेल})}$ एक स्वतंत्र प्राचल है, लेकिन $\Delta_r G$ एक मात्रात्मक ऊष्मागतिकीय गुणधर्म है जिसका मान 'n' पर निर्भर करता है। इस प्रकार निम्नलिखित अभिक्रिया–

$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ के लिए (2.1)

$\Delta_r G = -2FE_{(\text{सेल})}$

तथा अभिक्रिया

$2\,Zn\,(s) + 2\,Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Zn^{2+}(aq) + 2\,Cu(s)$

के लिए, $\Delta_r G = -4FE_{(\text{सेल})}$

यदि समस्त अभिक्रियाकारी स्पीशीज़ की सांद्रता एक इकाई हो, तब

$E_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})}$ अतः

$$\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{(\text{सेल})} \quad (2.16)$$

इस प्रकार $E^{\ominus}_{(\text{सेल})}$ के मापन से हम एक महत्वपूर्ण ऊष्मागतिकीय राशि, अभिक्रिया की मानक गिब्ज़ ऊर्जा $\Delta_r G^{\ominus}$, प्राप्त कर सकते हैं। $\Delta_r G^{\ominus}$ से हम निम्न समीकरण द्वारा साम्य स्थिरांक का परिकलन कर सकते हैं।

$\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K$

उदाहरण 2.3 डेन्यल सेल के लिए मानक सेल विभव 1.1 V है। निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए मानक गिब्ज़ ऊर्जा का परिकलन कीजिए।

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

हल $\Delta_r G^{\ominus} = -\, nFE^{\ominus}_{(\text{सेल})}$

उपरोक्त समीकरण में n का मान 2 है। F = 96487 C mol^{-1} एवं $E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.1$ V अतः

$\Delta_r G^{\ominus} = -2 \times 1.1\ V \times 96487\ C\ mol^{-1} = -21227\ J\ mol^{-1} = -212.27\ kJ\ mol^{-1}$

पाठ्यनिहित प्रश्न

2.4 pH = 10 के विलयन के संपर्क वाले हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड के विभव का परिकलन कीजिए।

2.5 एक सेल के emf का परिकलन कीजिए, जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है। दिया गया है $E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.05$ V

$Ni(s) + 2Ag^{+}\ (0.002\ M) \rightarrow Ni^{2+}\ (0.160\ M) + 2Ag(s)$

2.6 एक सेल जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है– $2Fe^{3+}(aq) + 2I^{-}(aq) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$ का 298 K ताप पर $E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 0.236$ V है। सेल अभिक्रिया की मानक गिब्ज़ ऊर्जा एवं साम्य स्थिरांक का परिकलन कीजिए।

© NCERT not to be republished

2.4 वैद्युतअपघटनी विलयनों का चालकत्व

विद्युत के वैद्युतअपघटनी विलयनों में चालकत्व पर विचार करने से पूर्व कुछ पदों को परिभाषित करना आवश्यक है। विद्युतीय प्रतिरोध को प्रतीक 'R' से निरूपित किया जाता है एवं इसे ओम [ohm (Ω)] में मापा जाता है जो कि SI इकाइयों में $(kg\,m^2)/(S^3\,A^2)$ के तुल्य है। इसे ह्वीटस्टोन सेतु की सहायता से मापा जा सकता है जिससे आप भौतिक विज्ञान के अध्ययन में परिचित हो चुके हैं। किसी भी वस्तु का विद्युतीय प्रतिरोध उसकी लंबाई l के अनुक्रमानुपाती एवं अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल A के प्रतिलोमानुपाती होता है। अर्थात्

$$R \propto \frac{l}{A} \text{ or } R = \rho\,\frac{l}{A} \qquad (2.17)$$

समानुपाती स्थिरांक ρ (ग्रीक, रो, rho) को **प्रतिरोधकता** (विशिष्ट प्रतिरोध) कहते हैं। इसकी SI इकाई ओम मीटर (Ωm) है तथा अधिकांशतः इसका अपवर्तक ओम सेंटीमीटर (Ω cm) भी उपयोग में लिया जाता है। चूँकि IUPAC ने विशिष्ट प्रतिरोध के **स्थान पर प्रतिरोधकता पद की अनुशंसा की है, अतः पुस्तक के आगे के पृष्ठों में हम प्रतिरोधकता पद का ही उपयोग करेंगे।** भौतिक रूप में किसी पदार्थ की प्रतिरोधकता उसका वह प्रतिरोध है जब यह एक मीटर लंबा हो एवं इसका अनुप्रस्थ काट का क्षेत्रफल $1\ m^2$ हो। यह देखा जा सकता है कि–

$$1\ \Omega\ m = 100\ \Omega\ cm \text{ या } 1\ \Omega\ cm = 0.01\ \Omega\ m$$

प्रतिरोध R का व्युत्क्रम, **चालकत्व** (conductance), G कहलाता है एवं हम निम्न संबंध प्राप्त करते हैं–

$$G = \frac{1}{R} = \frac{A}{\rho l} = \kappa\frac{A}{l} \qquad (2.18)$$

चालकत्व का SI मात्रक सीमेन्ज़ है जिसे प्रतीक 'S' से निरूपित किया जाता है एवं यह ohm^{-1} (या mho) या Ω^{-1} के तुल्य है। प्रतिरोधकता का प्रतिलोम, **चालकता (विशिष्ट चालकत्व)** कहलाता है जिसे प्रतीक κ (ग्रीक शब्द कॉपा) से प्रदर्शित करते हैं। IUPAC ने विशिष्ट चालकत्व के स्थान पर चालकता शब्द की अनुशंसा की है, अतः आगे पुस्तक में हम चालकता शब्द का ही उपयोग करेंगे। चालकता के SI मात्रक $S\ m^{-1}$ है परंतु प्रायः κ, को $S\ cm^{-1}$ में व्यक्त किया जाता है। किसी पदार्थ की $S\ m^{-1}$ में चालकता इसका वह चालकत्व है, जब यह 1m लंबा हो एवं इसका अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल $1m^2$ हो। यह ध्यान रहे कि $1\ S\ cm^{-1} = 100\ S\ m^{-1}$।

सारणी 2.2 से यह देखा जा सकता है कि चालकता के मान में काफी भिन्नता होती है एवं यह पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करती है। यह उस ताप व दाब पर भी निर्भर करती है जिस पर इसका मापन किया जाता है। चालकता के आधार पर पदार्थों को चालकों, विद्युतरोधियों एवं अर्धचालकों में वर्गीकृत किया गया है। धातुओं एवं मिश्रधातुओं की चालकता बहुत अधिक होने के कारण इन्हें चालक कहा जाता है। कुछ अधातुएं जैसे कार्बन-ब्लैक

© NCERT not to be republished

सारणी 2.2– कुछ चयनित पदार्थों के 298.15 K पर चालकता के मान

पदार्थ	चालकता/ S m^{-1}	पदार्थ	चालकता S m^{-1}
चालक		*जलीय विलयन*	
सोडियम	2.1×10^{3}	शुद्ध जल	3.5×10^{-5}
कॉपर (ताँबा)	5.9×10^{3}	0.1 M HCl	3.91
सिल्वर (चाँदी)	6.2×10^{3}	0.01M KCl	0.14
गोल्ड (सोना)	4.5×10^{3}	0.01M NaCl	0.12
आयरन (लोहा)	1.0×10^{3}	0.1 M HAc	0.047
ग्रैफाइट	1.2×10	0.01M HAc	0.016
वैद्युतरोधी		*अर्धचालक*	
काँच (ग्लास)	1.0×10^{-16}	CuO	1×10^{-7}
टेफ्लॉन	1.0×10^{-18}	Si	1.5×10^{-2}
		Ge	2.0

(कार्बन-कज्जल), ग्रैफाइट एवं कुछ कार्बनिक बहुलक* भी **इलेक्ट्रॉनिक चालक** होते हैं। काँच, चीनी मिट्टी (सिरेमिक्स) आदि जैसे पदार्थ जिनकी चालकता बहुत कम होती है, **विद्युतरोधी** कहलाते हैं। कुछ पदार्थ जैसे सिलिकन, डोपित सिलिकन, गैलियम आर्सेनाइड जिनकी चालकता, चालकों एवं विद्युतरोधियों के मध्य होती है, **अर्धचालक** कहलाते हैं एवं ये महत्वपूर्ण इलेक्ट्रॉनिक पदार्थ हैं। कुछ पदार्थ, जिन्हें पारिभाषिक रूप से **अतिचालक** कहते हैं, शून्य प्रतिरोधकता या अनंत चालकता वाले होते हैं। पहले समझा जाता था कि केवल धातुएं एवं मिश्रधातुएं ही बहुत कम तापों (0 to 15 K) पर अतिचालक होती हैं, परंतु आजकल बहुत से सिरेमिक पदार्थ एवं मिश्रित ऑक्साइड भी ज्ञात हैं जो 150 K जैसे उच्च तापों पर भी अतिचालकता दर्शाते हैं।

धातुओं में विद्युतीय चालकत्व को धात्विक या इलैक्ट्रॉनिक चालकत्व कहते हैं तथा यह इलेक्ट्रॉनों की गति के कारण होता है इलेक्ट्रॉनिक चालकत्व निम्न पर निर्भर करता है–

(i) धातु की प्रकृति एवं संरचना

(ii) प्रति परमाणु संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या

(iii) ताप (यह ताप बढ़ाने पर कम होता है)

इलेक्ट्रॉन एक सिरे से प्रवेश करते हैं एवं दूसरे सिरे से निकल जाते हैं, इसलिए धात्विक चालक का संघटन अपरिवर्तित रहता है। अर्धचालकों के चालकत्व की क्रियाविधि अधिक जटिल है।

* *इलेक्ट्रॉनिक चालक बहुलक – 1977 में मैक-डिरमिड, हीगर तथा शीराकावा ने खोज की कि ऐसिटिलीन गैस के बहुलकीकरण से पॉलीऐसिटिलीन बहुलक प्राप्त किया जा सकता है जो आयोडिन वाष्प के संपर्क में आने पर धात्विक चमक एवं चालकता प्राप्त कर लेता है। उसके बाद बहुत से कार्बनीय बहुलक-चालक बनाए गए हैं, जैसे पॉलीऐनिलीन, पॉलीपिरोल तथा पॉलीथायोफीन। यह धात्विक गुणों वाले कार्बनीय बहुलक पूर्णत: कार्बन, हाइड्रोजन तथा कभी-कभी नाइट्रोजन, ऑक्सीजन एवं सल्फर द्वारा बने होने के कारण सामान्य धातुओं की तुलना में अत्यधिक हल्के होते हैं इसलिए, इनसे हल्की बैटरियाँ बनाई जा सकती हैं। इसके अतिरिक्त इनमें लचीलेपन जैसे यांत्रिक गुण भी होते हैं, अत: इनसे ट्रांजिस्टर जैसी इलेक्ट्रॉनिक युक्तियाँ तथा मुड़ सकने वाली प्लास्टिक शीट बना सकते हैं। चालक बहुलकों की खोज के लिए मैक-डिरमिड, हीगर तथा शीराकावा को वर्ष 2000 के रसायन विज्ञान के नोबेल पुरस्कार से पुरस्कृत किया गया था।*

© NCERT not to be republished

अत्यधिक शुद्ध जल में भी थोड़ी मात्रा में हाइड्रोजन एवं हाइड्रॉक्सिल आयन ($\sim 10^{-7}$M) अवश्य होते हैं जो कि इसे बहुत अल्प चालकता (3.5×10^{-5} S m^{-1}) प्रदान करते हैं। वैद्युतअपघट्य जल में घोले जाने पर अपने आयन विलयन को प्रदान करते हैं जिससे विलयन की चालकता बढ़ जाती है। विलयन में उपस्थित आयनों के कारण विद्युत के चालकत्व को वैद्युतअपघटनी या आयनिक चालकत्व कहते हैं। वैद्युतअपघटनी (आयनिक) विलयनों की चालकता निम्नलिखित पर निर्भर करती है–

(i) मिलाए गए वैद्युतअपघट्य की प्रकृति

(ii) उत्पन्न आयनों का आमाप एवं उनका विलायक योजन

(iii) विलायक की प्रकृति एवं इसकी श्यानता

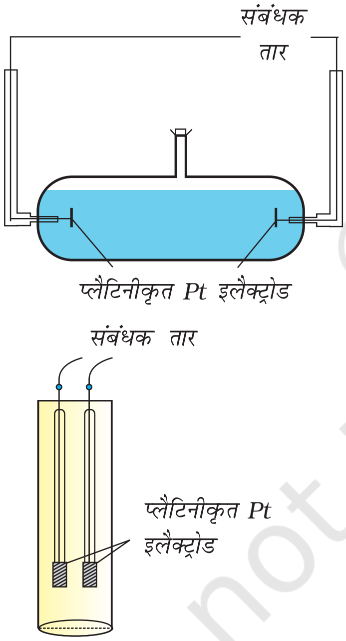
(iv) वैद्युतअपघट्य की सांद्रता

(v) ताप (ताप बढ़ाने पर यह बढ़ती है)

लंबे समय तक आयनिक विलयन में दिष्ट धारा (DC) प्रवाहित करने पर वैद्युतरासायनिक अभिक्रियाओं के कारण इसका संघटन परिवर्तित हो सकता है (खंड 2.4.1)।

2.4.1 आयनिक विलयनों की चालकता का मापन

हम जानते हैं कि एक **ह्वीटस्टोन ब्रिज** (सेतु) के द्वारा किसी अज्ञात प्रतिरोध का सही मापन किया जा सकता है। किंतु किसी आयनिक विलयन के प्रतिरोध मापन में हमें दो समस्यायों का सामना करना पड़ता है। प्रथम यह कि दिष्ट धारा (DC) प्रवाहित करने पर विलयन का संघटन बदल जाता है। दूसरा यह कि विलयन को धात्विक तार या अन्य ठोस चालक की तरह ब्रिज से जोड़ा नहीं जा सकता। पहली समस्या का समाधान प्रत्यावर्ती धारा (AC) का प्रयोग करके हल किया जाता है। दूसरी समस्या एक विशेष प्रकार के डिज़ाइन किए हुए पात्र का उपयोग करके हल की जाती है। इस पात्र को चालकता सेल कहते हैं। चालकता सेल कई डिज़ाइनों में उपलब्ध हैं एवं दो सरल डिज़ाइन चित्र 2.4 में दर्शाए गए हैं।



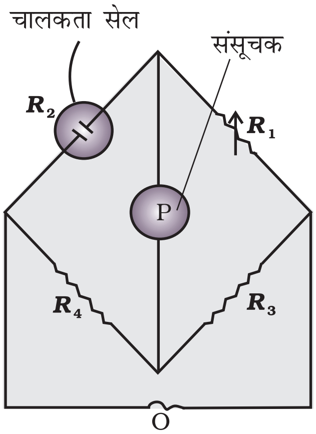
चित्र 2.4– दो अलग-अलग प्रकार के चालकता सेल

मूलत: इसमें प्लैटिनम ब्लैक (प्लैटिनम कज्जल) से विलेपित (सूक्ष्म विभाजित धात्विक Pt को वैद्युतरासायनिक विधि द्वारा इलैक्ट्रोडों पर निक्षेपित किया जाता है) दो इलैक्ट्रोड होते हैं। इनके अनुप्रस्थ काट का क्षेत्रफल 'A' होता है और ये 'l' दूरी से पृथक होते हैं। इस प्रकार इनके बीच का विलयन 'l' लंबाई एवं 'A' अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल का कॉलम होता है। विलयन के इस कॉलम का प्रतिरोध निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जाता है–

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\kappa A} \qquad (2.17)$$

राशि l/A को सेल स्थिरांक कहा जाता है जिसे प्रतीक G^* से व्यक्त किया जाता है। यह इलैक्ट्रोड के बीच की दूरी एवं उनके अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल पर निर्भर करता है एवं इसकी विमा लंबाई$^{-1}$ होती है। इसे l तथा A का मान ज्ञात होने पर परिकलित किया जा सकता है। l एवं A का मापन न सिर्फ असुविधाजनक है; बल्कि प्राप्त मान अविश्वसनीय भी होता है। सेल स्थिरांक को साधारणतया पहले से ज्ञात चालकता वाले विलयन को चालकता सेल में लेकर व उसका प्रतिरोध माप कर ज्ञात किया जाता है। इस उद्देश्य के लिए हम सामान्यत: KCl विलयन का उपयोग करते हैं जिसकी चालकता विभिन्न सांद्रताओं एवं ताप पर परिशुद्धता से ज्ञात होती है (सारणी 2.3)। सेल स्थिरांक G^* को तब निम्नलिखित समीकरण से दर्शाया जा सकता है।

© NCERT not to be republished



चित्र 2.5–वैद्युतअपघट्य के विलयन के प्रतिरोध मापन की व्यवस्था

$$G^* = \frac{l}{A} = R\,\kappa \tag{2.18}$$

एक बार सेल स्थिरांक का मान ज्ञात हो जाने पर हम इसका उपयोग किसी भी विलयन का प्रतिरोध या चालकता मापने में कर सकते हैं। प्रतिरोध मापन की व्यवस्था चित्र 2.5 में दर्शाई गई है।

इसमें दो प्रतिरोध R_3 एवं R_4, एक परिवर्तनीय प्रतिरोध R_1 एवं अज्ञात प्रतिरोध R_2 वाली चालकता सेल होती है। ह्वीटस्टोन ब्रिज एक दोलित्र, O (oscillator), (श्रव्य आवृत्ति सीमा 550 से 5000 चक्रण प्रति सैकण्ड वाली प्रत्यावर्ती धारा (AC) का स्रोत) से जुड़ा रहता है। P एक उपयुक्त संसूचक है (एक हेडफोन या अन्य विद्युत युक्ति) तथा जब संसूचक में कोई विद्युत धारा प्रवाहित नहीं होती तो ब्रिज संतुलित होता है। इन परिस्थितियों में–

$$\text{अज्ञात प्रतिरोध}, \; R_2 = \frac{R_1 R_4}{R_3} \tag{2.19}$$

सारणी 2.3– 298.15 K पर KCl की चालकता एवं मोलर चालकता

सांद्रता/मोलरता		चालकता		मोलर चालकता	
mol L^{-1}	mol m^{-3}	S cm^{-1}	S m^{-1}	S cm^{2}mol^{-1}	S m^{2} mol^{-1}
1.000	1000	0.1113	11.13	111.3	111.3×10^{-4}
0.100	100.0	0.0129	1.29	129.0	129.0×10^{-4}
0.010	10.00	0.00141	0.141	141.0	141.0×10^{-4}

आजकल सस्ते चालकता मीटर उपलब्ध हैं जिनसे चालकता सेल में उपस्थित विलयन का चालकत्व या प्रतिरोध सीधे ही पढ़ा जा सकता है। एक बार सेल में उपस्थित विलयन का सेल स्थिरांक एवं प्रतिरोध ज्ञात होने पर विलयन की चालकता निम्नलिखित समीकरण से दी जा सकती है–

$$\kappa = \frac{\text{सेल स्थिरांक}}{R} = \frac{G^*}{R} \tag{2.20}$$

एक ही विलायक में और समान ताप पर, विभिन्न वैद्युतअपघट्यों के विलयनों की चालकता में अंतर विघटन के फलस्वरूप बनने वाले आयनों के आवेश एवं आमाप तथा उनकी सांद्रता या **विभव प्रवणता** (Potential gradient) के अंतर्गत आयन के संचलन की सुविधा में भिन्नता के कारण होता है। अतः भौतिक रूप से एक अधिक अर्थपूर्ण राशि को परिभाषित करना आवश्यक है, जिसे मोलर चालकता (ग्राम अणुक चालकता) कहा जाता है। इसे Λ_m (ग्रीक शब्द लैम्डा) से निरूपित करते हैं। यह विलयन की चालकता से निम्नलिखित समीकरण के द्वारा संबद्ध है–

$$\text{मोलर चालकता} = \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \tag{2.21}$$

© NCERT not to be republished

उपरोक्त समीकरण में यदि κ को $S\ m^{-1}$ में एवं सांद्रता, c, को $mol\ m^{-3}$ में व्यक्त किया जाए तो Λ_m का मात्रक $S\ m^2\ mol^{-1}$ होगा। यह ध्यान देने योग्य है कि

$$1\ mol\ m^{-3} = 1000(L/m^3) \times \text{मोलरता}\ (mol/L)$$

अतः

$$\Lambda_m(S\ m^2\ mol^{-1}) = \frac{\kappa\ (S\ m^{-1})}{1000\ (L\ m^{-3}) \times \text{मोलरता}\ (mol\ L^{-1})}$$

यदि हम κ का मात्रक $S\ cm^{-1}$ एवं सांद्रता का मात्रक $mol\ cm^{-3}$ लें तब $\ddot{E}_m$ का मात्रक $S\ cm^2\ mol^{-1}$ होगा। इसे निम्नलिखित समीकरण का उपयोग कर परिकलित किया जा सकता है–

$$\Lambda_m(S\,cm^2\ mol^{-1}) = \frac{\kappa\ (S\ cm^{-1}) \times 1000\ (cm^3/L)}{\text{मोलरता}\ (mol/L)}$$

सामान्यतः दोनों प्रकार के मात्रक प्रयुक्त किए जाते हैं। जो परस्पर निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबद्ध हैं–

$$1\ S\ m^2\ mol^{-1} = 10^4\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$ या

$$1\ S\ cm^2\ mol^{-1} = 10^{-4}\ S\ m^2\ mol^{-1}.$$

उदाहरण 2.4 0.1 $mol\ L^{-1}$ KCl विलयन से भरे हुए एक चालकता सेल का प्रतिरोध 100 Ω है। यदि उसी सेल का प्रतिरोध 0.02 $mol\ L^{-1}$ KCl विलयन भरने पर 520 Ω हो तो 0.02 $mol\ L^{-1}$ KCl विलयन की चालकता एवं मोलर चालकता परिकलित कीजिए। 0.1 $mol\ L^{-1}$ KCl विलयन की चालकता 1.29 S/m है।

हल सेल स्थिरांक निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जाता है–

$$\text{सेल स्थिरांक} = G^* = \text{चालकता} \times \text{प्रतिरोध}$$

$$= 1.29\ S/m \times 100\ \Omega = 129\ m^{-1} = 1.29\ cm^{-1}$$

$$0.02\ mol\ L^{-1}\ \text{KCl विलयन की चालकता} = \text{सेल स्थिरांक} / \text{प्रतिरोध}$$

$$= \frac{G^*}{R} = \frac{129\ m^{-1}}{520\ \Omega} = 0.248\ S\ m^{-1}$$

$$\text{सांद्रता} = 0.02\ mol\ L^{-1} = 1000 \times 0.02\ mol\ m^{-3} = 20\ mol\ m^{-3}$$

$$\text{मोलर चालकता} = \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{248 \times 10^{-3}\ S\ m^{-1}}{20\ mol\ m^{-3}} = 124 \times 10^{-4}\ S\ m^2\ mol^{-1}$$

$$\text{विकल्पतः}, \quad \kappa = \frac{1.29\ cm^{-1}}{520\ \Omega} = 0.248 \times 10^{-2}\ S\ cm^{-1}$$

$$\text{तथा} \quad \Lambda_m = \kappa \times 1000\ cm^3\ L^{-1}\ molarity^{-1}$$

$$= \frac{0.248 \times 10^{-2}\ S\ cm^{-1} \times 1000\ cm^3\ L^{-1}}{0.02\ mol\ L^{-1}} = 124\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

© NCERT not to be republished

उदाहरण 2.5 0.05 mol L^{-1} NaOH विलयन के कॉलम का विद्युत प्रतिरोध 5.55×10^3 ohm है। इसका व्यास 1 cm एवं लंबाई 50 cm है। इसकी प्रतिरोधकता, चालकता तथा मोलर चालकता का परिकलन कीजिए।

हल

$A = \pi r^2 = 3.14 \times 0.5^2 \text{ cm}^2 = 0.785 \text{ cm}^2 = 0.785 \times 10^{-4} \text{ m}^2$

$l = 50 \text{ cm} = 0.5 \text{ m}$

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad \text{या} \quad \rho = \frac{RA}{l} = \frac{5.55 \times 10^3 \Omega \times 0.785 \text{cm}^2}{50 \text{cm}}$$

$$= 87.135 \ \Omega \text{ cm}$$

$$\text{चालकता} = \kappa = \frac{1}{\rho} = \left(\frac{1}{87.135}\right) \text{S cm}^{-1}$$

$$= 0.01148 \text{ S cm}^{-1}$$

$$\text{मोलर चालकता, } \Lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{c} \text{ cm}^3 \text{L}^{-1}$$

$$= \frac{0.01148 \text{ S cm}^{-1} \times 1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}}{0.05 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$= 229.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

यदि हम 'cm' के स्थान पर 'm' के पदों में विभिन्न राशियों का परिकलन करना चाहें तो

$$\rho = \frac{RA}{l} = \frac{5.55 \times 10^3 \ \Omega \times 0.785 \times 10^{-4} \text{ m}^2}{0.5 \text{ m}}$$

$$= 87.135 \times 10^{-2} \ \Omega \text{ m}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{100}{87.135} \Omega \text{ m}$$

$$= 1.148 \text{ S m}^{-1}$$

$$\text{तथा } \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{1.148 \text{ S m}^{-1}}{50 \text{ mol m}^{-3}}$$

$$= 229.6 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

2.4.2 सांद्रता के साथ चालकता एवं मोलर चालकता में परिवर्तन

वैद्युतअपघट्य की सांद्रता में परिवर्तन के साथ-साथ चालकता एवं मोलर चालकता दोनों में परिवर्तन होता है। दुर्बल एवं प्रबल दोनों प्रकार के वैद्युतअपघट्यों की सांद्रता घटाने पर चालकता हमेशा घटती है। इसकी इस तथ्य से व्याख्या की जा सकती है कि तनुकरण करने पर प्रति इकाई आयतन में विद्युतधारा ले जाने वाले आयनों की संख्या घट जाती है। किसी

© NCERT not to be republished

भी सांद्रता पर विलयन की चालकता उस विलयन के इकाई आयतन का चालकत्व होता है, जिसे परस्पर इकाई दूरी पर स्थित एवं इकाई अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल वाले दो प्लेटिनम इलेक्ट्रोडों के मध्य रखा गया हो।

यह निम्नलिखित समीकरण से स्पष्ट है–

$G = \frac{\kappa A}{l} = \kappa$ (A एवं l दोनों ही उपयुक्त इकाइयों m या cm में हैं)।

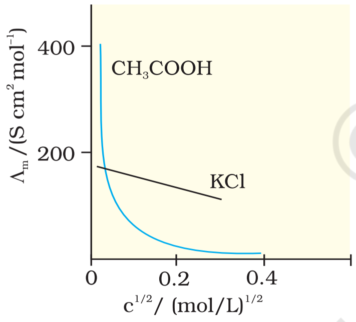
किसी दी गई सांद्रता पर एक विलयन की मोलर चालकता उस विलयन के V आयतन का चालकत्व है, जिसमें वैद्युतअपघट्य का एक मोल घुला हो तथा जो एक–दूसरे से इकाई दूरी पर स्थित, A अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल वाले दो इलेक्ट्रोडों के मध्य रखा गया हो। अतः

$$\Lambda_m = \frac{\kappa A}{l} = \kappa$$

चूँकि $l = 1$ एवं $A = V$ (आयतन, जिसमें वैद्युतअपघट्य का एक मोल घुला है।)

$$\Lambda_m = \kappa V \qquad (2.22)$$

सांद्रता घटने के साथ मोलर चालकता बढ़ती है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि वह कुल आयतन (V) भी बढ़ जाता है जिसमें एक मोल वैद्युतअपघट्य उपस्थित हो। यह पाया गया है कि विलयन के तनुकरण पर आयतन में वृद्धि κ में होने वाली कमी की तुलना में कहीं अधिक होती है। भौतिक रूप से इसका अर्थ यह है कि दी हुई सांद्रता पर, Λ_m को इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है कि यह वैद्युतअपघट्य के उस विलयन के उस आयतन का चालकत्व है जिसे चालकता सेल के परस्पर इकाई दूरी पर स्थित इलैक्ट्रोडों के मध्य रखा गया है एवं जिनका अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल इतना बड़ा है कि वह विलयन के उस पर्याप्त आयतन को समायोजित कर सकें जिसमें वैद्युतअपघट्य का एक मोल घुला हो। जब सांद्रता शून्य की ओर पहुँचने लगती है तब मोलर चालकता सीमांत मोलर चालकता कहलाती है एवं इसे प्रतीक $E_m^{\ominus}$ से निरूपित किया जाता है। सांद्रता के साथ Λ_m में परिवर्तन प्रबल एवं दुर्बल वैद्युतअपघट्यों में अलग–अलग होता है (चित्र 2.6)।



चित्र 2.6– जलीय विलयन में ऐसीटिक अम्ल (दुर्बल वैद्युतअपघट्य) एवं पोटैशियम क्लोराइड (प्रबल वैद्युतअपघट्य) के लिए मोलर चालकता के विपरीत $c^{1/2}$ का आलेख

प्रबल वैद्युतअपघट्य

प्रबल वैद्युतअपघट्यों के लिए, Λ_m का मान तनुता के साथ धीरे–धीरे बढ़ता है एवं इसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा निरूपित किया जा सकता है–

$$\Lambda_m = \ddot{E}_m^{\circ} - A\, c^{1/2} \qquad (2.23)$$

यह देखा जा सकता है कि यदि Λ_m को $c^{1/2}$ के विपरीत आरेखित किया जाए (चित्र 2.6) तो हमें, एक सीधी रेखा प्राप्त होती है जिसका अंतः खंड $\ddot{E}_m^{\circ}$ एवं ढाल -'A' के बराबर है। दिए गए विलायक एवं ताप पर स्थिरांक *'A'* का मान वैद्युतअपघट्य के प्रकार, अर्थात् विलयन में वैद्युतअपघट्य के वियोजन से उत्पन्न धनायन एवं ऋणायन के आवेशों पर निर्भर करता है। अतः, NaCl, $CaCl_2$, $MgSO_4$ क्रमशः 1-1, 2-1 एवं 2-2 वैद्युतअपघट्य के रूप में जाने जाते हैं। एक प्रकार के सभी वैद्युतअपघट्यों के लिए *'A'* का मान समान होता है।

© NCERT not to be republished

उदाहरण 2.6 298 K पर विभिन्न सांद्रताओं के KCl विलयनों की मोलर चालकताएं निम्नलिखित हैं।

$c/\text{mol L}^{-1}$	$\Lambda_m/\text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1}$
0.000198	148.61
0.000309	148.29
0.000521	147.81
0.000989	147.09

दर्शाइए कि $\ddot{E}_m$ एवं $c^{1/2}$ के मध्य आलेख एक सीधी रेखा है। KCl के लिए $\ddot{E}_m^{\circ}$ एवं A के मान ज्ञात कीजिए।

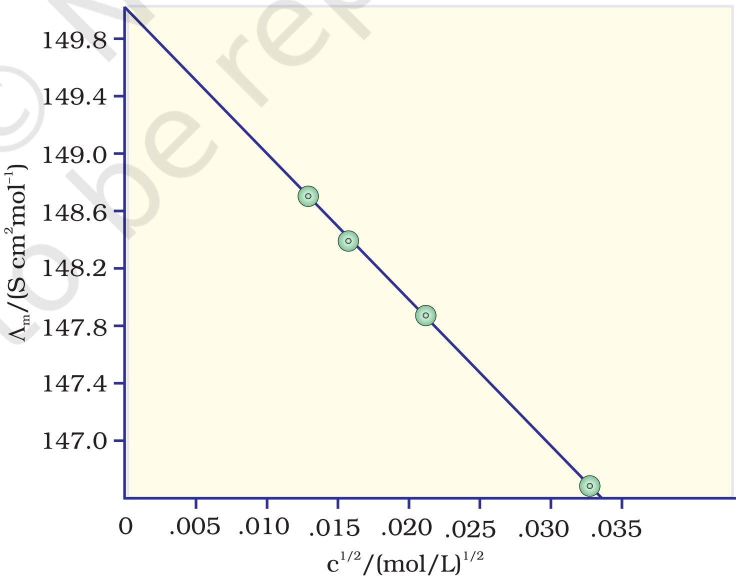
हल दी गई सांद्रताओं का वर्गमूल लेने पर हम पाते हैं

$c^{1/2}/ (\text{mol L}^{-1})^{1/2}$	$\Lambda_m/\text{S cm}^2\text{mol}^{-1}$
0.01407	148.61
0.01758	148.29
0.02283	147.81
0.03145	147.09

Λ_m (y-अक्ष) एवं $c^{1/2}$ (x-अक्ष) का आलेख चित्र 2.7 में दर्शाया गया है। यह देखा जा सकता है कि यह लगभग एक सीधी रेखा है।

अंत:खंड ($c^{1/2}$ = 0) से हम पाते हैं कि Λ_m° = 150.0 S cm^2 mol^{-1} एवं

A = – ढाल = 87.46 S cm^2 mol^{-1}/(mol/L^{-1})$^{1/2}$.



चित्र 2.7– $c^{1/2}$ के विरुद्ध Λ_m में परिवर्तन

कोलराउश (Kohlraush) ने कई प्रबल वैद्युतअपघट्यों के लिए Λ_m° के मान के परीक्षण किए एवं कुछ नियमितताओं का अवलोकन किया। उन्होंने पाया कि वैद्युतअपघट्यों

© NCERT not to be republished

Rationalised 2023-24

NaX एवं KX के Λ_m° के मानों का अंतर किसी भी 'X' के लिए लगभग स्थिर रहता है। उदाहरण के लिए 298 K पर–

$$\Lambda^{\circ}_{m\,(KCl)} - \Lambda^{\circ}_{m\,(NaCl)} = \Lambda^{\circ}_{m\,(KBr)} - \Lambda^{\circ}_{m\,(NaBr)}$$

$$= \Lambda^{\circ}_{m\,(KI)} - \Lambda^{\circ}_{m\,(NaI)} \simeq 23.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

तथा इसी प्रकार पाया गया कि–

$$\Lambda^{\circ}_{m\,(NaBr)} - \Lambda^{\circ}_{m\,(NaCl)} = \Lambda^{\circ}_{m\,(KBr)} - \Lambda^{\circ}_{m\,(KCl)} \simeq 1.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

उपरोक्त प्रेक्षणों के आधार पर उन्होंने **आयनों के स्वतंत्र अभिगमन का कोलराउश नियम दिया। कोलराउश के इस नियम के अनुसार एक वैद्युतअपघट्य की सीमांत मोलर चालकता को उसके धनायन एवं ऋणायन के अलग-अलग योगदान के योग के बराबर निरूपित किया जा सकता है।** इस प्रकार, यदि $\lambda^{\circ}_{Na^+}$ एवं $\lambda^{\circ}_{Cl^-}$ क्रमशः सोडियम एवं क्लोराइड आयनों की सीमांत मोलर चालकताएं हों तो सोडियम क्लोराइड की सीमांत मोलर चालकता निम्नलिखित समीकरण द्वारा दी जा सकती है–

$$\Lambda^{\circ}_{m\,(NaCl)} = \lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl^-} \tag{2.24}$$

व्यापक रूप में यदि एक वैद्युतअपघट्य वियोजन पर ν_+ धनायन एवं ν_- ऋणायन देता है तब इसकी सीमान्त मोलर चालकता को निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जा सकता है–

$$\Lambda^{\circ}_m = \nu_+\lambda^0_+ + \nu_-\lambda^0_- \tag{2.25}$$

यहाँ λ^0_+ एवं λ^0_- क्रमशः धनायन एवं ऋणायन की सीमान्त मोलर चालकताएं हैं। 298 K पर कुछ धनायनों एवं ऋणायनों के λ^0 के मान सारणी 2.4 में दिए गए हैं।

सारणी 2.4– 298 K पर कुछ आयनों की जल में सीमान्त मोलर चालकताएं

आयन	$\lambda^0/(\text{S cm}^2\text{mol}^{-1})$	आयन	$\lambda^0/(\text{S cm}^2\text{ mol}^{-1})$
H^+	349.6	OH^-	199.1
Na^+	50.1	Cl^-	76.3
K^+	73.5	Br^-	78.1
Ca^{2+}	119.0	CH_3COO^-	40.9
Mg^{2+}	106.0	SO_4^{2-}	160.0

दुर्बल वैद्युतअपघट्य

ऐसीटिक अम्ल जैसे दुर्बल वैद्युतअपघट्य उच्च सांद्रता पर अल्प वियोजित होते हैं, अतः ऐसे वैद्युतअपघट्यों के Λ_m में तनुता के साथ परिवर्तन, वियोजन मात्रा में वृद्धि के कारण होता है परिणामस्वरूप एक मोल वैद्युतअपघट्य वाले विलयन के कुल आयतन में आयनों की संख्या बढ़ती है। इन प्रकरणों में, विशेषतया अल्प सांद्रता के समीप तनुकरण पर Λ_m तेज़ी से बढ़ता है (चित्र 2.6)। अतः Λ_m° का मान Λ_m के शून्य सांद्रता तक बहिर्वेशन (extrapolation) द्वारा प्राप्त नहीं किया जा सकता। अनंत तनुता पर (अर्थात् सांद्रता $c \to 0$) वैद्युतअपघट्य पूर्णतया वियोजित हो जाता है ($\alpha = 1$) परंतु इतनी कम सांद्रता पर विलयन की चालकता इतनी कम हो जाती है कि इसके वास्तविक मान को नहीं मापा जा सकता। अतः दुर्बल

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

वैद्युतअपघट्यों के लिए Λ_m° कोलराउश का आयनों के लिए स्वतंत्र अभिगमन नियम का उपयोग कर प्राप्त किया जा सकता है (उदाहरण 2.8)। किसी भी सांद्रता c पर यदि वियोजन की मात्रा α हो तो इसे सांद्रता c पर मोलर चालकता Λ_m एवं सीमांत मोलर चालकता Λ_m° के अनुपात के सन्निकट माना जा सकता है। इस प्रकार–

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m} \tag{2.26}$$

ऐसीटिक अम्ल जैसे दुर्बल वैद्युतअपघट्य के लिए

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^{\circ 2}\left(1-\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\circ}\right)} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\circ\left(\Lambda_m^\circ - \Lambda_m\right)} \tag{2.27}$$

कोलराउश नियम के अनुप्रयोग

आयनों के स्वतंत्र अभिगमन के कोलराउश नियम का उपयोग कर, किसी भी वैद्युतअपघट्य के आयनों के λ° मानों से Λ_m° का परिकलन करना संभव है। इसके अतिरिक्त यदि हमे दी गई सांद्रता c पर Λ_m एवं Λ_m° के मान ज्ञात हों तो ऐसीटिक अम्ल जैसे दुर्बल वैद्युतअपघट्यों के लिए इसका वियोजन स्थिरांक ज्ञात करना भी संभव है।

उदाहरण 2.7

सारणी 2.4 में दिए गए आँकड़ों की सहायता से $CaCl_2$ एवं $MgSO_4$ के Λ_m° का परिकलन कीजिए।

हल

कोलराउश नियम से हम जानते हैं कि–

$$\Lambda^\circ_{m(CaCl_2)} = \lambda^\circ_{Ca^{2+}} + 2\lambda^\circ_{Cl^-} = 119.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} + 2(76.3) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$= (119.0 + 152.6) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$= 271.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_{m(MgSO_4)} = \lambda^\circ_{Mg^{2+}} + \lambda^\circ_{SO_4^{2-}} = 106.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} + 160.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$= 266.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

उदाहरण 2.8

NaCl, HCl एवं NaAc के लिए Λ_m° क्रमशः 126.4, 425.9 एवं 91.0 S cm^2 mol^{-1} हैं। HAc के लिए Λ° का परिकलन कीजिए।

हल

$$\Lambda^\circ_{m(HAc)} = \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{Ac^-} = \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{Cl^-} + \lambda^\circ_{Ac^-} + \lambda^\circ_{Na^+} - \lambda^\circ_{Cl^-} - \lambda^\circ_{Na^+}$$

$$= \Lambda^\circ_{m(HCl)} + \Lambda^\circ_{m(NaAc)} - \Lambda^\circ_{m(NaCl)}$$

$$= (425.9 + 91.0 - 126.4) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$= 390.5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

© NCERT not to be republished

उदाहरण 2.9 0.001028 mol L^{-1} ऐसीटिक अम्ल की चालकता 4.95×10^{-5} S cm^{-1} है। यदि ऐसीटिक अम्ल के लिए $\ddot{E}_m^{\circ}$ का मान 390.5 S cm^2 mol^{-1} है तो इसके वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए।

हल

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{4.95 \times 10^{-5}\ \text{S cm}^{-1}}{0.001028\ \text{mol L}^{-1}} \times \frac{1000\ \text{cm}^3}{\text{L}} = 48.15\ \ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\circ}} = \frac{48.15\ \ \text{S cm}^2\text{mol}^{-1}}{390.5\ \ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1}} = 0.1233$$

$$K = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0.001028\ \text{mol L}^{-1} \times (0.1233)^2}{1-0.1233} = 1.78 \times 10^{-5}\ \ \text{mol L}^{-1}$$

पाठ्यनिहित प्रश्न

2.7 किसी विलयन की चालकता तनुता के साथ क्यों घटती है?

2.8 जल की Λ_m° ज्ञात करने का एक तरीका बताइए।

2.9 0.025 mol L^{-1} मेथेनॉइक अम्ल की चालकता 46.1 S cm^2 mol^{-1} है। इसकी वियोजन मात्रा एवं वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए। दिया गया है कि $\lambda^0(H^+)$ = 349.6 S cm^2 mol^{-1} एवं $\lambda^0(HCOO^-)$ = 54.6 S cm^2 mol^{-1}।

2.5 वैद्युतअपघटनी सेल एवं वैद्युतअपघटन

वैद्युतअपघटनी सेल में रासायनिक अभिक्रिया करने के लिए विभव का बाह्य स्रोत प्रयुक्त किया जाता है। वैद्युतरासायनिक प्रक्रम प्रयोगशालाओं एवं रासायनिक उद्योगों में बहुत महत्वपूर्ण होते हैं। सरलतम वैद्युतअपघटनी सेलों में से एक में कॉपर सल्फेट के जलीय विलयन में दो कॉपर इलैक्ट्रोड निमज्जित होते हैं। यदि दोनों इलैक्ट्रोडों पर DC विभव लगाया जाए, तो Cu^{2+} आयन कैथोड (ऋण आवेशित) पर विसर्जित होते हैं एवं निम्नलिखित अभिक्रिया घटित होती है–

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu\ (s) \qquad (2.28)$$

कॉपर धातु कैथोड पर निक्षेपित होती है। ऐनोड पर कॉपर Cu^{2+} आयनों में, निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा परिवर्तित होता है–

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(s) + 2e^- \qquad (2.29)$$

इस प्रकार कॉपर (ताँबा) ऐनोड से विलीन (ऑक्सीकृत) होता है एवं कैथोड पर निक्षेपित (अपचित) होता है। यह उस औद्योगिक प्रक्रम का आधार है जिसमें अशुद्ध कॉपर को उच्च शुद्धता के कॉपर में बदला जाता है। अशुद्ध कॉपर को ऐनोड बनाया जाता है जो कि

© NCERT not to be republished

धारा प्रवाहित करने पर विलीन होता है एवं शुद्ध कॉपर कैथोड पर निक्षेपित होता है। बहुत-सी धातुएं जैसे Na, Mg, Al आदि जिनके लिए उपयुक्त रासायनिक अपचायक उपलब्ध नहीं होता, वृहद स्तर पर संगत धनायनों के वैद्युतरासायनिक अपचयन द्वारा उत्पादित की जाती हैं।

सोडियम एवं मैग्नीशियम धातुओं को उनके संगलित क्लोराइडों के वैद्युतअपघटन द्वारा उत्पादित किया जाता है एवं एलुमिनियम को क्रायोलाइट की उपस्थिति में ऐलुमिनियम ऑक्साइड के वैद्युतअपघटन द्वारा उत्पादित किया जाता है।

वैद्युतअपघटन के मात्रात्मक पक्ष

माइकल फैराडे प्रथम वैज्ञानिक थे जिन्होंने वैद्युतअपघटन के मात्रात्मक पक्षों का वर्णन किया। इन्हें अब उपरोक्त चर्चा के आधार पर भी समझा जा सकता है।

फैराडे के वैद्युतअपघटन के नियम– विलयनों एवं वैद्युतअपघट्यों के गलितों के वैद्युतअपघटन पर विस्तीर्ण अन्वेषणों के पश्चात् फैराडे ने 1833-34 में अपने परिणामों को निम्नलिखित, सर्वज्ञात फैराडे के वैद्युतअपघटन के दो नियमों के रूप में प्रकाशित किया।

(i) *प्रथम नियम–* विद्युत धारा द्वारा वैद्युतअपघटन में रासायनिक विघटन की मात्रा वैद्युतअपघट्य (विलयन या गलित) में प्रवाहित विद्युत धारा की मात्रा के समानुपाती होती है।

(ii) *द्वितीय नियम–* विभिन्न वैद्युतअपघटनी विलयनों में विद्युत की समान मात्रा प्रवाहित करने पर मुक्त विभिन्न पदार्थों की मात्राएं उनके रासायनिक तुल्यांकी द्रव्यमान (धातु का परमाण्विक द्रव्यमान ÷ धनायन को अपचयित करने में प्रयुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या) के समानुपाती होती है। फैराडे के समय में स्थिर वैद्युत धारा के स्रोत उपलब्ध नहीं थे। एक सामान्य प्रचलित पद्धति यह थी कि एक कूलॉममापी (एक मानक वैद्युतअपघटती सेल) का प्रयोग कर निक्षेपित या उपमुक्त धातु (सामान्यत: सिल्वर या कॉपर) की मात्रा से विद्युत की मात्रा पता लगाई जाती थी परंतु कूलॉममापी आजकल अप्रचलित हो गये हैं तथा हमारे पास अब स्थिर धारा (I) के स्रोत उपलब्ध हैं, एवं प्रवाहित विद्युत् की मात्रा की गणना निम्नलिखित संबंध से की जा सकती है–

$$Q = It$$

जहाँ Q कूलॉम में है, जबकि I ऐम्पियर में एवं t सेकंड में है।

ऑक्सीकरण या अपचयन के लिए आवश्यक विद्युत (या आवेश) की मात्रा इलैक्ट्रोड अभिक्रिया की स्टॉइकियोमीट्री पर निर्भर करती है। उदाहरणार्थ निम्न अभिक्रिया में–

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s) \qquad (2.30)$$

सिल्वर आयनों के एक मोल के अपचयन के लिए एक मोल इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है। हम जानते हैं कि एक इलेक्ट्रॉन पर आवेश 1.6021×10^{-19}C के बराबर होता है। अत: एक मोल इलेक्ट्रॉनों पर आवेश होगा–

$$N_A \times 1.6021 \times 10^{-19}\ C = 6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1} \times 1.6021 \times 10^{-19}\ C$$
$$= 96487\ C\ mol^{-1}$$

Rationalised 2023-24

विद्युत की इस मात्रा को **फैराडे** कहते हैं एवं इसे प्रतीक **F** से निरूपित करते हैं। सन्निकट गणना के लिए हम 1F को $96500 C mol^{-1}$ के बराबर लेते हैं।

निम्नलिखित इलैक्ट्रोड अभिक्रियाओं–

$$Mg^{2+}(l) + 2e^- \longrightarrow Mg(s) \quad (2.31)$$

$$Al^{3+}(l) + 3e^- \longrightarrow Al(s) \quad (2.32)$$

के लिए यह स्पष्ट है कि एक मोल Mg^{2+} एवं Al^{3+} के लिए हमें क्रमश: 2 मोल इलेक्ट्रॉन (2F) व 3 मोल इलेक्ट्रॉन (3F) की आवश्यकता होगी। वैद्युतअपघटनी सेल में प्रवाहित आवेश विद्युत धारा (ऐम्पियर) एवं समय (सेकंड) के गुणनफल के बराबर होता है। धातुओं के व्यावसायिक उत्पादन में लगभग 50,000 ऐम्पियर तक की उच्च धारा प्रयोग में लाई जाती है जो लगभग 0.518F प्रति सेकंड के बराबर होती है।

उदाहरण 2.10 $CuSO_4$ के विलयन को 1.5 ऐम्पियर की धारा से 10 मिनट तक वैद्युतअपघटित किया गया। कैथोड पर निक्षेपित कॉपर का द्रव्यमान क्या होगा?

हल t = 600 s

आवेश = धारा × समय = 1.5 A × 600 s = 900 C

अभिक्रिया–

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$ के अनुसार, एक मोल या 63 g Cu को निक्षेपित करने के लिए हमें 2F या 2 × 96487 C आवेश की आवश्यकता होगी।

अत: 900 C द्वारा निक्षेपित Cu का द्रव्यमान

$= (63\ g\ mol^{-1} \times 900\ C)/(2 \times 96487\ C\ mol^{-1}) = 0.2938\ g$

© NCERT not to be republished

2.5.1 वैद्युतअपघटन के उत्पाद

वैद्युतअपघटन के उत्पाद अपघटित होने वाले पदार्थों की अवस्था तथा प्रयुक्त इलैक्ट्रोडों के प्रकार पर निर्भर करते हैं। यदि इलैक्ट्रोड अक्रिय हो (उदाहरण के लिए Pt अथवा Au) तो यह अभिक्रिया में हिस्सा नहीं लेता एवं यह केवल इलेक्ट्रॉनों के स्रोत अथवा सिंक का कार्य करता है। दूसरी ओर यदि इलैक्ट्रोड अभिक्रियाशील हो तो यह इलैक्ट्रोड अभिक्रिया में हिस्सा लेता है। इस प्रकार अभिक्रियाशील एवं अक्रिय इलैक्ट्रोडों के लिए वैद्युतअपघटन के उत्पाद अलग-अलग हो सकते हैं। वैद्युतअपघटन के उत्पाद वैद्युतअपघटनी सेल में उपस्थित विभिन्न ऑक्सीकारक एवं अपचायक स्पीशीज़ एवं उनके मानक इलैक्ट्रोड विभवों पर निर्भर करते हैं। इसके अतिरिक्त कुछ वैद्युत रासायनिक प्रक्रम यद्यपि संभव होते हैं, परंतु गतिकीय रूप में इतने धीमे होते हैं कि ये निम्न विभव पर घटित होते प्रतीत नहीं होते एवं ऐसी परिस्थिति में अतिरिक्त विभव (जिसे *अधिविभव* कहते हैं) लगाना पड़ता है; जो कि इन प्रक्रमों को और कठिन बना देता है।

उदाहरणार्थ यदि हम गलित NaCl का प्रयोग करें तो वैद्युतअपघटन के उत्पाद सोडियम धातु एवं क्लोरीन गैस होंगे। यहाँ हमारे पास केवल एक धनायन (Na^+) है जो कैथोड पर अपचित ($Na^+ + e^- \rightarrow Na$) होता है एवं एक ऋणायन ($Cl^-$) है जो ऐनोड पर ऑक्सीकृत ($Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$) होता है। सोडियम क्लोराइड के जलीय विलयन के वैद्युतअपघटन के दौरान NaOH, Cl_2 एवं H_2 उत्पाद बनते हैं। इसमें Na^+ एवं Cl^- के अतिरिक्त H^+ एवं OH^- आयन एवं विलायक अणु H_2O भी उपस्थित होते हैं।

कैथोड पर निम्नलिखित अभिक्रियाओं के मध्य अपचयन के लिए स्पर्धा होती है–

$Na^+ (aq) + e^- \rightarrow Na (s)$ $\qquad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = -2.71 \text{ V}$

$H^+ (aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 (g)$ $\qquad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 0.00 \text{ V}$

कैथोड पर अधिक $E^{\ominus}$ मान वाली अभिक्रिया को वरीयता प्राप्त होती है, अत: कैथोड पर निम्नलिखित अभिक्रिया होती है–

$$H^+ (aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 (g) \qquad (2.33)$$

परंतु H_2O के वियोजन द्वारा $H^+(aq)$ उत्पन्न होता है, यानी कि–

$$H_2O (l) \rightarrow H^+ (aq) + OH^- (aq) \qquad (2.34)$$

अत: कैथोड पर नेट अभिक्रिया (2.33) एवं (2.34) के योग के रूप में लिखी जा सकती है। इसलिए–

$$H_2O (l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g) + OH^- \qquad (2.35)$$

ऐनोड पर निम्नलिखित ऑक्सीकरण अभिक्रियाएं संभव हैं–

$$Cl^- (aq) \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 (g) + e^- \qquad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.36 \text{ V} \qquad (2.36)$$

$$2H_2O (l) \rightarrow O_2 (g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.23 \text{ V} \qquad (2.37)$$

ऐनोड पर कम $E^{\ominus}$ वाली अभिक्रिया को वरीयता प्राप्त होती है इसलिए जल के ऑक्सीकरण को Cl^- (aq) के ऑक्सीकरण की तुलना में वरीयता मिलनी चाहिए। परंतु ऑक्सीजन की अधिविभव के कारण अभिक्रिया (2.36) को वरीयता प्राप्त होती है। अत: समग्र अभिक्रिया निम्न प्रकार से संक्षेपित की जा सकती है–

$$NaCl (aq) \xrightarrow{H_2O} Na^+ (aq) + Cl^- (aq)$$

कैथोड पर– $H_2O(l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g) + OH^- (aq)$

ऐनोड पर– $Cl^- (aq) \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2(g) + e^-$

समग्र अभिक्रिया–

$$NaCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) + \frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} Cl_2(g)$$

सांद्रता प्रभावों को समाहित करने के लिए मानक इलैक्ट्रोड विभवों के स्थान पर नेर्न्स्ट समीकरण (समीकरण 2.8) में दिए गए इलैक्ट्रोड विभव प्रतिस्थापित किए जाते हैं। सल्फ्यूरिक अम्ल के वैद्युतअपघटन में ऐनोड पर निम्नलिखित अभिक्रियाएं संभावित हैं।

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = +1.23 \text{ V}, \qquad (2.38)$$

$$2SO_4^{2-} (aq) \rightarrow S_2O_8^{2-} (aq) + 2e^- \qquad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.96 \text{ V} \qquad (2.39)$$

© NCERT not to be republished

तनु सल्फ्यूरिक अम्ल में अभिक्रिया (2.38) को वरीयता प्राप्त होती है परंतु H_2SO_4 की उच्च सांद्रता पर अभिक्रिया (2.39) को वरीयता प्राप्त होती है।

पाठ्यनिहित प्रश्न

2.10 यदि एक धात्विक तार में 0.5 ऐम्पियर की धारा 2 घंटों के लिए प्रवाहित होती है तो तार में से कितने इलेक्ट्रॉन प्रवाहित होंगे?

2.11 उन धातुओं की एक सूची बनाइए जिनका वैद्युतअपघटनी निष्कर्षण होता है।

2.12 निम्नलिखित अभिक्रिया में $Cr_2O_7^{2-}$ आयनों के एक मोल के अपचयन के लिए कूलॉम में विद्युत् की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी?

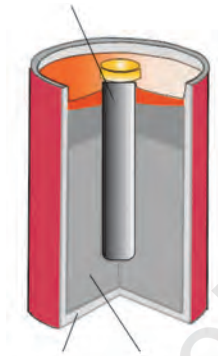
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

2.6 बैटरियाँ

कोई भी बैटरी (वास्तव में इसमें एक या एक से अधिक सेल श्रेणीबद्ध रहते हैं) या सेल जिसे हम विद्युत के स्रोत के रूप में प्रयोग में लाते हैं, मूलत: एक गैल्वेनी सेल है जो रेडॉक्स अभिक्रिया की रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में बदल देती है। किंतु बैटरी के प्रायोगिक उपयोग के लिए इसे हल्की तथा सुसंबद्ध होना चाहिए एवं प्रयोग में लाते समय इसकी वोल्टता में अधिक परिवर्तन नहीं होना चाहिए। बैटरियाँ मुख्यत: दो प्रकार की होती हैं– प्राथमिक बैटरियाँ एवं संचायक बैटरियाँ।

2.6.1 प्राथमिक बैटरियाँ

प्राथमिक बैटरियों में अभिक्रिया केवल एक बार होती है तथा कुछ समय तक प्रयोग के बाद बैटरी निष्क्रिय हो जाती है एवं पुन: प्रयोग में नहीं लाई जा सकती। इसका सबसे चिर-परिचित उदाहरण शुष्क सेल है जिसे इसके आविष्कारक के नाम पर **लैक्लांशे सेल** के नाम से जाना जाता है। ये सामान्य रूप में ट्रांजिस्टरों एवं घड़ियों में प्रयोग में लाई जाती हैं। इस सेल में ज़िंक का एक पात्र होता है जो ऐनोड का कार्य भी करता है तथा कार्बन (ग्रैफाइट) की छड़ जो चारों ओर से चूर्णित मैंगनीजडाईऑक्साइड तथा कार्बन से घिरी रहती है, कैथोड का कार्य करती है (चित्र 2.8)। इलैक्ट्रोडों के बीच का स्थान अमोनियम क्लोराइड (NH_4Cl) एवं ज़िंक क्लोराइड ($ZnCl_2$) के नम पेस्ट से भरा रहता है। इलैक्ट्रोड अभिक्रियाएं जटिल हैं परंतु इन्हें सन्निकट रूप से निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है–



चित्र 2.8– एक व्यावसायिक शुष्क सेल ज़िंक के पात्र में ग्रैफाइट कैथोड के साथ, जिसमें ज़िंक पात्र ऐनोड का कार्य करता है।

ऐनोड– $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

कैथोड– $MnO_2 + NH_4^+ + e^- \longrightarrow MnO(OH) + NH_3$

कैथोड की अभिक्रिया में मैंगनीज + 4 से + 3 ऑक्सीकरण अवस्था में अपचित हो जाता है। अभिक्रिया में उत्पन्न अमोनिया Zn^{2+} के साथ संकुल $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ बनाती है। सेल का विभव लगभग 1.5 V होता है।

मर्क्यूरी सेल श्रवण यंत्र, घड़ियों आदि जैसी विद्युत् की कम मात्रा की आवश्यकता वाली युक्तियों के लिए उपयुक्त होती है (चित्र 2.9)। इसमें जिंक-मर्क्यूरी अमलगम ऐनोड का तथा

© NCERT not to be republished

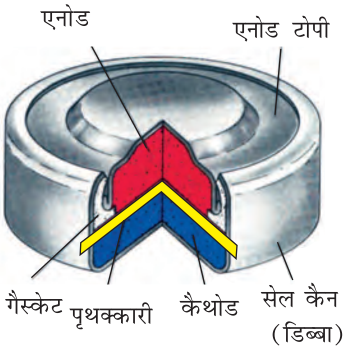
HgO एवं कार्बन का पेस्ट कैथोड का कार्य करता है। KOH एवं ZnO का पेस्ट वैद्युतअपघट्य होता है। सेल की इलैक्ट्रोड अभिक्रियाएं नीचे दी गई हैं–

ऐनोड– $Zn(Hg) + 2OH^- \longrightarrow ZnO(s) + H_2O + 2e^-$

कैथोड– $HgO + H_2O + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-$

समग्र सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार से निरूपित की जाती है–

$$Zn(Hg) + HgO(s) \longrightarrow ZnO(s) + Hg(l)$$



चित्र 2.9– सामान्यतः प्रयुक्त मर्क्यूरी सेल, जिंक अपचायक तथा मर्क्यूरी (II) ऑक्साइड ऑक्सीकारक हैं।

सेल विभव लगभग 1.35 V होता है तथा संपूर्ण कार्य अवधि में स्थिर रहता है; क्योंकि समग्र सेल अभिक्रिया में कोई भी ऐसा आयन नहीं है जिसकी सांद्रता विलयन में होने के कारण, सेल की संपूर्ण कार्य अवधि में बदल सकती हो।

2.6.2 संचायक बैटरियाँ (Secondary Batteries)

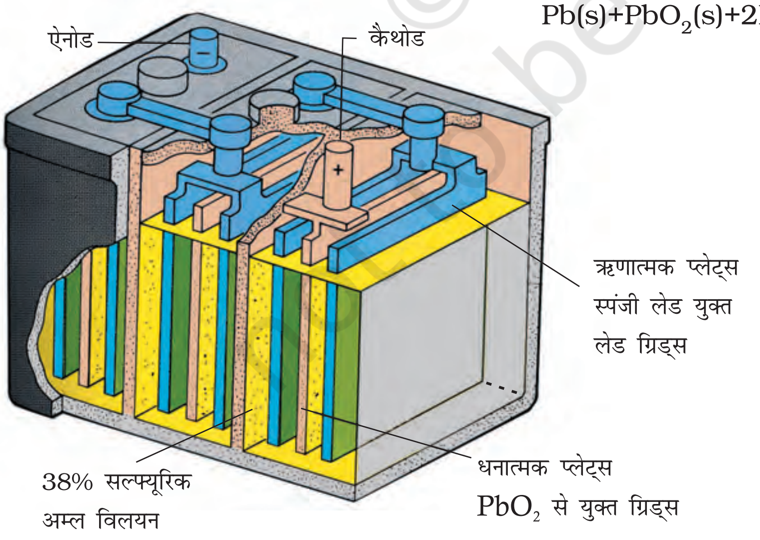
एक संचायक सेल को उपयोग के बाद विपरीत दिशा में विद्युत धारा के प्रवाह द्वारा पुनः आवेशित कर फिर से प्रयोग में लाया जा सकता है। एक अच्छी संचायक सेल अनेक बार डिस्चार्ज एवं चार्ज के चक्रण से गुजर सकती है। सबसे महत्वपूर्ण संचायक सेल लेड संचायक बैटरी है (चित्र 2.10), जिसे सामान्यतः वाहनों एवं इन्वर्टरों में प्रयोग किया जाता है। इसमें ऐनोड लेड का बना होता है तथा कैथोड लेड डाइऑक्साइड (PbO_2) से भरे हुए लेड का ग्रिड होता है। 38% सल्फ्यूरिक अम्ल का विलयन वैद्युतअपघट्य का कार्य करता है। जब बैटरी उपयोग में होती है तो निम्नलिखित सेल अभिक्रियाएं होती हैं–

ऐनोड– $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

कैथोड– $PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

इस प्रकार कैथोड एवं ऐनोड अभिक्रियाओं को मिलाकर समग्र सेल अभिक्रिया निम्नलिखित है–

$$Pb(s)+PbO_2(s)+2H_2SO_4(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$



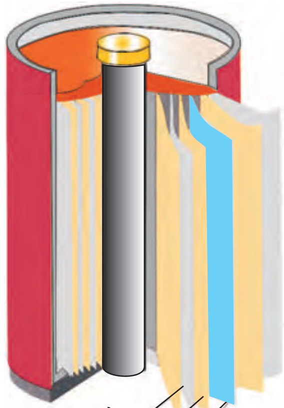
चित्र 2.10– लेड संचायक सेल

बैटरी को आवेशित करने पर अभिक्रिया उत्क्रमित हो जाती है तथा ऐनोड एवं कैथोड भी क्रमशः $PbSO_4(s)$ Pb एवं PbO_2 में बदल जाते हैं।

दूसरा महत्वपूर्ण संचायक सेल निकैल कैडमियम सेल (चित्र 2.11) है जिसकी कार्य अवधि लेड संचायक बैटरी से अधिक है किंतु इसकी निर्माण लागत अधिक है। हम इस सेल की क्रियाविधि तथा चार्ज एवं डिस्चार्ज की प्रक्रिया में होने वाली इलैक्ट्रोड अभिक्रियाओं का विस्तृत वर्णन नहीं करेंगे। डिस्चार्ज की प्रक्रिया में होने वाली समग्र अभिक्रिया निम्नलिखित है–

$$Cd(s)+2Ni(OH)_3(s) \rightarrow CdO(s) +2Ni(OH)_2(s) +H_2O(l)$$

© NCERT not to be republished

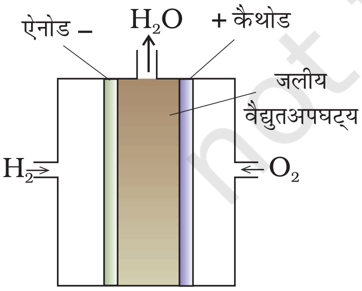


चित्र 2.11– एक पुनः आवेशन योग्य बेलनाकार जेली व्यवस्था में, नम सोडियम या पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड से निमज्जित परत से पृथक्कृत निकैल कैडमियम सेल।

2.7 ईंधन सेल

ऊष्मीय संयंत्रों से विद्युत उत्पादन बहुत अधिक उपयोगी विधि नहीं है तथा यह प्रदूषण का एक बड़ा स्रोत है। ऐसे संयंत्रों में जीवाश्मी ईंधनों (कोयला, गैस या तेल) की रासायनिक ऊर्जा (दहन ऊष्मा) का उपयोग पहले जल को उच्च दाब की वाष्प में बदलने में किया जाता है जिसका उपयोग टरबाइन को चलाकर विद्युत उत्पादन में किया जाता है। हम जानते हैं कि गैल्वैनी सेल रासायनिक ऊर्जा को सीधे ही विद्युत ऊर्जा में बदल देती है एवं इसकी दक्षता भी अधिक है। अब ऐसे सेलों का निर्माण संभव है जिनमें अभिकर्मकों को लगातार इलैक्ट्रोडों पर उपलब्ध कराया जा सकता है तथा उत्पादों को वैद्युतअपघट्य कक्ष से लगातार हटाया जा सकता है। ऐसी गैल्वैनी सेलों को जिनमें हाइड्रोजन, मेथेन एवं मेथेनॉल आदि जैसे ईंधनों की दहन ऊर्जा को सीधे ही विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है, **ईंधन सेल** कहते हैं।

सबसे अधिक सफल ईंधन सेल में हाइड्रोजन एवं ऑक्सीजन के संयोग से जल बनने की अभिक्रिया का उपयोग किया जाता है (चित्र 2.12)। इस सेल को अपोलो अंतरिक्ष कार्यक्रम में विद्युत ऊर्जा प्रदान करने के लिए प्रयोग में लाया गया था। इस अभिक्रिया से प्राप्त जल वाष्प को संघनित कर उसका उपयोग अंतरिक्ष यात्रियों के लिए पेयजल के रूप में किया गया था। सेल में हाइड्रोजन एवं ऑक्सीजन गैसों के बुलबुलों को सरंध्र कार्बन इलैक्ट्रोडों के माध्यम से सांद्र जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में प्रवाहित किया जाता है। इलैक्ट्रोड अभिक्रिया की दर बढ़ाने के लिए सूक्ष्म विभाजित प्लैटिनम या पैलेडियम धातु, जैसे उत्प्रेरकों को इलैक्ट्रोडों में समावेशित किया जाता है। इलैक्ट्रोड अभिक्रियाएं नीचे दी गई हैं–



चित्र 2.12– ईंधन सेल जो H_2 और O_2 का उपयोग कर विद्युत उत्पादन करती है।

कैथोड– $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$

ऐनोड– $2H_2\,(g) + 4OH^-\,(aq) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$

समग्र अभिक्रिया इस प्रकार है–

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

जब तक अभिक्रियकों की आपूर्ति होती है, सेल लगातार कार्य करती है। ऊष्मीय संयंत्रों की तुलना में जिनकी दक्षता 40% होती है, ईंधन सेल 70% दक्षता के साथ विद्युत उत्पादित करती हैं। ईंधन सेलों की दक्षता बढ़ाने के लिए नए इलैक्ट्रोड पदार्थ उन्नत

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

उत्प्रेरक एवं वैद्युतअपघट्यों के विकास में बहुत अधिक उन्नति हुई है। इनका उपयोग वाहनों में प्रयोग के तौर पर किया गया है। ईंधन सेल प्रदूषण मुक्त होते हैं एवं भविष्य में इनके महत्व को देखते हुए अनेक प्रकार के ईंधन सेलों को निर्मित कर उनका परीक्षण किया गया है।

2.8 संक्षारण

संक्षारण धातुओं की सतह को ऑक्साइड या धातु के अन्य लवणों से मंद गति से आव्रणित कर देता है। लोहे में जंग लगना, चाँदी का बदरंग होना, कॉपर एवं पीतल पर हरे रंग का लेप होना, संक्षारण के कुछ उदाहरण हैं। यह भवनों, पुलों, जहाज़ों तथा धातुओं से बनी सभी वस्तुओं, विशेषकर लोहे से बनी वस्तुओं को अत्यधिक क्षति पहुँचाता है। संक्षारण के कारण हमें प्रतिवर्ष करोड़ों रुपयों की हानि होती है।

संक्षारण में, धातु ऑक्सीजन को इलेक्ट्रॉन देकर ऑक्सीकृत हो जाती है एवं उसका ऑक्साइड बन जाता है। लोहे का संक्षारण (सामान्यत: जिसे जंग लगना कहते हैं) जल एवं वायु की उपस्थिति में होता है। संक्षारण का रसायन बहुत जटिल है परंतु इसे मुख्यत: वैद्युतरासायनिक परिघटना माना जा सकता है। लोहे से बनी किसी वस्तु के विशेष स्थल पर जब ऑक्सीकरण होता है तो वह स्थान ऐनोड का कार्य करता है (चित्र 2.13) तथा इसे हम निम्नलिखित अभिक्रिया से व्यक्त कर सकते हैं–

ऐनोड– $2\,Fe\,(s) \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + 4\,e^-$ $\qquad E^{\ominus}_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0.44\ V$

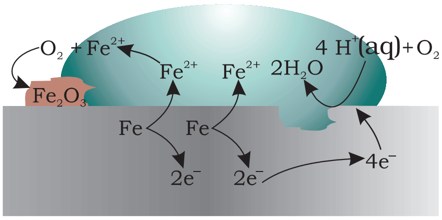
ऐनोडी स्थल पर मुक्त इलेक्ट्रॉन, धातु के माध्यम से संचालन कर धातु के दूसरे स्थल पर पहुँचते हैं तथा वहाँ H^+ आयन की उपस्थिति में ऑक्सीजन का अपचयन करते हैं। (समझा जाता है कि H^+ आयन CO_2 के जल में घुलने से बने H_2CO_3 से प्राप्त होते हैं। हाइड्रोजन आयन वायुमंडल में उपस्थित अन्य अम्लीय ऑक्साइडों के जल में घुलने से भी उपलब्ध हो सकते हैं)। यह स्थल निम्नलिखित अभिक्रिया के कारण कैथोड की तरह व्यवहार करता है–

कैथोड– $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O\,(l);$ $\qquad E^{\ominus}_{H^+|O_2|H_2O} = 1.23V$

समग्र अभिक्रिया– $2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 2\,H_2O\,(l);$ $\quad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.67\ V$

इसके उपरांत वायुमंडलीय ऑक्सीजन द्वारा फेरस आयन और अधिक आक्सीकृत होकर फेरिक आयनों में बदल जाते हैं जो जलयोजित फेरिक ऑक्साइड ($Fe_2O_3\ x\,H_2O$) बनाकर जंग के रूप में दिखाई देते हैं एवं इसके साथ ही हाइड्रोजन आयन पुन: उत्पन्न हो जाते हैं।

संक्षारण की रोकथाम अत्यधिक महत्वपूर्ण है। इससे न केवल धन की बचत होती है अपितु पुलों के टूटने या संक्षारण के कारण किसी महत्वपूर्ण घटक के निष्क्रिय होने जैसी दुर्घटनाओं को रोकने में मदद मिलती है। संक्षारक निरोध की सबसे सरल विधि है, धात्विक सतह को वायुमंडल के संपर्क में न आने देना। यह सतह को पेंट या अन्य रसायनों (उदाहरण, बिसफीनॉल) से लेपित करके किया जा सकता है। एक अन्य सरल विधि है, सतह को किसी अन्य ऐसी धातु (Sn, Zn आदि) से आच्छादित करना जो अक्रिय हो या वस्तु की रक्षा के लिए क्रिया में भाग ले। एक वैद्युतरासायनिक विधि है, किसी अन्य ऐसी धातु (जैसे– Mg, Zn आदि) का उत्सर्ग इलैक्ट्रोड उपलब्ध कराना, जो स्वयं संक्षारित होकर वस्तु की रक्षा करती है।



चित्र 2.13– लोहे का वायुमंडल में संक्षारण

ऑक्सीकरण– $Fe\,(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$

अपचयन– $O_2\,(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$

वायुमंडलीय ऑक्सीकरण–

$2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 4H^+(aq)$

© NCERT not to be republished

पाठ्यनिहित प्रश्न

2.13 चार्जिंग के दौरान प्रयुक्त पदार्थों का विशेष उल्लेख करते हुए लेड संचायक सेल की चार्जिंग क्रियाविधि का वर्णन रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से कीजिए।

2.14 हाइड्रोजन को छोड़कर ईंधन सेलों में प्रयुक्त किये जा सकने वाले दो अन्य पदार्थ सुझाइए।

2.15 समझाइए कि कैसे लोहे पर जंग लगने का कारण एक वैद्युतरासायनिक सेल बनना माना जाता है।

हाइड्रोजन का अर्थशास्त्र

वर्तमान में हमारी अर्थव्यवस्था को चलाने वाले ऊर्जा के मुख्य स्रोत जीवाश्म ईंधन जैसे कोयला, तेल और गैस हैं। जैसे–जैसे धरती पर लोग अपना जीवन स्तर सुधारना चाहते हैं, तदनुसार उनकी ऊर्जा की आवश्यकता भी बढ़ेगी। वास्तव में, ऊर्जा का प्रति व्यक्ति उपभोग विकास का पैमाना माना जाता है। बेशक इसमें यह माना गया है कि ऊर्जा उत्पादन कार्यों में प्रयुक्त होती है न कि व्यर्थ ही गँवाई जाती है। हम पहले से ही जानते हैं कि 'ग्रीन हाउस प्रभाव' जीवाश्म ईंधनों के दहन से उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड का ही परिणाम है। इससे पृथ्वी की सतह का ताप बढ़ रहा है तथा इससे ध्रुवीय बर्फ़ पिघलने लगी है एवं महासागरों का स्तर बढ़ने लगा है। इससे समुद्रों के किनारे के निम्नस्तरीय क्षेत्रों में बाढ़ आ जाएगी एवं कुछ राष्ट्र जो कि द्वीप हैं, जैसे मालदीव, के पूर्णत: डूब जाने का खतरा है। इस प्रकार के प्रलय से बचने के लिए हमें कार्बन युक्त ईंधनों के प्रयोग को सीमित करने की आवश्यकता है। हाइड्रोजन इसका आदर्श विकल्प है; क्योंकि इसके दहन से केवल जल बनता है। यह हाइड्रोजन सौर ऊर्जा द्वारा जल के वियोजन से प्राप्त होनी चाहिए। इस प्रकार हाइड्रोजन ऊर्जा के एक नवीकरणीय एवं अप्रदूषक स्रोत के रूप में प्रयोग की जा सकती है। यही हाइड्रोजन अर्थशास्त्र की परिकल्पना है। जल के वैद्युतअपघटन से हाइड्रोजन का उत्पादन एवं ईंधन सेल में हाइड्रोजन का दहन दोनों ही भविष्य में महत्वपूर्ण होंगे। ये दोनों ही तकनीकें वैद्युतरासायनिक सिद्धांतों पर आधारित हैं।

सारांश

एक **वैद्युतरासायनिक सेल** में दो धात्विक इलैक्ट्रोड वैद्युतअपघटनी विलयन (विलयनों) में निमज्जित रहते हैं। इस प्रकार वैद्युतरासायनिक सेल का एक महत्वपूर्ण घटक आयनिक चालक या वैद्युतअपघट्य है। वैद्युतरासायनिक सेल दो प्रकार के होती हैं। **गैल्वेनी सेल** में एक **स्वत: रेडॉक्स अभिक्रिया** की **रासायनिक ऊर्जा** विद्युत ऊर्जा में रूपान्तरित होती है, जबकि **वैद्युतअपघटनी सेल** में विद्युत ऊर्जा का उपयोग एक **अस्वत: रेडॉक्स अभिक्रिया** को कराने में होता है। एक उपयुक्त विलयन में **निमज्जित** इलैक्ट्रोड का **मानक इलैक्ट्रोड विभव हाइड्रोजन** इलैक्ट्रोड के सापेक्ष में परिभाषित किया जाता है, जिसका मानक विभव शून्य माना जाता है। सेल का मानक विभव कैथोड एवं ऐनोड के मानक विभवों के अंतर से प्राप्त किया जाता है ($E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{\text{कैथोड}} - E^{\ominus}_{\text{ऐनोड}}$) सेलों के मानक विभव, सेल में होने वाली अभिक्रिया की मानक गिब्ज़ ऊर्जा ($\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{(\text{सेल})}$) एवं साम्यावस्था स्थिरांक ($\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K$) से संबंधित होते हैं। इलैक्ट्रोडों एवं सेलों के विभवों की सांद्रता पर निर्भरता नेर्न्स्ट समीकरण द्वारा दी जाती है।

एक वैद्युतअपघटनी विलयन की चालकता, κ, वैद्युतअपघट्य की सांद्रता, विलायक की प्रकृति एवं ताप पर निर्भर करती है। **मोलर चालकता**, Λ_m, को $\Lambda_m = \kappa / c$ द्वारा परिभाषित किया जाता है जहाँ c मोलर सांद्रता है। सांद्रता घटने के साथ चालकता घटती है जबकि **मोलर चालकता** बढ़ती है। प्रबल वैद्युतअपघट्यों के लिए यह सांद्रता घटने के साथ धीमे-धीमे बढ़ती है जबकि तनु विलयनों में दुर्बल वैद्युतअपघट्यों के लिए यह वृद्धि बहुत तेज़ी से होती है। कोलराउश ने पाया कि किसी वैद्युतअपघट्य की अनंत तनुता पर मोलर चालकता उन आयनों की मोलर चालकताओं के योगदान के तुल्य होती है जिनमें यह वियोजित होता है। इसे **आयनों के स्वतंत्र अभिगमन का नियम** कहते हैं एवं इसके कई अनुप्रयोग हैं। वैद्युतरासायनिक सेल में उपस्थित विलयन में विद्युत का संचालन आयनों द्वारा होता है परंतु ऑक्सीकरण एवं अपचयन की प्रक्रिया इलैक्ट्रोडों पर होती है। **बैटरियाँ** एवं **ईंधन सेल** गैल्वेनी सेलों के बहुत उपयोगी रूप हैं। धातुओं का संक्षारण आवश्यक रूप से एक वैद्युतरासायनिक परिघटना है। वैद्युतरासायनिक सिद्धांत हाइड्रोजन-अर्थशास्त्र के संगत हैं।

© NCERT not to be republished

Rationalised 2023-24

अभ्यास

2.1 निम्नलिखित धातुओं को उस क्रम में व्यवस्थित कीजिए जिसमें वे एक दूसरे को उनके लवणों के विलयनों में से प्रतिस्थापित करती हैं।

Al, Cu, Fe, Mg एवं Zn.

2.2 नीचे दिए गए मानक इलैक्ट्रोड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढ़ती हुई अपचायक क्षमता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

$K^+/K = -2.93V$, $Ag^+/Ag = 0.80V$,

$Hg^{2+}/Hg = 0.79V$

$Mg^{2+}/Mg = -2.37$ V, $Cr^{3+}/Cr = -0.74V$

2.3 उस गैल्वैनी सेल को दर्शाइए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है–

$Zn(s)+2Ag^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq)+2Ag(s)$, अब बताइए–

(i) कौन-सा इलैक्ट्रोड ऋणात्मक आवेशित है?

(ii) सेल में विद्युत-धारा के वाहक कौन से हैं?

(iii) प्रत्येक इलैक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रिया क्या है?

2.4 निम्नलिखित अभिक्रियाओं वाले गैल्वैनी सेल का मानक सेल-विभव परिकलित कीजिए।

(i) $2Cr(s) + 3Cd^{2+}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3Cd$

(ii) $Fe^{2+}(aq) + Ag^+(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$

उपरोक्त अभिक्रियाओं के लिए $\Delta_r G^\ominus$ एवं साम्य स्थिरांकों की भी गणना कीजिए।

2.5 निम्नलिखित सेलों की 298 K पर नेर्न्स्ट समीकरण एवं emf लिखिए।

(i) $Mg(s)|Mg^{2+}(0.001M)||Cu^{2+}(0.0001M)|Cu(s)$

(ii) $Fe(s)|Fe^{2+}(0.001M)||H^+(1M)|H_2(g)(1bar)|Pt(s)$

(iii) $Sn(s)|Sn^{2+}(0.050M)||H^+(0.020M)|H_2(g)$ (1 bar)$|Pt(s)$

(iv) $Pt(s)|Br^-(0.010M)|Br_2(l)||H^+(0.030M)|H_2(g)$ (1 bar)$|Pt(s)$.

2.6 घड़ियों एवं अन्य युक्तियों में अत्यधिक उपयोग में आने वाली बटन सेलों में निम्नलिखित अभिक्रिया होती है–

$Zn(s) + Ag_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s) + 2OH^-(aq)$

अभिक्रिया के लिए $\Delta_r G^\ominus$ एवं $E^\ominus$ ज्ञात कीजिए।

2.7 किसी वैद्युतअपघट्य के विलयन की चालकता एवं मोलर चालकता की परिभाषा दीजिये। सांद्रता के साथ इनके परिवर्तन की विवेचना कीजिए।

2.8 298 K पर 0.20M KCl विलयन की चालकता 0.0248 S cm^{-1} है। इसकी मोलर चालकता का परिकलन कीजिए।

2.9 298 K पर एक चालकता सेल जिसमें 0.001 M KCl विलयन है, का प्रतिरोध 1500 Ω है। यदि 0.001M KCl विलयन की चालकता 298 K पर 0.146×10^{-3} S cm^{-1} हो तो सेल स्थिरांक क्या है?

2.10 298 K पर सोडियम क्लोराइड की विभिन्न सांद्रताओं पर चालकता का मापन किया गया जिसके आँकड़े निम्नलिखित हैं–

सांद्रता/M	0.001	0.010	0.020	0.050	0.100
$10^2 \times \kappa/S\ m^{-1}$	1.237	11.85	23.15	55.53	106.74

सभी सांद्रताओं के लिए Λ_m का परिकलन कीजिए एवं Λ_m तथा $c^{1/2}$ के मध्य एक आलेख खींचिए। Λ_m° का मान ज्ञात कीजिए।

© NCERT not to be republished

2.11 0.00241 M ऐसीटिक अम्ल की चालकता 7.896×10^{-5} S cm^{-1} है। इसकी मोलर चालकता को परिकलित कीजिए। यदि ऐसीटिक अम्ल के लिए Λ_m^0 का मान 390.5 S cm^2 mol^{-1} हो तो इसका वियोजन स्थिरांक क्या है?

2.12 निम्नलिखित के अपचयन के लिए कितने आवेश की आवश्यकता होगी?

(i) 1 मोल Al^{3+} को Al में

(ii) 1 मोल Cu^{2+} को Cu में

(iii) 1 मोल MnO_4^- को Mn^{2+} में

2.13 निम्नलिखित को प्राप्त करने में कितने फैराडे विद्युत की आवश्यकता होगी?

(i) गलित $CaCl_2$ से 20.0 g Ca

(ii) गलित Al_2O_3 से 40.0 g Al

2.14 निम्नलिखित को ऑक्सीकृत करने के लिए कितने कूलॉम विद्युत आवश्यक है?

(i) 1 मोल H_2O को O_2 में।

(ii) 1 मोल FeO को Fe_2O_3 में।

2.15 $Ni(NO_3)_2$ के एक विलयन का प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के बीच 5 ऐम्पियर की धारा प्रवाहित करते हुए 20 मिनट तक विद्युत अपघटन किया गया। Ni की कितनी मात्रा कैथोड पर निक्षेपित होगी?

2.16 $ZnSO_4$, $AgNO_3$ एवं $CuSO_4$ विलयन वाले तीन वैद्युतअपघटनी सेलों A,B,C को श्रेणीबद्ध किया गया एवं 1.5 ऐम्पियर की विद्युतधारा, सेल B के कैथोड पर 1.45 g सिल्वर निक्षेपित होने तक लगातार प्रवाहित की गई। विद्युतधारा कितने समय तक प्रवाहित हुई? निक्षेपित कॉपर एवं जिंक का द्रव्यमान क्या होगा?

2.17 तालिका 2.1 में दिए गए मानक इलेक्ट्रोड विभवों की सहायता से अनुमान लगाइए कि क्या निम्नलिखित अभिकर्मकों के बीच अभिक्रिया संभव है?

(i) Fe^{3+}(aq) और I^-(aq)

(ii) Ag^+ (aq) और Cu(s)

(iii) Fe^{3+} (aq) और Br^-(aq)

(iv) Ag(s) और Fe^{3+}(aq)

(v) Br_2 (aq) और Fe^{2+}(aq).

2.18 निम्नलिखित में से प्रत्येक के लिए वैद्युतअपघटन से प्राप्त उत्पाद बताइए।

(i) सिल्वर इलैक्ट्रोडों के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन

(ii) प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन

(iii) प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के साथ H_2SO_4 का तनु विलयन

(iv) प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के साथ $CuCl_2$ का जलीय विलयन

कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

2.5 $E_{(सेल)} = 0.91V$

2.6 $\Delta_r G^\ominus = -45.54$ kJ mol^{-1}, $K_c = 9.62 \times 10^7$

2.7 0.114, 3.67×10^{-4} mol L^{-1}

© NCERT not to be republished

12087CH04

एकक 3

रासायनिक बलगतिकी

"रासायनिक बलगतिकी हमें यह समझने में सहायता करती है कि अभिक्रियाएं कैसे होती हैं।"

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप–

- औसत एवं तात्कालिक अभिक्रिया वेग को परिभाषित कर सकेंगे;
- अभिक्रिया वेग को अभिक्रियकों अथवा उत्पादों की सांद्रता में समय के साथ परिवर्तन के पद में लिख सकेंगे ;
- प्रारंभिक तथा जटिल अभिक्रियाओं में विभेद कर सकेंगे;
- अभिक्रियाओं की आण्विकता तथा कोटि में अंतर कर सकेंगे;
- वेग स्थिरांक की परिभाषा कर सकेंगे;
- वेग स्थिरांक पर अभिक्रियकों की सांद्रता, ताप तथा उत्प्रेरक की निर्भरता का वर्णन कर सकेंगे;
- शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के लिए समाकलित वेग समीकरण की व्युत्पत्ति कर सकेंगे;
- शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के लिए वेग स्थिरांक का निर्धारण कर सकेंगे;
- संघट्टवाद (Collision Theory) का वर्णन कर सकेंगे।

रसायन स्वाभाविक रूप से परिवर्तन से संबंधित विज्ञान है। रासायनिक अभिक्रिया द्वारा विशिष्ट गुणों से युक्त पदार्थों का अन्य गुणों से युक्त विभिन्न पदार्थों में परिवर्तन होता है। किसी रासायनिक अभिक्रिया में रसायनज्ञ निम्नलिखित तथ्य जानने का प्रयत्न करते हैं–

क) रासायनिक अभिक्रिया होने की संभावना को, जो कि ऊष्मागतिकी से निर्धारित की जा सकती है (आप जानते हैं कि स्थिर ताप एवं दाब पर जिस अभिक्रिया के लिए $\Delta G < 0$ होती है वह अभिक्रिया संभाव्य होती है);

ख) किस सीमा तक अभिक्रिया होगी, इसे रासायनिक साम्य से निर्धारित किया जा सकता है;

ग) अभिक्रिया का वेग अर्थात् अभिक्रिया द्वारा साम्यावस्था तक पहुँचने में लगने वाला समय।

रासायनिक अभिक्रिया को पूर्ण रूप से समझने के लिए अभिक्रिया की संभाव्यता तथा सीमा के साथ-साथ इसके वेग तथा उसको निर्धारित करने वाले कारकों को जानना भी समान रूप से महत्वपूर्ण है। उदाहरणार्थ– कौन से प्राचल निर्धारित करते हैं कि खाद्य पदार्थ कितनी शीघ्र खराब (Spoil) होगा? दाँत भरने के लिए शीघ्र जमने वाले पदार्थ कैसे अभिकल्प किए जाएं? अथवा स्वचालित इंजन में ईंधन के दहन की दर कैसे नियंत्रित होती है? इन सभी प्रश्नों का उत्तर रसायन विज्ञान की उस शाखा द्वारा मिलता है, जिसमें अभिक्रिया वेग तथा इसकी क्रियाविधि का अध्ययन किया जाता है, जिसे **रासायनिक बलगतिकी** कहते हैं। 'Kinetics' (बलगतिकी) शब्द की व्युत्पत्ति ग्रीक भाषा के शब्द 'Kinesis' से हुई है जिसका अर्थ होता है गति। ऊष्मागतिकी केवल अभिक्रिया की संभाव्यता बताती है जबकि रासायनिक

© NCERT not to be republished

बलगतिकी अभिक्रिया की गति बताती है। उदाहरणार्थ ऊष्मागतिकीय आँकड़े दर्शाते हैं कि हीरे को ग्रैफाइट में परिवर्तित किया जा सकता है परंतु वास्तव में इस परिवर्तन की गति इतनी मंद होती है कि परिवर्तन बिल्कुल भी परिलक्षित नहीं होता। अतः अधिकांश लोग समझते हैं कि 'हीरा सदैव ही हीरा रहता है'। बलगतिकीय अध्ययन न केवल रासायनिक अभिक्रिया के वेग को निर्धारित करने में मदद करते हैं अपितु उन स्थितियों का भी वर्णन करते हैं जिनसे अभिक्रिया वेग में परिवर्तन लाया जा सकता है। कुछ कारक जैसे सांद्रता, ताप, दाब तथा उत्प्रेरक अभिक्रिया के वेग को प्रभावित करते हैं। स्थूल स्तर पर हमारी रुचि पदार्थों की कितनी मात्रा प्रयुक्त अथवा निर्मित हुई है और इनके उपभोग अथवा निर्मित होने की दर में होती है। आण्विक स्तर पर अभिक्रिया की क्रियाविधि में, संघट्ट करने वाले अणुओं के विन्यास तथा ऊर्जा को सम्मिलित करते हुए विचार-विमर्श किया जाता है।

इस एकक में, हम अभिक्रिया के औसत एवं तात्कालिक वेग तथा इन्हें प्रभावित करने वाले कारकों का अध्ययन करेंगे। संघट्टवाद (Collision Theory) के विषय में कुछ प्रारंभिक जानकारी भी इसमें दी गई है। तथापि इन सबको समझने के लिए, आइए, हम पहले अभिक्रिया वेग के विषय में समझें।

3.1 रासायनिक अभिक्रिया वेग

कुछ अभिक्रियाएं, जैसे आयनिक अभिक्रियाएं अत्यधिक तीव्र गति से होती हैं। उदाहरणार्थ, सिल्वर नाइट्रेट के जलीय विलयन में सोडियम क्लोराइड का जलीय विलयन मिलाने पर सिल्वर क्लोराइड का अवक्षेपण अतिशीघ्र होता है। दूसरी ओर कुछ अभिक्रियाएं बहुत मंद होती हैं, जैसे– वायु व आर्द्रता की उपस्थिति में लोहे पर जंग लगना। कुछ अभिक्रियाएं ऐसी भी होती हैं जो मध्यम वेग से होती हैं, जैसे– इक्षु-शर्करा का प्रतिलोमन तथा स्टार्च का जलअपघटन। क्या आप प्रत्येक संवर्ग की अभिक्रियाओं के अन्य उदाहरण सोच सकते हैं?

आप जानते ही होंगे कि स्वचालित वाहन की गति को उसकी स्थिति परिवर्तन अथवा निश्चित समय में तय की गई दूरी के बीच संबंध से व्यक्त करते हैं। इसी प्रकार से किसी अभिक्रिया की गति अथवा वेग को इकाई समय में अभिक्रियकों अथवा उत्पादों की सांद्रता में परिवर्तन के रूप में परिभाषित किया जा सकता हैं। अधिक सुस्पष्टता के लिए इसे–

(i) किसी एक अभिक्रियक की सांद्रता में ह्रास की दर अथवा

(ii) किसी एक उत्पाद की सांद्रता में वृद्धि की दर के द्वारा व्यक्त करते हैं।

एक काल्पनिक अभिक्रिया पर यह मानते हुए विचार करें कि आयतन स्थिर है, अभिक्रियक R का एक मोल उत्पाद P का एक मोल निर्मित करता है।

$$R \rightarrow P$$

यदि समय t_1 एवं t_2 पर R एवं P की सांद्रताएं क्रमशः $[R]_1$ एवं $[P]_1$ तथा $[R]_2$ एवं $[P]_2$ हों तब–

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$\Delta[R] = [R]_2 - [R]_1$$

$$\Delta[P] = [P]_2 - [P]_1$$

Rationalised 2023-24

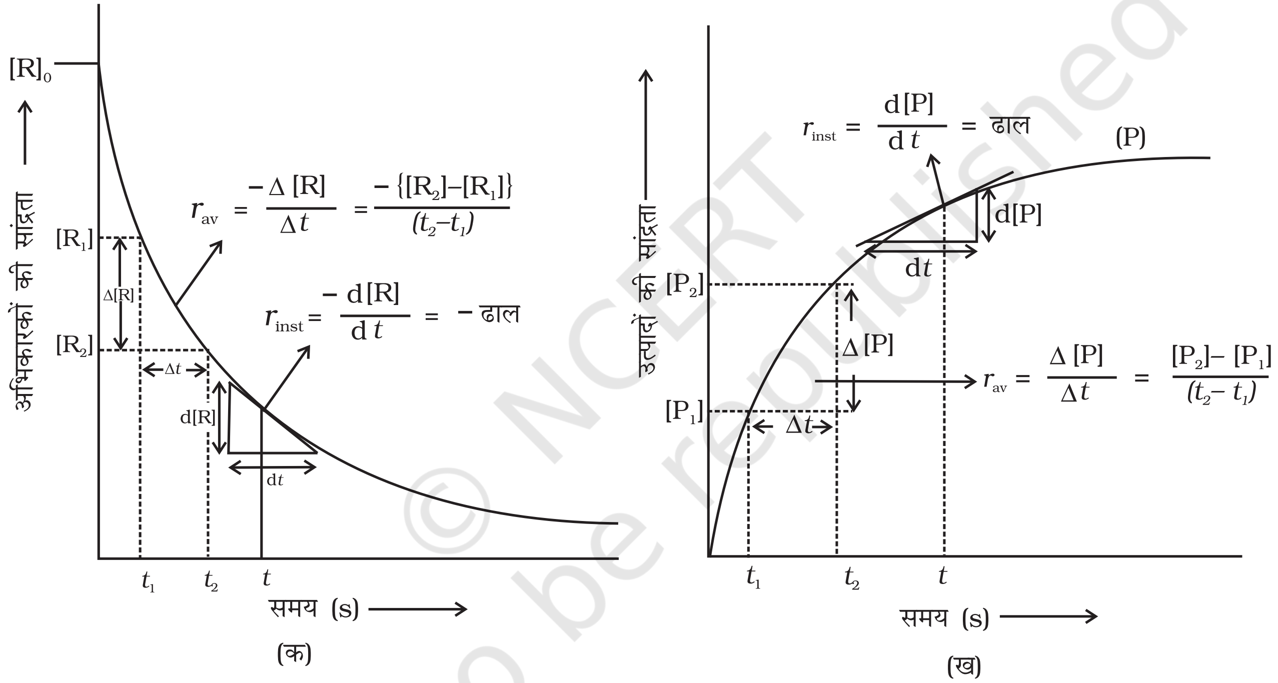
© NCERT not to be republished

उक्त व्यंजकों में बड़ा कोष्ठक मोलर सांद्रता व्यक्त करने के लिए प्रयुक्त किया जाता है।

$$\text{R में ह्रास होने की दर} = \frac{\text{R की सांद्रता में ह्रास}}{\text{समय}} = -\frac{\Delta[\text{R}]}{\Delta t} \qquad (3.1)$$

$$\text{P में वृद्धि की दर} = \frac{\text{P की सांद्रता में वृद्धि}}{\text{समय}} = +\frac{\Delta[\text{P}]}{\Delta t} \qquad (3.2)$$

क्योंकि अभिक्रियकों की सांद्रता घटती है अत: Δ[R] एक ऋणात्मक मात्रा है। अभिक्रिया वेग को धनात्मक मात्रा में प्राप्त करने के लिए इसे –1 से गुणा करते हैं। समीकरण 3.1 तथा 3.2 औसत अभिक्रिया वेग, r_{av} को निरूपित करते हैं। औसत अभिक्रिया वेग अभिक्रियकों अथवा उत्पादों के सांद्रता परिवर्तन तथा परिवर्तन में प्रत्युक्त समय पर निर्भर करता है (चित्र 3.1)।



चित्र 3.1– अभिक्रिया का तात्क्षणिक एवं औसत वेग

अभिक्रिया वेग की इकाइयाँ

समीकरण 3.1 एवं 3.2 से स्पष्ट है कि अभिक्रिया वेग की इकाई, सांद्रता समय$^{-1}$ है। उदाहरणार्थ, यदि सांद्रता की इकाई mol L^{-1} तथा समय की इकाई सेकेंड में ली जाए तो अभिक्रिया वेग की इकाई mol L^{-1} s^{-1} होगी। तथापि, गैसीय अभिक्रियाओं में जब गैसों की सांद्रता आंशिक दाब द्वारा व्यक्त की जाती है, तब वेग की इकाई atm s^{-1} होगी। सारणी 3.1 से यह देखा जा सकता है कि औसत वेग का मान 1.90×10^{-4} mol L^{-1} s^{-1} से 0.40×10^{-4} mol $L^{-1}s^{-1}$ के मध्य है। तथापि औसत वेग किसी क्षण पर अभिक्रिया वेग को व्यक्त करने के लिए प्रयुक्त नहीं हो सकता क्योंकि जिस समयांतराल के लिए इसकी

Rationalised 2023-24

उदाहरण 3.1 C_4H_9Cl (ब्यूटिल क्लोराइड) की विभिन्न समय पर दी गई सांद्रताओं से अभिक्रिया $C_4H_9Cl + H_2O \rightarrow C_4H_9OH + HCl$ के लिए विभिन्न समयांतरालों में औसत वेग की गणना कीजिए।

t/s	0	50	100	150	200	300	400	700	800
$[C_4H_9Cl]$/mol L^{-1}	0.100	0.0905	0.0820	0.0741	0.0671	0.0549	0.0439	0.0210	0.017

हल हम विभिन्न समयांतरालों पर सांद्रता में परिवर्तन की गणना कर सकते हैं अतः हम औसत वेग, $\Delta[R]$ को Δt से भाग देकर ज्ञात कर सकते हैं (सारणी 3.1)।

सारणी 3.1– ब्यूटिल क्लोराइड के जल अपघटन का औसत वेग

$[C_4H_9Cl]_{t_1}$ / mol L^{-1}	$[C_4H_9Cl]_{t_2}$ / mol L^{-1}	t_1/s	t_2/s	$r_{av} \times 10^4$/mol $L^{-1}s^{-1}$ $= -\{[C_4H_9Cl]_{t_2} - [C_4H_9Cl]_{t_1} / (t_2 - t_1)\} \times 10^4$
0.100	0.0905	0	50	1.90
0.0905	0.0820	50	100	1.70
0.0820	0.0741	100	150	1.58
0.0741	0.0671	150	200	1.40
0.0671	0.0549	200	300	1.22
0.0549	0.0439	300	400	1.10
0.0439	0.0335	400	500	1.04
0.0210	0.017	700	800	0.4

© NCERT not to be republished

गणना की गई है, उसमें यह अपरिवर्तित रहेगा। इसलिए समय के किसी क्षण पर वेग व्यक्त करने के लिए **तात्क्षणिक वेग** ज्ञात किया जाता है। इसे हम किसी अतिलघु समयांतराल dt (जब Δt शून्य की ओर अग्रसर हो) के लिए औसत वेग द्वारा प्राप्त कर सकते हैं। अतः गणितीय रूप में अनंत सूक्ष्म dt के लिए तात्क्षणिक वेग को निम्नलिखित प्रकार से व्यक्त करते हैं–

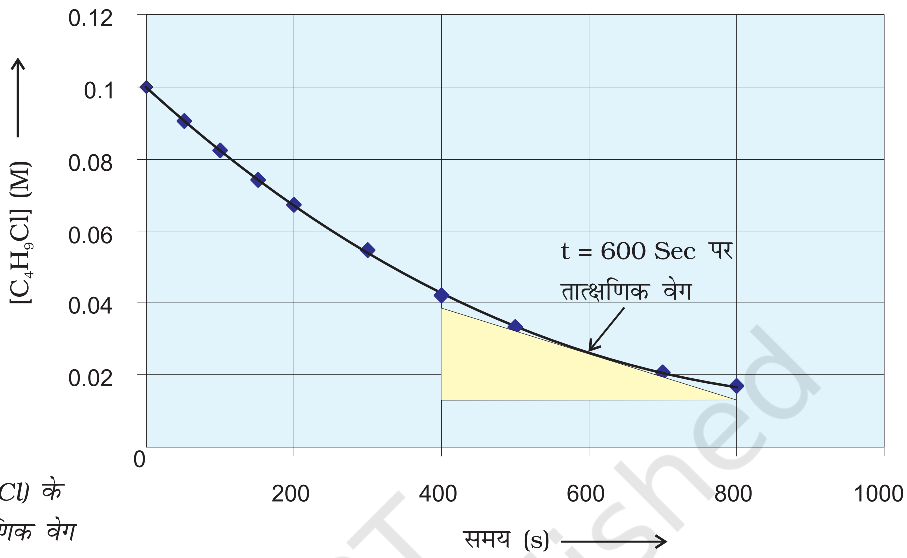
$$r_{av} = \frac{-\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \qquad (3.3)$$

जब $\Delta t \rightarrow 0$

$$\text{या } r_{inst} = \frac{-d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

इसे ग्राफ द्वारा, R अथवा P में से किसी के भी सांद्रता–समय वक्र पर स्पर्श रेखा खींच कर तथा उसके ढाल की गणना करके ज्ञात किया जा सकता है (चित्र 3.2)। उदाहरण 3.1

में 600 सेकेंड पर r_{inst} का मान ब्यूटिल क्लोराइड की सांद्रता एवं समय के मध्य वक्र खींच कर ज्ञात कर सकते हैं। समय $t = 600$ s पर वक्र पर एक स्पर्श रेखा खींचते हैं (चित्र 3.2)।



चित्र 3.2– ब्यूटिल क्लोराइड (C_4H_9Cl) के जल अपघटन का तात्क्षणिक वेग

स्पर्श रेखा का ढाल तात्क्षणिक वेग का मान देता है।

अतः 600 s पर–

$$r_{inst} = -\frac{(0.0165 - 0.037)\,\text{mol L}^{-1}}{(800 - 400)\text{s}}$$

$$= 5.12 \times 10^{-5}\,\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$t = 250$ s पर $r_{inst} = 1.22 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}s^{-1}$

$t = 350$ s पर $r_{inst} = 1.0 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}s^{-1}$

$t = 450$ s पर $r_{inst} = 6.4 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}s^{-1}$

अब अभिक्रिया $Hg(l) + Cl_2(g) \rightarrow HgCl_2(s)$ पर विचार करते हैं। इस अभिक्रिया में अभिक्रियक व उत्पादों के स्टॉइकियोमीट्री गुणांक समान है। अतः ऐसी अभिक्रिया के लिए–

$$\text{अभिक्रिया वेग} = \frac{-\Delta[Hg]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[Cl_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[HgCl_2]}{\Delta t}$$

अर्थात् किसी अभिक्रियक की सांद्रता में कमी की दर उत्पाद की सांद्रता की वृद्धि की दर के समान होती है। किंतु निम्नलिखित अभिक्रिया में HI के दो मोल अपघटित होकर H_2 तथा I_2 में से प्रत्येक का एक मोल देते हैं–

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

जिन अभिक्रियाओं में अभिक्रियक एवं उत्पादों के स्टॉइकियोमीट्री गुणांक समान नहीं होते, उनके वेग को व्यक्त करने के लिए किसी भी अभिक्रियक की सांद्रता में कमी की

© NCERT not to be republished

Rationalised 2023-24

दर अथवा किसी भी उत्पाद की सांद्रता में वृद्धि की दर को क्रमश: उनके स्टॉइकियोमीट्री गुणांक से भाग देते हैं। उपरोक्त उदाहरण में HI की सांद्रता में कमी की दर, H_2 अथवा I_2 की सांद्रता में वृद्धि की दर से दुगुनी हैं अत: इन्हें समान बनाने के लिए Δ[HI] को 2 से भाग देते हैं–

इस अभिक्रिया का वेग $= -\frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$

इसी प्रकार से अभिक्रिया–

$5Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$ के लिए

अभिक्रिया वेग $= -\frac{1}{5}\frac{\Delta[Br^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[BrO_3^-]}{\Delta t} = -\frac{1}{6}\frac{\Delta[H^+]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$

किसी गैसीय अभिक्रिया के लिए सांद्रता आंशिक दाब के समानुपाती होती है, अत: अभिक्रिया वेग को अभिकर्मक अथवा उत्पाद के आंशिक दाब में परिवर्तन की दर से व्यक्त किया जा सकता है।

उदाहरण 3.2

318 K पर N_2O_5 के अपघटन की अभिक्रिया का अध्ययन, CCl_4 विलयन में N_2O_5 की सांद्रता के मापन द्वारा किया गया। प्रारंभ में N_2O_5 की सांद्रता 2.33 mol L^{-1} थी जो 184 मिनट बाद घटकर 2.08 mol L^{-1} रह गई। यह अभिक्रिया निम्नलिखित समीकरण के अनुसार होती है–

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$$

इस अभिक्रिया के लिए औसत वेग की गणना घंटों, मिनटों तथा सेकेंडों के पद में कीजिए। इस समय अंतराल में NO_2 के उत्पादन की दर क्या है।

हल

औसत वेग $= \frac{1}{2}\left\{-\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}\right\}$

$= -\frac{1}{2}\frac{(2.08-2.33)\,mol\,L^{-1}}{184\,min}$

$= 6.79 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}/min$

$= (6.79 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}) \times (60\ min/1h)$

$= 4.07 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}/h$

$= 6.79 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1} \times 1min/60s$

$= 1.13 \times 10^{-5}\ mol\ L^{-1}s^{-1}$

यह ध्यान रहे कि–

वेग $= \frac{1}{4}\left\{\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}\right\}$

$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 6.79 \times 10^{-4} \times 4\ mol\ L^{-1}min^{-1} = 2.72 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}min^{-1}$

© NCERT not to be republished

पाठ्यनिहित प्रश्न

3.1 $R \rightarrow P$, अभिक्रिया के लिए अभिकारक की सांद्रता 0.03M से 25 मिनट में परिवर्तित हो कर 0.02M हो जाती है। औसत वेग की गणना सेकेंड तथा मिनट दोनों इकाइयों में कीजिए।

3.2 $2A \rightarrow$ उत्पाद, अभिक्रिया में A की सांद्रता 10 मिनट में 0.5 mol L^{-1} से घट कर 0.4 mol L^{-1} रह जाती है। इस समयांतराल के लिए अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए।

3.2 अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक

अभिक्रिया वेग प्रायोगिक परिस्थितियों, जैसे– अभिक्रियकों की सांद्रता (गैसों के संदर्भ में दाब), ताप तथा उत्प्रेरक पर निर्भर करता है।

3.2.1 अभिक्रिया वेग की सांद्रता पर निर्भरता

किसी दिए गए ताप पर अभिक्रिया वेग, एक अथवा अनेक अभिक्रियकों तथा उत्पादों की सांद्रताओं पर निर्भर हो सकता है। अभिक्रिया वेग का अभिक्रियकों की सांद्रता के पदों में निरुपण **वेग नियम** (Rate Law) कहलाता है। इसे वेग समीकरण अथवा वेग व्यंजक भी कहते हैं।

3.2.2 वेग व्यंजक एवं वेग स्थिरांक

सारणी 3.1 के परिणाम स्पष्ट दर्शाते हैं कि समय के साथ जैसे-जैसे अभिक्रियकों की सांद्रता घटती है, अभिक्रिया वेग घटता जाता है। इसके विपरीत अभिक्रिया वेग सामान्यत:, अभिक्रियकों की सांद्रता में वृद्धि होने से बढ़ता है। अत: अभिक्रिया का वेग अभिक्रियकों की सांद्रता पर निर्भर करता है।

एक सामान्य अभिक्रिया–

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

पर विचार करें जिसमें a, b, c तथा d अभिक्रियकों एवं उत्पादों के स्टॉइकियोमीट्री गुणांक हैं। इस अभिक्रिया के लिए वेग व्यंजक होगा

$$\text{वेग} \propto [A]^x [B]^y \qquad (3.4)$$

यहाँ घातांक x तथा y स्टॉइकियोमीट्री गुणांक (a तथा b) के समान अथवा भिन्न हो सकते हैं। उक्त समीकरण को हम निम्न रूप में लिख सकते हैं–

$$\text{वेग} = k\,[A]^x [B]^y \qquad (3.4\ \text{क})$$

$$-\frac{d(r)}{dt} = k[A]^x[B]^y \qquad (3.4\ \text{ख})$$

समीकरण 3.4 (ख) को **अवकल वेग समीकरण** कहते हैं। यहाँ k समानुपाती स्थिरांक है जिसे **वेग स्थिरांक** कहते हैं। 3.4 जैसी समीकरण को जो कि अभिक्रिया वेग एवं अभिक्रियकों की सांद्रता में संबंध स्थापित करती है, वेग नियम अथवा वेग व्यंजक कहते हैं। **अत: वेग नियम वह व्यंजक होता है जिसमें किसी अभिक्रिया के वेग को अभिक्रियकों की मोलर सांद्रता के पद पर कोई घातांक लगाकर व्यक्त करते हैं। वह किसी संतुलित रासायनिक समीकरण में अभिकर्मकों के स्टॉइकियोमीट्री गुणांक के समान अथवा भिन्न भी हो सकते हैं।**

उदाहरण के लिए अभिक्रिया–

$$2\,NO\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2NO_2\,(g)$$

© NCERT not to be republished

इस अभिक्रिया के वेग का निर्धारण या तो किसी एक अभिक्रियक की सांद्रता को स्थिर रखते हुए दूसरे अभिक्रियक की सांद्रता में परिवर्तन करके, अथवा दोनों अभिक्रियकों की सांद्रता परिवर्तित करके, प्रारंभिक सांद्रताओं के फलन के रूप में कर सकते हैं। परिणाम सारणी 3.2 में दिए गए हैं।

सारणी 3.2– NO_2 के विरचन का प्रारंभिक वेग

प्रयोग	प्रारंभिक [NO]/mol L^{-1}	प्रारंभिक $[O_2]$/mol L^{-1}	NO_2 के विरचन का प्रारंभिक वेग/mol L^{-1} s^{-1}
1.	0.30	0.30	0.096
2.	0.60	0.30	0.384
3.	0.30	0.60	0.192
4.	0.60	0.60	0.768

परिणामों से स्पष्ट परिलक्षित होता है कि जब O_2 की सांद्रता स्थिर रखकर NO की सांद्रता दुगुनी की जाती है तब अभिक्रिया के प्रारंभिक वेग में चार के गुणक (0.096 mol $L^{-1}s^{-1}$ से 0.384 mol $L^{-1}s^{-1}$) से वृद्धि होती है। यह दर्शाता है कि वेग NO की सांद्रता के वर्गफल पर निर्भर करता है। जब NO की सांद्रता स्थिर रखी जाती है तथा O_2 की सांद्रता दुगुनी की जाती है तब अभिक्रिया वेग का दुगुना होना अभिक्रिया वेग का O_2 की सांद्रता की एक घात पर निर्भरता दर्शाता है। अतः इस अभिक्रिया के लिए वेग समीकरण होगा–

वेग = $k\,[NO]^2[O_2]$

इस समीकरण का अवकल रूप समीकरण $-\frac{d(r)}{dt} = k[NO]^2[O_2]$ द्वारा दिया जाता है।

इस अभिक्रिया में प्रायोगिक आँकड़ों से प्राप्त वेग समीकरण में सांद्रताओं के घातांकों का मान, संतुलित अभिक्रिया में सांद्रताओं के स्टॉइकियोमीट्री घातांकों के समान है। कुछ अन्य उदाहरण निम्नलिखित हैं–

अभिक्रिया	प्रायोगिक वेग समीकरण
1. $CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$	वेग = $k\,[CHCl_3]\,[Cl_2]^{1/2}$
2. $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3\,COOH + C_2H_5OH$	वेग = $k\,[CH_3\,COOC_2H_5]\,[H_2O]^0$

इन अभिक्रियाओं में सांद्रता पदों के घातांक समीकरण में उपस्थित स्टॉकियोमीट्री गुणांकों से भिन्न हैं अतः हम कह सकते हैं–

वेग नियम को किसी संतुलित अभिक्रिया को देखकर प्रागुक्त नहीं किया जा सकता, यानी इसका निर्धारण सैद्धांतिक रूप से नहीं; बल्कि प्रायोगिक रूप से किया जाता है।

3.2.3 अभिक्रिया की कोटि

वेग समीकरण 3.4 (क) में–

वेग = $k\,[A]^x\,[B]^y$

x एवं y इंगित करते हैं कि अभिक्रिया का वेग, A अथवा B के सांद्रता परिवर्तन से कैसे प्रभावित होता है। समीकरण 3.4 (क) में इन घातकों का योग $x + y$ अभिक्रिया की

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

कुल कोटि को व्यक्त करता है जबकि x तथा y क्रमशः A तथा B के प्रति अभिक्रिया की कोटि को प्रदर्शित करते हैं।

अतः किसी अभिक्रिया के वेग नियम व्यंजक में प्रयुक्त सांद्रताओं के घातांकों का योग उस अभिक्रिया की कोटि कहलाती है। अभिक्रिया की कोटि 0, 1, 2, 3 अथवा भिन्नात्मक भी हो सकती है। अभिक्रिया की कोटि के शून्य होने का अर्थ है कि अभिक्रिया वेग अभिक्रियकों की सांद्रता पर निर्भर नहीं करता।

उदाहरण 3.3 उन अभिक्रियाओं की कुल कोटि की गणना कीजिए जिनका वेग व्यंजक है–

(क) वेग $= k\,[A]^{1/2}\,[B]^{3/2}$

(ख) वेग $= k\,[A]^{3/2}\,[B]^{-1}$

हल (क) वेग $= k\,[A]^x\,[B]^y$; कुल कोटि $= x + y$

अतः कुल कोटि $= \frac{1}{2}+\frac{3}{2}=2$ = अर्थात् द्वितीय कोटि

(ख) कुल कोटि $= \frac{3}{2}+(-1)=\frac{1}{2}$ अर्थात् अर्द्ध कोटि

संतुलित रासायनिक समीकरण, अभिक्रिया कैसे हो रही है; इसका सही चित्रण कभी भी प्रस्तुत नहीं करती; क्योंकि विरले ही कोई अभिक्रिया एक पद में पूर्ण होती है। एक पद में होने वाली अभिक्रियाओं को **प्राथमिक अभिक्रियाएँ** (Elementary Reactions) कहते हैं। जब प्राथमिक अभिक्रियाएँ एक पद में न हों; बल्कि कई पदों में संपन्न होकर उत्पाद बनाती हों, तब ऐसी अभिक्रियाओं को **जटिल अभिक्रियाएँ** (Complex Reactions) कहते हैं। ये अभिक्रियाएँ क्रमागत (जैसे, एथेन का CO_2 तथा H_2O में ऑक्सीकरण कई माध्यमिक पदों द्वारा जिनमें एल्कोहॉल, एल्डिहाइड तथा अम्ल बनते हैं), विपरीत अभिक्रियाएँ तथा पार्श्व अभिक्रियाएँ (जैसे फ़ीनॉल के नाइट्रोकरण द्वारा ऑर्थोनाइट्रोफ़ीनॉल तथा पैरानाइट्रोफ़ीनॉल का बनना) हो सकती हैं।

वेग स्थिरांक की इकाइयाँ–

एक सामान्य अभिक्रिया–

$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$ के लिए

वेग $= k\,(A)^x\,(B)^y$

जहाँ $x + y = n$ = अभिक्रिया की कोटि

$$k = \frac{\text{वेग}}{[A]^x\,[B]^y} = \frac{\text{सांद्रता}}{\text{समय}} \times \frac{1}{(\text{सांद्रता})^n} \qquad \text{जब } [A]=[B]$$

सांद्रता एवं समय की SI इकाई mol L^{-1} एवं s लेने पर विभिन्न अभिक्रियाओं के लिए k की इकाइयाँ सारणी 3.3 में दर्शायी गई हैं।

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

सारणी 3.3– वेग स्थिरांक की इकाइयाँ

अभिक्रिया	कोटि	वेग स्थिरांक की इकाई
शून्य कोटि अभिक्रिया	0	$\frac{mol\,L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\,L^{-1})^0} = mol\,L^{-1}s^{-1}$
प्रथम कोटि अभिक्रिया	1	$\frac{mol\,L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\,L^{-1})^1} = s^{-1}$
द्वितीय कोटि अभिक्रिया	2	$\frac{mol\,L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\,L^{-1})^2} = mol^{-1}L\,s^{-1}$

उदाहरण 3.4 निम्नलिखित वेग स्थिरांकों से अभिक्रिया कोटि की पहचान कीजिए–

(i) $k = 2.3 \times 10^{-5}$ L mol^{-1} s^{-1}

(ii) $k = 3 \times 10^{-4}$ s^{-1}

हल (i) द्वितीय कोटि अभिक्रिया के वेग स्थिरांक की इकाई L mol^{-1} s^{-1} होती है, अत:

$k = 2.3 \times 10^{-5}$ L $mol^{-1}s^{-1}$ द्वितीय कोटि अभिक्रिया को निरूपित करता है।

(ii) प्रथम कोटि अभिक्रिया के वेग स्थिरांक की इकाई s^{-1} होती है। अत:

$k = 3 \times 10^{-4}$ s^{-1} प्रथम कोटि अभिक्रिया को निरूपित करता है।

3.2.4 अभिक्रिया की आण्विकता

अभिक्रिया का एक अन्य गुणधर्म, जिसे आण्विकता कहते हैं, अभिक्रिया की क्रियाविधि समझने में सहायता करता है। **प्राथमिक अभिक्रिया में भाग लेने वाली स्पीशीज़ (परमाणु, आयन अथवा अणु) जो कि एक साथ संघट्ट के फलस्वरूप रासायनिक अभिक्रिया करती हैं, की संख्या को अभिक्रिया की आण्विकता कहते हैं।** जब अभिक्रिया में केवल एक स्पीशीज़ संलग्न हो तो अभिक्रिया एक अणुक कहलाती है, उदाहरणार्थ– अमोनियम नाइट्राइट का अपघटन

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

द्वि-परमाणुक अभिक्रियाओं में एक साथ दो स्पीशीज़ का संघट्ट होता है, उदाहरणार्थ– हाइड्रोजन आयोडाइड का वियोजन

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

त्रि-परमाणुक अभिक्रियाओं में एक साथ तीन स्पीशीज़ का संघट्ट होता है, जैसे–

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

उचित विन्यास के साथ तीन से अधिक अणुओं के एक साथ संघट्ट के उपरांत अभिकृत होने की संभाव्यता अत्यंत कम होती है। अत: त्रिअणुक आण्विकता की अभिक्रियाएं बहुत कम होती हैं और धीमी गति से बढ़ती हैं।

इस प्रकार स्पष्ट है कि जटिल अभिक्रियाएं जिनके स्टॉइकियोमीट्री समीकरण में तीन से अधिक अणु होते हैं, वे एक से अधिक पदों में होनी चाहिए, जैसे–

$$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

यह अभिक्रिया जो ऊपरी तौर से दशम कोटि की आभासित होती है, वास्तव में द्वितीय

© NCERT not to be republished

कोटि की अभिक्रिया है। यह बताता है कि यह अभिक्रिया अनेक पदों में संपन्न होती है। कौन सा पद कुल अभिक्रिया वेग को नियंत्रित करता है, इस प्रश्न का उत्तर हम अभिक्रिया की क्रियाविधि को ज्ञात करके दे सकते हैं। उदाहरण के लिए रिले दौड़ प्रतियोगिता में जीतने की संभावना समूह के सबसे मंद धावक पर निर्भर करती है। ठीक इसी प्रकार अभिक्रिया का कुल वेग अभिक्रिया के सबसे मंद पद द्वारा नियंत्रित होता है, जिसे **वेग निर्धारक पद** कहते हैं। क्षारीय माध्यम में आयोडाइड आयन से उत्प्रेरित हाइड्रोजन परऑक्साइड के अपघटन की अभिक्रिया पर विचार कीजिए।

$$2H_2O_2 \xrightarrow[\text{क्षारीय माध्यम}]{I^-} 2H_2O + O_2$$

इस अभिक्रिया के लिए निम्नलिखित वेग समीकरण प्राप्त होता है–

$$\text{वेग} = \frac{-d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2][I^-]$$

यह अभिक्रिया H_2O_2 एवं I^-, प्रत्येक के प्रति प्रथम कोटि की है। प्रमाण, अभिक्रिया के दो पदों में सम्पन्न होने का संकेत देते हैं।

(i) $H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^-$ (मंद पद)

(ii) $H_2O_2 + IO^- \rightarrow H_2O + I^- + O_2$

दोनों पद द्वि-अणुक प्राथमिक अभिक्रिया हैं। IO^- स्पीशीज़ को मध्यवर्ती कहते हैं, क्योंकि यह अभिक्रिया में निर्मित होती है। परंतु समग्र संतुलित समीकरण में परिलक्षित नहीं होती। प्रथम पद मंद होने के कारण वेग निर्धारक पद है। अतः इस अभिक्रिया में मध्यवर्ती बनने की दर अभिक्रिया वेग को निर्धारित करेगी।

अतः अब तक के वर्णन से हम निम्न निष्कर्ष निकाल सकते हैं–

(i) अभिक्रिया की कोटि एक प्रायोगिक मात्रा है। यह शून्य तथा भिन्नात्मक भी हो सकती है। परंतु अभिक्रिया की आण्विकता शून्य अथवा अपूर्णांक नहीं हो सकती।

(ii) अभिक्रिया की कोटि प्राथमिक एवं जटिल दोनों प्रकार की अभिक्रियाओं पर लागू होती है जबकि अभिक्रिया की आण्विकता केवल प्राथमिक अभिक्रिया के लिए ही परिभाषित होती है। जटिल अभिक्रियाओं के लिए आण्विकता का कोई अर्थ नहीं होता।

(iii) जटिल अभिक्रियाओं में कोटि सबसे मंद पद की दी जाती है तथा सबसे मंद पद की आण्विकता तथा कोटि समान होती है।

© NCERT not to be republished

पाठ्यनिहित प्रश्न

3.3 एक अभिक्रिया $A + B \rightarrow$ उत्पाद, के लिए वेग नियम $r = k[A]^{1/2}[B]^2$ से दिया गया है। अभिक्रिया की कोटि क्या है?

3.4 अणु X का Y में रूपांतरण द्वितीय कोटि की बलगतिकी के अनुरूप होता है। यदि X की सांद्रता तीन गुनी कर दी जाए तो Y के निर्माण होने के वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

Rationalised 2023-24

3.3 समाकलित वेग समीकरण

सांद्रता पर आधारित वेग समीकरण को अवकल वेग समीकरण कहते हैं। तात्कालिक वेग का निर्धारण सदैव आसान नहीं होता, क्योंकि इसका मान सांद्रता एवं समय के मध्य खींचे वक्र के 't' बिंदु पर खींची गई स्पर्श रेखा का ढाल माप कर किया जाता है (चित्र 3.1)। इससे वेग नियम ज्ञात करना कठिन हो जाता है, अतः अभिक्रिया की कोटि भी ज्ञात करना कठिन हो जाता है। इस कठिनाई के निवारण हेतु हम वेग समीकरण को समाकलित करके समाकलित वेग समीकरण प्राप्त कर सकते हैं, जिससे हमें सीधे ही मापे हुए प्रायोगिक आँकड़ों, अर्थात् विभिन्न समय पर सांद्रता तथा वेग स्थिरांक के बीच संबंध ज्ञात हो जाता है।

विभिन्न कोटि की अभिक्रियाओं के लिए अलग-अलग समाकलित वेग समीकरण होते हैं। यहाँ पर हम केवल शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के लिए ही समाकलित वेग समीकरणों की व्युत्पत्ति करेंगे।

3.3.1 शून्य कोटि की अभिक्रियाएँ

शून्य कोटि की अभिक्रिया का अर्थ होता है ऐसी अभिक्रिया जिसका वेग अभिक्रियक की सांद्रता के शून्य घातांक के समानुपाती हो।

अभिक्रिया, $R \rightarrow P$ पर विचार करें–

$$\text{वेग} = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]^0$$

किसी मात्रा पर शून्य घातांक का मान इकाई होता है अतः

$$\text{वेग} = -\frac{d[R]}{dt} = k \times 1$$

या $d[R] = -k\,dt$

दोनों तरफ समाकलन करने पर–

$$[R] = -k\,t + I \qquad (3.5)$$

यहाँ I, समाकलन स्थिरांक है।

$t = 0$ पर अभिक्रियक R की सांद्रता = $[R]_0$ है, जहाँ $[R]_0$ अभिक्रियक की प्रारंभिक सांद्रता है।

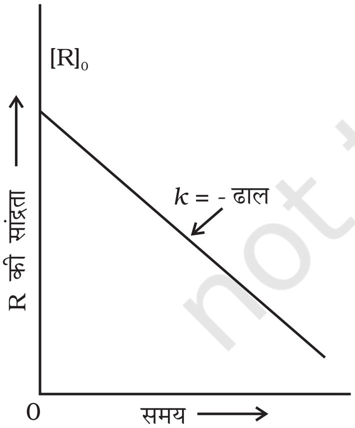
समीकरण 3.5 में $[R]_0$ का मान रखने पर–

$$[R]_0 = -k \times 0 + I$$

$$[R]_0 = I$$

I का मान समीकरण 3.5 में रखने पर–

$$[R] = -k\,t + [R]_0 \qquad (3.6)$$



चित्र 3.3– शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए सांद्रता का समय के साथ परिवर्तन आलेख

समीकरण 3.6 सरल रेखा के समीकरण $y = mx + c$ के समतुल्य है। यदि हम [R] एवं t के बीच ग्राफ खींचें तो एक सीधी रेखा प्राप्त होती है (चित्र 3.3)। इस रेखा का ढाल = $-k$ एवं अंतः खंड $[R]_0$ के बराबर होता है।

समीकरण 3.6 को पुनः सरल करने पर वेग स्थिरांक प्राप्त होता है।

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \qquad (3.7)$$

शून्य कोटि की अभिक्रियाएं अपेक्षाकृत असामान्य हैं, किंतु विशेष परिस्थितियों में यह

© NCERT not to be republished

Rationalised 2023-24

घटित होती हैं। कुछ एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रियाएं तथा धातु सतहों पर होने वाली अभिक्रियाएं शून्य कोटि की अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण हैं। उच्च दाब पर, गैसीय अमोनिया का तप्त प्लैटिनम सतह पर वियोजन, शून्य कोटि की अभिक्रिया है।

$$2NH_3(g) \xrightarrow[\text{Pt उत्प्रेरक}]{1130K} N_2(g) + 3H_2(g)$$

वेग = $k\,[NH_3]^0 = k$

इस अभिक्रिया में, प्लेटिनम की सतह उत्प्रेरक का कार्य करती है। उच्च दाब पर, धातु की सतह गैस अणुओं से संतृप्त हो जाती है। इसलिए अभिक्रिया की परिस्थितियों में और अधिक परिवर्तन, धातु सतह पर उपस्थित अमोनिया की मात्रा में परिवर्तन नहीं कर सकता। अतः अभिक्रिया वेग अभिक्रियक की सांद्रता पर निर्भरता से स्वतंत्र हो जाता है। स्वर्ण सतह पर, HI का उष्मीय वियोजन शून्य कोटि की अभिक्रिया का एक अन्य उदाहरण है।

3.3.2 प्रथम कोटि की अभिक्रियाएँ

इस वर्ग की अभिक्रियाओं में अभिक्रिया वेग, अभिक्रियक R की सांद्रता के प्रथम घातांक के समानुपाती होता है। उदाहरणार्थ–

$$R \rightarrow P$$

$$\text{वेग} = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]$$

$$\text{या} \quad \frac{d[R]}{[R]} = -k\,dt$$

इस समीकरण का समाकलन करने पर हम पाते हैं–

$$\ln [R] = -kt + I \qquad (3.8)$$

एक बार फिर I समाकलन का स्थिरांक है तथा इसका मान सरलता से ज्ञात किया जा सकता है।

जब $t = 0$, $R = [R]_0$, यहाँ $[R]_0$ अभिक्रियक की प्रारंभिक सांद्रता है। अतः समीकरण 3.8 को हम निम्न प्रकार से लिख सकते हैं–

$$\ln [R]_0 = -k \times 0 + I$$

$$\ln [R]_0 = I$$

I का मान समीकरण 3.8 में प्रतिस्थापित करने पर–

$$\ln [R] = -kt + \ln[R]_0 \qquad (3.9)$$

समीकरण को पुनः व्यवस्थित करने पर–

$$\ln \frac{[R]}{[R]_0} = -kt$$

$$\text{या} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{[R]_0}{[R]} \qquad (3.10)$$

समय t_1 पर, समीकरण 3.8 से

$$\ln[R]_1 = -kt_1 + \ln[R]_0 \qquad (3.11)$$

समय t_2 पर;

$$\ln[R]_2 = -kt_2 + \ln[R]_0 \qquad (3.12)$$

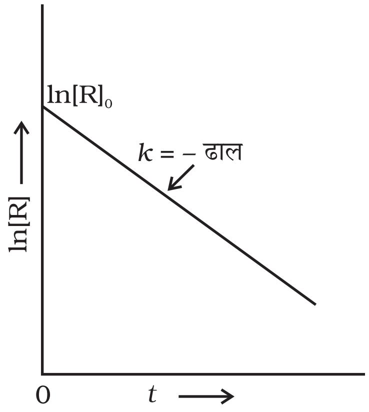
© NCERT not to be republished

यहाँ $[R]_1$ तथा $[R]_2$ क्रमशः समय t_1 तथा t_2 पर अभिक्रियक की सांद्रताएं हैं।

समीकरण 3.12 को 3.11 से घटाने पर–

$$\ln[R]_1 - \ln[R]_2 = -kt_1 - (-kt_2)$$

$$\ln \frac{[R]_1}{[R]_2} = k(t_2 - t_1)$$



चित्र 3.4– प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए ln[R] एवं t के मध्य आलेख

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{[R]_1}{[R]_2} \quad (3.13)$$

समीकरण 3.9 को निम्न प्रकार से भी लिख सकते हैं–

$$\ln \frac{[R]}{[R]_0} = -kt$$

समीकरण के दोनों तरफ प्रतिलघुगुणक लेने पर–

$$[R] = [R]_0 \, e^{-kt} \quad (3.14)$$

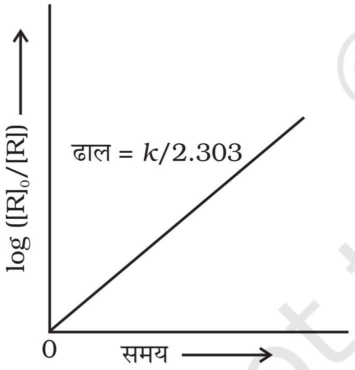
समीकरण 3.9 समीकरण $y = mx + c$ के समतुल्य है, यदि हम ln [R] एवं t के मध्य ग्राफ खींचें (चित्र 3.4) तो हमें – ढाल = – k वाली सरल रेखा प्राप्त होती है तथा अंत: खंड का मान $\ln [R]_0$ होता है।

प्रथम कोटि के वेग समीकरण 3.10 को निम्न प्रकार से भी लिखा जा सकता है–

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]} \quad (3.15)$$

या* $$\log \frac{[R]_0}{[R]} = \frac{kt}{2.303}$$

यदि हम $\log \frac{[R]_0}{[R]}$ एवं t के मध्य ग्राफ खींचे (चित्र 3.5) तो ढाल = $k/2.303$ होगा।



चित्र 3.5–प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए log $[R]_0/[R]$ एवं समय के मध्य आलेख

एथीन का हाइड्रोजनन (Hydrogenation) प्रथम कोटि की अभिक्रिया का उदाहरण है।

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

अत: वेग = $k\,[C_2H_4]$

अस्थायी नाभिकों के सभी प्राकृतिक तथा कृत्रिम नाभिकीय (रेडियोएक्टिव) क्षय प्रथम कोटि की बलगतिकी के द्वारा होते हैं।

$${}^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{222}_{86}Rn$$

वेग = $k\,[Ra]$

N_2O_5 एवं N_2O का अपघटन प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के कुछ अन्य उदाहरण हैं।

आइए, हम गैसीय अवस्था की एक प्रतिनिधिक प्रथम कोटि अभिक्रिया पर विचार करें।

$$A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$$

* ln एवं log (logarithms यानी लघुगणक) के लिए परिशिष्ट-IV देखें।

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

उदाहरण 3.5 प्रथम कोटि की अभिक्रिया $N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ में 318 K पर N_2O_5 की प्रारंभिक सांद्रता 1.24×10^{-2} mol L^{-1} थी, जो 60 मिनट के उपरांत 0.20×10^{-2} mol L^{-1} रह गई। 318 K पर वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

हल प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए–

$$\log \frac{[R]_1}{[R]_2} = \frac{k(t_2 - t_1)}{2.303}$$

या $$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{[R]_1}{[R]_2}$$

या $$k = \frac{2.303}{(60 \text{ min} - 0 \text{ min})} \log \frac{1.24 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}}{0.20 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}}$$

$$= \frac{2.303}{60} \log 6.2 \text{ min}^{-1}$$

$$= \frac{2.303}{60} \times 0.7924 \text{ min}^{-1}$$

या $$k = 0.0304 \text{ min}^{-1}$$

© NCERT not to be republished

माना कि A का प्रारंभिक दाब p_i है तथा 't' समय पर कुल दाब p_t है। ऐसी अभिक्रिया के लिए समाकलित वेग समीकरण की व्युत्पत्ति निम्न प्रकार से कर सकते हैं–

कुल दाब $p_t = p_A + p_B + p_C$ (दाब इकाइयाँ)

p_A, p_B एवं p_C क्रमशः A, B एवं C के आंशिक दाब हैं।

यदि t समय पर A के दाब में x atm की कमी आती है तो B एवं C प्रत्येक के एक मोल बनने पर B एवं C प्रत्येक के दाब में x atm की वृद्धि होगी।

	A(g)	$\rightarrow$	B(g)	+	C(g)
$t = 0$ समय पर	p_i atm		0 atm		0 atm
t समय पर	$(p_i - x)$ atm		x atm		x atm

यहाँ $t = 0$ समय पर प्रारंभिक दाब p_i है।

$p_t = (p_i - x) + x + x = p_i + x$

$x = p_t - p_i$

यहाँ, $p_A = p_i - x = p_i - (p_t - p_i) = 2p_i - p_t$

$$k = \left(\frac{2.303}{t}\right)\left(\log \frac{p_i}{p_A}\right) = \frac{2.303}{t} \log \frac{p_i}{(2p_i - p_t)} \quad (3.16)$$

उदाहरण 3.6 स्थिर आयतन पर $N_2O_5(g)$ के प्रथम कोटि के तापीय वियोजन पर निम्न आँकड़े प्राप्त हुए–

$$2N_2O_5\ (g) \rightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$$

क्र.सं.	समय/s	कुल दाब/atm
1	0	0.5
2	100	0.512

वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

हल माना कि $N_2O_5(g)$ के दाब में $2x$ atm की कमी होती है। चूँकि $N_2O_5(g)$ के दो मोल वियोजित होकर $N_2O_4(g)$ के दो मोल तथा $O_2(g)$ का एक मोल देते हैं, $N_2O_4(g)$ के दाब में $2x$ atm की वृद्धि तथा $O_2(g)$ के दाब में x atm की वृद्धि होगी।

	$2\ N_2O_5(g)$ →	$2N_2O_4(g)$ +	$O_2(g)$
प्रारंभ में $t = 0$	0.5 atm	0 atm	0 atm
t समय पर	$(0.5 - 2x)$ atm	$2x$ atm	x atm

$$p_t = p_{N_2O_5} + p_{N_2O_4} + p_{O_2} = (0.5 - 2x) + 2x + x = 0.5 + x$$

$$x = p_t - 0.5$$

$$p_{N_2O_5} = 0.5 - 2x = 0.5 - 2\ (p_t - 0.5) = 1.5 - 2\ p_t$$

$t = 100$ s; $p_t = 0.512$ atm पर

$$p_{N_2O_5} = 1.5 - 2 \times 0.512 = 0.476 \text{ atm}$$

समीकरण (3.16) का प्रयोग करने पर

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{p_i}{p_A} = \frac{2.303}{100\text{ s}}\log\frac{0.5\text{ atm}}{0.476\text{ atm}}$$

$$= \frac{2.303}{100\text{ s}} \times 0.0216 = 4.98 \times 10^{-4}\ s^{-1}$$

3.3.3 अभिक्रिया की अर्धायु

किसी अभिक्रिया में अभिक्रियक की प्रारंभिक सांद्रता के आधे होने में जितना समय लगता है, उसे अर्धायु कहते हैं। इसे $t_{½}$ द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक समीकरण 3.7 से दिया जाता है

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \qquad (3.7)$$

समय $t = t_{½}$ पर $[R] = \frac{1}{2}[R]_0$

$t_{½}$ पर वेग स्थिरांक होगा

$$k = \frac{[R]_0 - \frac{1}{2}[R]_0}{t_{½}} \qquad \text{या} \qquad t_{½} = \frac{[R]_0}{2k}$$

अतः स्पष्ट है कि शून्य कोटि की अभिक्रिया में $t_{½}$ अभिक्रियक की प्रारंभिक सांद्रता के समानुपाती तथा वेग स्थिरांक के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

© NCERT not to be republished

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए–

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]} \qquad (3.15)$$

$$t_{1/2} \text{ पर } [R] = \frac{[R]_0}{2} \qquad (3.16)$$

अतः उपरोक्त समीकरण निम्न प्रकार होगा–

$$k = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{[R]_0}{[R]_0/2} \text{ अथवा } t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \times \log 2 = \frac{2.303}{k} \times 0.301$$

$$\text{या} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \qquad (3.17)$$

अतः प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्धायु स्थिरांक होती है अर्थात् यह अभिक्रियकों की प्रारंभिक सांद्रताओं पर निर्भर नहीं होती। प्रथम कोटि की अभिक्रिया में अर्धायु की गणना वेग स्थिरांक से एवं वेग स्थिरांक की गणना अर्धायु से की जा सकती है।

शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए $t_{1/2} \propto [R]_0$ तथा प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए $t_{1/2}$ का मान $[R]_0$ पर निर्भर नहीं होता।

उदाहरण 3.7 प्रथम कोटि की एक अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक k का मान = $5.5 \times 10^{-14}\ s^{-1}$ पाया गया। इस अभिक्रिया के लिए अर्धायु की गणना कीजिए।

हल प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्धायु ; $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{5.5 \times 10^{-14} s^{-1}} = 1.26 \times 10^{13} s$$

उदाहरण 3.8 दर्शाइए कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 99.9% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय अर्धायु ($t_{1/2}$) का 10 गुना होता है।

हल 99.9% अभिक्रिया पूर्ण होने पर $[R] = [R]_0 - 0.999[R]_0$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]} = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]_0 - 0.999[R]_0}$$

$$= \frac{2.303}{t} \log 10^3 = \frac{2.303 \times 3}{t} \log 10$$

$$\text{या} \quad t = \frac{6.909}{k}$$

अभिक्रिया के लिए अर्धायु $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$;

$$\frac{t}{t_{1/2}} = \frac{6.909}{k} \times \frac{k}{0.693} = 10$$

© NCERT not to be republished

शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं की गणितीय विशिष्टताओं का सारांश सारणी 3.4 में दिया गया है।

सारणी 3.4– शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के लिए समाकलित वेग नियम

कोटि	अभिक्रिया प्रकार	अवकल वेग नियम	समाकलन वेग नियम	सरल रेखा आलेख	अर्धायु	*k* की इकाई
0	R→P	$d[R]/dt = -k$	$kt = [R]_0 - [R]$	[R] एवं t के मध्य	$[R]_0/2k$	सांद्रता समय$^{-1}$ अथवा mol $L^{-1}s^{-1}$
1	R→P	$d[R]/dt = -k[R]$	$[R] = [R]_0 e^{-kt}$ अथवा $kt = \ln\{[R]_0/[R]\}$	ln[R] एवं t के मध्य	$\ln 2/k = \frac{0.693}{k}$	समय $^{-1}$ अथवा s^{-1}

कभी-कभी परिस्थितियों के परिवर्तन द्वारा अभिक्रिया की कोटि में परिवर्तन हो जाता है। अनेक ऐसी अभिक्रियाएँ हैं, जो प्रथम कोटि वेग नियम का अनुसरण करती हैं, यद्यपि वास्तविकता में वह उच्च कोटि की अभिक्रियाएँ होती हैं। उदाहरणार्थ, ऐथिल ऐसीटेट का जल उपघटन दो अभिक्रियकों वाली अभिक्रिया है जिसमें ऐथिल ऐसीटेट और जल के बीच अभिक्रिया होती है। वास्तव में, एथिल ऐसीटेट और जल दोनों की सांद्रताएँ अभिक्रिया के वेग पर प्रभाव डालती हैं, परंतु जल अपघटन के लिए जल बहुत अधिक मात्रा में लिया जाता है, जिसके कारण अभिक्रिया में जल की सांद्रता पर बहुत कम प्रभाव पड़ता है, अत: अभिक्रिया के वेग पर केवल एथिल ऐसीटेट की सांद्रता में परिवर्तन का प्रभाव पड़ता है। उदाहरण के लिए 0.01 mol एथिल ऐसीटेट के 10 mol जल द्वारा जल अपघटन के प्रारंभ ($t = 0$) तथा अभिक्रिया की संपन्नता (t) पर विभिन्न अभिक्रियकों और उत्पादों की मात्रा नीचे दी गई है–

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

	$CH_3COOC_2H_5$	H_2O	CH_3COOH	C_2H_5OH
$t = 0$	0.01 mol	10 mol	0 mol	0 mol
$t = t$	0 mol	9.99 mol	0.01 mol	0.01 mol

अभिक्रिया के उपरांत जल की सांद्रता में अधिक परिवर्तन नहीं होता।

अत: यह अभिक्रिया प्रथम कोटि अभिक्रिया की तरह व्यवहार करती है। ऐसी अभिक्रियाओं को छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रिया कहते हैं। इक्षु-शर्करा (सूक्रोस) का प्रतिलोमन छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रिया का एक अन्य उदाहरण है।

$$\underset{\text{इक्षु-शर्करा}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रक्टोज़}}{C_6H_{12}O_6}$$

वेग = $k\ [C_{12}H_{22}O_{11}]$

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

पाठ्यनिहित प्रश्न

3.5 एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया का वेग स्थिरांक $1.15 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ है। इस अभिक्रिया में अभिकारक की 5g मात्रा को घटकर 3g होने में कितना समय लगेगा?

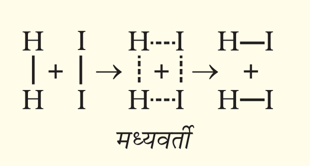
3.6 SO_2Cl_2 को अपनी प्रारंभिक मात्रा से आधी मात्रा में वियोजित होने में 60 मिनट का समय लगता है। यदि अभिक्रिया प्रथम कोटि की हो तो वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

3.4 अभिक्रिया वेग की ताप पर निर्भरता

बहुत सी अभिक्रियाएं ताप की वृद्धि के साथ त्वरित होती हैं। उदाहरणार्थ, N_2O_5 के वियोजन में, पदार्थ का प्रारंभिक मात्रा से आधी मात्रा में वियोजन, 0°C पर 10 दिनों में, 25°C पर 5 घंटे में तथा 50°C पर 12 मिनट में, होता है। आप यह भी जानते हैं कि पोटैशियम परमैंगनेट ($KMnO_4$) एवं ऑक्सैलिक अम्ल ($H_2C_2O_4$) के मिश्रण में पोटैशियम परमैंगनेट का विरंजन निम्न ताप की तुलना में उच्च ताप पर शीघ्रता से होता है।

यह भी पाया गया है कि **किसी रासायनिक अभिक्रिया में 10° ताप वृद्धि से वेग स्थिरांक में लगभग दुगुनी वृद्धि होती है।**

अभिक्रिया वेग की ताप पर निर्भरता की व्याख्या आर्रेनिअस समीकरण 3.18 से भली-भांति की जा सकती है। इसे सर्वप्रथम रसायनज्ञ जे. एच. वान्ट हॉफ ने प्रस्तावित किया था किंतु स्वीडन के रसायनज्ञ आर्रेनिअस ने इसका भौतिक सत्यापन तथा प्रतिपादन किया।



चित्र 3.6– मध्यवर्ती के द्वारा HI का विरचन

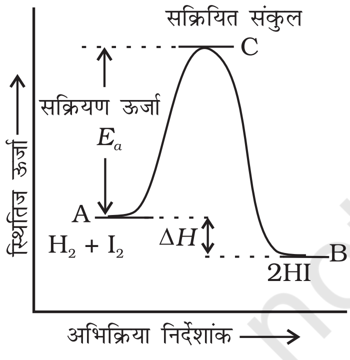
$$k = A\, e^{-E_a/RT} \qquad (3.18)$$

यहाँ A आर्रेनिअस गुणक अथवा **आवृत्ति गुणक** है। इसे पूर्व-चरघातांकी गुणक भी कहते हैं। यह किसी विशिष्ट अभिक्रिया के लिए स्थिरांक होता है। *R* गैस स्थिरांक है तथा E_a संक्रियण ऊर्जा जिसे joules/mol, (J mol^{-1}) में मापते हैं।

इसे निम्नलिखित सरल अभिक्रिया से समझा जा सकता है।

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

आर्रेनिअस के अनुसार यह अभिक्रिया तभी हो सकती है जब हाइड्रोजन का एक अणु आयोडीन के एक अणु से संघट्ट कर एक अस्थाई मध्यवर्ती का विरचन करे (चित्र 3.6)। यह मध्यवर्ती बहुत कम समय तक अस्तित्व में रहता है तथा टूटकर हाइड्रोजन आयोडाइड के दो अणुओं का विरचन करता है।



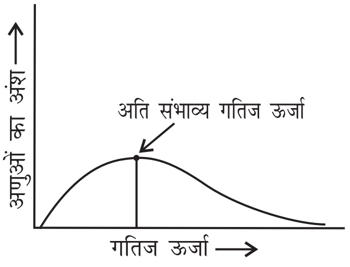
चित्र 3.7– स्थितिज ऊर्जा एवं अभिक्रिया निर्देशांक के मध्य आलेख

मध्यवर्ती जिसे **सक्रियित संकुल** (C) भी कहते हैं, के विरचन के लिए आवश्यक ऊर्जा, **सक्रियण ऊर्जा (E_a)** कहलाती है। स्थितिज ऊर्जा एवं अभिक्रिया निर्देशांक के मध्य ग्राफ खींचने पर चित्र (3.7) प्राप्त होता है। अभिक्रिया निर्देशांक अभिक्रियकों के उत्पाद में ऊर्जा परिवर्तन की रूपरेखा प्रदर्शित करते हैं।

जब सक्रियित संकुल अपघटित होकर उत्पाद निर्मित करता है तो कुछ ऊर्जा मुक्त होती है। अत: अंतिम अभिक्रिया एन्थैल्पी अभिक्रियकों एवं उत्पादों की प्रकृति पर निर्भर करती है।

अभिक्रियक स्पीशीज के सारे अणुओं की गतिज ऊर्जा समान नहीं होती। किसी एक अणु के व्यवहार की परिशुद्धता के बारे में पूर्वानुमान कठिन होता है अत: लडविग बोल्ट्समान तथा

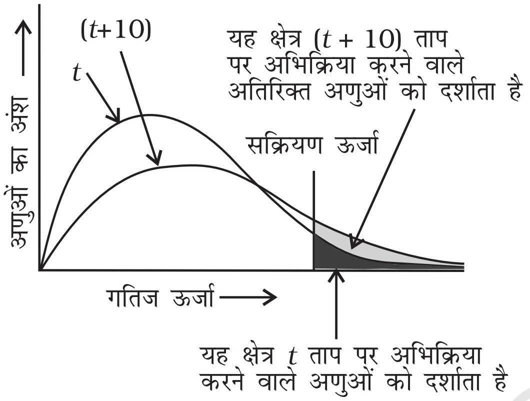
© NCERT not to be republished



चित्र 3.8– विभिन्न गैसीय अणुओं में ऊर्जा वितरण को प्रदर्शित करता वक्र

जेम्स क्लार्क मैक्सवेल ने अधिक संख्या में अणुओं के व्यवहार को प्रागुक्त करने के लिए सांख्यिकी का प्रयोग किया। इनके अनुसार गतिज ऊर्जा का वितरण, (E) ऊर्जा से युक्त अणुओं की संख्या, (N_E/N_T) एवं गतिज ऊर्जा के मध्य वक्र खींचकर किया जा सकता है (चित्र 3.8)। यहाँ N_E , ऊर्जा E से युक्त अणुओं की संख्या है तथा N_T कुल अणुओं की संख्या है।

वक्र का शीर्ष, **अतिसंभाव्य गतिज ऊर्जा** अर्थात् अणुओं के सर्वाधिक अंश की गतिज ऊर्जा के संगत होता है। इस गतिज ऊर्जा से कम अथवा अधिक ऊर्जा वाले अणुओं की संख्या कम होती जाती है। जब ताप बढ़ाया जाता है तो आलेख का शीर्ष अधिक ऊर्जा मान की ओर विस्थापित हो जाता है (चित्र 3.9) तथा वक्र का फैलाव दाहिनी ओर बढ़ जाता है क्योंकि अत्यधिक ऊर्जा प्राप्त अणुओं का अनुपात बढ़ जाता है। वक्र के अंतर्गत क्षेत्रफल समान रहता है क्योंकि कुल संभाव्यता का मान हर समय एक रहना चाहिए। हम E_a की स्थिति मैक्सवेल-बोल्ट्समान वक्र पर अंकित कर सकते हैं (चित्र 3.9)।

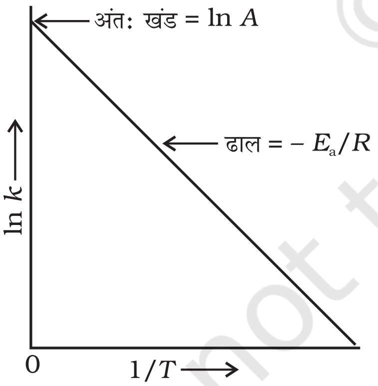


चित्र 3.9– अभिक्रिया वेग की ताप पर निर्भरता दर्शाता हुआ वितरण वक्र

किसी पदार्थ के तापमान में वृद्धि द्वारा E_a से अधिक ऊर्जा प्राप्त संघट्ट करने वाले अणुओं की संख्या के मान में वृद्धि होती है। चित्र से स्पष्ट है कि वक्र में (t + 10) तापमान पर सक्रियण ऊर्जा या इससे अधिक ऊर्जा प्राप्त अणुओं को प्रदर्शित करने वाला क्षेत्रफल लगभग दो गुना हो जाता है अतः अभिक्रिया वेग दोगुना हो जाता है।

आर्रेनिअस समीकरण 3.18 में कारक $e^{-E_a/RT}$, E_a से अधिक गतिज ऊर्जा वाले अणुओं की भिन्न के संगत होता है। समीकरण 3.18 के दोनों पक्षों का प्राकृतिक लघुगणक लेने पर–

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \qquad (3.19)$$



चित्र 3.10– ln k एवं 1/T के मध्य आलेख

ln$k$ एवं 1/T के मध्य वक्र समीकरण 3.19 के अनुरूप सीधी रेखा होता है जिसे चित्र 3.10 में दर्शाया गया है।

आर्रेनिअस समीकरण 3.18 के अनुसार ताप में वृद्धि अथवा सक्रियण ऊर्जा में कमी से अभिक्रिया वेग में वृद्धि होगी तथा वेग स्थिरांक में चरघातांकी वृद्धि होगी। चित्र 3.10 में ढाल $= -\frac{E_a}{R}$ तथा अंत:खंड = ln A है। अतः हम इन मानों से E_a तथा A की गणना कर सकते हैं।

तापमान T_1 पर समीकरण 3.19 का रूप निम्न होगा–

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \qquad (3.20)$$

और तापमान T_2 पर–

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \qquad (3.21)$$

Rationalised 2023-24

(A किसी दी गई अभिक्रिया के लिए स्थिरांक हैं)

k_1 तथा k_2 क्रमशः तापमान T_1 तथा T_2 पर वेग स्थिरांक हैं।

समीकरण 3.21 से 3.20 घटाने पर हमें प्राप्त होगा–

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R\,T_1} - \frac{E_a}{R\,T_2}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (3.22)$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

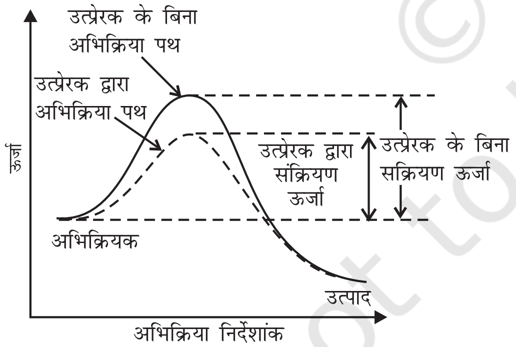
3.5.1 उत्प्रेरक का प्रभाव

उत्प्रेरक वह पदार्थ है जिसमें स्वयं स्थायी रासायनिक परिवर्तन हुए बिना यह, अभिक्रिया के वेग को बढ़ाता है। उदाहरणार्थ MnO_2 निम्न अभिक्रिया को उत्प्रेरित कर वेग में महत्वपूर्ण वृद्धि करता है।

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2\,KCl + 3O_2$$

जब मिलाया गया पदार्थ अभिक्रिया की दर को कम करता है तो उत्प्रेरक शब्द का प्रयोग नहीं करना चाहिए, पदार्थ को तब निरोधक कहते हैं

उत्प्रेरक की क्रिया को मध्यवर्ती संकुल सिद्धांत से समझा जा सकता है। इस सिद्धांत के अनुसार उत्प्रेरक रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेकर अभिक्रियकों के साथ अस्थायी बंध बनाता है जो कि मध्यवर्ती संकुल में परिणत होता है। इसका अस्तित्व क्षणिक होता है तथा यह वियोजित होकर उत्पाद एवं उत्प्रेरक देता है। यह विश्वास किया जाता है कि उत्प्रेरक एक वैकल्पिक पथ अथवा क्रियाविधि से अभिक्रियकों व उत्पादों के मध्य सक्रियण ऊर्जा कम करके एवं इस प्रकार ऊर्जा अवरोध में कमी करके अभिक्रिया संपन्न करता है जैसा कि चित्र 3.11 में दर्शाया गया है। आर्रेनिअस समीकरण 3.18 से यह स्पष्ट है कि सक्रियण ऊर्जा का मान जितना कम होगा अभिक्रिया का वेग उतना अधिक होगा।



चित्र 3.11– सक्रियण ऊर्जा पर उत्प्रेरक का प्रभाव

उत्प्रेरक की लघु मात्रा अभिक्रियकों की दीर्घ मात्रा को उत्प्रेरित कर सकती है। उत्प्रेरक, अभिक्रिया की गिब्ज़ ऊर्जा, ΔG, में बदलाव नहीं करता। यह स्वतः प्रवर्तित अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करता है परंतु स्वतः अप्रवर्तित अभिक्रिया को उत्प्रेरित नहीं करता। यह भी पाया गया है कि उत्प्रेरक किसी अभिक्रिया, के साम्य स्थिरांक में परिवर्तन नहीं करता किंतु यह साम्य को शीघ्र स्थापित करने में सहायता करता है। यह अग्र एवं प्रतीप दोनों अभिक्रियाओं को समान रूप से उत्प्रेरित करता है जिससे साम्यावस्था अपरिवर्तित रहती है परंतु शीघ्र स्थापित हो जाती हैं।

Rationalised 2023-24

उदाहरण 3.10 किसी अभिक्रिया के 500 K तथा 700 K पर वेग स्थिरांक क्रमशः 0.02 s^{-1} तथा 0.07 s^{-1} हैं। E_a एवं A की गणना कीजिए।

हल

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

$$\log \frac{0.07}{0.02} = \left(\frac{E_a}{2.303 \times 8.314\, JK^{-1}mol^{-1}}\right)\left[\frac{700-500}{700 \times 500}\right]$$

$$0.544 = \frac{E_a \times 5.714 \times 10^{-4}}{19.15}$$

$$E_a = 0.544 \times \frac{19.15}{5.714 \times 10^{-4}} = 18230.8\ J$$

चूँकि $\quad k = Ae^{-Ea/RT}$

$$0.02 = Ae^{\frac{-18230.8}{8.314 \times 500}}$$

$$A = \frac{0.02}{0.012} = 1.61$$

उदाहरण 3.11 600 K ताप पर एथिल आयोडाइड के निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा अपघटन में, प्रथम कोटि वेग स्थिरांक $1.60 \times 10^{-5} s^{-1}$ है। इस अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा 209 kJ/mol है। 700 K ताप पर वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

$$C_2H_5I(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$$

हल हम जानते हैं कि–

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log k_2 = \log k_1 + \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$= \log(1.60 \times 10^{-5}) + \frac{209000\ J\,mol^{-1}}{2.303 \times 8.314\ J\,mol^{-1}K^{-1}} \quad \frac{1}{600\,K} - \frac{1}{700\,K}$$

$\log k_2 = -4.796 + 2.599$

$= -2.197$

$k_2 = 6.36 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

© NCERT not to be republished

3.5 रासायनिक अभिक्रिया का संघट्ट सिद्धांत

यद्यपि आर्रेनियस समीकरण काफी विस्तृत परिस्थितियों में लागू होती है लेकिन संघट्टवाद जिसे मेक्स ट्राउट्ज तथा विलियम लुईस ने 1916-18 में प्रतिपादित किया था, अभिक्रिया की ऊर्जिकी तथा क्रियाविधि के संदर्भ में अधिक प्रकाश डालता है। यह गैस की गतिक परिकल्पना पर आधारित है। इस सिद्धांत के अनुसार अभिक्रियक के अणुओं को कठोर गोले माना जाता है, एवं माना जाता है कि अभिक्रिया अणुओं के आपस में संघट्ट होने के **कारण होती** हैं। **अभिक्रिया मिश्रण के प्रति इकाई आयतन में प्रति सेकेंड संघट्ट को संघट्ट आवृति (Z) कहते हैं।**

रासायनिक अभिक्रिया को प्रभावित करने वाला एक अन्य कारक सक्रियण ऊर्जा है जैसा कि हम पहले ही अध्ययन कर चुके हैं। द्विअणुक प्राथमिक अभिक्रिया $A + B \rightarrow$ उत्पाद के लिए, अभिक्रिया वेग को निम्न रूप में प्रदर्शित कर सकते हैं–

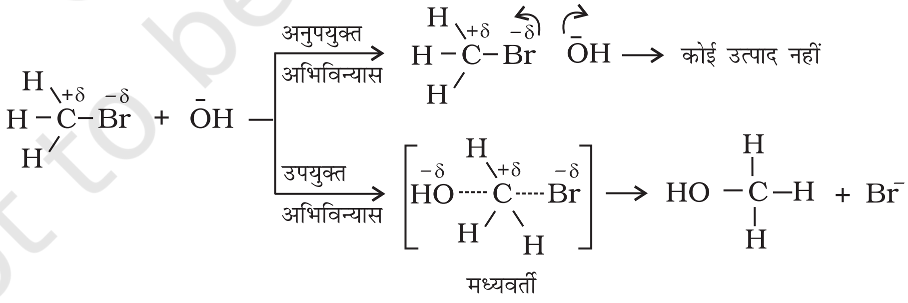
$$\text{वेग} = Z_{AB}\, e^{-E_a/RT} \qquad (3.23)$$

जहाँ Z_{AB} अभिक्रियक A एवं B के संघट्ट की आवृत्ति तथा $e^{-E_a/RT}$ E_a के बराबर अथवा इससे अधिक ऊर्जा वाले अणुओं के अंश को प्रदर्शित करता है। समीकरण 3.23 की तुलना आर्रेनिअस समीकरण से करने पर हम कह सकते हैं कि A संघट्ट आवृत्ति से संबंधित है।

समीकरण 3.23 उन अभिक्रियाओं के वेग स्थिरांक के मान की सटीक प्रागुक्ति करता है, जिनमें सामान्य अणु अथवा परमाणु सम्मिलित होते हैं, किंतु जटिल अणुओं के संदर्भ में महत्वपूर्ण विचलन परिलक्षित होता है। इसका कारण सभी संघट्टों का उत्पाद में विरचन नहीं होना हो सकता है। वे संघट्ट जिसमें अणुओं की पर्याप्त गतिज ऊर्जा (देहली ऊर्जा*) तथा सही अभिविन्यास होता है, जिससे अभिक्रियक स्पीशीज़ के बंधों के टूटने तथा उत्पादों में नए बंध विरचन से उत्पादों का बनना सुसाध्य हो जाता है, **प्रभावी संघट्ट** कहलाते हैं।

उदाहरणार्थ, मेथेनॉल का ब्रोमोएथेन से विरचन अभिक्रियकों के अभिविन्यास पर निर्भर करता है। इसे चित्र 3.12 में प्रदर्शित किया गया है। *अभिक्रियकों के अणुओं का उपयुक्त अभिविन्यास बंध निर्माण कर उत्पाद निर्मित करता है तथा अनुपयुक्त अभिविन्यास होने पर वे केवल दोबारा अलग-अलग हो जाते हैं और उत्पाद नहीं बनता।*

$$CH_3Br + \bar{O}H \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$



चित्र 3.12– अणुओं का उपयुक्त एवं अनुपयुक्त अभिविन्यास दर्शाता आरेख

प्रभावी संघट्ट के स्पष्टीकरण के लिए हम एक अन्य कारक P जिसे प्रायिकता (Probability) अथवा त्रिविम कारक कहते हैं, प्रस्तावित करते हैं। यह इस बात को समाहित करता है कि संघट्ट में अणुओं का उपयुक्त अभिविन्यास होना चाहिए, यानी–

$$\text{वेग} = P\, Z_{AB}\, e^{-E_a/RT}$$

* *देहली ऊर्जा = सक्रियण ऊर्जा + अभिक्रियक स्पीशीज़ की ऊर्जा*

© NCERT not to be republished

अतः संघट्ट सिद्धांत में सक्रियण ऊर्जा एवं उपयुक्त अभिविन्यास दोनों ही साथ-साथ प्रभावी संघट्ट का मानक निर्धारित करते हैं अर्थात् अभिक्रिया वेग को निर्धारित करते हैं।

संघट्ट सिद्धांत की कुछ कमियाँ हैं, जैसे कि इसमें परमाणुओं/अणुओं को कठोर गोले माना गया है तथा इनके संरचना पहलू को नकारा गया है। आप इस सिद्धांत तथा अन्य सिद्धांतों के विषय में और अधिक विस्तृत अध्ययन अपनी उच्च कक्षाओं में करेंगे।

पाठ्यनिहित प्रश्न

3.7 ताप का वेग स्थिरांक पर क्या प्रभाव होगा?

3.8 परमताप, 298K में 10K की वृद्धि होने पर रासायनिक अभिक्रिया का वेग दुगुना हो जाता है। इस अभिक्रिया के लिए E_a की गणना कीजिए।

3.9 581K ताप पर अभिक्रिया $2\ HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2\ (g)$ के लिए सक्रियण ऊर्जा का मान 209.5 kJ mol^{-1} है। अणुओं के उस अंश की गणना कीजिए जिसकी ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर अथवा इससे अधिक है।

सारांश

रासायनिक बलगतिकी रासायनिक अभिक्रिया में अभिक्रिया वेग, विभिन्न कारकों का प्रभाव, परमाणुओं की पुनर्व्यवस्था तथा मध्यवर्ती के बनने का अध्ययन है। अभिक्रिया वेग, इकाई समय में अभिकारकों की सांद्रता घटने अथवा उत्पादों की सांद्रता वृद्धि से संबंधित होता है। इसे किसी क्षण विशेष पर तात्क्षणिक वेग के रूप में और किसी दीर्घ समय अंतराल में औसत वेग से प्रदर्शित किया जा सकता है। अभिक्रिया वेग पर अनेक कारक, जैसे–ताप, अभिकारकों की सांद्रता तथा उत्प्रेरक प्रभाव डालते हैं। अभिक्रिया वेग के गणितीय निरूपण को **वेग नियम** कहते हैं। इसे प्रयोग द्वारा निर्धारित किया जाता है तथा इसकी प्रागुक्ति नहीं की जा सकती। किसी अभिकारक के प्रति अभिक्रिया की कोटि, वेग नियम में उस अभिकारक की सांद्रता के घातांक के बराबर होती है तथा अभिक्रिया की कुल कोटि वेग नियम में उपस्थित सभी सांद्रताओं के घातांकों के जोड़ के बराबर होती है। **वेग स्थिरांक** वेग नियम में समानुपातन गुणांक होता है। वेग स्थिरांक एवं अभिक्रिया की कोटि का निर्धारण वेग नियम अथवा समाकलित वेग समीकरण द्वारा कर सकते हैं। अभिक्रिया की **आण्विकता** केवल प्राथमिक अभिक्रिया के लिए परिभाषित की जाती है। आण्विकता का मान 1 से 3 तक सीमित होता है जबकि अभिक्रिया की कोटि 0, 1, 2, 3 अथवा भिन्नात्मक भी हो सकती है। प्राथमिक अभिक्रिया के लिए आण्विकता एवं कोटि समान होते हैं।

वेग स्थिरांक की ताप पर निर्भरता की व्याख्या आर्रेनिअस समीकरण ($k = Ae^{-Ea/RT}$) द्वारा की जाती है। E_a **सक्रियण ऊर्जा** है तथा इसका मान सक्रियित संकुल तथा अभिकारक अणुओं के मध्य ऊर्जा के अंतर के संगत होता है और A (आर्रेनिअस कारक अथवा पूर्व-घातांकी गुणक) संघट्ट की आवृत्ति के संगत होता है। यह समीकरण स्पष्ट करती है कि ताप में वृद्धि अथवा E_a में कमी से अभिक्रिया वेग में वृद्धि होती है तथा उत्प्रेरक अभिक्रिया के लिए वैकल्पिक पथ प्रदान कर E_a में कमी करता है। संघट्ट सिद्धांत के अनुसार एक अन्य त्रिविम कारक P जो कि संघट्ट करने वाले अणुओं के अभिविन्यास पर निर्भर करता है, महत्वपूर्ण है और यह प्रभावी संघट्टनों में योगदान करता है। अतः इसे समाहित करके आर्रेनिअस समीकरण का रूपांतरण $k = PZ_{AB}e^{-E_a/RT}$ में हो जाता है।

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

अभ्यास

3.1 निम्न अभिक्रियाओं के वेग व्यंजकों से इनकी अभिक्रिया कोटि तथा वेग स्थिरांकों की इकाइयाँ ज्ञात कीजिए।

(i) $3NO(g) \rightarrow N_2O\ (g)$ वेग $= k\,[NO]^2$

(ii) $H_2O_2\ (aq) + 3I^-\ (aq) + 2H^+ \rightarrow 2H_2O\ (l) + I_3^-$ वेग $= k\,[H_2O_2][I^-]$

(iii) $CH_3CHO\ (g) \rightarrow CH_4\ (g) + CO(g)$ वेग $= k\,[CH_3CHO]^{3/2}$

(iv) $C_2H_5Cl\ (g) \rightarrow C_2H_4\ (g) + HCl\ (g)$ वेग $= k\,[C_2H_5Cl]$

3.2 अभिक्रिया $2A + B \rightarrow A_2B$ के लिए वेग $= k\,[A][B]^2$ यहाँ k का मान $2.0 \times 10^{-6}\ mol^{-2}\ L^2\ s^{-1}$ है। प्रारंभिक वेग की गणना कीजिए; जब $[A] = 0.1\ mol\ L^{-1}$ एवं $[B] = 0.2\ mol\ L^{-1}$ हो तथा अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए; जब [A] घट कर $0.06\ mol\ L^{-1}$ रह जाए।

3.3 प्लैटिनम सतह पर NH_3 का अपघटन शून्य कोटि की अभिक्रिया है। N_2 एवं H_2 के उत्पादन की दर क्या होगी जब k का मान $2.5 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$ हो?

3.4 डाईमेथिल ईथर के अपघटन से CH_4, H_2 तथा CO बनते हैं। इस अभिक्रिया का वेग निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है–

वेग $= k\,[CH_3OCH_3]^{3/2}$

अभिक्रिया के वेग का अनुगमन बंद पात्र में बढ़ते दाब द्वारा किया जाता है, अत: वेग समीकरण को डाईमेथिल ईथर के आंशिक दाब के पद में भी दिया जा सकता है। अत:

$$\text{वेग} = k\left(p_{CH_3OCH_3}\right)^{3/2}$$

यदि दाब को bar में तथा समय को मिनट में मापा जाये तो अभिक्रिया के वेग एवं वेग स्थिरांक की इकाइयाँ क्या होंगी?

3.5 रासायनिक अभिक्रिया के वेग पर प्रभाव डालने वाले कारकों का उल्लेख कीजिए।

3.6 किसी अभिक्रियक के लिए एक अभिक्रिया द्वितीय कोटि की है। अभिक्रिया का वेग कैसे प्रभावित होगा; यदि अभिक्रियक की सांद्रता–

(i) दुगुनी कर दी जाए (ii) आधी कर दी जाए

3.7 वेग स्थिरांक पर ताप का क्या प्रभाव पड़ता है? ताप के इस प्रभाव को मात्रात्मक रूप में कैसे प्रदर्शित कर सकते हैं?

3.8 एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया के निम्नलिखित आँकड़े प्राप्त हुए–

t/s	0	30	60	90
$[A]/\ mol\ L^{-1}$	0.55	0.31	0.17	0.085

30 से 60 सेकेंड समय अंतराल में औसत वेग की गणना कीजिए।

3.9 एक अभिक्रिया A के प्रति प्रथम तथा B के प्रति द्वितीय कोटि की है

(i) अवकल वेग समीकरण लिखिए।

(ii) B की सांद्रता तीन गुनी करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

(iii) A तथा B दोनों की सांद्रता दुगुनी करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

© NCERT not to be republished

3.10 A और B के मध्य अभिक्रिया में A और B की विभिन्न प्रारंभिक सांद्रताओं के लिए प्रारंभिक वेग (r_0) नीचे दिए गए हैं।

A और B के प्रति अभिक्रिया की कोटि क्या है?

A/ mol L^{-1}	0.20	0.20	0.40
B/ mol L^{-1}	0.30	0.10	0.05
r_0/mol $L^{-1}s^{-1}$	5.07×10^{-5}	5.07×10^{-5}	1.43×10^{-4}

3.11 $2A + B \rightarrow C + D$ अभिक्रिया की बलगतिकी अध्ययन करने पर निम्नलिखित परिणाम प्राप्त हुए। अभिक्रिया के लिए वेग नियम तथा वेग स्थिरांक ज्ञात कीजिए।

प्रयोग	[A]/ mol L^{-1}	[B]/ mol L^{-1}	D के विरचन का प्रारंभिक वेग/mol L^{-1} min^{-1}
I	0.1	0.1	6.0×10^{-3}
II	0.3	0.2	7.2×10^{-2}
III	0.3	0.4	2.88×10^{-1}
IV	0.4	0.1	2.40×10^{-2}

3.12 A तथा B के मध्य अभिक्रिया A के प्रति प्रथम तथा B के प्रति शून्य कोटि की है। निम्न तालिका में रिक्त स्थान भरिए।

प्रयोग	[A]/mol L^{-1}	[B]/mol L^{-1}	प्रारंभिक वेग/mol L^{-1} min^{-1}
I	0.1	0.1	2.0×10^{-2}
II	–	0.2	4.0×10^{-2}
III	0.4	0.4	–
IV	–	0.2	2.0×10^{-2}

3.13 नीचे दी गई प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के वेग स्थिरांक से अर्धायु की गणना कीजिए–

(i) 200 s^{-1} (ii) 2 min^{-1} (iii) 4 $year^{-1}$

3.14 ^{14}C के रेडियोएक्टिव क्षय की अर्धायु 5730 वर्ष है। एक पुरातत्व कलाकृति की लकड़ी में, जीवित वृक्ष की लकड़ी की तुलना में 80 % ^{14}C की मात्रा है। नमूने की आयु का परिकलन कीजिए।

3.15 गैस प्रावस्था में 318 K पर N_2O_5 के अपघटन की $[2 N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2]$ अभिक्रिया के आँकड़े नीचे दिए गए हैं–

t/s	0	400	800	1200	1600	2000	2400	2800	3200
$10^2 \times [N_2O_5]$/ mol L^{-1}	1.63	1.36	1.14	0.93	0.78	0.64	0.53	0.43	0.35

(i) $[N_2O_5]$ एवं t के मध्य आलेख खींचिए।

(ii) अभिक्रिया के लिए अर्धायु की गणना कीजिए।

(iii) $\log[N_2O_5]$ एवं t के मध्य ग्राफ खींचिए।

© NCERT not to be republished

(iv) अभिक्रिया के लिए वेग नियम क्या है?

(v) वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

(vi) k की सहायता से अर्धायु की गणना कीजिए तथा इसकी तुलना (ii) से कीजिए।

3.16 प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक 60 s^{-1} है। अभिक्रियक को अपनी प्रारंभिक सांद्रता से $\frac{1}{16}$ वाँ भाग रह जाने में कितना समय लगेगा?

3.17 नाभिकीय विस्फोट का 28.1 वर्ष अर्धायु वाला एक उत्पाद ^{90}Sr होता है। यदि कैल्सियम के स्थान पर 1μg, ^{90}Sr नवजात शिशु की अस्थियों में अवशोषित हो जाए और उपापचयन से ह्रास न हो तो इसकी 10 वर्ष एवं 60 वर्ष पश्चात् कितनी मात्रा रह जाएगी?

3.18 दर्शाइए कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 99% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय 90% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगने वाले समय से दुगुना होता है।

3.19 एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 30% वियोजन होने में 40 मिनट लगते हैं। $t_{1/2}$ की गणना कीजिए।

3.20 543 K ताप पर एज़ोआइसोप्रोपेन के हेक्सेन तथा नाइट्रोजन में विघटन के निम्न आँकड़े प्राप्त हुए। वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

t (sec)	p (mm Hg में)
0	35.0
360	54.0
720	63.0

3.21 स्थिर आयतन पर, SO_2Cl_2 के प्रथम कोटि के ताप अपघटन पर निम्न आँकड़े प्राप्त हुए–

$$SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$$

अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए जब कुल दाब 0.65 atm हो।

प्रयोग	समय/s	कुल दाब/atm
1	0	0.5
2	100	0.6

3.22 विभिन्न तापों पर N_2O_5 के अपघटन के लिए वेग स्थिरांक नीचे दिए गये हैं–

T/°C	0	20	40	60	80
$10^5 \times k/s^{-1}$	0.0787	1.70	25.7	178	2140

ln k एवं $1/T$ के मध्य ग्राफ खींचिए तथा A एवं E_a की गणना कीजिए। 30°C तथा 50°C पर वेग स्थिरांक को प्रागुक्त कीजिए।

3.23 546 K ताप पर हाइड्रोकार्बन के अपघटन में वेग स्थिरांक 2.418×10^{-5} s^{-1} है। यदि सक्रियण ऊर्जा 179.9 kJ/mol हो तो पूर्व-घातांकी गुणन का मान क्या होगा?

3.24 किसी अभिक्रिया A → उत्पाद के लिए $k = 2.0 \times 10^{-2} s^{-1}$ है। यदि A की प्रारंभिक सांद्रता 1.0 mol L^{-1} हो तो 100s के पश्चात् इसकी सांद्रता क्या रह जाएगी?

3.25 अम्लीय माध्यम में सूक्रोस का ग्लूकोस एवं फ्रक्टोज़ में विघटन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। इस अभिक्रिया की अर्धायु 3.0 घंटे है। 8 घंटे बाद नमूने में सूक्रोस का कितना अंश बचेगा?

3.26 हाइड्रोकार्बन का विघटन निम्न समीकरण के अनुसार होता है। E_a की गणना कीजिए।

$$k = (4.5 \times 10^{11} s^{-1}) e^{-28000K/T}$$

© NCERT not to be republished

3.27 H_2O_2 के प्रथम कोटि के विघटन को निम्न समीकरण द्वारा लिख सकते हैं–

$$\log k = 14.34 - 1.25 \times 10^4 K/T$$

इस अभिक्रिया के लिए E_a की गणना कीजिए। कितने ताप पर इस अभिक्रिया की अर्धायु 256 मिनट होगी?

3.28 10°C ताप पर A के उत्पाद में विघटन के लिए k का मान $4.5 \times 10^3\ s^{-1}$ तथा सक्रियण ऊर्जा 60 kJ mol^{-1} है किस ताप पर k का मान $1.5 \times 10^4 s^{-1}$ होगा?

3.29 298 K ताप पर प्रथम कोटि की अभिक्रिया के 10% पूर्ण होने का समय 308 K ताप पर 25% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगे समय के बराबर है। यदि A का मान $4 \times 10^{10} s^{-1}$ हो तो 318 K ताप पर k तथा E_a की गणना कीजिए।

3.30 ताप में 293 K से 313 K तक वृद्धि करने पर किसी अभिक्रिया का वेग चार गुना हो जाता है। इस अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा की गणना यह मानते हुए कीजिए कि इसका मान ताप के साथ परिवर्तित नहीं होता।

पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

3.1 $r_{av} = 6.66 \times 10^{-6}$ mol $L^{-1}\ s^{-1}$

3.2 अभिक्रिया का वेग = A के विलुप्त होने की दर = 0.005 mol $L^{-1}\ min^{-1}$

3.3 अभिक्रिया की कोटि 2.5 है।

3.4 $X \rightarrow Y$, वेग = $k[X]^2$, वेग 9 गुना बढ़ेगा।

3.5 t = 444 s

3.6 $1.925 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

3.8 $E_a = 52.897$ kJ mol^{-1}

3.9 1.471×10^{-19}

© NCERT not to be republished

12087CH08

एकक 4

d- एवं f- ब्लॉक के तत्व

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- आवर्त सारणी में *d*- तथा *f*- ब्लॉक तत्वों की स्थिति जान पायेंगे;
- संक्रमण (*d*-ब्लॉक) तथा आंतरिक संक्रमण (*f*-ब्लॉक) तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास जान सकेंगे;
- इलैक्ट्रोड विभव के संदर्भ में विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं के तुलनात्मक स्थायित्व के महत्त्व को समझ सकेंगे;
- $K_2Cr_2O_7$ तथा $KMnO_4$ जैसे महत्वपूर्ण यौगिकों के विरचन, गुणों, संरचनाओं तथा उपयोगों का वर्णन कर सकेंगे;
- *d*- तथा *f*- ब्लॉक के तत्वों के सामान्य गुणों तथा इनमें क्षैतिज प्रवृत्ति व वर्ग की सामान्य प्रवृत्ति के बारे में समझ सकेंगे;
- *f*- ब्लॉक के तत्वों के गुणों का वर्णन कर सकेंगे तथा लैन्थेनॉयडों एवं एक्टिनॉयडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्था एवं रासायनिक व्यवहार का तुलनात्मक परिकलन कर सकेंगे।

"आयरन, कॉपर, सिल्वर और गोल्ड – सभी संक्रमण तत्वों में आते हैं जिन्होंने मानव सभ्यता के विकास में महत्वपूर्ण भूमिका निभाई है। आंतरिक संक्रमण तत्व जैसे Th, Pa तथा U आधुनिक काल में नाभिकीय ऊर्जा के श्रेष्ठ स्रोत सिद्ध हो रहे हैं।"

आवर्त सारणी के *d*- ब्लॉक में वर्ग 3 से 12 के तत्व आते हैं, जिसमें चारों दीर्घ आवर्तों में *d* कक्षक भरे जाते हैं। *f*- ब्लॉक के तत्व वे हैं जिनमें दीर्घ आवर्तों में 4*f* तथा 5*f* कक्षक उत्तरोत्तर भरे जाते हैं; इन्हें आवर्त सारणी के नीचे एक अलग खण्ड में रखा गया है। *d*- एवं *f*- ब्लॉक के तत्वों को क्रमशः **संक्रमण** तत्व एवं **आंतरिक संक्रमण** तत्व भी कहते हैं।

संक्रमण तत्वों की मुख्य रूप से चार श्रेणियाँ हैं, 3*d* श्रेणी (Sc से Zn), 4*d* श्रेणी (Y से Cd), तथा 5*d* श्रेणी (La तथा Hf से Hg) तथा चौथी 6*d* श्रेणी जिसमें Ac तथा Rf से Cn तक तत्व आते हैं। आंतरिक संक्रमण तत्वों की दो श्रेणियाँ, 4*f* (Ce से Lu) तथा 5*f* (Th से Lr) क्रमशः **लैन्थेनॉयड** तथा **ऐक्टिनॉयड** कहलाती हैं।

मूलरूप से संक्रमण धातु नाम इस तथ्य से आया कि इनके रासायनिक गुण s तथा p ब्लॉक के मध्य परिवर्ती होते हैं। अब IUPAC के अनुसार संक्रमण धातुओं को ऐसी धातुओं के रूप में परिभाषित किया जाता है जिनके परमाणु अथवा आयन में *d*–कक्षक अपूर्ण होते हैं। वर्ग 12 के ज़िंक, कैडमियम तथा मर्क्यूरी में उनकी मूल अवस्था तथा उनकी सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था में पूर्ण d^{10} विन्यास है और इसीलिए इन्हें संक्रमण धातु नहीं माना जाता। फिर भी, क्रमशः 3*d*, 4*d* तथा 5*d* संक्रमण श्रेणियों के अंतिम सदस्य होने के कारण इनके रसायन का अध्ययन संक्रमण धातुओं के रसायन के साथ किया जाता है।

इनके परमाणुओं में आंशिक भरित *d*- अथवा *f*- कक्षकों की उपस्थिति संक्रमण तत्वों को असंक्रमण तत्वों से अलग कर देती है। इसलिए संक्रमण धातुओं और उनके यौगिकों का अध्ययन अलग से किया जाता है। फिर भी संयोजकता का सामान्य सिद्धांत जो असंक्रमण तत्वों पर लागू होता है, संक्रमण तत्वों पर भी सफलतापूर्वक प्रयुक्त किया जा सकता है।

अनेक बहुमूल्य धातुएं जैसे सिल्वर, गोल्ड तथा प्लैटिनम और औद्योगिक रूप से महत्वपूर्ण धातुएं जैसे आयरन, कॉपर तथा टाइटेनियम सभी संक्रमण धातुएं हैं।

© NCERT not to be republished

इस एकक में हम, संक्रमण तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, उपलब्धता तथा सामान्य गुणों पर विचार करेंगे जिसमें प्रथम पंक्ति ($3d$) के तत्वों के गुणों में प्रवृत्ति पर अधिक ध्यान देंगे तथा उनके कुछ प्रमुख यौगिकों के विरचन व गुणों का अध्ययन करेंगे। तत्पश्चात आंतरिक संक्रमण धातुओं के सामान्य पहलुओं जैसे इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्थाएं तथा रासायनिक अभिक्रियाशीलता पर विचार करेंगे।

संक्रमण तत्व (*d*-ब्लॉक)

4.1 आवर्त सारणी में स्थिति

आवर्त सारणी का बड़ा मध्य भाग *d*- ब्लॉक ने घेरा हुआ है, जिसके दोनों ओर *s*- तथा *p*-ब्लॉक स्थित हैं। इनके परमाणुओं में उपांतिम ऊर्जा स्तरों के *d*- कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं तथा इस प्रकार संक्रमण धातुओं की चार पंक्तियाँ अर्थात् $3d$, $4d$, $5d$ तथा $6d$ प्राप्त होती हैं। संक्रमण तत्वों की यह श्रेणियाँ सारणी 4.1 में दर्शायी गई हैं।

4.2 *d*-ब्लॉक तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

सामान्य रूप से इन तत्वों के बाह्य कक्षकों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ है। $(n-1)$ आंतरिक d कक्षकों को इंगित करता है, जिनमें एक से दस तक इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं तथा बाह्यतम ns कक्षक में एक अथवा दो इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं। परंतु $(n-1)d$ तथा ns कक्षकों की ऊर्जाओं में बहुत कम अंतर के कारण इस सामान्य नियम के अनेक अपवाद हैं। पुनश्च: अर्ध एवं पूर्ण भरित कक्षकों का स्थायित्व अपेक्षाकृत अधिक होता है। इसका परिणाम $3d$ श्रेणी के संक्रमण तत्वों, Cr तथा Cu के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में प्रतिबिंबित होता है। उदाहरण के लिए Cr में $3d^4 4s^2$ के स्थान पर $3d^5 4s^1$ विन्यास है। $3d$ व $4s$ कक्षकों की ऊर्जाओं में अंतर इतना कम है कि वह $4s$ इलेक्ट्रॉन के $3d$ कक्षक में प्रवेश को रोक नहीं पाता। इसी प्रकार से Cu में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^9 4s^2$ न होकर $3d^{10}4s^1$ है। संक्रमण तत्वों की मूल अवस्था में बाह्य कक्षकों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 4.1 में दिए गए हैं।

सारणी 4.1– संक्रमण तत्वों के बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (मूल अवस्था)

प्रथम श्रेणी										
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

द्वितीय श्रेणी										
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Z	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

तृतीय श्रेणी										
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Z	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10

© NCERT not to be republished

चतुर्थ श्रेणी										
	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn
Z	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112
7*s*	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2
6*d*	1	2	3	4	5	6	7	8	10	10

Zn, Cd, Hg तथा Cn के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, सामान्य सूत्र $(n\text{-}1)d^{10}ns^2$ से प्रदर्शित किए जाते हैं। इन तत्वों की मूल अवस्थाओं तथा सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाओं में इनके कक्षक पूर्ण भरित होते हैं। इसीलिए इन्हें संक्रमण तत्वों की श्रेणी में नहीं माना जाता।

संक्रमण तत्वों के *d* कक्षक अन्य कक्षकों (*s* व *p*) की अपेक्षा परमाणु की सतह पर अधिक प्रक्षिप्त होते हैं, अत: वे अपने परिवेश से अधिक प्रभावित होते हैं तथा इसी प्रकार अपने चारों ओर के परमाणुओं अथवा अणुओं को भी प्रभावित करते हैं। कुछ पहलुओं में, एक से विन्यास d^n (n=1–9) वाले आयनों में समान चुंबकीय एवं इलेक्ट्रॉनिक गुण पाए जाते हैं। आंशिक रूप से भरित *d* कक्षकों के कारण ये तत्व कुछ अभिलक्षणिक गुण दर्शाते हैं, जैसे– अनेक ऑक्सीकरण अवस्थाएं, रंगीन आयनों का बनना तथा अनेक प्रकार के लिगन्डों के साथ संकुल निर्माण आदि।

संक्रमण धातुएं तथा इनके यौगिक उत्प्रेरकी गुण व अनुचुंबकीय व्यवहार भी दर्शाते हैं। इन सभी विशेषताओं की विवेचना विस्तार से इस एकक में बाद में की गई है।

असंक्रमण तत्वों के विपरीत संक्रमण तत्वों के गुणों में क्षैतिज समानताएं अधिक पाई जाती हैं। तथापि, कुछ वर्ग समानताएं भी पाई जाती हैं। हम पहले सामान्य अभिलक्षणों तथा उनकी क्षैतिज पंक्ति (प्रमुखत: 3*d* पंक्ति) में प्रवृत्ति का अध्ययन करेंगे, तत्पश्चात् कुछ वर्ग समानताओं पर विचार करेंगे। निम्न खण्डों में हम केवल संक्रमण तत्वों की प्रथम श्रेणी की व्याख्या करेंगे।

उदाहरण 4.1 आप किस आधार पर यह कह सकते हैं कि स्कैन्डियम (Z=21) एक संक्रमण तत्व है परंतु ज़िंक (Z = 30) नहीं?

हल स्कैन्डियम की मूल अवस्था में 3*d* कक्षक अपूर्ण ($3d^1$) होने के कारण इसे संक्रमण तत्व माना जाता है। जबकि ज़िंक परमाणु में मूल अवस्था तथा ऑक्सीकृत अवस्था दोनों में ही इसका 3*d* कक्षक पूर्ण भरित ($3d^{10}$) होता है, अत: इसे संक्रमण तत्व नहीं माना गया है।

पाठ्यनिहित प्रश्न

4.1 सिल्वर परमाणु की मूल अवस्था में पूर्ण भरित *d* कक्षक ($4d^{10}$) हैं। आप कैसे कह सकते हैं कि यह एक संक्रमण तत्व है?

4.3 संक्रमण तत्वों (*d*–ब्लॉक) के सामान्य गुण

लगभग सभी संक्रमण तत्व अभिधात्विक गुण, जैसे उच्च तनन सामर्थ्य (tensile strength), तन्यता (ductility), वर्धनीयता (malleability), उच्च तापीय तथा विद्युत् चालकता एवं धात्विक चमक दर्शाते हैं। Zn, Cd, Hg तथा Mn जैसे अपवादों को छोड़कर सामान्य ताप पर इनकी एक या अधिक प्रारूपिक धात्विक संरचनाएं होती हैं। संक्रमण धातुओं की विभिन्न जालक संरचनाओं को आगे सारणी में दिया गया है।

Rationalised 2023-24

संक्रमण धातुओं की जालक संरचनाएं

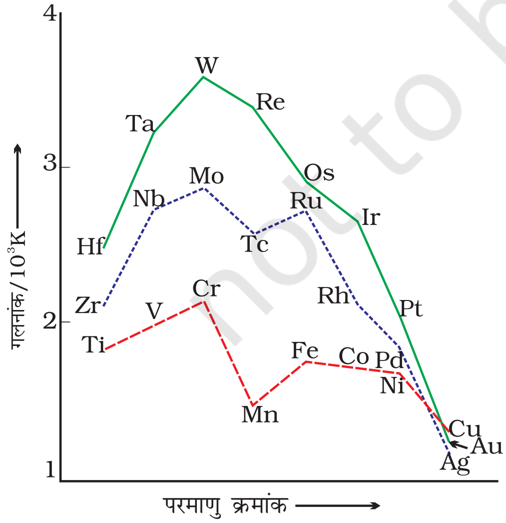
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
hcp (*bcc*)	*hcp* (*bcc*)	*bcc*	*bcc*	*X* (*bcc, ccp*)	*bcc* (*hcp*)	*ccp* (*hcp*)	*ccp*	*ccp*	*X* (*hcp*)
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
hcp (*bcc*)	*hcp* (*bcc*)	*bcc*	*bcc*	*hcp*	*hcp*	*ccp*	*ccp*	*ccp*	*X* (*hcp*)
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
hcp (*ccp,bcc*)	*hcp* (*bcc*)	*bcc*	*bcc*	*hcp*	*hcp*	*ccp*	*ccp*	*ccp*	*X*

(*bcc* = काय केंद्रित घनीय; *hcp* = षट्कोणीय निबिडतम संकुलन; *ccp* = घनीय निबिड संकुलन; *X* = एक विशेष धात्विक संरचना).

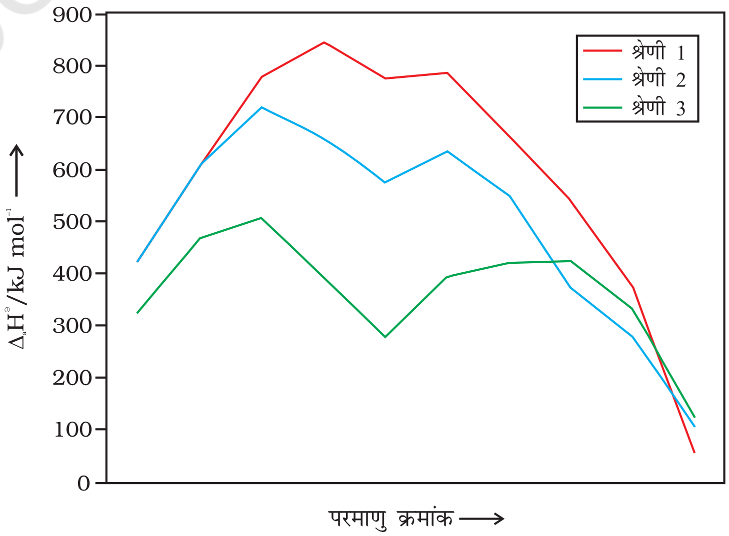
4.3.1 भौतिक गुण

संक्रमण धातुएं (ज़िंक, कैडमियम तथा मर्क्यूरी के अपवादों के साथ) अतिकठोर तथा अल्प वाष्पशील होती हैं। इनके गलनांक व क्वथनांक उच्च होते हैं। चित्र 4.1 में 3*d*, 4*d* तथा 5*d* श्रेणी की संक्रमण धातुओं के गलनांक दिए गए हैं। उच्च गलनांक का कारण अंतरापरमाण्विक धात्विक बंधन में ns इलेक्ट्रॉन के अतिरिक्त (n–1)*d* कक्षकों के अधिक इलेक्ट्रॉनों की भागीदारी है। केवल Mn तथा Tc के अपवादों को छोड़कर किसी भी श्रेणी में धातुओं के गलनांक d^5 विन्यास पर अधिकतम होते हैं तथा बढ़ते हुए परमाणु क्रमांकों के साथ गलनांकों में नियमित रूप से कमी आती है। इनकी कणन एन्थैल्पी (enthalpy of atomisation) के मान उच्च होते हैं जैसा कि चित्र 4.2 में दर्शाया गया है। प्रत्येक श्रेणी के लगभग मध्य में उच्चतम मान इस तथ्य को दर्शाता है कि प्रबल अंतरापरमाण्विक अन्योन्यक्रिया के लिए प्रति *d* कक्षक एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन का होना विशेष रूप से अनुकूल है। सामान्यत: संयोजकता

© NCERT not to be republished



चित्र 4.1– संक्रमण तत्वों के गलनांकों की प्रवृत्तियाँ



चित्र 4.2– संक्रमण तत्वों की कणन एन्थैल्पी की प्रवृत्तियाँ

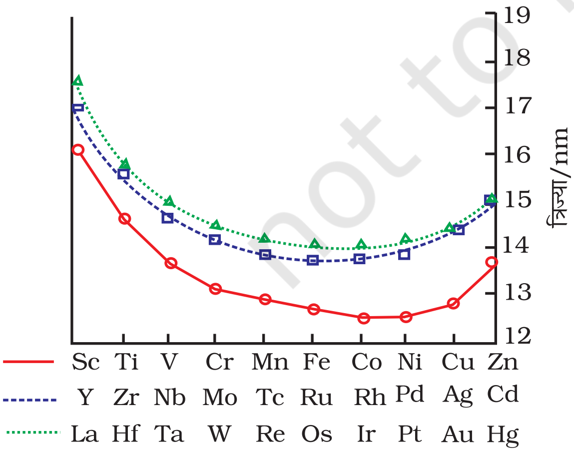
इलेक्ट्रॉनों की संख्या जितनी अधिक होगी, उतना ही प्रबल परिमाणी आबंधन होगा। चूँकि धातुओं के मानक इलैक्ट्रोड विभव के निर्धारण में कणन एन्थैल्पी एक महत्वपूर्ण कारक है। अत: बहुत उच्च कणन एन्थैल्पी (अर्थात बहुत उच्च क्वथनांक) वाली धातुओं की प्रवृत्ति अभिक्रियाओं में उत्कृष्ट रहने की होती है। (इलैक्ट्रोड विभव के लिए बाद में देखें।)

चित्र 4.2 के आधार पर एक अन्य सामान्य नियम निकाला जा सकता है कि प्रथम संक्रमण श्रेणी के संगत तत्वों की तुलना में द्वितीय तथा तृतीय श्रेणी के तत्वों की कणन एन्थैल्पी के मान अधिक होते हैं; यह भारी संक्रमण धातुओं के यौगिकों में धातु-धातु आबंधों के बहुधा बनने में एक महत्वपूर्ण कारक है।

4.3.2 संक्रमण धातुओं के परमाण्विक एवं आयनिक आकारों में परिवर्तन

सामान्यत: श्रेणी में बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ समान आवेश वाले आयनों की त्रिज्याओं में उत्तरोत्तर ह्रास होता है। इसका कारण है कि जब भी नाभिकीय आवेश में वृद्धि होती है, अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन हर बार d ऑर्बिटल में प्रवेश करता है। पुन: स्मरण करें कि d इलेक्ट्रॉन का आवरण प्रभाव (screening effect) कम प्रभावशाली होता है, अत: नाभिकीय आवेश तथा बाह्यतम इलेक्ट्रॉन के बीच नेट वैद्युत आकर्षण में वृद्धि हो जाती है जिससे आयनी त्रिज्या का मान घट जाता है। इसी प्रकार की प्रवृत्ति किसी श्रेणी में परमाणु त्रिज्याओं में भी देखी जाती है। परंतु श्रेणी में त्रिज्याओं के मानों में यह परिवर्तन बहुत थोड़ा होता है। एक रोचक तथ्य प्रकाश में तब आता है जब किसी विशेष संक्रमण श्रेणी के तत्वों के आकार की तुलना, दूसरी श्रेणी के संगत तत्वों के आकार से की जाती है। चित्र 4.3 के वक्र दर्शाते हैं कि प्रथम संक्रमण श्रेणी ($3d$) के तत्वों की तुलना में द्वितीय संक्रमण श्रेणी ($4d$) के संगत तत्वों का आकार बड़ा है परंतु तृतीय संक्रमण श्रेणी ($5d$) के तत्वों की त्रिज्याएं लगभग वही हैं जो कि द्वितीय संक्रमण श्रेणी के संगत तत्वों की हैं। यह परिघटना $4f$ कक्षकों के बीच में आने के कारण होती है जिनमें इलेक्ट्रॉनों की आपूर्ति, $5d$ श्रेणी के तत्वों के d कक्षक में आपूर्ति प्रारंभ होने से पहले होनी चाहिए। $5d$ कक्षकों के पूर्व $4f$ कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की आपूर्ति के कारण परमाणु त्रिज्याओं में नियमित ह्रास होता है, जिसे **लैन्थेनॉयड आकुंचन** (Lanthanoid Contraction) कहते हैं। जो आवश्यक रूप से बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ परमाणवीय आकार में हुई संभावित वृद्धि की क्षतिपूर्ति करता है। लैन्थेनॉयड आकुंचन के समग्र प्रभाव के कारण द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के अनुरूप तत्वों की त्रिज्याएं समान हो जाती हैं (उदाहरण Zr, 160 pm तथा Hf, 159 pm) तथा इनके भौतिक एवं रासायनिक गुणों में अत्यधिक समानता पाई जाती है, जो सामान्य जातिगत संबंधों के आधार पर अपेक्षित समानता से भी बहुत अधिक होती है।

लैन्थेनॉयड आकुंचन के लिए उत्तरदायी कारक लगभग वही है जो एक सामान्य संक्रमण श्रेणी के लिए देखा जाता है तथा समान कारण के लिए उत्तरदायी है, अर्थात् एक ही समुच्चय के कक्षकों में एक इलेक्ट्रॉन द्वारा दूसरे पर अपूर्ण आवरण प्रभाव। परंतु एक $4f$ इलेक्ट्रॉन द्वारा दूसरे पर आवरण प्रभाव, एक d इलेक्ट्रॉन द्वारा दूसरे पर आवरण प्रभाव की तुलना में कम होता है तथा जैसे-जैसे एक श्रेणी में नाभिकीय आवेश में वृद्धि होती है, सभी $4f^n$ कक्षकों के आकार में नियमित ह्रास होता है।



चित्र 4.3– संक्रमण तत्वों की परमाणु त्रिज्याओं में प्रवृत्तियाँ

© NCERT not to be republished

धात्विक त्रिज्या में ह्रास के साथ परमाण्विक द्रव्यमान में वृद्धि के परिणामस्वरूप इन तत्वों के घनत्व में सामान्यत: वृद्धि होती है। इस प्रकार की महत्वपूर्ण घनत्व वृद्धि टाइटेनियम (Z=22) से कॉपर (Z=29) तक देखने को मिलती है (सारणी 4.2)।

सारणी 4.2– प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एवं कुछ अन्य गुण

तत्व		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
परमाणु क्रमांक		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास											
	M	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
	M^+	$3d^1 4s^1$	$3d^2 4s^1$	$3d^3 4s^1$	$3d^5$	$3d^5 4s^1$	$3d^6 4s^1$	$3d^7 4s^1$	$3d^8 4s^1$	$3d^{10}$	$3d^{10} 4s^1$
	M^{2+}	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
	M^{3+}	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	–	–
कणन एन्थैल्पी, $\Delta_a H^\ominus$/kJ mol^{-1}		326	473	515	397	281	416	425	430	339	126
आयनन एन्थैल्पी/$\Delta_i H^\ominus$/kJ mol^{-1}											
$\Delta_i H^\ominus$	I	631	656	650	653	717	762	758	736	745	906
$\Delta_i H^\ominus$	II	1235	1309	1414	1592	1509	1561	1644	1752	1958	1734
$\Delta_i H^\ominus$	III	2393	2657	2833	2990	3260	2962	3243	3402	3556	3837
धात्विक/आयनिक	M	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137
त्रिज्याएं/pm	M^{2+}	–	–	79	82	82	77	74	70	73	75
	M^{3+}	73	67	64	62	65	65	61	60	–	–
मानक इलैक्ट्रोड	M^{2+}/M	–	−1.63	−1.18	−0.90	−1.18	−0.44	−0.28	−0.25	+0.34	-0.76
विभव $E^\ominus$/V	M^{3+}/M^{2+}	–	−0.37	−0.26	−0.41	+1.57	+0.77	+1.97	–	–	–
घनत्व/g cm^{-3}		3.43	4.1	6.07	7.19	7.21	7.8	8.7	8.9	8.9	7.1

उदाहरण 4.2 संक्रमण तत्व कणन एन्थैल्पी के उच्च मान क्यों दर्शाते हैं?

हल क्योंकि इनके परमाणुओं में बड़ी संख्या में अयुगलित इलेक्ट्रॉन होते हैं, इसलिए इनमें प्रबल अंतरापरमाण्विक अन्योन्य क्रिया होती है अत: परमाणुओं के मध्य प्रबल आबंधन के फलस्वरूप कणन एन्थैल्पी उच्च होती है।

पाठ्यनिहित प्रश्न

4.2 श्रेणी, Sc(Z=21) से Zn(Z=30) में, ज़िंक की कणन एन्थैल्पी का मान सबसे कम होता है, अर्थात् 126 kJ mol^{-1}; क्यों?

4.3.3 आयनन एन्थैल्पी

आंतरिक *d* कक्षकों के भरने के साथ नाभिकीय आवेश में वृद्धि होने के कारण श्रेणी में बाएं से दाहिनी ओर बढ़ने पर संक्रमण श्रेणी के तत्वों की आयनन एन्थैल्पी में वृद्धि होती है, सारणी 4.2 में प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों की प्रथम तीन आयनन एन्थैल्पियों के मान दिए गए हैं। इन मानों से स्पष्ट है कि इन तत्वों की क्रमिक एन्थैल्पी में वैसी तीव्र वृद्धि नहीं होती जैसी कि असंक्रमण तत्वों में। संक्रमण तत्वों की श्रेणी में आयनन एन्थैल्पी में परिवर्तन असंक्रमण तत्वों की श्रेणी से कम होता है। सामान्यत: प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मान में वृद्धि

© NCERT not to be republished

होती है परंतु उत्तरोत्तर तत्वों की द्वितीय एवं तृतीय आयनन एन्थैल्पी के मानों में हुई वृद्धि का परिमाण सामान्यत: बहुत अधिक होता है।

$3d$ श्रेणी की धातुओं की प्रथम आयनन एन्थैल्पी की अनियमित प्रवृत्ति का यद्यपि कोई खास रासायनिक महत्व नहीं है फिर भी यह स्पष्टीकरण दिया जा सकता है कि एक इलेक्ट्रॉन पृथक करने से $4s$ तथा $3d$ कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जाओं में परिवर्तन होता है। आपने पढ़ा है कि जब d-ब्लॉक के तत्व आयन बनाते हैं तो ns इलेक्ट्रॉन *(n-1)* d इलेक्ट्रॉनों से पहले निकलते हैं। हम जैसे-जैसे $3d$ शृंखला के आवर्त में बढ़ते हैं तो स्कैन्डियम से ज़िंक की ओर जाने पर नाभिक का आवेश बढ़ता है परंतु इलेक्ट्रॉन आतंरिक उपकोश के कक्षक यानी $3d$ कक्षक में जाते हैं। यह $3d$ इलेक्ट्रॉन $4s$ इलेक्ट्रोनों को बढ़ते हुए नाभिक आवेश से उस स्थिति के मुकाबले कुछ अधिक प्रभावी ढंग से परिरक्षित कर सकते हैं, जिसमें वाह्य इलेक्ट्रॉन एक दूसरे को परिरक्षित करते हैं। अत: परमाण्विक त्रिज्या कम तेज़ी से घटती है। इसलिए $3d$ शृंख्ला में इलेक्ट्रॉनी ऊर्जा में मामूली वृद्धि होती है। दो या अधिक धन आवेश वाले आयनों का विन्यास d^n होता है तथा $4s$ में इलेक्ट्रॉन नहीं होते।

सामान्यत: द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के मान में नाभिकीय आवेश में वृद्धि के साथ बढ़ने की प्रवृत्ति की अपेक्षा होती है, क्योंकि एक d इलेक्ट्रॉन दूसरे d इलेक्ट्रॉन को नाभिक के आवेश के प्रभाव से परिरक्षित नहीं करता। इसका कारण d–कक्षकों की दिशा का भिन्न होना है। यद्यपि द्वितीय एवं तृतीय आयनन एन्थैल्पी में निरंतर वृद्धि का प्रवाह Mn^{2+} तथा Fe^{3+} आयन बनने में टूट जाता है। दोनों में ही आयनों का विन्यास d^5 है। इसी प्रकार का विचलन बाद की संक्रमण शृंखलाओं के संगत तत्वों में भी आता है। d^n इलेक्ट्रॉनी विन्यास के लिए आयनन एन्थैल्पी में परिवर्तन की व्याख्या निम्नलिखित है –

आयनन एन्थैल्पी का मान प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के नाभिक की ओर आकर्षण, दो इलेक्ट्रॉनों के बीच प्रतिकर्षण और विनिमय ऊर्जा पर निर्भर करता है। ऊर्जा स्तर के स्थायित्व के लिए विनिमय ऊर्जा उत्तरदायी होती है। विनिमय ऊर्जा, अपभ्रष्ट कक्षकों में समदिश प्रचक्रणों के कुल संभव युगलों के लगभग समानुपाती होती है। जब अपभ्रष्ट कक्षकों में अनेक इलेक्ट्रॉन होते हैं तो निम्नतम ऊर्जा वाला स्तर वह होता है जिसमें अधिकतम कक्षकों में समदिश प्रचक्रण वाले एक-एक इलेक्ट्रॉन होते हैं (हुंड का नियम)। विनिमय ऊर्जा का ह्रास होने से स्थायित्व बढ़ता है और स्थायित्व बढ़ने से आयनन कठिन हो जाता है। d^6 विन्यास में विनिमय ऊर्जा का ह्रास नहीं होता।

Mn^+ आयन का विन्यास $3d^5 4s^1$ और cr^+ आयन का विन्यास d^5 है अत: Mn^+ की एन्थैल्पी Cr^+ से कम होती है। इसी प्रकार से Mn^{2+} का विन्यास d^5 है अत: Fe^{2+} की एन्थैल्पी Mn^{2+} से कम है। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि Fe की तृतीय आयनन एन्थैल्पी Mn से कम है। इन धातुओं की निम्नतम ऑक्सीकरण अवस्था +2 है। गैसीय अणुओं से M^{2+} आयन बनाने हेतु, कणन एन्थैल्पी के साथ-साथ प्रथम एवं द्वितीय आयनन ऊर्जाओं की भी आवश्यकता होती है। प्रमुख पद द्वितीय आयनन एन्थैल्पी है, जिसका मान Cr और Cu के लिए अप्रत्याशित रूप से उच्च है, जिनमें M^+ आयनों का क्रमश: d^5 तथा d^{10} विन्यास होता है। Zn के लिए संगत मान कम होता है क्योंकि आयनन हेतु एक 1s इलेक्ट्रॉन निकलता है जिससे स्थायी d^{10} विन्यास प्राप्त होता है। तृतीय आयनन एन्थैल्पी में प्रवृत्ति $4s$ कक्षक के कारक द्वारा जटिल नहीं बनती और d^5 (Mn^{2+}) तथा d^{10} (Zn^{2+}) से एक इलेक्ट्रॉन हटाने में अधिक कठिनाई प्रदर्शित होती है। सामान्यत:, तृतीय आयनन एन्थैल्पी पर्याप्त उच्च हैं। कॉपर, जिंक और निकैल की तृतीय आयनन एन्थैल्पी के उच्च मान इंगित करते हैं कि क्यों इन तत्वों की +2 से उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्राप्त करना कठिन है।

यद्यपि आयनन एन्थैल्पियाँ, ऑक्सीकरण अवस्थाओं के तुलनात्मक स्थायित्व से संबंधित कुछ मार्गदर्शन देती हैं, फिर भी यह समस्या बहुत जटिल है और तात्कालिक व्यापकीकरण हेतु संशोधनीय नहीं है।

Rationalised 2023-24

4.3.4 ऑक्सीकरण अवस्था

संक्रमण तत्वों के विशिष्ट लक्षणों में से एक लक्षण इन तत्वों द्वारा यौगिकों में कई ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाना है। सारणी 4.3 में प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाओं को सूचीबद्ध किया गया है।

सारणी 4.3– प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं की ऑक्सीकरण अवस्थाएं (अति सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाओं को मोटे टाइप में दिखाया गया है।)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	+2	+2	+2	**+2**	**+2**	**+2**	**+2**	+1	**+2**
+3	+3	+3	**+3**	+3	**+3**	**+3**	+3	**+2**	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5					
			+6	+6	+6				
				+7					

अत्यधिक संख्या में ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाने वाले तत्व संक्रमण श्रेणी के मध्य में या इसके निकट स्थित हैं। उदाहरणार्थ, मैंगनीज +2 से +7 तक की सभी ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाता है। श्रेणी के दोनों किनारों पर ऑक्सीकरण अवस्थाओं की संख्या कम पाई जाती है। इसका कारण तत्वों (Sc, Ti) में परित्याग या साझेदारी के लिए कम इलेक्ट्रॉनों की उपलब्धता अथवा तत्वों के संयोजकता कोश में *d* इलेक्ट्रॉनों की अधिक संख्या (परिमाणतः भागीदारी के लिए कम कक्षकों की उपलब्धता) [Cu, Zn] है। इस प्रकार प्रथम श्रेणी के आरंभ में स्कैन्डियम (II) वास्तविकता में अज्ञात है तथा Ti(II) या Ti(III) की तुलना में Ti(IV) अधिक स्थायी है। श्रेणी के दूसरे छोर पर ज़िंक की एकमात्र ऑक्सीकरण अवस्था +2 है (*d* इलेक्ट्रॉनों की भागीदारी नहीं है)। सामान्य स्थायित्व वाली अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्थाओं की संख्या मैंगनीज तक *s* तथा *d* कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के योग के बराबर है। ($Ti^{IV}O_2, V^{V}O_2^{+}, Cr^{VI}O_4^{2-}, Mn^{VII}O_4^{-}$)। इसके पश्चात् तत्वों की उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं के स्थायित्व में आकस्मिक कमी आ जाती है जिसका अनुगमन करने वाली अभिलक्षणिक स्पीशीज़ हैं ($Fe^{II,III}$, $Co^{II,III}$, Ni^{II}, $Cu^{I,II}$ तथा Zn^{II})।

परिवर्तनीय ऑक्सीकरण अवस्थाएं जो कि संक्रमण तत्वों की एक विशेषता हैं, का कारण है, अपूर्ण *d* कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का इस प्रकार से प्रवेश करना, जिससे इन तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं में एक का अंतर बना रहता है। इसका उदाहरण, $V^{II}, V^{III}, V^{IV}, V^{V}$ हैं। उल्लेखनीय है कि असंक्रमण तत्वों (non-transition elements) में, विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में सामान्यतः दो का अंतर पाया जाता है।

d-ब्लॉक तत्त्वों के वर्गों (वर्ग 4 से 10) की ऑक्सीकरण अवस्थाओं की परिवर्तनशीलता में एक रोचक तथ्य देखने को मिलता है। *p*-ब्लॉक में (अक्रिय युगल प्रभाव के कारण) भारी सदस्यों द्वारा निम्न ऑक्सीकरण अवस्थाएं बनना अनुकूल होता है, जबकि *d*-ब्लॉक में इसका विपरीत सही है। उदाहरणार्थ– वर्ग 6 में Mo(VI) तथा W(VI) का स्थायित्व Cr(VI) से अधिक हैं। अतः अम्लीय माध्यम में Cr(VI), डाइक्रोमेट के रूप में प्रबल ऑक्सीकारक है जबकि MoO_3 एवं WO_3 नहीं।

निम्न ऑक्सीकरण अवस्थाएं तब पाई जाती है जब एक संकुल यौगिक में ऐसे लिगन्ड हों जिनमें σ–आबंधन के अतिरिक्त π–ग्राही गुण भी पाए जाते हों। उदाहरणार्थ – $Ni(CO)_4$ और $Fe(CO)_5$, में निकैल और आयरन की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है।

© NCERT not to be republished

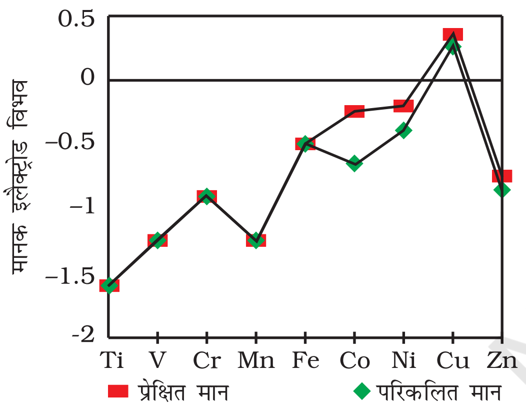
उदाहरण 4.3 ऐसे संक्रमण तत्त्व का नाम बताइए जिसमें परिवर्तनीय ऑक्सीकरण अवस्थाएं नहीं पाई जातीं।

हल स्कैन्डियम (Z=21) परिवर्तनीय ऑक्सीकरण अवस्थाएं नहीं दर्शाता।

पाठ्यनिहित प्रश्न

4.3 संक्रमण तत्त्वों की 3*d* श्रेणी का कौन सा तत्व बड़ी संख्या में ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाता है एवं क्यों?

4.3.5 M^{2+}/M मानक इलैक्ट्रोड विभवों में प्रवृत्तियाँ



चित्र 4.4–Ti से Zn तक के तत्त्वों के ($M^{2+}\rightarrow M^{o}$) मानक इलैक्ट्रोड विभवों के प्रेक्षित तथा परिकलित मान

विलयन में ठोस धातु के M^{2+} आयन में रूपांतरण से संबंधित ऊष्मा-रासायनिक प्राचल और मानक इलैक्ट्रोड विभव सारणी 4.4 में दिए गए हैं। सारणी 4.4 के मानों का उपयोग करके परिकलित मानों तथा $E^{\ominus}$ के प्रेक्षित मानों के मध्य तुलना को चित्र 4.4 में दर्शाया गया है।

कॉपर का घनात्मक $E^{\ominus}$ के कारण अद्वितीय व्यवहार, इसकी अम्लों से H_2 मुक्त करने की असमर्थता का स्पष्टीकरण देता है। केवल ऑक्सीकारक अम्ल (नाइट्रिक अम्ल और गरम सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल) ही Cu के साथ अभिक्रिया करते हैं और ये अम्ल अपचित हो जाते हैं। Cu(s) के Cu^{2+}(aq) में रूपांतरण के लिए आवश्यक उच्च ऊर्जा, इसकी जलयोजन एन्थैल्पी से संतुलित नहीं हो पाती। श्रेणी में $E^{\ominus}$ के कम ऋणात्मक मानों की सामान्य प्रवृत्ति धातुओं के प्रथम एवं द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के योग में सामान्य वृद्धि से संबंधित है। यह जानना रोचक है कि Mn, Ni तथा Zn के $E^{\ominus}$ के मान सामान्य प्रवृत्ति द्वारा आपेक्षित मानों से अधिक ऋणात्मक होते हैं।

सारणी 4.4– प्रथम श्रेणी के संक्रमण तत्वों के ऊष्मा-रासायनिक मान (kJ mol-1) और M(II) से M में अपचयन के मानक इलैक्ट्रोड विभवों के मान

तत्त्व (M)	$\Delta_a H^{\ominus}$ (M)	$\Delta_i H_1^{\ominus}$	$\Delta_i H_2^{\ominus}$	$\Delta_{hyd} H^{\ominus}(M^{2+})$	$E^{\ominus}$/V
Ti	469	656	1309	−1866	−1.63
V	515	650	1414	−1895	−1.18
Cr	398	653	1592	−1925	−0.90
Mn	279	717	1509	−1862	−1.18
Fe	418	762	1561	−1998	−0.44
Co	427	758	1644	−2079	−0.28
Ni	431	736	1752	−2121	−0.25
Cu	339	745	1958	−2121	0.34
Zn	130	906	1734	−2059	−0.76

Rationalised 2023-24

उदाहरण 4.4 Cr^{2+} अपचायक है जबकि Mn^{3+} ऑक्सीकारक, जबकि दोनों का d^4 विन्यास है, क्यों?

हल Cr^{2+} एक अपचायक है; क्योंकि इसका विन्यास d^4 से d^3 में परिवर्तित होता है जिसमें अर्ध-भरित t_{2g} स्तर (एकक 5 देखें) होता है। दूसरी ओर Mn^{3+} से Mn^{2+} में परिवर्तन से अर्धभरित (d^5) विन्यास प्राप्त होता है जो इसे अतिरिक्त स्थायित्व प्रदान करता है।

पाठ्यनिहित प्रश्न

4.4 कॉपर के लिए $E^\ominus(M^{2+}/M)$ का मान घनात्मक (+0.34V) है। इसके संभावित कारण क्या हैं?
(संकेत- इसके उच्च $\Delta_a H^\ominus$ और $\Delta_{hyd} H^\ominus$ पर ध्यान दें)

Mn^{2+} में अर्ध-भरित d- कक्षक का स्थायित्व और Zn^{2+} में पूर्णभरित d^{10} विन्यास इनके $E^\ominus$ मानों से संबंधित है, जबकि Ni का $E^\ominus$ इसके उच्चतम ऋणात्मक $\Delta_{hyd}H^\ominus$ से संबंधित है।

4.3.6 मानक इलैक्ट्रोड विभवों M^{3+}/M^{2+} में प्रवृत्तियाँ

सारणी 4.2 में $E^\ominus(M^{3+}/M^{2+})$ के मानों का अवलोकन इनकी परिवर्तनशील प्रवृत्तियों को दर्शाता है। Sc के लिए इसका निम्न मान, Sc^{3+} के स्थायित्व को दर्शाता है जिसका विन्यास अक्रिय गैस विन्यास है। Zn के लिए इसके उच्चतम मान का कारण Zn^{2+} के स्थायी d^{10} विन्यास से एक इलेक्ट्रॉन का हटना है। Mn के लिए अपेक्षाकृत उच्च मान दर्शाता है कि $M_n^{2+}(d^5)$ विशेष रूप से स्थायी है जबकि Fe के अपेक्षाकृत निम्न मान, $Fe^{3+}(d^5)$ के अतिरिक्त स्थायित्व को दर्शाते हैं। V के अपेक्षाकृत निम्न मान V^{2+} के स्थायित्व से संबंधित हैं। (अर्धभरित t_{2g} स्तर, एकक 5)।

4.3.7 उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्थाओं के स्थायित्व की प्रवृत्तियाँ

सारणी 4.5 संक्रमण धातुओं की $3d$ श्रेणी के स्थायी हैलाइडों को दर्शाती है। उच्चतम ऑक्सीकरण संख्या TiX_4 (टेट्राहैलाइडों), VF_5 और CrF_6 में प्राप्त होती हैं। Mn की +7 ऑक्सीकरण अवस्था सरल हैलाइड में प्रदर्शित नहीं होती परंतु MnO_3F ज्ञात है और Mn के पश्चात् सिवाय FeX_3 और CoF_3 के कोई भी धातु ट्राइहैलाइड नहीं बनाता।

अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था को स्थायित्व प्रदान करने की फ्लुओरीन की क्षमता या तो इसकी उच्च जालक ऊर्जा के कारण होती है, जैसे कि CoF_3 के संदर्भ में या उच्च सहसंयोजक यौगिकों जैसे VF_5 और CrF_6 में, उच्च आबंध एन्थैल्पी के कारण होती है।

सारणी 4.5– $3d$ धातुओं के हैलाइडों के सूत्र

ऑक्सीकरण संख्या	धातु हैलाइड							
+ 6			CrF_6						
+ 5		VF_5	CrF_5						
+ 4	TiX_4	VX^I_4	CrX_4	MnF_4					
+ 3	TiX_3	VX_3	CrX_3	MnF_3	FeX^I_3	CoF_3			
+ 2	TiX_2^{III}	VX_2	CrX_2	MnX_2	FeX_2	CoX_2	NiX_2	CuX_2^{II}	ZnX_2
+ 1								CuX^{III}	

यहाँ X = F → I; X^I = F → Br; X^{II} = F, CI; X^{III} = CI → I

Rationalised 2023-24

यद्यपि VF_5 केवल V^V को प्रदर्शित करता है, अन्य हैलाइड जलअपघटन पर ऑक्सोहैलाइड, VOX_3 देते हैं। फ्लुओराइडों का दूसरा गुण, निम्न ऑक्सीकरण अवस्था में इनका अस्थायित्व है, जैसे- VX_2(X=Cl,Br और I) में और यही CuX के लिए लागू होता है। दूसरी ओर आयोडाइड के अतिरिक्त Cu^{II} के सभी हैलाइड ज्ञात हैं। यहाँ Cu^{2+}, I^- को I_2 में ऑक्सीकृत करता है–

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow Cu_2I_2(s) + I_2$$

तथापि अनेक Cu^+ यौगिक जलीय विलयन में अस्थायी हैं तथा निम्नानुसार असमानुपातित होते हैं–

$$2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$$

Cu^{2+}(aq) का स्थायित्व Cu^+(aq) से अधिक होने का कारण इसकी जलयोजन एन्थैल्पी $\Delta_{hyd}H^{\ominus}$ का Cu^{2+} की तुलना में बहुत अधिक ऋणात्मक मान होना है, जो कॉपर की द्वितीय आयनन एन्थैल्पी की क्षतिपूर्ति से अधिक है।

ऑक्सीजन की उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था को स्थायित्व प्रदान करने की क्षमता ऑक्साइडों में प्रदर्शित होती है। ऑक्साइडों में उच्चतम ऑक्सीकरण संख्या (सारणी 4.6) उनकी वर्ग संख्या से मेल खाती है और यह Sc_2O_3 से Mn_2O_7 तक देखने को मिलती है। वर्ग 7 के बाद, Fe के उच्च ऑक्साइड Fe_2O_3 से आगे ज्ञात नहीं है। यद्यपि क्षारकीय माध्यम में फेरेट (VI) अवस्था में, $(FeO_4)^{2-}$, आयन बनते हैं परंतु यह शीघ्र ही Fe_2O_3 व O_2 में विघटित हो जाते हैं। ऑक्साइड के अतिरिक्त, ऑक्सोकैटायन V^V को VO_2^+, V^{IV} को VO^{2+} तथा Ti^{IV} को TiO^{2+} के रूप में स्थायित्व प्रदान करते हैं। फ्लुओरीन की अपेक्षा ऑक्सीजन की इन उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं को स्थायित्व प्रदान करने की क्षमता अधिक होती है। इस प्रकार Mn का उच्चतम फ्लुओराइड MnF_4 है जबकि उच्च ऑक्साइड Mn_2O_7 है। ऑक्सीजन की धातुओं के साथ बहुआबंध बनाने की क्षमता से इसकी उत्कृष्टता को समझा जा सकता है। सहसंयोजक ऑक्साइड Mn_2O_7 में, प्रत्येक Mn परमाणु, चतुष्फलकीय रूप से एक Mn-O-Mn सेतु सहित O परमाणुओं से घिरा रहता है। V^V, Cr^{VI}, Mn^V, Mn^{VI} और Mn^{VII} के लिए चतुष्फलकीय $[MO_4]^{n-}$ आयन ज्ञात है।

सारणी 4.6– *3d* धातुओं के ऑक्साइड

ऑक्सीकरण संख्या	समूह 3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
+ 7					Mn_2O_7					
+ 6				CrO_3						
+ 5			V_2O_5							
+ 4		TiO_2	V_2O_4	CrO_2	MnO_2					
+ 3	Sc_2O_3	Ti_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3				
					Mn_3O_4*	Fe_3O_4*	Co_3O_4*			
+ 2		TiO	VO	(CrO)	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
+ 1									Cu_2O	

* मिश्रित ऑक्साइड

Rationalised 2023-24

उदाहरण 4.5 आप श्रेणी $VO_2^+ < Cr_2O_7^{2-} < MnO_4^-$ में ऑक्सीकारक क्षमता में वृद्धि को कैसे स्पष्ट करेंगे?

हल इसका कारण इनके अपचयन के बाद प्राप्त निम्न स्पीशीज़ के स्थायित्व में वृद्धि है।

पाठ्यनिहित प्रश्न

4.5 संक्रमण तत्त्वों की प्रथम श्रेणी में आयनन एन्थैल्पी (प्रथम और द्वितीय) में अनियमित परिवर्तन को आप कैसे समझायेंगे?

4.3.8 रासायनिक अभिक्रियाशीलता एवं $E^\ominus$ मान

संक्रमण धातुओं की रासायनिक अभिक्रियाशीलता व्यापक रूप से परिवर्तनशील है। बहुत-सी धातुएं पर्याप्त विद्युतधनीय हैं तथा खनिज अम्लों में विलेय हैं, जबकि कुछ धातुएँ 'उत्कृष्ट' हैं, जो कि साधारण अम्लों द्वारा प्रभावित नहीं होती।

कॉपर धातु को छोड़कर प्रथम श्रेणी के तत्व अपेक्षाकृत अधिक अभिक्रियाशील होते हैं जो 1M H^+ आयनों द्वारा ऑक्सीकृत हो जाते हैं, यद्यपि इन धातुओं की हाइड्रोजन आयन (H^+) जैसे ऑक्सीकारकों से अभिक्रिया करने की वास्तविक दर में कभी-कभी कमी आ जाती है। उदाहरणार्थ— कक्ष ताप पर टाइटेनियम एवं वैनेडियम तनु ऑक्सीकारक अम्लों के प्रति निष्क्रिय हैं। M^{2+}/M के $E^\ominus$ के मान श्रेणी में द्विसंयोजी धनायनों के बनाने की घटती हुई प्रवृत्ति को दर्शाते हैं (सारणी 4.2)। $E^\ominus$ के कम ऋणात्मक मानों की ओर जाने की सामान्य प्रवृत्ति प्रथम एवं द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के योग में सामान्य वृद्धि से संबंधित है। यह जानना रोचक है कि Mn, Ni और Zn के $E^\ominus$ मान सामान्य प्रवृत्ति से आपेक्षित मानो की तुलना में अधिक ऋणात्मक हैं। जबकि Mn^{2+} में अर्ध भरित *(d)* उपकोश *(d^5)* तथा Zn^{2+} में पूर्ण भरित *d*-उपकोश का स्थायित्व इनके $E^\ominus$ के मानों से संबंधित है; निकैल के लिए $E^\ominus$ का मान इसकी उच्चतम ऋणात्मक जलयोजन एन्थैल्पी से संबंधित है।

M^{3+}/M^{2+} रेडॉक्स युग्म के $E^\ominus$ मानों के अवलोकन (सारणी 4.2) से स्पष्ट है कि Mn^{3+} तथा Co^{3+} आयन जलीय विलयन में प्रबलतम ऑक्सीकरण कर्मक का कार्य करते हैं। Ti^{2+}, V^{2+} तथा Cr^{2+} आयन प्रबल अपचायी कर्मक (अपचायक) हैं तथा तनु अम्ल से हाइड्रोजन गैस मुक्त करते हैं। उदाहरणार्थ–

$$2\,Cr^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + H_2(g)$$

उदाहरण 4.6 संक्रमण धातुओं की प्रथम श्रेणी के $E^\ominus$ के मान है–

$E^\ominus$	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
(M^{2+}/M)	–1.18	– 0.91	–1.18	– 0.44	– 0.28	– 0.25	+0.34

इन मानों में अनियमितता के कारण को समझाइए।

हल $E^\ominus$ $(M^{2+}/(M)$ के मान नियमित नहीं हैं, इसे हम आयनन एन्थैल्पी में अनियमित परिवर्तन $(\Delta_iH_1+\Delta_iH_2)$ तथा उर्ध्वपातन एन्थैल्पी द्वारा समझा सकते हैं जो कि मैंगनीज और वैनेडियम के लिए अपेक्षाकृत बहुत कम होती है।

उदाहरण 4.7 Mn^{3+}/Mn^{+2} युग्म के लिए $E^\ominus$ का मान Cr^{3+}/Cr^{2+} अथवा Fe^{3+}/Fe^{2+} के मानों से बहुत अधिक धनात्मक क्यों होता है? समझाइए।

हल इसके लिए Mn की तृतीय आयनन ऊर्जा का बहुत अधिक मान (d^5 से d^4 में परिवर्तन के लिए आवश्यक) उत्तरदायी है। इससे यह भी स्पष्ट होता है कि क्यों Mn की +3 अवस्था ज़्यादा महत्त्व की नहीं है।

© NCERT not to be republished

पाठ्यनिहित प्रश्न

4.6 कोई धातु अपनी उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था केवल ऑक्साइड अथवा फ्लुओराइड में ही क्यों प्रदर्शित करती है?

4.7 Cr^{2+} और Fe^{2+} में से कौन प्रबल अपचायक है और क्यों?

4.3.9 चुबंकीय गुण

पदार्थ पर चुंबकीय क्षेत्र अनुप्रयुक्त करने पर मुख्यत: दो प्रकार के चुंबकीय व्यवहार प्रदर्शित होते हैं – *प्रतिचुंबकत्व* (*diamagnetism*) तथा *अनुचुंबकत्व* (*Paramagnetism*)। प्रतिचुंबकीय पदार्थ, अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र द्वारा प्रतिकर्षित होते हैं परंतु अनुचुंबकीय पदार्थ आकर्षित होते हैं। जो पदार्थ चुंबकीय क्षेत्र में प्रबल रूप से आकर्षित होते हैं, वे *लोहचुंबकीय* (*Ferromagnetic*) कहलाते हैं। वास्तव में, लोहचुंबकत्व, अनुचुंबकत्व का चरम स्वरूप है। बहुत से संक्रमण धातु आयन अनुचुंबकीय हैं।

अनुचुंबकत्व की उत्पत्ति, अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण होती है, प्रत्येक ऐसे अयुगलित इलेक्ट्रॉन का *चुंबकीय आघूर्ण* (magnetic moment), *प्रचक्रण कोणीय संवेग* (spin angular momentum) तथा *कक्षीय कोणीय संवेग* (orbital angular momentum) से संबंधित होता है। प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं के यौगिकों में कक्षीय कोणीय संवेग का योगदान प्रभावी रूप से शमित (quench) हो जाता है इसलिए इसका कोई महत्व नहीं रह जाता। अत: इनके लिए चुंबकीय आघूर्ण का निर्धारण उसमें उपस्थित अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के आधार पर किया जाता है तथा इसकी गणना नीचे दिए गए 'प्रचक्रण-मात्र' (Spin only) सूत्र द्वारा की जाती है।

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

यहाँ n अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है तथा μ चुंबकीय आघूर्ण है जिसका मात्रक बोर मैग्नेटॉन (BM) है। एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन का चुंबकीय आघूर्ण 1.73 बोर मैग्नेटॉन (BM) होता है।

अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की बढ़ती संख्या के साथ चुंबकीय आघूर्ण का मान बढ़ता है। अत: प्रेक्षित चुंबकीय आघूर्ण से परमाणुओं, अणुओं तथा आयनों में उपस्थित अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की संख्या का संकेत मिलता है। 'प्रचक्रण-मात्र' सूत्र द्वारा गणना से प्राप्त चुंबकीय आघूर्ण के मान तथा प्रयोगों के आधार पर निर्धारित प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के चुंबकीय आघूर्णों के मान सारणी 4.7 में दिए गए हैं। प्रायोगिक आँकड़े मुख्य रूप से विलयन में उपस्थित जलयोजित आयनों अथवा ठोस अवस्था के लिए हैं।

सारणी 4.7– चुंबकीय आघूर्ण के परिकलित एवं प्रेक्षित मान (BM)

आयन	विन्यास	अयुग्मित इलेक्ट्रॉन	चुंबकीय आघूर्ण	
			परिकलित	प्रेक्षित
Sc^{3+}	$3d^0$	0	0	0
Ti^{3+}	$3d^1$	1	1.73	1.75
Tl^{2+}	$3d^2$	2	2.84	2.76
V^{2+}	$3d^3$	3	3.87	3.86
Cr^{2+}	$3d^4$	4	4.90	4.80

© NCERT not to be republished

Rationalised 2023-24

Mn^{2+}	$3d^5$	5	5.92	5.96
Fe^{2+}	$3d^6$	4	4.90	5.3 – 5.5
Co^{2+}	$3d^7$	3	3.87	4.4 – 5.2
Ni^{2+}	$3d^8$	2	2.84	2.9 – 3, 4
Cu^{2+}	$3d^9$	1	1.73	1.8 – 2.2
Zn^{2+}	$3d^{10}$	0	0	

उदाहरण 4.8 जलीय विलयन में द्विसंयोजी आयन के चुंबकीय आघूर्ण की गणना कीजिए; यदि इसका परमाणु क्रमांक 25 है।

हल जलीय विलयन में परमाणु क्रमांक 25 वाले द्विसंयोजी आयन में अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की संख्या 5 होगी। अत: इसका चुंबकीय आघूर्ण होगा, $\mu = \sqrt{5(5+2)} = 5.92\,\text{BM}$

पाठ्यनिहित प्रश्न

4.8 M^{2+}(aq) ion ($Z = 27$) के लिए 'प्रचक्रण-मात्र' चुंबकीय आघूर्ण की गणना कीजिए।

4.3.10 रंगीन आयनों का बनना

जब निम्न उर्जा वाले d-कक्षक से इलेक्ट्रॉन का उत्तेजन, उच्च ऊर्जा वाले d-कक्षक में होता है तो उत्तेजन ऊर्जा (energy of excitation) का मान अवशोषित प्रकाश की आवृत्ति के संगत होता है (एकक 5)। सामान्यत: यह आवृत्ति, दृश्य प्रक्षेत्र (visible region) में स्थित होती है। प्रेक्षित रंग, अवशोषित प्रकाश का पूरक रंग होता है। अवशोषित प्रकाश के आवृत्ति का निर्धारण लिगन्ड (Ligand) के स्वभाव के आधार पर किया जाता है। सारणी 4.8 में आयनों के जलीय विलयन में प्रेक्षित रंगों को क्रमबद्ध किया गया है, यहाँ जल के अणु लिगन्ड का कार्य करते हैं। चित्र 4.5 में कुछ d-ब्लॉक तत्वों के रंगीन विलयनों को दर्शाया गया है।

चित्र 4.5 — प्रथम संक्रमण श्रेणी के कुछ धात्विक आयनों के जलीय विलयनों के रंग। बाईं ओर से दाईं ओर V^{4+}, V^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} और Cu^{2+}.

सारणी 4.8– प्रथम संक्रमण श्रेणी के कुछ जलयोजित धातु आयनों के रंग

विन्यास	उदाहरण	रंग
$3d^0$	Sc^{3+}	रंगहीन
$3d^0$	Ti^{4+}	रंगहीन
$3d^1$	Ti^{3+}	नीललोहित
$3d^1$	V^{4+}	नीला
$3d^2$	V^{3+}	हरा
$3d^3$	V^{2+}	बैंगनी
$3d^3$	Cr^{3+}	बैंगनी
$3d^4$	Mn^{3+}	बैंगनी
$3d^4$	Cr^{2+}	नीला
$3d^5$	Mn^{2+}	गुलाबी
$3d^5$	Fe^{3+}	पीला

© NCERT not to be republished

$3d^6$	Fe^{2+}	हरा
$3d^6 3d^7$	$Co^{3+} Co^{2+}$	नीला-गुलाबी
$3d^8$	Ni^{2+}	हरा
$3d^9$	Cu^{2+}	नीला
$3d^{10}$	Zn^{2+}	रंगहीन

4.3.11 संकुल यौगिकों का बनना

संकुल यौगिक वे यौगिक होते हैं जिनमें धातु आयन निश्चित संख्या में ऋणायन अथवा उदासीन अणुओं से बंधन करके संकुलन स्पीशीज़ बनाते हैं। जिनके अपने अभिलक्षणिक गुण होते हैं। इसके कुछ उदाहरण हैं— $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ तथा $[PtCl_4]^{2-}$ (एकक 5 में संकुल यौगिकों के रसायन की विस्तृत चर्चा की गई है)। संक्रमण तत्त्व अनेक संकुल यौगिकों की रचना करते हैं। इसका मुख्य कारण है धातु आयनों के आकार का छोटा होना, धातु आयनों पर उच्च आयनिक आवेश तथा आबंधों के बनने के लिए d कक्षकों की उपलब्धता।

4.3.12 उत्प्रेरकीय गुण

संक्रमण धातुएं तथा इनके यौगिक उत्प्रेरकीय सक्रियता के लिए जाने जाते हैं। संक्रमण धातुओं का यह गुण उनकी परिवर्तनशील संयोजकता एवं संकुल यौगिक के बनाने के गुण के कारण हैं। वैनेडियम (V) ऑक्साइड (संस्पर्श प्रक्रम में), सूक्ष्म विभाजित आयरन (हाबर प्रक्रम में) और निकैल (उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनन में) संक्रमण धातुओं के द्वारा उत्प्रेरण के कुछ उदाहरण हैं। उत्प्रेरक के ठोस पृष्ठ पर अभिकारक के अणुओं तथा उत्प्रेरक की सतह के परमाणुओं के बीच आबंधों की रचना होती है। आंबध बनाने के लिए प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुएं $3d$ एवं $4s$ इलेक्ट्रॉनों का उपयोग करती हैं। परिणामस्वरूप, उत्प्रेरक की सतह पर अभिकारक की सांद्रता में वृद्धि हो जाती है तथा अभिकारक के अणुओं में उपस्थित आबंध दुर्बल हो जाते हैं। सक्रियण ऊर्जा का मान घट जाता है। ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तन हो सकने के कारण संक्रमण धातुएं उत्प्रेरक के रूप में अधिक प्रभावी होती हैं। उदाहरणार्थ— आयरन (III), आयोडाइड आयन तथा परसल्फेट आयन के बीच संपन्न होने वाली अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है।

$$2\,I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2\,SO_4^{2-}$$

इस उत्प्रेरकीय अभिक्रिया का स्पष्टीकरण इस प्रकार हैं—

$$2\,Fe^{3+} + 2\,I^- \rightarrow 2\,Fe^{2+} + I_2$$

$$2\,Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

4.3.13 अंतराकाशी यौगिकों का बनना

जब संक्रमण धातुओं के क्रिस्टल जालक के भीतर छोटे आकार वाले परमाणु जैसे H, N या C संपाशित हो जाते हैं तो अंतराकाशी यौगिकों की रचना होती है। ये यौगिक सामान्यतया *असमीकरणमितीय* (non-stoichiometric) होते हैं तथा न तो आयनी होते हैं और न ही सहसंयोजी। उदाहरण के लिए TiC, Mn_4N, Fe_3H, $VH_{0.56}$ तथा $TiH_{1.7}$ इत्यादि। उद्धृत सूत्र धातुओं की कोई सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित नहीं करते। संघटनों की प्रकृति के आधार पर, इस प्रकार के यौगिक *अंतराकाशी यौगिक* (interstitial compounds) कहलाते हैं। इन यौगिकों के मुख्य भौतिक एवं रासायनिक अभिलक्षण निम्न होते हैं –

(i) अंतराकाशी यौगिकों के गलनांक उच्च होते हैं जो शुद्ध धातुओं से भी अधिक हैं।

(ii) ये अति कठोर होते हैं। यहाँ तक कि कुछ बोराइडों की कठोरता लगभग हीरे की कठोरता के समान होती है।

(iii) इन यौगिकों की धात्विक चालकता सुरक्षित रहती है।

(iv) रासायनिक रूप से अंतराकाशी यौगिक निष्क्रिय होते हैं।

© NCERT not to be republished

4.3.14 मिश्रातुओं का बनना

मिश्रातु (alloy) विभिन्न धातुओं का सम्मिश्रण होते हैं जो कि धातुओं के सम्मिश्रण से प्राप्त होते हैं। मिश्रातु समांगी ठोस विलयन हो सकते हैं जिनमें एक धातु के परमाणु, दूसरी धातु के परमाणुओं में अनियमित रूप से वितरित रहते हैं। इस प्रकार के मिश्रातुओं की रचनाएं उन परमाणुओं द्वारा होती हैं जिनकी धात्विक त्रिज्याओं में 15% का अंतर हो। संक्रमण धातुओं के अभिलक्षणिक गुणों तथा उनकी त्रिज्याओं में समानता के कारण संक्रमण धातुओं द्वारा मिश्रातुओं की रचना सरलतापूर्वक होती है। इस प्रकार प्राप्त मिश्रातु कठोर होते हैं तथा इनके गलनांक सामान्यतया उच्च होते हैं। फेरस मिश्रातु सबसे सुपरिचित मिश्रातु हैं। क्रोमियम, वैनेडियम, टंगस्टन, मॉलिब्डेनम तथा मैंगनीज का उपयोग विभिन्न प्रकार के स्टील तथा स्टेनलेस स्टील के उत्पादन में किया जाता है। असंक्रमण धातुओं तथा संक्रमण धातुओं के संयोग से प्राप्त मिश्रातु औद्योगिक महत्त्व के होते हैं, जिनके उदाहरण हैं— पीतल (कॉपर-जिंक), कांसा (कॉपर-टिन) आदि।

उदाहरण 4.9 ऑक्सीकरण अवस्था के 'असमानुपातन' का क्या अर्थ है? एक उदाहरण दीजिए।

हल जब एक विशिष्ट ऑक्सीकरण अवस्था उससे कम तथा उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं की तुलना में कम स्थायी हो तो उसका असमानुपातन होता है। उदाहरण– मैंगनीज (VI), ऑक्सीकरण अवस्था मैंगनीज (VII) तथा मैंगनीज (IV) की तुलना में अम्लीय माध्यम में कम स्थायी है।

$$3\,Mn^{VI}O_4^{2-} + 4\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{VII}O_4^- + Mn^{IV}O_2 + 2H_2O$$

पाठ्यनिहित प्रश्न

4.9 स्पष्ट कीजिए कि Cu^+ आयन जलीय विलयन में स्थायी नहीं है, क्यों? समझाइए।

4.4 संक्रमण तत्वों के कुछ महत्वपूर्ण यौगिक

उच्च ताप पर संक्रमण धातुओं एवं ऑक्सीजन के मध्य अभिक्रिया के फलस्वरूप संक्रमण धातुओं के ऑक्साइड प्राप्त होते हैं। स्कैंडियम के अतिरिक्त सभी धातुएं MO प्रकार के आयनिक ऑक्साइड बनाती हैं। इन ऑक्साइडों में धातुओं की उच्चतम ऑक्सीकरण संख्या इनकी वर्ग संख्या के (समान होती है। जैसा कि Sc_2O_3 से Mn_2O_7 यौगिकों तक देखने को मिलता है। वर्ग 7 के पश्चात् आयरन का Fe_2O_3 से ऊपर कोई उच्च ऑक्साइड ज्ञात नहीं है। ऑक्साइड के अतिरिक्त ऑक्सो-धनायन (oxocations) V^V को VO_2^+ में, V^{IV} को VO^{2+} में तथा TiO^{2+} को Ti^{IV} स्थायित्व देते हैं।

4.4.1 धातुओं के ऑक्साइड एवं ऑक्सो-ऋणायन

धातुओं की ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि के साथ ऑक्साइडों के आयनिक गुण में कमी आती है। मैंगनीज का ऑक्साइड, Mn_2O_7 सहसंयोजी तथा हरा तैलीय पदार्थ होता है। यहाँ तक कि CrO_3 तथा V_2O_5 के गलनांक भी निम्न होते हैं। इन उच्च ऑक्साइडों में अम्लीय स्वभाव की प्रमुखता होती है।

इस प्रकार Mn_2O_7 से $HMnO_4$ प्राप्त होता है। H_2CrO_4 तथा $H_2Cr_2O_7$ दोनों ही CrO_3 से प्राप्त होते हैं। V_2O_5 उभयधर्मी होने पर भी मुख्यत: अम्लीय है और VO_4^{3-} तथा VO_2^+ के लवण देता है। वैनेडियम के ऑक्साइडों में क्षारिकीय V_2O_3 से, अल्प क्षारिकीय V_2O_4 और उभयधर्मी V_2O_5 तक क्रमिक परिवर्तन देखने को मिलता है। V_2O_4, अम्ल में विलेय होकर VO^{2+} लवण बनाता है। इसी प्रकार V_2O_5, अम्ल तथा क्षारों से अभिक्रिया कर क्रमश: VO_4^+ तथा VO_4^{3-} देता है। पूर्णरूप से अभिलक्षणित CrO क्षारकीय है परंतु Cr_2O_3 उभयधर्मी है।

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

पोटैशियम डाइक्रोमेट, $K_2Cr_2O_7$

पोटैशियम डाइक्रोमेट चर्म उद्योग के लिए एक महत्त्वपूर्ण रसायन है। इसका उपयोग कई ऐज़ो (azo) यौगिकों को बनाने में ऑक्सीकारक के रूप में किया जाता है। डाइक्रोमेट को सामान्यत: क्रोमेट से बनाया जाता है। क्रोमाइट अयस्क ($FeCr_2O_4$) को जब वायु की उपस्थिति में सोडियम या पोटैशियम कार्बोनेट के साथ संगलित किया जाता है तो क्रोमेट प्राप्त होता है। क्रोमाइट की सोडियम कार्बोनेट के साथ अभिक्रिया नीचे दी गई हैं—

$$4\,FeCr_2O_4 + 8\,Na_2CO_3 + 7\,O_2 \rightarrow 8\,Na_2CrO_4 + 2\,Fe_2O_3 + 8\,CO_2$$

सोडियम क्रोमेट के पीले विलयन को छानकर उसे सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा अम्लीय बना लिया जाता है जिसमें से नारंगी सोडियम डाइक्रोमेट, $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ को क्रिस्टलित कर लिया जाता है।

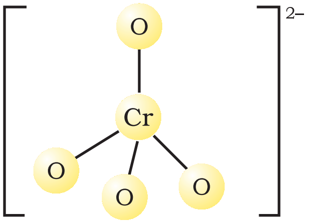
$$2Na_2CrO_4 + 2\,H^+ \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + 2\,Na^+ + H_2O$$

सोडियम डाइक्रोमेट की विलेयता, पोटैशियम डाइक्रोमेट से अधिक होती है। इसलिए सोडियम डाइक्रोमेट के विलयन में पोटैशियम क्लोराइड डालकर पोटैशियम डाइक्रोमेट प्राप्त कर लिया जाता है।

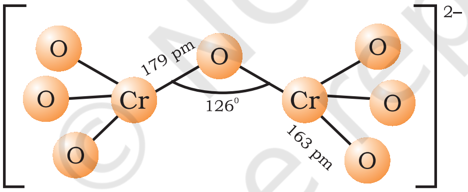
$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,KCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2\,NaCl$$

पोटैशियम डाइक्रोमेट के नारंगी रंग के क्रिस्टल, क्रिस्टलीकृत हो जाते हैं। जलीय विलयन में क्रोमेट तथा डाइक्रोमेट का अंतरारूपांतरण होता है जो विलयन के pH पर निर्भर करता है। क्रोमेट तथा डाइक्रोमेट में क्रोमियम की ऑक्सीकरण संख्या समान है।

$$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 2\,OH^- \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + H_2O$$



क्रोमेट आयन



डाइक्रोमेट आयन

क्रोमेट आयन CrO_4^{2-} तथा डाइक्रोमेट आयन $Cr_2O_7^{2-}$ की संरचनाएं नीचे दी गई हैं। क्रोमेट आयन चतुष्फलकीय होता है जबकि डाइक्रोमेट आयन में दो चतुष्फलकों के शीर्ष आपस में साझेदारी किए रहते हैं, जिसमें Cr–O–Cr आबंध कोण का मान 126° होता है।

सोडियम तथा पोटैशियम डाइक्रोमेट प्रबल ऑक्सीकरण कर्मक का कार्य करते हैं। सोडियम लवण की जल में विलेयता अधिक होती है तथा यह कार्बनिक रसायन में ऑक्सीकरण कर्मक के रूप में अत्यधिक प्रयुक्त किया जाता है। पोटैशियम डाइक्रोमेट का उपयोग आयतनमितीय विश्लेषण में प्राथमिक मानक के रूप में किया जाता है। अम्लीय माध्यम में डाइक्रोमेट आयन की ऑक्सीकरण क्रिया निम्न प्रकार से प्रदर्शित की जा सकती हैं –

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \;(E^\ominus = 1.33V)$$

इस प्रकार अम्लीय पोटैशियम डाइक्रोमेट, आयोडाइड का ऑक्सीकरण आयोडीन में, सल्फाइड का सल्फर में, टिन (II) का टिन (IV) में तथा आयरन (II) लवण का आयरन (III) लवण में करेगा। अर्ध अभिक्रियाएं निम्न हैं –

$$6\,I^- \rightarrow 3I_2 + 6\,e^-$$
$$3H_2S \rightarrow 6H^+ + 3S + 6\,e^-$$
$$3\,Sn^{2+} \rightarrow 3Sn^{4+} + 6\,e^-$$
$$6\,Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6\,e^-$$

© NCERT not to be republished

संपूर्ण आयनिक अभिक्रिया को पोटैशियम डाइक्रोमेट की ऑक्सीकरण अर्ध अभिक्रिया तथा अपचायकों की अपचयन अर्ध अभिक्रिया को जोड़कर प्राप्त किया जा सकता है।

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$

पोटैशियम परमैंगनेट $KMnO_4$

पोटैशियम परमैंगनेट को प्राप्त करने के लिए MnO_2 को क्षारीय धातु हाइड्रॉक्साइड तथा KNO_3 जैसे ऑक्सीकारक के साथ संगलित किया जाता है। इससे गाढ़े हरे रंग का उत्पाद K_2MnO_4 प्राप्त होता है जो उदासीन या अम्लीय माध्यम में असमानुपातित होकर पोटैशियम परमैंगनेट देता है।

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$
$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

औद्योगिक स्तर पर इसका उत्पादन MnO_2 के क्षारीय ऑक्सीकरणी संगलन के पश्चात्, मैंगनेट (VI) के वैद्युतअपघटनी ऑक्सीकरण द्वारा किया जाता है।

$$MnO_2 \xrightarrow[\text{वायु या } KNO_3 \text{ के साथ ऑक्सीकरण}]{\text{KOH के साथ संगलन}} \underset{\text{मैंगनेट आयन}}{MnO_4^{2-}}$$

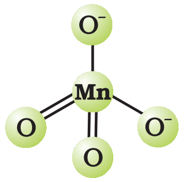
$$\underset{\text{मैंगनेट आयन}}{MnO_4^{2-}} \xrightarrow{\text{क्षारीय विलयन में वैद्युत-अपघटनी ऑक्सीकरण}} \underset{\text{परमैंगनेट आयन}}{MnO_4^-}$$

प्रयोगशाला में मैंगनीज (II) आयन के लवण परऑक्सोडाइसल्फेट द्वारा ऑक्सीकृत होकर परमैंगनेट बनाते हैं।

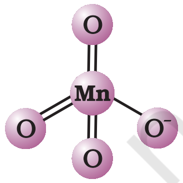
$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

पोटैशियम परमैंगनेट गहरे बैंगनी (लगभग काला) रंग के क्रिस्टल बनाता है जो $KClO_4$ के साथ समसंरचनात्मकता दर्शाते हैं। यह लवण जल में बहुत विलेय नहीं है, (293 K ताप पर 6.4 ग्राम/100 ग्राम जल में)। परंतु 513K तक गरम करने पर अपघटित हो जाता है।

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$



चतुष्फलकीय
मैंगनेट आयन (हरा)



चतुष्फलकीय
मैंगनेट आयन (नीललोहित)

इसके दो भौतिक गुण अधिक रोचक हैं— इसका अत्यधिक गहरा रंग तथा प्रतिचुम्बकीय होने के साथ-साथ इसका तापक्रम पर आश्रित दुर्बल अनुचुंबकत्व। इन्हें अणु कक्षक सिद्धांत द्वारा समझाया जा सकता है, जो कि इस पुस्तक की सीमा से बाहर है।

मैंगनेट तथा परमैंगनेट आयन चतुष्फलकीय होते हैं। ऑक्सीजन के p कक्षकों व मैंगनीज के d कक्षकों के अतिव्यापन से इनमें π आबंधन पाया जाता है। हरा मैंगनेट आयन एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन के कारण अनुचुंबकीय होता है परंतु परमैंगनेट आयन अयुगलित इलेक्ट्रॉन न होने के कारण प्रतिचुंबकीय होता है।

अम्लीय परमैंगनेट विलयन ऑक्सैलेट को कार्बनडाइऑक्साइड में, आयरन (II) लवण को आयरन (III) लवण में, नाइट्राइट को नाइट्रेट में तथा आयोडाइड को मुक्त आयोडीन में ऑक्सीकृत कर देता है। अपचायकों की अर्ध अभिक्रियाएं इस प्रकार हैं—

$$5\begin{vmatrix} COO^- \\ COO^- \end{vmatrix} \longrightarrow 10CO_2 + 10e^-$$
$$5\,Fe^{2+} \rightarrow 5\,Fe^{3+} + 5e^-$$
$$5NO_2^- + 5H_2O \rightarrow 5NO_3^- + 10H^+ + 10e^-$$
$$10I^- \rightarrow 5I_2 + 10e^-$$

© NCERT not to be republished

$KMnO_4$ की अर्ध-अभिक्रिया एवं अपचायकों की अर्ध-अभिक्रियाओं को जोड़कर संपूर्ण अभिक्रिया को लिखा जा सकता है तथा आवश्यकतानुसार समीकरण को संतुलित कर लिया जाता है।

यदि हम परमैंगनेट के मैंगनेट, मैंगनीज डाइऑक्साइड तथा मैंगनीज (II) लवणों में अपचयन की अर्ध-अभिक्रियाओं को निम्न रूप से प्रदर्शित करें,

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-} \qquad (E^\ominus = +0.56\ V)$$
$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad (E^\ominus = +1.69\ V)$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (E^\ominus = +1.52\ V)$$

तो हम भली प्रकार देख सकते हैं कि विलयन में हाइड्रोजन आयन की सांद्रता अभिक्रियाओं को प्रभावित करने में महत्वपूर्ण भूमिका निभाती है। यद्यपि कई अभिक्रियाओं को रेडॉक्स-विभव की सहायता से समझाया जा सकता है लेकिन अभिक्रिया की गतिकी भी एक महत्त्वपूर्ण कारक है। परमैंगनेट आयन द्वारा $[H^+]=1$ पर जल को ऑक्सीकृत किया जाना चाहिए। परंतु प्रायोगिक रूप से अभिक्रिया धीमी होती है जब तक कि मैंगनीज (II) आयन उपस्थित न हो अथवा तापक्रम बढ़ाया न जाए।

$KMnO_4$ की कुछ महत्वपूर्ण ऑक्सीकरण अभिक्रियाएं निम्नलिखित हैं—

1. अम्लीय विलयन में -

(क) पोटैशियम आयोडाइड से आयोडीन मुक्त होती है—

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5I_2$$

(ख) Fe^{2+} आयन (हरा) का, Fe^{3+} (पीला) में परिवर्तन -

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$

(ग) 333K पर ऑक्सैलेट आयन अथवा ऑक्सैलिक अम्ल का ऑक्सीकरण होता है—

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$$

(घ) हाइड्रोजन सल्फाइड का सल्फर में ऑक्सीकरण, जिसमें सल्फर अवक्षेपित हो जाता है—

$$H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{2-}$$
$$5S^{2-} + 2MnO^-_4 + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5S$$

(च) सल्फ्यूरस अम्ल अथवा सल्फाइट का सल्फेट अथवा सल्फ्यूरिक अम्ल में ऑक्सीकरण—

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5SO_4^{2-}$$

(छ) नाइट्राइट का नाइट्रेट में ऑक्सीकरण—

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

2. उदासीन अथवा दुर्बल क्षारीय माध्यम में—

(क) ध्यान देने योग्य अभिक्रिया है, आयोडाइड का आयोडेट में परिवर्तन—

$$2MnO_4^- + H_2O + I^- \rightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + IO_3^-$$

(ख) थायोसल्फेट का सल्फेट में लगभग मात्रात्मक रूप से आक्सीकरण—

$$8MnO_4^- + 3S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow 8MnO_2 + 6SO_4^{2-} + 2OH^-$$

(ग) मैंगनीज लवण का MnO_2 में ऑक्सीकरण; ज़िंक सल्फेट अथवा ज़िंक ऑक्साइड की उपस्थिति अभिक्रिया को उत्प्रेरित करती है—

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

नोट– हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में परमैंगनेट का अनुमापन असंतोषजनक है; क्योंकि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल क्लोरीन में ऑक्सीकृत हो जाता है।

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

उपयोग

विश्लेषणात्मक रसायन में उपयोग के अलावा पोटैशियम परमैंगनेट का उपयोग संश्लेषण कार्बनिक रसायन में ऑक्सीकारक के रूप में किया जाता है। इसका उपयोग एक विरंजीकारक के रूप में किया जाता है। ऊनी, सूती, सिल्क वस्त्रों तथा तेलों के विरंजीकरण में इसका उपयोग भी इसकी ऑक्सीकरण क्षमता पर निर्भर करता है।

आंतर संक्रमण तत्व (*f*-ब्लॉक)

f-ब्लॉक की दो श्रेणियाँ हैं, लैन्थेनॉयड (लैन्थेनम के बाद के चौदह तत्व) तथा ऐक्टिनॉयड (ऐक्टिनियम के बाद के चौदह तत्व)। चूँकि लैन्थेनम तथा लैन्थेनॉयड में सन्निकटता पाई जाती है अत: लैन्थेनॉयडों की चर्चा में लैन्थेनम भी सम्मिलित रहता है। इन तत्वों के लिए सामान्य संकेत Ln प्रयुक्त होता है। इसी प्रकार से ऐक्टिनॉयड तत्वों की चर्चा में ऐक्टिनियम भी इस श्रेणी के चौदह तत्वों के साथ सम्मिलित रहता है। संक्रमण श्रेणी की तुलना में लैन्थेनॉयड आपस में अधिक सन्निकट समानताएं प्रदर्शित करते हैं। इन तत्वों में केवल एक स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था होती है तथा इनका रसायन इन समान गुणों वाले तत्वों के आकार तथा नाभिकीय आवेश में हुए अल्प परिवर्तन के श्रेणी में प्रभाव की समीक्षा करने का उत्तम अवसर प्रदान करता है। दूसरी ओर, एक्टिनॉयड श्रेणी का रसायन अत्यधिक जटिल है। जटिलता का एक कारण इन तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं का विस्तृत परास तथा दूसरा कारण इन तत्वों का रेडियोधर्मीगुण है, जो इन तत्वों के अध्ययन में विशेष कठिनाइयाँ उत्पन्न करता है। यहाँ *f*-ब्लॉक की दोनों श्रेणियों का अध्ययन पृथक रूप से किया जाएगा।

4.5 लैन्थेनॉयड

लैन्थेनम तथा लैन्थेनॉयड (जिनके लिए सामान्य संकेत Ln का उपयोग किया गया है) के नाम, संकेत, परमाण्विक एवं कुछ आयनिक अवस्थाओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, परमाणु एवं आयनी त्रिज्याओं के मान सारणी 4.9 में दिए गए हैं।

सारणी 4.9– लैन्थेनम एवं लैन्थेनॉयडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एवं त्रिज्याएं

परमाणु क्रमांक	नाम	संकेत	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास*			त्रिज्याएँ		
			Ln	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln	Ln^{3+}
57	लैन्थेनम	La	$5d^1 6s^2$	$5d^1$	$4f^0$		187	106
58	सीरियम	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2$	$4f^1$	$4f^0$	183	103
59	प्रैजियोडिमियम	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^3$	$4f^2$	$4f^1$	182	101
60	नियोडिमियम	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	181	99
61	प्रोमिथियम	Pm	$4f^5 6s^2$	$4f^5$	$4f^4$		181	98
62	सैमेरियम	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$		180	96
63	यूरोपियम	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$		199	95
64	गैडोलिनियम	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1$	$4f^7$		180	94
65	टर्बियम	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^9$	$4f^8$	$4f^7$	178	92
66	डिसप्रोसियम	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{10}$	$4f^9$	$4f^8$	177	91
67	होल्मियम	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{11}$	$4f^{10}$		176	89
68	अर्बियम	Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{12}$	$4f^{11}$		175	88
69	थूलियम	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$		174	87
70	इटर्बियम	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$		173	86
71	ल्यूटीशियम	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1$	$4f^{14}$	–	–	–

* *केवल [Xe] क्रोड के बाह्य इलेक्ट्रॉन दर्शाए गए हैं।*

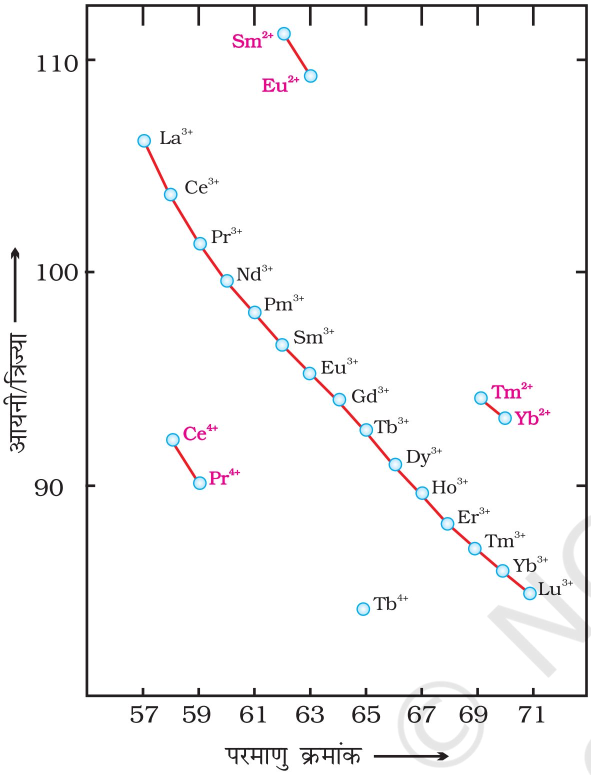
Rationalised 2023-24

4.5.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

यह देखा जा सकता है कि इन सभी परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में $6s^2$ एक समान है, परंतु $4f$ स्तर पर परिवर्तनशील निवेशन है (सारणी 4.9)। यद्यपि इन सभी तत्वों के त्रिधनात्मक इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (लैन्थेनॉयडों की अति स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था) का स्वरूप $4f^n$ है (बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ n=1 से 14 तक)।

4.5.2 परमाणु एवं आयनिक आकार

लैन्थेनम से ल्युटीशियम तक के तत्वों की परमाणु एवं आयनिक त्रिज्याओं में समग्र ह्रास **(लैन्थेनॉयड आकुंचन)** लैन्थेनॉयड तत्वों के रसायन का एक विशिष्ट लक्षण है। इसका तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों के रसायन पर दूरगामी प्रभाव होता है। परमाणु त्रिज्याओं के मानों (धातुओं की संरचनाओं से व्युत्पन्न) में पाई गई कमी नियमित नहीं है जैसा कि M^{3+} आयनों में नियमित रूप से देखने को मिलता है, (चित्र 4.6)। यह आकुंचन ठीक वैसा ही है जैसाकि सामान्य संक्रमण श्रेणियों में पाया गया है तथा कारण भी समान है, अर्थात् एक ही उपकोश में एक इलेक्ट्रॉन का दूसरे इलेक्ट्रॉन द्वारा अपूर्ण परिरक्षण प्रभाव (imperfact shielding effect)। फिर भी श्रेणी में नाभिकीय आवेश बढ़ने के साथ एक *d*-इलेक्ट्रॉन पर दूसरे *d*-इलेक्ट्रॉन के परिरक्षण प्रभाव की तुलना में, एक $4f$ इलेक्ट्रॉन का दूसरे $4f$ इलेक्ट्रॉन पर परिरक्षण प्रभाव कम होता है तथा श्रेणी में बढ़ते हुए नाभिकीय आवेश के कारण बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ परमाणु के आकार में एक नियमित ह्रास पाया जाता है।



चित्र 4.6 — लैन्थेनॉयडों की आयनिक त्रिज्याओं में प्रवृत्तियाँ

लैन्थेनॉयड श्रेणी के आकुंचन का संचयीप्रभाव, *लैन्थेनॉयड आकुंचन* कहलाता है, जिसके कारण तृतीय संक्रमण श्रेणी की त्रिज्याओं के मान दूसरी संक्रमण श्रेणी के संगत तत्वों की त्रिज्याओं के मानों के लगभग समान हो जाते हैं। Zr (160 pm) तथा Hf (159 pm) की त्रिज्याओं का लगभग बराबर मान लैन्थेनॉयड आकुंचन का परिणाम है। यह इन धातुओं के प्रकृति में साथ पाए जाने तथा इनके पृथक्करण में उत्पन्न कठिनाई के लिए उत्तरदायी है।

4.5.3 ऑक्सीकरण अवस्थाएं

लैन्थेनॉयड में, La(II) तथा Ln(III) यौगिक प्रमुख हैं, फिर भी प्राय: +2 तथा +4 आयन विलयन में अथवा ठोस यौगिकों में उपस्थित रहते हैं। यह अनियमितता (जैसी कि आयनन एन्थैल्पी में) रिक्त, अर्धभरित तथा पूर्णभरित *f*-कक्षकों के अतिरिक्त स्थायित्व के कारण पाई जाती है। अत: Ce^{IV} का उत्कृष्ट गैस अभिविन्यास इसके बनने में सहायक होता है। परंतु यह एक प्रबल ऑक्सीकारक है। अत: यह पुन: सामान्य +3 अवस्था में आ जाता है। Ce^{4+}/Ce^{3+} के $E^{\ominus}$ का मान +1.74 V है, जो यह दर्शाता है कि यह जल को ऑक्सीकृत कर सकता है। तथापि, इस अभिक्रिया की दर अधिक धीमी है और इसीलिए Ce(IV) एक अच्छा विश्लेषणात्मक अभिकर्मक है। Pr, Nd, Tb तथा Dy भी +4 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं, परंतु केवल MO_2 ऑक्साइडों में। Eu^{2+}, *s* इलेक्ट्रॉनों के परित्याग द्वारा बनता है तथा f^7 विन्यास इस आयन के बनने का कारण होता है। Eu^{2+} एक प्रबल अपचायक है जो सामान्य +3 अवस्था में परिवर्तित हो जाता है। इसी प्रकार से Yb^{2+}, जिसका विन्यास

© NCERT not to be republished

f^{14} है, एक अपचायक का कार्य करता है। Tb^{IV} के f-कक्षक अर्धभरित है तथा यह ऑक्सीकारक का कार्य करता है। सैमेरियम का व्यवहार यूरोपियम से अत्यधिक मिलता-जुलता है, जो +2 तथा +3 दोनों आक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करता है।

4.5.4 सामान्य अभिलक्षण

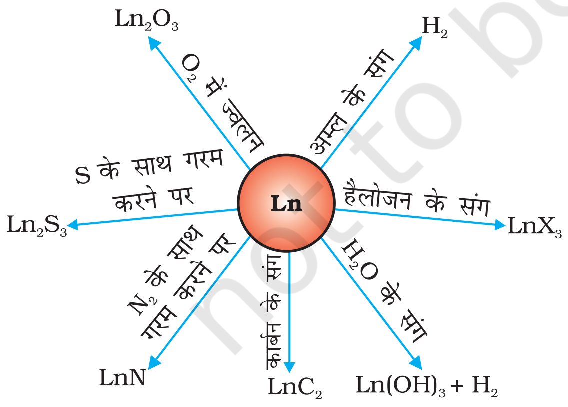
सभी लैन्थेनॉयड चाँदी की तरह श्वेत तथा नरम धातुएं हैं और वायु में तुरंत बदरंग हो जाती हैं। परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ कठोरता में वृद्धि होती है। सैमेरियम स्टील की तरह कठोर होता है। इनके गलनांक 1000 से 1200 K के मध्य होते हैं परंतु सैमेरियम 1623 K पर पिघलता है। इनकी विशिष्ट धातु संरचनाएं होती हैं तथा ये ऊष्मा एवं विद्युत् के अच्छे चालक होते हैं। केवल Eu तथा Yb और कभी-कभी Sm तथा Tm को छोड़कर घनत्व तथा अन्य गुणों में निर्बाध परिवर्तन होता है।

अनेक त्रिसंयोजी लैन्थेनॉयड आयन ठोस अवस्था तथा विलयन में रंगीन होते हैं। इन आयनों का रंग f इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण होता है। La^{3+} तथा Lu^{3+} आयनों में से कोई भी रंगीन नहीं हैं परंतु शेष लैन्थेनॉयड आयन रंगीन होते हैं। फिर भी, संभवतः f स्तर पर ही उत्तेजना के फलस्वरूप अवशोषण बैंड संकीर्ण होते हैं। f^0(La^{3+} तथा Ce^{4+}) एवं f^{14} (Yb^{2+} तथा Lu^{3+}) के अतिरिक्त अन्य सभी लैन्थेनॉयड आयन अनुचुंबकीय होते हैं।

लैन्थेनॉयडों की प्रथम आयनन एन्थैल्पियों का मान 600 kJ mol^{-1} के आसपास होता है। द्वितीय आयन एन्थैल्पी का मान लगभग 1200 kJ mol^{-1} है, जो कैल्सियम के समतुल्य है। तृतीय आयनन एन्थैल्पी के मानों में विचरण के विस्तृत विवेचन से यह निष्कर्ष निकलता है कि विनिमय एन्थैल्पी का महत्व (जैसा कि प्रथम संक्रमण श्रेणी के $3d$ कक्षकों में) रिक्त, अर्धभरित तथा पूर्णभरित f स्तर को कुछ सीमा तक स्थायित्व प्रदान करने में प्रतीत होता है। यह लैन्थेनम, गैडोलिनियम तथा ल्यूटीशियम की तृतीय आयनन एन्थैल्पी के असाधारण निम्न मानों से स्पष्ट है।

सामान्य रूप से श्रेणी के आरंभ वाले सदस्य अपने रासायनिक व्यवहार में कैल्सियम की तरह बहुत क्रियाशील होते हैं, परंतु बढ़ते परमाणु क्रमांक के साथ यह ऐलुमिनियम की तरह व्यवहार करते हैं।

अर्ध अभिक्रिया $Ln^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Ln(s)$ के लिए $E^\ominus$ का मान –2.2 से –2.4 V के परास में है। Eu के लिए $E^\ominus$ का मान –2.0 V है। निस्संदेह मान में थोड़ा सा परिवर्तन है, हाइड्रोजन गैस के वातावरण में मंद गति से गर्म करने पर धातुएं हाइड्रोजन से संयोग कर लेती हैं। धातुओं को कार्बन के साथ गर्म करने पर कार्बाइड– Ln_3C, Ln_2C_3 तथा LnC_2 बनते हैं। यह तनु अम्लों से हाइड्रोजन गैस मुक्त करती हैं तथा हैलोजन के वातावरण में जलने पर हैलाइड बनाती हैं। ये ऑक्साइड M_2O_3 तथा हाइड्रॉक्साइड $M(OH)_3$ बनाती हैं। हाइड्रॉक्साइड निश्चित यौगिक हैं न कि केवल हाइड्रेटेड ऑक्साइड। ये क्षारीय मृदा धातुओं के ऑक्साइड तथा हाइड्रॉक्साइड की भाँति क्षारकीय होते हैं। इनकी सामान्य अभिक्रियाएं चित्र 4.7 में प्रदर्शित की गई हैं।



चित्र 4.7— लैन्थेनॉयडों की रासायनिक अभिक्रियाएं

लैन्थेनॉयडो का सर्वोत्तम उपयोग प्लेट तथा पाइप बनाने के लिए मिश्रातु इस्पात के उत्पादन में है। एक सुप्रसिद्ध मिश्रातु **मिश धातु**

Rationalised 2023-24

(misch metal) है जो एक लैन्थेनॉयड धातु (~95%) आयरन (~5%) तथा लेशमात्र S, C, Ca, व Al से बनी होती है। मिश धातु की अत्यधिक मात्रा, मैग्नीशियम आधारित मिश्रातु में प्रयुक्त होती है जो बंदूक की गोली, कवच या खोल तथा हल्के फ्लिंट के उत्पादन के लिए उपयोग में लाया जाता है। लैन्थेनॉयडों के मिश्रित ऑक्साइडों का उपयोग पेट्रोलियम भंजन में उत्प्रेरक की तरह किया जाता है। लैन्थेनॉयडों के कुछ ऑक्साइडों का उपयोग **स्फुरदीपी (फ़ॉस्फ़र)** के रूप में टेलीविज़न पर्दे में तथा इसी प्रकार की प्रतिदीप्त सतहों में किया जाता है।

4.6 ऐक्टिनॉयड

ऐक्टिनॉयडों में Th से Lr तक चौदह तत्व हैं। इन तत्वों के नाम, संकेत तथा कुछ गुण सारणी 4.10 में दिए गए हैं। ऐक्टिनॉयड रेडियोसक्रिय तत्व हैं तथा प्रारंभिक सदस्यों की अर्धायु अपेक्षाकृत अधिक होती है। परंतु बाद वाले सदस्यों की अर्धायु का परास एक दिन से 3 मिनट तक है। लॉरेन्शियम (Z=103) की अर्धायु 3 मिनट है। बाद वाले सदस्य केवल नैनोग्राम मात्राओं में ही बनाए जा सकते हैं। इन तथ्यों के कारण इनके अध्ययन में अधिक कठिनाइयाँ आती हैं।

सारणी 4.10– ऐक्टिनियम तथा ऐक्टिनॉयडों के कुछ गुण

परमाणु क्रमांक	नाम	संकेत	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास* M	M^{3+}	M^{4+}	त्रिज्याएं/pm M^{3+}	M^{4+}
89	ऐक्टिनियम	Ac	$6d^1 7s^2$	$5f^0$		111	
90	थोरियम	Th	$6d^2 7s^2$	$5f^1$	$5f^0$		99
91	प्रोटैक्टिनियम	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^2$	$5f^1$		96
92	यूरेनियम	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^3$	$5f^2$	103	93
93	नेप्टूनियम	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^4$	$5f^3$	101	92
94	प्लूटोनियम	Pu	$5f^6 7s^2$	$5f^5$	$5f^4$	100	90
95	ऐमेरिशियम	Am	$5f^7 7s^2$	$5f^6$	$5f^5$	99	89
96	क्यूरियम	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^7$	$5f^6$	99	88
97	बर्केलियम	Bk	$5f^9 7s^2$	$5f^8$	$5f^7$	98	87
98	कैलिफोर्नियम	Cf	$5f^{10} 7s^2$	$5f^9$	$5f^8$	98	86
99	आइन्सटाइनियम	Es	$5f^{11} 7s^2$	$5f^{10}$	$5f^9$	–	–
100	फर्मियम	Fm	$5f^{12} 7s^2$	$5f^{11}$	$5f^{10}$	–	–
101	मेन्डेलीवियम	Md	$5f^{13} 7s^2$	$5f^{12}$	$5f^{11}$	–	–
102	नोबेलियम	No	$5f^{14} 7s^2$	$5f^{13}$	$5f^{12}$	–	–
103	लॉरेन्शियम	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	$5f^{14}$	$5f^{13}$	–	–

* केवल [Rn] क्रोड के बाह्य इलेक्ट्रॉन दर्शाए गए हैं।

4.6.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

समझा जाता है कि सभी ऐक्टिनॉयडों में $7s^2$ विन्यास होता है तथा $5f$ एवं $6d$ उपकोशों में परिवर्तनशील निवेश होता है। चौदह इलेक्ट्रॉनों का निवेश $5f$ उपकोश में होता है। थोरियम (Th, Z=90) तक तो नहीं परंतु Pa एवं इसके आगे वाले तत्वों में नियमित रूप से निवेश होते हुए परमाणु संख्या 103 तक पहुँचने पर $5f$ कक्षक पूर्ण रूप से भर जाता है। लैन्थेनॉयडों के समान ऐक्टिनॉयडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में अनियमितताएं, $5f$ उपकोश में उपस्थित

© NCERT not to be republished

f^0, f^7 तथा f^{14} विन्यासों के स्थायित्व से सबंधित हैं। इस प्रकार Am तथा Cm का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्रमशः [Rn] $5f^7 7s^2$ तथा [Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$ है। यद्यपि, $5f$ कक्षकों तथा $4f$ कक्षकों में, उनके तरंग फलन के कोणीय भाग के संदर्भ में समानता पाई जाती है परंतु ये इतने धँसे हुए नहीं होते हैं जितने कि $4f$ कक्षक। अतः $5f$ कक्षक अधि क मात्रा में आबंधन में भाग ले सकते हैं।

4.6.2 आयनिक आकार

आयनिक आकार के संदर्भ में ऐक्टिनॉयडों की सामान्य प्रवृत्ति भी लैन्थेनॉयडों की ही तरह है। श्रेणी में परमाणु अथवा M^{3+} आयनों के आकार में धीरे-धीरे क्रमिक ह्रास होता है। इसे *ऐक्टिनॉयड आकुंचन* (लैन्थेनॉयड आकुंचन की तरह) के रूप में संदर्भित किया जा सकता है। यद्यपि यह आकुंचन इस श्रेणी में एक तत्व से दूसरे तत्व में उत्तरोत्तर बढ़ता जाता है जो $5f$ इलेक्ट्रॉनों द्वारा दुर्बल परिरक्षण (shielding) के कारण है।

4.6.3 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

ऐक्टिनॉयड श्रेणी में ऑक्सीकरण अवस्थाओं का परास अधिक है। आंशिक रूप से इसका कारण $5f$, $6d$ तथा $7s$ स्तरों की समतुल्य ऊर्जा है। ऐक्टिनॉयड की ज्ञात ऑक्सीकरण अवस्थाएं सारणी 4.11 में दर्शायी गई हैं।

सारणी 4.11– ऐक्टिनियम तथा ऐक्टिनॉइडों की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4						
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									

ऐक्टिनॉयड सामान्यतः +3 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं। श्रेणी के प्रारंभिक अर्ध-भाग वाले तत्व सामान्यतः उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करते हैं। उदाहरणार्थ, उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था Th में +4 है Pa, U तथा Np में क्रमशः +5, +6 तथा +7 तक पहुँच जाती है। परंतु बाद के तत्वों में ऑक्सीकरण अवस्थाएं घटती हैं (सारणी 4.11)। ऐक्टिनॉयडों व लैन्थेनॉयडों में यह समानता है कि यह +4 ऑक्सीकरण अवस्था की अपेक्षा +3 ऑक्सीकरण अवस्था में अधिक यौगिक बनाते हैं। तथापि, +3 तथा +4 आयनों की जल अपघटित होने की प्रवृत्ति होती है। प्रारंभ एवं बाद वाले ऐक्टिनॉयडों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं के वितरण में इतनी अधिक अनियमितता तथा विभिन्नता पाई जाती है; कि ऑक्सीकरण अवस्थाओं के संदर्भ में इन तत्वों के रसायन की समीक्षा करना संतोषजनक नहीं है।

4.6.4 सामान्य अभिलक्षण तथा लैन्थेनॉयडों से तुलना

सभी ऐक्टिनॉयड धातुएं देखने में चाँदी की तरह लगती हैं परंतु विभिन्न प्रकार की संरचनाएं दर्शाती हैं। संरचनाओं में भिन्नता का कारण धात्विक त्रिज्याओं में अनियमितताएं हैं, जो लैन्थेनॉयडों से कहीं अधिक हैं।

ऐक्टिनॉयड अत्यधिक अभिक्रियाशील धातुएँ हैं, विशेषकर जब वे सूक्ष्म विभाजित हों। इन पर उबलते हुए जल की क्रिया से ऑक्साइड तथा हाइड्राइड का मिश्रण प्राप्त होता है और अधिकांश अधातुओं से संयोजन, सामान्य ताप पर होता है। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल सभी धातुओं को प्रभावित करता है, परंतु अधिकतर धातुएं नाइट्रिक अम्ल द्वारा, अल्प प्रभावित होती हैं,

© NCERT not to be republished

कारण कि इन धातुओं पर ऑक्साइड की संरक्षी सतह बन जाती है। क्षारों का इन धातुओं पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।

ऐक्टिनॉयडों के चुंबकीय गुण लैन्थेनॉयडों की तुलना में अधिक जटिल हैं। यद्यपि 5*f* के अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के साथ ऐक्टिनॉयडों की चुंबकीय प्रवृत्ति में परिवर्तन लगभग वैसा ही है जैसा लैन्थेनॉयडों के लिए संगत परिणामों में है, हालाँकि ये मान लैन्थेनॉयडों में कुछ अधिक होते हैं।

ऐक्टिनॉयडों के व्यवहार से यह स्पष्ट है कि प्रारंभिक ऐक्टिनॉयडों की आयनन एन्थैल्पी (यद्यपि सही रूप से ज्ञात नहीं है), प्रारंभिक लैन्थेनायडों से कम हैं। यह उचित भी प्रतीत होता है क्योंकि जब 5*f* कक्षक भरना प्रारंभ होंगे तो वे इलेक्ट्रॉनों के आंतरिक क्रोड में कम भेदन करेंगे। इसीलिए 5*f* इलेक्ट्रॉन नाभिकीय आवेश संगत लैन्थेनॉयडों के 4*f* इलेक्ट्रॉनों की तुलना में अधिक प्रभावी रूप से परिरक्षित होंगे। ऐक्टिनॉइड में बाह्य इलेक्ट्रॉन कम दृढ़ता से जकड़े आबंधन के लिए उपलब्ध होते हैं।

विभिन्न लक्षणों के संदर्भ में जिनका विवेचन ऊपर किया जा चुका है, ऐक्टिनॉयडों की लैन्थेनॉयडों से तुलना करने पर हम पाते हैं कि ऐक्टिनॉयडों में लैन्थेनॉयडों की तरह का व्यवहार, श्रेणी के दूसरे भाग तक पहुँचने तक सुस्पष्ट नहीं होता है। फिर भी प्रारंभिक ऐक्टिनॉयड भी लैन्थेनॉयडों की तरह आपस में सन्निकट समानताएं दर्शाने में तथा गुणों के क्रमिक परिवर्तन प्रदर्शित करने में मिलते-जुलते हैं, जिनमें ऑक्सीकरण अवस्था का परिवर्तित होना सम्मिलित नहीं है। लैन्थेनॉयड तथा ऐक्टिनॉयड आकुंचन का तत्वों के आकार पर विस्तृत प्रभाव पड़ता है और इसीलिए संगत आवर्त में उनके आगे आने वाले तत्वों के गुणों पर भी प्रभाव पड़ता है। लैन्थेनॉयड आकुंचन अधिक महत्वपूर्ण है; क्योंकि एक्टिनॉयडों के पश्चात् आने वाले तत्वों का रसायन अभी तक कम ज्ञात है।

उदाहरण 4.10 लैन्थेनॉयड श्रेणी के एक सदस्य का नाम बतलाइए जो +4 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है।

हल सीरियम (Z=58)

पाठ्यनिहित प्रश्न

4.10 लैन्थेनॉयड आकुंचन की तुलना में एक तत्व से दूसरे तत्व के बीच ऐक्टिनॉयड आकुंचन अधिक होता है। क्यों?

4.7 *d*- एवं *f*- ब्लॉक तत्वों के कुछ अनुप्रयोग

लोहा तथा इस्पात अत्यंत महत्वपूर्ण निर्माण सामग्री हैं। इनका उत्पादन आयरन ऑक्साइड के अपचयन, अशुद्धियों के निष्कासन तथा कार्बन व मिश्रात्वन धातुओं, जैसे Cr, Mn और Ni के समिश्रण पर आधारित है। कुछ यौगिकों का उत्पादन कुछ विशेष उद्देश्य के लिए होता है, जैसे TiO का वर्णक उद्योग में और MnO_2 का शुष्क बैटरी सेलों में। बैटरी उद्योग में Zn तथा Ni/Cd की भी आवश्यकता पड़ती है। वर्ग-11 के तत्वों को मुद्राधातु कहना उचित होगा। यद्यपि सिल्वर व गोल्ड की वस्तुओं का महत्व केवल संग्रहण तक ही सीमित हो गया है तथा समकालीन UK 'कॉपर' सिक्के वास्तव में कॉपर अवर्णित स्टील हैं और 'सिल्वर' UK सिक्के Cu/Ni मिश्रातु हैं। बहुत सी धातुएं और/या उनके यौगिक रसायन

Rationalised 2023-24

उद्योग में महत्वपूर्ण उत्प्रेरक हैं। सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में V_2O_5, SO_2 के ऑक्सीकरण को उत्प्रेरित करता है। $Al(CH_3)_3$ युक्त $TiCl_4$ त्सीग्लर उत्प्रेरकों का आधार है, जिसका उपयोग पॉलिएथिलीन (पॉलिएथीन) के उत्पादन में होता है। हाबर विधि में N_2/H_2 मिश्रण से अमोनिया प्राप्त करने के लिए आयरन उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होता है। तेल/वसा के हाइड्रोजनन में निकैल उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होता है। एथाइन के ऑक्सीकरण से एथेनल बनाने के 'वाकर प्रक्रम' में $PdCl_2$ उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होता है। निकैल के संकुलों ऐल्काइनों तथा अन्य कार्बनिक यौगिकों जैसे बेन्जीन के बहुलकीकरण में उपयोगी हैं। फोटोग्राफी उद्योग AgBr के विशिष्ट प्रकाश संवेदनशीलता के गुणों पर आधारित है।

सारांश

3 से 12 वर्गों वाला d-ब्लॉक अधिकांशत: **आवर्त सारणी** के मध्य भाग में स्थित है। इन तत्वों में आंतरिक *d* कक्षकों की इलेक्ट्रॉनों द्वारा उत्तरोत्तर पूर्ति होती है। ***f*-ब्लाक** को **आवर्त सारणी के बाहर नीचे** की ओर रखा गया है। इस ब्लॉक में 4*f* तथा 5*f* कक्षक उत्तरोत्तर भरे जाते हैं।

3*d*, 4*d* तथा 5*d* कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों द्वारा आपूर्ति के संगत संक्रमण तत्वों की तीन श्रेणियाँ ज्ञात हैं। सभी संक्रमण धातुएं अभिलक्षक धात्विक गुण प्रदर्शित करती हैं, जैसे उच्च तनन क्षमता, तन्यता, वर्धनीयता, तापीय तथा विद्युत चालकता तथा धात्विक गुण। इन धातुओं के गलनांक एवं क्वथनांक उच्च होते हैं, जिसका कारण (n-1)*d* इलेक्ट्रॉनों की आबंधों में भागीदारी है, जिसमें **प्रबल अंतरापरमाणुक आबंध** बनते हैं। इनमें बहुत से गुणों के लिए उच्चिष्ठ प्रत्येक श्रेणी के मध्य में पाया जाता है जो यह संकेत देता है कि प्रबल अंतरापरमाणुक अन्योन्य क्रिया के लिए प्रति *d* कक्षक एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन का होना विशेषकर अनुकूल विन्यास है।

मुख्य वर्गों के तत्वों की तुलना में, बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ **संक्रमण तत्वों की आयनन एन्थैल्पी** में अत्यधिक वृद्धि नहीं पाई जाती। अत: (n-1)*d* कक्षक से इलेक्ट्रॉन की परिवर्तनीय संख्या में ह्रास, ऊर्जा की दृष्टि से बाधक नहीं होता। परिणामस्वरूप, स्कैंडियम तथा ज़िंक के अतिरिक्त सभी संक्रमण धातुएं परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करती हैं। संक्रमण धातुओं के स्वभाव के संदर्भ में (n-1) *d* इलेक्ट्रॉनों की भागीदारी इन तत्वों को कुछ विशिष्ट गुण प्रदान करती है। अत: परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाओं के अतिरिक्त संक्रमण धातुएं अनुचुंबकीय गुण और उत्प्रेरक गुण दर्शाती हैं तथा इन धातुओं में रंगीन आयन, संकुल यौगिक एवं अंतराकाशी यौगिक बनाने की प्रवृत्ति पाई जाती है।

संक्रमण धातुओं के रासायनिक व्यवहार में अत्यधिक विभिन्नता पाई जाती है। इनमें से बहुत सी धातुएं खनिज अम्लों में घुल सकने के लिए पर्याप्त विद्युत धनात्मक होती हैं। यद्यपि इनमें से कुछ 'उत्कृष्ट' हैं। प्रथम संक्रमण श्रेणी में कॉपर के अतिरिक्त सभी धातुएं अपेक्षाकृत अभिक्रियाशील हैं।

संक्रमण धातुएं बहुत सी अधातुओं; जैसे— ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर तथा हैलोजन से अभिक्रिया करके द्विअंगी यौगिकों की रचना करती हैं। प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं के ऑक्साइड प्राप्त करने के लिए ऑक्सीजन से उच्च ताप पर अभिक्रिया कराई जाती है। ऑक्साइड, अम्लों तथा क्षारों में विलेय होकर ऑक्सोधात्विक लवण बनाते हैं। पोटैशियम डाइक्रोमेट तथा पोटैशियम परमैंगनेट इनके उदाहरण हैं। पोटैशियम डाइक्रोमेट बनाने के लिए क्रोमाइट अयस्क को वायु की उपस्थिति में क्षार के साथ संगलित करने के पश्चात् सत्व को अम्लीकृत किया जाता है। पोटैशियम परमैंगनेट के विरचन में पाइरोलुसाइट अयस्क (MnO_2) का उपयोग किया जाता है। डाइक्रोमेट तथा परमैंगनेट दोनों ही प्रबल ऑक्सीकारक आयन हैं।

आंतरिक संक्रमण तत्वों की दो श्रेणियाँ **लैन्थेनॉयड** तथा **एक्टिनॉयड** आवर्त सारणी के ***f* -ब्लॉक** की रचना करती हैं। 4 *f* आंतरिक कक्षकों में उत्तरोत्तर पूर्ति होने के साथ श्रेणी की धातुओं की परमाणु और आयनिक त्रिज्याओं में क्रमिक ह्रास **(लैन्थेनॉयड आकुंचन)** होता है, जिसका प्रभाव आगे वाले तत्वों के रसायन पर प्रमुख रूप से पड़ता है। लैन्थेनम तथा लैन्थेनॉयड श्रेणी की धातुएं श्वेत तथा मृदु होती हैं। जल से आसानी से अभिक्रिया करके विलयन में +3 आयन बना लेती हैं। प्रमुख ऑक्सीकरण अवस्था +3 है यद्यपि प्राय: +4 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्थाएं भी कुछ धातुओं द्वारा दर्शायी

© NCERT not to be republished

जाती हैं। विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में स्थित रहने के कारण **ऐक्टिनॉयडों** का रसायन अधिक जटिल है। पुनश्च: बहुत सी एक्टिनॉइड धातुएं रेडियोधर्मी हैं जो इन धातुओं के अध्ययन को कठिन बना देती हैं।

d तथा *f*- ब्लॉक के तत्व तथा उनके यौगिकों के बहुत उपयोगी अनुप्रयोग हैं। इनमें से प्रमुख हैं विभिन्न प्रकार के स्टील बनाने में, उत्प्रेरक, संकुल तथा कार्बनिक संश्लेषण इत्यादि में।

अभ्यास

4.1 निम्नलिखित के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए–

(i) Cr^{3+} (iii) Cu^{+} (v) Co^{2+} (vii) Mn^{2+}

(ii) Pm^{3+} (iv) Ce^{4+} (vi) Lu^{2+} (viii) Th^{4+}

4.2 +3 ऑक्सीकरण अवस्था में ऑक्सीकृत होने के संदर्भ में Mn^{2+} के यौगिक Fe^{2+} के यौगिकों की तुलना में अधिक स्थायी क्यों हैं?

4.3 संक्षेप में स्पष्ट कीजिए कि प्रथम संक्रमण श्रेणी के प्रथम अर्धभाग में बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ +2 ऑक्सीकरण अवस्था कैसे अधिक स्थायी होती जाती है?

4.4 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किस सीमा तक ऑक्सीकरण अवस्थाओं को निर्धारित करते हैं? उत्तर को उदाहरण देते हुए स्पष्ट कीजिए।

4.5 संक्रमण तत्वों की मूल अवस्था में नीचे दिए गए *d* इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में कौन-सी ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होगी?

$3d^3$, $3d^5$, $3d^8$ तथा $3d^4$

4.6 प्रथम संक्रमण श्रेणी के ऑक्सो-धातुऋणायनों का नाम लिखिए; जिसमें धातु संक्रमण श्रेणी की वर्ग संख्या के बराबर ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करती है।

4.7 लैन्थेनॉयड आकुंचन क्या है? लैन्थेनॉयड आकुंचन के परिणाम क्या हैं?

4.8 संक्रमण धातुओं के अभिलक्षण क्या हैं? ये संक्रमण धातु क्यों कहलाती हैं? *d*-ब्लॉक के तत्वों में कौन से तत्व संक्रमण श्रेणी के तत्व नहीं कहे जा सकते?

4.9 संक्रमण धातुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किस प्रकार असंक्रमण तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से भिन्न हैं?

4.10 लैन्थेनॉयडों द्वारा कौन-कौन सी ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित की जाती हैं?

4.11 कारण देते हुए स्पष्ट कीजिए—

(i) संक्रमण धातुएं तथा उनके अधिकांश यौगिक अनुचुंबकीय हैं।

(ii) संक्रमण धातुओं की कणन एन्थैल्पी के मान उच्च होते हैं।

(iii) संक्रमण धातुएं सामान्यत: रंगीन यौगिक बनाती हैं।

(iv) संक्रमण धातुएं तथा इनके अनेक यौगिक उत्तम उत्प्रेरक का कार्य करते हैं।

4.12 अंतराकाशी यौगिक क्या हैं? इस प्रकार के यौगिक संक्रमण धातुओं के लिए भली प्रकार से ज्ञात क्यों हैं?

4.13 संक्रमण धातुओं की ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तनशीलता असंक्रमण धातुओं में ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तनशीलता से किस प्रकार भिन्न है? उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए।

4.14 आयरनक्रोमाइट अयस्क से पोटैशियम डाइक्रोमेट बनाने की विधि का वर्णन कीजिए। पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन पर pH बढ़ाने से क्या प्रभाव पड़ेगा?

4.15 पोटैशियम डाइक्रोमेट की ऑक्सीकरण क्रिया का उल्लेख कीजिए तथा निम्नलिखित के साथ आयनिक समीकरण लिखिए–

(i) आयोडाइड आयन (ii) आयरन (II) विलयन (iii) H_2S

4.16 पोटैशियम परमैंगनेट को बनाने की विधि का वर्णन कीजिए। अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट किस प्रकार–
(i) आयरन (II) आयन (ii) SO_2 तथा (iii) ऑक्सैलिक अम्ल से अभिक्रिया करता है? अभिक्रियाओं के लिए आयनिक समीकरण लिखिए।

© NCERT not to be republished

4.17 M^{2+}/M तथा M^{3+}/M^{2+} निकाय के संदर्भ में कुछ धातुओं के $E^{\ominus}$ के मान नीचे दिए गए हैं।

Cr^{2+}/Cr	-0.9V	Cr^{3}/Cr^{2+}	-0.4 V
Mn^{2+}/Mn	-1.2V	Mn^{3+}/Mn^{2+}	+1.5 V
Fe^{2+}/Fe	-0.4V	Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0.8 V

उपरोक्त आँकड़ों के आधार पर निम्नलिखित पर टिप्पणी कीजिए–

(i) अम्लीय माध्यम में Cr^{3+} या Mn^{3+} की तुलना में Fe^{3+} का स्थायित्व।

(ii) समान प्रक्रिया के लिए क्रोमियम अथवा मैंगनीज़ धातुओं की तुलना में आयरन के ऑक्सीकरण में सुगमता।

4.18 निम्नलिखित में कौन से आयन जलीय विलयन में रंगीन होंगे?
Ti^{3+}, V^{3+}, Cu^{+}, Sc^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, प्रत्येक के लिए कारण बताइए।

4.19 प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं की +2 ऑक्सीकरण अवस्थाओं के स्थायित्व की तुलना कीजिए।

4.20 निम्नलिखित के संदर्भ में, लैन्थेनॉयड एवं ऐक्टिनॉयड के रसायन की तुलना कीजिए।

(i) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (ii) परमाण्वीय एवं आयनिक आकार

(iii) ऑक्सीकरण अवस्था (iv) रासायनिक अभिक्रियाशीलता।

4.21 आप निम्नलिखित को किस प्रकार से स्पष्ट करेंगे–

(i) d^4 स्पीशीज़ में से Cr^{2+} प्रबल अपचायक है जबकि मैंगनीज़ (III) प्रबल ऑक्सीकरक है।

(ii) जलीय विलयन में कोबाल्ट (II) स्थायी है परंतु संकुलनकारी अभिकर्मकों की उपस्थिति में यह सरलतापूर्वक ऑक्सीकृत हो जाता है।

(iii) आयनों का d^1 विन्यास अत्यंत अस्थायी है।

4.22 असमानुपातन से आप क्या समझते हैं? जलीय विलयन में असमानुपातन अभिक्रियाओं के दो उदाहरण दीजिए।

4.23 प्रथम संक्रमण श्रेणी में कौन सी धातु बहुधा तथा क्यों +1 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाती है?

4.24 निम्नलिखित गैसीय आयनों में अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की गणना कीजिए।
Mn^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} तथा Ti^{3+} इनमें से कौन सा जलीय विलयन में अतिस्थायी है?

4.25 उदाहरण देते हुए संक्रमण धातुओं के रसायन के निम्नलिखित अभिलक्षणों का कारण बताइए—

(i) संक्रमण धातु का निम्नतम ऑक्साइड क्षारकीय है, जबकि उच्चतम ऑक्साइड उभयधर्मी अम्लीय है।

(ii) संक्रमण धातु की उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था ऑक्साइडों तथा फ्लुओराइडों में प्रदर्शित होती है।

(viii) धातु के ऑक्सोऋणायनों में उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित होती है।

4.26 निम्नलिखित को बनाने के लिए विभिन्न पदों का उल्लेख कीजिए —

(i) क्रोमाइट अयस्क से $K_2Cr_2O_7$

(ii) पाइरोलुसाइट से $KMnO_4$

4.27 मिश्रातुएं क्या हैं? लैन्थेनॉयड धातुओं से युक्त एक प्रमुख मिश्रातु का उल्लेख कीजिए। इसके उपयोग भी बताइए।

4.28 आंतरिक संक्रमण तत्व क्या हैं? बताइए कि निम्नलिखित में कौन से परमाणु क्रमांक आंतरिक संक्रमण तत्वों के हैं —
29, 59, 74, 95, 102, 104

4.29 ऐक्टिनॉयड तत्वों का रसायन उतना नियमित नहीं है जितना कि लैन्थेनॉयड तत्वों का रसायन। इन तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं के आधार पर इस कथन का आधार प्रस्तुत कीजिए।

4.30 एक्टिनॉयड श्रेणी का अंतिम तत्व कौन सा है? इस तत्व का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए। इस तत्व की संभावित ऑक्सीकरण अवस्थाओं पर टिप्पणी कीजिए।

4.31 हुंड-नियम के आधार पर Ce^{3+} आयन के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को व्युत्पन्न कीजिए तथा 'प्रचक्रण मात्र सूत्र' के आधार पर इसके चुंबकीय आघूर्ण की गणना कीजिए।

4.32 लैन्थेनॉयड श्रेणी के उन सभी तत्वों का उल्लेख कीजिए जो +4 तथा जो +2 ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाते हैं। इस प्रकार के व्यवहार तथा उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के बीच संबंध स्थापित कीजिए।

4.33 निम्नलिखित के संदर्भ में ऐक्टिनॉयड श्रेणी के तत्वों तथा लैन्थेनॉयड श्रेणी के तत्वों के रसायन की तुलना कीजिए।

(i) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (ii) ऑक्सीकरण अवस्थाएं (iii) रासायनिक अभिक्रियाशीलता।

4.34 61, 91, 101 तथा 109 परमाणु क्रमांक वाले तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए।

© NCERT not to be republished

4.35 प्रथम श्रेणी के संक्रमण तत्वों के अभिलक्षणों की द्वितीय एवं तृतीय श्रेणी के वर्गों के संगत तत्वों से क्षैतिज वर्गों में तुलना कीजिए। निम्नलिखित बिंदुओं पर विशेष महत्व दीजिए–

(i) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (ii) ऑक्सीकरण अवस्थाएं (iii) आयनन एन्थैल्पी तथा

(iv) परमाण्वीय आकार

4.36 निम्नलिखित आयनों में प्रत्येक के लिए 3*d* इलेक्ट्रॉनों की संख्या लिखिए–

Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}

आप इन जलयोजित आयनों (अष्टफलकीय) में पाँच 3*d* कक्षकों को किस प्रकार अधिग्रहीत करेंगे? दर्शाइए।

4.37 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्व भारी संक्रमण तत्वों के अनेक गुणों से भिन्नता प्रदर्शित करते हैं। टिप्पणी कीजिए।

4.38 निम्नलिखित संकुल स्पीशीज़ के चुंबकीय आघूर्णों के मान से आप क्या निष्कर्ष निकालेंगे?

उदाहरण	चुंबकीय आघूर्ण (BM)
$K_4[Mn(CN)_6]$	2.2
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	5.3
$K_2[MnCl_4]$	5.9

पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

4.1 सिल्वर (Z=47), +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित कर सकता है, जिसमें उसके 4*d* कक्षक अपूर्ण भरे हुए हैं अत: यह संक्रमण तत्व है।

4.2 ज़िंक के 3*d* कक्षकों के इलेक्ट्रॉन धात्विक आबंधन में प्रयुक्त नहीं होते हैं जबकि 3*d* श्रेणी के शेष सभी धातुओं के *d* कक्षक के इलेक्ट्रॉन धात्विक आबंध बनाने में प्रयुक्त होते हैं।

4.3 मैंगनीज (Z=25), के परमाणु में सर्वाधिक अयुगलित इलेक्ट्रॉन पाए जाते हैं।

4.5 आयनन एन्थैल्पी में अनियमित परिवर्तन विभिन्न 3*d* विन्यासों के स्थायित्व की क्षमता में भिन्नता के कारण है (उदाहरण d^0, d^5, d^{10}) असामान्य रूप से स्थायी हैं।

4.6 छोटे आकार एवं उच्च विद्युत ऋणात्मकता के कारण ऑक्सीजन अथवा फ्लुओरीन, धातु को उसके उच्च ऑक्सीकरण अवस्था तक ऑक्सीकृत कर सकते हैं।

4.7 Fe^{2+} की तुलना में Cr^{2+} एक प्रबल अपचायक पदार्थ है।

कारण– Cr^{2+} से Cr^{3+} बनने में $d^4 \rightarrow d^3$ परिवर्तन होता है किन्तु Fe^{2+} से Fe^{3+} में $d^6 \rightarrow d^5$ में परिवर्तन होता है। जल जैसे माध्यम में d^5 की तुलना में d^3 अधिक स्थायी है (देखें CFSC)।

4.9 Cu^+ जलीय विलयन में असमानुपातित होता है।

$2Cu^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$ इसके लिये $E^{\ominus}$ मान अनुकूल है।

4.10 5*d* इलेक्ट्रॉन नाभकीय आवेश से प्रभावी रूप से परिरक्षित रहते हैं। दूसरे शब्दों में 5*d* इलेक्ट्रॉनों का श्रेणी में एक तत्व से दूसरे तत्व की ओर जाने पर दुर्बल परिरक्षण प्रभाव प्रतिलक्षित होता है।

© NCERT not to be republished

12087CH09

एकक 5

उपसहसंयोजन यौगिक

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप—

- उपसहसंयोजक यौगिकों के वर्नर के सिद्धांत की अभिधारणाओं के महत्त्व को समझ सकेंगे;
- समन्वय सत्ता केंद्रीय परमाणु/ आयन, लिगन्ड, समन्वय संख्या, समन्वय मंडल, समन्वय बहुफलक, ऑक्सीकरण संख्या, होमोलेप्टिक व हेट्रोलेप्टिक जैसे पदों का अर्थ जान सकेंगे;
- उपसहसंयोजन यौगिकों की नाम पद्धति के नियम जान सकेंगे;
- एककेंद्रकी उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र व नाम लिख सकेंगे;
- उपसहसंयोजन यौगिकों में विभिन्न प्रकार की समावयवताओं को परिभाषित कर सकेंगे;
- संयोजकता आबंध तथा क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांतों के आधार पर उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन की प्रकृति को समझ सकेंगे;
- दैनिक जीवन में उपसहसंयोजन यौगिकों के महत्व व अनुप्रयोगों को समझ सकेंगे।

"उपसहसंयोजन यौगिक आधुनिक अकार्बनिक व जैव अकार्बनिक रसायन तथा रासायनिक उद्योगों के आधार स्तंभ हैं।"

इससे पूर्व के एकक में हमने अध्ययन किया कि संक्रमण धातुएं बड़ी संख्या में **संकुल यौगिक** बनाती हैं, जिनमें धातु परमाणु अनेक ऋणायनों अथवा उदासीन अणुओं से इलेक्ट्रॉनों का सहसंयोजन कर परिबद्ध रहते हैं। आधुनिक पारिभाषिक शब्दावली में ऐसे यौगिक **उपसहसंयोजन यौगिक** कहलाते हैं। उपसहसंयोजन यौगिकों का रसायन आधुनिक अकार्बनिक रसायन का एक महत्वपूर्ण एवं चुनौतीपूर्ण क्षेत्र है। रासायनिक आबंधन एवं आण्विक संरचना की नई धारणाओं ने जैविक तंत्रों के जीवन घटकों में इन यौगिकों की कार्यप्रणाली की पूरी जानकारी उपलब्ध करवाई है। क्लोरोफिल, हीमोग्लोबिन तथा विटामिन B_{12} क्रमशः मैग्नीशियम, आयरन तथा कोबाल्ट के उपसहसंयोजन यौगिक हैं। विविध धातुकर्म प्रक्रमों, औद्योगिक उत्प्रेरकों तथा वैश्लेषिक अभिकर्मकों में उपसहसंयोजन यौगिकों का उपयोग होता है। वैद्युतलेपन, वस्त्र–रँगाई तथा औषध रसायन में भी उपसहसंयोजन यौगिकों के अनेक उपयोग हैं।

5.1 उपसहसंयोजन यौगिकों का वर्नर का सिद्धांत

सर्वप्रथम स्विस वैज्ञानिक अल्फ्रेड वर्नर (1866–1919) ने उपसहसंयोजन यौगिकों की संरचनाओं के संबंध में अपने विचार प्रतिपादित किए। उन्होंने अनेक उपसहसंयोजन यौगिक बनाए तथा उनकी विशेषताएं बताईं एवं उनके भौतिक तथा रासायनिक व्यवहार का सामान्य प्रायोगिक तकनीकों द्वारा अध्ययन किया। वर्नर ने धातु आयन के लिए **प्राथमिक संयोजकता (primary valence)** तथा **द्वितीयक संयोजकता (secondary valence)** की धारणा प्रतिपादित की। द्विअंगी यौगिक जैसे $CrCl_3$, $CoCl_2$ या $PdCl_2$ में धातु आयन की प्राथमिक संयोजकता क्रमशः 3, 2 तथा 2 है। कोबाल्ट (III) क्लोराइड के अमोनिया के साथ बने विभिन्न यौगिकों में यह पाया गया कि सामान्य ताप पर इनके विलयन में सिल्वर

© NCERT not to be republished

नाइट्रेट विलयन आधिक्य में डालने पर कुछ क्लोराइड आयन AgCl के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं तथा कुछ विलयन में ही रह जाते हैं।

1 मोल $CoCl_3.6NH_3$ (पीला)	3 मोल AgCl देता है।
1 मोल $CoCl_3.5NH_3$ [नीललोहित (बैंगनी)]	2 मोल AgCl देता है।
1 मोल $CoCl_3.4NH_3$ (हरा)	1 मोल AgCl देता है।
1 मोल $CoCl_3.4NH_3$ (बैंगनी)	1 मोल AgCl देता है।

उपरोक्त प्रेक्षणों तथा इन यौगिकों के विलयनों के चालकता मापन के परिणामों को निम्न बिंदुओं के आधार पर समझाया जा सकता है– (i) अभिक्रिया की अवधि में कुल मिलाकर छः समूह (क्लोराइड आयन या अमोनिया अणु अथवा दोनों) कोबाल्ट आयन से जुड़े हुए माने जाएं तथा (ii) यौगिकों को सारणी 5.1 में दर्शाए अनुसार सूत्रित किया जाए, जिनमें गुरूकोष्ठक में दर्शाए परमाणुओं की एकल सत्ता है जो अभिक्रिया की परिस्थितियों में वियोजित नहीं होती। वर्नर ने धातु आयन से सीधे जुड़े समूहों की संख्या को द्वितीयक संयोजकता नाम दिया; इन सभी उदाहरणों में धातु की द्वितीयक संयोजकता छः है।

सारणी 5.1 – कोबाल्ट (III) क्लोराइड-अमोनिया संकुलों का सूत्रीकरण

रंग	सूत्र	विलयन चालकता संबंध
पीला	$[Co(NH_3)_6]^{3+}3Cl^-$	1:3 विद्युत अपघट्य
नीललोहित	$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}2Cl^-$	1:2 विद्युत अपघट्य
हरा	$[CoCl_2(NH_3)_4]^+Cl^-$	1:1 विद्युत अपघट्य
बैंगनी	$[CoCl_2(NH_3)_4]^+Cl^-$	1:1 विद्युत अपघट्य

यह ध्यान देने योग्य है कि सारणी 5.1 में अंतिम दो यौगिकों के मूलानुपाती सूत्र, $CoCl_3{\cdot}4NH_3$, समान हैं, परंतु गुणधर्म भिन्न हैं। ऐसे यौगिक समावयव (isomers) कहलाते हैं। वर्नर ने 1898 में **उपसहसंयोजन यौगिकों का सिद्धांत** प्रस्तुत किया। इस सिद्धांत की मुख्य अभिधारणाएं निम्नलिखित हैं–

1. उपसहसंयोजन यौगिकों में धातुएं दो प्रकार की संयोजकताएं दर्शाती हैं– प्राथमिक तथा द्वितीयक।
2. प्राथमिक संयोजकताएं सामान्य रूप से आयननीय होती हैं तथा ऋणात्मक आयनों द्वारा संतुष्ट होती हैं।
3. द्वितीयक संयोजकताएं अन-आयननीय होती हैं। ये उदासीन अणुओं अथवा ऋणात्मक आयनों द्वारा संतुष्ट होती हैं। द्वितीयक संयोजकता उपसहसंयोजन संख्या (Coordination number) के बराबर होती है तथा इसका मान किसी धातु के लिए सामान्यत: निश्चित होता है।
4. धातु से द्वितीयक संयोजकता से आबंधित आयन समूह विभिन्न उपसहसंयोजन संख्या के अनुरूप दिक्स्थान में विशिष्ट रूप से व्यवस्थित रहते हैं।

आधुनिक सूत्रीकरण में इस प्रकार की दिक्स्थान व्यवस्थाओं को **समन्वय बहुफलक** (Coordination polyhedra) कहते हैं। गुरूकोष्ठक में लिखी स्पिशीज़ **संकुल** तथा गुरूकोष्ठक के बाहर लिखे आयन, **प्रति आयन** (Counter ions) कहलाते हैं।

© NCERT not to be republished

उन्होंने यह भी अभिधारणा दी कि संक्रमण तत्वों के समन्वय यौगिकों में सामान्यत: अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय व वर्ग समतली ज्यामितियाँ पाई जाती हैं। इस प्रकार, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ तथा $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ की ज्यामितियाँ अष्टफलकीय हैं, जबकि $[Ni(CO)_4]$ तथा $[PtCl_4]^{2-}$ क्रमशः चतुष्फलकीय तथा वर्ग समतली हैं।

उदाहरण 5.1 जलीय विलयनों में किए गए निम्नलिखित प्रेक्षणों के आधार पर निम्नलिखित यौगिकों में धातुओं की द्वितीयक संयोजकता बतलाइए।

	सूत्र	आधिक्य में $AgNO_3$ मिलाने पर एक मोल यौगिक से अवक्षेपित AgCl के मोलों की संख्या
(i)	$PdCl_2 \cdot 4NH_3$	2
(ii)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	2
(iii)	$PtCl_4 \cdot 2HCl$	0
(iv)	$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	1
(v)	$PtCl_2 \cdot 2NH_3$	0

हल (i) द्वितीयक संयोजकता 4 (ii) द्वितीयक संयोजकता 6

(iii) द्वितीयक संयोजकता 6 (iv) द्वितीयक संयोजकता 6

(v) द्वितीयक संयोजकता 4

© NCERT not to be republished

द्वि लवण तथा संकुल में अंतर

द्वि लवण तथा संकुल दोनों ही दो या इससे अधिक स्थायी यौगिकों के रससमीकरणमितीय अनुपात (stoichiometric ratio) में संगठित होने से बनते हैं। तथापि ये भिन्न हैं क्योंकि द्वि लवण जैसे कार्नेलाइट, $KCl.MgCl_2.6H_2O$; मोर लवण, $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$; पोटाश, फिटकरी, $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ आदि जल में पूर्णरूप से साधारण आयनों में वियोजित हो जाते हैं, परंतु $K_4[Fe(CN)_6]$ में उपस्थित $[Fe(CN)_6]^{4-}$ संकुल आयन, Fe^{2+} तथा CN^- आयनों में वियोजित नहीं होता।

5.2 उपसहसंयोजन यौगिकों से संबंधित कुछ प्रमुख पारिभाषिक शब्द व उनकी परिभाषाएं

(क) उपसहसंयोजन सत्ता या समन्वय सत्ता (Coordination Entity)

केंद्रीय धातु परमाणु अथवा आयन से किसी एक निश्चित संख्या में आबंधित आयन अथवा अणु मिलकर एक उपसहसंयोजन सत्ता का निर्माण करते हैं। उदाहरणार्थ, $[CoCl_3(NH_3)_3]$ एक उपसहसंयोजन सत्ता है जिसमें कोबाल्ट आयन तीन अमोनिया अणुओं तथा तीन क्लोराइड आयनों से घिरा है। अन्य उदाहरण हैं, $[Ni(CO)_4]$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ आदि ।

(ख) केंद्रीय परमाणु/आयन

किसी उपसहसंयोजन सत्ता में, परमाणु/आयन जो एक निश्चित संख्या में अन्य आयनों/ समूहों से एक निश्चित ज्यामिती व्यवस्था में परिबद्ध रहता है, केंद्रीय परमाणु अथवा आयन कहलाता है। उदाहरणार्थ, $[NiCl_2(H_2O)_4]$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$, तथा $[Fe(CN)_6]^{3-}$ में केंद्रीय

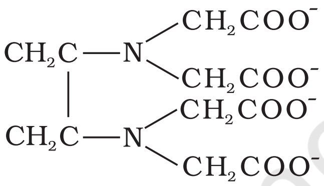
वर्नर का जन्म एलसेस के फ्रांसिसी प्रदेश के एक छोटे से समुदाय मुलहाउस में 12 दिसंबर 1866 में हुआ। इन्होंने रसायन का अध्ययन कार्लस्रुहे (जर्मनी) में प्रांरभ किया तथा ज्युरिख (स्विटजरलैंड) में पूर्ण किया जहाँ इन्होंने 1890 में डॉक्टरेट के शोधग्रंथ में कुछ नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिकों के गुणों में भिन्नता को समावयवता के आधार पर स्पष्ट किया। इन्होंने वान्ट हॉफ के चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु के सिद्धांत को विस्तृत कर इसे नाइट्रोजन के लिए रूपांतरित किया। वर्नर ने भौतिक मापदंडों के आधार पर संकुल यौगिकों के प्रकाशीय एवं विद्युतीय गुणों में अंतर को दर्शाया। वास्तव में, वर्नर ने ही पहली बार कुछ उपसहसंयोजन यौगिकों में ध्रुवण घूर्णकता की खोज की। 29 वर्ष की उम्र में ही वे 1895 में ज्युरिख के टेक्निस्के हॉक्सकुले में प्रोफ़ेसर बन गए थे। अल्फ्रेड वर्नर एक रसायनज्ञ तथा शिक्षाशास्त्री थे। उनकी उपलब्धियों में उपसहसंयोजन यौगिकों के सिद्धांत का विकास सम्मिलित है। यह परिवर्तनकारी सिद्धांत, जिसमें वर्नर ने परमाणुओं तथा अणुओं के बीच आपस में आबंधन कैसे होता है, समझाया, केवल तीन वर्ष की अवधि (1890 से 1893) में प्रतिपादित किया। अपना शेष जीवन उन्होंने अपने नए विचारों को अभिपुष्ट करने के लिए आवश्यक प्रायोगिक समर्थन एकत्रित करने में व्यतीत किया। वर्नर पहले स्विस रसायनज्ञ थे जिन्हें परमाणुओं की सहलग्नता एवं उपसहसंयोजन सिद्धांत पर किए गए कार्य के लिए 1913 में नोबेल पुरस्कार प्राप्त हुआ।

परमाणु/ आयन क्रमशः Ni^{2+}, Co^{3+} तथा Fe^{3+}, हैं। इन केंद्रीय परमाणुओं/आयनों को **लूइस अम्ल** भी कहा जाता है।

(ग) लिगन्ड

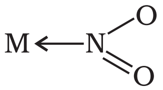
उपसहसंयोजन सत्ता में केंद्रीय परमाणु/आयन से परिबद्ध आयन अथवा अणु लिगन्ड कहलाते हैं। ये सामान्य आयन हो सकते हैं जैसे Cl^-, छोटे अणु हो सकते हैं जैसे H_2O या NH_3 बड़े अणु हो सकते हैं जैसे $H_2NCH_2CH_2NH_2$ या $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ अथवा बृहदणु भी हो सकते हैं जैसे प्रोटीन।

जब एक लिगन्ड, धातु आयन से एक दाता परमाणु द्वारा परिबद्ध होता है, जैसे Cl^-, H_2O या NH_3, तो लिगन्ड **एकदंतुर (unidentate)** कहलाता है। जब लिगन्ड दो दाता परमाणुओं द्वारा परिबद्ध हो सकता है, जैसे $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (एथेन-1, 2-डाइऐमीन) अथवा $C_2O_4^{2-}$ (ऑक्सैलेट), तो ऐसा लिगन्ड **द्विदंतुर** और जब एक लिगन्ड में अनेक दाता परमाणु उपस्थित हों, जैसा कि $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ में हैं, तो लिगन्ड **बहुदंतुर** कहलाता है। एथिलीनडाइऐमीनटेट्रा एसीटेट आयन ($EDTA^{4-}$) एक महत्वपूर्ण षट्दंतुर (hexadentate) लिगन्ड है। यह दो नाइट्रोजन तथा चार ऑक्सीजन परमाणुओं द्वारा एक केंद्रीय धातु आयन से जुड़ सकता है।



जब एक द्विदंतुर अथवा बहुदंतुर लिगन्ड अपने दो या अधिक दाता परमाणुओं का प्रयोग एक साथ एक ही धातु आयन से आबंधन के लिए करता है, तो यह **कीलेट** (chelate) लिगन्ड कहलाता है। ऐसे बंधनकारी समूहों की संख्या लिगेन्ड की **दंतुरता** या डेन्टिसिटी (denticity) कहलाती है। ऐसे संकुल, **कीलेट संकुल** (chelate complexes) कहलाते हैं तथा ये इसी प्रकार के एकदंतुर लिगन्ड युक्त संकुलों से अधिक स्थायी होते हैं। लिगन्ड, जिसमें दो भिन्न दाता परमाणु होते हैं, और उपसह संयोजन में इनमें से कोई

© NCERT not to be republished



नाइट्रिटो-N

M ⟵ O — N = O

नाइट्रिटो-O

M ⟵ SCN

थायोसायनेटो

M ⟵ NCS

आइसोथायोसायनेटो

भी एक भाग लेता है तो उसे **उभयदंती संलग्नी (उभदंती लिगन्ड)** कहते हैं। ऐसे लिगन्ड के उदाहरण हैं $-NO_2$ तथा SCN^- आयन। NO_2^- आयन केंद्रीय धातु परमाणु/आयन से या तो नाइट्रोजन द्वारा अथवा ऑक्सीजन द्वारा संयोजित हो सकता है। इसी प्रकार, SCN^- आयन सल्फर अथवा नाइट्रोजन परमाणु द्वारा संयोजित हो सकता है।

(घ) उपसहसंयोजन संख्या (Coordination Number)

एक संकुल में धातु आयन की उपसहसंयोजन संख्या (CN) उससे आबंधित लिगन्डों के उन दाता परमाणुओं की संख्या के बराबर होती है, जो सीधे धातु आयन से जुड़े हों।

उदाहरणार्थ, संकुल आयनों, $[PtCl_6]^{2-}$ तथा $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, में Pt तथा Ni की उपसहसंयोजन संख्या क्रमशः 6 तथा 4 हैं। इसी प्रकार संकुल आयनों, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ और $[Co(en)_3]^{3+}$, में Fe और Co दोनों की समन्वय संख्या 6 है क्योंकि $C_2O_4^{2-}$ तथा en, (एथेन-1,2-डाइऐमीन) द्विदंतुर लिगन्ड हैं।

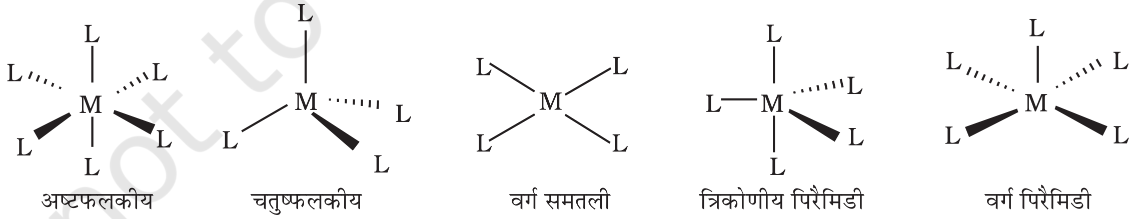
यहाँ यह जान लेना आवश्यक है कि केंद्रीय परमाणु/आयन की उपसहसंयोजन संख्या केंद्रीय परमाणु/आयन तथा लिगन्ड के मध्य बने केवल σ (सिग्मा) आबंधों की संख्या के आधार पर ही निर्धारित की जाती है। यदि लिगन्ड तथा केंद्रीय परमाणु/आयन के मध्य π (पाई) आबंध बने हों तो उन्हें नहीं गिना जाता।

(च) समन्वय मंडल (Coordination Sphere)

केंद्रीय परमाणु/ आयन से जुड़े लिगन्डों को गुरू कोष्ठक में लिखा जाता है तथा ये सभी मिलकर **समन्वय मंडल** (coordination sphere) कहलाते हैं। आयननीय समूह गुरू कोष्ठक के बाहर लिखे जाते हैं तथा ये प्रतिआयन कहलाते हैं। उदाहरणार्थ, संकुल $K_4[Fe(CN)_6]$, में $[Fe(CN)_6]^{4-}$ समन्वय मंडल है तथा K^+ प्रति आयन है।

(छ) समन्वय बहुफलक (Coordination Polyhedron)

केंद्रीय परमाणु/ आयन से सीधे जुड़े लिगन्ड परमाणुओं की दिक्स्थान व्यवस्था (spacial arrangement) को समन्वय बहुफलक कहते हैं। इनमें अष्टफलकीय, वर्ग समतलीय तथा चतुष्फलकीय मुख्य हैं। उदाहरणार्थ, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ अष्टफलकीय है, $[Ni(CO)_4]$ चतुष्फलकीय है तथा $[PtCl_4]^{2-}$ वर्ग समतलीय है। चित्र 5.1 में विभिन्न समन्वय बहुफलकों की आकृतियाँ दर्शायी गई हैं।



चित्र 5.1– विभिन्न समन्वय बहुफलकों की आकृतियाँ–M केंद्रीय परमाणु/आयन को तथा L एकदंतुर लिगन्ड को प्रदर्शित करता है।

(ज) केंद्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या

एक संकुल में केंद्रीय परमाणु से जुड़े सभी लिगन्डों को यदि उनके साझे के इलेक्ट्रॉन युगलों सहित हटा लिया जाए तो केंद्रीय परमाणु पर उपस्थित आवेश को उसकी ऑक्सीकरण संख्या कहते हैं। ऑक्सीकरण संख्या को उपसहसंयोजन सत्ता के नाम में केंद्रीय परमाणु के संकेत

© NCERT not to be republished

के साथ कोष्ठक में रोमन अंक से दर्शाया जाता है। उदाहरणार्थ, $[Cu(CN)_4]^{3-}$ में कॉपर का ऑक्सीकरण अंक +1 है तथा इसे Cu(I) लिखा जाता है।

(झ) होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक संकुल (Homoleptic and Heteroleptic Complexes)

संकुल जिनमें धातु परमाणु केवल एक प्रकार के दाता समूह से जुड़ा रहता है, उदाहरणार्थ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, होमोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं। संकुल जिनमें धातु परमाणु एक से अधिक प्रकार के दाता सूमहों से जुड़ा रहता है, उदाहरणार्थ $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$, हेट्रोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं।

5.3 उपसहसंयोजन यौगिकों का नामकरण

उपसहसंयोजन रसायन में, विशेषत: समावयवों पर विचार करते समय सूत्रों व नामों को असंदिग्ध तथा सुस्पष्ट तरीके से लिखने के लिए नामकरण का बहुत महत्व है। उपसहसंयोजन सत्ता के सूत्र तथा जो नाम अपनाए गए हैं वे *इंटरनेशनल यूनियन ऑफ प्योर एंड ऐप्लाइड कैमिस्ट्री* (IUPAC) की अनुशंसाओं पर आधारित हैं।

5.3.1 एककेंद्रकीय उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र

यौगिक का सूत्र उसके संघटन से संबंधित आधारभूत सूचना को संक्षिप्त तथा सुगम रूप से प्रकट करने का एक तरीका है। एककेंद्रकीय उपसहसंयोजन सत्ता में एक केंद्रीय धातु परमाणु होता है। सूत्र लिखते समय निम्नलिखित नियम प्रयुक्त होते हैं—

(i) सर्वप्रथम केंद्रीय परमाणु लिखा जाता है।

(ii) *तत्पश्चात* लिगन्डों को अंग्रेज़ी वर्णमाला के क्रम में लिखा जाता है। लिगन्ड की स्थिति उसके आवेश पर निर्भर नहीं करती।

(iii) बहुदंतुर लिगन्ड भी अंग्रेज़ी वर्णमाला के क्रम में लिखे जाते हैं। संकेताक्षर में लिखे हुए लिगन्ड के प्रथम अक्षर को ध्यान में रखकर वर्णमाला के क्रम में उसकी स्थिति निर्धारित की जाती है।

(iv) संपूर्ण उपसहसंयोजन सत्ता, आवेशित हो अथवा न हो, उसके सूत्र को एक गुरूकोष्ठक में लिखा जाता है। यदि लिगन्ड बहुपरमाणुक हों तो, उनके सूत्रों को कोष्ठक में लिखते हैं। संकेताक्षर में लिखे लिगन्ड को भी कोष्ठक में लिखते हैं।

(v) समन्वय मंडल धातु तथा लिगन्डों के सूत्रों के मध्य स्थान नहीं छोड़ा जाता।

(vi) जब आवेशयुक्त उपसहसंयोजन सत्ता का सूत्र बिना किसी प्रतिआयन के लिखते हैं तो उपसहसंयोजन सत्ता का आवेश गुरू कोष्ठक के बाहर दाईं ओर मूर्धांक (superscript) के रूप में लिखा जाता है जिसमें पहले आवेश की संख्या और फिर आवेश का चिह्न लिखते हैं। उदाहरणार्थ, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, आदि।

(vii) धनायन के आवेश को ऋणायन के आवेश से संतुलित किया जाता है।

नोट– *सन् 2004 में IUPAC ने अनुशंसा की है कि लिगन्डों को वर्णमाला के आधार पर चुनना चाहिए, आवेश के आधार पर नहीं।*

5.3.2 एककेंद्रकीय उपसहसंयोजन यौगिकों का नामकरण

उपसहसंयोजन यौगिकों के नाम योगात्मक नामकरण के सिद्धांत के आधार पर लिखे जाते हैं। इस प्रकार धातु के चारों ओर जुड़े समूहों को पहचानकर उनके नाम उपयुक्त गुणक सहित धातु के नाम से पूर्व सूचीबद्ध किए जाते हैं। उपसहसंयोजन यौगिकों के नामकरण में निम्नलिखित नियम प्रयुक्त होते हैं—

(i) धनायन अथवा ऋणायन दोनों में से कोई भी आवेशयुक्त उपसहसंयोजन सत्ता में सर्वप्रथम धनायन का नाम लिखा जाता है।

© NCERT not to be republished

(ii) केंद्रीय परमाणु/ आयन के नाम से पूर्व लिगन्डों के नाम वर्णमाला के क्रम में लिखे जाते हैं। (यह प्रक्रिया सूत्र लिखने के विपरीत है।)

(iii) ऋणावेशित लिगन्डों के नाम के अंत में – o आता है, उदासीन तथा धनावेशित लिगन्डों के नाम नहीं बदलते। कुछ अपवाद हैं, जैसे H_2O के लिए एक्वा NH_3 के लिए ऐम्मीन, CO के लिए कार्बोनिल तथा NO के लिए नाइट्रोसिल। जब इन्हें उपसहसंयोजन सत्ता के सूत्र में लिखना होता है तो इनको कोष्ठक ( ) में लिखा जाता है।

(iv) यदि उपसहसंयोजन सत्ता में एक ही प्रकार के लिगन्ड संख्या में एक से अधिक हों तो उनकी संख्या दर्शाने के लिए उनके नाम से पूर्व डाइ, ट्राइ आदि शब्द (पद) प्रयुक्त किए जाते हैं। जब लिगन्ड के नाम में आंकिक पूर्व लग्न हो तब बिस, ट्रिस, टेट्राकिस आदि शब्द (पद) प्रयुक्त होते हैं तथा ऐसे लिगन्ड कोष्ठक में लिखे जाते हैं। उदाहरणार्थ, $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ का नाम होगा–

डाइक्लोरिडोबिस(ट्राइफ़ेनिलफॉस्फीन)निकैल (II)

(v) धनावेशित, ऋणावेशित तथा उदासीन उपसहसंयोजन सत्ता में धातु की ऑक्सीकरण अवस्था को रोमन अंकों में कोष्ठक में दर्शाते हैं।

नोट– यहाँ यह ध्यान देने योग्य है कि सन् 2004 में IUPAC द्वारा की गई अनुशंसा के अनुसार ऋणावेशित लिगन्डों के नाम के अंत में -इडो (– ido) जुड़ता है, अत: क्लोरो को ***क्लोरिडो*** *लिखते हैं।*

(vi) यदि संकुल आयन एक धनायन हो तो धातु का नाम वही लिखते हैं जो तत्व का नाम होता है। उदाहरणार्थ, धनावेशित संकुल आयन में Co को कोबाल्ट तथा Pt को प्लैटिनम कहते हैं। यदि संकुल आयन एक ऋणायन हो तो धातु के नाम के अन्त में अनुलग्न - ऐट (ate) लगाया जाता है। उदाहरणार्थ, संकुल ऋणायन $\left[Co(SCN)_4\right]^{2-}$ में Co को कोबाल्टेट कहते हैं। कुछ धातुओं के लिए उनके संकुल ऋणायनों के नाम में धातु के लेटिन नाम प्रयुक्त होते हैं, उदाहरणार्थ, Fe के लिए फेरेट।

(vii) उदासीन संकुल का नाम भी संकुल धनायन की भांति ही लिखा जाता है।

निम्नलिखित उदाहरण उपसहसंयोजन यौगिकों की नामकरण प्रणाली स्पष्ट करते हैं–

1. **$[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$ का नाम निम्नलिखित होगा—**

ट्राइऐम्मीनट्राइएक्वाक्रोमियम (III) क्लोराइड

स्पष्टीकरण— संकुल आयन गुरू कोष्ठक में है, जो एक धनायन है। अंग्रेज़ी वर्ण माला के क्रमानुसार ऐम्मीन लिगन्ड एक्वा लिगन्ड से पूर्व लिखे जाते हैं। चूँकि इसमें तीन क्लोराइड आयन हैं इसलिए संकुल आयन पर +3 आवेश होना चाहिए। (चूँकि यौगिक आवेश की दृष्टि से उदासीन है) संकुल आयन पर विद्यमान आवेश तथा लिगन्डों पर उपस्थित आवेश के आधार पर धातु की ऑक्सीकरण संख्या की गणना की जा सकती है। इस उदाहरण में सभी लिगन्ड उदासीन अणु हैं। अत: क्रोमियम का ऑक्सीकरण अंक वही होगा जो संकुल आयन पर उपस्थित आवेश है, यहाँ यह + 3 है।

नोट– यहाँ यह ध्यान देने योग्य है कि धनायन व ऋणायन दोनों में एक ही प्रकार के धातु आयन हैं फिर भी इनमें धातुओं के नाम भिन्न हैं।

2. **$[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]_2(SO_4)_3$ का नाम निम्नलिखित होगा–**

ट्रिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)कोबाल्ट (III) सल्फेट

स्पष्टीकरण— इस अणु में सल्फेट प्रतिआयन है, क्योंकि यहाँ तीन सल्फेट आयन दो जटिल आयनों से आबंधित हैं, अत: प्रत्येक संकुल धनायन पर +3 आवेश होगा। इसके अतिरिक्त एथेन-1,2-डाइऐमीन एक उदासीन अणु है, अत: संकुल आयन में कोबाल्ट

© NCERT not to be republished

की ऑक्सीकरण संख्या +3 ही होनी चाहिए। यह स्मरण रहे कि एक आयनिक यौगिक के नाम में कभी भी धनायनों और ऋणायनों की संख्या नहीं दर्शायी जाती।

3. **$[Ag(NH_3)_2][Ag(CN)_2]$ का नाम निम्नलिखित होगा—**
डाइऐम्मीनसिल्वर(I)डाइसायनिडोअर्जेन्टेट(I)

उदाहरण 5.2 निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र लिखिए—

(i) टेट्राऐम्मीनएक्वाक्लोरिडोकोबाल्ट(III)क्लोराइड
(ii) पोटैशियम टेट्राहाइड्रॉक्सिडोजिंकेट(II)
(iii) पोटैशियम ट्राइऑक्सैलेटोऐलुमिनेट(III)
(iv) डाइक्लोरिडोबिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)कोबाल्ट(III)
(v) टेट्राकार्बोनिलनिकल(0)

हल (i) $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ (iii) $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ (v) $[Ni(CO)_4]$
(ii) $K_2[Zn(OH)_4]$ (iv) $[CoCl_2(en)_2]^+$

उदाहरण 5.3 निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए—

(i) $[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$ (iii) $[CoCl_2(en)_2]Cl$ (v) $Hg[Co(SCN)_4]$
(ii) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (iv) $[Co(NH_3)_5(CO_3)]Cl$

हल (i) डाइऐम्मीनक्लोरिडोनाइट्रिटो-N-प्लैटिनम (II)
(ii) पोटैशियम ट्राइऑक्सैलेटोक्रोमेट (III)
(iii) डाइक्लोरिडोबिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)कोबाल्ट (III)क्लोराइड
(iv) पेन्टाऐम्मीनकार्बोनेटोकोबाल्ट (III) क्लोराइड
(v) मर्क्यूरी (I) टेट्राथायोसायनेटो-S-कोबाल्टेट (III)

पाठ्यनिहित प्रश्न

5.1 निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र लिखिए–
(i) टेट्राऐम्मीनडाइएक्वाकोबाल्ट (III) क्लोराइड
(ii) पोटैशियम टेट्रासायनिडोनिकैलेट (II)
(iii) ट्रिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)क्रोमियम (III) क्लोराइड
(iv) ऐम्मीनब्रोमिडोक्लोरिडोनाइट्रिटो-N-प्लैटिनेट (II)
(v) डाइक्लोरोबिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)प्लैटिनम (IV) नाइट्रेट
(vi) आयरन(III)हेक्सासायनिडोफेरेट(II)

5.2 निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए–
(i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (iii) $K_3[Fe(CN)_6]$ (v) $K_2[PdCl_4]$
(ii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (iv) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (vi) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$

Rationalised 2023-24
© NCERT not to be republished

5.4 उपसहसंयोजन यौगिकों में समावयवता

समावयवी ऐसे दो या इससे अधिक यौगिक होते हैं जिनके रासायनिक सूत्र समान होते हैं परंतु परमाणुओं की व्यवस्था भिन्न होती है। परमाणुओं की भिन्न व्यवस्थाओं के कारण इनके एक या अधिक भौतिक अथवा रासायनिक गुणों में भिन्नता होती है। उपसहसंयोजन यौगिकों में दो प्रमुख प्रकार की समावयवताएं ज्ञात हैं। इनमें से प्रत्येक को पुन: प्रविभाजित किया जा सकता है।

1. **त्रिविम समावयवता**

   (क) ज्यामितीय समावयवता　　(ख) ध्रुवण समावयवता

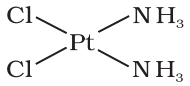
2. **संरचनात्मक समावयवता**

   (क) बंधनी समावयवता　　(ग) आयनन समावयवता

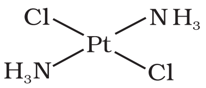
   (ख) उपसहसंयोजन समावयवता　　(घ) विलायकयोजन समावयवता

त्रिविमीय समावयवों के रासायनिक सूत्र व रासायनिक आबंध समान होते हैं परंतु उनकी दिक्-स्थान व्यवस्थाएं भिन्न होती हैं। संरचनात्मक समावयवों में आबंध भिन्न होते हैं। इन समावयवों का वर्णन विस्तार से नीचे किया जा रहा है।

5.4.1 ज्यामितीय समावयवता



समपक्ष समावयव *(cis)*

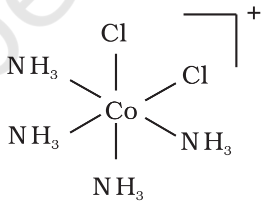


विपक्ष समावयव *(trans)*

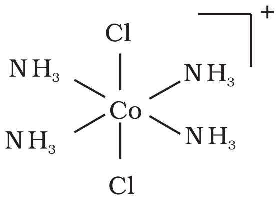
चित्र 5.2– $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ *के ज्यामितीय समावयव (समपक्ष एवं विपक्ष)*

इस प्रकार की समावयवता हेट्रोलेप्टिक संकुलों में पाई जाती है जिनमें लिगन्डों की भिन्न ज्यामितीय व्यवस्थाएं संभव हो सकती हैं। इस प्रकार के व्यवहार के प्रमुख उदाहरण 4 व 6 उपसहसंयोजन संख्या वाले संकुलों में पाए जाते हैं। $[MX_2L_2]$ सूत्र (X तथा L एकदंतुर लिगन्ड हैं) के वर्ग समतली संकुल में दो X लिगन्ड **समपक्ष** (cis) समावयव में पास-पास जुड़े रहते हैं अथवा **विपक्ष** (trans) समावयव में एक-दूसरे के विपरीत जैसा चित्र 5.2 में दर्शाया गया है।

MABXL (जहाँ A, B, X, L एकदंतुर लिगन्ड हैं) सूत्र वाले दूसरी प्रकार के वर्ग समतलीय संकुल के तीन समावयव होंगे– दो **समपक्ष** तथा एक **विपक्ष**। आप इनकी संरचनाएं बनाने का प्रयास कर सकते हैं। इस प्रकार की समावयवता चतुष्फलकीय ज्यामिति में संभव नहीं है परंतु $[MX_2L_4]$ सूत्र वाले अष्टफलकीय संकुलों में, जिनमें दो लिगन्ड X एक-दूसरे के **समपक्ष** या **विपक्ष** हों; ऐसा व्यवहार संभव है (चित्र 5.3)।



समपक्ष समावयव



विपक्ष समावयव

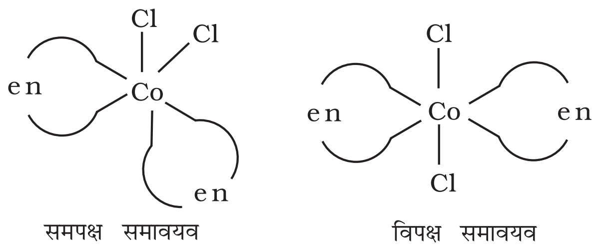
चित्र 5.3– $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ *के ज्यामितीय समावयव (समपक्ष एवं विपक्ष)*

इस प्रकार की समावयवता उन संकुलों में भी पाई जाती है जिनका सूत्र $[MX_2(L–L)_2]$ होता है तथा जिनमें द्विदंतुर लिगन्ड L–L होते हैं। उदाहरणार्थ, $[NH_2CH_2CH_2NH_2(en)]$ में (चित्र 5.4)।

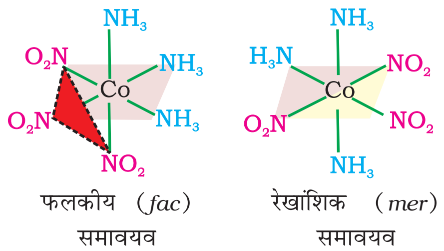
$[Ma_3b_3]$ प्रकार के अष्टफलकीय उपसहसंयोजन सत्ता जैसे $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ में एक अन्य प्रकार की ज्यामितीय समावयवता पाई जाती है। यदि एक ही लिगन्ड के तीन निकटवर्ती दाता परमाणु अष्टफलकीय फलक के कोनों पर स्थित हों तो **फलकीय** [facial, (fac)]

© NCERT not to be republished

समावयवी प्राप्त होते हैं। यदि ये तीन दाता परमाणु अष्टफलक के ध्रुववृत्त पर स्थित हों तो **रेखांशिक** [meridional (mer)] **समावयवी** प्राप्त होते हैं। (चित्र 5.5)।



चित्र 5.4– $[CoCl_2(en)_2]$ के ज्यामितीय समावयव (समपक्ष एवं विपक्ष)



चित्र 5.5– $Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ के फलकीय (fac) तथा रेखांशिक (mer) समावयवी

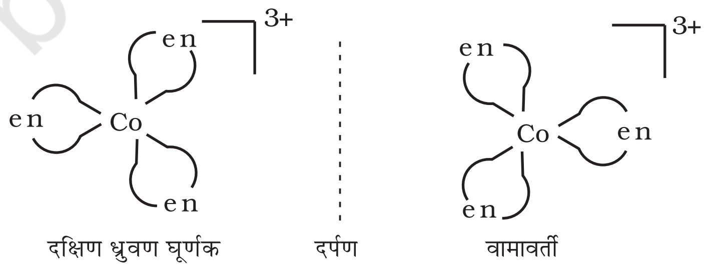
उदाहरण 5.4 वे चतुष्फलकीय संकुल जिनमें दो भिन्न प्रकार के एकदंतुर लिगन्ड केंद्रीय धातु आयन से जुड़े हों, ज्यामितीय समावयवता क्यों नहीं दर्शाते?

हल चतुष्फलकीय संकुल ज्यामितीय समावयवता नहीं दर्शाते, क्योंकि इनमें केंद्रीय धातु परमाणु से जुड़े एकदंतुर लिगन्डों की सापेक्ष स्थितियाँ आपस में एक जैसी होती हैं।

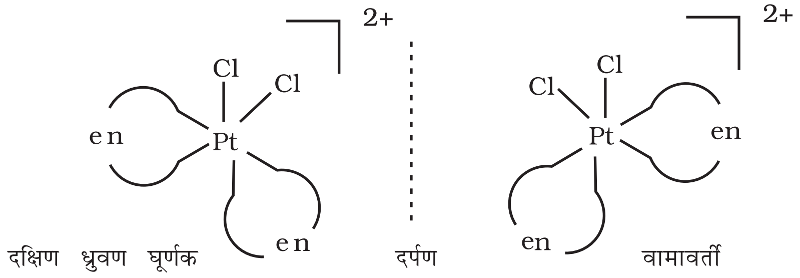
5.4.2 ध्रुवण समावयवता

ध्रुवण समावयव एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब होते हैं जिन्हें एक-दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता। इन्हें **प्रतिबिंब रूप** या एनैन्टिओमर (enantiomers) कहते हैं। अणु अथवा आयन जो एक-दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किए जा सकते, **काइरल** (*chiral*) कहलाते हैं। ये दो रूप दक्षिण-ध्रुवण घूर्णक (*d*) और वामावर्ती (*l*) कहलाते हैं, यह इस बात पर निर्भर करता है कि ये ध्रुवणमापी (polarimeter) में समतल ध्रुवित प्रकाश को किस दिशा में घूर्णित करते हैं (*d* दाईं तरफ़ घूर्णित करता है तथा *l* बाईं तरफ़)। प्रकाशिक समावयवता सामान्य रूप से द्विदंतुर लिगन्ड युक्त अष्टफलकीय संकुलों में पाई जाती है (चित्र 5.6)। $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ के समान उपसहसंयोजक समूह में केवल समपक्ष रूप प्रकाशिक समावयवता दर्शाता है (चित्र 5.7)।

चित्र 5.6– $[Co(en)_3]^{3+}$ के ध्रुवण समावयव (d तथा l)



चित्र 5.7– समपक्ष, $[Pt\ Cl_2\ (en)_2]^{2+}$ के ध्रुवण समावयव (d तथा l)

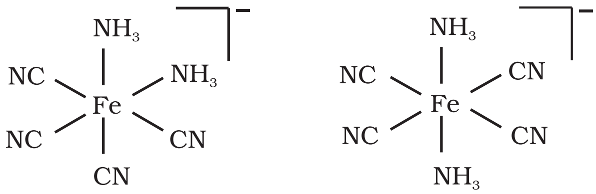


Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

उदाहरण 5.5 $[Fe(NH_3)_2(CN)_4]^-$ के ज्यामितीय समावयवों की संरचनाएं दर्शाइए।

हल



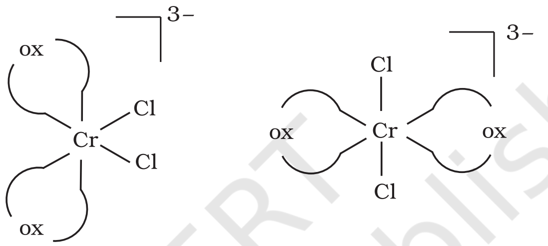
समपक्ष समावयव   विपक्ष समावयव

उदाहरण 5.6 निम्नलिखित दो उपसहसंयोजन सत्ता में से कौन-सा काइरल (ध्रुवण घूर्णक) है?

(क) **समपक्ष** $-[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

(ख) **विपक्ष** $-[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

हल ये दो उपसहसंयोजन सत्ता निम्न प्रकार से प्रदर्शित की जा सकती हैं –



(क) **समपक्ष** $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ (ख) **विपक्ष** $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

इन दोनों में से (क) समपक्ष- $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ काइरल (ध्रुवण घूर्णक) है।

© NCERT not to be republished

5.4.3 बंधनी समावयवता

उभयदंती संलग्नी युक्त उपसहसंयोजन यौगिक में बंधनी समावयवता पाई जाती है। इस प्रकार की समावयवता का एक सरल उदाहरण है— थायोसायनेट लिगन्ड, NCS^-, युक्त संकुल यह लिगन्ड नाइट्रोजन द्वारा धातु से बंधित हो कर M–NCS तथा सल्फर द्वारा बंधित होकर M–SCN देता है। जॉरजेनसेन ने $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$, संकुल में इस प्रकार के व्यवहार की खोज की। संकुल, जिसमें नाइट्राइट लिगन्ड ऑक्सीजन के द्वारा (–ONO) धातु से जुड़ा रहता है, लाल रंग का होता है तथा जिसमें नाइट्राइट लिगन्ड नाइट्रोजन ($-NO_2$) के द्वारा धातु से जुड़ता है, पीले रंग का होता है।

5.4.4 उपसहसंयोजन समावयवता

किसी संकुल में उपस्थित भिन्न धातुओं की धनायनिक एवं ऋणायनिक उपसहसंयोजन सत्ता के मध्य लिगन्डों के अंतरपरिवर्तन से इस प्रकार की समावयवता उत्पन्न होती है। संकुल $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ इसका एक उदाहरण है, जिसमें NH_3 लिगन्ड Co^{3+} से बंधित हैं तथा CN^- लिगन्ड Cr^{3+} से। इसके उपसहसंयोजन समावयव $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ में, NH_3 लिगन्ड Cr^{3+} से जुड़े हैं तथा CN^- लिगन्ड Co^{3+} से।

5.4.5 आयनन समावयवता

जब किसी संकुल में उसका प्रतिआयन स्वयं एक संभावित लिगन्ड हो तथा किसी लिगन्ड को प्रतिस्थापित कर सके और विस्थापित लिगन्ड प्रतिआयन बन सके, तो इस प्रकार की समावयवता उत्पन्न होती है। संकुल $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$ तथा $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ आयनन समावयवता के उदाहरण हैं।

5.4.6 विलायकयोजन समावयवता

जब जल विलायक के रूप में प्रयुक्त होता है तो इस प्रकार की समावयवता '**हाइड्रेट समावयवता**' कहलाती है। यह आयनन समावयवता के समान है। विलायकयोजन समावयवों में केवल इतना अंतर होता है कि एक समावयव में विलायक अणु धातु आयन से लिगन्ड के रूप में सीधा बंधित रहता है तथा दूसरे समावयव में विलायक अणु संकुल के क्रिस्टल जालक में मुक्त रूप से विद्यमान रहता है। इस प्रकार का एक उदाहरण है— एक्वासंकुल $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (बैंगनी) तथा इसका विलायकयोजन समावयव $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (भूरा-हरा)।

पाठ्यनिहित प्रश्न

5.3 निम्नलिखित संकुलों द्वारा प्रदर्शित समावयवता का प्रकार बतलाइए तथा इन समावयवों की संरचनाएं बनाइए।

(i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ (ii) $[Co(en)_3]Cl_3$

(iii) $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$ (iv) $[Pt(NH_3)(H_2O)Cl_2]$

5.4 इसका प्रमाण दीजिए कि $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ तथा $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Cl$ आयनन समावय हैं।

5.5 उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन

उपसहसंयोजक यौगिकों में आबंधन की प्रकृति का वर्णन सर्वप्रथम वर्नर ने किया था। परंतु यह सिद्धांत निम्न आधारभूत प्रश्नों का उत्तर नहीं दे सका–

(i) क्यों कुछ ही तत्वों में उपसहसंयोजन यौगिक बनाने का विशिष्ट गुण पाया जाता है?

(ii) उपसहसंयोजन यौगिकों के आबंधों में दिशात्मक गुण क्यों पाए जाते हैं?

(iii) क्यों उपसहसंयोजन यौगिकों में विशिष्ट चुंबकीय तथा ध्रुवण घूर्णक गुण पाए जाते हैं?

उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन की प्रकृति को समझने के लिए अनेक प्रस्ताव दिए गए यथा संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT), क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (CFT), लिगन्ड क्षेत्र सिद्धांत (LFT), आण्विक कक्षक सिद्धांत (MOT)। हम यहाँ केवल VBT तथा CFT के प्राथमिक विवेचन पर ही अपना ध्यान केंद्रित करेंगे।

5.5.1 संयोजकता आबंध सिद्धांत

इस सिद्धांत के अनुसार, लिगन्डों के प्रभाव में धातु परमाणु/ आयन अपने $(n-1)d$, ns, np अथवा ns, np, nd कक्षकों का उपयोग **संकरण** के लिए कर सकता है जिससे विभिन्न ज्यामितियों जैसे अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय, वर्ग समतली आदि के समकक्ष कक्षक उपलब्ध हो सकें (सारणी 5.2)। ये संकरित कक्षक उन लिगन्ड कक्षकों के साथ अतिव्यापन करते हैं जो अपना इलेक्ट्रॉन युगल आबंधन के लिए इन्हें दान करते हैं। इसे निम्न उदाहरणों द्वारा स्पष्ट किया गया है।

सारणी 5.2– कक्षकों की संख्या तथा संकरणों के प्रकार

समन्वय संख्या	संकरण का प्रकार	संकरित कक्षकों का आकाशीय वितरण
4	sp^3	चतुष्फलकीय
4	dsp^2	वर्ग समतली
5	sp^3d	त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी
6	sp^3d^2	अष्टफलकीय
6	d^2sp^3	अष्टफलकीय

© NCERT not to be republished

संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर संकुल के चुंबकीय व्यवहार से सामान्यतः इसकी ज्यामिति का अनुमान लगाया जा सकता है।

प्रतिचुंबकीय अष्टफलकीय संकुल $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ में, कोबाल्ट आयन +3 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^6$ है। इसकी संकरण योजना निम्न प्रकार से है–

Co^{3+} आयन के कक्षक	↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ (3d)	☐ (4s)	☐☐☐ (4p)
Co^{3+} के d^2sp^3 संकरित कक्षक	↑↓ | ↑↓ | ↑↓ (3d)	☐☐☐☐☐☐ (d^2sp^3 संकरण)	
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (आंतरिक कक्षक या निम्न प्रचक्रण संकुल)	↑↓ | ↑↓ | ↑↓ (3d)	↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ (छः NH_3 अणुओं से प्राप्त छः इलेक्ट्रॉन युगल)	

छः NH_3 अणुओं से प्रत्येक का एक इलेक्टॉन युगल छः संकरित कक्षकों में स्थान ग्रहण करता है। इस प्रकार संकुल की ज्यामिति अष्टफलकीय है तथा अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की अनुपस्थिति के कारण यह प्रतिचुंबकीय है। इस संकुल के निर्माण के लिए संकरण में आंतरिक *d* कक्षक (3*d*) प्रयुक्त होते हैं, संकुल, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ **आंतरिक कक्षक संकुल** (inner orbital complex) या **निम्न प्रचक्रण संकुल** (low spin complex) या **प्रचक्रण युग्मित संकुल** (spin paired complex) कहलाता है। अनुचुंबकीय अष्टफलकीय संकुल, $[CoF_6]^{3-}$ संकरण (sp^3d^2) के लिए बाह्य कक्षक (4*d*) प्रयुक्त करता है। इसीलिए यह **बाह्य कक्षक** (outer orbital) या **उच्च प्रचक्रण** (high spin) या **प्रचक्रण मुक्त संकुल** (spin free complex) कहलाता है। इस प्रकार–

CO^{3+} आयन के कक्षक	↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ (3d)	☐ (4s)	☐☐☐ (4p)	☐☐☐☐☐ (4d)
Co^{3+} के d^2sp^3 संकरित कक्षक	↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ (3d)	☐☐☐☐☐☐ (sp^3d^2 संकरण)	☐☐☐ (4d)	
$[CoF_6]^{3-}$ (बाह्य कक्षक या उच्च प्रचक्रण संकुल)	↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ (3d)	↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ (छः F^- आयनों से छः इलेक्ट्रॉन युगल)	☐☐☐ (4d)	

चतुष्फलकीय संकुलों में एक *s* तथा तीन *p* कक्षक के संकरण से चार समतुल्य कक्षक बनते हैं जो चतुष्फलकीय रूप से अभिविन्यासित होते हैं। यह $[NiCl_4]^{2-}$ के लिए नीचे दर्शाया गया है। यहाँ निकैल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^8$ है। इसकी संकरण योजना को अगले पृष्ठ पर चित्र में दर्शाया गया है।

प्रत्येक Cl^- आयन एक इलेक्ट्रॉन युगल दान करता है। दो अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण यौगिक अनुचुंबकीय है। इसी प्रकार, $[Ni(CO)_4]$ की ज्यामिति चतुष्फलकीय परंतु प्रतिचुंबकीय है, क्योंकि निकैल शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इसमें अयुगलित इलेक्ट्रॉन नहीं हैं।

© NCERT not to be republished

Rationalised 2023-24

Ni^{2+} आयन के कक्षक	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	☐	☐ ☐ ☐
	$3d$	$4s$	$4p$
Ni^{2+} के sp^3 संकरित कक्षक	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	☐ ☐ ☐ ☐	
	$3d$	sp^3 संकरण	
$[NiCl_4]^{2-}$ (उच्च प्रचक्रण संकुल)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	
	$3d$	4 Cl^- से इलेक्ट्रॉनों के चार युगल	

वर्ग समतलीय संकुलों में dsp^2 संकरण पाया जाता है। $[Ni(CN)_4]^{2-}$ इसका एक उदाहरण है। यहाँ निकैल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^8$ है। इसकी संकरण योजना निम्न है–

Ni^{2+} आयन के कक्षक	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	☐	☐ ☐ ☐
	$3d$	$4s$	$4p$
Ni^{2+} के dsp^2 संकरित कक्षक	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	☐ ☐ ☐ ☐	☐
	$3d$	dsp^2 संकरण	$4p$
$[Ni(CN)_4]^{2-}$ (निम्न प्रचक्रण संकुल)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	☐
	$3d$	4CN^- समूहों से प्राप्त इलेक्ट्रॉनों के चार युगल	$4p$

प्रत्येक संकरित कक्षक एक सायनाइड आयन से एक इलेक्ट्रॉन युगल प्राप्त करता है। अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की अनुपस्थिति के कारण संकुल प्रतिचुंबकीय है। यह मुख्य रूप से ध्यान देने योग्य है कि संकरित कक्षकों का वास्तविक अस्तित्व नहीं है। वास्तव में, संकरण प्रयुक्त परमाणु कक्षकों के तरंग फलन का एक गणितीय परिचालन है।

5.5.2 उपसहसंयोजन यौगिकों के चुंबकीय गुण

उपसहसंयोजन यौगिकों के चुंबकीय आघूर्ण का मापन चुंबकीय प्रवृत्ति (magnetic susceptibility) प्रयोगों द्वारा किया जा सकता है। इसके परिणामों का उपयोग संकुलों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या तथा संरचनाओं की जानकारी के लिए किया जा सकता है।

प्रथम संक्रमण श्रेणी के धातुओं के उपसहसंयोजन यौगिकों के चुंबकीय आँकड़ों का विवेचनात्मक अध्ययन कुछ जटिलता दर्शाता है। धातु आयनों के लिए जिनके d कक्षकों में तीन तक इलेक्ट्रॉन होते हैं, जैसे Ti^{3+} (d^1); V^{3+} (d^2); Cr^{3+} (d^3); इनमें $4s$ तथा $4p$ के कक्षकों के साथ अष्टफलकीय संकरण हेतु दो d कक्षक उपलब्ध हैं। इन मुक्त आयनों तथा इनकी उपसहसंयोजन सत्ता का चुंबकीय व्यवहार समान होता है। जब तीन से अधिक $3d$ इलेक्ट्रॉन उपस्थित हों तो अष्टफलकीय संकरण हेतु आवश्यक $3d$ कक्षकों के युगल सीधे उपलब्ध नहीं होते (हुंड के नियमानुसार)। इस प्रकार, d^4 (Cr^{2+}, Mn^{3+}), d^5 (Mn^{2+}, Fe^{3+}), d^6 (Fe^{2+}, Co^{3+}) के लिए रिक्त d कक्षकों के युगल केवल $3d$ इलेक्ट्रॉनों के युगलित होने से उपलब्ध होते हैं, फलस्वरूप क्रमशः दो, एक व शून्य अयुगलित इलेक्ट्रॉन बचे रहते हैं।

अनेक स्थितियों, विशेषतौर से d^6 युक्त आयनों के उपसहसंयोजन यौगिकों में, चुंबकीय मान उच्चतम प्रचक्रण युग्मन से मेल खाते हैं। परंतु, d^4 और d^5 स्पीशीज़ से युक्त आयनों

© NCERT not to be republished

के युक्त संकुलों में जटिलताएं पाई जाती हैं। $[Mn(CN)_6]^{3-}$ का चुंबकीय आघूर्ण दो अयुगलित इलेक्ट्रॉनों के कारण है जबकि $[MnCl_6]^{3-}$ का चुंबकीय आघूर्ण चार अयुगलित इलेक्ट्रॉनों के कारण है; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ का चुंबकीय आघूर्ण एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन के कारण है जबकि $[FeF_6]^{3-}$ का अनुचुंबकीय आघूर्ण पाँच अयुगलित इलेक्ट्रॉनों के लिए है। $[CoF_6]^{3-}$ चार अयुगलित इलेक्ट्रॉन युक्त अनुचुंबकीय संकुल आयन है जबकि $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ प्रतिचुंबकीय। यह असंगति संयोजकता आबंध सिद्धांत द्वारा आंतरिक कक्षक तथा बाह्य कक्षक संकुलों के बनने के आधार पर स्पष्ट की जा सकती है। $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ तथा $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ आंतरिक कक्षक संकुल हैं तथा प्रत्येक में धातु की संकरण अवस्था d^2sp^3 है। इनमें पहले दो संकुल अनुचुंबकीय तथा तीसरा प्रतिचुंबकीय है। दूसरी ओर $[MnCl_6]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$ तथा $[CoF_6]^{3-}$ बाह्य कक्षक संकुल हैं जिनमें धातु की संकरण अवस्था sp^3d^2 है और इनकी अनुचुंबकीय प्रकृति क्रमशः चार, पाँच और चार अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण है।

उदाहरण 5.7 $[MnBr_4]^{2-}$ के 'केवल-प्रचक्रण' चुंबकीय आघूर्ण का मान 5.9 BM है। संकुल आयन की ज्यामिति बतलाइए।

हल चूँकि संकुल आयन में Mn^{2+} आयन की समन्वय संख्या 4 है, अतः यह या तो चतुष्फलकीय (sp^3 संकरण) या वर्गसमतल (dsp^2 संकरण) होगा। परंतु इस संकुल आयन का चुंबकीय आघूर्ण 5.9 BM है अतः d कक्षकों में पाँच अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण इसकी आकृति चतुष्फलकीय होनी चाहिए न कि वर्ग समतलीय।

5.5.3 संयोजकता आबंध सिद्धांत की सीमाएं

यद्यपि संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT), उपसहसंयोजन यौगिकों के बनने तथा उनकी संरचनाओं एवं चुंबकीय व्यवहार का व्यापक स्तर पर स्पष्टीकरण देता है, फिर भी इसमें निम्नलिखित कमियाँ हैं –

(i) इसमें अनेक प्रकार के पूर्वानुमान हैं।

(ii) यह चुंबकीय आँकड़ों की कोई मात्रात्मक व्याख्या नहीं देता।

(iii) यह उपसहसंयोजन यौगिकों द्वारा दर्शाए गए रंगों का स्पष्टीकरण नहीं देता।

(iv) यह उपसहसंयोजन यौगिकों के ऊष्मागतिकीय और गतिक स्थायित्व की कोई भी मात्रात्मक व्याख्या नहीं करता।

(v) यह 4 समन्वयी संकुलों के लिए चतुष्फलकीय तथा वर्गसमतल संरचनाओं का सही अनुमान नहीं लगा पाता।

(vi) यह दुर्बल तथा प्रबल लिगन्डों के मध्य विभेद नहीं करता।

5.5.4 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (CFT) एक स्थिर वैद्युत मॉडल है जिसके अनुसार धातु-लिगन्ड आबंध आयनिक होते हैं जो केवल धातु आयन तथा लिगन्ड के मध्य स्थिरवैद्युत अन्योन्य क्रियाओं द्वारा उत्पन्न होते हैं। ऋणावेशित लिगन्डों को एक बिंदु आवेश के रूप में एवं उदासीन लिगन्डों को बिंदु द्विध्रुवों के रूप में माना जाता है। किसी विलगित गैसीय धातु परमाणु/ आयन के पाँचों d-कक्षकों की ऊर्जा का मान बराबर होता है अर्थात ये अपभ्रष्ट (degenerate) अवस्था में होते हैं। यह अपभ्रष्ट अवस्था तब तक बनी रहती है जब तक कि धातु परमाणु/ आयन के चारों ओर ऋणावेशों का एक गोलीयतः सममित क्षेत्र रहता है। परंतु किसी संकुल में जब यह ऋणावेशित क्षेत्र लिगन्डों के कारण (या तो ऋणायन या किसी द्विध्रुवीय अणु के

© NCERT not to be republished

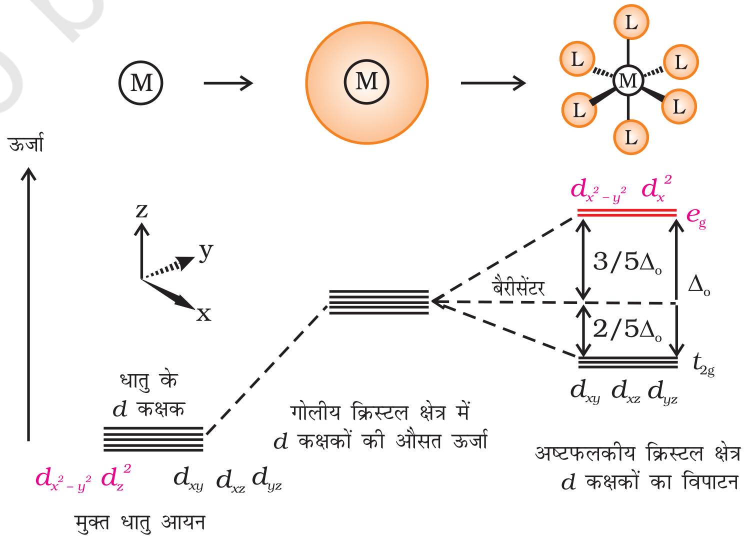
ऋणात्मक भाग जैसे NH_3 या H_2O) होता है तो असममित हो जाता है और d कक्षकों की समभ्रंश अवस्था (degeneracy) समाप्त हो जाती है। इसके परिणामस्वरूप d कक्षकों का विपाटन हो जाता है। यह विपाटन (splitting) क्रिस्टल क्षेत्र की प्रकृति पर निर्भर करता है। हम यहाँ विभिन्न क्रिस्टल क्षेत्रों में विपाटन को स्पष्ट करेंगे।

(क) अष्टफलकीय उपसहसंयोजन समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

एक अष्टफलकीय उपसहसंयोजन सत्ता, जिसमें धातु परमाणु/आयन छः लिगन्डों द्वारा घिरा रहता है, में धातु के d कक्षकों के इलेक्ट्रॉनों तथा लिगन्डों के इलेक्ट्रॉनों (या ऋणावेश) के मध्य प्रतिकर्षण होता है। जब धातु का d कक्षक लिगन्ड से दूर न होकर सीधा निर्दिष्ट होता है तो प्रतिकर्षण अधिक होता है। इस प्रकार $d_{x^2-y^2}$ तथा d_{z^2} कक्षक, जो लिगन्ड की दिशा वाले अक्षों पर हैं, अधिक प्रतिकर्षण अनुभव करते हैं तथा उनकी ऊर्जा में वृद्धि हो जाती है एवं d_{xy}, d_{yz} और d_{xz} कक्षक, जो अक्षों के मध्य निर्दिष्ट होते हैं, की ऊर्जा गोलीय क्रिस्टल क्षेत्र की औसत ऊर्जा की तुलना में घट जाती है। इस प्रकार अष्टफलकीय संकुल में लिगन्ड इलेक्ट्रॉन-धातु इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षणों के कारण d कक्षकों की अपभ्रष्टता (degeneracy) हट जाती है तथा तीन निम्न ऊर्जा वाले, t_{2g} कक्षकों तथा दो उच्च ऊर्जा वाले, e_g कक्षकों के दो समुच्चय बनते हैं। इस प्रकार समान ऊर्जा वाले कक्षकों का, लिगन्डों की निश्चित ज्यामिति में उपस्थिति से दो समुच्चयों में विपाटन **क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन** (crystal field splitting) कहलाता है तथा समुच्चयों की ऊर्जा के अंतर को Δ_o (यहाँ o अधोलिखित अष्टफलक (octahedral) के लिए है) से दर्शाते हैं (चित्र 5.8)। इस प्रकार दो e_g कक्षकों की ऊर्जा में $(3/5)\,\Delta_o$ के बराबर वृद्धि होती है तथा तीन t_{2g} कक्षकों की ऊर्जा में $(2/5)\Delta_o$ के बराबर कमी आती है।

क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन, Δ_o लिगन्ड तथा धातु आयन पर विद्यमान आवेश से उत्पन्न क्षेत्र पर निर्भर करता है। कुछ लिगन्ड प्रबल क्षेत्र उत्पन्न कर सकते हैं तथा ऐसी स्थिति में विपाटन अधिक होता है जबकि अन्य, दुर्बल क्षेत्र उत्पन्न करते हैं जिसके फलस्वरूप d कक्षकों का विपाटन कम होता है। सामान्यत: लिगन्डों को उनके बढ़ती हुई क्षेत्र प्रबलता के क्रम में एक श्रेणी में निम्नानुसार व्यवस्थित किया जा सकता है—

$$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < S^{2-} < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < edta^{4-} < NH_3 < en < CN^- < CO$$



चित्र 5.8– अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में d कक्षकों का विपाटन

© NCERT not to be republished

इस प्रकार की श्रेणी **स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी** (spectrochemical series) कहलाती है। यह विभिन्न लिगन्डों के साथ बने संकुलों द्वारा प्रकाश के अवशोषण पर आधारित प्रायोगिक तथ्यों द्वारा निर्धारित श्रेणी है। आइए, हम अष्टफलकीय उपसहसंयोजन सत्ता में उपस्थित धातु आयन के d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के वितरण को समझें। स्पष्टत:, d इलेक्ट्रॉन निम्न ऊर्जा वाले किसी एक t_{2g} कक्षक में जाएगा। d^2 तथा d^3 उपसहसंयोजन सत्ता में, हुंड के नियमानुसार d इलेक्ट्रॉन t_{2g} कक्षकों में अयुगलित रहते हैं। d^4 आयनों के लिए, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के प्रारूप की दो संभावनाएं हैं– (i) चतुर्थ इलेक्ट्रॉन t_{2g} कक्षकों में पहले से विद्यमान इलेक्ट्रॉन के साथ युगलित हो सकता है या (ii) यह e_g स्तर में स्थान ग्रहण कर, युग्मन ऊर्जा के व्यय से बचता है। इनमें से कौन सी संभावना बनती है यह क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन, Δ_o तथा युग्मन ऊर्जा P(P एक कक्षक में इलेक्ट्रॉन युग्मन के लिए आवश्यक ऊर्जा है।) के तुलनात्मक परिमाण पर निर्भर करता है।

निम्नलिखित दो विकल्प हैं–

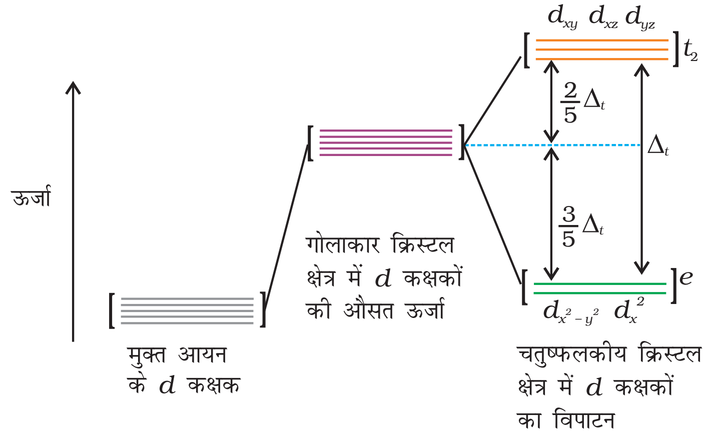
(i) यदि $\Delta_o < P$, हो तो चौथा इलेक्ट्रॉन किसी एक e_g कक्षक में जायेगा तथा अभिविन्यास $t_{2g}^3e_g^1$ प्राप्त होगा। लिगन्ड जिनके लिए $\Delta_o < P$ होता है, **दुर्बल क्षेत्र लिगन्ड** कहलाते हैं और ये उच्च प्रक्रण (high spin) संकुल बनाते हैं।

(ii) यदि $\Delta_o > P$ हो तो, यह ऊर्जा की दृष्टि से अधिक अनुकूल होता है, अत: चौथा इलेक्ट्रॉन किसी एक t_{2g} कक्षक में जाएगा जिससे इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $t_{2g}^4e_g^0$ प्राप्त होगा। लिगन्ड जो इस प्रकार का प्रभाव उत्पन्न करते हैं **प्रबल क्षेत्र लिगन्ड** (strong field ligands) कहलाते हैं तथा ये निम्न प्रचक्रण संकुल बनाते हैं।

गणनाएं दर्शाती हैं कि d^4 से d^7 वाली उपसहसंयोजन सत्ता दुर्बल क्षेत्र संकुलों की अपेक्षा प्रबल क्षेत्र में अधिक स्थायी होते हैं।

(ख) चतुष्फलकीय उपसहसंयोजन समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

चतुष्फलकीय सहसंयोजन सत्ता के विरचन में, d कक्षकों का विपाटन अष्टफलकीय से उलटा (चित्र 5.9) तथा कम होता है। समान धातु, समान लिगन्डों तथा समान धातु-लिगन्ड दूरी के लिए, यह दिखाया जा सकता है कि $\Delta_t = 4/9\,\Delta_0$, अत: कक्षकों की विपाटन ऊर्जा इतनी अधिक नहीं होती जो इलेक्ट्रॉनों को युग्मन के लिए बाध्य करे। इसीलिए, निम्न प्रचक्रण (low spin) विन्यास विरले ही देखा जाता है। 'g' सब्सक्रिप्ट का उपयोग अष्टफलकीय एवं वर्ग समतली संकुलों में करते हैं जिनमें समरूपता केन्द्र होता है। चूँकि चतुष्फलकीय संकुलों में समरूपता केन्द्र नहीं होता अत: ऊर्जा स्तर में 'g' सब्सक्रिप्ट का उपयोग नहीं करते।



चित्र 5.9– चतुष्फलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में d कक्षकों का विपाटन

© NCERT not to be republished

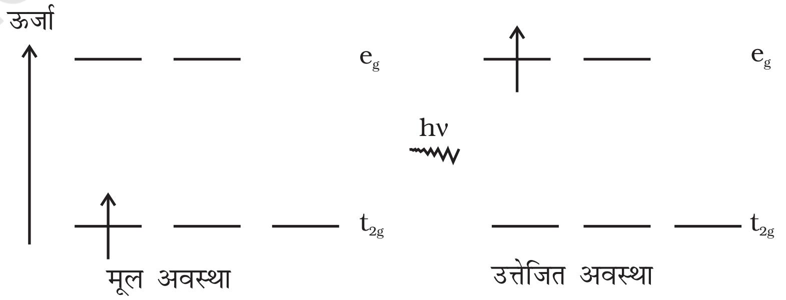
5.5.5 उपसहसंयोजन यौगिकों में रंग

इससे पहले के एकक में हमने पढ़ा कि संक्रमण धातुओं के संकुलों की एक विशेषता उनके रंगों का विस्तृत परास है। इसका अर्थ है कि जब श्वेत प्रकाश प्रतिदर्श (Sample) में से होकर बाहर निकलता है तो ये उसका कुछ भाग अवशोषित कर लेते हैं अतः बाहर निकलने वाला प्रकाश अब श्वेत नहीं रहता। संकुल का रंग वह दिखाई देता है जो उसके द्वारा अवशोषित रंग का पूरक होता है। पूरक रंग अवशेष तरंग दैर्घ्य द्वारा उत्पन्न होता है। यदि संकुल हरा रंग अवशोषित करता है, तो यह लाल दिखाई पड़ता है। सारणी 5.3 में विभिन्न अवशोषित तरंगदैर्घ्य (वेवलेंथ) तथा प्रेक्षित रंग के मध्य संबंध दर्शाया गया है।

सारणी 5.3– कुछ उपसहसंयोजन सत्ताओं के प्रेक्षित रंग तथा अवशोषित प्रकाश तरंगदैर्घ्य के बीच संबंध

उपसहसंयोजक समूह	अवशोषित प्रकाश का तरंगदैर्घ्य (nm)	अवशोषित प्रकाश का रंग	उपसहसंयोजक समूह का रंग
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	535	पीला	बैंगनी
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	500	नीला-हरा	लाल
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	475	नीला	पीला-नारंगी
$[Co(CN)_6]^{3-}$	310	पराबैंगनी (दृश्य प्रक्षेत्र नहीं है)	हल्का पीला
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	600	लाल	नीला
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	498	नीला-हरा	नील लोहित

उपसहसंयोजन यौगिकों में रंगों की व्याख्या क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर सहज ही की जा सकती है। संकुल $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ का उदाहरण लें जो बैंगनी रंग का है। यह एक अष्टफलकीय संकुल है जिसमें धातु के d कक्षक का एक इलेक्ट्रॉन (Ti^{3+} एक $3d^1$ निकाय खाली है) संकुल की निम्नतम ऊर्जा अवस्था में t_{2g} कक्षक में है। इस इलेक्ट्रॉन के लिए उपलब्ध इससे अगली उच्च अवस्था रिक्त e_g कक्षक है। यदि संकुल पीले-हरे क्षेत्र की ऊर्जा के संगत प्रकाश का अवशोषण करे तो इलेक्ट्रॉन t_{2g} स्तर से e_g स्तर पर उत्तेजित हो जाता है $\left(t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1\right)$। इसके फलस्वरूप संकुल बैंगनी दिखाई देता है (चित्र 5.10)। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत यह मानता है कि उपसहसंयोजन यौगिकों का रंग इलेक्ट्रॉन के d-d संक्रमण (Transition) के कारण होता है।



चित्र 5.10– $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ में एक इलेक्ट्रॉन का संक्रमण (Transition)

यह ध्यान देना महत्वपूर्ण है कि लिगन्ड की अनुपस्थिति में, क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन नहीं होता, अतः पदार्थ रंगहीन होता है। उदाहरणार्थ, $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ को गरम करने पर इसमें

© NCERT not to be republished

से जल निकल जाने के कारण यह रंगहीन हो जाता है। इसी प्रकार अजलीय $CuSO_4$ श्वेत होता है परंतु $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ नीले रंग का होता है। संकुल के रंग पर लिगन्ड के प्रभाव को $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ के उदाहरण द्वारा दर्शाया जा सकता है। जो निकैल (II) क्लोराइड को जल में विलेय करने पर बनता है। यदि इसमें धीरे-धीरे द्विदंतुर लिगन्ड, एथेन-1, 2-डाइऐमीन (en) को आणविक अनुपातों, en:Ni, 1:1, 2:1, 3:1, में मिलाया जाए तो निम्नलिखित अभिक्रियाएं तथा उनसे संबंधित रंग परिवर्तन होते हैं। इस शृंखला को चित्र 5.11 में दर्शाया गया है–

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(aq) + en(aq) \rightarrow [Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}(aq) + 2H_2O$$

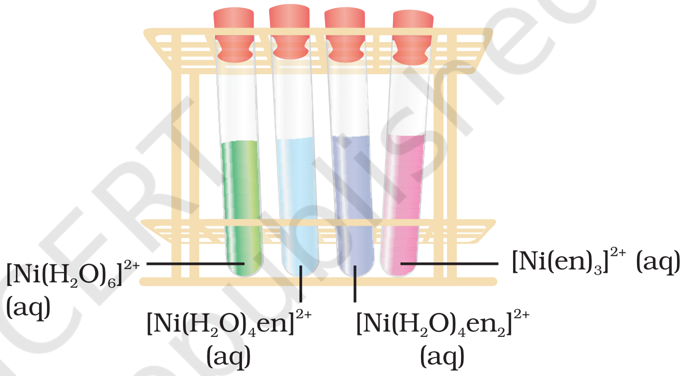
हरा → हल्का नीला

$$[Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}(aq) + en(aq) \rightarrow [Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}(aq) + 2H_2O$$

नीला/नीललोहित

$$[Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}(aq) + en(aq) \rightarrow [Ni(en)_3]^{2+}(aq) + 2H_2O$$

बैंगनी



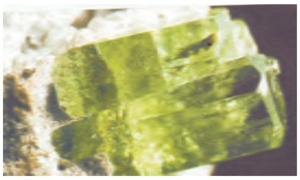
चित्र 5.11– निकैल (II) संकुलों के जलीय विलयन जिनमें एथेन-1,2-डाइऐमीन लिगन्ड बढ़ते हुए अनुपात में है।

कुछ रत्नों के रंग

संक्रमण धातु आयन के *d* कक्षकों के बीच इलेक्ट्रॉनों के संक्रमण से रंग का उत्पन्न होना हमारे दैनिक जीवन में अक्सर दिखाई पड़ता है। माणिक्य (Ruby) (चित्र 5.12 क), लगभग 0.5-1% Cr^{3+} आयन (d^3) युक्त एलुमिनियम ऑक्साइड (Al_2O_3) है जिसमें Al^{3+} के स्थान पर Cr^{3+} आयन कहीं-कहीं बेतरतीब स्थित रहते हैं। हम इन्हें ऐलुमिना के जालक में समावेष्टित अष्टफलकीय क्रोमियम (III) संकुल के रूप में देख सकते हैं। इन केंद्रों पर *d-d* संक्रमण के कारण माणिक्य में रंग उत्पन्न होता है।

पन्ना (emerald) (चित्र 5.12 ख) में, Cr^{3+}आयन खनिज बैरिल ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) में अष्टफलकीय स्थानों पर स्थित रहते हैं। माणिक्य का पीला-लाल तथा नीला अवशोषण-बैंड। उच्चतर तरंगदैर्घ्य की ओर विस्थापित हो जाता है। इसके कारण पन्ने से हरे रंग के क्षेत्र वाला प्रकाश प्रसारित होता है।

(क)


(ख)

चित्र 5.12– (क) माणिक्य– यह रत्न मोगोक (म्याँमार) से प्राप्त संगमरमर में पाया गया; (ख) पन्ना– यह रत्न कोलंबिया के म्यूज़ो (Muzo) में पाया गया।

Rationalised 2023-24

5.5.6 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की सीमाएं

क्रिस्टल क्षेत्र मॉडल के द्वारा उपसहसंयोजन यौगिकों के बनने, उनकी संरचना, रंग तथा चुंबकीय गुणों को काफ़ी हद तक सफलतापूर्वक समझाया जा सकता है, परंतु इन अवधारणाओं से कि लिगन्ड बिंदु आवेश हैं, ऐसा प्रतीत होता है कि ऋणायन लिगन्ड द्वारा d कक्षकों का विपाटन सर्वाधिक होना चाहिए। जबकि ऋणायन लिगन्ड वास्तव में स्पेक्ट्रोरासायनिक श्रेणी के निचले सिरे पर आते हैं। इसके अतिरिक्त यह सिद्धांत लिगन्ड तथा केंद्रीय परमाणु के मध्य आबंध की सहसंयोजक प्रवृत्ति का संज्ञान नहीं लेता। ये CFT की कुछ कमज़ोरियाँ हैं जिन्हें लिगन्ड क्षेत्र सिद्धांत (LFT) तथा आण्विक कक्षक सिद्धांत (MOT) द्वारा समझाया जा सकता है। परंतु यह इस पुस्तक की सीमा के बाहर है।

पाठ्यनिहित प्रश्न

5.5 संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर समझाइए कि वर्ग समतलीय संरचना वाला $[Ni(CN)_4]^{2-}$ आयन प्रतिचुंबकीय है तथा चतुष्फलकीय ज्यामिति वाला $[NiCl_4]^{2-}$ आयन अनुचुंबकीय है।

5.6 $[NiCl_4]^{2-}$ अनुचुंबकीय है जबकि $[Ni(CO)_4]$ प्रतिचुंबकीय है यद्यपि दोनों चतुष्फलकीय है। क्यों?

5.7 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ प्रबल अनुचुंबकीय है जबकि $[Fe(CN)_6]^{3-}$ दुर्बल अनुचुंबकीय। समझाइए।

5.8 समझाइए कि $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ एक आंतरिक कक्षक संकुल है जबकि $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ एक बाह्य कक्षक संकुल है।

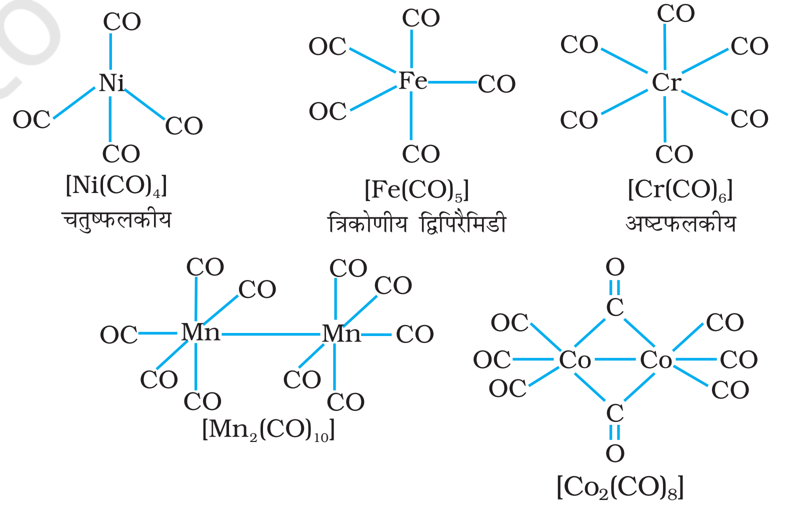
5.9 वर्ग समतली $[Pt(CN)_4]^{2-}$ आयन में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बतलाइए।

5.10 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत को प्रयुक्त करते हुए समझाइए कि कैसे हेक्साएक्वा मैंगनीज (II) आयन में पाँच अयुगलित इलैक्ट्रॉन हैं जबकि हेक्सासायनो आयन में केवल एक ही अयुगलित इलेक्ट्रॉन हैं।

5.6 धातु कार्बोनिलों में आबंधन

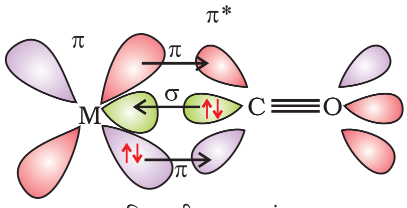
होमोलेप्टिक कार्बोनिल (यौगिक जिनमें केवल कार्बोनिल लिगन्ड हों) अधिकतर संक्रमण धातुओं द्वारा निर्मित होते हैं। इन कार्बोनिलों की संरचनाएं सरल तथा सुस्पष्ट होती हैं। टेट्राकार्बोनिलनिकैल (0) चतुष्फलकीय है, पेन्टाकार्बोनिल आयरन (0) त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी है, जबकि हेक्साकार्बोनिलक्रोमियम (0) अष्टफलकीय है।

डेकाकार्बोनिलडाइमैंगनीज (0) दो वर्ग पिरैमिडी $Mn(CO)_5$ इकाइयों से बना है जो Mn – Mn आबंध से जुड़ी रहती हैं। ऑक्टाकार्बोनिलडाइकोबाल्ट (0) में दो Co – Co आबंधों में प्रत्येक के मध्य एक CO समूह सेतु के रूप में रहता है। (चित्र 5.13)।



चित्र 5.13– कुछ प्रतिनिधिक होमोलेप्टिक धातु कार्बोनिलों की संरचनाएं।

© NCERT not to be republished



चित्र 5.14– कार्बोनिल संकुल में सहक्रियाशीलता आबंधन अन्योन्यक्रिया का उदाहरण।

धातु कार्बोनिलों के धातु-कार्बन आबंध में σ तथा π दोनों के गुण पाए जाते हैं। M–C σ आबंध कार्बोनिल समूह के कार्बन पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन युगल को धातु के रिक्त कक्षक में दान करने से बनता है। M–C π आबंध धातु के पूरित d कक्षकों में से एक इलेक्ट्रॉन युगल को कार्बन मोनोक्साइड के रिक्त प्रतिआबंधन π^* कक्षक में दान करने से बनता है। धातु से लिगन्ड का आबंध एक सहक्रियाशीलता का प्रभाव उत्पन्न करता है जो CO व धातु के मध्य आबंध को मज़बूत बनाता है (चित्र 5.14)।

5.7 उपसहसंयोजन यौगिकों का महत्व तथा अनुप्रयोग

उपसहसंयोजन यौगिक बहुत महत्व के हैं। ये यौगिक खनिजों, पेड़-पौधों व जीव जगत में व्यापक रूप से पाए जाते हैं तथा विश्लेषणात्मक रसायन, धातुकर्म, जैविक प्रणालियों, उद्योगों तथा औषध के क्षेत्र में इनकी महत्वपूर्ण भूमिकाएं हैं। इनका वर्णन नीचे किया गया है–

- गुणात्मक (qualitative) तथा मात्रात्मक (quantative) रासायनिक विश्लेषणों में उपसहसंयोजन यौगिकों के अनेक उपयोग हैं। अनेक परिचित रंगीन अभिक्रियाएं जिनमें धातु आयनों के साथ अनेक लिगन्डों (विशेष रूप से कीलेट लिगन्ड) की उपसहसंयोजन सत्ता बनने के कारण रंग उत्पन्न होता है। चिरसम्मत (classical) तथा यांत्रिक (instrumental) विधियों द्वारा धातु आयनों की पहचान व उनके मात्रात्मक आकलन का आधार हैं। ऐसे अभिकर्मकों के उदाहरण हैं— EDTA, DMG (डाइमेथिल ग्लाईऑक्सीम), α-नाइट्रोसो-β-नेफ़्थॉल, क्यूपफेरॉन आदि।
- जल की कठोरता का आकलन Na_2EDTA के साथ अनुमापन द्वारा किया जाता है। Ca^{2+} व Mg^{2+} आयन EDTA के साथ स्थायी संकुल बनाते हैं। इन आयनों का चयनात्मक आकलन किया जा सकता है क्योंकि कैल्सियम तथा मैग्नीशियम के संकुलों के स्थायित्व स्थिरांक में अंतर होता है।
- धातुओं की कुछ प्रमुख निष्कर्षण विधियों में जैसे सिल्वर तथा गोल्ड के लिए संकुल विरचन का उपयोग होता है। उदाहरणार्थ, ऑक्सीजन तथा जल की उपस्थिति में गोल्ड, सायनाइड आयन से संयोजित होकर जलीय विलयन में सहसंयोजन सत्ता, $[Au(CN)_2]^-$ बनाता है। इस विलयन में जिंक मिलाकर गोल्ड को पृथक किया जा सकता है।
- इसी प्रकार से धातुओं का शुद्धिकरण उनके संकुल बनाकर तथा उसे पुनः विघटित करके किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, अशुद्ध निकैल को $[Ni(CO)_4]$ में परिवर्तित किया जाता है तथा इसे अपघटित कर शुद्ध निकैल प्राप्त कर लेते हैं।
- उपसहसंयोजन यौगिक जैव तंत्र में बहुत ही महत्वपूर्ण हैं। प्रकाश संश्लेषण के लिए उत्तरदायी वर्णक, क्लोरोफिल, मैग्नीशियम का उपसहसंयोजन यौगिक है। रक्त का लाल वर्णक हीमोग्लोबीन, जो कि ऑक्सीजन का वाहक है, आयरन का एक उपसहसंयोजन यौगिक है। विटामिन B_{12} सायनाकोबालऐमीन, प्रतिप्रणाली अरक्तता कारक (anti-pernicious anaemia factor), कोबाल्ट का एक उपसहसंयोजन यौगिक है। जैविक महत्व के अन्य धातु आयन युक्त उपसहसंयोजन यौगिक जैसे— कार्बोक्सीपेप्टिडेज-A (carboxypeptidase A) तथा कार्बोनिक एनहाइड्रेज (carbonic anhydrase) (जैव प्रणाली के उत्प्रेरक) एन्जाइम हैं।

© NCERT not to be republished

- अनेक औद्योगिक प्रक्रमों में उपसहसंयोजन यौगिकों का उपयोग उत्प्रेरकों के रूप में किया जाता है। उदाहरणार्थ, रोडियम संकुल, $[(Ph_3P)_3RhCl]$, एक विल्किन्सन उत्प्रेरक है, जो एल्कीनों के हाइड्रोजनीकरण में उपयोग में आता है।
- वस्तुओं पर सिल्वर और गोल्ड का वैद्युत लेपन धातु आयनों के विलयन से करने की अपेक्षा उनके संकुल आयनों $[Ag(CN)_2]^-$ तथा $[Au(CN)_2]^-$ के विलयन से करने पर लेपन कहीं अधिक एकसार व चिकना होता है।
- श्याम-श्वेत फ़ोटोग्राफी में, विकसित की हुई फ़िल्म का स्थायीकरण (fixation) हाइपो विलयन में धोकर किया जाता है, जो अनअपघटित AgBr से संकुल आयन, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ बनाकर जल में घोल लेता है।
- औषध रसायन में कीलेट चिकित्सा के उपयोग में अभिरुचि बढ़ रही है। इसका एक उदाहरण है– पौधे/जीव जंतु निकायों में विषैले अनुपात में विद्यमान धातुओं के द्वारा उत्पन्न समस्याओं का उपचार। इस प्रकार कॉपर तथा आयरन की अधिकता को D-पेनिसिलऐमीन तथा डेसफेरीऑक्सिम B लीगन्डों के साथ उपसहसंयोजन यौगिक बनाकर दूर किया जाता है। EDTA को लेड की विषाक्ता के उपचार में प्रयुक्त किया जाता है। प्लेटिनम के कुछ उपसहसंयोजन यौगिक ट्यूमर वृद्धि को प्रभावी रूप से रोकते हैं। उदाहरण हैं– समपक्ष-प्लेटिन (*cis*-platin) तथा संबंधित यौगिक।

सारांश

उपसहसंयोजन यौगिकों का रसायन, आधुनिक अकार्बनिक रसायनशास्त्र का एक महत्वपूर्ण एवं चुनौतीपूर्ण क्षेत्र है। पिछले पचास वर्षों में इस क्षेत्र में हुए विकास के फलस्वरूप आबंधन के मॉडल तथा आण्विक संरचनाओं के विषय में नई अवधारणाएं विकसित हुईं, **रासायनिक उद्योग** के क्षेत्रों में विलक्षण भेदन तथा जैव प्रणालियों में कार्य करने वाले क्रांतिक घटकों में महत्वपूर्ण अंत: दृष्टि प्राप्त हुई है।

उपसहसंयोजन यौगिकों के विरचन, अभिक्रियाएं, संरचनाएं एवं आबंधन को समझाने के लिए सर्वप्रथम **ए. वर्नर** द्वारा प्रयास किया गया। उनके सिद्धांत के अनुसार, उपसहसंयोजन यौगिकों में विद्यमान धातु परमाणु / आयन दो प्रकार की संयोजकताओं (प्राथमिक संयोजकता तथा द्वितीयक संयोजकता) का उपयोग करते हैं। रसायन विज्ञान की आधुनिक भाषा में इन संयोजकताओं को क्रमश: आयनीकृत (आयनिक) तथा अनायनीकृत (सहसंयोजक) आबंध कहते हैं। समावयवता के गुण का उपयोग करते हुए, वर्नर ने अनेक उपसहसंयोजन समूहों की ज्यामितीय आकृतियों के बारे में भविष्यवाणियाँ की।

संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT) उपसहसंयोजन यौगिकों के बनाने, चुंबकीय व्यवहार तथा ज्यामितीय आकृतियों का सफलतापूर्वक यथोचित स्पष्टीकरण देता है। फिर भी यह सिद्धांत, उपसहसंयोजन यौगिकों के चुंबकीय व्यवहार की मात्रात्मक व्याख्या करने में असफल रहा है तथा इन यौगिकों के ध्रुवण गुणों के संबंध में कुछ भी नहीं कहता।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (CFT) उपसहसंयोजन यौगिकों में विद्यमान केंद्रीय धातु परमाणु/आयन के d-कक्षकों की ऊर्जा की समानता पर विभिन्न क्रिस्टल क्षेत्रों के प्रभाव (लिगन्डों को बिंदु आवेश मानते हुए उनके द्वारा प्रदत्त प्रभाव) पर आधारित है। प्रबल क्षेत्र तथा दुर्बल क्षेत्र में d-कक्षकों के विपाटन (splitting) से विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त होते हैं। इस सिद्धांत की सहायता से उपसहसंयोजन सत्ता में विद्यमान धातु परमाणु/आयन के d-कक्षकों की विपाटन ऊर्जा, उसका चुंबकीय आघूर्ण, स्पेक्ट्रमिकी तथा स्थायित्व के प्राचलों *(parameters)* के मात्रात्मक आकलन में सहायता मिलती है। परंतु, यह धारणा कि लिगन्ड बिंदु आवेश है, अनेक सैद्धांतिक कठिनाइयाँ उत्पन्न करता है।

Rationalised 2023-24

© NCERT not to be republished

धातु कार्बोनिलों के धातु-कार्बन आबंधों में σ तथा π दोनों ही आबंधों के गुण पाए जाते हैं। लिगन्ड से धातु के साथ σ आबंध तथा धातु से लिगन्ड के साथ π आबंध बनता है। यह विशिष्ट संकर्मी (synergic) आबंधन धातु कार्बोनिलो को स्थायित्व प्रदान करता है।

उपसहसंयोजन यौगिक बहुत महत्वपूर्ण हैं। इन यौगिकों से जैव-प्रणालियों में कार्य करने वाले जैव घटकों की कार्यप्रणाली तथा संरचनाओं की महत्वपूर्ण जानकारी प्राप्त होती है। उपसहसंयोजन यौगिक के धातुकर्म प्रक्रमों, विश्लेषणात्मक तथा औषध रसायन में अनेक अनुप्रयोग हैं।

अभ्यास

5.1 वर्नर की अभिधारणाओं के आधार पर उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन को समझाइए।

5.2 $FeSO_4$ विलयन तथा $(NH_4)_2SO_4$ विलयन का 1:1 मोलर अनुपात में मिश्रण Fe^{2+} आयन का परीक्षण देता है परंतु $CuSO_4$ व जलीय अमोनिया का 1:4 मोलर अनुपात में मिश्रण Cu^{2+} आयनो का परीक्षण नहीं देता। समझाइए क्यों?

5.3 प्रत्येक के दो उदाहरण देते हुए निम्नलिखित को समझाइए– समन्वय समूह, लिगन्ड, उपसहसंयोजन संख्या, उपसहसंयोजन बहुफलक, होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक।

5.4 एकदंतुर, द्विदंतुर तथा उभयदंतुर लिगन्ड से क्या तात्पर्य है? प्रत्येक के दो उदाहरण दीजिए।

5.5 निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में धातुओं के ऑक्सीकरण अंक का उल्लेख कीजिए–

(i) $[Co(H_2O)(CN)(en)_2]^{2+}$ (iii) $[PtCl_4]^{2-}$ (v) $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$

(ii) $[CoBr_2(en)_2]^{+}$ (iv) $K_3[Fe(CN)_6]$

5.6 IUPAC नियमों के आधार पर निम्नलिखित के लिये सूत्र लिखिए–

(i) टेट्राहाइड्रॉक्सिडोजिंकेट(II)
(ii) पोटैशियम टेट्राक्लोरिडोपैलेडेट(II)
(iii) डाइऐम्मीनडाइक्लोरिडो प्लेटिनम(II)
(iv) पोटैशियम टेट्रासायनिडोनिकैलेट(II)
(v) पेन्टाऐम्मीननाइट्रिटो-O-कोबाल्ट(III)
(vi) हेक्साऐम्मीनकोबाल्ट(III)सल्फेट
(vii) पोटैशियम ट्राइआक्सैलेटोक्रोमेट(III)
(viii) हेक्साऐम्मीनप्लैटिनम(IV)
(ix) टेट्राब्रोमिडो क्यूप्रेट(II)
(x) पेन्टाऐम्मीननाइट्रिटो-N-कोबाल्ट(III)

5.7 IUPAC नियमों के आधार पर निम्नलिखित के सुव्यवस्थित नाम लिखिए–

(i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (iv) $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]Cl$ (vii) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

(ii) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$ (v) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (viii) $[Co(en)_3]^{3+}$

(iii) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (vi) $[NiCl_4]^{2-}$ (ix) $[Ni(CO)_4]$

5.8 उपसहसंयोजन यौगिकों के लिए संभावित विभिन्न प्रकार की समावयवताओं को सूचीबद्ध कीजिए तथा प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।

5.9 निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में कितने ज्यामितीय समावयव संभव हैं?

(क) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ (ख) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

5.10 निम्न के प्रकाशित समावयवों की संरचनाएं बनाइए–

(i) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ (ii) $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ (iii) $[Cr(NH_3)_2Cl_2(en)]^{+}$

© NCERT not to be republished

5.11 निम्नलिखित के सभी समायवों (ज्यामितीय व ध्रुवण) की संरचनाएं बनाइए–

(i) $[CoCl_2(en)_2]^+$ (ii) $[Co(NH_3)Cl(en)_2]^{2+}$ (iii) $[Co(NH_3)_2Cl_2(en)]^+$

5.12 $[Pt(NH_3)(Br)(Cl)(py)]$ के सभी ज्यामितीय समावयव लिखिए। इनमें से कितने ध्रुवण समावयवता दर्शाएंगे?

5.13 जलीय कॉपर सल्फेट विलयन (नीले रंग का), निम्नलिखित प्रेक्षण दर्शाता है–

(i) जलीय पोटैशियम फ्लुओराइड के साथ हरा रंग

(ii) जलीय पोटैशियम क्लोराइड के साथ चमकीला हरा रंग उपरोक्त प्रायोगिक परिणामों को समझाइए।

5.14 कॉपर सल्फेट के जलीय विलयन में जलीय KCN को आधिक्य में मिलाने पर बनने वाली उपसहसंयोजन सत्ता क्या होगी? इस विलयन में जब H_2S गैस प्रवाहित की जाती है तो कॉपर सल्फाइड का अवक्षेप क्यों नहीं प्राप्त होता?

5.15 संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में आबंध की प्रकृति की विवेचना कीजिए–

(क) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (ख) $[FeF_6]^{3-}$ (ग) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ (घ) $[CoF_6]^{3-}$

5.16 अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में *d* कक्षकों के विपाटन को दर्शाने के लिए चित्र बनाइए।

5.17 स्पेक्ट्रमीरासायनिक श्रेणी क्या है? दुर्बल क्षेत्र लिगन्ड तथा प्रबल क्षेत्र लिगन्ड में अंतर स्पष्ट कीजिए।

5.18 क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा क्या है? उपसहसंयोजन सत्ता में *d* कक्षकों का वास्तविक विन्यास Δ_o के मान के आधार पर कैसे निर्धारित किया जाता है?

5.19 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ अनुचुंबकीय है जबकि $[Ni(CN)_4]^{2-}$ प्रतिचुंबकीय, समझाइए क्यों?

5.20 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ का विलयन हरा है परंतु $[Ni(CN)_4]^{2-}$ का विलयन रंगहीन है। समझाइए।

5.21 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ तथा $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ के तनु विलयनों के रंग भिन्न होते हैं। क्यों?

5.22 धातु कार्बोनिलों में आबंध की प्रकृति की विवेचना कीजिए।

5.23 निम्न संकुलों में केंद्रीय धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था, *d* कक्षकों का अधिग्रहण एवं उपसहसंयोजन संख्या बतलाइए–

(i) $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ (iii) $(NH_4)_2[CoF_4]$

(ii) cis-$[CrCl_2(en)_2]Cl$ (iv) $[Mn(H_2O)_6]SO_4$

5.24 निम्न संकुलों के IUPAC नाम लिखिए तथा ऑक्सीकरण अवस्था, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और उपसहसंयोजन संख्या दर्शाइए। संकुल का त्रिविम रसायन तथा चुंबकीय आघूर्ण भी बतलाइए:

(i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2].3H_2O$ (iii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (v) $K_4[Mn(CN)_6]$

(ii) $[CrCl_3(py)_3]$ (iv) $Cs[FeCl_4]$

5.25 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर संकुल $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ के बैंगनी रंग की व्याख्या कीजिए।

5.26 *कीलेट प्रभाव* से क्या तात्पर्य है? एक उदाहरण दीजिए।

5.27 प्रत्येक का एक उदाहरण देते हुए निम्नलिखित में उपसहसंयोजन यौगिकों की भूमिका की संक्षिप्त विवेचना कीजिए–

(i) जैव प्रणालियाँ (iii) विश्लेषणात्मक रसायन

(ii) औषध रसायन (iv) धातुओं का निष्कर्षण/धातु कर्म।

5.28 संकुल $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ से विलयन में कितने आयन उत्पन्न होंगे–

(i) 6 (ii) 4 (iii) 3 (iv) 2

© NCERT not to be republished

5.29 निम्नलिखित आयनों में से किसके चुंबकीय आघूर्ण का मान सर्वाधिक होगा?

(i) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (ii) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (iii) $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$

5.30 $K[Co(CO)_4]$ में कोबाल्ट की ऑक्सीकरण संख्या है—

(i) +1 (ii) +3 (iii) –1 (iv) –3

5.31 निम्न में सर्वाधिक स्थायी संकुल है–

(i) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (ii) $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ (iii) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ (iv) $[FeCl_6]^{3-}$

5.32 निम्नलिखित के लिए दृश्य प्रकाश में अवशोषण की तरंगदैर्ध्य का सही क्रम क्या होगा?

$[Ni(NO_2)_6]^{4-}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

5.1 (i) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$ (iv) $[Pt(NH_3)BrCl(NO_2)]^-$

(ii) $K_2[Ni(CN)_4]$ (v) $[PtCl_2(en)_2](NO_3)_2$

(iii) $[Cr(en)_3]Cl_3$ (vi) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

5.2 (i) हेक्साऐम्मीनकोबाल्ट(III)क्लोराइड (iv) पोटैशियम ट्राइआक्सैलेटोफेरेट (III)

(ii) पेन्टाऐम्मीनक्लोरिडोकोबाल्ट(III)क्लोराइड (v) पोटैशियम टेट्राक्लोरिडोपैलेडेट(II)

(iii) पोटैशियम हेक्सासायनिडोफेरेट(III) (vi) डाइएम्मीनक्लोरिडो(मेथेनेमीन)प्लैटिनम(II)क्लोराइड

5.3 (i) समपक्ष तथा विपक्ष दोनों ज्यामितीय समावयव एवं समपक्ष समावयव का ध्रुवण समावय अस्तित्व में होंगे।

(ii) दो ध्रुवण समावयव विद्यमान होंगे।

(iii) ज्यामितीय (समपक्ष-, विपक्ष-) समावयव संभव है।

(iv) दस संभावित समावयव संभव हैं। (संकेत– ज्यामितीय, आयनन एवं आबंध समावयव)

5.4 आयनन समावयव जल में विलेय होकर भिन्न आयन देते हैं तथा इस प्रकार विभिन्न अभिकर्मकों से भिन्न रूप से अभिक्रिया करते हैं–

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\ (s)$

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br + Ba^{2+} \rightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 + Ag^+ \rightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br + Ag^+ \rightarrow AgBr\ (s)$

5.6 $[Ni(CO)_4]$, में, Ni की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है जबकि $[NiCl_4]^{2-}$, में +2 है। CO लिगन्ड की उपस्थिति में, Ni के अयुगलित *d* इलेक्ट्रॉन युगलित हो जाते हैं परंतु Cl^- एक दुर्बल लिगन्ड है। इसलिए अयुगलित इलेक्ट्रॉनों को युगलित नहीं कर पाता।

5.7 CN^- (प्रबल लिगन्ड) की उपस्थिति में, 3*d* इलेक्ट्रॉन युगलित हो जाते हैं तथा केवल एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन बचा रहता है। संकरण अवस्था d^2sp^3 है व आंतरिक कक्षक संकुल बनता है। H_2O (दुर्बल लिगन्ड) की उपस्थिति में, 3*d*

© NCERT not to be republished

इलेक्ट्रॉन युगलित नहीं होते। इसमें संकरण sp^3d^2 है तथा बाह्य-कक्षक संकुल बनता है जिसमें पाँच अयुगलित इलेक्ट्रॉन हैं तथा यह प्रबल अनुचुंबकीय है।

5.8 NH_3 की उपस्थिति में, $3d$ इलेक्ट्रॉन युगलित होते हैं तथा शेष बचे दो रिक्त d-कक्षक d^2sp^3 संकर में भाग लेकर $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ के उदाहरण में आंतरिक कक्षक (innerorbital complex) बनाते हैं।

$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ में, Ni की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास d^8 है तथा संकरण sp^3d^2 है व बाह्य-कक्षक संकुल बनता है।

5.9 वर्गसमतली आकृति के लिए संकरण dsp^2 है। अत: $5d$ कक्षक में उपस्थित अयुगलित इलेक्ट्रॉन युगलित होकर एक रिक्त d कक्षक dsp^2 संकरण के लिए रिक्त कर देते हैं। इस प्रकार इसमें अयुगलित इलेक्ट्रॉन नहीं हैं।

© NCERT not to be republished