

## 2

# विलयन (Solution)

## 2.1 भूमिका

दो या दो से अधिक रासायनिक पदार्थों का समांगी मिश्रण विलयन कहलाता है। जिसका संघटन एक निश्चित सीमा तक परिवर्तित होता है।

विलयन को एक एकल प्रावस्था भी कहा जा सकता है जिसमें एक से अधिक घटक होते हैं।

एक द्विअंगी विलयन दो घटकों द्वारा निर्मित होता है। इसी प्रकार तीन एवं चार घटकों से निर्मित विलयन क्रमशः त्रिअंगी तथा चतुष्क विलयन कहलाते हैं।

वह अवयव जो विलयन में अधिक मात्रा में उपस्थित रहता है विलायक कहलाता है एवं शेष कम मात्रा में उपस्थित अवयव विलेय कहलाता है।

### 2.1.1 विलयन के प्रकार

**1. गैसीय विलयन—** जब एक गैस किसी अन्य गैस के साथ मिश्रित की जाती है तो गैसीय विलयन प्राप्त होता है। सभी गैसीय मिश्रण समांग विलयन होते हैं।

**2. द्रव विलयन—** जब गैस, द्रव अथवा ठोस को किसी द्रव में घोला जाता है तो द्रव विलयन प्राप्त होता है।

**3. ठोस विलयन—** जब गैस, द्रव अथवा ठोस अन्य ठोस में अनियमित रूप से परिलक्षित होता है तो ठोस विलयन प्राप्त होता है।

विलेय एवं विलायक की भौतिक अवस्था के आधार पर विलयन को नौ विभिन्न प्रकार में वर्गीकृत किया जा सकता है:-

| विलयन के प्रकार | विलेय | विलायक | उदाहरण  |
|-----------------|-------|--------|---|
| गैसीय           | गैस   | गैस    | दो गैसों का मिश्रण, वायु                            |
| विलयन           |       | द्रव   | गैस वायु में जल वाष्प, द्रवों का वाष्पीकरण          |
|                 | ठोस   |        | गैस ठोसों का उर्ध्वपातन उदा. कपूर, $I_2$ , $NH_4Cl$ |

|        |      |      |   |
|--------|------|------|---|
| द्रवीय | गैस  | द्रव | सोडा जल, अमोनीकृत जल  |
| विलयन  | द्रव | द्रव | दो पूर्णतः मिश्रित द्रव, एल्कोहल जल में                                 |
|        | ठोस  | द्रव | जल में लवण, जल में शर्करा, एल्कोहल में सल्फर                            |
| ठोस    | गैस  | ठोस  | गैसों का ठोस धातु की सतह पर अधिशोषण। उदा.— $Pd$ द्वारा $H_2$ का अधिशोषण |
| विलयन  | द्रव | ठोस  | पारा कापर में, पारा जिंक में  |
|        | ठोस  | द्रव | मिश्र धातु $Cu-Au$ , $Zn-Cu$  |

## 2.2 सान्द्रता की इकाई

विलायक की किसी निश्चित मात्रा में उपस्थित विलेय की मात्रा सान्द्रता कहलाती है। इसको निम्न रूपों में दर्शाया जा सकता है।

**1. द्रव्यमान प्रतिशतता  $w/W$ —** विलेय पदार्थ के भार भाग (ग्रामों में मात्रा) जो विलयन के 100 ग्राम भार भाग में उपस्थित हो द्रव्यमान प्रतिशतता कहलाती है।

$$\begin{aligned} \text{द्रव्यमान प्रतिशता} &= \frac{\text{विलेय की ग्रामों में मात्रा}}{\text{विलयन की ग्रामों में मात्रा}} \times 100 \\ &= \frac{\text{विलेय की ग्रामों में मात्रा}}{\text{विलेय की ग्रामों में मात्रा} + \text{विलायक की ग्रामों में मात्रा}} \times 100 \end{aligned}$$

सामान्यतया विलेय को B तथा विलायक को A द्वारा प्रदर्शित किया गया है।

$$\text{अतः } \% \frac{w}{W} = \frac{W_B}{W_B + W_A} \times 100$$

उदाहरण— 11g ऑक्सेलिक अम्ल से 500ml विलयन बनाया गया। इस विलयन का धनत्व  $1.1\text{ g ml}^{-1}$  है। ऑक्सेलिक अम्ल की विलयन में द्रव्यमान प्रतिशतता ज्ञात कीजिए।

हल— ऑक्सेलिक अम्ल का द्रव्यमान = 11g

विलयन का द्रव्यमान =  $500 \text{ ml} \times 1.1 \text{ g/ml} = 550\text{g}$   
 ऑक्सेलिक अम्ल की द्रव्यमान प्रतिशतता

$$= \frac{11}{550} \times 100 = 2\% \frac{W}{W}$$

2. आयतन प्रतिशतता  $V/V$ — विलेय एवं विलायक दोनों के द्रव अवरस्था में होने पर विलयन की सान्द्रता ज्ञात करने के लिए इस विधि का प्रयोग करते हैं।

विलेय पदार्थ के आयतन भागों की वह संख्या जो विलयन के 100 आयतन भागों में घुली हो विलयन की आयतन प्रतिशतता कहलाती है।

$$\text{आयतन प्रतिशतता} = \frac{\text{विलेय का आयतन (mL में)}}{\text{विलयन का आयतन (mL में)}} \times 100$$

$$= \frac{\text{विलेय का आयतन}}{\text{विलेय का आयतन} + \text{विलायक का आयतन}} \times 100$$

$$\% \frac{V}{V} = \frac{V_B}{V_B + V_A} \times 100$$

$V_B$  = विलेय का आयतन (ml)

$V_A$  = विलायक का आयतन (ml)

उदाहरण :— ऐथेनॉल के 25% (V/V) जलीय विलयन का अभिप्राय है कि 25ml ऐथेनॉल, 75 ml जल में उपस्थित है एवं विलयन का कुल आयतन 100 ml है।

3. द्रव्यमान आयतन प्रतिशतता— किसी विलेय पदार्थ के भार भाग (ग्राम में मात्रा) की वह संख्या जो विलयन के 100 आयतन भाग में घुली हो विलयन की द्रव्यमान—आयतन प्रतिशतता कहलाती है।

$$\text{द्रव्यमान आयतन \%} = \frac{\text{विलेय की ग्रामों में मात्रा}}{\text{विलयन का आयतन (mL)}} \times 100$$

उदाहरण—  $2\% \frac{W}{V}$  NaCl के 500 ml. जलीय विलयन

बनाने हेतु कितने ग्राम NaCl की आवश्यकता होगी?

हल :

$$\text{द्रव्यमान आयतन \%} = \frac{\text{विलेय NaCl की ग्रामों में मात्रा}}{\text{विलयन का आयतन mL में}} \times 100$$

$$2 = \frac{W_B}{500} \times 100$$

$$W_B = 10 \text{ g}$$

अतः विलेय NaCl का द्रव्यमान = 10g

## 2.3 विलेयता

ठोसों की द्रव में विलेयता— एक निश्चित ताप पर 100 ग्राम द्रव विलायक में ठोस की ग्रामों में अधिकतम घुलनशील मात्रा ठोस की विलेयता कहलाती है। इस अवस्था विलयन में विलयन संतृप्त विलयन कहलाता है।

2.3.1 ठोसों की विलेयता को प्रभावित करने वाले कारक

1. विलेय ठोस एवं विलायक की प्रकृति— आयनिक ठोस, ध्रुवीय विलायक में विलेय होते हैं। उदाहरण NaCl, KCl, KNO<sub>3</sub> आदि का जल में घुलनशील होना। इसका प्रमुख कारण आयन-द्विध्रुवीय अन्तःक्रियाएँ हैं। विभिन्न आयनिक ठोसों की जल में विलेयता भिन्न-भिन्न होती है चूंकि वे ठोस जिनकी जालक ऊर्जा कम एवं जल योजन ऊर्जा अधिक होती है जल में अधिक विलेय होते हैं।

अध्रुवीय ठोस उदाहरण I<sub>2</sub>, S<sub>8</sub> आदि अध्रुवीय विलायक CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub> आदि में विलेय होते हैं।

2. ताप— संतृप्त विलयन में अविलेय ठोस एवं विलयन के मध्य निम्नांकित साम्य होता है।

अविलेय ठोस + विलायक  $\xrightarrow{\text{विलयन}}$

$$\Delta H \text{ विलयन} = \pm x \text{ kCal}$$

लाशातालिए नियमानुसार यदि  $\Delta H > 0$  (शून्य) अर्थात् विलेय को विलायक में घोलने पर ऊष्मा अवशोषित होती है। तो ताप में वृद्धि पर ठोस विलेय की विलेयता में वृद्धि होगी। उदाहरण NH<sub>4</sub>Cl, KCl, AgNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KI आदि।

यदि  $\Delta H < 0$  (शून्य) अर्थात् विलेय को विलायक में घोलने पर ऊष्मा मुक्त होती है तो ताप में वृद्धि पर ठोस विलेय की विलेयता में कमी होगी। उदाहरण NaOH, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca आदि।

कुछ लवण असामान्य व्यवहार प्रदर्शित करते हैं। उदाहरण ग्लूबर लवण (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O) की विलेयता 32.4°C की तक बढ़ती है परन्तु इससे अधिक ताप पर विलेयता घट जाती है। इसका प्रमुख कारण 32.4°C पर इस लवण का क्रिस्टलन जल पृथक हो जाता है एवं यह निर्जलीय लवण हो जाता है।

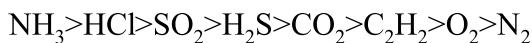
2.3.2 गैसों की द्रव में विलेयता—

सभी गैसें जल में कम या अधिक सीमा तक घुलनशील होती हैं एवं वास्तविक विलयन बनाती हैं।

किसी गैस का  $\text{cm}^3(\text{ml})$  में आयतन जो  $1\text{cm}^3$  जल में घुला हो अवशोषण गुणांक कहलाता है। गैसों की द्रव में विलेयता निम्न कारकों से प्रभावित होती है।

- गैस की प्रकृति—** ऐसी गैसें जो विलायक से क्रिया करती है अथवा विलयन में आयनित होती है, अधिक विलेय होती है। उदा.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl(g)}$ ,  $\text{SO}_2$  गैसें जल में अधिक विलेय होती है एवं क्रमशः  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HCl(l)}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  यौगिक बनाती है।

$1\text{cm}^3$  जल में विभिन्न गैसों का अवशोषण गुणांक का घटता क्रम निम्नांकित होता है—



$\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  जल की अपेक्षा एथिल एल्कोहल में अधिक विलेय होती है।

$\text{O}_2$  रक्त में तीव्रता से विलेय होती है।

- विलायक की प्रकृति—** वे गैसें जिनमें धुवीय अणु होते हैं, धुवीय विलायकों में विलेय होती है एवं अधुवीय गैसें, अधुवीय विलायकों में विलेय होती है। उदाहरण— $\text{HCl}$  गैस, बैंजीन द्रव की अपेक्षा जल में अधिक विलेय होती है।
- ताप का प्रभाव—** ली शतालिए सिद्धान्त के अनुसार स्थिर दाब पर, ताप में वृद्धि पर गैसों की विलेयता घटती है। चूंकि ताप बढ़ाने पर द्रव में गैस के अणुओं की स्थानान्तरण गतिज ऊर्जा बढ़ती है जिससे गैस के बाहर निकलने की प्रवृत्ति में वृद्धि होती है।

अपवाद— $\text{H}_2$  एवं  $\text{He}$  के घुलने पर ऊर्जा का अवशोषण होता है अतः इन गैसों की विलेयता बढ़ती है यदि ताप में वृद्धि की जाय।

- दाब का प्रभाव—** गैसों की विलेयता, दाब परिवर्तन से सर्वाधिक प्रभावित होती है। दाब  $P$  तथा विलयन के संघटन में संबंध को हैनरी ने प्रतिपादित किया तथा नियम दिया जिसे हैनरी का नियम कहते हैं इस नियमानुसार—“स्थिर ताप पर किसी विलायक के इकाई आयतन में विलेय गैस की मात्रा, विलायक की सतह पर साम्यावस्था में गैस द्वारा लगाए दाब के समानुपाती होती है।” यदि गैस का भार  $m$  है जो कि विलायक के इकाई आयतन में  $P$  दाब पर धुली हो तो हैनरी नियमानुसार

$$m \propto p \text{ या } m = KP \dots \dots (1) \text{ जहाँ } K \text{ हैनरी स्थिरांक है।}$$

सभी (1) के आधार पर गैसों की विलेयता को साम्य दाब के सापेक्ष आरेख खींचने पर एक सीधी रेखा प्राप्त होती है।

जब विलायक के संपर्क में एक से अधिक गैसें एक साथ आती हैं तो प्रत्येक गैस के घुलने की मात्रा उसके आंशिक दाब के समानुपाती होती है। सभी गैसों में से एक गैस की मात्रा को उसके मोल भिन्न से ज्ञात कर सकते हैं अतः  $x \propto p_1$  जहाँ  $x$  गैस का मोल भिन्न एवं  $p_1$  गैस का आंशिक दाब है।  $x = k^1 p_1$  या  $p_1 = x/k^1$  या  $p = kx$  }  $k = 1/k^1$

स्थिर ताप पर विलयन में गैस की आयतन की मात्रा दाब से अप्रभावित रहती है।

माना  $T$  ताप पर  $M$  अणुभार वाली  $mg$  गैस जिसका आयतन  $V$  है। साम्य दाब  $P$  विलायक के निश्चित आयतन में गैस विलेय है तो आदर्श गैस समीकरण  $PV = nRT$  या  $PV = \frac{m}{M} RT$  या  $V = \frac{m}{P} \cdot \frac{RT}{M}$  चूंकि स्थिर ताप पर हैनरी नियमानुसार  $\frac{m}{P}$  स्थिरांक एवं  $V = \text{स्थिरांक}$

**हैनरी नियम की सीमाएँ—** हैनरी नियम तभी लागू होता है जब—(a) दाब बहुत अधिक न हो। (b) ताप बहुत कम न हो। (c) गैस, विलायक से रासायनिक क्रिया न करे एवं संगुणित तथा आयनित नहीं हो। (d) गैस की विलेयता, विलायक में कम हो अर्थात् विलयन तनु हो।

## 2.4 द्रवीय विलयनों का वाष्प दाब

एक खुले पात्र में यदि किसी द्रव को लिया जाए तो वाष्पीकरण की क्रिया अनिश्चित समय तक चलती रहती है क्योंकि उच्चतम ऊर्जा वाले वे कण जो सतह से बाहर निकल जाते हैं उनमें से अधिकांशतः पात्र खुला होने के कारण बाहर निकलकर वायुमण्डल में विलीन हो जाते हैं किन्तु इसके विपरित यदि किसी द्रव को हम बंद पात्र में लेते हैं तो वाष्पीकरण की क्रिया अनिश्चित समय तक लगातार नहीं चल पाती। चूंकि वाष्प के अणुओं के गमन के लिए स्थान सीमित है अतः वे पुनः द्रव की सतह में मिलने लगते हैं। वाष्प के अणुओं का पुनः द्रव की सतह में मिलना अर्थात् वाष्प का पुनः द्रव अवस्था में परिवर्तित होना संघनन कहलाता है, वाष्पीकरण एवं संघनन एक दूसरे के विपरीत अभिक्रियाएँ हैं। जब वाष्पन की दर संघनन की दर के बराबर हो जाती है तो साम्य स्थापित हो जाता है।

वाष्पन  $\rightleftharpoons$  संघनन

अतः “एक निश्चित ताप पर साम्यावस्था में वाष्प के अणुओं के द्वारा द्रव की सतह पर उत्पन्न किया गया दाब, संतृप्त वाष्प दाब या वाष्प दाब कहलाता है।

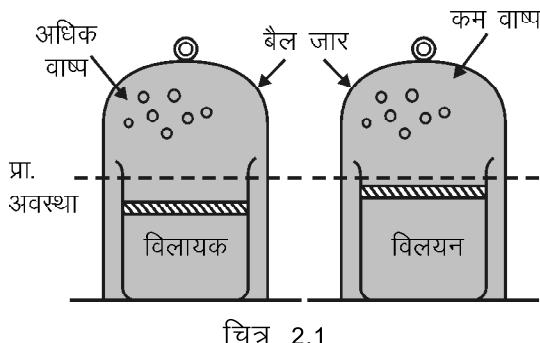
## 2.5 द्रव-द्रव विलयन का वाष्प दाब

किसी विलायक में अवाष्पशील विलेय यौगिक को मिश्रित कर गर्म करने पर विलयन का वाष्प दाब, विलायक के वाष्प दाब की तुलना में कम पाया जाता है। यह वाष्पदाब अवनमन कहलाता है। यदि शुद्ध विलायक का दाब  $P^o$  और विलयन का वाष्पदाब  $P$  है तो

$$\text{वाष्पदाब अवनमन} = P^o - P$$

इसे हम निम्न प्रकार से समझ सकते हैं कि वाष्पीकरण एक पृष्ठीय अभिक्रिया है। इस प्रक्रिया में विलायक के अणु द्रव की सतह से वाष्प में बदलते हैं। जबकि विलयन में द्रव की सतह के कुछ स्थान को अवाष्पशील विलेय अणु ग्रहित करते हैं अतः विलायक के अणुओं की संख्या सतह पर घट जाती है। इसी कारण विलयन में वाष्पन की दर भी घट जाती है।

समान पात्रों में समान ताप पर प्रयोग करने पर विलायक की सतह, वाष्पदाब के आधिक्य के कारण नीचे जाती है।



चित्र 2.1

विलयन के वाष्पदाब अवनमन और विलयन को सान्द्रता को राउले ने सर्वप्रथम संबंधित किया।

### 2.5.1 राउले का नियम

1. **वाष्पशील विलेय युक्त विलयन के लिए राउले का नियम—** इस प्रकार के विलयन में वाष्पदाब विलेय एवं विलायक दोनों घटकों से निर्मित होता है। इन विलयन हेतु राउले ने नियम दिया जिसके अनुसार— निश्चित ताप पर वाष्पशील विलेय युक्त विलयन में प्रत्येक घटक का आंशिक दाब, उस घटक के मोल भिन्न के समानुपाती होता है।

माना विलयन में दो वाष्पशील अवयव A एवं B हैं। इनके विलयन में आंशिक दाब क्रमशः  $P_A$  एवं  $P_B$  हैं। इनकी मोल भिन्न क्रमशः  $x_A$  एवं  $x_B$  हैं।

राउल के नियमानुसार

$$P_A \propto x_A \quad P_A = P_A^o x_A \dots\dots(i)$$

$$P_B \propto x_B \quad P_B = P_B^o x_B \dots\dots(ii)$$

$P_A^o$  एवं  $P_B^o$  वाष्पशील अवयव A एवं B के शुद्ध अवस्था में वाष्पदाब हैं।

$$\text{विलयन का वाष्पदाब } P = P_A + P_B$$

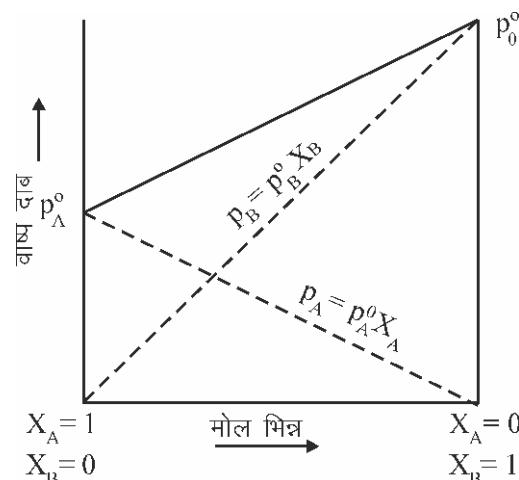
$$P = P_A^o x_A + P_B^o x_B \dots\dots(iii)$$

$$\therefore x_A + x_B = 1 \quad \therefore x_A = 1 - x_B$$

$$\text{अतः } P = P_A^o (1 - x_B) + P_B^o x_B$$

$$P = P_A^o + x_B (P_B^o - P_A^o) \dots\dots(iv)$$

एक निश्चित ताप पर  $P_A^o$  एवं  $P_B^o$  का मान निश्चित होता है। अतः विलयन का कुल दाब  $P$  घटक के मोल भिन्न  $x_A$  या  $x_B$  का रेखीय फलन है।



चित्र 2.2 : कुल दाब व विलयन में उपस्थित अवयवों के मोल भिन्न में आलेख

2. **अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन के लिए राउले का नियम—** राउले के नियमानुसार अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन का वाष्पदाब केवल वाष्पशील विलायक द्रव A के आंशिक दाब के समान होता है। क्योंकि अवाष्पशील विलेय ठोस B का आंशिक दाब नगण्य है।

अतः विलयन का वाष्प दाब  $P = P_A$  तथा  $P = P_A^o x_A$

$$\therefore x_B + x_A = 1 \quad \therefore x_A = 1 - x_B$$

$$P = P_A^o (1 - x_B)$$

$$P = P_A^o - P_A^o x_B$$

$$P_A^o x_B = P_A^o - P$$

$$x_B = \frac{P_A^o - P}{P_A^o} - P_A^o$$

$$P_A^o - P \text{ वाष्पदाब में अवनमन एवं } \frac{P_A^o - P}{P_A^o} \text{ वाष्पदाब में}$$

आपेक्षिक अवनमन कहलाता है।

अतः राउले के नियमानुसार एक निश्चित ताप पर अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन में विलेय के मोल भिन्न, वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन के समान होता है।

## 2.6 आदर्श विलयन

वह विलयन जो समस्त ताप एवं सान्द्रता परास पर राउल नियम का पालन करता हो, आदर्श विलयन कहलाता है।

- (i) यह राउल नियम का पालन करता है अर्थात्  $P_A = P_A^o x_A$ ,  $P_B = P_B^o x_B$  एवं  $P = P_A + P_B$  या  $P = P_A^o x_A + P_B^o x_B$
- (ii) विलयन का कुल आयतन विलेय (B) तथा विलायक (A) के आयतन के योग के तुल्य होता है।  $\Delta V_{(\text{मिश्रण})} = 0$  अर्थात् आयतन परिवर्तन शून्य होता है।
- (iii) विलेय (B) एवं विलायक (A) के मिश्रण पर ऊष्मा का न तो अवशोषण होता हो न हो उत्सर्जन।  $\Delta H_{(\text{मिश्रण})} = 0$  अर्थात् ऐथेली परिवर्तन शून्य होता है।
- (iv) विलयन में A - B संसंजक बल का परिमाण, अवयवों में उपस्थित संसंजक बलों A - A एवं B - B के परिमाण के योग के बराबर हो।
- (v) समान भौतिक एवं रासायनिक गुणों वाले विलेय एवं विलायक आदर्श विलयन बनाते हैं।

उदाहरण—

- (a) n- हैक्सेन + n - हेप्टेन (एल्फेन)
- (b) मेथेनॉल + एथेनॉल (एल्कोहल)
- (c) 1-क्लोरो ब्युटेन + 1-ब्रोमो ब्युटेन (एल्किल हैलाइड)
- (d) बैंजीन + टॉलुइन (एरौमैटिक हाइड्रोकार्बन)
- (e)  $CCl_4 + SiCl_4$  (वर्ग 14 के क्लोराइड)
- (f) क्लोरो बैंजीन + ब्रोमो बैंजीन (एरिल हैलाइड)

## 2.7 अनादर्श विलयन

वे विलयन जो राउल नियम का पालन नहीं करते हैं और अवयवों के मिश्रण पर आयतन परिवर्तन, ऐथेली परिवर्तन प्रदर्शित करते हैं, अनादर्श विलयन कहलाते हैं।

द्विअंगी अनादर्श विलयन हेतु

- (i)  $P_A \neq P_A^o x_A$  एवं  $P_B \neq P_B^o x_B$
- (ii)  $\Delta V_{(\text{मिश्रण})} \neq 0$
- (iii)  $\Delta H_{(\text{मिश्रण})} \neq 0$

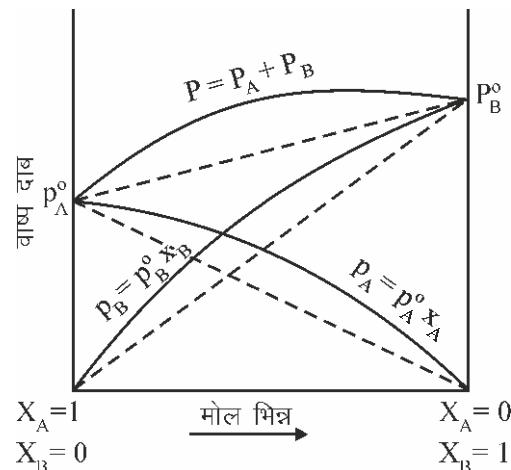
अनादर्श विलयन दो प्रकार के होते हैं—

### 2.7.1 धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले अनादर्श विलयन

इस प्रकार के विलयन में विलायक-विलायक (A - A) और विलेय-विलेय (B - B) अंतरा आण्विक आकर्षण बल, विलायक-विलेय (A - B) अंतरा आण्विक आकर्षण बल से प्रबल होता है।

धनात्मक विचलन के लिए

- (i)  $P_A > P_A^o x_A$  एवं  $P_B > P_B^o x_B$
- (ii)  $\Delta H_{(\text{मिश्रण})} = \text{धनात्मक (ऊष्माशोषी)}$
- (iii)  $\Delta V_{(\text{मिश्रण})} = \text{धनात्मक (विलयन आयतन उच्च)}$



चित्र 2.3

धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले कुछ अनादर्श विलयनों के उदाहरण निम्नांकित हैं—

- (i) मेथेनॉल + जल
- (ii) मेथनॉल + कार्बन टेट्रा क्लोराइड
- (iii) ऐथेनॉल + जल

- (iv) एसीटोन + ऐथेनॉल
- (v) एसीटोन + कार्बन डाई सल्फाइड

### 2.7.2 ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले अनादर्श विलयन

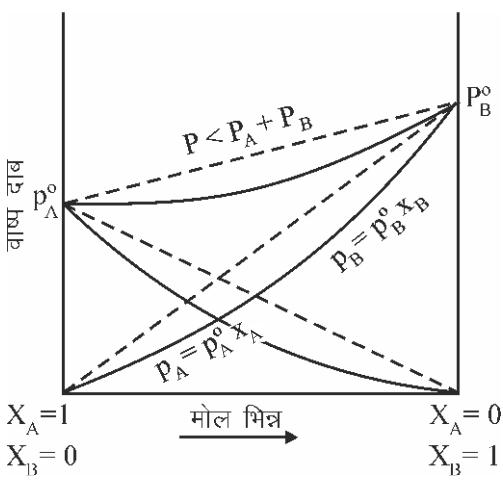
इन विलयनों में उपरिथित प्रत्येक अवयव के आंशिक दाब राउल के नियम से निर्धारित किये गए वाष्प दाब से कम होते हैं।

$$P_A < P_A^o X_A \text{ एवं } P_B < P_B^o X_B$$

ऋणात्मक विचलन के लिए

$$\Delta H_{(\text{मिश्रण})} = \text{ऋणात्मक (ऊष्माक्षेपी)}$$

$$\Delta V_{(\text{मिश्रण})} = \text{ऋणात्मक (विलयन आयतन निम्न)}$$



चित्र 2.4

ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले कुछ अनादर्श विलयनों के उदाहरण निम्नांकित हैं—

- (i) क्लोरोफार्म + एसोटोन
- (ii) जल + हाइड्रोक्लोरिक अम्ल
- (iii) एसीटोन + एनीलीन
- (iv) मेथेनॉल + ऐसीटिक अम्ल
- (v) क्लोरोफार्म + बैंजीन

### 2.8 स्थिर क्वांथी मिश्रण

दो या दो से अधिक अवयवों का ऐसा मिश्रण जो अवयवों के संघटन के प्रभावित हुए बिना एक ही ताप पर वाष्पित होता है, स्थिर क्वांथी मिश्रण कहलाता है।

**अधिकतम वाष्पदाबी एवं निम्नतम क्वथनांकी मिश्रण—** इसमें मिश्रण का स्थिर क्वथनांक उसके किसी भी अवयव के क्वथनांक से कम होता है। यह धनात्मक विचलन

वाला एक अनादर्श विलयन होता है। उदाहरणार्थ— जल + ऐथेनॉल एवं एथेनॉल + क्लोरोफार्म आदि।

**निम्नतम वाष्पदाबी एवं उच्चतम क्वथनांकी मिश्रण—** इसमें मिश्रण का स्थिर क्वथनांक मिश्रण के किसी भी अवयव के क्वथनांक से अधिक होता है। यह ऋणात्मक विचलन वाला अनादर्श विलयन होता है। उदाहरणार्थ— ऐसीटोन + क्लोरोफार्म एवं मेथेनॉल + ऐसीटिक अम्ल आदि।

### 2.9 अणुसंख्यक गुणधर्म एवं आणविक द्रव्यमान की गणना

विलयनों के कुछ गुण घुलनशील विलेय की मात्रा पर निर्भर करते हैं। इन गुणों का संबंध विलेय की प्रकृति एवं संघटन से नहीं होता है। विलयनों के ये गुण उनके अणुसंख्यक गुण धर्म कहलाते हैं। कुछ अणुसंख्यक गुणधर्म निम्नांकित हैं—

- (i) वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन
- (ii) क्वथनांक में उन्नयन
- (iii) हिमांक में अवनमन
- (iv) परासरण दाब

#### 2.9.1 वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन

इस अध्याय में हम पढ़ चुके हैं कि अवाष्पशील विलेय ठोस के लिए विलयन का आपेक्षिक वाष्पदाब अवनमन, विलेय की मोल भिन्न के समान होता है—

$$\frac{P_A^o - P_A}{P_A^o} = X_B$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

यहाँ  $n_B$  = विलेय के मोलों की संख्या  $n_A$  = विलायक के मोलों की संख्या है। एवं  $W_B$ ,  $W_A$  विलेय, विलायक के द्रव्यमान और  $M_B$ ,  $M_A$  विलेय और विलायक के अणुभार हैं।

राउले के नियम से

$$X_B = \frac{P_A^o - P_A}{P_A^o}$$

$$\frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}} = \frac{P_A^o - P_A}{P_A^o}$$

तनु विलयनों में  $\frac{W_B}{M_B} << \frac{W_A}{M_A}$  अतः उपरोक्त समीकरण

में हर भाग में  $\frac{W_B}{M_B}$  को हम नगण्य मान सकते हैं।

$$\frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A}} = \frac{P_A^o - P_A}{P_A^o}$$

$$\frac{W_B \times M_A}{M_B \times W_A} = \frac{P_A^o - P_A}{P_A^o}$$

$$M_B = \frac{W_B \times M_A}{W_A} \left( \frac{P_A^o}{P_A^o - P_A} \right)$$

उपरोक्त समीकरण से अवाष्पशील विलेय को मोलर द्रव्यमान ज्ञात किया जा सकता है यदि अन्य सभी राशि ज्ञात हो।

उदाहरण— किसी ताप पर शुद्ध बैंजीन का वाष्प 0.850 बार है 0.5 ग्राम अवाष्पशील विलेय ठोस को 39 ग्राम बैंजीन में घोला गया। प्राप्त विलयन का वाष्प दाब 0.845 बार है। विलेय ठोस का मोलर द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।

(बैंजीन का मोलर द्रव्यमान = 78 ग्राम मोल<sup>-1</sup>)

हल— दिया गया है—  $P_{C_6H_6}^o = 0.850$  बार विलयन का वाष्प दाब  $P_A = 0.845$  बार

$W_B = 0.5$  ग्राम  $M_{C_6H_6} = 78$  ग्राम  $W_{C_6H_6} = 39$  ग्राम

$M_B = ?$

$$M_B = \frac{W_B \times M_{C_6H_6}}{W_{C_6H_6}} \frac{P_{C_6H_6}^o}{P_{C_6H_6}^o - P_A}$$

$$= \frac{0.5 \times 78}{39} \frac{0.850}{0.850 - 0.845} = 170\text{g}$$

### 2.9.2 क्वथनांक में उन्नयन

किसी द्रव का क्वथनांक वह ताप है, जिस पर द्रव का वाष्प दाब, वायुमंडलीय दाब के बराबर हो जाता है।

हम जानते हैं कि किसी अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन का वाष्पदाब कम होता है। अतः विलयन का वाष्पदाब, वायुमंडलीय

दाब के बराबर लाने के लिए अधिक ताप की आवश्यकता होगी अर्थात् विलयन का क्वथनांक शुद्ध विलायक के क्वथनांक से अधिक हो जाता है।

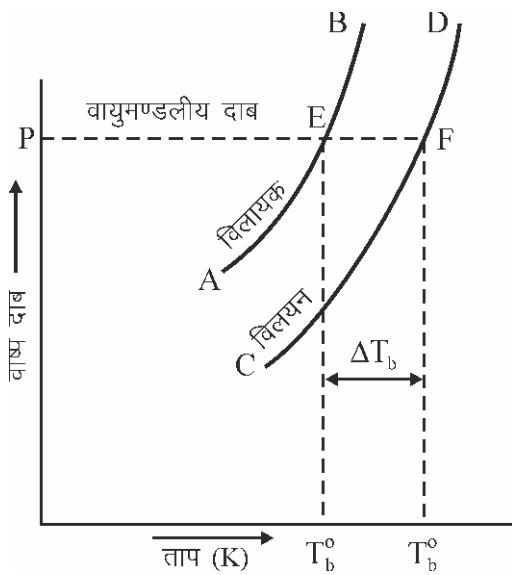
चित्र में एक अवाष्पशील विलेय से बने विलयन और शुद्ध विलायक के वाष्प दाब और ताप के मध्य आरेख दर्शाया गया है।

यदि विलयन का क्वथनांक  $T_b$  और विलायक का क्वथनांक  $T_b^o$  है तो

$$\text{क्वथनांक में उन्नयन } \Delta T_b = T_b - T_b^o$$

चित्र से यह स्पष्ट है कि

$$T_b \propto \Delta P$$



चित्र 2.5

राउले के नियम से वाष्प दाब अवनमन विलेय की मोल भिन्न के समानुपाती होता है। अतः

$$\Delta P \propto x_B \quad (x_B = \text{विलेय की मोल भिन्न})$$

$$\Delta T_b \propto x_B$$

$$\Delta T_b = K x_B$$

$$x_B = \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

$$\Delta T_b = k \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

तनु विलयनों के लिए  $\frac{W_B}{M_B} \ll \frac{W_A}{M_A}$

$$\text{अतः } \Delta T_b = K \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A}}$$

$$\Delta T_b = K \cdot M_A \cdot \frac{W_B}{M_B \times W_A}$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

यहाँ  $m$  = विलयन की मोललता तथा  $K_b$  मोलल क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक कहलाता है।

**क्वथनांक उन्नयन एवं अवाष्पशील पदार्थ के अणुभार में संबंध—**

हम जानते हैं—

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

$$\text{एवं विलयन की मोललता } m = \frac{W_B \times 1000}{M_B \times W_A}$$

$$\text{अतः } \Delta T_b = K_b \cdot \frac{W_B \times 1000}{M_B \times W_A}$$

$$\text{या } M_B = \frac{K_b}{\Delta T_b} \times \frac{W_B}{M_B} \times 1000$$

यहाँ  $W_B$  = विलय का भार

$M_B$  = विलय का अणुभार

$W_A$  = विलायक का भार

$K_b$  = मोलल क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक है।

वांटहॉफ के अनुसार  $K_b$  को विलायक के वाष्पन की गुप्त ऊष्मा से निम्न प्रकार संबंधित किया जा सकता है।

$$K_b = \frac{M_A R T_b^2}{\Delta H_{\text{वाष्पन}} \times 1000}$$

यहाँ  $M_A$  = विलायक का अणुभार

$R$  = गैस स्थिरांक

$T_b$  = विलायक का क्वथनांक

$\Delta H_{\text{वाष्पन}} =$  वाष्पन की गुप्त ऊष्मा है।

उदाहरण— बैंजीन का क्वथनांक 353.23 K है। एक वाष्पशील विलय के 1.80 ग्राम को 90 ग्राम बैंजीन में घोलने पर विलयन का क्वथनांक 354.11 K हो जाता है। विलय के अणु भार की गणना कीजिए। (बैंजीन के लिए  $K_b = 2.53 \text{ K Kg mol}^{-1}$  है)

$$\text{हल : } M_B = \frac{K_b}{\Delta T_b} \times \frac{W_B}{W_A} \times 1000$$

$$\text{दिया हुआ है— } K_b = 2.53 \text{ K Kg mol}^{-1}$$

$$\Delta T_b = 354.11 - 353.23 = 0.88 \text{ K}$$

$$W_B = 1.80 \text{ ग्राम}$$

$$W_A = 90 \text{ ग्राम}$$

$$M_B = \frac{2.53}{0.88} \times \frac{1.80}{90} \times 1000$$

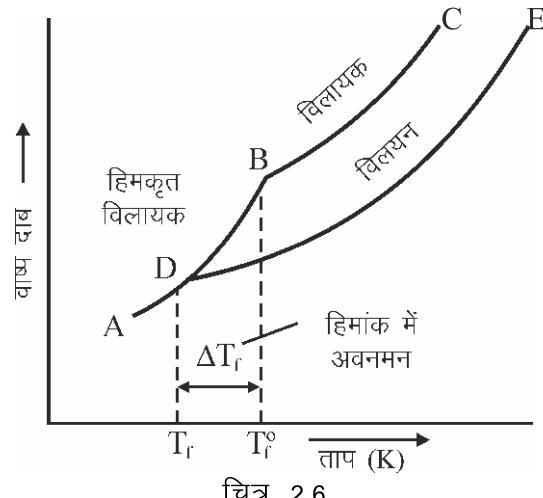
$$= 58 \text{ ग्राम मोल}^{-1}$$

### 2.9.3 हिमांक में अवनमन

वह ताप जिस पर पदार्थ की ठोस और द्रव दोनों अवस्था का वाष्प दाब समान होता है। द्रव का हिमांक कहलाता है। जब अवाष्पशील पदार्थ को विलायक में घोलते हैं तो विलयन का वाष्पदाब विलायक से कम हो जाता है।

इसलिए विलयन, विलायक से कम ताप पर जमता है अर्थात् विलयन का हिमांक विलायक से कम हो जाता है।

यदि शुद्ध विलायक का हिमांक  $T_f^\circ$  एवं विलयन का हिमांक  $T_f$  हो तो हिमांक में अवनमन  $\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$



चित्र में वक्र BC शुद्ध विलायक का वाष्प दाब है। B बिन्दु पर विलायक ठोस के रूप में जमने लगता है। B बिन्दु विलायक का हिमांक  $T_f^o$  प्रदर्शित करता है। विलयन का वाष्प दाब भी ताप में कमी पर कम होता है जिसे वक्र DE के सहारे दिखाया गया है। बिन्दु D पर यह जमने लगता है जो विलयन के हिमांक  $T_f$  को प्रदर्शित करता है।

इस प्रकार चित्र के अनुसार  $\Delta T_f = T_f^o - T_f$  हिमांक में अवनमन को प्रदर्शित करता है।

चित्र से यह स्पष्ट है कि  $\Delta T_f \propto \Delta P$

राउले के नियम से वाष्पदाब अवनमन विलेय की मोल भिन्न समानुपाती होता है। अतः

$$\Delta P \propto x_B \quad (x_B = \text{विलेय की मोल भिन्न})$$

$$\Delta T_f = K x_B$$

$$x_B = \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

$$\Delta T_f = K \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

$$\text{तनु विलयनों के लिए } \frac{W_B}{M_B} \ll \frac{W_A}{M_A}$$

$$\text{अतः } \Delta T_f = K \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A}}$$

$$\Delta T_f = K \cdot M_A \frac{W_B}{M_B \times W_A}$$

$$\Delta T_f = K_f m$$

यहाँ  $m = \text{विलयन की मोललता तथा } K_f = \text{मोलल हिमांक अवनमन स्थिरांक कहलाता है।}$

हिमांक अवनमन एवं अवाष्पशील पदार्थ के अणुभार में संबंध

हम जानते हैं—

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$\text{एवं विलयन की मोललता } m = \frac{W_B \times 1000}{M_B \times W_A}$$

$$\text{अतः } \Delta T_f = K_f \frac{W_B \times 1000}{M_B \times W_A}$$

$$\text{या } M_B = \frac{K_f}{\Delta T_f} \times \frac{W_B}{W_A} \times 1000$$

यहाँ  $W_B = \text{विलेय का भार}$

$M_B = \text{विलेय का अणुभार}$

$W_A = \text{विलायक का भार}$

$K_f = \text{मोलल हिमांक अवनमन स्थिरांक है।}$

वांटहॉफ के अनुसार  $K_f$  को विलायक के वाष्पन की गुप्त ऊष्मा से निम्न प्रकार संबंधित किया जा सकता है।

$$K_f = \frac{M_A R T_f^2}{\Delta H_{\text{वाष्पन}} \times 1000}$$

यहाँ  $M_A = \text{विलायक का अणुभार}$

$T_f = \text{विलायक का हिमांक}$

$R = \text{गैस स्थिरांक}$

$\Delta H_{\text{वाष्पन}} = \text{वाष्पन की गुप्त ऊष्मा है।}$

उदाहरण— 25.6 ग्राम सल्फर को 1000 ग्राम नैफ्थेलीन में घोलने पर हिमांक में अवनमन 0.68 K पाया गया। सल्फर का अणु सूत्र ज्ञात कीजिए।

(नैफ्थेलीन हेतु  $K_f = 6.8 \text{ K Kg मोल}^{-1}$ )

$$\text{हल— } M_B = \frac{K_f}{\Delta T_f} \times \frac{W_B}{W_A} \times 1000$$

दिया हुआ है।

$$K_f = 6.8 \text{ K Kg मोल}^{-1}$$

$$\Delta T_f = 0.68 \text{ K}$$

$$W_B = 25.6 \text{ ग्राम}$$

$$W_A = 1000 \text{ ग्राम}$$

$$M_B = \frac{6.8}{0.68} \times \frac{25.6}{1000} \times 1000$$

$$= 256$$

माना सल्फर का अणुसूत्र  $S_x$  है।

$$\text{अतः अणुभार} = x \times 32$$

$$\text{एवं } x \times 32 = 256$$

$$x = 8$$

सल्फर का अणुसूत्र  $S_8$  है।

## 2.10 विसरण (Diffusion)

जल से भरी द्रोणी में सान्द्र पोटेशियम परमैगनेट डालने पर कुछ समय के पश्चात् बैंगनी रंग सर्वत्र फैल जाता है।

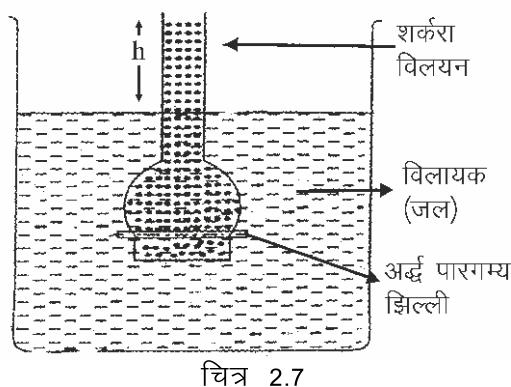
वह प्रक्रम जिसमें उच्च सान्द्रता वाले क्षेत्र से अणुओं का निम्न सान्द्रता क्षेत्र की ओर गमन हो, विसरण कहलाता है।

### 2.10.1 परासरण (Osmosis)

जल से भरी द्रोणी में अद्व पारगम्य झिल्ली युक्त थिसल कीप जिसमें शर्करा का रंगीन धोल भरा हो को लटका दी जाए तो थिसल कीप अपने में से विलायक के अणुओं को ही गुजरने देती है विलेय के अणुओं को नहीं।

वह प्रक्रम जिसमें निम्न सान्द्रता वाले विलयन से उच्च सान्द्रता वाले विलयन की ओर विलायक के अणु अद्व पारगम्य झिल्ली के अन्दर से गुजरते हैं, परासरण कहलाता है।

अद्व पारगम्य झिल्ली रासायनिक पदार्थ फीनॉल अथवा पोटेशियम फैरो सायनाइड की होती है। अद्व पारगम्य झिल्ली एक सतत शीट के समान होती है, जिसमें अति सूक्ष्म छिद्र का एक नेटवर्क होता है जिनमें से विलायक के कण गुजर सकते हैं।



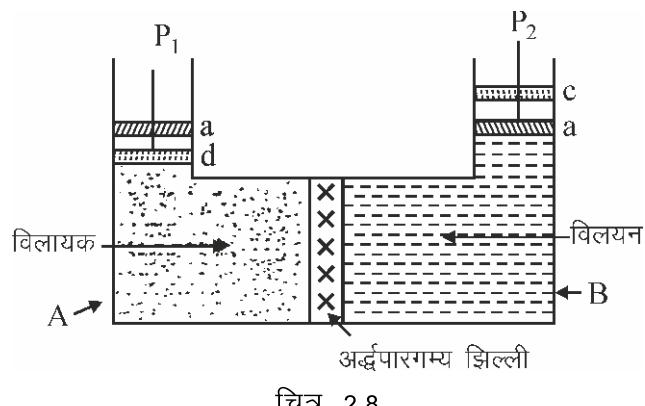
## 2.11 परासरण दाब (Osmotic pressure)

चित्र के अनुसार एक आयताकार पात्र लेते हैं। पात्र दो समान भागों में अद्वपारगम्य झिल्ली द्वारा पृथक होता है। दोनों पात्र में पिस्टन  $P_1$  व  $P_2$  लगे होते हैं। पात्र के दो भाग A एवं

B को क्रमशः विलायक और विलयन से भरते हैं। परासरण के कारण विलायक के अणु, विलयन की ओर अर्थात् A भाग से B भाग में प्रवेश करते हैं। जिससे पिस्टन  $P_2$  ऊपर की ओर उठने लगता है तथा  $P_1$  नीचे की ओर जाता है। अब पिस्टन  $P_2$  को मूल अवस्था में लाने हेतु एवं साम्य स्थापित करने हेतु बाह्य दाब प्रयुक्त करते हैं। बाह्य दाब, विलयन के परासरण को रोकने के लिए आवश्यक होता है। यह परासरण दाब के तुल्य है।

इस प्रकार विलयन पर प्रयुक्त बाह्य दाब जो उसमें अद्व पारगम्य झिल्ली से विलायक के अणुओं के प्रवाह को रोकने में तथा तल में साम्यावस्था स्थापित करने में आवश्यक हो परासरण दाब कहलाता है।

परासरण दाब को  $\pi$  द्वारा व्यक्त करते हैं।



### 2.11.1 परासरण दाब के नियम-

वैज्ञानिक वान्ट हॉफ ने गैस नियमों को विलयन पर भी लागू किया एवं एक विलयन समीकरण व्युत्पन्न किया जो कि निम्नांकित है—

- (i) **वान्ट हॉफ बायल नियम—** निश्चित ताप पर विलयन का परासरण दाब उसकी सान्द्रता (C) के समानुपाती होता है।

$$\pi \propto C \quad \therefore \quad \text{सान्द्रता} = \frac{1}{\text{तनुता}(v)}$$

$$\text{अतः } \pi \propto \frac{1}{V}$$

- (ii) **वान्टहॉफ दाब ताप नियम—** निश्चित सान्द्रता तथा तनुता पर विलयन का परासरण दाब उसके परमताप के समानुपाती होता है।

$$\pi \propto T$$

उपरोक्त दोनों नियमों को मिलाने पर

$$\pi \propto \frac{T}{V}$$

$$\pi = \frac{ST}{V}$$

$\pi V = ST$  1 मोल हेतु

$\pi V = nST$   $n$  मोल हेतु

$S$  = विलयन स्थिरांक है जिसका आंकिक मान गैस स्थिरांक ( $R$ ) के समान होता है। अतः  $S$  के स्थान पर  $R$  लिखा जाता है।

$$\pi V = nRT$$

#### 2.11.2 परासरण दाब एवं विलेय का अणुभार

$$\pi V = nRT$$

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

$$\text{विलेय के मोल } n = \frac{W_B}{M_B}$$

यहाँ  $W_B$  = विलेय का भार

$M_B$  = विलेय का अणुभार

$$\pi = \frac{W_B}{M_B V} RT$$

$$M_B = \frac{W_B RT}{\pi V}$$

उदाहरण—  $27^\circ C$  ताप पर युरिया के  $\frac{M}{10}$  विलयन का

परासरण दाब ज्ञात कीजिए।

( $R = 0.0821$  वायुमंडल लीटर  $K^{-1}$  मोल $^{-1}$ )

$$\text{हल— } \pi V = nRT$$

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

दिया है  $C = \text{सान्द्रता} = \frac{1}{10}$  मोल  $R = 0.0821$  वायुमंडल

लीटर  $K^{-1}$  मोल $^{-1}$

$$T = 27 + 273 = 300 K$$

$$\begin{aligned}\pi &= \frac{1}{10} \times 0.0821 \times 300 \\ &= 2.46 \text{ वायुमंडल}\end{aligned}$$

#### 2.11.3 समपरासरी विलयन—

वे दो विलयन जो अद्व्य पारगम्य डिल्ली से पृथक होने पर विलायक का बहाव नहीं होने देते अर्थात् जिनके परासरण दाब समान होते हैं। समपरासरी विलयन कहलाते हैं। समपरासरी विलयन की मोलर सान्द्रताएं भी समान होती हैं।

#### 2.11.4 अतिपरासरी विलयन—

दो भिन्न परासरण दाब वाले विलयनों में वह विलयन जिसका परासरण दाब उच्च होता है, द्वितीय विलयन के सापेक्ष अति परासरी विलयन कहलाता है।

#### 2.11.5 अल्प परासरी विलयन—

दो भिन्न परासरण दाब वाले विलयनों में वह विलयन जिसका परासरण दाब निम्न होता है, द्वितीय विलयन के सापेक्ष अल्प परासरी विलयन कहलाता है।

उदाहरण— 4% युरिया विलयन एक अन्य कार्बनिक यौगिक A के 12% विलयन का समपरासरी है। यौगिक A का अणुभार ज्ञात कीजिए।

हल— परासरण दाब

$$\pi = \frac{WRT}{MV}$$

4% युरिया विलयन का परासरण दाब

$$\pi_1 = \frac{4 \times R \times T}{60 \times 100} \times 1000$$

$\therefore$  युरिया का संरचनात्मक सूत्र  $NH_2CONH_2$  एवं अणुभार 60 ग्राम है।

12% यौगिक A का परासरण दाब

$$\pi_2 = \frac{12 \times R \times T}{M \times 100} \times 1000$$

समपरासरी विलयन के परासरण दाब समान होते हैं।

अतः  $\pi_1 = \pi_2$

$$\frac{4 \times R \times T}{60 \times 100} \times 1000 = \frac{12 \times R \times T}{M \times 100} \times 1000$$

$$\frac{4}{60} = \frac{12}{M}$$

$M = 180$  ग्राम = यौगिक A का अणुभार

## 2.12 असामान्य आणविक द्रव्यमान

अणुसंख्यक गुणधर्म से विलेय के अणुभार की गणना तभी सही प्राप्त होती है जब—

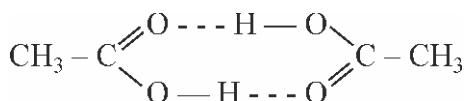
- (i) विलयन तनु है और राउले नियम का पालन करता है।
- (ii) विलयन में विलेय न तो वियोजित होता हो एवं विलेय का संगुणन नहीं होता है।

यदि विलेय को विलायक में घोलने पर उसका आयनन अथवा वियोजन होता है या संगुणन होता है तो विलयन में कणों की संख्या में वृद्धि और कमी होती है और अणुसंख्यक गुणों में परिवर्तन से विलेय का अणुभार, वास्तविक अणुभार से भिन्न प्राप्त होता है। इस अणुभार को असामान्य अणुभार कहते हैं। उदाहरण के लिए  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  के 1 मोल को जल में घोला जाए एवं आयनन 100% है तो इनके एक मोल से क्रमशः 2, 3, 5 मोल आयन प्राप्त होते हैं।

चूंकि अणुसंख्यक गुण अणुभार के व्युत्क्रमानुपाती होते हैं

अतः उपरोक्त यौगिकों के अणुभार वास्तविक से क्रमशः  $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{5}$  भाग प्राप्त होते हैं।

इसी प्रकार फॉर्मिक अम्ल, एसीटिक अम्ल, बैंजोइक अम्ल, बैंजीन विलायक में संगुणित होकर हाइड्रोजन बंध द्वारा द्विलक बनाते हैं।



चूंकि अणुसंख्यक गुण, अणु भार के व्युत्क्रमानुपाती होते हैं अतः उपरोक्त कार्बोक्सिलिक अम्लों के अणुभार वास्तविक भार से दुगुने प्राप्त होते हैं।

### 2.12.1 वान्टहॉफ गुणांक

असामान्य अणुभार को स्पष्ट करने के लिए वान्टहॉफ ने एक गुणांक  $i$  प्रतिपादित किया यह वान्टहॉफ गुणांक कहलाता है। वान्टहॉफ गुणांक को निम्न प्रकार परिभाषित किया जाता है।

$$i = \frac{\text{प्रेक्षित अणु संख्यक गुणधर्म}}{\text{सैद्धान्तिक अणु संख्यक गुणधर्म}}$$

$$i = \frac{\text{आयनन / संगुणन के पश्चात प्राप्त कणों की संख्या}}{\text{आयनन / संगुणन के पूर्व लिए गए कणों की संख्या}}$$

$$i = \frac{\Delta P_{\text{प्रेक्षित}}}{\Delta P_{\text{सैद्धान्तिक}}} = \frac{\Delta T_{b \text{ प्रेक्षित}}}{\Delta T_{b \text{ सैद्धान्तिक}}} = \frac{\Delta T_{f \text{ प्रेक्षित}}}{\Delta T_{f \text{ सैद्धान्तिक}}} = \frac{\pi_{\text{प्रेक्षित}}}{\pi_{\text{सैद्धान्तिक}}}$$

यदि

$i = 1$  विलेय का विलयन में संगुणन, आयनन नहीं होता है।

$i > 1$  विलेय का आयनन होता है।

$i < 1$  विलेय का संगुणन होता है।

विलेय का विलयन में आयतन या संगुणन होने पर अणुसंख्यक गुणधर्म के सामान्य समीकरण निम्नानुसार परिवर्तित हो जाते हैं।

- (i) वाष्पदाब आपेक्षिक अवनमन

$$\frac{P_A^o - P_A}{P_A^o} = iX_B$$

- (ii) क्वथनांक में उन्नयन

$$\Delta T_b = iK_b m$$

$$\Delta T_b = i \times K_b \times \frac{W_B \times 1000}{M_B \times W_A}$$

- (iii) हिमांक में अवनमन

$$\Delta T_f = iK_f m$$

$$\Delta T_b = i \times K_b \times \frac{W_B \times 1000}{M_B \times W_A}$$

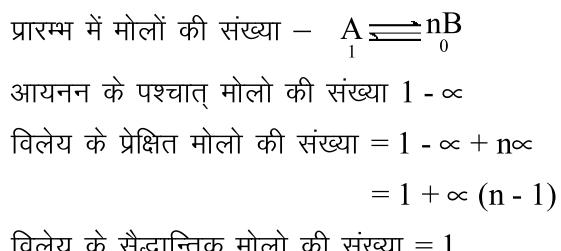
- (iv) परासरण दाब

$$\pi = icRT$$

$$\pi = \frac{i \times W_B \times R \times T}{M_B \times V}$$

### 2.12.2 वान्टहॉफ गुणांक (i) तथा आयतन की मात्रा ( $\infty$ ) में संबंध

माना विलयन में विलेय का A मोल घुला है और आयनित n कण देता है। विलेय के आयनन की मात्रा  $\propto$  है।



$$i = \frac{\text{आयनन के पश्चात् मोलों की संख्या}}{\text{आयनन से पूर्व मोलों की संख्या}}$$

$$i = \frac{1 + \infty (n - 1)}{1}$$

$$\infty = \frac{i - 1}{n - 1}$$

उदाहरण—  $K_4[Fe(CN)_6]$  का 0.1M विलयन  $27^\circ C$  ताप पर 46% आयनित होता है। विलयन का परासरण दाब ज्ञात कीजिए। ( $R = 0.082 = \text{वायुमण्डल} \times \text{लीटर} \times K^{-1} \text{ मोल}^{-1}$ )

हल—  $\pi = i c R T$

दिया हुआ है— वाटहॉफ गुणांक  $i = \frac{1 + \infty (n - 1)}{1}$

एवं  $\infty = \frac{46}{100}$ , आयनिक यौगिक  $K_4[Fe(CN)_6]$  हेतु

$$n = 5$$

$$i = 1 + \frac{46}{100} (5 - 1) = 2.84$$

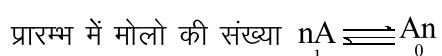
$$C = 0.1, R = 0.082 T = 27 + 273 = 300$$

$$\pi = 2.84 \times 0.1 \times 0.082 \times 300$$

$$= 6.98 \text{ वायुमण्डल}$$

### 2.12.3 वाटहॉफ गुणांक तथा संगुणन की मात्रा ( $\infty$ ) में संबंध—

माना विलेय के  $n$  अणु संगुणित होकर एक अणु बनाते हैं तथा संगुणन की मात्रा  $\infty$  है।



संगुणन के पश्चात् मोलों की संख्या  $1 - \infty \quad \frac{\infty}{n}$

विलेय के प्रेक्षित मोलों की संख्या  $= 1 - \infty + \frac{\infty}{n}$

विलेय के सैद्धान्तिक मोलों की संख्या = 1

$$i = \frac{\text{संगुणन के पश्चात् मोलों की संख्या}}{\text{संगुणन से पूर्व मोलों की संख्या}}$$

$$i = \frac{1 - \infty + \infty/n}{1}$$

$$i = 1 - \infty + \frac{\infty}{n}$$

$$in = n - n\infty + \infty$$

$$in - n = \infty - n\infty$$

$$n(i-1) = \infty (1 - n)$$

$$\infty = \frac{n(i-1)}{1-n}$$

उदाहरण— 0.3 ग्राम बैंजोइक अम्ल 20 ग्राम बैंजीन में घुला हुआ है। इस विलयन का हिमांक अवनमन  $0.317 K$  है। बैंजोइक अम्ल की संगुणन की मात्रा ज्ञात कीजिए।

(बैंजोन हेतु  $K_f = 5.1 K Kg \text{ मोल}^{-1}$ )

$$\text{हल— } M_{B\text{प्रेक्षित}} = \frac{K_f}{\Delta T_f} \times \frac{W_B}{W_A} \times 1000$$

दिया हुआ है

$$K_f = 5.1 K Kg \text{ मोल}^{-1}$$

$$\Delta T_f = 0.317 K$$

$$W_B = 0.3 \text{ ग्राम}$$

$$W_A = 20 \text{ ग्राम}$$

$$M_{B\text{प्रेक्षित}} = \frac{5.1 \times 0.3 \times 1000}{0.317 \times 20}$$

$$M_{B\text{प्रेक्षित}} = 241$$

$$i = \frac{\text{सैद्धान्तिक अणुभार (122)}}{\text{प्रेक्षित अणुभार}}$$

$$= \frac{122}{241} = 0.506$$

बैंजोइक अम्ल, बैंजीन में द्विलक बनाता है अतः  $n = 2$

$$\infty = \frac{n(i-1)}{1-n}$$

$$\infty = \frac{2(0.506 - 1)}{1 - 2}$$

$$= \frac{2 \times (-) 0.494}{(-) 1}$$

$$= 0.988 = 98.8 \%$$

### अभ्यासार्थ प्रश्न

#### बहुविकल्पी प्रश्न :

1.  $500\text{g}$  जल में  $4\text{gNaOH}$  घुला है। विलयन की मोललता होगी—  
 (अ) 8 ग्राम/लीटर    (ब) 0.2N  
 (स) 0.2 m                (द) 0.2 M
2. कौनसा द्रव युग्म राउले के नियम के ऋणात्मक विलचन प्रदर्शित करता है—  
 (अ) जल + HCl  
 (ब) जल +  $\text{HNO}_3$   
 (स) बैंजीन + मेथेनॉल  
 (द) एसीटोन + क्लोरोफार्म
3. शुद्ध जल की मोलरता है—  
 (अ) 55.5 M              (ब) 100M  
 (स) 18M                  (द) 1M
4. निम्नलिखित  $0.1\text{M}$  विलयनों को उनके क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए—  
 (i)  $\text{NaCl}$               (iii) यूरिया  
 (ii)  $\text{MgCl}_2$               (iv)  $\text{AlCl}_3$   
 (अ) (i) < (ii) < (iii) < (iv)  
 (ब) (ii) < (i) < (iii) < (iv)  
 (स) (iii) < (i) < (ii) < (iv)  
 (द) (iv) < (iii) < (ii) < (i)
5. यह एक आदर्श विलयन का गुण है—  
 (अ) यह राउले नियम को मानता है  
 (ब)  $\Delta H_{\text{मिश्रण}} = 0$   
 (स)  $\Delta V_{\text{मिश्रण}} = 0$   
 (द) उपरोक्त सभी
6. ताप बढ़ाने से किसी वस्तु का वाष्प दाब  
 (अ) सदैव बढ़ता है  
 (ब) घटता है  
 (स) ताप पर निर्भर नहीं करता है  
 (द) ताप पर आंशिक निर्भर करता है।
7. शर्करा 5% विलयन का परासरण दाब होगा—  
 (अ) 3.47 sy,              (ब) 5.07 atm  
 (स) 4.03 atm              (द) 2.09 atm
8. ताप बढ़ाने पर  $\text{H}_2$  गैस की जल में विलेयता—  
 (अ) बढ़ती है  
 (ब) घटती है  
 (स) अपरिवर्तित रहती है  
 (द) इनमें से कोई नहीं

#### अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :—

1.  $10\% \left( \frac{W}{W} \right)$  जलीय  $\text{H}_2\text{SO}_4$  की मोललता की गणना कीजिए।
2. मोलरता किसे कहते हैं? इस पर ताप का प्रभाव लिखिए।
3. विलयन में किसी पदार्थ के मोल अंश को परिभाषित कीजिए।
4. क्या गर्मियों में कार के रेडिएटरों में एथीलीन ग्लाइकॉल के प्रयोग की सलाह दी जाती है?
5. प्रतिलिंग परासरण को परिभाषित कीजिए।

#### लघुत्तरात्मक प्रश्न :

1. ठोस की द्रव में विलेयता पर ताप के प्रभाव को स्पष्ट कीजिए। असामान्य अणुभार को सामान्य अणुभार से संबंधित करने वाले वांट हॉफ गुणांक का सूत्र लिखिए। यह संगुणन व वियोजन क्रिया से किस प्रकार प्रभावित होता है।
2. आयनिक यौगिक AB का सैद्धान्तिक अणुभार एवं प्रेक्षित अणुभार क्रमशः 58.2 एवं 30 है। इसका वान्ट हॉफ गुणांक एवं वियोजन की मात्रा की गणना कीजिए।
3. विसरण और परासरण में क्या अंतर है? प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए। विसरण और परासरण क्रियाओं को नामांकित चित्र द्वारा दर्शाइए।
4. एक प्रोटीन के  $0.21\text{L}$  जलीय विलयन में  $1.26\text{g}$  प्रोटीन है।  $300\text{K}$  पर इस विलयन का परासरण दाब  $2.57 \times 10^{-3}$  bar पाया गया। प्रोटीन के मोलर द्रव्यमान का परिकलन कीजिए।

$$(R=0.08 \text{ L bar mol}^{-1}\text{K}^{-1})$$

5. अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन हेतु सिद्ध कीजिए।

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

6. वाष्पदाब के अवयव से अवाष्पशील पदार्थ का अणुभार कैसे ज्ञात किया जा सकता है। इसे समझाइए।
7. गैसों की विलेयता से आप क्या समझते हैं? एक द्रव में गैसों की विलेयता को प्रभावित करने वाले कारक की व्याख्या कीजिए।
8. उस ताप की गणना कीजिए जिस पर  $250\text{g}$  जल में उपस्थित  $54\text{g}$  ग्लूकोज का विलयन जम जाएगा। ( $K_f = 1.86 \text{ K Kg mol}^{-1}$ )
9. विलेय एवं विलायन से निर्मित एक आदर्श विलयन हेतु आरेख का निर्माण कीजिए।

**उत्तर—** 1. (स), 2. (द), 3. (अ), 4. (स), 5. (द), 6. (अ), 7. (अ),  
8. (अ)

