कृषि रसायन

कक्षा–11

BSER

माध्यमिक शिक्षा बोर्ड राजस्थान, अजमेर

पाठ्य पुस्तक निर्माण समिति

पुस्तक – कृषि रसायन कक्षा–11

संयोजक :–

डॉ. दिनेश चन्द्र शर्मा, वरिष्ठ व्याख्याता
रसायन शास्त्र विभाग
शहीद कैप्टेन रिपुदमनसिंह राजकीय महाविद्यालय
सवाईमाधोपुर (राज.)

लेखकगण :–

1. डॉ. शंकरलाल माली, प्रधानाचार्य
राजकीय उच्च माध्यमिक विद्यालय
सुवाणा, भीलवाड़ा (राज.)

2. डॉ. नवरतन पंवार, वरिष्ठ वैज्ञानिक
केन्द्रीय शुष्क क्षेत्र अनुसंधान संस्थान
जोधपुर (राज.)

3. भंवर लाल कुम्हार, व्याख्याता
जिला शिक्षा एवं प्रशिक्षण संस्थान
टोंक (राज.)

4. राजेन्द्र सिंह जादौन, व्याख्याता
राजकीय आदर्श उच्च माध्यमिक विद्यालय
परसरामपुरा, झुन्झुनूं (राज.)

BSER

BSER

दो शब्द

विद्यार्थी के लिए पाठ्यपुस्तक क्रमबद्ध अध्ययन, पुष्टीकरण, समीक्षा और आगामी अध्ययन का आधार होती है। विषय–वस्तु और शिक्षण–विधि की दृष्टि से विद्यालयीय पाठ्यपुस्तक का स्तर अत्यंत महत्त्वपूर्ण हो जाता है। पाठ्य पुस्तकों को कभी जड़ या महिमामंडित करने वाली नहीं बनने दी जानी चाहिए। पाठ्यपुस्तक आज भी शिक्षण–अधिगम–प्रक्रिया का एक अनिवार्य उपकरण बनी हुई है, जिसकी हम उपेक्षा नहीं कर सकते।

पिछले कुछ वर्षों में माध्यमिक शिक्षा बोर्ड राजस्थान के पाठ्यक्रम में राजस्थान की भाषागत एवं सांस्कृतिक स्थितियों के प्रतिनिधित्व का अभाव महसूस किया जा रहा था। इसे दृष्टिगत रखते हुए राज्य सरकार द्वारा कक्षा–9 से 12 तक के विद्यार्थियों के लिए माध्यमिक शिक्षा बोर्ड राजस्थान, अजमेर द्वारा अपना पाठ्यक्रम लागू करने का निर्णय लिया गया है। इसी के अनुरूप बोर्ड द्वारा शिक्षण सत्र 2016–17 से कक्षा–9 व 11 की पाठ्यपुस्तकें बोर्ड के द्वारा निर्धारित पाठ्यक्रम के आधार पर ही तैयार कराई गई हैं। आशा है कि ये पुस्तकें विद्यार्थियों में मौलिक सोच, चिंतन एवं अभिव्यक्ति के अवसर प्रदान करेंगी।

प्रो. बी.एल. चौधरी
अध्यक्ष
माध्यमिक शिक्षा बोर्ड राजस्थान, अजमेर

BSER

भूमिका

राष्ट्रीय पाठ्यचर्चा के अनुसार बच्चों के विद्यालयी जीवन को बाहरी दुनिया के जीवन से जोड़ने हेतु प्रस्तुत पुस्तक ''कृषि रसायन'' माध्यमिक शिक्षा बोर्ड राजस्थान, अजमेर द्वारा कक्षा–11 के लिए नवीन पाठ्यक्रमानुसार तैयार की गई है। पुस्तक में विषयवस्तु को सरल एवं ग्राह्य भाषा में क्रमबद्ध रूप से लिखा गया है। विषय को यथा स्थान चित्र एवं सारणियों के माध्यम से अधिक स्पष्ट एवं रुचिकर बनाया गया है।

कृषि में रसायन विज्ञान का अत्यधिक महत्व है। कृषि विज्ञान वर्ग में अध्ययनरत विद्यार्थियों को मूलभूत जानकारियों के साथ–साथ कृषि उपयोगी विभिन्न जानकारी देने का प्रयास किया गया है। इस प्रयत्न की सफलता इस बात पर निर्भर करेगी कि विद्यालयों के प्रधानाचार्य एवं विषयाध्यापक बच्चों को कल्पनाशील गतिविधियों और प्रश्नों की मदद से सीखने तथा सीखने के दौरान अपने अनुभव पर विचार करने का अवसर देते हैं।

यदि स्थान, समय और स्वतन्त्रता दी जाए तो बच्चे बड़ों द्वारा सौंपी गई सूचना सामग्री से जुड़कर और जूझकर नए ज्ञान का सृजन करने के लिए नई तकनीकी का उपयोग कर सकते हैं। सर्जना और पहल को विकसित करने के लिए जरूरी है कि हम बच्चों को सीखने की प्रक्रिया में पूरा भागीदार मानें और बनाएं।

शिक्षण और मूल्यांकन की विधियां यह तय करेंगी कि यह पाठ्य पुस्तक विद्यालय में बच्चों के जीवन को मानसिक दबाव तथा बोरियत की जगह खुशी का अनुभव कराने में कितनी प्रभावी सिद्ध होती है। बोझ की समस्या से निपटने के लिए विभिन्न चरणों में ज्ञान का पुनर्निर्धारण करते समय बच्चों के मनोविज्ञान एवं अध्यापन के लिए उपलब्ध समय का ध्यान रखने की पहल से अधिक सचेत कोशिश की गई है।

नवीन पाठ्यक्रम के अनुसार अनुभाग–1 में अकार्बनिक रसायन, अनुभाग–2 में कार्बनिक रसायन एवं अनुभाग–3 में प्रायोगिक जानकारी दी गई है। विद्यार्थियों को इस पुस्तक का रसायन विज्ञान के कृषि में महत्व को समझते हुए अध्ययन करना चाहिए।

पुस्तक में वैज्ञानिक शब्दावली को सरल बनाने के लिए हिन्दी के साथ उनकी अंग्रेजी का प्रयोग भी यथास्थान किया गया है जिससे छात्रों को समझने में सुविधा रहे। प्रत्येक अध्याय के अन्तर्गत यथास्थान विषयानुकूल पर्याप्त आंकिक प्रश्नों को उदाहरण के रूप में देकर विषय वस्तु को स्पष्ट किया गया है। सभी अध्यायों के अन्त में महत्वपूर्ण बिन्दुओं, बहुचयनात्मक, अतिलघूत्तरात्मक, लघूत्तरात्मक तथा निबंधात्मक प्रश्नों का समावेश किया गया है जिससे विद्यार्थियों को विषय की तैयारी करने में सहायता मिल सकें।

इस पुस्तक में मूलभूत संकल्पनाओं को समझाने का प्रयत्न किया गया है। विद्यार्थी को यदि आधारभूत सिद्धान्त स्पष्ट हो जायें तो आगे जाकर वह उच्च स्तरीय विषय सहजता से समझ लेगा।

पर्याप्त सजगता एवं सम्पूर्ण प्रयत्नों के बावजूद विषय–वस्तु में कुछ त्रुटियां अवश्य रह गई होंगी। पुस्तक में आवश्यक संशोधन एवं सुधार हेतु सुझाव आमंत्रित हैं।

– सम्पादक मण्डल

BSER

पाठ्यक्रम

कृषि रसायन

इस विषय में एक प्रश्न पत्र सैद्धान्तिक एवं एक प्रायोगिक परीक्षा होगी। परीक्षार्थी को सैद्धान्तिक एवं प्रायोगिक दोनों परीक्षाओं में पृथक–पृथक उत्तीर्ण होना अनिवार्य है। विषय की परीक्षा योजना निम्नानुसार है –

प्रश्न पत्र	समय (घंटे)	प्रश्न पत्र के लिए अंक	
सैद्धान्तिक प्रश्न पत्र–एक	3.15	70	
प्रायोगिक	4.00	30	100

अनुभाग–1 अकार्बनिक रसायन

क्र.सं.	पाठ्य वस्तु	अंकभार
1.	रसायन की मूल अवधारणाएं–	08
	परिभाषा, रसायन विज्ञान का दैनिक जीवन में महत्व एवं कृषि में महत्व। रासायनिक संयोग के नियम, आवागाद्रों का नियम, मोल अवधारणा, सीमांत अभिकारक, रसायन में मापन, रसकरण मिति, परमाणु भार, अणु भार, तुल्यांकी भार	
2.	परमाणु संरचना एवं आवर्त सारणी–	08
	परमाणु संरचना का आधुनिक सिद्वांत, क्वान्टम संख्याएं, समस्थानिक एवं समभारिक s, p, d, f कक्षकों की संरचना, ऑफबो सिद्वांत, तत्वों का इलेक्ट्रोनिक विन्यास, आवर्त सारणी की आवश्यकता, आधुनिक आवर्त नियम, दीर्घरुप आवर्त सारणी संरचना, गुण, दोष। s, p, d एवं f वर्गो की सामान्य जानकारी, गुणों में आवर्तिता।	
3.	रासायनिक बंध–	03
	आयनिक, सह संयोजक, उप सहसंयोजक एवं धात्विक बंध।	
4.	रेडॉक्स अभिक्रियाएं एवं आयनिक साम्य–	03
	ऑक्सीकरण एवं अपचयन का सिद्धांत, इलेक्ट्रोनीय अवधारणा, वैद्युत अपघटन सिद्धांत, ऑक्सीकरण मान। आयनिक साम्य से तात्पर्य, अम्ल क्षार की आरेनियस अवधारणा, अम्ल क्षारों का वियोजन, जल का आयनिक गुणनफल, पी.एच. अवधारणा, बफर विलयन, अम्ल क्षार अनुमापन, विलेयता गुणनफल और उसके उपयोग, समआयन प्रभाव।	

BSER

5. रासायनिक साम्य, विलयन एवं उत्प्रेरण– 07

रासायनिक साम्य परिभाषा एवं सिद्धांत, द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम, रासायनिक एवं समांगी साम्यों पर अनुप्रयोग। साम्य स्थिरांक, साम्य को प्रभावित करने वाले कारक। k_p एवं k_c में संबंध, ली शातलिए का सिद्धांत।

विलयन की परिभाषा एवं प्रकार, मानक विलयन, नार्मल विलयन, मोलर विलयन, मोलल विलयन, संतृप्त विलयन एवं असंतृप्त विलयन।

उत्प्रेरण– परिभाषा, प्रकार एवं उपयोग।

6. ऊष्मागतिकी एवं रासायनिक ऊर्जा विज्ञान– 06

ऊष्मागतिकी की मूल अवधारणाएं, प्रकार, प्रक्रम, ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम, पूर्ण ऊष्मा, ऊष्मा धारिता, एन्ट्रोपी।

गलन की ऊष्मा, वाष्पन की ऊष्मा एवं उर्ध्वपातन की ऊष्मा।

ऊष्माक्षेपी, ऊष्माशोषी अभिक्रियाएं।

अधिशोषण– परिभाषा, प्रकार (भौतिक एवं रासायनिक) एवं प्रभावित करने वाले कारक

अनुभाग–2 (कार्बनिक रसायन)

क्र.सं.	पाठ्य वस्तु	अंकभार
1.	कार्बनिक यौगिकों का शुद्धिकरण एवं अभिलक्षण– शुद्धिकरण की विधियां, गुणात्मक विश्लेषण, मात्रात्मक विश्लेषण (केवल आधारभूत सिद्धांत)	04
2.	कार्बनिक रसायन के मूलभूत सिद्धांत– कार्बन की संयोजकता, संकरण, सरल अणुओं की आकृति, सजातीय श्रेणी, कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण एवं नाम पद्धति (IUPAC)।	08
3.	समावयवता– परिभाषा, वर्गीकरण (संरचनात्मक एवं त्रिविम समावयवता) कार्बनिक परमाणु के प्रकार, क्रियात्मक समूह तथा मूलक। सहसंयोजक बंध में इलक्ट्रोनिक स्थानांतरण, प्रेरणिक प्रभाव, इलक्ट्रोमेरिक प्रभाव, अनुनाद, अति संयुग्मन।	06
4.	हाइड्रोकार्बन (संतृप्त एवं असंतृप्त)– मिथेन, एथीलीन एवं एसीटीलीन– गुण एवं उपयोग।	05
5.	एल्किल हैलाइड, एल्कोहल एवं ईथर– गुण एवं उपयोग।	03

BSER

6. फॉर्मेल्किहाइड, एसीटिक अम्ल एवं क्लोरोफॉर्म– 04

गुण एवं उपयोग।

7. बेन्जीन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न– 05

बेन्जीन– गुण एवं उपयोग।

तेल, वसा, साबुन एवं मोम– गुण एवं उपयोग।

कृषि रसायन (प्रायोगिक)

अंकभार 30

A. प्रयोगशाला में उपयोग में आने वाले उपकरणों की जानकारी– 02

1. ब्यूरेट 2.पीपेट 3. बीकर

4. कीप 5. मापक फ्लास्क 6. आयतनी फ्लास्क

7. ड्रॉपर 8. रासायनिक तुला 9. भौतिक तुला आदि।

B. रासायनिक विलयन बनाना– 03

1. नॉर्मल सोडियम हाइड्रोक्साइड
2. नॉर्मल ऑक्सेलिक अम्ल एवं सोडियम कार्बोनेट
3. नॉर्मल पोटेशियम डाइकोमेट
4. नॉर्मल पोटेशियम परमेगनेट (लाल दवा)

C. पी.एच. आधारित प्रयोग 04

1. फलों के रस/दूध/जल/प्रदूषित अपवाह की पी.एच. ज्ञात करना (पी.एच. मीटर एवं यूनिवर्सल सूचक द्वारा)
2. प्रबल एवं दूर्बल अम्लों का तुलनात्मक अध्ययन (समान सांद्रता के विलयन)

D. आयतनिक अनुमापन– 08

1. अम्लमिति एवं क्षारमिति द्वि अनुमापन।

E. कार्बनिक यौगिकों में क्रियात्मक समूहों की पहचान 02

(कोई एक) यूरिया, फोरमन्डिहाइड, इथेनॉल, फीनोल

F. उर्वरकों में धनायन एवं ऋणायन समूहों का अध्ययन 06

धनायन– NH_4^+, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}

ऋणायन– CO_3^{2-}, NO_3^-, Cl^-, CH_3COO^-

G. प्रायोगिक अभिलेख। 03

H. मौखिक परीक्षा। 02

निर्धारित पुस्तक –

कृषि रसायन – माध्यमिक शिक्षा बोर्ड, राजस्थान, अजमेर।

BSER

अनुक्रमणिका

क्र.सं.	अध्याय	पृष्ठ
	अनुभाग–1 (अकार्बनिक रसायन)	
1.	रसायन की मूल अवधारणाएं	1–28
2.	परमाणु संरचना एवं आवर्त सारणी	29–43
3.	रासायनिक आबंध	44–49
4.	रेडॉक्स अभिक्रियाएं एवं आयनिक साम्य	50–76
5.	रासायनिक साम्य, विलयन एवं उत्प्रेरण	77–108
6.	ऊष्मागतिकी एवं रासायनिक ऊर्जा विज्ञान	109–116
	अनुभाग–2 (कार्बनिक रसायन)	
7.	कार्बनिक यौगिकों का शोधन एवं अभिलक्षण	117–126
8.	कार्बनिक रसायन : मूलभूत सिद्धान्त	127–143
9.	समावयवता	144–153
10.	हाइड्रोकार्बन (संतृप्त एवं असंतृप्त)	154–160
11.	ऐल्किल हैलाइड, ऐल्कोहॉल एवं ईथर	161–176
12.	फॉर्मेल्डिहाइड, ऐसीटिक अम्ल एवं क्लोरोफॉर्म	177–189
13.	बेन्जीन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न	190–201
	अनुभाग–3 (प्रायोगिक)	
14.	प्रयोगशाला के उपयोगी उपकरण एवं अभिकर्मक	202–206
15.	रासायनिक विलयन बनाना	207–210
16.	पी. एच. आधारित प्रयोग	211–212
17.	आयतनात्मक अनुमापन	213–221
18.	कार्बनिक यौगिक में क्रियात्मक समूह की पहचान	222–226
19.	उर्वरकों में अम्लीय एवं क्षारकीय मूलकों का परीक्षण	227–234

BSER

अनुभाग–1 (अकार्बनिक रसायन)

अध्याय–1
रसायन की मूल अवधारणाएं
BASIC CONCEPTS OF CHEMISTRY

क्रमबद्ध एवं सुव्यवस्थित ज्ञान को विज्ञान कहते हैं। अत्यन्त प्राचीन काल से ही मनुष्य को प्रकृति की कार्य प्रणाली जैसे– पौधों तथा जीव–जन्तुओं की उत्पत्ति, उनका विकास, ऋतु परिवर्तन, सूर्योदय, तारों का चमकना, दिन–रात का होना, वर्षा द्वारा जल प्राप्ति इत्यादि को जानने की रही है। इसी उत्सुकता एवं ज्ञान प्राप्त करने की इच्छा का नाम भारत वर्ष के ऋषियों द्वारा 'जिज्ञासा' दिया गया।

मनुष्य प्राकृतिक वातावरण में जो कुछ भी देखता है, सुनता है, अनुभव करता है तो मस्तिष्क में उनके प्रश्नों के उत्तरों को ढूंढने का प्रयास करता है। इस प्रकार के क्रमिक, सुव्यवस्थित ज्ञान को वर्तमान में विज्ञान कहते हैं।

1.1 रसायन (Chemistry)

द्रव्य की संरचना तथा उसमें होने वाले परिवर्तनों के अध्ययन एवं सुव्यवस्थित ज्ञान को रसायन कहते हैं।

रसायन को हम विस्तृत रूप से इस प्रकार परिभाषित कर सकते हैं – ''रसायन विज्ञान की वह शाखा है जिसमें पदार्थों के विभिन्न गुणों (properties), वर्गीकरण (classification), संघटन (composition), विभिन्न ऊर्जाओं (energies) के प्रभावों से होने वाली क्रियाओं (actions) एवं अभिक्रियाओं (reactions) का सुव्यवस्थित अध्ययन किया जाता है।''

रसायन के विकास में प्राचीन काल से ही भारतीय वैज्ञानिकों के योगदान का एक गौरवशाली इतिहास रहा है। प्राचीनकाल में जहां महर्षि कणाद ने परमाणुवाद का सिद्धान्त प्रतिपादित किया वहीं पूर्वकाल में नागार्जुन, वाग्भट्ट, गोविन्दाचार्य, यशोधर, रामचन्द्र, सोमदेव आदि ने रसायन विज्ञान को विकसित करने में यशस्वी भूमिका का निर्वहन किया। धातु विज्ञान, चिकित्सा विज्ञान में नागार्जुन, चरक एवं सुश्रुत जैसे आचार्यों ने जीवन का विज्ञान प्रतिपादित करते हुए 'चरक संहिता' (औषध विज्ञान) और सुश्रुत संहिता (शल्य चिकित्सा) जैसे प्रसिद्ध ग्रन्थों की रचना की। नई दिल्ली में कुतुबमीनार के पास खुले आसमान के नीचे खड़ा लौह स्तम्भ पिछले 1600 वर्षों से जंगरहित बना हुआ है जो वर्तमान काल में भी रसायनज्ञों के लिए एक चुनौती है। वर्तमान में भी अनेकानेक भारतीय रसायनज्ञ अन्तर्राष्ट्रीय ख्याति अर्जित कर रसायन विज्ञान के विकास में भारतीय प्रतिभा के योगदान को चरितार्थ कर रहे हैं।

रसायन का अध्ययन विभिन्न शाखाओं में किया जाता है जैसे – अकार्बनिक रसायन (Inorganic chemistry), कार्बनिक रसायन (Organic chemistry), मृदा रसायन (Soil chemistry), जैव रसायन (Bio-chemistry), भौतिक रसायन (Physical chemistry), औद्योगिक रसायन (Industrial chemistry), विश्लेषण रसायन (Analytical chemistry), नाभिकीय रसायन (Nuclear chemistry), पादप रसायन (Plant chemistry) एंव डेयरी रसायन (Dairy chemistry) इत्यादि।

1.1.1 रसायन का दैनिक जीवन में महत्व (Importance of chemistry in daily life) -

विज्ञान जगत में रसायन की महत्वपूर्ण केन्द्रीय भूमिका है। वस्तुतः सम्पूर्ण संसार रसायनों से बना हुआ है। अतः जीवन में अभ्युदय (भौतिक उन्नति) एवं निःश्रेयस (आध्यात्मिक उन्नति) की प्राप्ति हेतु रसायन विज्ञान का अध्ययन एवं आवश्यक कड़ी है।

बीसवीं शताब्दी बहुधा 'रसायन की शताब्दी' कहलाती है। घर, समाज और उद्योगों में प्रयोग की जाने वाली अधिकतर वस्तुएं किसी न किसी रूप में रसायन की देन हैं।

विभिन्न प्रविधियों द्वारा मनुष्य ने प्राकृतिक पदार्थों से ऐसी वस्तुएं प्राप्त कीं जो पहले विद्यमान नहीं थीं। प्रयोगशाला में रसायन की छोटी–सी परखनली में होने वाली रासायनिक अभिक्रिया से प्राप्त उत्पादों को विशेष प्रविधियों द्वारा औद्योगिक

BSER

स्तर पर निर्माण कर ऐसी वस्तुएं बनाई गई हैं जिनके लिए मानव सदैव के लिए रसायनज्ञों का कृतज्ञ रहेगा। जल, लवण, वसा, तेल, लकड़ी, कोयला, रूई, खनिज आदि से रासायनिक प्रक्रिया द्वारा जो पदार्थ निर्माण किए गए हैं उनसे मनुष्य रहने के लिए मकान, पहनने के लिए कपड़े, खाने के लिए भोजन, रोगों से बचने और उपचार के लिए औषधियाँ जैसे लाभदायक वस्तुएं बना लेता है। प्लास्टिक से बने वाल्व मनुष्य के हृदय में प्राकृतिक वाल्व के स्थान पर लगाए गए हैं। इस प्रकार से रसायन ने मानव की मूलभूत तीनों आवश्यकताओं (रोटी, कपड़ा और मकान) की पूर्ति में अहम् भूमिका अदा की है।

कुछ प्राकृतिक पदार्थों में रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा इच्छा और आवश्यकतानुसार विशेष गुणों को भी निवेशित किया जा सकता है। कास्टिक सोडा तथा तेलों से प्राप्त साबुन के गुण सर्वथा भिन्न होते हैं। यद्यपि साबुन तेल से बनता है, फिर भी उससे चिकनाई नष्ट हो जाती है। बिना बुझा चूना और रेत को मिलाकर ईंट या पत्थर जोड़ने और प्लास्टर चढ़ाने का गारा बनाया जाता है। बिना बुझे चूने और रेत को लगभग 1200° C तक गर्म करने तथा कुछ एक–दो अन्य पदार्थों को मिलाकर सीमेंट बनाई जाती है। सीमेंट से निर्मित भवन इतने सुदृढ़ होते हैं कि उन पर कितनी भी मंजिलें बनाई जा सकती हैं।

रासायनिक कारखाने अनेक पदार्थों का निर्माण करने में सक्षम हैं, जिनका हमारी दैनिक जीवनचर्या में बहुत उपयोग है। प्रकृति में अनेक पदार्थ उपस्थित हैं परन्तु बड़ी संख्या में पदार्थ कृत्रिम ढंग से (प्राकृतिक पदार्थों से उत्पादन करके, निष्कर्षण द्वारा अथवा संश्लेषण करके) प्राप्त किए जाते हैं। जल, साधारण नमक, तांबा, चांदी, सोना, कोयला, गंधक और पैट्रोलियम प्राकृतिक रूप में प्राप्त होने वाले पदार्थों के उदाहरण हैं। कपड़े धोने वाला सोडा, पेट्रोल, स्प्रिट, इस्पात, गंधक का अम्ल एवं नीला थोथा उत्पादित पदार्थ हैं। रसायनज्ञों ने प्रयोगशालाओं में अनेक ऐसे पदार्थ खोजे हैं और उत्पादित किए हैं जो प्रकृति में उपस्थित नहीं हैं। इनमें से कई पदार्थों ने प्राकृतिक पदार्थों का स्थान ले लिया है। उदाहरणार्थ, कुछ समय पूर्व प्लास्टिक तथा कृत्रिम रेशे जैसे पदार्थों से हम अनभिज्ञ थे परन्तु आज वे मनुष्यों के प्रत्येक कार्यक्षेत्र में उपयोग आते हैं। पेन, चश्मे के फ्रेम, प्याले, बाल्टियां, खिलौने आदि प्लास्टिक से बनते हैं।

हमारे दैनिक जीवन में प्लास्टिक इस प्रकार रच–बस गया है कि आज चम्मच से लेकर बैड तक में प्लास्टिक समाया हुआ है।

रेयॉन के कपड़े, नायलॉन के मोजे, टेरिलीन की कमीजें, कृत्रिम ऊन के वस्त्र इत्यादि कृत्रिम रेशों से बनते हैं।

टूथपेस्ट, साबुन, अपमार्जक, क्रीम, श्रृंगार प्रसाधन, सनस्क्रीन, कम्प्यूटर में प्रयुक्त सिलिकोन चिप तथा डिस्क (जो पॉलीकार्बोनेट की बनी होती है) आदि सभी वस्तुएं रसायन विज्ञान के सिद्धान्तों का व्यावहारिक उपयोग है।

रसायन से ऐसिटिक अम्ल, साइट्रिक अम्ल, मेलिक अम्ल आदि का निर्माण किया है। हमारे दैनिक जीवन में अनेक धातुएं विभिन्न उद्देश्यों से प्रयोग की जाती हैं जैसे लोहा, तांबा, पीतल, स्टील, सोना इनके अयस्कों से अनेक रासायनिक क्रियाओं के पश्चात् प्राप्त होते हैं, जिनका उपयोग हमारी स्वास्थ्यवर्द्धक औषधियों में किया गया है।

1.1.2 रसायन का कृषि में महत्व (Importance of chemistry in agriculture)-

रसायन का कृषि से चोली–दामन का साथ है, दोनों एक–दूसरे के पूरक हैं। वर्तमान में रसायन के बिना कृषि अधूरी है। आज कृषि क्षेत्र में अधिकतम फसलोत्पादन हेतु कृषि रसायनों का प्रयोग बहुतायत में हो रहा है। बिना कृषि रसायन, जैविक खाद तथा जीवांश खाद के कृषि उत्पादन नहीं लिया जा सकता है। फसलों में लगने वाले हानिकारक कीटों, खरपतवार नियन्त्रण, फसलों की बीमारियों, भूमि उपचार, पौधों की कार्यिकी क्रियाओं जैसे– प्रकाश संश्लेषण, श्वसन, वाष्पोत्सर्जन, उत्स्वेदन, वाष्पीकरण, वृद्धि, पुष्पन, फलन आदि में रसायनों का अहम योगदान है।

अनेक दवाइयां रासायनिक प्रयोगशालाओं में खोजी और बनाई गई हैं। पेनिसिलीन, स्ट्रेप्टोमाइसिन, सल्फाडाईजीन, एस्परिन जैसी दवाइयों के कारण ही आज भयानक रोगों की रोकथाम संभव हो सकी है।

रासायनिक उर्वरक (Fertilizers), कीटाणुनाशक (Insecticides), पीड़कनाशी (Pesticides), खरपतवारनाशी (Weedicide) एवं फफूंदनाशी (Fungicide) द्वारा खाद्य पदार्थों के उत्पादन में अत्याधिक वृद्धि संभव हुई है। यूरिया का निर्माण सर्वप्रथम प्रयोगशाला में करके रसायनज्ञों ने "जैव शक्ति सिद्धान्त" को चुनौती दी है।

रसायन का कृषि में मृदा सुधारक के रूप में भी प्रयोग किया जाता है। उदाहरणार्थ– जिप्सम से क्षारकीय मृदा का सुधार किया जाता है और चूने का उपयोग अम्लीय मृदा में सुधार हेतु किया जाता है।

अतः मानव के अनेक कार्यक्षेत्रों में रसायन का महत्वपूर्ण योगदान है। चाहे वह हमारा भोजन हो या कपड़े या रहने के लिए मकान या कृषि उत्पादन सभी में कृषि रसायन का महत्त्व बढ़ता ही जा रहा है।

1.2 रासायनिक संयोग के नियम (Laws of chemical combination)

तत्त्वों के निश्चित अनुपात में रासायनिक संयोग करने के व्यवस्थित ढंग को रासायनिक संयोग के नियम कहते हैं।

BSER

रासायनिक संयोग के नियम निम्नलिखित हैं –

1. द्रव्यमान – संरक्षण का नियम।
2. स्थिर अनुपात का नियम।
3. गुणित अनुपात का नियम।
4. तुल्य अनुपात का नियम।
5. गैसीय आयतन का नियम।

1.2.1 द्रव्यमान – संरक्षण का नियम (Law of Conservation of Mass) -

प्रतिदिन हमें अनेक वस्तुएं नष्ट तथा उत्पन्न होती प्रतीत होती हैं। उदाहरण के लिए वायु में मोमबत्ती का जलकर समाप्त हो जाना तथा एक बीज से पौधे का उगना व बढ़कर एक बड़ा वृक्ष बनना। इन प्रक्रमों द्वारा द्रव्य के विनाश अथवा उत्पन्न होने की सम्भावना लगती है। परन्तु वैज्ञानिकों ने प्रयोगों द्वारा ऐसे विचारों को भ्रान्तिपूर्ण प्रमाणित कर दिया। सन् 1774 में लावूसिए ने टिन धातु को एक बन्द पात्र में गर्म किया। रासायनिक क्रिया के उपरान्त बन्द पात्र को तोलने पर ज्ञात हुआ कि सम्पूर्ण उपक्रम का भार उतना ही था जितना के प्रयोग से पूर्व था। अर्थात् रासायनिक क्रिया में न तो द्रव्य नष्ट होता है, न ही उत्पन्न होता है। इस तथ्य को **द्रव्यमान संरक्षण का नियम** कहते हैं। इसे निम्नलिखित प्रकार से व्यक्त किया जा सकता है –

रासायनिक क्रिया में भाग लेने वाले द्रव्यों का कुल भार क्रिया के फलस्वरूप बने द्रव्यों के कुल भार के बराबर होता है। अर्थात् द्रव्य को न उत्पन्न किया जा सकता है और न ही इसका विनाश हो सकता है। उदाहरणार्थ, यदि दो पदार्थों के भार 'अ' और 'ब' आपस में संयोग कर 'स' और 'द' भार के दो उत्पाद बनाते हैं, तो नियमानुसार –

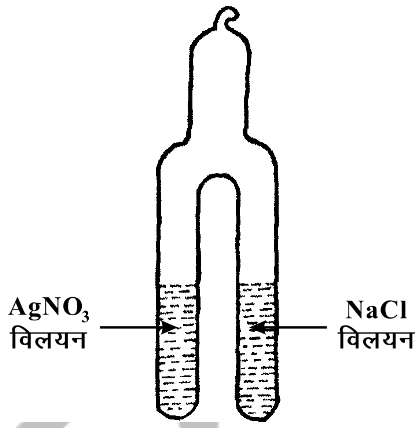
अ + ब = स + द

द्रव्यमान संरक्षण के नियम की पुष्टि सन् 1900 में **लान्डोल्ट** द्वारा किए गए प्रयोग के आधार पर की जा सकती है।

लान्डोल्ट ने जेना कांच की **लान्डोल्ट** नली (चित्र 1.1) की एक भुजा में सोडियम क्लोराइड विलयन व दूसरी भुजा में सिल्वर नाइट्रेट विलयन भर कर मुंह बन्द कर दिया। फिर इस नली को एक अत्यन्त सुग्राही तुला में सीधी रखकर तोला गया। अब नली को उलट–पुलट कर दोनों विलयनों को मिला दिया। नली में श्वेत अवक्षेप का बनना निम्नलिखित रासायनिक परिवर्तन को दर्शाता है –

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow NaNO_3 + AgCl \quad \text{(अवक्षेप)}$$

कुछ समय पश्चात् नली का भार पुनः ज्ञात करने पर पाया गया कि रासायनिक क्रिया में नए पदार्थों के बनने से भार में आया अन्तर नगण्य था।



चित्र 1.1 : लान्डोल्ट नली

इस प्रकार **लान्डोल्ट** ने अनेक अभिकर्मकों के साथ प्रयोग किए तथा प्रत्येक बार यही परिणाम मिला। कुछ अन्य उदाहरण निम्नलिखित हैं –

1. लेड ऐसीटेट एवं सोडियम सल्फाइड के विलयनों में अभिक्रिया के फलस्वरूप काला लेड सल्फाइड अवक्षेपित होता है।

$$(CH_3COO)_2Pb + Na_2S \rightarrow PbS + 2CH_3COONa$$

2. सिल्वर नाइट्रेट एवं पोटैशियम क्रोमेट के विलयनों में अभिक्रिया से सिल्वर क्रोमेट का लाल अवक्षेप प्राप्त होता है –

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$$

उक्त सभी प्रयोगों से निष्कर्ष निकलता है कि –

रासायनिक परिवर्तन में भाग लेने वाले पदार्थों का कुल भार, रासायनिक क्रिया के पश्चात् बने हुए पदार्थों के कुल भार के बराबर होता है अर्थात् द्रव्य अविनाशी है।

उदाहरण : 4 g हाइड्रोजन जब 32 g ऑक्सीजन से संयोग करती है तो 36 g जल प्राप्त होता है।

$$\underset{4\ g}{2H_2} + \underset{32\ g}{O_2} \rightarrow \underset{36\ g}{2H_2O}$$

1.2.2 स्थिर अनुपात का नियम (Law of definite Proportion) -

इस नियम की व्याख्या सर्वप्रथम 1799 में प्राउस्ट ने की थी। उन्होंने स्पष्ट किया कि यौगिक चाहे किसी भी विधि से बनाया जाए, उसके तत्त्वों का भार अनुपात सदा एक सा ही रहता है।

उदाहरणार्थ : कार्बन डाइऑक्साइड को निम्नलिखित क्रियाओं द्वारा प्राप्त किया जा सकता है –

1. कार्बन को वायु में जलाकर –

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

BSEB

2. कैल्सियम कार्बोनेट को गर्म करके –

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

3. सोडियम कार्बोनेट की तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से अभिक्रिया द्वारा –

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

4. सोडियम बाइकार्बोनेट को गर्म करके –

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

अब यदि विभिन्न क्रियाओं से प्राप्त कार्बन डाइऑक्साइड के नमूनों का विश्लेषण किया जाए तो ज्ञात होगा कि उनमें कार्बन और ऑक्सीजन भार की दृष्टि से 12 : 32 के अनुपात में हैं। इसी प्रकार शुद्ध जल में, चाहे वह वर्षा का हो, नदी का हो अथवा समुद्र से प्राप्त किया गया हो, हाइड्रोजन एवं ऑक्सीजन भार के विचार से सदैव स्थिर अनुपात अर्थात् 1 : 8 के अनुपात में होंगे।

किसी रासायनिक यौगिक में सदैव वही तत्त्व उपस्थित रहते हैं तथा उनके परस्पर संयुक्त होने वाले भारों में एक स्थिर अनुपात होता है। संयोग करने वाले तत्त्वों के भार निश्चित होने के कारण इस नियम को निश्चित अनुपात का नियम भी कहते हैं।

आधुनिक अनुसंधानों से ज्ञात हो चुका है कि एक ही तत्त्व के दो या दो से अधिक परमाणु हो सकते हैं। ये परमाणु ''समस्थानिक'' कहलाते हैं। लेड (Pb) के दो समस्थानिक परमाणु होते हैं, एक Pb^{206} एवं दूसरा Pb^{208}। पहले प्रकार के लेड (Pb^{206}) के बने $PbCl_2$ में लेड एवं क्लोरीन का अनुपात 206 : 71 होता है। जबकि दूसरे प्रकार के लेड (Pb^{208}) के बने $PbCl_2$ में लेड एवं क्लोरीन का अनुपात 208 : 71 होता है। इस प्रकार समस्थानिकों के लिए स्थिर अनुपात का नियम लागू नहीं होता है।

उदाहरण : कैल्सियम कार्बोनेट को गर्म करके 2.8 g कैल्सियम ऑक्साइड बनाया गया। उसमें 0.8 g ऑक्सीजन है। इसे कैल्सियम व ऑक्सीजन की क्रिया से भी बनाया गया और 3.5 g कैल्सियम ऑक्साइड में 1 g ऑक्सीजन संयुक्त है। सिद्ध करो कि उपर्युक्त परिणामों में स्थिर अनुपात का नियम प्रमाणित होता है।

हल :

(1) $CaCO_3$ से प्राप्त कैल्सियम ऑक्साइड की मात्रा = 2.8 g

इसमें ऑक्सीजन की मात्रा = 0.8 g

कैल्सियम की मात्रा = (2.8–0.8) = 2.0 g

$\because$ 2 g Ca से संयुक्त होने वाली ऑक्सीजन की मात्रा = 0.8 g

अतः 1 g से संयुक्त होने वाली ऑक्सीजन की मात्रा

$= \frac{0.8}{2} = 0.4$ g ऑक्सीजन

कैल्सियम एवं ऑक्सीजन का अनुपात = 1 : 0.4

(2) कैल्सियम एवं ऑक्सीजन के संयोग से बनाए गए कैल्सियम ऑक्साइड की मात्रा = 3.5 g

इसमें ऑक्सीजन की मात्रा = 1.0 g

कैल्सियम की मात्रा = (3.5 – 1.0) = 2.5 g

$\because$ 2.5 g Ca से संयुक्त होती है = 1.0 g ऑक्सीजन

$\therefore$ 1 g Ca से संयुक्त होगी $= \frac{1.0}{2.5} = 0.4$ g ऑक्सीजन

कैल्सियम एवं ऑक्सीजन का अनुपात = 1 : 0.4

दोनों प्रयोगों में कैल्सियम की 1 g मात्रा ऑक्सीजन की 0.4 g मात्रा से संयुक्त होती है, अतः स्थिर अनुपात का नियम सिद्ध होता है।

1.2.3 गुणित अनुपात का नियम (Law of Multiple Proportion) -

कुछ तत्त्वों के भार एक से अधिक अनुपातों में परस्पर संयोजित होकर भिन्न–भिन्न यौगिक बनाते हैं। ऐसे कुछ यौगिकों के संगठन के आधार पर डाल्टन ने एक नियम का प्रतिपादन किया। इसके अनुसार –

जब दो तत्त्व परस्पर संयोग कर एक से अधिक यौगिक बनाते हैं तो उनमें से एक तत्त्व के भिन्न–भिन्न भार, जो दूसरे तत्त्व के निश्चित भार से संयोग करते हैं, परस्पर सरल अनुपात में होते हैं। इसे ही गुणित अनुपात का नियम कहते हैं।

उदाहरणार्थ कार्बन तथा ऑक्सीजन परस्पर संयुक्त होकर दो पृथक् यौगिक कार्बन मोनोऑक्साइड एवं कार्बन डाइऑक्साइड बनाते हैं, जिनमें तत्त्वों के भार का अनुपात भिन्न है –

ऑक्साइड	कार्बन का भार	ऑक्सीजन का भार
CO	12	16
CO_2	12	32

स्पष्ट है कि कार्बन के एक निश्चित भार (12g) से संयुक्त होने वाली ऑक्सीजन के भारों में 16 : 32 अर्थात् 1 : 2 का सरल अनुपात है।

नाइट्रोजन के ऑक्साइडों का उदाहरण गुणित अनुपात के नियम को और भी अधिक स्पष्ट करता है। नाइट्रोजन और ऑक्सीजन परस्पर संयोग कर अग्रलिखित पाँच विभिन्न ऑक्साइड बनाते हैं –

BSER

ऑक्साइड	नाइट्रोजन का भार	ऑक्सीजन का भार
N_2O (नाइट्रस ऑक्साइड)	28	$16 \times 1 = 16$
N_2O_2 (डाइनाइट्रोजन डाईऑक्साइड)	28	$16 \times 2 = 32$
N_2O_3 (डाइनाइट्रोजन ट्राईऑक्साइड)	28	$16 \times 3 = 48$
N_2O_4 (डाइनाइट्रोजन टेट्राऑक्साइड)	28	$16 \times 4 = 64$
N_2O_5 (डाइनाइट्रोजन पेन्टाऑक्साइड)	28	$16 \times 5 = 80$

अतः नाइट्रोजन के एक निश्चित भार (28g) से संयुक्त होने वाले ऑक्सीजन के विभिन्न भार 16 : 32 : 48 : 64 : 80 अर्थात् 1 : 2 : 3 : 4 : 5 का सरल अनुपात प्रदर्शित करते हैं।

आधुनिक खोजों के सन्दर्भ में यह नियम सत्य नहीं है।

(1) कार्बनिक यौगिक में यह नियम सत्य नहीं है, जैसे– CH_4, C_2H_6, C_3H_8 में कार्बन के निश्चित भार में संयुक्त होने वाले हाइड्रोजन का भार सरल अनुपात में नहीं है।

(2) विभिन्न समस्थानिकों की उपस्थिति के कारण एक तत्त्व की विभिन्न मात्राएँ जो दूसरे तत्त्व की निश्चित मात्रा से संयोग करती हैं, सरल अनुपात में नहीं होती हैं। जैसे – H_2O^{16} में O^{16} परमाणु है जबकि H_2O^{18} में O^{18} परमाणु है।

उदाहरण : चार हाइड्रोकार्बनों में कार्बन व हाइड्रोजन का निम्नलिखित संगठन पाया गया –

	कार्बन	हाइड्रोजन
(अ)	75%	25%
(ब)	80%	20%
(स)	85.7%	14.3%
(द)	92.3%	7.7%

स्पष्ट कीजिए कि यौगिक गुणित अनुपात के नियम का पालन करते हैं।

(अ) में 75g कार्बन 25g हाइड्रोजन से संयुक्त है।

(ब) में 80g कार्बन 20g हाइड्रोजन से संयुक्त है।

$\therefore$ 1g कार्बन से संयुक्त होगी = $\frac{20}{80}$ g हाइड्रोजन

अतः 75g कार्बन $\frac{20}{80} \times \frac{75}{1}$ = 18.75g हाइड्रोजन से संयुक्त है।

(स) में 85.7g कार्बन 14.3g हाइड्रोजन से संयुक्त है।

$\therefore$ 1g कार्बन से संयुक्त होगी = $\frac{14.3}{85.7}$ g हाइड्रोजन

अतः 75g कार्बन $\frac{14.3}{85.7} \times \frac{75}{1}$ = 12.51g हाइड्रोजन से संयुक्त है।

(द) में 92.3g कार्बन 7.7 g हाइड्रोजन से संयुक्त है।

$\therefore$ 1g कार्बन से संयुक्त होगी = $\frac{7.7}{92.3}$ g हाइड्रोजन

अतः 75g कार्बन $\frac{7.7}{92.3} \times \frac{75}{1}$ = 6.26g हाइड्रोजन से संयुक्त है।

अतः हाइड्रोजन के भार जो 75g कार्बन से संयुक्त होते हैं, क्रमशः 25g, 18.75g, 12.51g एवं 6.26g हैं और इनमें 4 : 3 : 2 : 1 का सरल अनुपात है।

1.2.4 तुल्य अनुपात का नियम (Law of Equivalent Proportion) -

इस नियम का प्रतिपादन सर्वप्रथम एक जर्मन वैज्ञानिक रिक्टर ने किया था तथा सन् 1810 में बर्जीलिअस ने इसे विस्तृत रूप में प्रस्तुत किया। बर्जीलिअस ने विभिन्न तत्त्वों के उन भारों का अध्ययन किया जो किसी अन्य तत्त्व ''अ'' के एक निश्चित भार के साथ पृथक् रूप से संयुक्त होते हैं। विभिन्न तत्त्वों के ये भार भी परस्पर सम्बन्धित होते हैं। अर्थात् ये तत्त्व भी यदि परस्पर संयोग करें तो संयुक्त होने वाले इन भारों के अनुपात में तथा उन भारों के अनुपात में जो पृथक से ''अ'' के एक निश्चित भार से संयोग करते हैं, एक सरल अनुपात होता है। रासायनिक संयोग के इस नियम को तुल्य अनुपात का नियम कहते हैं जो इस प्रकार है –

दो या दो से अधिक तत्त्वों के वे भिन्न–भिन्न भार जो किसी अन्य तत्त्व के एक निश्चित भार से संयोग करते हैं या तो उन भारों के समान होते हैं या उन भारों के सरल गुणक होते हैं जिनमें वे तत्त्व परस्पर संयोग करते हैं।

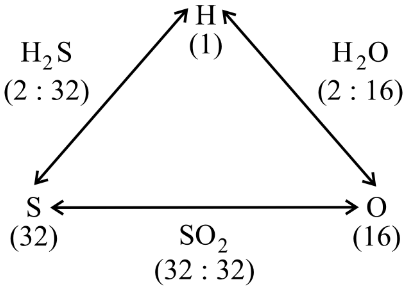
यदि एक तत्त्व A का 'अ' g दूसरे तत्त्व B के 'ब' g से संयुक्त होकर यौगिक AB बनाता है तथा A का 'अ' g तत्त्व C के 'स' g से संयुक्त होकर एक अन्य यौगिक AC बनाता है तो B एवं C के संयोग से बने यौगिक BC में B एवं C का अनुपात भी 'ब' : 'स' या इसका सरल गुणक ही होगी। निम्नलिखित उदाहरण इस नियम को और भी स्पष्ट करते हैं।

(1) जल में हाइड्रोजन एवं ऑक्सीजन के भारों का अनुपात = 2 : 16

हाइड्रोजन सल्फाइड में हाइड्रोजन एवं सल्फर के भारों का अनुपात = 2 : 32

इस प्रकार ऑक्सीजन एवं सल्फर के भारों का उपर्युक्त यौगिकों

में अनुपात = 16 : 32 या 1 : 2 है। परन्तु सल्फर एवं ऑक्सीजन vkil esa1 %1 Hkkj dsvuqikr esa,aQj gksdj ¼32g सल्फर एवं 32g ऑक्सीजन) सल्फर डाइऑक्साइड (SO_2) बनाते हैं। इस दशा में 1 : 2 का अनुपात 1 : 1 के अनुपात का सरल गुणक है जो इस नियम को सिद्ध करता है।



(2) कार्बन और सल्फर अलग–अलग ऑक्सीजन के निश्चित भारों से संयुक्त होकर दो यौगिक बनाते हैं।

CO_2 में कार्बन और ऑक्सीजन के भारों का अनुपात = 12 : 32 है।

SO_2 में सल्फर और ऑक्सीजन के भारों का अनुपात = 32 : 32 है।

अतः यदि कार्बन और सल्फर संयोग करें तो उनके भारों का अनुपात 12 : 32 या इसका सरल गुणक होना चाहिए।

वास्तव में कार्बन और सल्फर के परस्पर संयोग से बने यौगिक कार्बन डाइसल्फाइड में कार्बन व सल्फर के भारों का अनुपात 12 : 64 है।

यह 12 : 32 का सरल गुणक है। अतः यह भी नियम की पुष्टि करता है।

उदाहरण : CO_2 में 27.27% कार्बन, CS_2 में 15.79% कार्बन और SO_2 में 50% सल्फर है। इन आँकड़ों के आधार पर तुल्य अनुपात के नियम का सिद्ध कीजिए।

हल :

CO_2 में कार्बन का भार = 27.27g

CO_2 में ऑक्सीजन का भार = 100 − 27.27 = 72.73g

CS_2 में कार्बन का भार = 15.79g

CS_2 में सल्फर का भार = 100 − 15.79 = 84.21g

$\because$ 15.79g कार्बन से संयुक्त होती है = 84.21 g सल्फर

$\therefore$ 1g कार्बन से संयुक्त होगी = $\frac{84.21}{15.73}$ g सल्फर

$\therefore$ 27.27g कार्बन से संयुक्त होगी = $\frac{84.21}{15.73} \times 27.27$ = 145.43g सल्फर

कार्बन डाइऑक्साइड में C : O = 27.27 : 72.73

कार्बन डाइसल्फाइड में C : S = 27.27 : 145.43

सल्फर डाइऑक्साइड में S : O = 50 : 50

इस नियम के अनुसार यदि सल्फर और ऑक्सीजन संयोग करें तो उनके भारों का अनुपात 145.43 : 72.73 अर्थात् 2 : 1 या इसका सरल गुणक होना चाहिए। वास्तव में सल्फर डाइऑक्साइड में सल्फर एवं ऑक्सीजन का अनुपात 50 : 50 या 1 : 1 है, जिसका 2 : 1 एक सरल गुणांक है।

इससे तुल्य अनुपात का नियम सिद्ध होता है।

1.2.5 गैसीय आयतनों का नियम (Law of Gaseous Volume) -

इस नियम को गै–लुसैक ने सन् 1808 में प्रतिपादित किया था। इस नियम के अनुसार –

जब गैसें आपस में संयोग करती हैं तो उनके आयतनों में एक सरल अनुपात होता है, यदि क्रियाफल भी गैसें हों तो उनका आयतन भी अभिक्रियाकारी गैसों के आयतन के सरल अनुपात में होगा जब सभी आयतन एक ही ताप और दाब पर नापे गए हों।

इसे निम्नलिखित उदाहरणों से स्पष्ट किया जा सकता है –

उदाहरण 1 : नाइट्रोजन एवं हाइड्रोजन के संयोग से अमोनिया बनती है।

$$N_2 \quad + \quad 3H_2 \quad \Leftrightarrow \quad 2NH_3 \uparrow$$

1 आयतन + 3 आयतन ⇔ 2 आयतन

नाइट्रोजन, हाइड्रोजन एवं अमोनिया के आयतनों के अनुपात 1 : 3 : 2 हैं जो एक सरल अनुपात है।

उदाहरण 2 : नाइट्रोजन एवं ऑक्सीजन संयोग करके नाइट्रिक ऑक्साइड बनाती है।

$$N_2 \quad + \quad O_2 \quad \Leftrightarrow \quad 2NO$$

1 आयतन + 1 आयतन ⇔ 2 आयतन

इनका अनुपात 1 : 1 : 2 है जो कि एक सरल अनुपात है। इन उदाहरणों से गै–लुसैक के गैसीय आयतन सम्बन्धी नियम की पुष्टि होती है।

1.3 मोल अवधारणा (Mole Concept)

हम जानते हैं कि रासायनिक अभिक्रिया में किसी तत्त्व के परमाणुओं या अणुओं की निश्चित संख्या दूसरे तत्त्व के परमाणुओं या अणुओं की निश्चित संख्या के साथ संयोग कर नया उत्पाद यौगिक बनाता है तो इस क्रिया में प्रयुक्त परमाणुओं या अणुओं की संख्या का जानना आवश्यक है अर्थात् इन कणों को (चाहे कितने भी छोटे क्यों न हों) गिनने के लिए विशिष्ट संख्या युक्त मात्रक चाहिए। इसी आवश्यकता के फलस्वरूप मोल अवधारणा विकसित हुई पदार्थ के किसी भी नमूने में लाखों

BSER

परमाणु और अणु होते हैं अतः इन लाखों कणों में से प्रत्येक कण की मात्रा का अध्ययन करना असंभव है। इसलिए इन कणों की निश्चित संख्या के समूह को लेकर रसायन में रासायनिक गणना मात्रक के रूप में मोल (Mole) इकाई को चुना गया जो कि पदार्थ की वह मात्रा है जिसमें आवोगाद्रो संख्या (6.023×10^{23}) के बराबर कण (परमाणु, अणु, आयन) हों। अतः **mole पदार्थ की मात्रा** की रासायनिक इकाई है। SI मात्रकों में मोल को mol संकेत द्वारा प्रदर्शित किया जाता है और इसकी मानक परिभाषा निम्नलिखित है –

कार्बन–12 समस्थानिक के यथार्थ द्रव्यमान 12.0000g में जितने परमाणु हैं, उतने ही कणों (परमाणु, अणु या आयन) वाले पदार्थ के परिमाण (मात्रा) को **मोल** कहते हैं अर्थात् कार्बन–12 के यथार्थ 12g कार्बन में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या को मोल कहते हैं। अतः 12.0000g कार्बन में (1 मोल कार्बन) आवोगाद्रो संख्या के बराबर कार्बन परमाणु होंगे। पदार्थ के द्रव्यमान को प्रदर्शित करने वाला सरल मात्रक मोल है। जिस प्रकार एक दर्जन संतरा या एक दर्जन केला या एक दर्जन पुस्तकों का अर्थ संख्या 12 से संबंधित है, चाहे वस्तु कोई भी हो, उसी प्रकार रसायनज्ञों के लिए पदार्थ (तत्त्व या यौगिक) के 6.023×10^{23} कणों को गिनने का मात्रक मोल है। पदार्थ के 1 मोल में कणों की संख्या ज्ञात करने के लिए द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमीटर से प्रेक्षित (observed) किया गया कि ^{12}C के एक परमाणु का द्रव्यमान 1.992648×10^{-23} g है। चूंकि कार्बन के एक मोल का द्रव्यमान 12.0000g है अतः उसमें उपस्थित परमाणुओं की संख्या होगी 12 g/मोल कार्बन–12 प्रति 1.992648×10^{-23}g प्रति ^{12}C परमाणु = 6.022137×10^{23} परमाणु प्रति मोल।

मोल के कणों की संख्या का अधिक महत्व इसी बात से स्पष्ट होता है कि इसे आवोगाद्रो नियतांक (Avogadro Constant) कहा जाता है। आवोगाद्रो के सम्मान में यह नाम दिया गया है। लैटिन भाषा के शब्द 'मोलस' जिसका अर्थ 'ढेर' होता है, से मोल शब्द लिया गया है। 1967 में मोल मात्रक का उपयोग पदार्थ के नमूने में उपस्थित परमाणुओं और अणुओं के विशाल ढेर वाली बड़ी संख्या को प्रदर्शित करने वाली पद्धति के रूप में स्वीकारा गया।

मोल अवधारणा की सहायता से तुला पर तौल कर किसी पदार्थ के निश्चित द्रव्यमान में परमाणुओं या अणुओं की संख्या ज्ञात कर सकते हैं। रासायनिक अभिक्रिया में इन कणों की नियत अनुपात में आवश्यकता रहती है। कणों की संख्याओं और द्रव्यमान के बीच सम्बन्ध का उपयोग अभिक्रियाओं की स्टाइकियोमिट्री (Stoichiometry) निर्धारित करने में किया जाता है। कणों की संख्या को मोल में तथा मोल को कणों की संख्या में परिवर्तित करने हेतु हम आवोगाद्रो नियतांक (N_A) का उपयोग कर सकते हैं। जैसे कि यदि विटामिन B के एक नमूने में 1.29×10^{24} हाइड्रोजन परमाणु हैं तो इसे मोल में परिवर्तित करने के लिए इस संख्या में N_A का भाग देना होगा अर्थात् $1.29 \times 10^{24}/6.02 \times 10^{23} = 2.14$ मोल । अतः हाइड्रोजन परमाणुओं की इतनी बड़ी संख्या ($\sim 10^{24}$) को न लिखकर 2.14 मोल लिखना अधिक सरल और युक्तिसंगत होगा। मोल की अवधारणा से यह भी स्पष्ट होता है कि जल (H_2O) के एक मोल अणुओं में एक मोल ऑक्सीजन परमाणु और दो मोल हाइड्रोजन परमाणु होते हैं। यह ध्यान रखा जाना चाहिए कि भिन्न–भिन्न पदार्थों के 1 मोल का द्रव्यमान भिन्न–भिन्न होता है। जैसे हाइड्रोजन गैस (H_2) के 1 मोल का द्रव्यमान 2.0g,, एथिल एल्कोहॉल (C_2H_5OH) के 1 मोल का द्रव्यमान 46.0g तथा जल के 1 मोल का द्रव्यमान 18.0 g होता है।

अब, आवोगाद्रो की परिकल्पना के अनुसार समान ताप और दाब पर प्रत्येक गैस के 1 मोल का आयतन समान होना चाहिए। (STP) पर इस आयतन का मान 22.4 लीटर प्राप्त होता है। इसे **मोलर आयतन** कहते हैं और g में व्यक्त करने पर g मोलर आयतन कहा जाता है। इसी प्रकार पदार्थ के 1 मोल का द्रव्यमान उसके एक अणु सूत्र से प्राप्त अण्विक द्रव्यमान के बराबर होता है। जिसे **मोलर द्रव्यमान** कहा जाता है तथा इसे g में अभिव्यक्त किया जाता है।

मोल अवधारणा के बारे में ऊपर की गई विवेचना को निम्नलिखित संबंधों से आसानी से समझा जा सकता है –

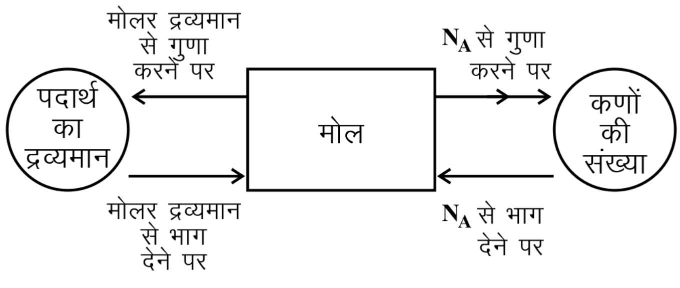
1 मोल परमाणु = मोलर द्रव्यमान
= 6.023×10^{23} परमाणु

1 मोल अणु = 6.023×10^{23} अणु = मोलर द्रव्यमान

एक तत्त्व के मोल=तत्त्व का द्रव्यमान g में/मोलर द्रव्यमान g में

मा.ता.दा. पर 1 मोल गैस का आयतन = 22.4 लीटर

इसी प्रकार द्रव्यमान, मोल और संख्याओं के अन्तर्परिवर्तन को दर्शाने वाले संबंधों को निम्नलिखित रूप में चित्रित किया जा सकता है।



BSEF

1.3.1 मोल अवधारणा का महत्व (Importance of Mole concept) -

रसायन में मोल अवधारणा की कुछ महत्वपूर्ण उपयोगिताएं निम्नलिखित हैं –

(i) पदार्थ के दिए गए द्रव्यमान में उपस्थित कणों की संख्या ज्ञात कर सकते हैं। इसके लिए परमाणुओं या अणुओं की संख्या= (दिया हुआ द्रव्यमान / मोलर द्रव्यमान) x 6.023 x 10^{23} यहां मोलर द्रव्यमान का अर्थ स्थिति के अनुसार ग्राम परमाणुभार या ग्राम मोलर द्रव्यमान है।

(ii) आवोगाद्रो के नियम की आधुनिक परिभाषा मोल अवधारणा से यह बनती है कि नियत ताप और दाब पर किसी गैस का आयतन, मोल की संख्या (या उपस्थित गैस के अणुओं की संख्या) के समानुपाती होता है अर्थात् $V \alpha n$ (n, गैस की मोल संख्या है)

(iii) पदार्थ के एक कण का वास्तविक (absolute) द्रव्यमान ज्ञात कर सकते हैं। एक परमाणु या एक अणु का द्रव्यमान = पदार्थ का g परमाणु भार या ग्राम मोलर द्रव्यमान / 6.023 x 10^{23}

(iv) गैस के एक अणु का आयतन ज्ञात करने में भी मोल अवधारणा का उपयोग है, अर्थात्

एक कण का आयतन = $\dfrac{22.4}{6.023 \times 10^{23}}$ लीटर (मा.ता.दा. पर)

कुछ सांख्यिक उदाहरणों द्वारा मोल अवधारणा की उपयोगिता हम समझ सकते हैं –

उदाहरण 1 : 0.05 mol कार्बन डाइऑक्साइड में CO_2 अणुओं की कितनी संख्या होगी?

हल : जैसे एक, दो या तीन दर्जन का अर्थ 1 x 12, 2 x 12 या 3 x 12 होता है उसी प्रकार एक, दो या तीन मोल से अभिप्राय होगा –

1 x 6.023 x 10^{23}, 2 x 6.023 x 10^{23} या 3 x 6.023 x 10^{23}

अतः 0.05 mol में अणुओं की संख्या होगी =

0.05 x 6.023 x 10^{23}

उदाहरण 2 : 4.4g कार्बन डाइ ऑक्साइड में कितने मोल होंगे?

हल : CO_2 का मोलर द्रव्यमान = 12 + (2 x 16) = 44

हम जानते हैं कि 1 मोल CO_2 = मोलर द्रव्यमान = 44g

अतः 44g CO_2 में उपस्थित है = 1 mol

$\because$ 1g CO_2 में उपस्थित होंगे = 1/44

$\because$ 4.4g CO_2 में उपस्थित होंगे (1/44) x 4.4 = 0.1 mol

उदाहरण 3 : चांदी के एक परमाणु का भार ज्ञात करो यदि चांदी का मोलर द्रव्यमान 107.87 g हो।

हल : हम जानते हैं कि 1 mol चांदी = मोलर द्रव्यमान = 107.87g

अतः 6.023 x 10^{23} परमाणुओं का भार = 107.87g

इसलिए 1 परमाणु का भार = $\dfrac{107.87}{6.023 \times 10^{23}} = 1.79 \times 10^{-24}$ g

उदाहरण 4 : पानी की एक बूंद, जिनका द्रव्यमान 0.05g है, में उपस्थित अणुओं की संख्या बताइये यदि (H=1, O=16)

हल : हम जानते हैं कि H_2O का मोलर द्रव्यमान = 18.0g

मोल अवधारणानुसार,

चूंकि 18.0g H_2O में उपस्थित हैं 6.023 x 10^{23} अणु

इसलिए 1g H_2O में उपस्थित होंगे $\dfrac{6.023 \times 10^{23}}{18}$ अणु

0.05g H_2O में उपस्थित होंगे $\dfrac{6.023 \times 10^{23}}{18} \times 0.05$ अणु

= 1.672 x 10^{21} अणु

उदाहरण 5 : यदि किसी गैस के 94.5 mL का द्रव्यमान मा.ता.दा. पर 0.2231g है तो गैस का मोलर द्रव्यमान ज्ञात कीजिये।

हल : हम जानते हैं कि गैस का घनत्व =

$= \dfrac{\text{द्रव्यमान}}{\text{आयतन}} = \dfrac{0.2231\text{ g}}{94.5\text{ mL}}$

मोलर द्रव्यमान = मोलर आयतन x घनत्व

अब मोलर आयतन = 22.4 L = 22.4 x 1000 mL

अतः मोलर द्रव्यमान = $\dfrac{22.4 \times 1000 \times 0.2231}{94.5}$ = 52.9

उदाहरण 6 : पौधों के हरित वर्ण में मैग्नीशियम 2.68% (द्रव्यमान के आधार पर) हो तो 2.00 g क्लोरोफिल में मैग्नीशियम परमाणुओं की संख्या ज्ञात करो। (यदि Mg का मोलर द्रव्यमान = 24)

हल : 2.0 g क्लोरोफिल में Mg का भार = $\dfrac{2.68 \times 2.0}{100}$

= 0.054g

अब मैग्नीशियम के 6.023 x 10^{23} परमाणु = 24g

अतः 0.054g Mg = $\dfrac{6.023 \times 10^{23}}{24} \times 0.054$

= 1.3 x 10^{21} Mg परमाणु

प्रतिषत संघटन और अणुसूत्र (Percentage composition and Molecular formula) -

हम जानते हैं कि यौगिक का रासायनिक सूत्र यदि ज्ञात हो तो उसका क्रमबद्ध अध्ययन किया जा सकता है। इसके लिए यौगिक की निश्चित मात्रा का रासायनिक विश्लेषण कर उसमें उपस्थित तत्त्वों की मात्रा (मोल) ज्ञात करते हैं। इस

BSER

प्रकार प्राप्त परिणाम प्रतिशत संघटन के रूप में व्यक्त किए जाते हैं। रासायनिक संयोग के नियमों में हम देख चुके हैं कि यौगिक में उपस्थित प्रत्येक तत्त्व सदैव निश्चित द्रव्यमान अनुपात में संयोजित रहते हैं। जैसे अमोनिया (NH_3) के 1 मोल में सदैव N का 1 मोल तथा H के 3 मोल होते हैं। दूसरे शब्दों में NH_3 के 17.0 g में सदैव N के 14.0 g और H के 3.0 g होते हैं। अतः यौगिक में किसी तत्त्व का द्रव्यमान प्रतिशत होगा –

$$\frac{\text{1 मोल यौगिक में तत्व का द्रव्यमान}}{\text{यौगिक का मोलर द्रव्यमान}} \times 100$$

उदाहरण के लिए पोटैशियम क्लोरेट $KClO_3$ में ऑक्सीजन का प्रतिशत होगा –

$KClO_3$ का द्रव्यमान = 39 + 35.5 + (3 x 16) = 122.5 g

ऑक्सीजन का प्रतिशत = $\frac{3 \times 16}{122.5} = 39.2\%$

अर्थात् तत्त्व का प्रतिशत संघटन यौगिक के 100g में प्रत्येक तत्त्व का द्रव्यमान है।

अब यदि यौगिक के रासायनिक विश्लेषण से प्राप्त प्रतिशत संघटन के परिणाम उपलब्ध हो तो उस यौगिक का अणुसूत्र ज्ञात किया जा सकता है। इसके लिए सबसे पहले मूलानुपाती सूत्र (Empirical formula) ज्ञात किया जाता है। यौगिक का मूलानुपाती सूत्र, यौगिक के एक अणु में उपस्थित सभी परमाणुओं का सरल पूर्णांक अनुपात बताता है। इसको ज्ञात करने के लिए यौगिक के अणु में प्रत्येक तत्त्व की संख्या (relative numbers), तत्त्व के प्रतिशत संघटन को उसके परमाणु भार से भाग देने पर प्राप्त की जाती है। **सरलतम अनुपात में परमाणुओं की आपेक्षिक संख्या प्रदर्शित करने वाला रासायनिक सूत्र मूलानुपाती सूत्र कहलाता है।** जबकि अणु सूत्र, अणु में प्रत्येक तत्त्व के परमाणुओं की वास्तविक संख्या को प्रदर्शित करता है। जैसे हाइड्रोजन परॉक्साइड का मूलानुपाती सूत्र HO है जबकि इसका अणुसूत्र H_2O_2 है। इसी प्रकार बेंजीन का मूलानुपाती सूत्र CH है जबकि अणुसूत्र C_6H_6 है। मूलानुपाती सूत्र और अणुसूत्र के बीच संबंध निम्नलिखित है–

अणुसूत्र = n x मूलानुपाती सूत्र,

जहां n एक पूर्णांक है अर्थात् n = 1, 2, 3, 4,......

$$\text{यहां } n = \frac{\text{यौगिक का आण्विक द्रव्यमान}}{\text{मूलानुपाती सूत्र का द्रव्यमान}}$$

जैसे बेंजीन के लिए n का मान 6 प्राप्त होता है क्योंकि n = 78/13=6 । कई बार n का मान 1 प्राप्त होता है, ऐसी स्थिति में उस यौगिक का मूलानुपाती एवं अणु सूत्र दोनों समान ही होंगे। जैसे NaCl, NH_3, $CuSO_4$ आदि।

मूलानुपाती सूत्र ज्ञात करने के लिए निम्नलिखित तीन पदों की प्रक्रिया अपनाई जाती है –

(i) प्रत्येक तत्त्व के प्रतिशत संघटन को उसके परमाणु भार से भाग देने पर एक अणु में उपस्थित तत्त्वों की आपेक्षिक संख्या ज्ञात हो जाएगी।

(ii) पद (i) से प्राप्त परिणामों में सबसे छोटी संख्या का सभी में भाग दें तथा प्राप्त परिणामों को पूर्णांक मान के आस–पास लाया जाए। इससे परमाणुओं का सरल अनुपात प्राप्त होगा।

(iii) पद (ii) में प्राप्त परमाणुओं के अनुपात को ध्यान में रखकर मूलानुपाती सूत्र लिख सकते हैं। बाद में n का मान ज्ञात कर अणुसूत्र ज्ञात कर सकते हैं।

उदाहरण 7 : एक कार्बनिक यौगिक का रासायनिक विश्लेषण करने पर कार्बन, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन तत्त्वों की उपस्थिति और कार्बन तथा हाइड्रोजन का प्रतिशत संघटन क्रमशः 40% तथा 6.67% प्राप्त हुआ। यदि यौगिक का आण्विक द्रव्यमान 180 हो तो यौगिक का अणुसूत्र ज्ञात कीजिये।

हल : चूंकि कार्बन का प्रतिशत संघटन, % C = 40 और हाइड्रोजन का % H = 6.67 इसलिए ऑक्सीजन का प्रतिशत संघटन होगा –

100 – (40 + 6.67) = 53.33

अब नीचे लिखी सारणी का अवलोकन करें –

तत्व	प्रतिशत संघटन	परमाणु भार	परमाणु अनुपात	सरल अनुपात
C	40	12	$\frac{40}{12} = 3.33$	$\frac{3.33}{3.33} = 1$
H	6.67	1	$\frac{6.67}{1} = 6.67$	$\frac{6.67}{3.33} = 2$
O	53.33	16	$\frac{53.33}{16} = 3.33$	$\frac{3.33}{3.33} = 1$

अतः यौगिक का मूलानुपाती सूत्र होगा CH_2O, अब अणुसूत्र ज्ञात करने के लिए n का मान ज्ञात करते हैं।

$$n = \frac{\text{यौगिक का आण्विक द्रव्यमान}}{\text{मूलानुपाती सूत्र का द्रव्यमान}} = \frac{180}{30} = 6$$

(CH_2O का मूलानुपाती सूत्र भार = 12 + 2 + 16 = 30)

अतः अणुसूत्र = 6 (मूलानुपाती सूत्र) = 6 (CH_2O) = $C_6H_{12}O_6$

1.4 रसायन में मापन (Measurements in Chemistry)

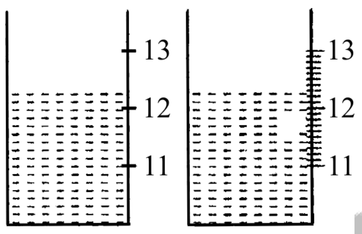
रसायन में प्रायोगिक कार्य हेतु पदार्थ के गुणों के वर्णन और विश्लेषण में द्रव्यमान (मात्रा), लम्बाई, ताप और समय जैसे मूलभूत भौतिक राशियों का मापन एक महत्वपूर्ण स्थान रखता है। पदार्थ के गुणों को मात्रात्मक रूप से प्रदर्शित करने में दो

BSEB

पहलू मुख्य हैं – (i) संख्यात्मक परिमाण (अंक) तथा (ii) मात्रक अर्थात् इकाई। उदाहरण के लिए किसी वस्तु की लम्बाई 3 मीटर है तो 3 लम्बाई का परिमाण है तथा मीटर इसका मात्रक है। कुछ राशियों को दो या दो से अधिक राशियों की सहायता द्वारा प्राप्त किया जा सकता है जैसे पदार्थ के घनत्व की गणना उसके द्रव्यमान तथा आयतन से की जा सकती है (घनत्व = द्रव्यमान/आयतन)।

परिशुद्धता और यथार्थता (Precision and Accuracy) -

वैज्ञानिक प्रयोगों में मापन की विश्वसनीयता महत्वपूर्ण है। प्रत्येक मापन की विश्वसनीयता उपकरण के मापन की सीमा और मापने वाले व्यक्ति की कुशलता पर निर्भर है। अतः यह आवश्यक है कि प्रत्येक मापन में अनिश्चितता की सीमा भी प्रदर्शित की जाए तभी वह मापन वैज्ञानिक मापन कहा जाएगा। जैसे किसी वस्तु का भार 50 g है तो इस मापन के परिणाम में शून्य (0) केवल सबसे समीप का अनुमान है अर्थात् 50 का अर्थ होगा 49 और 51 के बीच।



अ ब

अतः वैज्ञानिक ढंग से मापन के अन्तर्गत वस्तु का भार प्रदर्शित करने हेतु 50 ±1 g लिखना अधिक सही होगा। यहां ±1 g मापन में अनिश्चितता को प्रदर्शित करता है। मापन में अनिश्चितता प्रयुक्त उपकरण में मापन की सीमा से संबंधित है। उदाहरण के लिए दो मापन सिलेंडर दिखाए गए हैं। चित्र (अ) के मापन सिलेंडर से किसी द्रव के आयतन का मापन करने पर द्रव आयतन 12 और 13 mL के बीच दिखाई दे रहा है तो इस मापन सिलेंडर से हम द्रव का आयतन दशमलव के एक स्थान तक ज्ञात नहीं कर सकते। हम सिर्फ अनुमान ही लगा सकते हैं कि द्रव का आयतन 12 और 13 mL के बीच दिखाई दे रहा है। इसलिए हम इसे 12.5 mL लिख सकते हैं। इस मापन में 1 तथा 2 तो निश्चित अंक है पर 5 का अंक अनिश्चितता लिए हुए है। अतः अलग–अलग प्रयोगकर्ता इसी आयतन को ±0.1 या ±0.2 की अनिश्चितता के साथ बताएगा अर्थात् कोई 12.6 या 12.4 तथा कोई 12.7 या 12.3 mL दर्शाएगा। परन्तु यदि द्रव के इसी आयतन को चित्र (ब) में दर्शाए सिलेंडर से मापित किया जाएगा तो चूंकि यह सिलेंडर, (अ) की तुलना में अच्छी तरह नामांकित है, आयतन को दशमलव के एक स्थान तक निश्चितता के साथ मापन कर सकते हैं पर दशमलव के दूसरे स्थान तक मापन करने में अनिश्चितता रहेगी (क्योंकि सिलेंडर और सूक्ष्म नामांकित नहीं है) अतः यहां पर यह परीक्षित किया जाएगा कि द्रव का आयतन 12.4 तथा 12.5 mL के बीच है। हमारे सामान्य अनुमान से हम कह सकते हैं कि द्रव का आयतन 12.45 mL है। इस मापन में 1, 2 तथा 4 अंक तो मापन की निश्चितता को प्रकट करते हैं पर अंक 5 अनिश्चित है। अतः यहां मापन की अनिश्चितता ±0.1 या ±0.2 mL होगी। यहां दूसरे सिलेंडर द्वारा किया गया मापन प्रथम की तुलना में अधिक विश्वसनीय होगा क्योंकि इस मापन में अनिश्चितता अपेक्षाकृत न्यून है। किसी भी मापन को दोहराने पर हर बार एक ही परिणाम प्राप्त नहीं होगा क्योंकि प्रत्येक मापन में प्रायोगिक त्रुटि (experimental error) सम्भावित होती है। किसी राशि के समान मापनों से प्राप्त अलग–अलग परिणामों में समरूपता को प्रदर्शित करने हेतु परिशुद्धता का उपयोग होता है।

किसी मापन की यथार्थता उस मापन से प्राप्त परिणाम का वास्तविक मान से सामीप्य दर्शाता है। त्रुटि जितनी कम होगी, मापन का मान वास्तवित मान के उतना ही समीप होगा। वास्तविक मान निरपेक्ष होता है। किसी एक राशि को अनेक बार मापने पर यदि परिणाम एक ही प्राप्त हो तो मापन की परिशुद्धता उच्च होगी, पर यह जरूरी नहीं कि मापन यथार्थ हो। एक उदाहरण से परिशुद्धता और यथार्थता का अन्तर स्पष्ट करते हैं। माना अ, ब और स तीन विद्यार्थियों को धातु के एक टुकड़े का भार ज्ञात करने को कहा गया। जिसका वास्तविक द्रव्यमान 0.630 g है और प्रत्येक विद्यार्थी तीन बार मापन करता है। जिसके परिणाम नीचे दर्शाए हैं –

विद्यार्थी	मापन (g)		
	(1)	(2)	(3)
अ	0.631	0.626	0.612
ब	0.627	0.628	0.626
स	0.631	0.630	0.630

उपरोक्त आंकड़े यह दर्शाते हैं कि विद्यार्थी 'अ' का मापन न तो परिशुद्ध है तथा न ही यथार्थ जबकि ब का मापन परिशुद्ध तो है पर यथार्थ नहीं, लेकिन 'स' का मापन परिशुद्ध भी है तथा यथार्थ भी। अतः मापन की उच्च परिशुद्धता और यथार्थता उसकी विश्वसनीयता का आधार बनती है। परिशुद्धता मापक की पुनरावृत्ति में प्राप्त समरूप परिणाम से संबंधित है जबकि यथार्थता किसी मापन से प्राप्त परिणाम का वास्तविक मान से सामीप्य को प्रकट करता है।

1.4.1 सार्थक अंक (Significant Figures) -

हम सभी जानते हैं कि गणना की गई किसी राशि का मान, जिस सीमा तक सूचना प्राप्त कर सकते हैं, उससे अधिक परिशुद्ध ज्ञात नहीं कर सकते। यहीं पर सार्थक अंक की उपयोगिता दिखाई देती है। जब किसी मापन का परिणाम शुद्ध रूप से प्राप्त हो तब उस मापन में अर्थपूर्ण अंकों की संख्या सार्थक अंक कहलाती है। वस्तुतः सार्थक अंक मापन की परिशुद्धता का भी सूचक है। उदाहरण के लिए कॉपर सल्फेट के एक नमूने को

BSEB

सामान्य तुला पर तोला जाए और उसका भार 14.6g प्राप्त होता है जबकि इसी नमूने को वैज्ञानिक तुला पर तोलने पर भार 14. 6104g मिले तो स्पष्टतः सामान्य तुला पर मापने में ±0.0001g की अनिश्चितता है। अतः यहां पहले मापन की परिशुद्धता निम्न है जबकि दूसरे मापन की परिशुद्धता उच्च है। मापन की परिशुद्धता (अनिश्चितता सहित) लिखने में जो तरीका ऊपर बताया गया है उसकी जटिलता को कम करने हेतु एक वैकल्पिक तरीका यह है कि किसी मापन की संख्या लिखते समय अन्तिम अंक के पहले के सभी अंक निश्चितता सहित ज्ञात होते हैं तथा अन्तिम अंक में एक इकाई की अनिश्चतता रहती है। अतः संख्या 14.6, वस्तुतः 14.5 और 14.7 के बीच की संख्या है। इसी प्रकार संख्या 14. 6104, 14.6103 और 14.6105 के मध्य की है। यहां मापन की सार्थकता को प्रकट करने के लिए सार्थक अंकों की संख्या ज्ञात करने हेतु 14.6 में तीन सार्थक अंक हैं तथा 14.6104 में छः सार्थक अंक हैं। अतः मापन की परिशुद्धता का अभिज्ञान सार्थक अंकों की संख्या से होता है। जिस मापन में सार्थक अंकों की संख्या अधिक है वह मापन उतना ही परिशुद्ध कहलाएगा। अब यदि आपसे पूछा जाए कि 8.090 तथा 8.014 संख्याओं में सार्थक अंक कितने हैं तो इसका उत्तर आसानी से ज्ञात किया जा सकता है (चार) परन्तु 30,000 और 0.00003 जैसी संख्याओं के लिए कितने सार्थक अंक होंगे तो यह जानना रुचिकर होगा कि 0.00003 में सार्थक अंक सिर्फ एक ही है। यहां अंक 3 के पहले आए सभी शून्य केवल दशमलव की स्थिति बता रहे हैं। इसके विपरीत 0.000030 में सार्थक अंकों की संख्या दो है क्योंकि इसमें अंतिम शून्य मापन राशि का हिस्सा है। किसी मापन में प्राप्त शून्य भी सार्थक अंक होता है परन्तु जो शून्य मापन के परिणाम में केवल दशमलव के स्थान को निर्देशित करने वाले हों, वे शून्य सार्थक अंकों में नहीं गिने जाएंगे।

किसी मापन के सार्थक अंकों को ज्ञात करने हेतु निम्नलिखित दिशा–निर्देशों का पालन किया जाता है –

(i) शून्य के अलावा पहले अंक से शुरु कर संख्या को बाएं से दाएं की ओर पढ़े जाने पर जितने अंक आवें वे सार्थक अंक होंगे। उदाहरणार्थ 4.76 g में तीन सार्थक अंक हैं जबकि 0.00456 g में भी सार्थक अंक तीन ही हैं क्योंकि यहां शून्य, दशमलव की स्थिति दर्शा रहा है। भ्रम से बचने के लिए इस संख्या को वैज्ञानिक ढंग से इस प्रकार लिखा जाना चाहिए 0.00456 g = 4.56×10^{-3} g। यहां दस की घातांक वाले गुणक (10^{-3}) को छोड़ दिया जाए (क्योंकि उससे सिर्फ दशमलव का स्थान पता चलता है) तो तीन सार्थक अंक ही बनते हैं।

(ii) संख्याओं को जोड़ने या घटाने पर प्राप्त परिणामी संख्या में दशमलव स्थानों की संख्या उतनी ही होनी चाहिए जितनी सबसे कम दशमलव स्थान वाली संख्या में रही है। उदाहरण के लिए 0.92 (सा.अ.=2) + 1.8 (सा.अंक=2) + 16.914 (सा.अ.=5) = 19.634 । अतः जोड़ की परिणामी संख्या 19.6 होगी, न कि 19.634 क्योंकि 1.8 में एक ही दशमलव स्थान है (सा.अ. = सार्थक अंक)।

(iii) गुणा या भाग करने पर प्राप्त परिणामी संख्या में सार्थक अंकों की संख्या उतनी ही होगी जितनी कि न्यूनतम सार्थक अंक वाली संख्या में होती है। जैसे 0.02406/0.0446 = 0.53946 में सार्थक अंकों की संख्या तीन होगी क्योंकि 0.0446 में सार्थक अंक तीन हैं। अतः यहां परिणामी संख्या 0.539 होगी, न कि 0.53946 । इसी प्रकार 142.08 x 0.46 = 65.3568 को 65 ही लिखा जाएगा क्योंकि 0.46 में सिर्फ दो ही सार्थक अंक हैं।

(iv) किसी मापन की संख्या का जब निकटन (rounded off) किया जाता है तो सार्थक अंकों की संख्या कम कर दी जाती है। इसके लिए संख्या के आखिरी अंक को तभी 1 से बढ़कर लिखा जाएगा जब उसके बाद आने वाला अंक ≥ 5 हो। यदि बाद वाला अंक ≤ 4 है तो उसे वैसा ही लिखा जाएगा जैसे पहले था। जैसे 14.796, 16.45 और 12.93 को तीन सार्थक अंकों तक निकटन करना हो तो इन्हें क्रमशः 14.8, 16.5 और 12.9 लिखना होगा। गणना करते समय सभी सार्थक अंकों को सम्मिलित करते हुए केवल अन्तिम परिणाम में ही निकटतम करना चाहिए।

1.4.2 मानक अन्तर्राष्ट्रीय इकाइयां (Standard International Units i.e. SI Units) -

किसी भी भौतिक राशि के मापन में प्रयुक्त इकाई (मात्रक) से अर्थपूर्ण सूचना प्राप्त होती है। किसी वस्तु का भार 7.5 है तो कुछ अर्थ नहीं बनता पर यदि 7.5 किलोग्राम लिखा जाए तो इसका अर्थ स्पष्ट होता है कि वस्तु का भार 7.5 किलोग्राम है। द्रव्यमान, लम्बाई तथा समय जैसी मूलभूत भौतिक राशियों के लिए अन्तर्राष्ट्रीय मानक इकाइयां 1960 में तय की गई जिसे अन्तर्राष्ट्रीय पद्धति (Systeme International or S.I. Units) कहा जाता है। इससे पूर्व अलग–अलग देशों में भिन्न–भिन्न प्रणालियां प्रचलित थीं। भारत में सेर, मन, छटांक, इंग्लैण्ड में ग्रेन, औंस, पाउण्ड तथा अन्य देशों में ग्राम, मिलीग्राम व किलोग्राम का प्रचलन था। बाद में (एम.के.एस. मीटर, किलोग्राम, सैकण्ड), सी.जी.एस. (सेन्टीमीटर, ग्राम, सैकण्ड) तथा एफ.पी. एस. (फुट, पाउण्ड, सैकण्ड) प्रणालियां प्रचलित हुईं, जिनमें एम. के.एस. एवं सी.जी.एस. प्रणालियों का बहुत उपयोग हुआ। पर, वर्तमान में एस.आई. इकाई पद्धति को विश्व में सर्वत्र मान्यता है। इस अन्तर्राष्ट्रीय मानक पद्धति में सात मूल राशियां (मात्रक) रखी गई हैं जिससे अन्य व्युत्पन्न मात्रक (derived units) प्राप्त

BSEB

किए जा सकते हैं। इन मात्रकों में पूर्वलग्न लगाकर इन्हें घटाया या बढ़ाया जा सकता है। नीचे सारणी में मूल अन्तर्राष्ट्रीय मात्रक दिए गए हैं –

सारणी 1.1

मूल अन्तर्राष्ट्रीय मात्रक

(Fundamental International SI Units)

भौतिक राशि (मात्रक)	इकाई	संकेत
लम्बाई	मीटर	m
द्रव्यमान	किलोग्राम	Kg
समय	सैकण्ड	s
तापमान	केल्विन	K (K= °C +273.15)
पदार्थ की मात्रा	मोल	mol
विद्युतधारा	एम्पियर	A
प्रकाशीय तीव्रता	केन्डिला	Cd

व्युत्पन्न मात्रकों को सारणी 1.2 में दर्शाया गया है।

सारणी 1.2

भौतिक राशि	इकाई	प्रतीक	परिमाण
दाब	पास्कल	Pa	Nm^2 (न्यूटन प्रति वर्ग मीटर)
शक्ति	वॉट	W	Js^{-1} (जूल प्रति सैकण्ड)
कार्य, ऊर्जा	जूल	J	Nm या $Kg\ m^2\ s^{-1}$
विद्युत प्रतिरोध	ओम	Ω	$Kg\ m^2\ s^{-3}\ A^{-2}$ ($V\ A^{-1}$ वॉट प्रति एम्पीयर)
विद्युत विभवान्तर	वॉल्ट (प्रति इकाई आवेश ऊर्जा)	V	$Kg\ m^2\ s^{-3}$ या $JA^{-1}\ s^{-1}$ या JC^{-1} (जूल प्रति कूलाम)
बल	न्यूटन	N	$Kg\ m\ s^{-2}$ या न्यूटन
विद्युत आवेश	कूलाम	C	As
आवृत्ति	हर्ट्ज	ν	s^{-1} या Hz(हर्ट्ज)
क्षेत्रफल	वर्ग मीटर	a	m^2
आयतन	घन मीटर	v	m^3
घनत्व	द्रव्यमान प्रति मानक आयतन	d	$Kg\ m^{-3}$
चाल (वेग)	मीटर प्रति सैकण्ड	v	ms^{-1}

किसी मात्रक को घटाने या बढ़ाने के लिए जिन पूर्वलग्नों का उपयोग किया जाता है उन्हें नीचे सारणी 1.3 में प्रदर्शित किया है –

सारणी 1.3

गुणक	पूर्वलग्न	संकेत	गुणक	पूर्वलग्न	संकेत
10^{-1}	डेसी (deci)	d	10	डेका (deca)	da
10^{-2}	सेन्टी (centi)	c	10^2	हेक्टो (Hecto)	h
10^{-3}	मिली (milli)	m	10^3	किलो (Kilo)	K
10^{-6}	माइक्रो (micro)	μ	10^6	मेगा (Mega)	M
10^{-9}	नैनो (nano)	n	10^9	गीगा (Giga)	G
10^{-12}	पिको (pico)	p	10^{12}	टेरा (Tera)	T
10^{-15}	फेम्टो (femto)	*f*	10^{15}	पेटा (Peta)	P
10^{-18}	एटो (atto)	a	10^{18}	ऐक्सा (Exa)	E
10^{-21}	जेप्टो (zepto)	z	10^{21}	जेटा (Zeta)	Z
10^{-24}	योक्टो (yoktto)	y	10^{24}	योटा (yota)	Y

इन पूर्वलग्नों का रसायन में बहुत उपयोग होता है क्योंकि दो परमाणुओं के बीच की दूरी को प्रदर्शित करना हो तो उसे नैनो तथा पिकोमीटर में लिखा जाता है। कुछ तीव्र रासायनिक अभिक्रियाएं नैनो सैकण्ड तथा फेम्टो सैकण्ड में सम्पन्न होती हैं। आधुनिक कम्प्यूटर एक नैनो सैकण्ड में दस अंकों वाली दो संख्याओं की जोड़ कर देता है।

व्युत्पन्न मात्रक ज्ञात करने हेतु मात्रकों का इस प्रकार गुणा या भाग किया जा सकता है जैसे वे बीजगणितीय राशियां हों। जैसे 20g में 2g का भाग देने पर प्राप्त राशि मात्रक विहीन होगी क्योंकि मात्रक आपस में कट जाएंगे (20g/2g = 20/2 = 10) इसी प्रकार आयतन का मात्रक m^3 तथा घनत्व का मात्रक kgm^{-3} भी व्युत्पन्न मात्रक है। द्रवों और गैसों के आयतन लीटर (L) में अभिव्यक्त किए जाते हैं। यहां 1L पूरे 1000 सेमी³ या 1 dm^3 के बराबर होता है। ऊर्जा और आवेश के मात्रकों के प्रतीकों को बड़े अक्षरों (Capital letters) से दर्शाया गया है क्योंकि जूल और कूलाम वैज्ञानिकों के नाम हैं। भारत में मापन के मानकों की देखभाल हेतु राष्ट्रीय भौतिक प्रयोगशाला (एन.पी. एल.–नेशनल फिजिकल लैबोरेट्री) में प्रयोग निर्धारित किए जाते हैं।

सभी मापन उपकरणों को मानकीकृत (standardize) करने के लिए संदर्भ मात्रकों (reference units) की आवश्यकता अनुभव की गई जिसके अन्तर्गत द्रव्यमान का मात्रक kg फ्रांस के सेब्रेस में प्लेटिनम–इरिडियम (Pt-Ir) सिलैंडर के द्रव्यमान के बराबर माना गया तथा 0° C (273 K) पर रखे हुए Pt-Ir की एक छड़ पर दो निश्चित चिन्हों के बीच की दूरी को मीटर परिभाषित किया गया। 1960 में मीटर की लम्बाई को क्रिप्टान लेसर से उत्सर्जित प्रकाश की तरंगदैर्ध्य का 1.65076373 x 10^6 गुना माना गया। वर्तमान समय में मीटर को यूं परिभाषित किया गया कि यह निर्वात में प्रकाश द्वारा 1/299792458

सैकण्ड में तय की गई दूरी है। लम्बाई और द्रव्यमान की तरह अन्य भौतिक राशियों में भी संदर्भ मानक तय हैं।

1.4.3 मात्रक तथा विमीय विश्लेषण (Units and Dimensional Analysis) -

रासायनिक गणनाओं में यदि सभी राशियों को SI मात्रकों में प्रयुक्त किया जाए तो परिणाम में प्राप्त राशि भी उचित SI इकाई में ही होगी। परन्तु कभी–कभी हमें मात्रकों को एक पद्धति से दूसरी पद्धति में परिवर्तित करना होता है जो SI मात्रक हो भी सकते हैं और नहीं भी। जैसे दो स्थानों के बीच की दूरी को मील (mile) में, बंध दूरी को एंगस्ट्राम में या द्रव्यमान को पाउण्ड में दर्शाया गया है तो ये सभी मात्रक SI इकाई में नहीं हैं और इनके रूपान्तरण हेतु इकाई गुणक पद्धति (unit factor method) का उपयोग किया जाता है। इसके अन्तर्गत प्रत्येक राशि को अंक एवं इकाई सहित लिखा जाता है तथा पूरी गणना के दौरान इकाइयों को साथ में लिखते हुए इस प्रकार गणना करनी होती है जैसे कि ये इकाइयां बीज गणितीय राशियां हैं। किसी भी संख्या को 1 से गुणा करने पर उसमें कोई परिवर्तन नहीं होता है और हमें वांछित इकाई रूपान्तरण प्राप्त हो जाता है, जैसे 6.0 मिनट में सैकण्डों की संख्या ज्ञात करनी हो तो हमें मिनट और सैकण्ड का संबंध ज्ञात है अर्थात् 1 मिनट = 60 सैकण्ड या हम लिख सकते हैं कि 1 = 60 सैकण्ड / 1 मिनट या 1 = 1 मिनट / 60 सैकण्ड

6.0 मिनट को 1 से गुणा करने पर –

= 6.0 मिनट x 1

= 6.0 मिनट x 60 सैकण्ड / 1 मिनट = 360 सैकण्ड

इस इकाई गुणक से गुणा करने की पद्धति में रूपान्तरण गुणक (conversion factor) से संख्या को गुणा कर इच्छित परिणाम प्राप्त किए जाते हैं। यहां 6.0 मिनट और 360 सैकण्ड में व्यक्त समय का परिमाण समान है। इसी प्रकार ऐंग्स्ट्राम और पिकोमीटर को रूपान्तरित करना हो तो इन दोनों के मध्य संबंध से, इकाई रूपान्तरण गुणक प्राप्त कर उपयोग करते हैं, जैसे–

$1\ A^0 = 10^{-10}\ m$

इकाई गुणक, $1 = \left(\dfrac{10^{-10}\,m}{1\,A°}\right)$

माना कि 0.86 A^0 को पिकोमीटर में रूपान्तरित करना है तो

$$0.86\ A^0 = 0.86\ A^0 x \left(\frac{10^{-10}\,m}{1\,A°}\right) = 0.86\ x\ 10^{-10}\ m$$

अब $1\ pm = 10^{-12}\ m$ या $1 = \dfrac{1\,pm}{10^{-12}\,m}$

इसलिए $0.86\ x\ 10^{-10}\ m$ =

$0.86\ x\ 10^{-10}$ मीटर x $\dfrac{1\,pm}{10^{-12}\,m}$

$= 0.86\ x\ 10\ pm$

इस रूपान्तरण को दो चरणों में सम्पन्न करने के बजाय एक चरण में भी पूरा किया जा सकता है –

$$0.86A^0 = 0.86\ A^0 x \left(\frac{10^{-10}\,m}{1\,A°}\right)\left(\frac{1\,pm}{10^{-12}\,m}\right) = 86\ pm$$

यहां यह याद रखा जाना चाहिए कि हम उसी रूपान्तरण गुणक को चुनते हैं जिससे हमें परिणाम इच्छित इकाई में प्राप्त हो सके तथा अन्य इकाइयां आपस में कट जाएं।

1.5 रासायनिक स्टॉकियोमीट्री या रससमीकरणमिति (Chemical Stoichiometry)-

रासायनिक अभिक्रियाओं में क्रियाकारकों (reactants) के मध्य तथा क्रियाकारकों एवं उत्पादों के मध्य मात्रात्मक (quantitative) संबंधों का ज्ञान रससमीकरणमिति या स्टाइकियोमीट्री कहलाता है। यह शब्द ग्रीक भाषा के दो शब्दों Stoichion (तत्त्व) और दूसरा metron (मापन) के संयोग से बना हुआ है। जिसक अर्थ होता है– तत्त्व का मापन। ररसमीकरणमिती का रसायन विज्ञान एवं रासायनिक उद्योगों में महत्वपूर्ण उपयोग है, जिसके अन्तर्गत क्रियाकारकों या उत्पादों की मात्रा की गणना की जाती है। रससमीकरणमिती द्वारा अभिक्रिया के क्रियाकारकों को या उत्पादों की मात्रात्मक गणना करने के लिए सर्वप्रथम उस अभिक्रिया की संतुलित समीकरण (balanced equation) लिखा जाना अनिवार्य है। संतुलित समीकरण में लिखे गए अंकों को स्टाइकियोमिट्रिक गुणांक (stoichiometric coefficients) कहते हैं, जो वस्तुतः क्रियाकारकों या उत्पादों के मोल को अभिव्यक्त करते हैं। जैसे, मिथेन के दहन का समीकरण है –

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

इस अभिक्रिया में स्टॉकियोमिट्रिक गुणांकों से स्पष्ट होता है कि एक मोल मिथेन गैस 2 मोल ऑक्सीजन के साथ क्रिया कर 1 मोल कार्बन डाइऑक्साइड तथा 2 मोल जल बनाता है।

रससमीकरणमिती पर आधारित प्रश्नों को हल करने के लिए विद्यार्थी को अभिक्रिया का संतुलित समीकरण, मोल अवधारणा तथा उचित मात्रकों का ज्ञान होना आवश्यक है।

जैसे– किसी रासायनिक अभिक्रिया के समीकरण से हमें क्या–क्या सूचनाएं प्राप्त हो सकती हैं, इसके लिए निम्नलिखित अभिक्रिया पर ध्यान दें –

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

मोलर द्रव्यमान 40+12+3x16 + 2(1+35.5) → 40+2x35.5+2x1+16 +12+2x16

मोलर द्रव्यमान = 100 + 73 = 111 + 18 + 44

उपरोक्त रासायनिक समीकरण से निम्नलिखित सूचनाएं प्राप्त होती हैं–

(i) वास्तविक रूप से अभिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थों का ज्ञान होता है। जैसे उपरोक्त अभिक्रिया में क्रियाकारकों के रूप में $CaCO_3$ तथा HCl हैं तथा उत्पाद $CaCl_2$, H_2O तथा CO_2 हैं।

(ii) क्रियाकारकों और उत्पादों के बीच मात्रात्मक (g में भार) संबंधों का ज्ञान होता है जैसे जहां 100g $CaCO_3$ और 73g HCl क्रिया कर 111g $CaCl_2$, 18g H_2O तथा 44g CO_2 बनाते हैं।

(iii) गैसीय अभिक्रियाओं में ग्राम अणु आयतन के रूप में गैसों का आयतन प्रदर्शित होता है। यहां 1 mol CO_2 प्राप्त होती है अर्थात् मा.ता.दा. पर 22.4L CO_2 प्राप्त होगी।

रससमीकरणमिती से संबंधित गणनाओं को समझने के लिए निम्नलिखित उदाहरणों पर ध्यान दें –

उदाहरण 8 : नाइट्रोजन और हाइड्रोजन की क्रिया द्वारा 8.2 mol अमोनिया बनाने में नाइट्रोजन के कितने मोल चाहिए?

हल : अभिक्रिया का संतुलित समीकरण लिखने पर, –

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

इस अभिक्रिया की रससमीकरणमिती से यह ज्ञान होता है कि 1 mol N_2 से 2 mol अमोनिया बनती है। अतः हम लिख सकते हैं कि 2 mol अमोनिया बनने में 1 mol नाइट्रोजन चाहिए।

इसलिए 8.2 mol अमोनिया बनने में $\frac{1 \times 8.2}{2} = 4.1$ mol नाइट्रोजन चाहिए।

उदाहरण 9 : यदि किसी प्रयोग में 2.4 mol ऑक्सीजन की जरूरत है तो कितने g पोटैशियम क्लोरेट का अपघटन किया जाए?

हल : चूंकि पोटैशियम क्लोरेट ($KClO_3$) के अपघटन से ऑक्सीजन प्राप्त होती है अतः अभिक्रिया का संतुलित समीकरण लिखने पर,

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

इस अभिक्रिया की रससमीकरणमिती से ज्ञात होता है कि ऑक्सीजन के तीन मोल प्राप्त करने के लिए $KClO_3$ के 2 mol की आवश्यकता होती है। अतः 2.4 mol ऑक्सीजन प्राप्त करने के लिए 2.4 mol ऑक्सीजन x $\frac{2 \text{ mol } KClO_3}{3 \text{ mol ऑक्सीजन}}$ = 1.6 mol $KClO_3$

चूंकि $KClO_3$ का मोलर द्रव्यमान = 39+35.5+3x16 = 122.5 g / mol^{-1} है।

अतः 1.6 mol $KClO_3$ का द्रव्यमान होगा 1.6 x 122.5 = 196.0g

उदाहरण 10 : 5.2 L कार्बन मोनोऑक्साइड को CO_2 में बदलने के लिए मा.ता.दा. पर कितने लीटर ऑक्सीजन की आवश्यकता होगी?

हल : संतुलित समीकरण लिखने पर –

2 CO	+	O_2	→	2 CO_2
2 mol		1 mol		2 mol
2x22.4 L		1x22.4 L		

अभिक्रिया की रससमीकरणमिती से ज्ञात है कि – 2x22.4 L CO को NTP पर CO_2 में बदलने के लिए 22.4 L ऑक्सीजन चाहिए, इसलिए 5.2 L CO को NTP पर CO_2 में बदलने के लिए ऑक्सीजन चाहिए =

$$\frac{22.4}{2 \times 22.4} \times 5.2 = 2.6 \text{ L}$$

1.5.1 विलयनों में अभिक्रियाओं की रससमीकरणमिती (Solution Stoichiometry) -

किसी एक पदार्थ के विलयन को दूसरे पदार्थ के विलयन में मिलाने पर होने वाली अभिक्रियाओं की संख्या बहुत अधिक है इसलिए विलयनों का उपयोग करते समय रासायनिक गणनाओं का अभिज्ञान आवश्यक है। अब प्रश्न यह उठता है कि विलयन के निश्चित आयतन में विलेय (solute) पदार्थ की मात्रा को किस प्रकार प्रदर्शित करें? इसकी कई विधियां हैं जैसे यदि हम 100g विलयन में उपस्थित विलेय की ग्रामों में मात्रा व्यक्त करें तो यह प्रतिशत मात्रा (%) कहलाती है। **परन्तु** किसी पदार्थ (विलेय) के विलयन की सांद्रता (concentration) व्यक्त करने के लिए रसायन में विलयन के निश्चित आयतन में उपस्थित विलेय की mol संख्या का उपयोग किया जाता है। इसे मोलरता कहते हैं। अतः किसी विलयन की मोलरता, 1L विलयन में उपस्थित विलेय पदार्थ के **मोलों की संख्या है।** अतः

$$\text{मोलरता (M)} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का लीटर में आयतन}}$$

यहां मोलरता का मात्रक, जिसे M द्वारा दर्शाया गया है, उसका अर्थ मोल प्रति लीटर ($mol\ L^{-1}$) या $mol\ dm^{-3}$ है। विलयन की सांद्रता ज्ञात करने के बाद विलयन पर आधारित रससमीकरणमिती के प्रश्नों को हल किया जा सकता है। जैसे यदि 18.25 g NaOH को जल में घोलकर 200 mL विलयन बनाया जाए तो उस विलयन की मोलरता क्या होगी? ऐसे प्रश्नों को हल करने के लिए NaOH के mol ज्ञात करते हैं अर्थात्

BSER

18.25 / 40 तथा 200 mL को L में बदलने पर 200 / 1000 L प्राप्त होता है। अब ऊपर लिखे सूत्र में मान रखने पर –

$$\text{विलयन की मोलरता} = \frac{18.25 \times 1000}{40 \times 200} = 2.28\ M$$

इस प्रकार किसी विलयन की मोलरता ज्ञात हो जाने पर उसके निश्चित आयतन में उपस्थित विलेय की मात्रा की गणना कर सकते हैं। विलयन की सांद्रता प्रदर्शित करते समय मोलरता के अलावा अन्य विधियां भी प्रयुक्त होती हैं, जैसे –

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

$$\text{तथा नॉर्मलता (N)} = \frac{\text{विलेय का ग्राम तुल्यांकी भार}}{\text{विलयन का लीटर में आयतन}}$$

कुछ उदाहरणों द्वारा विलयन की रससमीकरणमिती पर आधारित गणनाओं को समझा जा सकता है।

उदाहरण 11 : व्यावसायिक रूप में प्राप्त सांद्र HCl के नमूने में 38% HCl होता है (द्रव्यमान के आधार पर) तो इसकी मोलरता क्या होगी? (विलयन का घनत्व = 1.19 g cm^{-3})

हल : 38% HCl (द्रव्यमान के आधार पर), का अर्थ हुआ कि 100g विलयन में 38g HCl उपस्थित है।

$$\text{अतः विलयन का आयतन} = \frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{घनत्व}} = \frac{100}{1.19}$$

= 84.03 cm^3

$$\text{तथा HCl के मोल} = \frac{38}{36.5} = 1.04\ mol$$

$$\text{अतः विलयन की मोलरता} = \frac{1.04 \times 1000}{84.03} = 12.38\ M$$

उदाहरण 12 : $BaCl_2$ के जलीय विलयन जिसमें 10.0g $BaCl_2$ उपस्थित है, में 0.5 M सोडियम सल्फेट का 250 mL मिश्रित किया गया हो तो $BaCl_2$ के कितने g प्राप्त होंगे?

हल : उपरोक्त प्रश्नानुसार संतुलित समीकरण लिखने पर –

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2\,NaCl$$

अब सबसे पहले $BaCl_2$ तथा Na_2SO_4 के मोल की गणना करते हैं।

0.5 M सोडियम सल्फेट का अर्थ हुआ कि 1000 mL विलयन में सोडियम सल्फेट के 0.5 mol विद्यमान हैं। अतः

1000 mL. विलयन में सोडियम सल्फेट उपस्थित है 0.5 mol

∵ 250 mL विलयन में सोडियम सल्फेट उपस्थित =

$$= \frac{0.5}{1000} \times 250 = 0.125\ mol\ Na_2SO_4$$

इसी प्रकार $BaCl_2$ के mol = $\frac{10}{208}$ (चूंकि $BaCl_2$ का मोलर द्रव्यमान 208 होता है)

= 0.048 mol $BaCl_2$

उपरोक्त समीकरण की रससमीकरणमिती से ज्ञात होता है कि 1 mol $BaCl_2$, 1 mol Na_2SO_4 के साथ क्रिया करता है। अतः 0.048 mol $BaCl_2$ तथा 0.048 mol Na_2SO_4 के मध्य ही क्रिया होगी।

यहां स्पष्ट है कि 1 mol $BaCl_2$ से बनता है = 1 mol $BaSO_4$

इसलिए 0.048 mol $BaCl_2$ से बनता है = 1 x 0.048

= 0.048 mol $BaSO_4$ बनेगा।

अतः $BaSO_4$ की g में मात्रा = 0.048 x 233

($BaSO_4$ का g मोलर द्रव्यमान = 233g) = 11.18g

1.6 परमाणु द्रव्यमान (Atomic Mass) -

तत्त्व का एक छोटा से छोटा कण जो रासायनिक क्रिया में भाग लेता है परन्तु स्थाई स्वतन्त्र अवस्था में नहीं पाया जाता है, परमाणु कहलाता है।

अर्थात् किसी तत्त्व का **परमाणु द्रव्यमान** वह संख्या है जो यह व्यक्त करता है कि उस तत्त्व का एक परमाणु हाइड्रोजन के एक परमाणु से कितना गुना भारी है।

$$\text{तत्त्व का परमाणु द्रव्यमान} = \frac{\text{तत्त्व के एक परमाणु का द्रव्यमान}}{\text{हाइड्राजेन के एक परमाणु द्रव्यमान}}$$

परमाणु द्रव्यमान एक सापेक्ष संख्या है अतः इसकी कोई इकाई नहीं होती है। अतः जब यह कहा जाए कि ऑक्सीजन का परमाणु द्रव्यमान 16 है, इसका अर्थ यह नहीं है कि ऑक्सीजन के परमाणु का द्रव्यमान 16g है। इसका तात्पर्य है कि ऑक्सीजन परमाणु हाइड्रोजन परमाणु से 16 गुना भारी है।

सन् 1908 के पश्चात् हाइड्रोजन के स्थान पर O^{16} के परमाणु भार के 1 / 16 वें भाग को इकाई के रूप में मानकर अन्य तत्त्वों के परमाणु द्रव्यमान व्यक्त किए गए। अतः किसी तत्त्व का **परमाणु द्रव्यमान** वह संख्या है जो यह व्यक्त करती है कि उस तत्त्व का एक परमाणु O^{16} के एक परमाणु के 1 / 16 वें भाग से कितना गुना भारी है।

तत्त्व का आपेक्षिक परमाणु द्रव्यमान =

$$= \frac{\text{तत्त्व के एक परमाणु का द्रव्यमान}}{\text{ऑक्सीजन के एक परमाणु का 1 / 16वें भाग का द्रव्यमान}}$$

इस आधार पर हाइड्रोजन का परमाणु द्रव्यमान 1.008 आता है।

आजकल तत्त्व के परमाणु द्रव्यमान C^{12} के 1 / 12 वें भार को इकाई मानकर व्यक्त किए जाते हैं। अतः

तत्त्व का परमाणु द्रव्यमान =

$$= \frac{\text{तत्त्व के एक परमाणु का द्रव्यमान}}{C^{12}\text{ के एक परमाणु का 1 / 12 वाँ भाग}}$$

BSER

1.6.1 परमाणु द्रव्यमान ज्ञात करने की विधियां –

परमाणु द्रव्यमान ज्ञात करने की निम्नलिखित विधियां हैं –

1. कैनीजारो विधि
2. ड्यूलोंग और पेटिट विधि
3. तुल्यांकी भार एवं संयोजकता से
4. क्लोराइड के वाष्प घनत्व से

1. कैनीजारो विधि – यह विधि इस धारणा पर आधारित है कि किसी तत्त्व के अनेकों यौगिकों में एक यौगिक ऐसा अवश्य होता है जिसमें एक अणु में उस तत्त्व का एक ही परमाणु हो। उस यौगिक में उस तत्त्व की मात्रा ही उसका परमाणु द्रव्यमान होगी। कैनीजारो विधि द्वारा किसी तत्त्व का परमाणु भार निम्नलिखित पदों के क्रम में ज्ञात किया जाता है –

(1) तत्त्व के विभिन्न यौगिकों का वाष्प घनत्व ज्ञात कर उनका आण्विक द्रव्यमान ज्ञात कर लेते हैं –

आण्विक द्रव्यमान = 2 x वाष्प घनत्व

(2) सभी यौगिकों में उस तत्त्व की प्रतिशत मात्रा विश्लेषण द्वारा ज्ञात की जाती है।

(3) प्रतिशत मात्रा के आधार पर विभिन्न यौगिकों के अणु में तत्त्व की मात्रा की गणना की जाती है।

(4) इन यौगिकों में तत्त्व का न्यूनतम भार ही उसका परमाणु द्रव्यमान होता है।

सारणी 1.4

नाइट्रोजन के यौगिक	वाष्प घनत्व	मोलर द्रव्यमान	N%	यौगिक के एक अणु में नाइट्रोजन का भार	नाइट्रोजन का न्यूनतम भार
NH_3	8.5	17	82.35	14	14
N_2O	22	44	63.64	28	
NO	15	30	46.67	14	14
N_2O_3	38	76	36.84	28	
NO_2	23	46	30.43	14	14
N_2O_5	54	108	25.93	28	

नाइट्रोजन के विभिन्न यौगिकों में नाइट्रोजन का भार ज्ञात कर उसका परमाणु द्रव्यमान ज्ञात किया जा सकता है। सारणी 1.4 से स्पष्ट है कि यौगिकों NH_3, NO और NO_2 में नाइट्रोजन का न्यूनतम भार है तथा इसका मान 14 है, अतः नाइट्रोजन का परमाणु द्रव्यमान 14 होगा।

उदाहरण 13 : निम्नलिखित आंकड़ों के आधार पर फॉस्फोरस का संभावित परमाणु द्रव्यमान ज्ञात कीजिये –

क्र. सं.	यौगिक	वाष्प घनत्व	मोलर द्रव्यमान	फॉस्फोरस की प्रतिशत मात्रा
1.	P_2O_3	55.0	110.0	56.36
2.	P_2O_5	71.0	142.0	43.66
3.	PCl_5	104.25	208.5	14.87
4.	PF_5	63.0	126.0	24.60
5.	$POCl_3$	76.75	153.5	20.19
6.	P_2S_5	111.0	222.0	27.92

हल : आण्विक द्रव्यमान = वाष्प घनत्व x 2

$$\text{यौगिक में फॉस्फोरस की मात्रा} = \frac{\text{आण्विक द्रव्यमान x \% फॉस्फोरस}}{100}$$

उपर्युक्त यौगिकों के एक अणु में फॉस्फोरस के भार की गणना निम्नलिखित प्रकार से की जा सकती है –

1. $\frac{110 \times 56.36}{100} = \frac{6199.6}{100} = 61.9960$

2. $\frac{142 \times 43.66}{100} = \frac{6199.72}{100} = 61.9972$

3. $\frac{208.52 \times 14.87}{100} = \frac{3100.395}{100} = 31.0039$

4. $\frac{126 \times 24.60}{100} = \frac{3099.6}{100} = 30.9960$

5. $\frac{153.5 \times 20.19}{100} = \frac{3099.165}{100} = 30.9916$

6. $\frac{222 \times 27.92}{100} = \frac{6198.24}{100} = 61.9824$

उपर्युक्त यौगिकों में फॉस्फोरस का न्यूनतम भार 30.99 है। अतः फास्फोरस का संभावित परमाणु द्रव्यमान 31 है।

कैनिजारो की विधि द्वारा निकाले गए परमाणु द्रव्यमान के मान तभी विश्वसनीय होते हैं जब उस तत्त्व के अनेक यौगिकों को प्रयोग में लिया जाए। यदि ऐसे यौगिक पर्याप्त संख्या में नहीं लिए जायें तो कभी–कभी गणना द्वारा प्राप्त परमाणु द्रव्यमान का मान वास्तविक परमाणु द्रव्यमान से दो गुना या तीन गुना भी प्राप्त हो सकता है।

2. ड्यूलोंग और पेटिट विधि – सन् 1819 में ड्यूलोंग और पेटिट ने धातुओं के परमाणु द्रव्यमान और विशिष्ट ऊष्मा के अध्ययन के आधार पर निम्नलिखित नियम प्रस्तावित किया –

किसी ठोस धातु के विषिष्ट ऊष्मा और उसके परमाणु द्रव्यमान का गुणनफल लगभग 6.4 के बराबर होता है।

विशिष्ट ऊष्मा x परमाणु द्रव्यमान = 6.4 (लगभग)
अतः लगभग परमाणु द्रव्यमान = 6.4 / विशिष्ट ऊष्मा

ड्यूलोंग और पेटिट नियम के आधार पर तत्त्वों, विशेष तौर पर ठोस धातुओं के लगभग परमाणु द्रव्यमान ज्ञात किए जा सकते हैं। लगभग परमाणु द्रव्यमान के मान के आधार पर सही परमाणु द्रव्यमान की गणना निम्नलिखित प्रकार की जाती है –

1. तत्त्व का तुल्यांकी भार किसी उपयुक्त विधि से ज्ञात कर लिया जाता है।

2. परमाणु द्रव्यमान में तुल्यांकी भार का लगभग (जो ड्यूलोंग एवं पेटिट नियम से ज्ञात किया है) भाग देकर संयोजकता ज्ञात करते हैं। यदि संयोजकता का मान पूर्णांक में नहीं आता है तो उसे पूर्णांक में बदल लेते हैं क्योंकि संयोजकता सदैव पूर्णांक में ही होती है।

$$\text{संयोजकता} = \frac{\text{लगभग परमाणु द्रव्यमान}}{\text{तुल्यांकी भार}}$$

3. इस संयोजकता (पूर्णांक) को तुल्यांकी भार से गुणा कर सही परमाणु द्रव्यमान ज्ञात करते हैं।

परमाणु द्रव्यमान = संयोजकता x तुल्यांकी भार

उदाहरण 14 : 1.27g टिन ऑक्साइड के अपचयन से 1g टिन प्राप्त होता है। टिन की विशिष्ट ऊष्मा 0.0556 है। धातु का परमाणु द्रव्यमान ज्ञात कीजिये।

हल : (i) धातु का निकटतम परमाणु द्रव्यमान ज्ञात करना ड्यूलोंग और पेटिट के नियम से –

टिन का लगभग परमाणु द्रव्यमान = 6.4 / विशिष्ट ऊष्मा

$$= \frac{6.4}{0.0556} = 115.11$$

(ii) धातु का तुल्यांकी भार ज्ञात करना –

टिन ऑक्साइड का भार = 1.27g

टिन धातु का भार = 1.0g

अतः 1g टिन से संयुक्त ऑक्सीजन का भार (1.27 – 1.0) = 0.27g

धातु का तुल्यांकी भार =

$$= \frac{\text{धातु का भार x ऑक्सीजन का तुल्यांकी भार}}{\text{ऑक्सीजन भार}}$$

अतः टिन का तुल्यांकी भार = $\frac{1 \times 8}{0.27} = 29.63$

(ii) धातु का सही परमाणु द्रव्यमान ज्ञात करना –

अतः टिन का सही परमाणु द्रव्यमान = संयोजकता x तुल्यांकी भार

= 29.63 x 4 = 118.52

3. तुल्यांकी भार एवं संयोजकता से – किसी तत्त्व के तुल्यांकी भार एवं संयोजकता में निम्नलिखित सम्बन्ध है –

तत्त्व का परमाणु द्रव्यमान = तत्त्व का तुल्यांकी भार x संयोजकता

उदाहरण 15 : एक तत्त्व का तुल्यांकी भार 9 हो तथा उसकी संयोजकता 3 हो तो उसका परमाणु द्रव्यमान ज्ञात कीजिये।

हल : परमाणु द्रव्यमान = तुल्यांकी भार x संयोजकता

= 9 x 3 = 27

4. क्लोराइड वाष्प घनत्व से – यह विधि उन तत्त्वों के लिए उपयोगी है जो वाष्पशील क्लोराइड बनाते हैं। इस विधि द्वारा तत्त्वों का परमाणु द्रव्यमान निम्नलिखित पदों में ज्ञात करते हैं –

1. यौगिक के वाष्प घनत्व को दुगुना करके मोलर द्रव्यमान ज्ञात कर लेते हैं।

2. तत्त्व के तुल्यांकी भार, यौगिक के मोलर द्रव्यमान के आधार पर तत्त्व की संयोजकता की गणना निम्नलिखित सूत्र से की जाती है –

$$\text{संयोजकता} = \frac{\text{वाष्पशील क्लोराइड का मोलर द्रव्यमान}}{\text{तत्त्व का तुल्यांकी भार} + 35.5}$$

3. संयोजकता और तुल्यांकी भार को गुणा कर सही परमाणु द्रव्यमान ज्ञात किया जाता है।

परमाणु द्रव्यमान = तुल्यांकी भार x संयोजकता

उदाहरण 16 : एक तत्त्व का तुल्यांकी भार 4 है। इसके एक क्लोराइड का वाष्प घनत्व 59.25 है। इसकी संयोजकता और परमाणु द्रव्यमान की गणना कीजिये।

हल : क्लोराइड का वाष्प घनत्व = 59.25

∴ क्लोराइड का मोलर द्रव्यमान = 2 x 59.25 = 118.50

$$\text{संयोजकता} = \frac{\text{क्लोराइड का मोलर द्रव्यमान}}{\text{तत्त्व का तुल्यांकी भार} + 35.5} =$$

$$= \frac{118.5}{4 + 35.5} = \frac{118.5}{39.3} = 3$$

∴ परमाणु द्रव्यमान = तुल्यांकी भार x संयोजकता

= 4 x 3 = 12

अतः तत्त्व का परमाणु द्रव्यमान = 12

1.6.2 मोलर द्रव्यमान (Molecular Mass) –

अणु – तत्त्व या यौगिक का वह सूक्ष्मतम कण जो स्वतन्त्र अवस्था में स्थाई रह सकता है तथा जिसमें तत्त्व या यौगिक के सभी गुण विद्यमान हों, अणु कहलाता है।

H_2, O_2, N_2, O_3, Cl_2 आदि तत्त्वों के अणु हैं जिनमें एक ही तत्त्व के दो या अधिक परमाणु संयुक्त हैं।

यौगिक का अणु दो या दो से अधिक असमान परमाणुओं से बनता है। जैसे– H_2O, HCl, Na_2CO_3, KNO_3, CH_4

इत्यादि।

किसी तत्त्व या यौगिक में विद्यमान सभी परमाणुओं के परमाणु द्रव्यमान के योग को मोलर द्रव्यमान कहते हैं।

प्रारम्भ में हाइड्रोजन परमाणु को इकाई मानकर उसकी अन्य अणुओं के भार से तुलना की जाती थी।

$$\text{मोलर द्रव्यमान} = \frac{\text{पदार्थ के एक अणु का द्रव्यमान}}{\text{हाइड्रोजन के एक अणु का द्रव्यमान}}$$

एक अणु हाइड्रोजन के एक परमाणु से जल का एक अणु 18 गुना भारी है इसलिए H_2O का मोलर द्रव्यमान 18 है। आजकल किसी पदार्थ का मोलर द्रव्यमान C^{12} के 1/12 वें भाग को इकाई मानकर दर्शाया जाता है।

$$\text{आण्विक द्रव्यमान} = \frac{\text{पदार्थ के एक अणु का द्रव्यमान}}{C^{12} \text{ के परमाणु का 1/12 वाँ}}$$

आण्विक द्रव्यमान के लिए जो इकाई होती है उसे परमाणु द्रव्यमान इकाई ए.एम.यू. (Atomic Mass Unit - AMU) कहते हैं।

आण्विक मोलर द्रव्यमान – जब अणु भार को ग्राम में व्यक्त किया जाता है तो उसे ग्राम आण्विक द्रव्यमान या मोलर द्रव्यमान कहते हैं। जैसे– जल का मोलर द्रव्यमान 18 $gmol^{-1}$ है।

मोलर द्रव्यमान ज्ञात करने की विधियां –

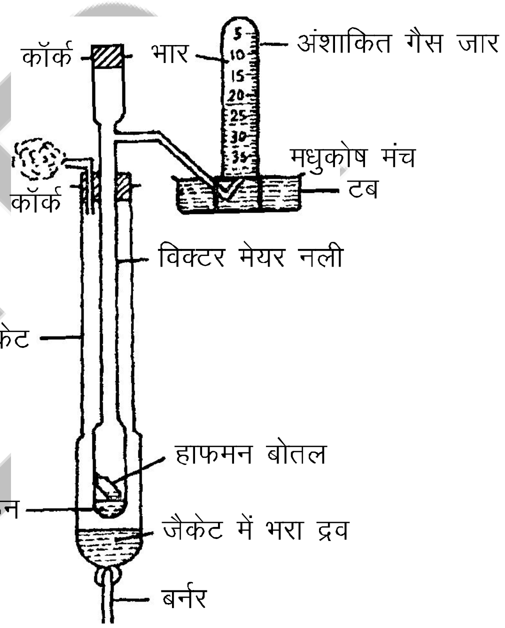
1. विक्टर मेयर विधि 2. रेनाल्ट विधि

1. विक्टर मेयर विधि – इस विधि द्वारा वाष्पशील यौगिकों का वाष्प घनत्व ज्ञात किया जाता है। वाष्प घनत्व के मान के आधार पर अणु भार का मान प्राप्त किया जा सकता है।

उपकरण –

(1) विक्टर मेयर नली (2) तापक जैकेट (3) हॉफमन बोतल (4) गैस जार

विधि – नीचे चित्र में दर्शाए अनुसार एक विक्टर मेयर नली एक तापक जैकेट में कॉर्क की सहायता से लगा दी जाती है। तापक जैकेट में ऐसा द्रव भरा जाता है जिसका क्वथनांक उस द्रव के क्वथनांक जिसका मोलर द्रव्यमान निकालना हो, से 30° C से अधिक हो। विक्टर मेयर नली में कुछ कांच की रुई बिछा देते हैं ताकि हाफमन बोतल डालने से टूटे नहीं। विक्टर मेयर नली के ऊपरी सिरे के पास एक मुड़ी हुई नली लगी हुई होती है जो पानी से भरी द्रोणिका में डूबी रहती है। सर्वप्रथम जैकेट को गर्म किया जाता है। गर्म करने पर नली के अन्दर की वायु बुलबुलों के रूप में द्रोणिका में होकर निकलने लगती है। जब नली की सारी वायु निकल जाती है तो बुलबुलों का निकलना बन्द हो जाता है और नली के अन्दर का ताप स्थिर हो जाता है। अब एक अंशांकित गैस जार को पानी से भर कर द्रोणिका नली के सिरे के ऊपर उलटा रख देते हैं। एक हॉफमन बोतल को खाली तोलकर उसमें वह द्रव (0.1–0.2g) भरकर पुनः तोल लेते हैं जिसका मोलर द्रव्यमान ज्ञात करना हो। इस द्रव से भरी हॉफमन बोतल को विक्टर मेयर नली का कॉर्क खोलकर डाल देते हैं तथा कॉर्क को पुनः बन्द कर देते हैं। विक्टर मेयर नली का ताप हॉफमन बोतल से भरे द्रव के क्वथनांक से अधिक होने से अन्दर जाते ही हाफमन बोतल का कॉर्क स्वयं खुल जाता है।



चित्र 1.2 : विक्टर मेयर उपकरण

द्रव की वाष्प अपने आयतन के बराबर नली में उपस्थित वायु को हटाती है। यह वायु गैस जार में एकत्रित हो जाती है। जब गैस जार में वायु के बुलबुले निकलना बन्द हो जायें तो गैस जार को सावधानीपूर्वक पानी से भरी दूसरी द्रोणिका में रखकर गैस जार के अन्दर एवं बाहर का पानी का तल समान करके वाष्प का आयतन ज्ञात कर लिया जाता है। प्रयोग करते समय जल का ताप और कमरे का दाब नोट कर लिया जाता है तथा निम्नलिखित गणना के अनुसार यौगिक का मोलर द्रव्यमान ज्ञात किया जाता है

प्रेक्षण –

खाली हॉफमन बोतल का भार = W_1 g

हॉफमन बोतल + द्रव का भार = W_2 g

अतः द्रव का भार = $(W_2 - W_1)$ g

गैस जार में वाष्प का आयतन = V_1 mL

जल का तापक्रम = t_1° C

वायुमण्डलीय दाब = P_1 mm

t_1° C पर जलीय तनाव = $\bar{p}$ mm

BSE

अतः शुष्क गैस का दाब = $(P_1 - \bar{P})$ mm

गणना –

गैस समीकरण के अनुसार $\frac{PV}{T} = \frac{P_1V_1}{T_1}$

एन.टी.पी. पर	**प्रयोग में**
$P = 760$ mm	$P_1 = (P_1 - \bar{P})$
$V = ?$	$V_1 = V_1$
$T = 273$	$T_1 = (273 + t_1)$

$$\frac{760 \times V}{273} = \frac{(P_1 - \bar{P})V_1}{(273 + t_1)}$$

वज्र गुणन करने पर –

$$760 \times V \times (273 + t_1) = (P_1 - \bar{P})V_1 \times 273$$

एन.टी.पी. पर वाष्प का आयतन = $V = \frac{(P_1 - \bar{P})V_1 \times 273}{(273 + t_1) \times 760}$

= X

एन.टी.पी. पर X mL हाइड्रोजन की मात्रा = 0.00009g

अतः द्रव का वाष्प घनत्व =

$$= \frac{\text{द्रव के निश्चित आयतन की मात्रा}}{\text{एन.टी.पी. पर समान आयतन के हाइड्रोजन की मात्रा}}$$

$$= \frac{W_2 - W_1}{X \times 0.00009}$$

अतः द्रव का मोलर द्रव्यमान = 2 x वाष्प घनत्व

$$= 2 \times \frac{W_2 - W_1}{X \times 0.00009}$$

उदाहरण 17 : विक्टर मेयर नली में 0.1680g वाष्पशील यौगिक को गर्म करने पर 20° सें.ताप एवं 740mm दाब पर एकत्रित हुई गैस का आयतन 49.4mL. है। यदि 20° सें.पर जलीय तनाव 18 mm तथा 1 mL हाइड्रोजन का एन.टी.पी. पर भार 0.00009 g हो तो यौगिक के मोलर द्रव्यमान की गणना कीजिये।

हल : गैस समीकरण के अनुसार $\frac{PV}{T} = \frac{P_1V_1}{T_1}$

एन.टी.पी. पर	**प्रयोग में**
$P = 760$ mm	$P_1 = 740 - 18 = 722$ mm
$V = ?$	$V_1 = 49.4$ mL
$T = 273$ K	$T_1 = (273 + 20) = 293$ K

गैस समीकरण में मान रखने पर –

$$\frac{760 \times V}{273} = \frac{722 \times 49.4}{293}$$

वज्र गुणन करने पर –

760 x V x 293 = 722 x 49.4 x 273

$$V = \frac{722 \times 49.4 \times 273}{293 \times 760} = 43.72 \text{ mL}$$

एन.टी.पी. पर 43.72mL हाइड्रोजन का भार = 43.72 x 0.00009 mL

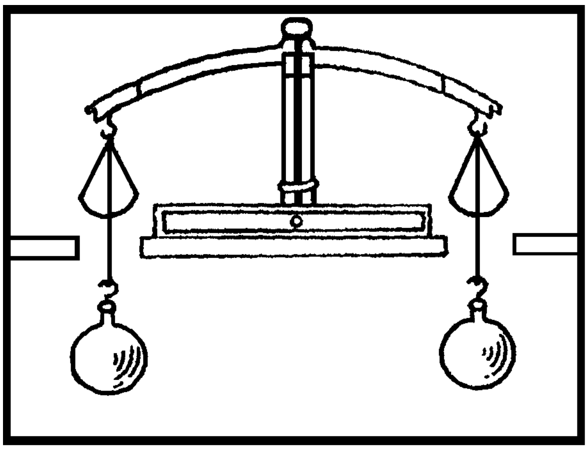
यौगिक का वाष्प घनत्व =

$$= \frac{\text{यौगिक के 43.72 मिली. का भार } (W_2 - W_1)}{\text{एन.टी.पी. पर 43.72 मिली. हाइड्रोजन का भार}}$$

$$= \frac{0.1680}{43.72 \times 0.00009} = 42.6959$$

अतः यौगिक का मोलर द्रव्यमान = 2 x 42.69 = 85.3918

2. रेनॉल्ट विधि – यह विधि गैसों का अणु भार ज्ञात करने के लिए प्रयोग में लाई जाती है। समान आयतन एवं समान भार वाले वायुरहित दो बल्बो को एक रासायनिक तुला के दोनों पलड़ों पर लटका दिया जाता है। (चित्र सं. 1.3) तुला को सन्तुलित कर एक बल्ब में वह गैस भरी जाती है जिसका अणु भार ज्ञात करना हो। इस प्रकार बल्ब में भरी गैस का भार ज्ञात कर लेते हैं। अब बल्ब में से गैस निकाल कर उसी ताप एवं दाब पर उसमें हाइड्रोजन गैस भर देते हैं तथा हाइड्रोजन का भार ज्ञात कर लेते हैं। निम्नलिखित प्रकार गणना द्वारा गैस का अणु भार ज्ञात किया जा सकता है –



चित्र 1.3 : रासायनिक तुला

गणना – गैस का वाष्प घनत्व =

$$\frac{\text{गैस के निश्चित आयतन का भार}}{\text{समान ताप एवं दाब पर हाइड्रोजन के उसी आयतन का भार}}$$

BSER

अतः गैस का मोलर द्रव्यमान = 2 x वाष्प घनत्व

यदि उपर्युक्त प्रयोग में बल्ब का आयतन ज्ञात हो तो केवल उस गैस के भार से भी, जिसका मोलर द्रव्यमान ज्ञात करना हो, अणु भार की गणना की जा सकती है। हाइड्रोजन का भार ज्ञात करने की आवश्यकता नहीं रहती है।

गणना – वायुमण्डलीय ताप और दाब पर गैस के ज्ञात आयतन (V_1) का भार (W) उपर्युक्त प्रयोग से ज्ञात किया जाता है। गैस समीकरण द्वारा उसी मात्रा के गैस के एन.टी.पी. पर आयतन की गणना की जाती है।

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_1V_1}{T_1}$$

निम्नलिखित प्रकार से अणु भार ज्ञात किया जाता है –

$\because$ V mL गैस का एन.टी.पी. पर भार = W g

$\because$ 22400 mL गैस का एन.टी.पी. पर भार =

$$= \frac{W}{V} \times \frac{22400}{1} = M$$

जहां M गैस का मोलर द्रव्यमान होगा।

उदाहरण 18 : 18° C ताप तथा 765 mm दाब पर 645 mL गैस का भार 1.355g है। गैस का मोलर द्रव्यमान ज्ञात कीजिये।

हल : गैस समीकरण के अनुसार = $\frac{PV}{T} = \frac{P_1V_1}{T_1}$

एन.टी.पी. पर	**प्रयोग में**
P = 760 mm	P_1 = 765 mm
V = ?	V_1 = 645 mL
T = 273 K	T_1 = (273 + 18) = 291 K

गैस समीकरण में मान रखने पर –

$$\frac{760 \times V}{273} = \frac{765 \times 645}{291}$$

वज्र गुणन करने पर –

760 x V x 291 = 765 x 645 x 273

अतः $V = \frac{765 \times 645 \times 273}{291 \times 760} = 609.08$ mL

$\because$ 609mL गैस का एन.टी.पी. पर भार = 1.355 g

$\therefore$ 1mm गैस का एन.टी.पी. पर भार = $\frac{1.355}{609}$

$\therefore$ अतः 22400 mL गैस का एन.टी.पी. पर भार =

$$= \frac{1.355}{609} \times 22400 = 49.8377$$

अतः गैस का मोलर द्रव्यमान = 49.8377

1.6.3 तुल्यांकी भार (Equivalent Weight) –

पदार्थों की समतुल्य मात्राओं की तुलना उनके तुल्यांकी भार के आधार पर की जाती है। भार की दृष्टि से हाइड्रोजन का 1 भाग ऑक्सीजन के 8 भाग, क्लोरीन के 35.5 भाग तथा सोडियम के 23 भाग के समतुल्य है। अर्थात् इन तत्त्वों का परस्पर संयोग या विस्थापन इन्हीं भागों के अनुसार होता है। इन्हीं समतुल्य भागों को इनका तुल्यांकी भार कहते हैं। अर्थात् किसी तत्त्व का **तुल्यांकी भार** उसका वह भार है जो भार की दृष्टि से हाइड्रोजन के 1.008 भाग, ऑक्सीजन के 8 भाग या क्लोरीन के 35.5 भाग से संयोग करता है अथवा उनको उन यौगिकों में से विस्थापित करता है। जैसे –

1. जल में ऑक्सीजन के 16 भाग, हाइड्रोजन के 2 भाग से संयुक्त होते हैं। अतः ऑक्सीजन के 8 भाग, हाइड्रोजन के 1 भाग से संयुक्त होंगे, इसलिए ऑक्सीजन का तुल्यांकी भार 8 होगा। एक भाग हाइड्रोजन = 8 भाग ऑक्सीजन = 35.5 भाग क्लोरीन = 23 भाग सोडियम
2. $MgCl_2$ में 24 भाग मैग्नीशियम, क्लोरीन के 71 भाग से संयुक्त है इसलिए क्लोरीन के 35.5 भाग से मैग्नीशियम के 12 भाग संयुक्त होंगे। अतः मैग्नीशियम का तुल्यांकी भार 12 होगा।

जब तुल्यांकी भार को ग्राम में प्रदर्शित किया जाता है तो उसे ग्राम तुल्यांकी भार कहते हैं।

क्लोरीन का तुल्यांकी भार = 35.5

क्लोरीन का ग्राम तुल्यांकी भार = 35.5g

तुल्यांकी भारों में विविधता – यदि एक तत्त्व दूसरे तत्त्व के साथ मिलकर एक से अधिक यौगिक बनाता है अर्थात् उनके संघटन भिन्न–भिन्न हों तो तत्त्व का तुल्यांकी भार भी भिन्न होता है।

तुल्यांकी भार तत्त्व की संयोजकता पर निर्भर करता है–

$$\text{तत्त्व का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{तत्त्व का परमाणु द्रव्यमान}}{\text{संयोजकता}}$$

जैसे कॉपर दो प्रकार के ऑक्साइड बनाता है :

1. Cu_2O क्यूप्रस ऑक्साइड
2. CuO क्यूप्रिक ऑक्साइड

$$Cu_2O \text{ में कॉपर का तुल्यांकी भार} = \frac{63.57}{1}$$

$$CuO \text{ में कॉपर का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{कॉपर का परमाणु द्रव्यमान}}{\text{संयोजकता}}$$

अम्लों के तुल्यांकी भार – किसी अम्ल का तुल्यांकी भार वह

BSER

भार है जिसमें एक ग्राम प्रतिस्थापनीय हाइड्रोजन हो। जैसे HCl, H_2SO_4 तथा CH_3COOH में प्रतिस्थापनीय हाइड्रोजन 1, 2 तथा 1 है।

अम्ल में प्रतिस्थापनीय हाइड्रोजन की संख्या उसकी क्षारकता कहलाती है। इस प्रकार –

$$\text{अम्ल का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{अम्ल का मोलर द्रव्यमान}}{\text{क्षारकता}}$$

$$\text{अतः HCl का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{HCl का मोलर द्रव्यमान}}{1}$$

$$= \frac{1 + 35.5}{1} = \frac{36.5}{1} = 36.5$$

$$H_2SO_4 \text{ का तुल्यांकी भार} = \frac{H_2SO_4 \text{ का मोलर द्रव्यमान}}{2}$$

$$= \frac{2 + 32 + 64}{2} = \frac{98}{2} = 49$$

$$CH_3COOH \text{ का तुल्यांकी भार} = \frac{CH_3COOH \text{ का मोलर द्रव्यमान}}{1}$$

$$= \frac{12 + 3 + 12 + 16 + 16 + 1}{1} = \frac{60}{1} = 60$$

उदाहरणार्थ, ऑक्सेलिक अम्ल $(COOH)_2$ की क्षारकता 2 है।

$$\text{अतः ऑक्सेलिक अम्ल का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{अम्ल का मोलर द्रव्यमान}}{2}$$

$$= \frac{(12 + 16 + 16 + 1)_2}{2} = \frac{90}{2} = 45$$

क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल $(C_2O_4H_2.2H_2O)$ का मोलर द्रव्यमान = 126 है।

अतः क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल का तुल्यांकी भार =

$$= \frac{24 + 64 + 2 + 4 + 32}{2} = \frac{126}{2} = 63$$

क्षारकों के तुल्यांकी भार – किसी क्षारक का तुल्यांकी भार, उसका वह भार है जो किसी अम्ल के 1g तुल्यांकी भार से क्रिया करता है।

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

36.5g   40g

इसीलिए NaOH का तुल्यांकी भार 40g हुआ।

क्षारक का तुल्यांकी भार निम्नलिखित सूत्र से भी दर्शाया जा सकता है –

$$\text{क्षारक का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{क्षारक का मोलर द्रव्यमान}}{\text{अम्लीयता}}$$

$$\text{KOH का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{KOH का मोलर द्रव्यमान}}{1}$$

$$Ca(OH)_2 \text{ का तुल्यांकी भार} = \frac{Ca(OH)_2 \text{ का मोलर द्रव्यमान}}{2}$$

$$Al(OH)_3 \text{ का तुल्यांकी भार} = \frac{Al(OH)_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान}}{3}$$

मूलकों के तुल्यांकी भार –

$$\text{मूलक का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{मूलक का मोलर द्रव्यमान}}{\text{मूलक की संयोजकता}}$$

$$\text{जैसे } SO_4^{2-} \text{ का तुल्यांकी भार} = \frac{32 + 4 \times 16}{2} = \frac{96}{2} = 48$$

$$PO_4^{3-} \text{ का तुल्यांकी भार} = \frac{31 + 4 \times 16}{3} = \frac{95}{3} = 31.67$$

यौगिकों के तुल्यांकी भार – किसी लवण का तुल्यांकी भार उसमें उपस्थित मूलकों के तुल्यांकी भार का योग होता है।

$CaCO_3$ का तुल्यांकी भार =

= Ca^{2+} का तुल्यांकी भार + CO_3^{2-} का तुल्यांकी भार

$$CO_3^{2-} \text{ का तुल्यांकी भार} = \frac{CO_3^{2-} \text{ का मोलर द्रव्यमान}}{\text{संयोजकता}}$$

$$= \frac{40}{2} = 20$$

$$Ca^{2+} \text{ का तुल्यांकी भार} = \frac{Ca^{2+} \text{ का मोलर द्रव्यमान}}{\text{संयोजकता}}$$

$$= \frac{12 + 48}{2} = \frac{60}{2} = 30$$

इसलिए $CaCO_3$ का तुल्यांकी भार 20 + 30 = 50 होगा।

परन्तु अनेक परिस्थितियों में किसी लवण का तुल्यांकी भार ज्ञात करने के लिए उपर्युक्त सूत्र सही मान नहीं देता है।

जैसे ऑक्सीजन अपचयन क्रियाओं में प्रयुक्त यौगिकों के तुल्यांकी भार की गणना आगे बताए अनुसार की जाती है।

ऑक्सीकारक का तुल्यांकी भार – ऑक्सीकारक यौगिक का वह भार है जो ऑक्सीकरण के लिए 8g ऑक्सीजन देता है।

$KMnO_4$ का अम्लीय माध्यम में तुल्यांकी भार =

उपरोक्त क्रिया में $KMnO_4$ के दो मोल 80g ऑक्सीजन देते हैं।

BSER

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$

अतः 8 g ऑक्सीजन प्राप्त होगी = $\frac{2 \text{ x मोलर द्रव्यमान}}{10}$ g $KMnO_4$ से।

इसलिए $KMnO_4$ का तुल्यांकी भार = $\frac{2 \text{ x मोलर द्रव्यमान}}{10}$

$$= \frac{2 \times 158}{10} = \frac{316}{10} = 31.6$$

अपचायक का तुल्यांकी भार – अपचायक यौगिक का वह भार जो ऑक्सीकरण क्रिया में 8g ऑक्सीजन से संयोग करता है, अपचायक का तुल्यांकी भार कहलाता है।

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

उपरोक्त क्रिया में $FeSO_4$ के दो मोल 16g ऑक्सीजन से क्रिया करते हैं।

अतः 8g ऑक्सीजन से $FeSO_4$ का एक मोल क्रिया करता है।

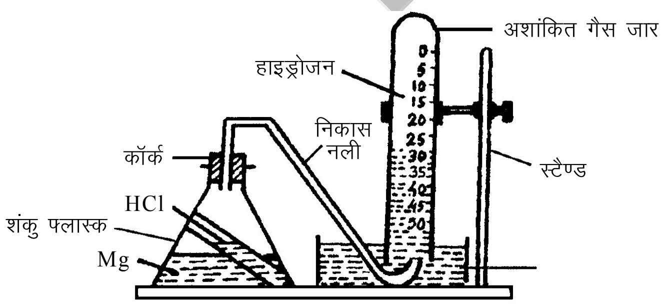
इसीलिए $FeSO_4$ का तुल्यांकी भार = 1 x मोलर द्रव्यमान = 1 x 104 = 104

तुल्यांकी भार ज्ञात करने की विधियां – तुल्यांकी भार ज्ञात करने की अनेक विधियां हैं –

1. हाइड्रोजन विस्थापन विधि
2. ऑक्साइड विधि
3. ऑक्साइड अपचयन विधि
4. धातु विस्थापन विधि

1. हाइड्रोजन विस्थापन विधि – यह विधि उन धातुओं के तुल्यांकी भार ज्ञात करने में उपयोगी है जो तनु अम्लों से क्रिया कर हाइड्रोजन गैस देते हैं।

जैसे– Ca, Zn, Sn, Mg आदि।



चित्र 1.4 : हाइड्रोजन विस्थापन विधि

धातु की मात्रा को तनु H_2SO_4 या तनु HCl की अधिकता में क्रिया करवाते हैं तथा क्रिया से निकली हाइड्रोजन गैस का आयतन ज्ञात कर लेते हैं (चित्र सं. 1.4) गैस समीकरण की सहायता से एन.टी.पी. पर हाइड्रोजन गैस के आयतन की गणना कर उसका भार ज्ञात करते हैं। धातु के तुल्यांकी भार की गणना निम्नलिखित प्रकार से की जाती है –

गणना –

धातु की मात्रा = W_1 g

दाब P_1 एवं ताप t° C पर एकत्रित हाइड्रोजन गैस का आयतन = V_1 mL

गैस समीकरण से – $\frac{PV}{T} = \frac{P_1V_1}{T_1}$

एन.टी.पी. पर	**प्रयोग में**
P = 760 mm	P_1 = P
V = ?	V_1 = V_1
T = 273 K	T_1 = (273 + t)

माना कि एन.टी.पी. पर हाइड्रोजन गैस का आयतन = V mL

∵ 1mL H_2 का एन.टी.पी. पर भार = 0.00009g

∴ VmL H_2 का एन.टी.पी. पर भार = V x 0.00009g

धातु का तुल्यांकी भार = $\frac{\text{धातु का भार } (W_1)}{\text{एन.टी.पी. पर हाइड्रोजन का भार}}$

या धातु का तुल्यांकी भार =

$$= \frac{\text{धातु का भार } (W_1)}{\text{हाइड्रोजन का एन.टी.पी. पर आयतन (V) x 0.00009}}$$

उदाहरण 19 : 0.205g धातु की अम्ल से क्रिया द्वारा 17°C तथा 755 mm. दाब पर 106.6 mL हाइड्रोजन एकत्रित हुई। यदि 17° C पर जल तनाव 14.4 mm हो तो धातु का तुल्यांकी भार ज्ञात कीजिये।

हल : धातु का भार = 0.205g

हाइड्रोजन का आयतन = 106.6 mL

गैस समीकरण के अनुसार = $\frac{PV}{T} = \frac{P_1V_1}{T_1}$

एन.टी.पी. पर	**प्रयोग में**
P = 760 mm	P_1 = 755 – 14.4 = 740.6 mm
V = ?	V_1 = 106.6 mL
T = 273 K	T_1 = (273 + 17) = 290 K

गैस समीकरण में रखने पर = $\frac{760 \times V}{273} = \frac{740.6 \times 106.6}{290}$

वज्र गुणन करने पर –

$$760 \text{ x V x } 290 = 740.06 \text{ x } 106.6 \text{ x } 273$$

$$V = \frac{740.6 \times 106.6 \times 273}{760 \times 290} = 97.789 \text{ mL}$$

BSER

अतः धातु का तुल्यांकी भार =

$$= \frac{0.205}{0.00009 \times 97.789} = 23.293$$

2. ऑक्साइड विधि – बहुत से धातु ऑक्साइड से क्रिया कर ऑक्साइड बनाते हैं। कॉपर, मर्करी, जिंक, मैग्नीशियम आदि गर्म करने पर वायु से क्रिया कर ऑक्साइड बनाते हैं। इन धातुओं के तुल्यांकी भार ऑक्साइड बनाकर ज्ञात किए जा सकते हैं। धातु की ज्ञात मात्रा को ज्ञात भार वाली एक कठोर कांच की दोनों ओर से खुली नली में रखकर गर्म करते हैं। ऑक्साइड को तोलक धातु से संयुक्त ऑक्सीजन की मात्रा ज्ञात कर लेते हैं तथा धातु के उस भार की गणना की जाती है जो ऑक्सीजन के 8 g से संयोग करता है। कभी–कभी धातु को नाइट्रेट में बदलकर प्राप्त नाइट्रेट को गर्म कर भी ऑक्साइड प्राप्त किया जाता है।

$$2\,Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO$$

$$Cu + 2\,HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2$$

$$2\,Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2\,CuO + 4\,NO_2 + O_2$$

प्रेक्षण – धातु का भार = W_1 g

धातु के ऑक्साइड का भार = W_2 g

ऑक्सीजन का भार जो W_1 g धातु से संयुक्त है =

= $(W_2 - W_1)$ g

गणना –

$\because$ $(W_2 - W_1)$ g ऑक्सीजन संयोग करती है धातु के W_1 g से

$\therefore$ 8 g ऑक्सीजन संयोग करेगी धातु के भार से =

$$= \frac{W_1}{W_2 - W_1} \times 8$$

धातु का तुल्यांकी भार = $\dfrac{\text{धातु का भार}}{\text{ऑक्सीजन का भार}}$ x 8

उदाहरण 20 : कॉपर के एक ऑक्साइड में 88.8% कॉपर है तो कॉपर का तुल्यांकी भार ज्ञात कीजिये।

हल : माना कि कॉपर के ऑक्साइड का भार = 100 g

कॉपर का भार = 88.8 g

$\therefore$ ऑक्सीजन का भार = 100 – 88.8 = 11.2 g

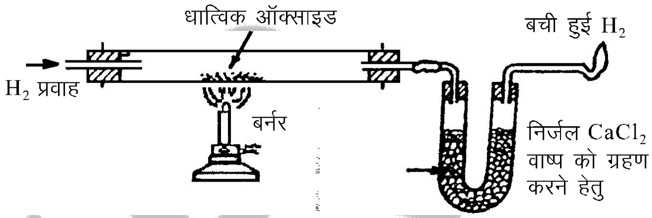
$\because$ 11.2 g ऑक्सीजन संयोग करता है = 88.8 g कॉपर से

$\therefore$ 1 g ऑक्सीजन से संयोग करेगा = $\dfrac{88.8}{11.2}$

$\therefore$ 8 g ऑक्सीजन से संयोग करेगा = $\dfrac{88.8}{11.2} \times 8 = 63.43$

अतः कॉपर का तुल्यांकी भार = 63.43 है।

3. ऑक्साइड अपचयन विधि – धातु (जैसे– लोहा, टिन आदि) जिनके ऑक्साइड सरलता से अपचयित हो जाते हैं, के तुल्यांकी भार इस विधि द्वारा ज्ञात किए जाते हैं। इस विधि से धातु के ऑक्साइड की ज्ञात मात्रा को हाइड्रोजन के प्रवाह में गर्म किया जाता है। धातु ऑक्साइड अपचयित होकर धातु में बदल जाता है। (चित्र 1.5) प्राप्त धातु की मात्रा एवं प्रारम्भ में ली गई धातु की मात्रा एवं प्रारम्भ में ली गई धातु के ऑक्साइड की मात्राओं के आधार पर धातु के तुल्यांकी भार की गणना की जाती है।



चित्र 1.5 : ऑक्साइड अपचयन विधि

उदाहरण 21 : 8.1g आयरन ऑक्साइड के अपचयन से 5.665 g आयरन प्राप्त होता है। लोहे का तुल्यांकी भार ज्ञात कीजिये।

हल : धातु के ऑक्साइड की मात्रा = 8.1 g

धातु की मात्रा = 5.665 g

5.665 g धातु से संयुक्त ऑक्सीजन की मात्रा =

= 8.1 – 5.665 = 2.435 g

$\because$ 2.435 g ऑक्सीजन से संयुक्त धातु की मात्रा=5.665 g

$\therefore$ 1 g ऑक्सीजन से संयुक्त धातु की मात्रा = $\dfrac{5.665}{2.435}$ g

$\therefore$ 8 g ऑक्सीजन से संयुक्त धातु की मात्रा =

$$= \frac{5.665}{2.435} \times 8 = 18.61 \text{ g}$$

धातु का तुल्यांकी भार = 18.61

क्लोराइड विधि – ऐसी धातुओं (जैसे सोडियम, पोटेशियम, सिल्वर आदि) जो सरलता से क्लोरीन से अभिक्रिया पर क्लोराइड बनाती हैं, तुल्यांकी भार इस विधि द्वारा सरलता से ज्ञात किए जा सकते हैं। धातु की ज्ञात मात्रा को पोर्सलीन क्रुसीबल में रखकर क्लोरीन के आधिक्य में गर्म करते हैं। प्राप्त धातु के क्लोराइड को तोलकर संयुक्त हुई क्लोरीन की मात्रा ज्ञात कर ली जाती है।

गणना –

धातु का भार = W_1 g

धातु के क्लोराइड का भार = W_2 g

ग्राम धातु से संयुक्त क्लोरीन का भार = $(W_2 - W_1)$ g

अतः 35.5 g क्लोरीन से संयुक्त धातु का भार =

$$= \frac{W_1}{W_2 - W_1} \times 35.5$$

धातु का तुल्यांकी भार $= \frac{W_1}{W_2 - W_1} \times 35.5$

उदाहरण 22 : धातु के 2.00g भार से 2.656g धातु का क्लोराइड प्राप्त हुआ। धातु का तुल्यांकी भार ज्ञात कीजिये।

हल : धातु का भार = 2.0 g

धातु के क्लोराइड का भार = 2.656 g

2 g धातु से संयुक्त क्लोरीन का भार =

= (2.656 – 2.00) g = 0.656 g

∵ 0.656 g क्लोरीन संयुक्त होती है = 2 g धातु से

∴ 1 g क्लोरीन संयुक्त होगी $= \frac{2}{0.656}$ g धातु से

∴ 35.5 g क्लोरीन संयुक्त होगी =

$$= \frac{2}{0.656} \times 35.5 = 108.23$$

धातु का तुल्यांकी भार = 108.23 है।

5. धातु विस्थापन विधि – कुछ धातुएं अन्य धातुओं को उनके यौगिक के विलयन में से विस्थापित कर देती हैं। उदाहरणार्थ, कॉपर सल्फेट विलयन में यदि लोहे की छड़ डाली जाए तो निम्नलिखित क्रिया होती है –

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu\downarrow$$ (अवक्षेप)

क्रियाषीलता के आधार पर धातुओं को एक श्रेणी में व्यवस्थित किया गया है, इसे विद्युत रासायनिक श्रेणी कहते हैं। इसका एक छोटा रूप नीचे दर्शाया गया है –

Ca > Mg > Zn > Fe > Sn > Cu > Ag > Au

इस श्रेणी में जो धातुएं बांयी ओर हैं वे उन धातुओं को जो दांयी ओर हैं के यौगिकों में से प्रतिस्थापित कर सकती हैं। विस्थापित करने वाली धातु तथा विस्थापित होने वाली धातु के भारों में वही अनुपात होता है जो उनके तुल्यांकी भारों में है। अर्थात् –

$$\frac{\text{विस्थापित करने वाली धातु का भार}}{\text{विस्थापित होने वाली धातु का भार}} = \frac{\text{विस्थापित करने वाली धातु का तुल्यांकी भार}}{\text{विस्थापित होने वाली धातु का तुल्यांकी भार}}$$

यदि एक धातु का तुल्यांकी भार ज्ञात हो तो दूसरी धातु का तुल्यांकी भार ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण 23 : कॉपर सल्फेट के विलयन में 1.40 g आयरन डालने से 1.59 g कॉपर अवक्षेपित होता है। आयरन का तुल्यांकी भार 28 है तो कॉपर का तुल्यांकी भार ज्ञात कीजिये।

हल : $\frac{\text{आयरन का भार}}{\text{कॉपर का भार}} = \frac{\text{आयरन का तुल्यांकी भार}}{\text{कॉपर का तुल्यांकी भार}}$

$$= \frac{1.40}{1.59} = \frac{28}{\text{कॉपर का तुल्यांकी भार}}$$

वज्र गुणन करने पर –

1.40 x कॉपर का तुल्यांकी भार = 28 x 1.59

कॉपर का तुल्यांकी भार $= \frac{28 \times 1.59}{1.40} = 31.8$

अतः कॉपर का तुल्यांकी भार = 31.8 है।

1.7 आवोगाद्रो का नियम (Avagadro's Law)-

डाल्टन के नियमानुसार जब तत्त्व आपस में संयुक्त होते हैं तो उनके परमाणुओं में एक सरल अनुपात होता है। डाल्टन द्वारा इस सिद्धान्त को प्रस्तुत करने के कुछ समय पश्चात् ही गै–लुसेक ने अपना गैसीय आयतन सम्बन्धी नियम प्रतिपादित किया। इस धारणा पर विचार करते हुए कि परमाणु आपस में सरल अनुपात में संयोग करते हैं, बर्जीलियस ने एक परिकल्पना प्रस्तुत की जिसके अनुसार गैस के आयतन एवं परमाणुओं की संख्या में सीधा सम्बन्ध स्थापित किया जा सकता था। बर्जीलियस के अनुसार तापमान एवं दाब की समान अवस्थाओं में सभी गैसों के समान आयतनों में परमाणुओं की संख्या समान होती है।

बर्जीलियस की इस परिकल्पना से डाल्टन के इस नियम का उल्लंघन होता है जिसके अनुसार परमाणु अविभाज्य है। यह नीचे दिए गए उदाहरण से स्पष्ट हो जाएगा –

H_2	+	Cl_2	→	2 HCl
1 आयतन	+	1 आयतन	→	2 आयतन
n परमाणु	+	n परमाणु	→	2n संयुक्त परमाणु
1 परमाणु	+	1 परमाणु	→	2 संयुक्त परमाणु
1/2 परमाणु	+	1/2 परमाणु	→	1 संयुक्त परमाणु

अतः उपर्युक्त अभिक्रिया के अनुसार हाइड्रोक्लोरिक अम्ल गैस का एक परमाणु हाइड्रोजन के 1/2 परमाणु और क्लोरीन के 1/2 परमाणु से प्राप्त होना चाहिए। लेकिन डाल्टन के नियमानुसार परमाणु को विभाजित नहीं किया जा सकता, अतः बर्जीलियस की उपर्युक्त परिकल्पना अस्वीकार कर दी गई।

उपर्युक्त कठिनाई को ध्यान में रखते हुए एक इटालियन वैज्ञानिक आवोगाद्रो (1776–1856) ने अपनी परिकल्पना प्रस्तुत की, जिसको नीचे विस्तार से समझाया गया है।

BSER

सन् 1811 में आवोगाद्रो ने सुझाव दिया कि किसी भी पदार्थ के सूक्ष्म कण दो प्रकार के होते हैं –

1. परमाणु 2. अणु

परमाणु – परमाणु तत्त्व का वह छोटा कण है जो रासायनिक क्रिया में भाग लेता है। परमाणु का स्वतन्त्र अवस्था में रहना कोई आवश्यक नहीं है।

अणु – तत्त्व या यौगिक का वह छोटे से छोटा कण जो स्वतन्त्र अवस्था में रह सकता है तथा जिसमें उस तत्त्व या यौगिक के सभी गुण पाए जाते हैं, परन्तु वह रासायनिक क्रिया में भाग नहीं लेता है, अणु कहलाता है। रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने से पहले वह परमाणुओं में टूटता है और ये परमाणु अभिक्रिया में भाग लेते हैं।

अणु दो प्रकार के होते हैं –

1. तत्त्व का अणु – जैसे H_2, N_2, O_2, Cl_2, O_3 आदि। ये अणु एक ही प्रकार के परमाणुओं से मिलकर बनते हैं।

2. यौगिक का अणु – जैसे H_2O, NH_3, HCl आदि। ये अणु दो या अधिक प्रकार के भिन्न–भिन्न परमाणुओं से मिलकर बनते हैं। अणु एवं परमाणु में अन्तर स्पष्ट कर आवोगाद्रो ने निम्नलिखित नियम प्रतिपादित किया। इसे आवोगाद्रो नियम कहते हैं –

समान ताप और दाब पर गैसों के समान आयतनों में अणुओं की संख्या समान होती है।

आवोगाद्रो के नियम के आधार पर प्रायोगिक तथ्यों की सही–सही व्याख्या की जा सकती है।

उदाहरण 24 : 1 आयतन हाइड्रोजन + 1 आयतन क्लोरीन → 2 आयतन हाइड्रोजन क्लोराइड

1 आयतन में अणुओं की संख्या n हो तो –

H_2	+	Cl_2	→	2 HCl
1 आयतन	+	1 आयतन	→	2 आयतन
n अणु	+	n अणु	→	2n अणु
1/2 अणु	+	1/2 अणु	→	1 अणु

चूंकि H_2 तथा Cl_2 द्विपरमाणुक हैं इसलिए इनके 1/2 अणु में एक–एक परमाणु होंगे।

1 परमाणु हाइड्रोजन + 1 परमाणु क्लोरीन → 1 अणु हाइड्रोजन क्लोराइड

आवोगाद्रो नियम के आधार पर उपर्युक्त व्याख्या डाल्टन परमाणुवाद के अनुरूप है।

1.8 सीमांत अभिकारक (Limiting Reagent)

रासायनिक अभिक्रियाओं की रससमीकरणमिति के ज्ञान से स्पष्ट होता है कि अभिक्रिया में क्रियाकारक संतुलित रासायनिक समीकरण द्वारा निर्धारित मोलर अनुपात में ही क्रिया करके उत्पाद देते हैं। परन्तु कई बार अभिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थ संतुलित रासायनिक समीकरण द्वारा निर्दिष्ट मोलर अनुपातों में उपस्थित नहीं होते हैं। जैसे H_2 और O_2 के प्रत्येक 2 मोल के मिश्रण में यदि विद्युत स्फुलिंग (electric discharge) प्रवाहित किया जाए तो नीचे लिखे समीकरण के अनुसार जल प्राप्त होगा –

2 H_2	+	O_2	→	2 H_2O
(गैस)		(गैस)		(द्रव)

इस समीकरण में हाइड्रोजन के दो मोल ऑक्सीजन के केवल एक मोल से क्रिया कर 2 मोल जल बनाते हैं और ऑक्सीजन का 1 मोल क्रिया रहित रहते हुए आधिक्य में रहता है। इस स्थिति में हाइड्रोजन सीमांत अभिकारक कहलाता है क्योंकि इसकी मात्रा, उत्पाद की मात्रा को निर्धारित करती है। अतः सीमांत अभिकारक क्रियाकारी पदार्थों में से वह पदार्थ होता है जो अभिक्रिया पूर्णतः सम्पन्न होने पर पूरी तरह से प्रयुक्त (used) हो जाता है। अभिक्रिया के पश्चात् बचे रहे अभिकारक को अतिरिक्त अभिकारक कहा जाता है। किसी दी हुई रासायनिक अभिक्रिया में सीमांत अभिकारक को निर्धारित करने के लिए प्रत्येक अभिकारक की मात्रा से उत्पन्न उत्पाद की अलग–अलग गणना कर यह ज्ञात किया जाता है कि किस अभिकारक से उत्पाद की कम मात्रा बनेगी, वही **सीमांत अभिकारक** होगा। यदि रासायनिक समीकरण में अभिकारकों की मात्रा मोल में दी हुई है तो सीमांत अभिकारक का निर्धारण सरल होता है परन्तु यदि मोल के बजाए क्रियाकारकों की मात्रा को ग्राम में दिया हुआ हो तो सीमांत अभिकारक निर्धारण में कठिनाई आती है। जैसे –

C_6H_6	+	HNO_3	→	$C_6H_5NO_2$	+	H_2O
(द्रव)		(द्रव)		(द्रव)		(द्रव)
बैंजीन		नाइट्रिक अम्ल		नाइट्रोबैंजीन		जल

उपरोक्त अभिक्रिया की रससमीकरण मिति से स्पष्ट है कि 1 मोल बैंजीन 1 मोल नाइट्रिक अम्ल से अभिक्रिया कर 1 मोल नाइट्रोबैंजीन बनाता है। अतः यदि यह पूछा जाए कि 1.5 मोल C_6H_6 व 4.5 मोल HNO_3 यदि क्रिया करते हैं तो सीमांत अभिकारक कौन होगा तो आसानी से कहा जा सकता है कि बैंजीन। परन्तु यदि 100 g C_6H_6 तथा 100 g HNO_3 के क्रिया करने पर अभिक्रिया में कौन सीमांत अभिकारक होगा तो पहले दोनों अभिकारकों की मोल संख्या की गणना करनी होगी। जैसे–

$$\text{बैंजीन की मोल संख्या} = \frac{\text{बैंजीन की मात्रा ग्राम में}}{\text{बैंजीन का मोलर द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{100}{78.0} = 1.28$$

तथा नाइट्रिक अम्ल की मोल संख्या =

$$= \frac{\text{नाइट्रिक अम्ल की मात्रा ग्राम में}}{\text{नाइट्रिक अम्ल का मोलर द्रव्यमान}} = \frac{100}{63.0} = 1.59$$

BSEB

उपरोक्त गणना करने के बाद ही यह स्पष्ट होगा कि पुनः बैंजीन ही सीमांत अभिकारक है क्योंकि वह पूर्णतः प्रयुक्त होकर उत्पाद बनाएगा। अपेक्षित उत्पाद के मात्रा की गणना करने हेतु सीमांत अभिकारक को आधार माना जाता है। ऊपर वर्णित अभिक्रिया में चूंकि सीमांत अभिकारक बैंजीन है अतः 1.5 mol बैंजीन से सैद्धान्तिक रूप से बनने वाले नाइट्रोबैंजीन की मात्रा होगी 1.5 x 123

नाइट्रोबैंजीन का सूत्र भार ग्राम में = 1.5 x 123 अर्थात् 184.5 g नाइट्रोबैंजीन सिद्धान्ततः बनना चाहिए। प्रयोग करने पर प्राप्त नाइट्रोबैंजीन की मात्रा को सैद्धान्तिक मात्रा से भाग देने पर प्रतिशत लब्धि (Percentage Yield) प्राप्त होती है। अर्थात् – प्रतिशत लब्धि (% Yield) =

$$\frac{\text{प्रेक्षित लब्धि (Actual yield)}}{\text{सैद्धान्तिक लब्धि (Theoretical yield)}} \times 100$$

महत्त्वपूर्ण बिन्दु

1. क्रमबद्ध एवं सुव्यवस्थित ज्ञान को विज्ञान कहते हैं।
2. द्रव्य की संरचना तथा उसमें होने वाले परिवर्तनों के अध्ययन एवं सुव्यवस्थित ज्ञान को रसायन कहते हैं।
3. रसायन विज्ञान ने मूलभूत तीनों आवश्यकताओं (रोटी, कपड़ा और मकान) की पूर्ति में अहम भूमिका अदा की है।
4. रसायन का कृषि से चोली–दामन का साथ है, दोनों एक–दूसरे के पूरक हैं।
5. यूरिया का निर्माण सर्वप्रथम प्रयोगशाला में करके रसायनज्ञों ने "जैव शक्ति सिद्धान्त" को चुनौति दी है।
6. तत्वों के निश्चित अनुपात में रासायनिक संयोग करने के व्यवस्थित ढंग को रासायनिक संयोग के नियम कहते हैं।
7. जिप्सम से क्षारकीय मृदा का सुधार किया जाता है और चूने का उपयोग अम्लीय मृदा में सुधार हेतु किया जाता है।
8. रासायनिक संयोग के नियम – द्रव्यमान संरक्षण का नियम, स्थिर अनुपात का नियम, गुणित अनुपात का नियम, तुल्य अनुपात का नियम, गैसीय आयतन का नियम है।
9. रासायनिक क्रिया में न तो द्रव्य नष्ट होता है, न ही उत्पन्न होता है। इस तथ्य को द्रव्यमान संरक्षण का नियम कहते हैं।
10. किसी रासायनिक यौगिक में सदैव वही तत्त्व उपस्थित रहते हैं तथा उनके परस्पर संयुक्त होने वाले भारों में एक स्थिर अनुपात होता है।
11. जब दो तत्त्व परस्पर संयोग कर एक से अधिक यौगिक बनाते हैं तो उनमें से एक तत्त्व के भिन्न–भिन्न भार जो दूसरे तत्त्व के निश्चित भार से संयोग करते हैं, परस्पर सरल अनुपात में होते हैं।
12. दो या दो से अधिक तत्त्वों के वे भिन्न–भिन्न भार जो किसी अन्य तत्त्व के एक निश्चित भार से संयोग करते हैं या उन भारों के समान होते हैं या उन भारों के सरल गुणक होते हैं जिनमें वे तत्त्व परस्पर संयोग करते हैं, तुल्य अनुपात का नियम कहलाता है।
13. जब गैसें आपस में संयोग करती हैं तो उनके आयतनों में एक सरल अनुपात होता है, यदि क्रियाफल भी गैसें हों तो उनका आयतन भी अभिक्रियाकारी गैसों के आयतन के सरल अनुपात में होगा। जब सभी आयतन एक ही ताप और दाब पर नापे गए हों, गैसीय आयतन नियम कहलाता है।
14. कार्बन–12 समस्थानिक के यथार्थ द्रव्यमान 12.0 g में जितने परमाणु हैं, उतने ही कणों वाले पदार्थ की मात्रा को mol कहते हैं।
15. सरलतम अनुपात में परमाणुओं की आपेक्षिक संख्या प्रदर्शित करने वाला रासायनिक सूत्र मूलानुपाती सूत्र कहलाता है।
16. पदार्थ के गुणों को मात्रात्मक रूप से प्रदर्शित करने में दो पहलू मुख्य हैं – (i) संख्यात्मक परिमाण (अंक) तथा (ii) मात्रक अर्थात् इकाई।
17. द्रव्यमान, लम्बाई तथा समय जैसी मूलभूत भौतिक राशियों के लिए अन्तर्राष्ट्रीय मानक इकाइयां 1960 में तय की गई जिसे अन्तर्राष्ट्रीय पद्धति कहा जाता है।
18. रासायनिक अभिक्रियाओं में क्रियाकारकों के मध्य तथा क्रियाकारकों एवं उत्पादों के मध्य मात्रात्मक संबंधों का ज्ञान रससमीकरणमिति या स्टाइकियोमीती कहलाता है।
19. किसी तत्त्व का परमाणु भार वह संख्या है जो यह व्यक्त करता है कि उस तत्त्व का एक परमाणु हाइड्रोजन के एक परमाणु से कितना गुणा भारी है।
20. परमाणु भार ज्ञात करने की विधियां – (i) कैनीजारो विधि (ii) ड्यूलोंग और पेटिट विधि (iii) तुल्यांकी भार एवं संयोजकता से (iv) क्लोराइड के वाष्प घनत्व से।
21. किसी तत्त्व या यौगिक में विद्यमान सभी परमाणुओं के परमाणु भार के योग को अणु भार कहते हैं।
22. विक्टर मेयर एवं रेनॉल्ट विधि अणु भार ज्ञात करने की विधियां हैं।
23. किसी तत्त्व का तुल्यांकी भार उसका वह भार है जो भार की दृष्टि से हाइड्रोजन के 1.008 भाग, ऑक्सीजन के 8 भाग या क्लोरीन के 35.5 भाग से संयोग करता है अथवा उनको उन यौगिकों में से विस्थापित करता है।
24. जब तुल्यांकी भार को ग्राम में प्रदर्शित किया जाता है तो उसे ग्राम तुल्यांकी भार कहते हैं।
25. हाइड्रोजन विस्थापन, ऑक्साइड, ऑक्साइड अपचयन एवं धातु विस्थापन विधि तुल्यांकी भार ज्ञात करने की विधियां हैं।

BSER

26. समान ताप और दाब पर गैसों के समान आयतनों में अणुओं की संख्या समान होती है।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. क्रमबद्ध एवं सुव्यवस्थित ज्ञान को कहते हैं –
   (अ) विज्ञान (ब) इतिहास
   (स) हिन्दी (द) लेखाशास्त्र
2. द्रव्य की संरचना तथा उसमें होने वाले परिवर्तनों के अध्ययन एवं सुव्यवस्थित ज्ञान को कहते हैं –
   (अ) भौतिक विज्ञान (ब) जीव विज्ञान
   (स) रसायन (द) कृषि विज्ञान
3. रसायन की शाखाएं हैं –
   (अ) अकार्बनिक रसायन (ब) कार्बनिक रसायन
   (स) मृदा रसायन (द) उपर्युक्त सभी
4. क्षारकीय मृदाओं के सुधार हेतु प्रयोग किया जाता है –
   (अ) चूना (ब) जिप्सम
   (स) यूरिया (द) सोडियम हाइड्रॉक्साइड
5. लान्डोल्ट द्वारा नियम की पुष्टि की गई –
   (अ) स्थिर अनुपात का नियम
   (ब) तुल्य अनुपात का नियम
   (स) द्रव्यमान संरक्षण का नियम
   (द) गुणित अनुपात का नियम
6. गैसीय आयतन नियम को प्रतिपादित किया –
   (अ) गै–लुसेक ने (ब) थॉमसन ने
   (स) बर्जिलियस ने (द) लान्डोल्ट ने
7. विक्टर मेयर विधि से ज्ञात करते हैं –
   (अ) तुल्यांकी भार (ब) अणु भार
   (स) परमाणु भार (द) उपर्युक्त सभी
8. वाष्प घनत्व x 2 द्वारा ज्ञात होता है –
   (अ) परमाणु भार (ब) संयोजकता
   (स) तुल्यांकी भार (द) मोलर द्रव्यमान
9. NaOH का तुल्यांकी भार है –
   (अ) 40 (ब) 60
   (स) 20 (द) 10
10. संयोजकता x तुल्यांकी भार बराबर होता है –
   (अ) मोलर द्रव्यमान के (ब) तुल्यांकी भार के
   (स) परमाणु भार के (द) इनमें से कोई नहीं

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

11. क्रमबद्ध एवं सुव्यवस्थित ज्ञान को क्या कहते हैं?
12. द्रव्य की संरचना तथा उसमें होने वाले परिवर्तनों के अध्ययन एवं सुव्यवस्थित ज्ञान को क्या कहते हैं?
13. दो भारतीय रसायन वैज्ञानिकों के नाम लिखिए।
14. बीसवीं शताब्दी को रसायन में किस नाम से जाना जाता है?
15. रेयॉन के कपड़े, नायलोन के मोजे इत्यादि किस प्रकार के रेशों से बने होते हैं?
16. जिप्सम से किस प्रकार की मृदाओं को सुधारा जाता है?
17. स्थिर अनुपात की व्याख्या सर्वप्रथम किस वैज्ञानिक ने की थी?
18. मानक ताप एवं दाब पर गैस के आयतन का मान क्या होता है?
19. तापमान की अन्तर्राष्ट्रीय मात्रक इकाई क्या है?
20. मोलरता का सूत्र लिखिए।
21. परमाणु भार की इकाई क्यों नहीं होती है?
22. अणु भार ज्ञात करने की एक विधि का नाम लिखिए।
23. अम्लों का तुल्यांकी भार ज्ञात करने का सूत्र लिखिए।
24. तुल्यांकी भार ज्ञात करने की एक विधि का नाम लिखिए।
25. जब तुल्यांकी भार को ग्राम में प्रदर्शित किया जाता है तो उसे क्या कहा जाता है?

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

26. रसायन की विस्तृत परिभाषा लिखिए।
27. रसायन की विभिन्न शाखाओं के नाम लिखिए।
28. रसायन का दैनिक जीवन में महत्व लिखिए।
29. रसायन का कृषि में महत्व लिखिए।
30. द्रव्य की अविनाशिता के नियम को समझाइए।
31. गैसीय आयतन के नियम को परिभाषित कर उदाहरण सहित समझाइए।
32. रसायन में मोल अवधारणा की कुछ महत्त्वपूर्ण उपयोगिताएं लिखिए।
33. रससमीकरणमिति को एक उदाहरण द्वारा समझाइए।
34. परमाणु द्रव्यमान ज्ञात करने की कैनीजारो विधि का सचित्र वर्णन कीजिए।
35. मोलर द्रव्यमान ज्ञात करने की विक्टर मेयर विधि का वर्णन कीजिए।

निबन्धात्मक प्रश्न :–

36. रसायन को परिभाषित कीजिए। रसायन का दैनिक जीवन एवं कृषि में महत्त्व का विस्तार से वर्णन कीजिए।
37. रासायनिक संयोग के नियम किसे कहते हैं? इसके नियम लिखते हुए किसी एक नियम को उदाहरण सहित विस्तार से समझाइए।
38. परमाणु द्रव्यमान ज्ञात करने की विभिन्न विधियों का वर्णन कीजिए।

BSER

39. तुल्यांकी भार ज्ञात करने की विभिन्न विधियों का वर्णन कीजिए।

40. मोल अवधारणा का विस्तृत वर्णन कीजिए।

आंकिक प्रष्न :–

41. कॉपर सल्फाइड एवं कॉपर ऑक्साइड में कॉपर की मात्रा क्रमशः 66.5% एवं 79.9% है तथा सल्फर ट्राई ऑक्साइड में सल्फर की मात्रा 41.1% है। इन आंकड़ों के आधार पर तुल्य अनुपात के नियम की पुष्टि कीजिए।

42. कार्बन और ऑक्सीजन से दो यौगिक बनते हैं। इनमें से एक में कार्बन की मात्रा 42.9% तथा दूसरे में 27.3% है तो गुणित अनुपात के नियम की पुष्टि कीजिए।

43. एक धातु कार्बोनेट के 1.05 g प्रज्वलन से 0.5 g धातु ऑक्साइड प्राप्त हुआ। धातु का तुल्यांकी भार ज्ञात कीजिए।

44. विक्टर मेयर विधि से वाष्प घनत्व ज्ञात करते समय एक पदार्थ के 0.22 g के 293 K और 750 mm दाब पर mL वायु स्थानान्तरित की। पदार्थ का मोलर द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।

उत्तरमाला

1. (अ) 2. (स) 3. (द) 4. (ब) 5. (स) 6. (अ) 7. (ब)
8. (द 9. (अ) 10. (स)

BSER

अध्याय–2
परमाणु संरचना एवं आवर्त सारणी
ATOMIC STRUCTURE AND PERIODIC TABLE

2.1 प्रस्तावना (Introduction) –

प्राचीन भारतीय दार्शनिकों ने पदार्थ की विभाज्यता के मत के बारे में लगभग 500 ईसा पूर्व अपने विचार व्यक्त किये थे। भारतीय दार्शनिक "महर्षि कणाद" ने प्रतिपादित किया था कि यदि हम द्रव्य को विभाजित करते जाएं तो हमें छोटे छोटे कण प्राप्त हो जाएंगे और अन्त में एक सीमा आएगी तब प्राप्त कण को पुनः विभाजित नहीं किया जा सकेगा अर्थात् वह सूक्ष्मतम कण अविभाज्य रहेगा। इस अविभाज्य सूक्ष्मतम कण को उन्होंने परमाणु कहा।

महर्षि कणाद

एक अन्य भारतीय दार्शनिक "पकुधा कात्यायाम" ने स्पष्ट किया कि ये कण सामान्यतया संयुक्त रूप से पाए जाते हैं, जो हमें द्रव्य के भिन्न भिन्न रूप प्रदान करते हैं। ये सभी सुझाव दार्शनिक विचारों पर आधारित थे। उन विचारों की वैद्यता सिद्ध करने के लिये 18वीं शताब्दी तक कोई अधिक प्रयोगात्मक कार्य नहीं हुए थे।

सन् 1808 ई. में रसायनज्ञ, जॉन डाल्टन ने द्रव्यों की प्रकृति के बारे में एक आधारभूत सिद्धान्त प्रस्तुत किया। डॉल्टन का यह सिद्धान्त रासायनिक संयोजन के नियम पर आधारित था। उन्होंने परमाणु को द्रव्य का एक कण माना जो अविभाज्य होता है तथा जो रासायनिक क्रियाओं की इकाई होता है।

19वीं शताब्दी के अन्त तक ऐसा प्रतीत होने लगा कि परमाणु स्वयं कई छोटे कणों से बना होता है। ये अवपरमाणुक कण कहलाते हैं। इन अवपरमाणुक कणों की खोज ने डॉल्टन के इस परमाणु सिद्धान्त को गलत साबित कर दिया जिसके अनुसार परमाणु अविभाज्य था। इन अवपरमाणुक कणों में इलेक्ट्रॉन व प्रोटॉन दो मूल कण थे। इलेक्ट्रॉन एवं प्रोटॉन परमाणु के भीतर किस तरह व्यवस्थित रहते हैं इसको समझाने के लिए बहुत से वैज्ञानिकों ने भिन्न भिन्न प्रकार के मॉडल प्रस्तुत किए।

2.2 परमाणु के चिरसम्मत प्रतिरूप का विकास (Development of Classical Model of an Atom) –

परमाणु के प्रतिरूप को समझाने के लिए विभिन्न वैज्ञानिकों ने अपने मॉडल प्रस्तुत किए –

1. थॉमसन का परमाणु मॉडल
2. रदरफोर्ड का परमाणु मॉडल
3. बोर का परमाणु मॉडल
4. सोमरफील्ड विस्तार

जिनका अध्ययन आप पूर्व की कक्षाओं में कर चुके हैं।

परमाणु का आधुनिक सिद्धान्त – अभी तक के परमाणु प्रतिरूप के अध्ययन से यह निष्कर्ष निकलता है कि इलेक्ट्रॉन साधारण कणों की तरह गतिशील रहते हैं लेकिन सन् 1927 में डेविसन एवं जर्मर ने इलेक्ट्रॉन विवर्तन (Diffraction) के द्वारा सिद्ध कर दिखाया कि इलेक्ट्रॉन की गति के साथ संवेग तरंग–दैर्ध्य भी सम्मिलित होती है तथा इलेक्ट्रॉन के कई गुण, उसकी तरंग के रूप में गति मानकर समझाए जा सकते हैं। प्रकाश की तरह इलेक्ट्रॉनों का द्वेतीकण तरंग स्वरूप होने से, उसका स्थिर वृत्ताकार या दीर्घ वृत्ताकार कक्षाओं में, कण के रूप में परिक्रमा करने वाला चित्र अव्यावहारिक है। अतः आजकल इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा/गति की गणना करने के लिए नई प्रणाली अपनाई गई है जो तरंग यांत्रिकी (Wave Mechanics) कहलाती है। इस प्रणाली के तीन आधारभूत सिद्धान्त हैं –

(1) दे–ब्रॉग्ली का इलेक्ट्रॉन की द्वेत प्रकृति का सिद्धान्त।
(2) हाइजेनबर्ग का अनिश्चितता का सिद्धान्त।
(3) श्रोडिंजर का तरंग समीकरण।

(1) दे–ब्रॉग्ली का इलेक्ट्रॉन की द्वेत प्रकृति का सिद्धान्त– 1924 में फ्रांसिसी वैज्ञानिक दे–ब्रॉग्ली ने प्रस्तावित किया कि जिस प्रकार ग्रेटिंग में से गुजरने पर प्रकाश किरण पुंज विवर्तित होती है उसी प्रकार इलेक्ट्रॉन किरण पुंज भी एक क्रिस्टलीय ठोस में से गुजरने पर विवर्तित होती है। न्यूट्रॉन विवर्तन की अत्याधुनिक घटना भी दे–ब्रॉग्ली के विचारों की पुष्टि करती है। दे–ब्रॉग्ली के अनुसार इलेक्ट्रॉन की प्रकृति दोहरी होती है तथा यह एक ही समय में कण एवं तरंग दोनों के जैसा व्यवहार करता है।

आइन्सटीन के अनुसार द्रव्यमान तथा ऊर्जा में निम्न संबंध होता है –

$$E = mc^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \ (1)$$

जहां E ऊर्जा, m पिण्ड अथवा फोटॉन का द्रव्यमान और c इसका वेग है।

प्लांक के अनुसार किसी फोटॉन की ऊर्जा

$$E = h\nu \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \ (2)$$

जहां h प्लांक का स्थिरांक है तथा ν उसकी आवृत्ति है।

समीकरण (1) तथा (2) से –

$$mc^2 = h\nu$$

$$mc^2 = h.\frac{c}{\lambda} \qquad \left(\because \nu = \frac{c}{\lambda}\right)$$

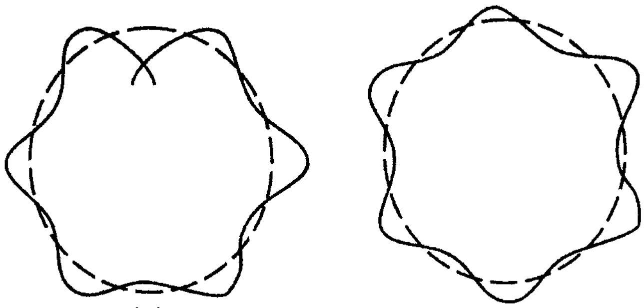
$$mc = \frac{h}{\lambda} \quad \text{या} \quad \lambda = \frac{h}{mc}$$

दे–ब्रॉग्ली के अनुसार यदि फोटॉन की जगह कोई कण होता तो भी उससे यही समीकरण प्राप्त होता।

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{(यहां v कण का वेग है)}$$

यही समीकरण **दे–ब्रॉग्ली समीकरण** कहलाती है तथा इलेक्ट्रॉनों के लिए इसे सत्य पाया गया। इलेक्ट्रॉन अथवा अन्य द्रव्य कणों से सम्बद्ध इन तरंगों को द्रव्य तरंगें (Matter Waves) कहते हैं। बड़े कणों के लिए संहति अधिक होने से तरंग दैर्ध्य का मान नगण्य हो जाता है और उसकी उपेक्षा की जा सकती है।

दे–ब्रॉग्ली संबंध का महत्व (Importance of de-Broglie's Relation) – बोर अपनी अभिधारणा का कोई स्पष्टीकरण नहीं कर पाया कि इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग $\frac{h}{2\pi}$ का पूर्णांक गुणज अर्थात् $mvr = \frac{nh}{2\pi}$ क्यों होता है, किन्तु डी–ब्रॉग्ली सिद्धान्त के आधार पर इसे आसानी से समझा जा सकता है –



(अ) (ब)

चित्र 2.1 (अ) : बिना कला या आकृति के काटती हुई तरंग (ब) आकृति या कला में निरन्तर तरंग

दे–ब्रॉग्ली सिद्धान्त के अनुसार इलेक्ट्रॉन न केवल कण है बल्कि उसमें तरंग गुण भी विद्यमान है। एक तरंग कला में तभी रह सकती है जबकि उसकी परिधि तरंग–दैर्ध्य λ की सरल गुणक हो। अर्थात् $2\pi r = n\lambda$

जहां r कक्षा की त्रिज्या तथा n = 1, 2, 3, 4, ... आदि है।

डी–ब्रॉग्ली समीकरण के अनुसार –

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$\therefore 2\pi r = \frac{nh}{mv}$$

$$\text{या} \quad mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

यही बोर की अभिधारणा है।

उदाहरण 1 : 1.0 mg द्रव्यमान वाले पिण्ड की तरंग– दैर्ध्य की गणना कीजिये जो 10 ms^{-1} वेग से घूम रहा हो।

हल : हम जानते हैं कि – $\lambda = \frac{h}{mv}$

यहां $m = 1 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ Kg}$
$v = 10 \text{ ms}^{-1}$
$h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ Kg m}^2\text{s}^{-1}$

$$\text{अतः } \lambda = \frac{6.625 \times 10^{-34}}{10^{-6} \times 10} = 6.625 \times 10^{-29} \text{ m}$$

उदाहरण 2 : सोडियम प्रकाश के एक फोटॉन का द्रव्यमान ज्ञात कीजिये जिसकी तरंग दैर्ध्य 5894 A^0 तथा वेग 3 x 10^8 ms^{-1} है।

BSER

हल : हम जानते हैं कि $\lambda = \frac{h}{mv}$

या $m = \frac{h}{\lambda v}$

यहां $\lambda = 5894 \text{ Å} = 5894 \times 10^{-10}$ m

$v = 3 \times 10^{8}\ ms^{-1}$

$h = 6.6 \times 10^{-34}\ Kg\ m^{2}s^{-1}$

अतः $m = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{5894 \times 10^{-10} \times 3 \times 10^{8}}$

$= 3.74 \times 10^{-36}$ Kg

(2) हाइजेनबर्ग का अनिश्चितता का सिद्धान्त (Heisenberg's Uncertainity Principle) – अंतरिक्ष में घूमने वाले समस्त पिण्ड एक निश्चित पथ पर घूमते हैं, चाहे वे किसी भी आकार के हों, जिससे उनके संवेग तथा उनकी स्थिति को यथार्थता के साथ ज्ञात किया जा सकता है लेकिन इलेक्ट्रॉन जैसे छोटे कणों की स्थिति तथा उनका संवेग यथार्थता के साथ ज्ञात नहीं किया जा सकता है। सन् 1927 में हाइजेनबर्ग ने ऐसे द्वेती प्रकृति वाले कणों एवं विकिरणों के लिए अनिश्चितता का सिद्धान्त प्रतिपादित किया। उनके अनुसार – **"किसी भी क्षण किसी सूक्ष्म कण की स्थिति व संवेग दोनों के मानों को यथार्थता के साथ ज्ञात करना संभव नहीं है।"**

उनके द्वारा प्रतिपादित समीकरण निम्नलिखित है –

$$\Delta p_x \times \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$$

जहां, Δp_x = x अक्ष में कण के संवेग की अनिश्चितता तथा

Δx = x अक्ष में कण की स्थिति की अनिश्चितता है।

अतः यदि एक मापन की अनिश्चितता को कम करेंगे तो दूसरे की अनिश्चितता का मान बढ़ जाएगा क्योंकि दोनों की अनिश्चितता का गुणनफल कम से कम $\frac{h}{4\pi}$ के बराबर होता है। इसके परिणामस्वरूप परमाणु के भीतर इलेक्ट्रॉन की कोई निश्चित स्थिति या कक्षा नहीं मानी जा सकती। यह केवल प्रायिकता (Probability) का ही मामला है जिससे इलेक्ट्रॉन के एक स्थान की अपेक्षा दूसरे स्थान पर पाए जाने की अधिक संभावना को व्यक्त किया जा सकता है।

(3) श्रोडिंजर का तरंग समीकरण (Schrodinger's Wave Equation) – दे–ब्रॉग्ली परिकल्पना तथा हाइजेनबर्ग के अनिश्चितता के सिद्धान्त के आधार पर श्रोडिंगर ने एक नया प्रतिरूप विकसित किया जिसे क्वान्टम यांत्रिकी प्रतिरूप के नाम से जाना जाता है। इस प्रतिरूप में इलेक्ट्रॉन के व्यवहार को एक तरंग समीकरण के रूप में प्रदर्शित किया जिसे श्रोडिंगर समीकरण कहा जाता है –

$$\frac{\delta^2\psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

जहां x, y तथा z तीनों निर्देशांक हैं।

m = इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान,

h = प्लांक का स्थिरांक,

E = इलेक्ट्रॉन की कुल ऊर्जा,

V = इलेक्ट्रॉन की स्थितिज ऊर्जा,

ψ = तरंग फलन (Wave Function) है।

ψ^2 (तरंग फलन का वर्ग) का मान इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की संभावना को प्रदर्शित करता है। ψ^2 का मान जितना अधिक होगा, इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की संभावना भी उतनी ही अधिक होगी। परमाणवीय नाभिक के लिए ψ^2 का मान शून्य होता है अर्थात् इलेक्ट्रॉन कभी भी नाभिक में प्रवेश नहीं कर सकता। **वह क्षेत्र जहां इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की संभावना अधिक है, कक्षक कहलाता है।** (इसका विस्तृत विवरण आगे दिया जा रहा है।)

प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के लिए ऊर्जा एवं कोणीय संवेग का मान निश्चित होता है। एक कक्षक से दूसरे कक्षक की ओर जाने में इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा एवं कोणीय संवेग के मान में परिवर्तन लगातार नहीं होता वरन् उनमें कुछ निश्चित मानों का अन्तर होता है। अर्थात् वे क्वान्टीकृत (quantized) होते हैं। ऊर्जा के इन क्वान्टीकृत मानों को **क्वान्टम संख्या (Quantum Numbers)** कहा जाता है।

क्वाण्टम संख्याएं (Quantum Numbers) – एक परमाणु में इलेक्ट्रॉन की स्थिति और प्रकृति का वर्णन करने के लिये चार नियतांकों की आवश्यकता होती है जिन्हें **क्वाण्टम संख्याएं** कहते हैं।

1. मुख्य क्वाण्टम संख्या (n) (Principal Quantum Number) – यह क्वाण्टम संख्या परमाणु के आकार के बारे में बताती है। इसके K, L, M, N, ... कोश को क्रमशः क्वाण्टम संख्या n= 1, 2, 3, 4, ... आदि मानों से प्रदर्शित किया जाता है। n का मान शून्य नहीं होता है। एक कोश में अधिकतम $2n^2$ इलेक्ट्रॉन रह सकते हैं अर्थात्

n=1 (K कोश) हो तो अधिकतम इलेक्ट्रॉन की संख्या =

$= 2 \times 1^2 = 2$ इलेक्ट्रॉन

n=2 (L कोश) हो तो अधिकतम इलेक्ट्रॉन की संख्या =

$= 2 \times 2^2 = 8$ इलेक्ट्रॉन

n=3 (M कोश) हो तो अधिकतम इलेक्ट्रॉन की संख्या =
= $2 \times 3^2 = 18$ इलेक्ट्रॉन

n=4 (N कोश) हो तो अधिकतम इलेक्ट्रॉन की संख्या =
= $2 \times 4^2 = 32$ इलेक्ट्रॉन

2. दिगंशी क्वाण्टम संख्या (l) (Azimuthal Quantum Number) – यह क्वाण्टम संख्या कक्षक की आकृति के बारे में बताती है। एक ही कोश में विभिन्न उपकोश होते हैं, इलेक्ट्रॉन किस उपकोश में उपस्थित हैं और उपकोश की आकृति क्या है तथा कक्षकीय कोणीय संवेग के कारण इलेक्ट्रॉन ऊर्जा क्या है, इन सबका निर्धारण यही क्वाण्टम संख्या करती है।

मुख्य क्वाण्टम संख्या n के लिये l के मान 0 से n–1 तक होते हैं अर्थात् किसी कोश में मुख्य क्वाण्टम संख्या के बराबर उपकोश होते हैं।

n=1 हो तो $l = 0$ एक उपकोश s

n=2 हो तो $l = 0, 1$ दो उपकोश s, p

n=3 हो तो $l = 0, 1, 2$ तीन उपकोश s, p , d

n=4 हो तो $l = 0, 1, 2, 3$ चार उपकोश s, p, d, f

उपकोशों के ये संकेत स्पैक्ट्रम की रेखाओं sharp, principal, diffused तथा fundamental के नाम के प्रथम अक्षर हैं। किसी उपकोश में अधिकतम $2(2l + 1)$ इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं।

$l = 0$ (s-subshell) हो तो अधिकतम इलेक्ट्रॉनों की संख्या = $2[(2 \times 0) + (1)] = 2$ इलेक्ट्रॉन

$l = 1$ (p-subshell) हो तो अधिकतम इलेक्ट्रॉनों की संख्या = $2[(2 \times 1) + (1)] = 6$ इलेक्ट्रॉन

$l = 2$ (d-subshell) हो तो अधिकतम इलेक्ट्रॉनों की संख्या = $2[(2 \times 2) + (1)] = 10$ इलेक्ट्रॉन

$l = 3$ (f-subshell) हो तो अधिकतम इलेक्ट्रॉनों की संख्या = $2[(2 \times 3) + (1)] = 14$ इलेक्ट्रॉन

s-उपकोश की आकृति गोलाकार, p-उपकोश की आकृति डम्बलाकार, d-उपकोश की आकृति द्विडम्बलाकार, तथा f-उपकोश की आकृति जटिल होती है। इन उपकोशों की ऊर्जा का क्रम निम्नानुसार होता है – $f > d > p > s$

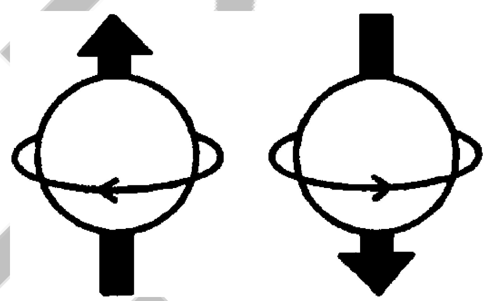
3. चुम्बकीय क्वाण्टम संख्या (m) (Magnetic Quantum Number) – यह क्वाण्टम संख्या इलेक्ट्रॉन अभ्र के त्रिविमीय आकाश में अभिविन्यास (Orientation) अर्थात् कक्षक (Orbital) के बारे में बताती है। इसका मान l के मान पर निर्भर करता है। l के किसी मान के लिये m के कुल मान $(2l + 1)$ होते हैं। ये मान $-l$ से $+l$ तक होते हैं। m का प्रत्येक मान एक कक्षक को दर्शाता है, इसमें अधिकतम दो इलेक्ट्रॉन रह सकते हैं।

यदि $l = 0$ हो तो, $m = [(2 \times 0) + (1)] = 1$; m का मान = 0 (s कक्षक)

यदि $l = 1$ हो तो, $m = [(2 \times 1) + (1)] = 3$; m का मान = (-1, 0, +1) ($p_x p_z p_y$ कक्षक)

यदि $l = 2$ हो तो, $m = [(2 \times 2) + (1)] = 5$; m का मान = (-2, -1, 0, +1, +2) ($d_{xy} d_{yz} d_{z^2} d_{zx} d_{x^2-y^2}$ कक्षक)

4. चक्रण क्वाण्टम संख्या (s) (Spin Quantum Number) – यह क्वाण्टम संख्या किसी इलेक्ट्रॉन के चक्रण की दिशा के बारे में बताती है। इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर कक्षीय गति करने के साथ ही अपने अक्ष पर भी ठीक उसी प्रकार चक्रण करते हैं जिस प्रकार हमारी पृथ्वी सूर्य के चारों ओर कक्षीय गति के साथ–साथ अपनी धुरी पर घूमती है।



$s = +\frac{1}{2}$ $s = -\frac{1}{2}$

चित्र 2.2 : इलेक्ट्रॉन का अपने अक्ष पर चक्रण

इलेक्ट्रॉन अपने कक्ष पर दो ही प्रकार से चक्रण कर सकता है – दक्षिणावर्त्त (clockwise) तथा वामावर्त्त (Anticlockwise)। इन चक्रणों के लिये क्वाण्टम संख्या का मान क्रमशः $+\frac{1}{2}$ व $-\frac{1}{2}$ होता है। इन्हें तीरों ↑↓ द्वारा भी प्रदर्शित किया जाता है।

2.6 परमाणु के बारे में कुछ मूलभूत तथ्य (Some Fundamental Facts about Atoms) –

2.6.1 न्यूक्लिऑन (Nucleon) – परमाणु के नाभिक में उपस्थित कणों (प्रोटॉन व न्यूट्रॉन) को सम्मिलित रूप से **न्यूक्लिऑन** कहते हैं।

2.6.2 परमाणु क्रमांक (Z) (Atomic Number) – मोज़ले ने 1919 में सिद्ध किया कि परमाणु नाभिक पर उपस्थित धनावेशित इकाइयों की संख्या उसके परमाणु क्रमांक के बराबर होती है क्योंकि परमाणु उदासीन होता है। अतः उसमें धनावेशित इकाइयों की संख्या के समान ही ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन की संख्या भी उपस्थित होती है।

परमाणु क्रमांक (Z) = नाभिकीय प्रोटॉन की संख्या (p) = कक्षकीय इलेक्ट्रॉन (e) की संख्या

BSER

किन्हीं भी दो तत्त्वों का परमाणु क्रमांक समान नहीं हो सकता है अतः परमाणु क्रमांक तत्त्व का मौलिक गुण है।

2.6.3 द्रव्यमान संख्या (A) (Mass Number) — किसी तत्त्व के परमाणु द्रव्यमान के निकटतम पूर्णांक को द्रव्यमान संख्या कहते हैं तथा यह उस तत्त्व के परमाणु के नाभिक में उपस्थित प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन की संख्या के योग के बराबर होता है।
द्रव्यमान संख्या (A) = नाभिकीय प्रोटॉन की संख्या (p) + न्यूट्रॉन की संख्या (n)

2.6.4 समस्थानिक (Isotopes) — एक ही तत्त्व के विभिन्न परमाणु जिनके परमाणु क्रमांक समान एवं द्रव्यमान संख्या भिन्न भिन्न हों, उन्हें **समस्थानिक** कहते हैं। जैसे —

1. ${}_1H^1$, ${}_1D^2$, ${}_1T^3$ 2. ${}_6C^{12}$, ${}_6C^{13}$, ${}_6C^{14}$
3. ${}_7N^{14}$, ${}_7N^{15}$

2.6.5 समभारिक (Isobars) — विभिन्न तत्त्वों के परमाणु जिनके परमाणु क्रमांक भिन्न–भिन्न हों लेकिन द्रव्यमान संख्या समान हो, उन्हें **समभारिक** कहते हैं। जैसे —

1. ${}_1H^3$, ${}_2He^3$ 2. ${}_6C^{14}$, ${}_7N^{14}$

2.6.6 समन्यूट्रॉनिक (Isotones) — विभिन्न तत्त्वों के परमाणु जिनके परमाणु क्रमांक भिन्न–भिन्न हों तथा न्यूट्रॉनों की संख्या समान हों जैसे —

1. ${}_6C^{14}$, ${}_7N^{15}$ (न्यूट्रॉन = 8)
2. ${}_{17}Cl^{37}$, ${}_{18}Ar^{38}$, ${}_{19}K^{39}$, ${}_{20}Ca^{40}$ (न्यूट्रॉन = 20)

2.6.7 परमाणु के कुछ अन्य कण (Some Other Particles of Atom) —

सारणी 2.1

कण (Particle)	आवेश	द्रव्यमान	खोजकर्ता	सन्
पॉजिट्रॉन (Positron)	इकाई धनावेश	इलेक्ट्रॉन के समान	सी.डी. एण्डरसन	1932
मेसॉन (Meson)	धन, ऋण या शून्य	इलेक्ट्रॉन से अधिक, प्रोटॉन से कम	यूकावा	1935
न्यूट्रिनो (Neutrino)	शून्य	इलेक्ट्रॉन से कम	पॉलिंग	1927
एन्टीप्रोटोन (Antiproton)	इकाई– –ऋणावेश	प्रोटॉन के समान	सिगरे	1955
एन्टीन्यूट्रॉन (Antineutron)	शून्य	न्यूट्रॉन के समान	कॉर्क	1956

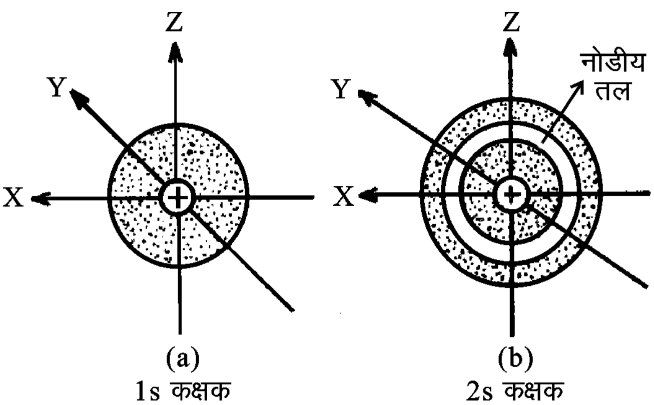
2.6.8 कक्ष व कक्षक में अन्तर (Difference between Orbit and Orbital) —

सारणी 2.2

क्र.सं.	कक्ष	कक्षक
1.	कक्ष की अवधारणा बोर ने दी थी।	कक्षक की अवधारणा तरंग यान्त्रिकी सिद्धान्त का परिणाम है।
2.	कक्ष एक द्विविमीय (Two-dimensional) पथ है जिसमें इलेक्ट्रोन घूमता है।	कक्षक एक त्रिविमीय (Three-dimensional) स्थान है जिसमें इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की सम्भावना अधिकतम होती है।
3.	इसे निरूपित करने हेतु : 'n' मुख्य क्वाण्टम संख्या का प्रयोग किया जाता है।	इसे निरूपित करने हेतु : तीन क्वाण्टम संख्याएं n - मुख्य, *l*-दिगंशी, m-चुम्बकीय का प्रयोग किया जाता है।
4.	कक्ष में रहने वाले अधिकतम इलेक्ट्रॉनों की संख्या =$2n^2$ (n कक्ष की संख्या को प्रदर्शित करता है)	कक्षक में रहने वाले अधिकतम इलेक्ट्रॉन की संख्या =2 होती है, जो विपरीत चक्रण वाले होते हैं।

2.6.9 परमाणु कक्षकों का आकार एवं अभिविन्यास (Shape and Orientation of Atomic Orbitals) —

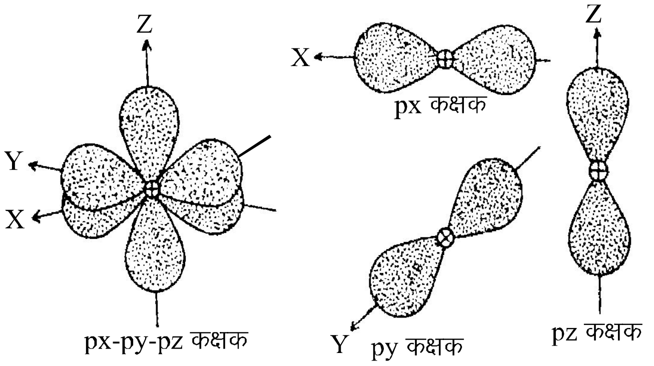
1. 1s—कक्षक — यह कक्षक सममित गोलाकार आकृति के होते हैं, इनमें नाभिक के चारों ओर प्रत्येक दिशा में इलेक्ट्रॉन पाए जाने की प्रायिकता समान होती है। कक्षकों का आकार मुख्य क्वाण्टम संख्या के मान पर निर्भर करता है। 2s कक्षक में कक्षक के अन्दर ही नाभिक के चारों ओर एक निश्चित रिक्त स्थान होता है। जहां इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता लगभग शून्य होती है। यह **नोडीय तल** कहलाता है।



चित्र 2.3 : S—कक्षकों की आकृतियाँ

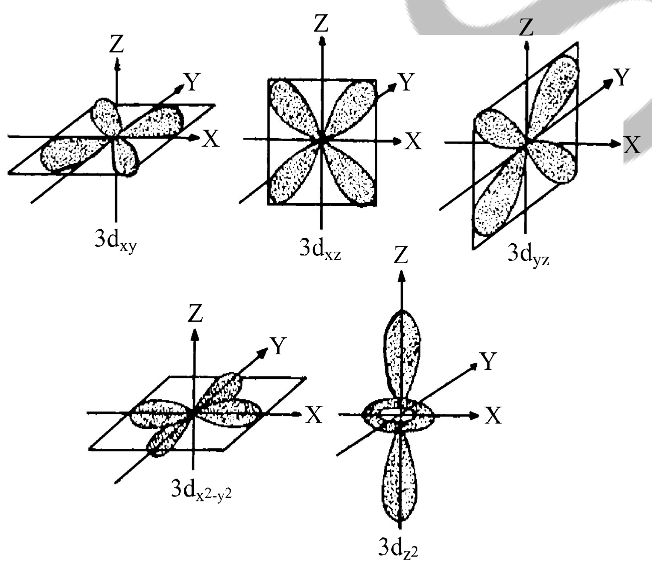
BSL

2. p–कक्षक – p–कक्षकों की आकृति डम्बल जैसी होती है, इसमें दो पिण्डक (Lobes) होते हैं। दोनों पिण्डकों में इलेक्ट्रॉन पाए जाने की प्रायिकता बराबर होती है। p–कक्षक X, Y तथा Z अक्ष पर अभिविन्यासित होते हैं। ये दिशात्मक होते हैं। इनकी ऊर्जा समान होती है। इन्हें p_x, p_y और p_z से प्रदर्शित करते हैं। ये **समभ्रंश (Degenerate) कक्षक** कहलाते हैं।



चित्र 2.4 : p–कक्षकों की आकृतियाँ

3. d–कक्षक – d–कक्षकों की आकृति द्विडम्बल जैसी होती है। इन कक्षकों की उपस्थिति तीसरे कोश से प्रारम्भ होती है। एक कोश में पाँच d कक्षक होते हैं जिनकी ऊर्जा समान होती है। इन कक्षकों को dxy, dyz, dzx कक्षकों के पिण्डक इन अक्षों के मध्य होते हैं। जबकि $d_{x^2-y^2}$ तथा d_{z^2} कक्षकों के पिण्डक इन अक्षों पर स्थित होते हैं।



चित्र 2.5 : d–कक्षकों की आकृतियाँ

2.7 नाभिक के बाह्य इलेक्ट्रॉनों का वितरण (Distribution of Extra Nuclear Electrons)

2.7.1 बोर–बरी योजना – नाभिक के बाहर कक्षों में इलेक्ट्रॉन की व्यवस्था को **बोर–बरी योजना** कहते हैं।

2.7.2 ऑफबाऊ सिद्धान्त – यह एक जर्मन शब्द है जिसका अर्थ होता है बनाना अर्थात् निर्माण करना (building up all construction) – इस सिद्धान्त के अनुसार किसी भी परमाणु के इलेक्ट्रॉन को कक्षकों की ऊर्जा के बढ़ते क्रम में भरते हैं अर्थात् कम ऊर्जा वाला कक्षक पहले तथा अधिक ऊर्जा वाला कक्षक बाद में भरा जाता है। इसके अन्तर्गत निम्न कार्यकारी नियम है –

(1) पाउली का अपवर्जन सिद्धान्त (Pauli's Exclusion Principle) – पाउली ने 1925 में बताया कि किन्हीं दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वाण्टम संख्याओं का मान समान नहीं हो सकता है अर्थात् एक कक्षक के दोनों इलेक्ट्रॉनों का चक्रण सदैव विपरीत होता है समानान्तर नहीं। अतः

[↑↑] या [↓↓] अमान्य [↑↓] मान्य

(2) हुंड का अधिकतम बहुकता नियम (Hund's Rule of Maximum Multiplicity) – इस नियम के अनुसार यदि समान ऊर्जा स्तर वाले रिक्त कक्षक उपलब्ध हों तो इलेक्ट्रॉन पहले रिक्त कक्षक में जाएगा और जब सारे कक्षक एक एक इलेक्ट्रॉन द्वारा भर जाएंगे तो दूसरे इलेक्ट्रॉन द्वारा युग्मन होगा। उदाहरणार्थ – नाइट्रोजन (परमाणु क्रमांक 7) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास – N (7) = $1s^2, 2s^2, 2px^1py^1pz^1$ या

$1s^2$	$2s^2$	$2px^1$	$2py^1$	$2pz^1$
↑↓	↓↑	↑	↑	↑

ऑक्सीजन (परमाणु क्रमांक 8) का इलेक्ट्रोनिक विन्यास – O (8) = $1s^2, 2s^2, 2px^2py^1pz^1$ या

$1s^2$	$2s^2$	$2px^2$	$2py^1$	$2pz^1$
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

(3) (n+l) नियम – इस नियम के अनुसार जिस कक्षक के लिए (n+l) का मान निम्नतम हो उसमें पहले इलेक्ट्रॉन भरा जाता है और यदि दो कक्षकों के लिए (n+l) के मान बराबर हों तो वह कक्षक पहले भरा जाएगा जिसके लिए n का मान कम हो। यहां n मुख्य क्वाण्टम संख्या और l दिगंशी क्वाण्टम संख्या है। उदाहरणार्थ –

सारणी 2.3

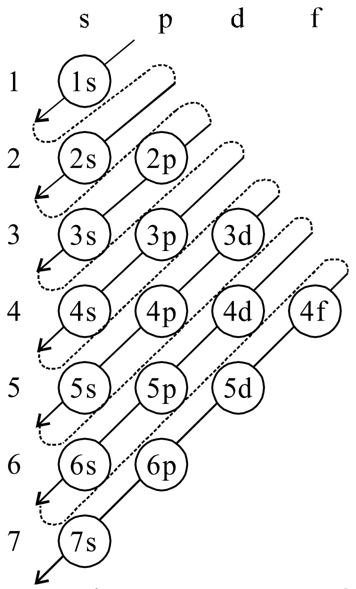
कक्षक का प्रकार	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f
n का मान	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	5	6	6	6	6
l का मान	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
(n+l) का मान	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7	5	6	7	8	6	7	8	9

SER

कक्षकों के उपर्युक्त (n+ l) मान से कक्षकों का बढ़ता हुआ ऊर्जा क्रम दर्शाया जा सकता है –

1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p ....

सरलता के लिए निम्नलिखित चित्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है –



चित्र 2.6 : कक्षकों का बढ़ता हुआ ऊर्जा क्रम

(4) अर्द्धपूरित एवं पूर्णपूरित कक्षकों का स्थायित्व (Stability of half filled and full filled Orbitals) – एक ही उपकोश के अर्द्धपूरित कक्षकों (p^3, d^5 और f^7) और पूर्णपूरित कक्षकों (p^6, d^{10} और f^{14}) का स्थायित्व अन्य स्थितियों की अपेक्षा अधिक होता है अतः एक या दो इलेक्ट्रॉनों के संक्रमण से कभी–कभी ऊर्जा स्तर अर्द्धपूरित या पूर्णपूरित होने का प्रयत्न करते हैं। उदाहरणार्थ –

सारणी 2.4

तत्व	परमाणु क्रमांक	बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	वास्तविक बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
Cr	24	$3d^4\ 4s^2$	$3d^5\ 4s^1$
Cu	29	$3d^9\ 4s^2$	$3d^{10}\ 4s^1$
Mo	42	$4d^4\ 5s^2$	$4d^5\ 5s^1$
Pd	46	$4d^8\ 5s^2$	$4d^{10}\ 5s^0$
Ag	47	$4d^9\ 5s^2$	$4d^{10}\ 5s^1$

2.8 नाभिकीय ऊर्जा का कृषि में उपयोग (Use of Nuclear Energy in Agriculture) –

रेडियो समस्थानिकों के कृषि के क्षेत्र में उपयोग से ऐसी जानकारी प्राप्त करना सम्भव हो सका है जो अन्य किसी विधि द्वारा सम्भव नहीं है, इनमें से कुछ उपयोग निम्नलिखित प्रकार है –

1. **पौधों द्वारा फॉस्फोरस का उद्ग्रहण (Uptake of Phosphorus by Plants)** – फॉस्फोरस उर्वरकों में फॉस्फोरस ट्रेसर (P^{32}) युक्त उर्वरक मिलाकर पौधों द्वारा फॉस्फोरस ग्रहण करने की क्रियाविधि तथा उसमें फॉस्फोरस के ग्रहण करने का समय ज्ञात किया गया। प्रयोगों द्वारा यह पाया गया कि पौधे आरम्भिक वृद्धि के समय फॉस्फोरस का अवशोषण अधिक करते हैं। अतः फॉस्फेट उर्वरकों का प्रयोग पौधों की आरम्भिक अवस्था में अधिक उपयोगी रहता है।

   कुछ पौधे जैसे कि कपास में यह भी पाया गया कि फॉस्फेट उर्वरकों का अवशोषण पौधों में कलियाँ (Buds) निकलने के समय जड़ों की तुलना में पत्तियों द्वारा अधिक किया जाता है। अतः इस समय फॉस्फेट उर्वरकों का पत्तियों पर छिड़काव करना उचित रहता है।
2. **पौधों में खनिजों का परिवहन (Transportation of minerals in plants)** – रेडियो एक्टिव समस्थानिकों का उपयोग करके खनिजों का जड़ों से पत्तियों तक परिवहन और उसके पश्चात् पौधों के विभिन्न भागों में वितरण का अध्ययन किया जा सकता है। इस तकनीक का उपयोग करके चुकन्दर के पौधों में सल्फेट के रूप में S^{35} वितरण का अध्ययन किया जाता है।
3. **फसलों के उत्परिवर्तन में (In Mutation of Crops)**– यदि बीजों को α –किरणों अथवा γ –किरणों से प्रेरित कर दिया जाए तो ये बीज उन्नत किस्म की फसल देते हैं।
4. फफूँदनाशियों (Fungicides) तथा पीड़कनाशियों (Pesticides) के प्रभाव का अध्ययन रेडियो समस्थानिकों द्वारा किया जा सकता है।
5. पौधों की जड़ों द्वारा अवशोषित किए गए जल की गति और उसके वितरण को मापने में ट्राइटियम ($_1H^3$) का ट्रेसर के रूप में उपयोग किया जाता है।
6. पौधों की श्वसन क्रिया के अध्ययन में C^{14} चिह्नित (labelled) CO_2 को काम में लिया जाता है।

2.9 आवर्त सारणी (Periodic Table) –

उन्नीसवीं शताब्दी के प्रारम्भ तक बहुत कम संख्या में तत्त्व ज्ञात थे, अतः उनके वर्गीकरण की ओर ध्यान नहीं दिया गया। परन्तु तत्त्वों की संख्या बढ़ने के साथ–साथ उनके गुणों का अलग–अलग अध्ययन करने में वैज्ञानिकों को कठिनाई महसूस होने लगी अतः उस समय ज्ञात तत्त्वों को वैज्ञानिकों ने दो भागों में बाँटा। (1) धातु और (2) अधातु। परन्तु इस वर्गीकरण को सफलता नहीं मिली क्योंकि कुछ ऐसे तत्त्व भी थे जिनके गुण

BSER

धातु व अधातु दोनों से मिलते थे।

2.15 आवर्त सारणी का दीर्घ स्वरूप (Long Form of the Periodic Table)

2.15.1 आधुनिक आवर्त नियम (Modern Periodic Law)–

मोज़ले (Moseley) ने परमाणु भार के स्थान पर परमाणु क्रमांक को तत्त्वों का मौलिक गुण मानते हुए मेण्डेलीफ के आवर्त नियम में संशोधन करके नया आवर्त नियम दिया जिसे आधुनिक आवर्त नियम कहते हैं तथा यह आवर्त सारणी के दीर्घ स्वरूप का आधार है। इसके अनुसार –'' **तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुण उनके परमाणु क्रमांकों के आवर्ती फलन होते हैं।''**

Periodic Table of the Elements

1 IA 1A	2 IIA 2A	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 (VIII 8)	9 (VIII 8)	10 (VIII 8)	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305											13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.798
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.294
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71 La Lanthanum 138.905	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.085	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [208.982]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Ac Actinium 227.028	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium unknown	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium [298]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown

Lanthanide Series	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.243	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967
Actinide Series	89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]

2.15.2 आवर्तों तथा वर्गों का अध्ययन (Study of Periods and Groups) – दीर्घ आवर्त सारणी में 7 क्षैतिज पंक्तियाँ हैं जिन्हें आवर्त कहते हैं और 18 ऊर्ध्वाधर पंक्तियाँ हैं जिन्हें वर्ग कहते हैं। (सारणी 2.3)

1. आवर्त (Period) – (i) प्रथम आवर्त में दो तत्त्व H (1) और He (2) हैं। (ii) द्वितीय आवर्त में Li (3) से Ne (10) तक 8 तत्त्व हैं। (iii) तृतीय आवर्त में Na (11) से Ar (18) तक 8 तत्त्व हैं। (iv) चतुर्थ आवर्त में K (19) से Kr (36) तक 18 तत्त्व हैं। (v) पंचम आवर्त में Rb (37) से Xe (54) तक 18 तत्त्व है। (vi) षष्ठम आवर्त में Cs (55) से Rn (86) तक 32 तत्त्व है। इनमें Ce (58) से Lu (71) तक के लेन्थैनायड भी सम्मिलित हैं। (vii) सप्तम आवर्त अभी अपूर्ण है इनमें Fr (87) से आगे 109 तक के तत्त्व हैं। इनमें Th (90) से Lr(103) (पहले लॉरेन्शियम का प्रतीक Lw था) तक के एक्टिनायड भी सम्मिलित हैं। विभिन्न विवादों को दूर करने हेतु Ha (105) के बाद वाले तत्त्वों का संकेत एवं नामकरण IUPAC प्रणाली से किया गया है। यथा Unh (106), Uns (107), Uno (108), Une (109) जहाँ पर Unh (Unnilhexium), Uns (Unnilseptium), Uno (Unniloctium) एवं Une (Unnilenium) है।

2. वर्ग (Group) – (i) I A, II A, III A, IV A, V A, VI A एवं VII A वर्गों में सामान्य तत्त्व है। (ii) I B, II B, III B, IV B, V B, VI B, VII B और VIII वर्गों में संक्रमण तत्त्व हैं। VIII वर्ग 3 ऊर्ध्वाधर स्तम्भों से सम्बन्धित है। (iii) III B वर्ग में संक्रमण तथा आन्तरिक संक्रमण दोनों प्रकार के तत्त्व हैं। (iv) शून्य वर्ग में उत्कृष्ट गैस हैं।

2.15.3 दीर्घ आवर्त सारणी की उपयोगिता (Utility of Long Form of Periodic Table) – (1) इस आवर्त सारणी में तत्त्व उनके मौलिक गुण (परमाणु क्रमांक) के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित हैं। परमाणु में परमाणु क्रमांक के बराबर इलेक्ट्रॉन होते हैं। अतः यह कहा जा सकता है कि तत्त्व की आवर्त सारणी में स्थिति उसके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के सम्बन्धित है। (2) इस आवर्त सारणी में धातुओं और अधातुओं को पूर्ण रूप से अलग किया गया है। बाएँ भाग में I A, II A, III B, IV B, V B, VI B, VII B, I B, II B वर्ग के तत्त्व धातु जबकि दाएँ भाग में III A, IV A, V A, VI A, VII A वर्ग के तत्त्व धातु, अधातु और उपधातु हैं। (3) बोरोन, सिलिकॉन, आर्सेनिक, टेल्यूरियम और ऐस्टेटिन से होती हुई एक विकर्ण रेखा (Diagonal Line) खींची जाए तो यह रेखा धातुओं एवं अधातुओं को अलग–अलग करती है तथा उपधातुओं को दर्शाती है। (4) इसमें लन्थैनायड और एक्टिनायड श्रेणी की स्थिति अधिक स्पष्ट है क्योंकि इन्हें III B वर्ग से सम्बन्धित कर आवर्त सारणी के नीचे स्थान दिया गया है। (5) एक ही वर्ग के उपवर्गों को अलग–अलग कर देने से भिन्न गुण वाले तत्त्व एक ही वर्ग से सम्बन्धित नहीं रह गए हैं। (6) परमाणु क्रमांक के आधार के कारण समस्थानिक एवं समभारिकों की स्थिति की समस्या समाप्त हो गई। (7) तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को आसानी से समझा जा सकता है।

2.15.4 दीर्घ आवर्त सारणी की कमियाँ (Defects of Long Form of Periodic Table) – (1) हाइड्रोजन की स्थिति मेण्डेलीफ की आवर्त सारणी के समान यथावत बनी हुई है। (2) लन्थैनायड व एक्टिनायड श्रेणियों को मूल आवर्त सारणी में स्थान नहीं दिया जा सका। (3) बैरियम एवं लैड जैसे तत्त्व जिनके गुणों में समानता है उन्हें भी इस आवर्त सारणी में अलग अलग स्थानों पर रखा गया है। (4) इस आवर्त सारणी से यह भी स्पष्ट नहीं है कि उपकोशों (s, p, d, f) में इलेक्ट्रॉन किस क्रम में भरे जा रहे हैं। (5) रेडियोधर्मी तत्त्वों के समस्थानिकों के लिये आवर्त सारणी में अलग से कोई स्थान निश्चित नहीं किये गए हैं।

इन सब बातों के होते हुए भी दीर्घ आवर्त सारणी को दूसरी आवर्त सारणियों से अधिक महत्त्व दिया गया है क्योंकि इस आवर्त सारणी में –

1. तत्त्वों की स्थिति का सम्बन्ध तत्त्वों की परमाणु संरचना के साथ स्थापित होता है।
2. तत्त्वों के भौतिक एवं रासायनिक गुणों का क्रम, समानता एवं असमानता को सही रूप से दर्शाया गया है।

2.16 तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर बोर का वर्गीकरण –

बोर ने तत्त्वों को उनमें उपस्थित अपूर्ण इलेक्ट्रॉनीय कोशों की संख्या के आधार पर निम्नलिखित 4 भागों में विभक्त किया –

2.16.1 उत्कृष्ट गैसें (Noble Gases) – इन तत्त्वों के परमाणुओं में बाह्यतम कोश के s व p उपकोश पूर्णतया भरे होते हैं इनके बाह्यतम कोश (संयोजी कोश) का इलेक्ट्रॉनीय विन्यास ns^2np^6 होता है। He अपवाद है जिसका इलेक्ट्रोनीय विन्यास $1s^2$ होता है।

2.16.2 प्रतिनिधि अथवा सामान्य तत्त्व (Representative or Normal Elements) – इन तत्त्वों के परमाणुओं में बाह्यतम कोश अपूर्ण होता है जबकि आन्तरिक कोश पूर्णतः भरे होते हैं। ये तत्त्व दो भागों में बाँटे जा सकते हैं– (1) **s–ब्लॉक तत्त्व** – इनमें अन्तिम इलेक्ट्रॉन ns कक्षक में भरता है। यहाँ n परमाणु के संयोजकता कोश अथवा आवर्त की संख्या (जिसमें कि तत्त्व उपस्थित होता है) को प्रदर्शित करता है।

इन तत्त्वों के संयोजकता कोश का इलेक्ट्रॉनीय विन्यास ns^{1-2} होता है। (n = 1 से 7 तक) इस प्रकार I A तथा II A वर्ग के तत्त्व s–ब्लॉक तत्त्व होते हैं जो कि आवर्त सारणी के एकदम बाएँ भाग में उपस्थित होते हैं। (2) **p–ब्लॉक तत्त्व** – इनमें अन्तिम इलेक्ट्रॉन np कक्षकों में भरता है। इन तत्त्वों के संयोजकता कोश का इलेक्ट्रॉनीय विन्यास ns^2np^{1-6} होता है। (n = 2 से 6 तक) इस प्रकार III A, IV A, V A, VI A, VII A और शून्य वर्ग (He के अलावा उत्कृष्ट गैसें) के तत्त्व p–ब्लॉक तत्त्व होते हें जो कि आवर्त सारणी के एकदम दाएँ भाग में स्थित होते हैं।

2.16.3 संक्रमण तत्त्व (Transition Elements) – इन तत्त्वों के परमाणुओं में अन्तिम से पहले वाला (उपान्त्य Penultimate) कोश अपूर्ण होता है। इनमें अन्तिम इलेक्ट्रॉन d कक्षकों में भरता है अतः इन्हें d–ब्लॉक तत्त्व भी कहते हैं। इन तत्त्वों का बाह्यतम इलेक्ट्रॉनीय विन्यास $(n-1)\ d^{1-10}$, ns^{0-2} होता है (n = 4 से 7 तक)। इस प्रकार III B, IV B, V B, VI B, VII B, VIII, I B और II B वर्ग के तत्त्व d–ब्लॉक तत्त्व होते हैं जो कि आवर्त सारणी के मध्य भाग में s तथा p ब्लॉक तत्त्वों के बीच उपस्थित होते हैं।

2.16.4 आन्तरिक संक्रमण तत्त्व (Inner Transition Elements) – इन तत्त्वों के परमाणुओं में उपान्त्य (अन्तिम से पहले वाला) तथा पूर्व उपान्त्य (उपान्त्य से पहले वाला) कोश अपूर्ण होते हैं। इनमें अन्तिम इलेक्ट्रोन f–कक्षकों में भरता है अतः इन्हें f–ब्लॉक तत्त्व भी कहते हैं। इन तत्त्वों का बाह्यतम इलेक्ट्रॉनीय विन्यास $(n-2)\ f^{1-14}\ (n-1)\ d^{0,1,2}\ ns^2$ होता है। (n = 6 तथा 7) इन तत्त्वों की 2 श्रेणियाँ होती है।

(i) 4f श्रेणी (लेन्थैनायड) (ii) 5f श्रेणी (एक्टिनायड)

इन दोनों श्रेणियों में 14–14 तत्त्व होते हैं जिनमें इलेक्ट्रॉन क्रमशः 4f व 5f कक्षकों में भरते हैं। इन तत्त्वों को आवर्त सारणी में नीचे की ओर अलग से रखा जाता है।

2.17 गुणों में आवर्तिता (Periodicity in Properties) – आवर्त सारणी के आवर्तों तथा वर्गों में तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनीय विन्यास में एक क्रमिक परिवर्तन होता रहता है अतः इनके गुणों में भी एक क्रमिक परिवर्तन प्रदर्शित होता है। गुणों के इस क्रमिक परिवर्तन को ही गुणों में **आवर्तिता** कहा जाता है।

इलेक्ट्रॉनीय विन्यास के आधार पर गुणों में किस प्रकार क्रमिक परिवर्तन होता है इसे स्पष्ट करने हेतु कुछ तत्त्वों के विशिष्ट गुणों का वर्णन निम्नानुसार है –

2.17.1 आयनन एंथैल्पी (Ionisation Enthalpy)– एक उदासीन (Neutral), विलगित (Isolated), गैसीय (Gaseous) परमाणु के बाह्यतम कोश से इलेक्ट्रॉन को नाभिकीय आकर्षण से अनन्त दूरी तक ले जाने के लिए आवश्यक ऊर्जा को आयनन एंथैल्पी (Ionisation Enthalpy) या आयनन ऊर्जा (Ionisation Energy) कहते हैं। एक उदासीन परमाणु को ऊर्जा देने पर एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों को भी निकाला जा सकता है, ऐसी स्थिति में हम आयनन एंथैल्पी से पहले प्रथम, द्वितीय, तृतीय आदि शब्दों का प्रयोग करते हैं। अतः

M (उदासीन परमाणु) $\xrightarrow{IE_1}$ $M^+ + e^-$ (IE_1 प्रथम आयनन एंथैल्पी)

M^+ (एकसंयोजी परमाणु) $\xrightarrow{IE_2}$ $M^{2+} + e^-$ (IE_2 द्वितीय आयनन एंथैल्पी)

M^{2+} (द्विसंयोजी परमाणु) $\xrightarrow{IE_3}$ $M^{3+} + e^-$ (IE_3 तृतीय आयनन एंथैल्पी)

उदासीन परमाणु से एक इलेक्ट्रॉन पृथक कर लेने के बाद बने धनायन से दूसरा इलेक्ट्रॉन पृथक करना कठिन होता है क्योंकि अब इलेक्ट्रॉन का पृथक्करण उदासीन परमाणु से न होकर धनावेशित आयन से होता है। धनायन में प्रभावी नाभिकीय आवेश बढ़ जाने के कारण बाह्यतम इलेक्ट्रॉन और नाभिक के मध्य आकर्षण बल बढ़ जाता है, फलस्वरूप दूसरे इलेक्ट्रॉन को पृथक करने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अतः

$$I.E._1 < I.E._2 < I.E._3 \ldots\ldots\ldots\ldots$$

आवर्तिता –

(i) वर्ग में – एक वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर आयनन एंथैल्पी के मान में कमी होती है क्योंकि ऊपर से नीचे की ओर जाने पर तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनीय विन्यास में एक–एक कोश बढ़ता जाता है जिससे इलेक्ट्रॉन नाभिकीय आकर्षण से दूर होता जाता है। जैसा कि सारणी 2.5 से स्पष्ट है।

सारणी 2.5 : वर्ग I A तथा II A के तत्त्वों के आयनन एंथैल्पी के मान ($KJmol^{-1}$)

प्रथम वर्ग (Group-I)			द्वितीय वर्ग (Group-II)		
तत्त्व	विन्यास	IE_1	तत्त्व	विन्यास	IE_1
Li	[He], $2s^1$	520	Be	[He], $2s^2$	899
Na	[Ne], $3s^1$	496	Mg	[Ne], $3s^2$	737
K	[Ar], $4s^1$	419	Ca	[Ar], $4s^2$	590
Rb	[Kr], $5s^1$	403	Sr	[Kr], $5s^1$	549
Cs	[Xe], $6s^1$	376	Ba	[Xe], $6s^1$	503

यह कमी वर्ग III A में इतनी नियमित नहीं होती जैसा कि सारणी 2.6 से स्पष्ट है –

BSER

सारणी 2.6: वर्ग III A के तत्त्वों की आयनन एंथैल्पी ($KJmol^{-1}$)

तत्व	विन्यास	IE_1
B	$2s^2, 2p^1$	801
Al	$3s^2, 3p^1$	577
Ga	$3d^{10}, 4s^2, 4p^1$	579
In	$4d^{10}, 5s^2, 5p^1$	558
Tl	$4f^{14}, 5d^{10}, 6s^2, 6p^1$	589

सारणी 2.6 से स्पष्ट है कि अपवाद स्वरूप Ga की आयनन एंथैल्पी Al से थोड़ी अधिक है जबकि Tl की In से काफी अधिक है। इसका कारण यह है कि B से Al के बीच में केवल 8 तत्त्व हैं अतः इनके नाभिकीय आवेश में केवल 8 प्रोटॉनों की वृद्धि होती है जबकि Al से Ga के बीच में 10 संक्रमण तत्त्व मिलकर 18 तत्त्व हो जाते हैं, स्वाभाविक है कि नाभिकीय आवेश में 18 प्रोटॉन की वृद्धि हो जाती है इसलिए आयनन एंथैल्पी का मान अपेक्षा से अधिक हो जाता है।

इसी प्रकार In व Tl के मध्य 14 आन्तरिक संक्रमण तत्त्वों को जोड़ते हुए 32 तत्त्व हो जाते हैं जिससे नाभिकीय आवेश में 18 प्रोटॉन की वृद्धि हो जाती है और आयनन एंथैल्पी के मान अपेक्षा से अधिक हो जाते हैं।

(ii) आवर्त में – एक आवर्त में परमाणु क्रमांक के बढ़ने से तत्त्वों के आयनन एंथैल्पी के मान बढ़ जाते हैं क्योंकि परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ परमाणु का बाह्य कोश तो वही रहता है लेकिन नाभिकीय आवेश की मात्रा बढ़ जाती है, फलस्वरूप बाह्यतम इलेक्ट्रॉनों पर नाभिकीय आकर्षण की मात्रा बढ़ जाती है जिससे उन्हें निकालने में अधिक ऊर्जा की आवश्यकता पड़ती है (सारणी 2.7)।

सारणी 2.7 : द्वितीय आवर्त के तत्त्वों की प्रथम आयनन एंथैल्पी ($KJmol^{-1}$)

तत्व	विन्यास	IE_1
Li (3)	$1s^2, 2s^1$	520
Be (4)	$1s^2, 2s^2$	899
B (5)	$1s^2, 2s^2, 2p^1$	801
C (6)	$1s^2, 2s^2, 2p^2$	1086
N (7)	$1s^2, 2s^2, 2p^3$	1403
O (8)	$1s^2, 2s^2, 2p^4$	1410
F (9)	$1s^2, 2s^2, 2p^5$	1681
Ne (10)	$1s^2, 2s^2, 2p^6$	2080

उपर्युक्त सारणी से ज्ञात होता है कि प्रथम आयनन एंथैल्पी के मान Li से Ne तक जाने में वैसे तो बढ़ते जा रहे हैं किन्तु इस क्रम में दो अपवाद हैं – बेरिलियम (Be) और नाइट्रोजन (N) जिनके आयनन एंथैल्पी के मान अपेक्षा से बहुत अधिक हैं। इसका कारण यह है कि Be में से एक इलेक्ट्रॉन $2s^2$ विन्यास में से निकालना होगा जो कि एक पूर्णपूरित विन्यास है, इसी प्रकार N में से एक इलेक्ट्रॉन $2p^3$ विन्यास में से निकालना होगा जो कि एक अर्द्धपूरित विन्यास है। हम जानते हैं कि अर्द्ध व पूर्णपूरित विन्यासों का स्थायित्व अधिक होता है। स्वाभाविक है कि ऐसी स्थिति में इन कक्षकों में से इलेक्ट्रॉन को निकालने हेतु अधिक ऊर्जा की आवश्यकता पड़ेगी।

नोट :– (i) उत्कृष्ट गैसों का विन्यास सबसे अधिक स्थाई होता है अतः प्रत्येक आवर्त में उत्कृष्ट गैसों के आयनन एंथैल्पी का मान उच्चतम होता है। (ii) क्षार धातुएं एक इलेक्ट्रॉन खोकर उत्कृष्ट गैस विन्यास ग्रहण कर लेती है अतः इनका बाह्यतम इलेक्ट्रॉन थोड़ी सी ऊर्जा देने पर ही निकल जाता है। अतः प्रत्येक आवर्त में क्षार धातुओं की आयनन एंथैल्पी न्यूनतम होती है। (iii) कम आयनन एंथैल्पी वाले तत्त्व क्रियाशील होते हैं क्योंकि वे आसानी से इलेक्ट्रॉन त्याग सकते हैं। अतः क्षार धातुएं अत्यन्त क्रियाशील हैं जबकि उत्कृष्ट गैसें अत्यन्त अक्रिय है। (iv) आसानी से इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति के कारण कम आयनन एंथैल्पी वाले तत्त्व क्षारीय होते हैं तथा अपचायक की भांति व्यवहार करते हैं।

2.17.2 इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी (Electron Gain Enthalpy)–

परिभाषा: किसी उदासीन, विलगित गैसीय परमाणु की आद्य अवस्था में उसके संयोजकता कोश में एक इलेक्ट्रॉन जोड़ने पर मुक्त ऊर्जा उस परमाणु की इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी ($\Delta_{eg}H$) कहलाती है। प्रथम इलेक्ट्रॉन जोड़ने, द्वितीय इलेक्ट्रॉन जोड़ने आदि को प्रथम इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी ($\Delta_{eg}H_1$), द्वितीय इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी ($\Delta_{eg}H_2$) आदि द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी में उदासीन परमाणु में पहला इलेक्ट्रॉन जोड़ने में तो ऊर्जा मुक्त होती है जबकि दूसरा इलेक्ट्रॉन जोड़ने में ऊर्जा का अवशोषण होता है। अतः

$$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g) \quad \Delta_{eg}H_1 = \text{ऋणात्मक}$$

$$X^-(g) + e^- \rightarrow X^{2-}(g) \quad \Delta_{eg}H_2 = \text{धनात्मक}$$

इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी के मानों को किसी प्रत्यक्ष (Direct) विधि द्वारा ज्ञात करना कठिन है अतः इन्हें परोक्ष (Indirect) विधि द्वारा बॉर्न हैबर चक्र की सहायता से ज्ञात किया जाता है। अब तक कुछ ही तत्त्वों की इलेक्ट्रॉन बन्धुता के मान ज्ञात हैं जिन्हें सारणी 2.8 में दर्शाया गया है।

BSER

वर्ग 1	$\Delta_{eg} H$	वर्ग 16	$\Delta_{eg} H$	वर्ग 17	$\Delta_{eg} H$	वर्ग 18	$\Delta_{eg} H$
H	-73					He	+48
Li	-60	O	-141	F	-328	Ne	+116
Na	-53	S	-200	Cl	-349	Ar	+96
K	-48	Se	-195	Br	-325	Kr	+96
Rb	-47	Te	-190	I	-295	Xe	+77
Cs	-46	Po	-174	At	-270	Rn	+68

सारणी 2.8 : कुछ तत्वों की प्रथम इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी

आवर्तिता – (i) वर्ग में – सामान्यतया एक वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी के मानों में कमी होती है क्योंकि एक वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ उनके परमाण्वीय आकार में वृद्धि होती जाती है जिससे जुड़ने वाला इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर होता जाता है, फलस्वरूप आगन्तुक इलेक्ट्रॉन और परमाणु के नाभिक के मध्य आकर्षण कम हो जाता है और इलेक्ट्रॉन जुड़ने पर कम ऊर्जा मुक्त होती है।

अपवाद – फ्लुओरीन की इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी का मान अपेक्षा से कम है क्योंकि इसके बहुत छोटे आकार में सात इलेक्ट्रॉन होने से वहां इलेक्ट्रॉन घनत्व अत्याधिक हो जाता है, फलस्वरूप आने वाले इलेक्ट्रॉन पर नाभिकीय आकर्षण के साथ–साथ इलेक्ट्रॉनीय प्रतिकर्षण भी कार्य करता है जिससे मुक्त होने वाली ऊर्जा का मान कम हो जाता है।

(ii) आवर्त में – सामान्यतया एक आवर्त में बांये से दांये जाने पर इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी के मान बढ़ते जाते हैं क्योंकि बांये से दांये जाने पर परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ–साथ नाभिकीय आवेश बढ़ता है जिससे परमाण्वीय आकार में कमी होती जाती है जिससे जुड़ने वाला इलेक्ट्रॉन नाभिक के नजदीक होता जाता है, फलस्वरूप आगन्तुक इलेक्ट्रॉन और परमाणु के नाभिक के मध्य आकर्षण बढ़ जाता है और इलेक्ट्रॉन जुड़ने पर अधिक ऊर्जा मुक्त होती है।

अपवाद – (i) बेरिलियम व मैग्नीशियम में ns^2 विन्यास होता है इनमें अगला जुड़ने वाला इलेक्ट्रॉन उच्च ऊर्जा के np कक्षक में जाता है अतः इनमें इलेक्ट्रॉन जोड़ने हेतु ऊर्जा का अवशोषण होता है। (ii) नाइट्रोजन व फॉस्फोरस में स्थाई अर्द्धपूर्ण विन्यास np^3 होने के कारण इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी का मान कम होता है क्योंकि इनमें इलेक्ट्रॉन के जुड़ने से स्थाई अर्द्धपूर्ण विन्यास नहीं रहता जिससे उसका स्थायित्व घट जाता है। (iii) उत्कृष्ट गैसों में भी स्थाई $1s^2$ या ns^2np^6 व्यवस्था होने के कारण इनमें इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति नहीं होती, अतः इनमें इलेक्ट्रॉन जोड़ने से ऊर्जा का अवशोषण होता है।

2.17.3 परमाण्वीय तथा आयनिक त्रिज्या (Atomic and Ionic Radius) –

1. परमाण्वीय त्रिज्या – साधारणतः परमाण्वीय त्रिज्या से तात्पर्य परमाणु के नाभिक के केन्द्र और इलेक्ट्रॉनों के बाह्यतम कोश के बीच की दूरी से है। तरंग यान्त्रिकी के अनुसार किसी निश्चित समय पर इलेक्ट्रॉन की निश्चित स्थिति नहीं होती है, अतः परमाणु के नाभिक के केन्द्र से बाह्यतम इलेक्ट्रॉनीय कोश की दूरी निश्चित नहीं हो सकती।

परमाण्वीय त्रिज्या की निम्नलिखित तीन कार्यकारी संकल्पनाएं हैं –

(i) सहसंयोजक त्रिज्या (ii) धात्विक त्रिज्या
(iii) वान्डरवाल त्रिज्या

(i) सहसंयोजक त्रिज्या (Covalent Radius) – यदि अणु में किसी तत्त्व के दो समान परमाणु एकल सहसंयोजक बंध से बंधित हों तो उन दोनों परमाणुओं के नाभिकों के बीच की दूरी (बंध लम्बाई) का आधा भाग उस तत्त्व के परमाणु की सहसंयोजक त्रिज्या के बराबर होता है।

अणु A–A के लिए $r_A = \frac{d_{A-A}}{2}$ जहां r_A = परमाणु A की सहसंयोजक त्रिज्या

$$d_{A-A} = 2\,r_A$$

d_{A-A} = अणु A–A की बंध लम्बाई

यदि अणु में दो असमान तत्त्वों के परमाणु एकल सहसंयोजक बंध से बंधे हों तथा दोनों परमाणुओं की विद्युतऋणता लगभग समान हो तो दोनों बंधित परमाणुओं की सहसंयोजक त्रिज्याओं का योग, बंध लम्बाई के बराबर होता है।

अणु A–B के लिए जब $X_A \cong X_B$, $d_{A-B} = r_A + r_B$

जहां, r_A= परमाणु A की सहसंयोजक त्रिज्या, r_B = परमाणु B की सहसंयोजक त्रिज्या, d_{A-B} = अणु A–B की बंध लम्बाई, X_A = परमाणु A की विद्युतऋणता, X_B = परमाणु B की विद्युतऋणता।

यदि अणु में असमान तत्त्वों के परमाणु जिनकी विद्युतऋणता भी असमान हो, एकल सहसंयोजक बंध से बंधे हों तो दोनों के बीच की दूरी शूमाकर एवं स्टीवेंसन (Schomaker and Stevenson) द्वारा दिए गए निम्नलिखित सूत्र की सहायता से ज्ञात करते हैं –

अणु A–B के लिए जब $X_A > X_B$ या $X_A < X_B$

$$d_{A-B} = r_A + r_B - 0.09\,(X_A - X_B)$$

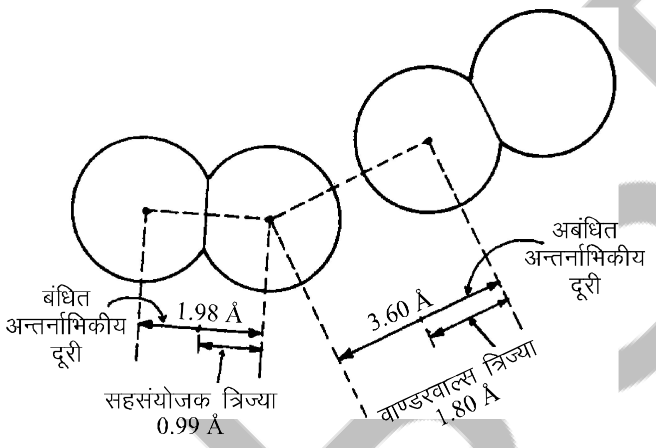
जहां, r_A = परमाणु A की सहसंयांजक त्रिज्या, r_B = परमाणु B की सहसंयोजक त्रिज्या।

(ii) धात्विक त्रिज्या (Metallic Radius) – धात्विक त्रिज्या

BSEB

धातुओं के परमाणुओं की त्रिज्या होती है। धातु क्रिस्टल में परमाणु निकटस्थ संतुलित होते हैं। धातुओं में परमाणुओं का यह संकुलन **क्रिस्टल जालक** कहलाता है। धातु जालक में दो पास–पास वाले परमाणुओं के नाभिकों के बीच की दूरी का आधा मान **धात्विक त्रिज्या** कहलाता है। सामान्यतया धात्विक त्रिज्या, सहसंयोजक त्रिज्या से अधिक होती है क्योंकि सहसंयोजक त्रिज्या में तो दो परमाणुओं के गोले संगलित (fused) होते हैं जबकि धात्विक बंध में दोनों गोले निकटस्थ रूप से संकुलित होते हैं। धात्विक त्रिज्या, वान्डरवाल त्रिज्या से कम होती है क्योंकि धातु जालक में परमाणु एक दूसरे से वान्डरवाल बल की अपेक्षा अधिक आकर्षण बल से बंधित रहते हैं।

(iii) वान्डरवाल त्रिज्या (Vander Waals Radius) – अधातु तत्त्वों के अणुओं की ठोस अवस्था में अणु एक दूसरे से वान्डरवाल बल के द्वारा बंधित रहते हैं। एक ही तत्त्व के दो अणुओं के अबंधित समीपस्थ परमाणुओं के नाभिकों के बीच की दूरी का आधा मान **वान्डरवाल त्रिज्या** कहलाता है। वान्डरवाल त्रिज्या का मान सहसंयोजक त्रिज्या से अधिक होता है (चित्र 2.7)



चित्र 2.7 : क्लोरीन परमाणु की सहसंयोजक तथा वान्डरवाल त्रिज्या

2. आयनिक त्रिज्या – आयन उदासीन परमाणुओं द्वारा संयोजकता कोश से इलेक्ट्रॉन त्यागने अथवा ग्रहण करने से बनता है। अतः किसी आयन का आकार उसके संयोजकता कोश द्वारा त्यागे गए अथवा ग्रहण किए गए इलेक्ट्रॉन की संख्या पर निर्भर करता है। परमाणु एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन त्यागकर धनायन बनाता है जबकि एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके ऋणायन बनाता है।

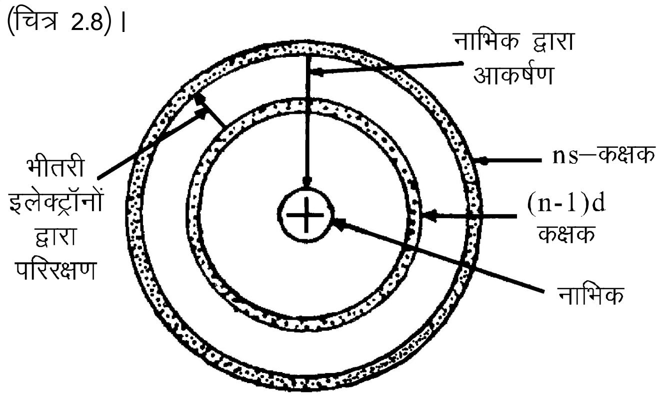
(i) धनायन की त्रिज्या (Radius of Cation) – धनायन का आकार सदैव उसके उदासीन परमाणु से छोटा होता है क्योंकि धनायन बनने पर – (a) प्रभावी नाभिकीय आवेश में वृद्धि होती है। (b) साधारणतः बाह्यतम कोश समाप्त हो जाता है। (c) अन्तरा इलेक्ट्रॉनीय प्रतिकर्षण कम हो जाता है।

(ii) ऋणायन की त्रिज्या (Radius of Anion) – ऋणायन का आकार सदैव उसके उदासीन परमाणु से बड़ा होता है क्योंकि ऋणायन बनने पर – (a) प्रभावी नाभिकीय आवेश में कमी होती है। (b) बाह्यतम कोश समाप्त नहीं होता है। (c) अन्तरा इलेक्ट्रॉनीय प्रतिकर्षण बढ़ जाता है।

3. आवर्तिता – (i) वर्ग में – एक वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर परमाण्वीय एवं आयनिक त्रिज्या दोनों के मान में वृद्धि होती है क्योंकि आवर्त में बांये से दांये जाने पर बाह्यतम कोश तो वही रहता है जबकि नाभिकीय आवेश का मान बढ़ जाता है। ऐसी स्थिति में बाह्यतम कोश वाले इलेक्ट्रॉनों पर नाभिकीय आकर्षण का मान बढ़ता जाता है।

अपवाद – संक्रमण तथा आन्तरिक संक्रमण तत्त्वों की परमाण्वीय त्रिज्या के मानों में अधिक अन्तर नहीं होता क्योंकि इन तत्त्वों के विन्यासों में परमाणु संख्या के बढ़ने के साथ इनमें आने वाले नए इलेक्ट्रॉन भीतर के कोशों में भरते हैं जबकि नाभिकीय आवेश तो लगातार बढ़ता ही जा रहा है। ऐसी स्थिति में बाह्यतम कोश के इलेक्ट्रॉनों पर दो प्रभाव कार्य करते हैं – (a) बढ़ते हुए नाभिकीय आवेश के कारण नाभिकीय आकर्षण बल जो इन्हें नाभिक के निकट करता है। (b) भीतर के d- अथवा f- इलेक्ट्रॉन जो परिधि के इलेक्ट्रॉनों को प्रतिकर्षित करते हैं और नाभिकीय आकर्षण को बीच में ही रोककर बाह्यतम कोश के इलेक्ट्रॉनों को परिरक्षित (Shield) करते हैं और इन्हें नाभिक से दूर करते हैं।

इस प्रकार ये दोनों विपरीत बल एक दूसरे को प्रतिसंतुलित कर देते हैं और इनकी त्रिज्या का मान लगभग स्थिर हो जाता है (चित्र 2.8)।



चित्र 2.8 : संक्रमण तत्त्वों में भीतर d–कक्षकों के इलेक्ट्रॉनों द्वारा परिरक्षण प्रभाव

महत्त्वपूर्ण बिन्दु

1. भारतीय दार्शनिक महर्षि कणाद ने द्रव्य के सूक्ष्मतम अविभाज्य कण को परमाणु कहा।
2. **परमाणु** – किसी तत्त्व के समस्त गुणों से युक्त एक

सूक्ष्मतम इकाई जिसे डॉल्टन ने अविभाज्य माना।

3. परमाणु के अवयव – इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन, न्यूट्रॉन।
4. **नाभिक** – केन्द्र में स्थित समस्त परमाणु का द्रव्यमान जो प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन के समूह के रूप में विद्यमान होता है।
5. **क्वाण्टम संख्याएं** – किसी इलेक्ट्रॉन को परिभाषित करने के लिए उसकी ऊर्जा के क्वाण्टीकृत मान। चार क्वाण्टम संख्याएं – (अ) मुख्य (n) – आकार का प्रदर्शन (ब) दिगंशी (l) – कक्षक की आकृति का प्रदर्शन (स) चुम्बकीय (m) – त्रिविमीय क्षेत्र में कक्षक के अभिविन्यास का प्रदर्शन (द) चक्रण (s) – इलेक्ट्रॉनों का अपने अक्ष पर चक्रण की दिशा का प्रदर्शन।
6. **परमाणु क्रमांक** – परमाणु में प्रोटॉन या इलेक्ट्रॉनों की संख्या।
7. द्रव्यमान संख्या = परमाणु में प्रोटॉन + न्यूट्रॉन की संख्या।
8. **समस्थानिक** – परमाणुओं के परमाणु क्रमांक समान एवं द्रव्यमान संख्या भिन्न भिन्न।
9. **समभारिक** – परमाणुओं के परमाणु क्रमांक भिन्न भिन्न एवं द्रव्यमान संख्या समान।
10. **समन्यूट्रॉनिक** – परमाणुओं के परमाणु क्रमांक भिन्न भिन्न तथा न्यूट्रॉनों की संख्या समान।
11. **ऑफबाऊ सिद्धान्त** – कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का भराव, बढ़ती हुई ऊर्जा के क्रम में।
(अ) पाउली का अपवर्जन नियम (ब) हुण्ड का नियम (स) ($n+l$) का नियम (द) अर्द्धपूरित व पूर्णपूरित उपकोशों का स्थायित्व।
12. **नाभिकीय ऊर्जा का कृषि में उपयोग** – पौधों द्वारा फॉस्फोरस के उद्ग्रहण, खनिजों के परिवहन, फसलों के उत्परिवर्तन, पौधों की श्वसन क्रिया के अध्ययन इत्यादि में।
13. तत्त्वों के वर्गीकरण के विकास में योगदान करने वाले वैज्ञानिक प्राउट, डॉबेराइनर, न्यूलैण्ड, लोथर मेयर, मेन्डेलीव, मोज़ले आदि।
14. **आधुनिक आवर्त नियम** – मोज़ले द्वारा प्रतिपादित, तत्त्वों के गुण उनके परमाणु क्रमांक के आवर्ती फलन होते हैं।
15. **आधुनिक आवर्त सारणी** – आवर्त सारणी का लम्बा (दीर्घ) रूप जिसमें सात क्षैतिज आवर्त और अट्ठारह ऊर्ध्वाधर वर्ग होते हैं और जिसमें तत्त्व इलेक्ट्रॉनीय विन्यास के आधार पर व्यवस्थित होते हैं।
16. **तत्त्वों के प्रकार** – (i) उत्कृष्ट गैसें (ii) प्रतिनिधि या सामान्य तत्त्व – (a) s– ब्लॉक तत्त्व (b) p– ब्लॉक तत्त्व (iii) संक्रमण तत्त्व (d–ब्लॉक तत्त्व) (iv) आन्तरिक संक्रमण तत्त्व (f–ब्लॉक तत्त्व)।
17. **गुणों में आवर्तिता** – तत्त्वों की व्यवस्था में उनके इलेक्ट्रॉनीय विन्यासों का क्रमिक परिवर्तन जिससे उनके गुणों में भी क्रमिक परिवर्तन।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. नाभिक में कण होते हैं –
(अ) इलेक्ट्रॉन व प्रोटॉन
(ब) इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन व न्यूट्रॉन
(स) न्यूट्रॉन व प्रोटॉन
(द) इलेक्ट्रॉन व न्यूट्रॉन
2. न्यूट्रॉन होता है –
(अ) धनावेशित (ब) ऋणावेशित
(स) उदासीन (द) कोई सही नहीं
3. एक d उपकोश में कक्षकों की संख्या होती है –
(अ) तीन (ब) पाँच
(स) चार (द) छः
4. समस्थानिक भिन्न होते हैं –
(अ) प्रोटॉनों की संख्या में
(ब) संयोजकता में
(स) न्यूट्रॉनों की संख्या में
(द) रासायनिक क्रियाशीलता में
5. आवर्त सारणी के दीर्घ रूप में है –
(अ) 8 क्षैतिज पंक्तियां व 7 ऊर्ध्वाधर स्तंभ श्रेणियां
(ब) 7 क्षैतिज पंक्तियां व 7 ऊर्ध्वाधर स्तंभ श्रेणियां
(स) 7 क्षैतिज पंक्तियां व 18 ऊर्ध्वाधर स्तंभ श्रेणियां
(द) 8 क्षैतिज पंक्तियां व 8 ऊर्ध्वाधर स्तंभ श्रेणियां
6. आधुनिक आवर्त सारणी में तत्त्वों को व्यवस्थित किया गया है –
(अ) बढ़ते द्रव्यमान में
(ब) बढ़ते आयतन में
(स) बढ़ते परमाणु क्रमांक में
(द) अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में
7. निम्नलिखित में से किसका आकार सबसे बड़ा होता है –
(अ) Li^{+1} (ब) F^{-1}
(स) Ne (द) O^{-2}
8. न्यूनतम प्रथम आयनन एंथैल्पी रखने वाले तत्त्व का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है –
(अ) $1s^2, 2s^2$ (ब) $1s^2, 2s^2, 2p^3$
(स) $1s^2, 2s^2, 2p^1$ (द) $1s^2, 2s^2, 2p^6$

BSER

अति लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

9. इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन व न्यूट्रॉन के प्रतीक व आवेश लिखिए।
10. परमाणु क्रमांक की परिभाषा लिखिए।
11. न्यूक्लिऑन किसे कहते हैं?
12. ग्यारहवें वर्ग के सदस्य को क्या कहते हैं?
13. सबसे बाहर के तीन अपूर्ण कोश वाले तत्त्व क्या कहलाते हैं?

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

14. कक्ष व कक्षक में अन्तर लिखिए।
15. द्वितीय आवर्त में केवल 8 तत्त्व है। स्पष्ट कीजिए।
16. ऑक्सीजन की द्वितीय इलेक्ट्रॉन बन्धुता का मान ऋणात्मक होता है। समझाइए।
17. ऐलुमिनियम और गैलियम की अपेक्षा बोरॉन से ऐलुमिनियम तक आकार में वृद्धि अधिक होती है। स्पष्ट कीजिए।
18. सोडियम +1 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है, +2 नहीं। समझाइए।

निबन्धात्मक प्रश्न :–

19. क्वाण्टम संख्याओं का सविस्तार वर्णन कीजिए।
20. परमाणु कक्षकों के आकार व अभिविन्यास का सचित्र वर्णन कीजिए।
21. परमाणु में नाभिक के बाह्य इलेक्ट्रॉन के वितरण को समझाइए।
22. आधुनिक आवर्त नियम क्या है? आवर्त सारणी के दीर्घ स्वरूप का वर्णन कीजिए। इस सारणी से क्या लाभ है?
23. परमाण्वीय त्रिज्या को परिभाषित करते हुए इसको प्रभावित करने वाले कारक तथा इसकी आवर्तिता को समझाइए।
24. किसी तत्त्व की इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी से आप क्या समझते हैं? इसको प्रभावित करने वाले कारक तथा इसकी आवर्तिता को समझाइए।

उत्तरमाला

1. (स) 2. (स) 3. (ब) 4. (स) 5. (स) 6. (स) 7. (द) 8. (स)

BSER

अध्याय–3
रासायनिक आबंध
CHEMICAL BOND

BSER

ब्रह्मांड में पाया जाने वाला प्रत्येक ठोस, द्रव एवं गैस एक या विभिन्न प्रकार के तत्त्वों से मिलकर बने होते है। उत्कृष्ट गैसों को छोड़कर ये तत्त्व एक स्वतन्त्र परमाणु के रूप में नहीं रह सकते है। ये परमाणु विशिष्ट गुणों वाले समूह के रूप में पाये जाते है जिन्हें अणु कहते है। इन अणुओं में एक या विभिन्न प्रकार के परमाणु या आयन आपस में एक दूसरे से एक बल द्वारा जुड़े रहते है, जिसे रासायनिक आबंध कहते है। अणुओं में विभिन्न तत्त्वों के परमाणु आपस में अलग–अलग तरीकों से जुड़े होते है। ये परमाणु या आयन में अपनी संयोजक क्षमता के आधार पर जुड़े रहते है।

किसी परमाणु या आयन की संयोजन करने की क्षमता उसकी संयोजकता कहलाती है। पहले किसी तत्त्व की संयोजकता हाइड्रोजन परमाणु की वह संख्या मानी जाती थी जो उस तत्त्व के एक परमाणु से संयुक्त होती है। जैसे H_2O में ऑक्सीजन की संयोजकता दो है क्योंकि ऑक्सीजन का एक परमाणु हाइड्रोजन के दो परमाणुओं से संयोग कर रहा है। इसी प्रकार CCl_4 में कार्बन की संयोजकता 4 है एवं क्लोरीन की संयोजकता एक है। प्रत्येक अणु अधिक से अधिक स्थायी होने का प्रयास करता है। जिसके लिए वह विभिन्न प्रकार के आबंध बनाता है। इस परिभाषा के अनुसार कार्बनिक यौगिकों (CH_4, C_2H_4, C_2H_2) में कार्बन की संयोजकता अलग–अलग होनी चाहिए परन्तु वास्तव में इन सब यौगिकों में कार्बन की संयोजकता 4 ही होती है। अणु सूत्र के आधार पर अलग–अलग प्रतीत होने वाली संयोजकता को इलेक्ट्रोनिक सिद्धान्त के आधार पर भली–भांति समझा जा सकता है।

3.1 संयोजकता का इलेक्ट्रॉनिक सिद्धान्त (Electronic Theory of Valency)

सन् 1916 में कॉसेल एवं लुइस ने इलेक्ट्रॉनों के आधार पर सर्वप्रथम संयोजकता की तर्क संगत व्यांख्या करके संयोजकता के इलेक्ट्रॉनिक सिद्धान्त को प्रतिपादित किया। इस सिद्धान्त के अनुसार :–

1. किसी परमाणु के बाह्य कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन उसके संयोजी इलेक्ट्रॉन कहलाते हैं।
2. परमाणु के बाह्य कक्षकों में अधिकतम आठ इलेक्ट्रॉन समाहित हो सकते है। सभी परमाणु अपने बाह्य कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का अष्टक पूर्ण करने का प्रयास करते है और इसके लिए वे सक्रिय रहते है। इसे **अष्टक नियम** (**Octet Rule**) कहते हैं।
3. तत्त्वों के परमाणु अष्टक निम्नलिखित प्रकार से पूर्ण करते हैं :–

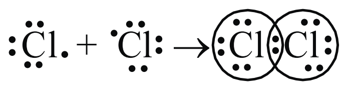
(अ) इलेक्ट्रॉन त्याग कर –

$$\underset{(2,\,8,\,1)}{Na} \rightarrow \underset{(2,\,8)}{Na^+} + e^-$$

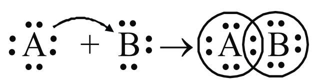
(ब) इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर –

$$\underset{(2,\,7)}{F} + e^- \rightarrow \underset{(2,\,8)}{F^-}$$

(स) दो परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉनों की समान साझेदारी कर –



(द) परमाणु के इलेक्ट्रॉन युग्म की दो परमाणुओं के मध्य साझेदारी कर –



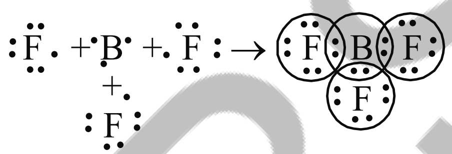
4. किसी तत्त्व का परमाणु दूसरे परमाणु के साथ जितने इलेक्ट्रॉन का आदान–प्रदान करता है या साझा करता है, वह उस तत्त्व की संयोजकता कहलाती है।
5. अक्रिय (उत्कृष्ट) गैसों He, Ne, Ar, Kr, Xe एवं Rn के बाह्य कक्षकों में आठ इलेक्ट्रॉन होते है (He में 2)। इसलिए इनमें इलेक्ट्रॉन त्यागने, ग्रहण करने या साझा करने की प्रवृत्ति नहीं होती है। इसी कारण इन गैसों को अक्रिय या उत्कृष्ट गैसें कहते है।

3.2 अष्टक नियम (Octet Rule)

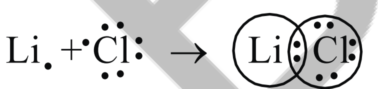
उत्कृष्ट गैसों के अतिरिक्त अन्य तत्वों के परमाणुओं के बाह्य कक्षकों में 8 से कम इलेक्ट्रॉन होते है। ये तत्त्व बाह्य कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों का आपस में पुनर्वितरण करके अपना अष्टक पूरा करके अपने निकट वाली उत्कृष्ट गैस जैसा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त करने का प्रयास करते है। संयोजकता कक्षकों में आठ इलेक्ट्रॉन का विन्यास प्राप्त करना ही अष्टक नियम है।

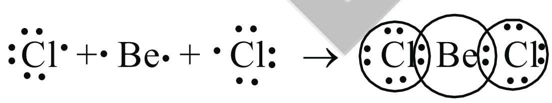
अष्टक नियम के अपवाद एवं कमियां (Exceptions and Deficiencies of Octet Rule) – अष्टक नियम के अनुसार स्थायी यौगिक के प्रत्येक परमाणु के बाह्य कक्षकों में 8 इलेक्ट्रॉन धारण करने की प्रवृत्ति होती है परन्तु यह सदैव लागु नहीं किया जा सकता है। ऐसे बहुत से स्थायी यौगिक या अणु है जिनके परमाणुओं के बाह्य कक्षकों में 8 से कम या अधिक इलेक्ट्रॉन रहते हैं। जो कि इस नियम के अपवाद है

1. अपूर्ण अष्टक – वे तत्त्व जिनके बाह्य कक्षकों में 2 या 3 ही इलेक्ट्रॉन पाये जाते है तथा सहसंयोजकता द्वारा अपना अष्टक पूर्ण करने में असमर्थ होते है फिर भी ये स्थायी यौगिक बनाते है। उदाहरण के लिये BF_3। बोरॉन परमाणु के बाह्य कक्षकों में 3 इलेक्ट्रॉन है। यह अपने 3 इलेक्ट्रॉनों का साझा तीन फ्लुओरीन परमाणुओं के साथ कर BF_3 अणु बनाता है। परिणामस्वरूप BF_3 में बोरॉन के बाह्य कक्ष में केवल 6 इलेक्ट्रॉन ही है अर्थात अष्टक पूर्ण नहीं है।



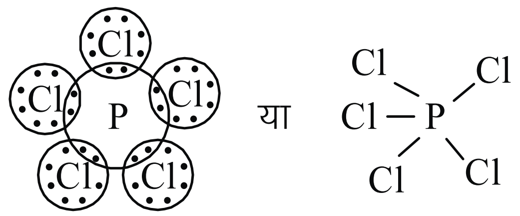
इसी प्रकार $BeCl_2$ एवं LiCl में क्रमशः Be एवं Li का अष्टक अपूर्ण है।

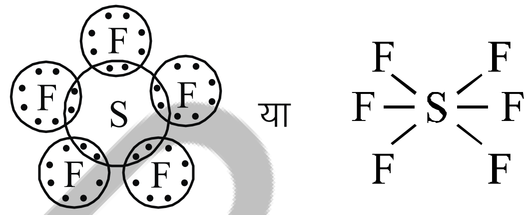




2. विषम इलेक्ट्रॉन संख्या वाले अणु – इस प्रकार के अणु या यौगिक जिनमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या विषम होती है। जिससे सभी परमाणु अष्टक नियम का पालना नहीं कर पाते है। उदाहरण के लिए – नाइट्रोजन के ऑक्साइड गैसे NO, NO_2

3. अष्टक का प्रसार – कुछ यौगिकों में केन्द्रीय परमाणु में अष्टक का प्रसार हो जाता है। इससे कुछ तत्त्व अपने बाह्य कोश में आठ से अधिक इलेक्ट्रॉन रख सकते है। जैसे PCl_5 तथा SF_6 अणुओं में फॉस्फोरस एवं सल्फर परमाणुओं के बाह्य कक्ष में 10 एवं 12 इलेक्ट्रॉन होते है।





4. यह नियम उत्कृष्ट गैसों की अक्रियता पर आधारित है, परन्तु वातावरण में कुछ उत्कृष्ट गैसें ऑक्सीजन एवं फ्लुओरीन के साथ संयोजित होकर कई अणु या यौगिक बनाती है। जैसे XeF_2, KrF_2, $XeOF_2$ आदि।

5. इस सिद्धान्त से अणु या यौगिक की आकृति के बारे में पता नहीं चलता है।

3.3 रासायनिक आबंध के प्रकार (Types of Chemical Bonds)

रासायनिक संयोग में भाग लेने वाले परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों का पुनर्वितरण 4 विधियों द्वारा हो सकता है जो कि निम्नलिखित है –

1. आयनिक आबंध
2. सहसंयोजक आबंध
3. उप सहसंयोजक आबंध
4. धात्विक आबंध

3.3.1 आयनिक आबंध (Ionic Bond) – अष्टक पूर्ण करने हेतु जब कोई परमाणु अपने संयोजी इलेक्ट्रॉनों का त्याग करता है अथवा संयोजकता कक्षकों में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है तो क्रमशः धन विद्युत तत्त्व (धनायन) एवं ऋण विद्युत तत्त्व (ऋणायन) बन जाते है। इस प्रक्रिया में त्यागे या ग्रहण किये गये इलेक्ट्रॉन की संख्या को उस तत्त्व की वैद्युत संयोजकता (Electro valency) कहते है। इस प्रकार बने धनायन तथा ऋणायन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निकटतम उत्कृष्ट गैस के स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के समान हो जाता है। इस प्रकार बने धनायन एवं ऋणायन परस्पर आकर्षित होकर स्थिर वैद्युत बल द्वारा परस्पर जुड़ कर अणु का निर्माण करते है। विपरीत आवेशित आयनों के मध्य स्थिर वैद्युत आकर्षण बल को आयनिक या वैद्युत संयोजक आबंध कहते है। जिन यौगिकों या अणुओं में यह आबंध उपस्थित रहता है उन्हें

BSER

आयनिक या वैद्युत संयोजक यौगिक या अणु कहते है। जैसे NaCl, $MgCl_2$ आदि।

1. सोडियम क्लोराइड का निर्माण –

$$Na \rightarrow Na^+ + e^-$$
$$(2, 8, 1) \quad (2, 8)$$
$$Cl + e^- \rightarrow Cl^-$$
$$(2, 8, 7) \quad (2, 8, 8)$$
$$Na^+ + Cl^- \rightarrow Na^+Cl^-$$

इस प्रकार जब आयनिक यौगिक का निर्माण होता है तो एक परमाणु द्वारा छोड़े गये इलेक्ट्रॉन की संख्या दूसरे परमाणु द्वारा ग्रहण किये गये इलेक्ट्रॉन की संख्या के बराबर होती है। अतः इस प्रकार निर्मित अणु वैद्युत उदासीन होता है।

2. मैग्निशियम क्लोराइड का निर्माण –

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$$
$$(2, 8, 2) \quad (2, 8)$$
$$Cl + e^- \rightarrow Cl^-$$
$$(2, 8, 7) \quad (2, 8, 8)$$
$$Mg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Cl^- Mg^{++} Cl^- \text{ या } MgCl_2$$

इस प्रक्रिया में मैग्नीशियम परमाणु दो इलेक्ट्रॉन त्याग कर Mg^{2+} आयन का निर्माण करता है जो दो क्लोराइड आयनों के साथ आयनिक आबंध बनाकर $MgCl_2$ अणु का निर्माण करते है।

वैद्युत धनीय तत्त्व (IA और IIA) से वैद्युत ऋणीय तत्त्व (VIA और VIIA) में इलेक्ट्रॉनों के पूर्ण स्थानान्तरण से धनायन एवं ऋणायन बनते है, जिनके अष्टक पूर्ण होते है। इस प्रकार ये विपरीत आवेशित आयन स्थिर वैद्युत आकर्षण बलों से बन्धकर आयनिक यौगिक का निर्माण करते है।

आयनिक यौगिकों के गुण –

1. **भौतिक अवस्था :** साधारणतः आयनिक यौगिक ठोस अवस्था में होते है क्योंकि वे स्थिर वैद्युत आकर्षण बल द्वारा एक निश्चित अवस्था में संकुलित होकर रहते हैं जिसे क्रिस्टल जालक कहते है।
2. **गलनांक और क्वथनांक** : आयनिक यौगिकों में विपरीत आवेशित आयनों के बीच प्रबल स्थिर वैद्युत आकर्षण बल होता है। इन प्रबल बलों को तोड़ने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अतः इनके गलनांक उच्च होते है परिणामस्वरूप क्वथनांक भी ऊँचे होते हैं।
3. **विलेयता** : ये यौगिक ध्रुवीय विलायकों जैसे H_2O, NH_3 एवं HF आदि में विलेय होते है। जबकि अध्रुवीय विलायकों जैसे CCl_4, $CHCl_3$ एवं C_6H_6 आदि में अविलेय होते है।
4. **वैद्युत चालकता** : आयनिक यौगिकों की संगलित अवस्था में और विलयन में आयन विचरण के लिये स्वतंत्र हो जाते है इस कारण आयनिक यौगिक विद्युत का संचालन करते है।
5. **भंगुर प्रकृति** : आयनिक यौगिक भंगुर होते है। यदि यौगिक पर बाह्य बल लगाया जाता है तो आयनों की एक परत दूसरी परत के ऊपर समतल के सहारे खिसक जाती है और समान आवेश पास–पास आ जाते है। जिससे उनके मध्य प्रतिकर्षण होने के कारण यौगिक भंगुर हो जाता है।
6. **आयनिक अभिक्रियाएं** : विपरीत आवेशित आयनों के मध्य आकर्षण के कारण आयनिक अभिक्रियाएं बहुत शीघ्रता से होती है। इन्हें तात्क्षणिक अभिक्रियाएं कहते है।
   जैसे – $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$
7. **समावयवता और समाकृतिकता** : आयनिक यौगिक समावयवता प्रदर्शित नहीं करते है। बहुत से आयनिक यौगिकों की समान प्रकार की क्रिस्टल संरचना होती है। इस गुण को समाकृतिकता (Isomorphism) कहते है। समइलेक्ट्रॉनिक आयनों वाले यौगिकों में ही यह गुण पाया जाता है। जैसे NaF एवं MgO समाकृतिक है।

3.3.2 सहसंयोजक आबंध (Covalent Bond) –

दो समान या लगभग समान वैद्युत ऋणता वाले परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन का आदान–प्रदान नहीं हो सकता है तो ये परमाणु आपस में इलेक्ट्रॉन साझा करते है एवं दोनों परमाणु इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर खींचने की समान प्रवृत्ति रखते है। लुइस ने बताया है कि ये परमाणु परस्पर इलेक्ट्रॉन का साझा करके अपना अष्टक पूर्ण करते है। इस प्रकार साझा किया गया सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म दोनों परमाणुओं के साथ गिना जाता है। इस प्रकार दो परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन के साझे से बना आबंध सहसंयोजक आबंध कहलाता है तथा इस तरह से बने यौगिक सहसंयोजक यौगिक कहलाते है। किसी तत्त्व के द्वारा साझे के लिए दिये गये अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या को उस तत्त्व की सहसंयोजकता कहते है। किसी परमाणु के आबन्ध निर्माण में केवल संयोजकता कोश के इलेक्ट्रॉन ही भाग लेते है। जिसे लुइस ने बिन्दु सूत्र से प्रदर्शित किया है। यह लुइस संरचना के नाम से जाना जाता है। जैसे :

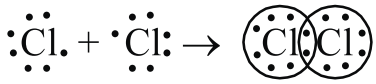
(अ) हाइड्रोजन अणु (H_2): हाइड्रोजन के प्रत्येक परमाणु में केवल एक इलेक्ट्रॉन होता है। दो हाइड्रोजन परमाणुओं के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म का साझा होता है। इस प्रकार दो हाइड्रोजन परमाणु निकटतम उत्कृष्ट गैस हीलियम जैसी स्थायी संरचना प्राप्त कर लेते है। हाइड्रोजन की सहसंयोजकता एक होती है।

$$H\bullet + \bullet H \rightarrow H{:}H$$

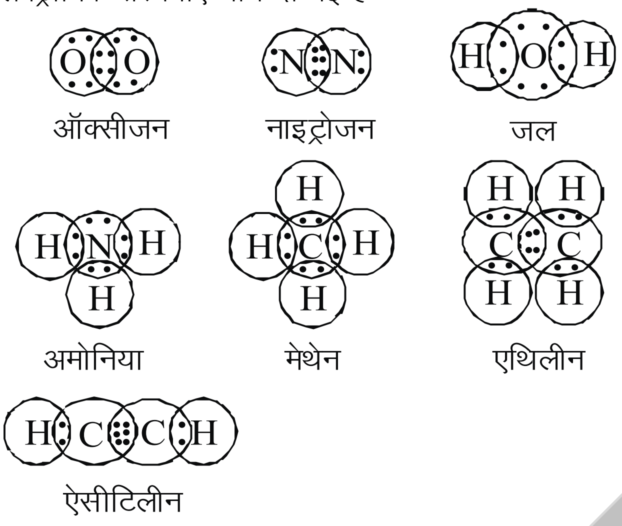
हाइड्रोजन के दो परमाणु

(ब) क्लोरीन अणु (Cl_2): क्लोरीन परमाणु के संयोजकता कोश में 7 इलेक्ट्रॉन होते है। स्थायी विन्यास प्राप्त करने के लिए प्रत्येक क्लोरीन परमाणु अपने एक–एक इलेक्ट्रॉन का साझा करते है।

BSER



इसी प्रकार O_2, N_2, NH_3, H_2O, CH_4, C_2H_4 एवं C_2H_2 की इलेक्ट्रॉनिक संरचनाएँ नीचे दी गई है –



सहसंयोजक यौगिकों के गुण –

1. **भौतिक अवस्था** : सहसंयोजक यौगिक साधारण ताप पर प्रायः गैसीय अवस्था अथवा द्रव के रूप में होते है। इनके अणुओं में परस्पर आकर्षण प्रायः कम होता है। अतः ये आयनिक यौगिकों के आयनों के समान पास–पास नहीं रहते है। विशिष्ट संरचना के कारण कुछ सहसंयोजक यौगिक या अणु ठोस होते है। जैसे हीरा, सिलिकनकार्बाइड आदि।
2. **गलनांक एवं क्वथनांक** : सहसंयोजक यौगिक के मध्य दुर्बल वान्डरवाल बल उपस्थित रहता है। इस कारण इनके गलनांक एवं क्वथनांक निम्न होते है क्योंकि वान्डरवाल बलों को ऊर्जा की थोड़ी सी मात्रा देकर तोड़ा जा सकता है।
3. **वैद्युत चालकता** : ये साधारणतः संगलित एवं विलेय अवस्था में भी विद्युत के कुचालक होते है क्योंकि विद्युत धारा का प्रवाह करने के लिए इनमें आयन अथवा इलेक्ट्रॉन मुक्त अवस्था में नहीं पाये जाते है।
4. **विलेयता** : सहसंयोजक यौगिक अध्रुवीय विलायकों में जैसे CCl_4, $CHCl_3$ एवं C_2H_2 आदि में विलेय होते है किन्तु ध्रुवीय विलायकों जैसे H_2O, NH_3 आदि में अविलेय होते है।
5. **रासायनिक अभिक्रियाऐं** : सहसंयोजक यौगिकों की अभिक्रियाएं आण्विक अभिक्रियाएं होने से प्रायः धीमी गति से सम्पन्न होती है। इन अभिक्रियाओं में साधारणतः बन्ध विभक्त होता है तथा अन्य समूह का प्रतिस्थापन या योग होता है। जैसे :

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

6. **समावयवता** : सहसंयोजक आबन्धों के दिशात्मक होने के कारण सहसंयोजक होने के कारण सहसंयोजक यौगिकों में त्रिविम समावयवता की सम्भावना रहती है।

परिवर्तनशील संयोजकता (Variable Valency) – यदि कोई तत्त्व एक से अधिक सहसंयोजकता प्रदर्शित करता है तो इस सहसंयोजकता को परिवर्तनशील सहसंयोजकता कहते है। जैसे फास्फोरस PCl_3 व PCl_5 यौगिक बनाता है, यहां फास्फोरस +3, +5 सहसंयोजकता प्रदर्शित करता है। इसी प्रकार SF_4, SF_6 में सल्फर +4, +6 सहसंयोजकता प्रदर्शित करता है।

परिवर्तनशील सहसंयोजकता के आधार पर कुछ अणुओं/यौगिकों के गुणों की सही व्याख्या की जा सकती है। जैसे :–

1. वातावरण में PCl_5 पाया जाता है परन्तु NCl_5 नहीं पाया जाता है क्योंकि फास्फोरस में d कक्षक पाया जाता है जिससे वह +5 संयोजकता दर्शाता है। नाइट्रोजन में d कक्षक नहीं होने से वह +3 संयोजकता ही दर्शाता है।
2. CCl_4 जल में स्थायी रहता है परन्तु $SiCl_4$ जल में टूट जाता है। इसका प्रमुख कारण Si में खाली d कक्षक की उपलब्धता होना तथा इसकी अधिकतम संयोजकता 6 होती है। इससे $SiCl_4$ पानी के अणुओं से अतिरिक्त आबंध बनाता है जिससे जल के अणु $SiCl_4$ से क्रिया करके HCl अणु बना लेते है।

3.3.3 उप सहसंयोजक आबंध (Coordinate Bond) –

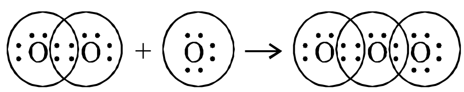
उप सहसंयोजक आबंध के संयोजन में भाग लेने वाले परमाणुओं में साझे का इलेक्ट्रॉन युग्म केवल एक परमाणु द्वारा दिया जाता है। जो इलेक्ट्रॉन युग्म देता है उसे दाता परमाणु कहते है और जो परमाणु इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करता है, उसे ग्राही परमाणु कहते हैं। अतः उपसहसंयोजक आबंध को इसी कारण अर्द्ध ध्रुवीय आबंध भी कहते है। उप सहसंयोजक बंध एक तीर द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। तीर का चिन्ह दाता परमाणु की ओर से ग्राही परमाणु की तरफ होता है।

$$A : + B = A : B \text{ या } A \rightarrow B$$

दाता परमाणु   ग्राही परमाणु

जैसे –

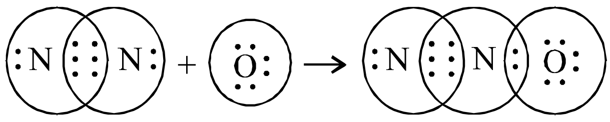
1. ओजोन अणु : ओजोन अणु में दो ऑक्सीजन परमाणु दो सहसंयोजक आबन्ध से जुड़े रहते है तथा एक ऑक्सीजन परमाणु उप सहसंयोजक आबंध से जुड़ा रहता है।



$$\text{या } O = O \rightarrow O$$

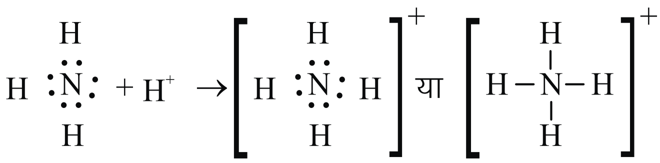
BSER

2. नाइट्रस ऑक्साइड : N_2O में दोनों नाइट्रोजन परमाणु सहसंयोजक आबंध से जुड़े रहते है तथा ऑक्सीजन का परमाणु एक नाइट्रोजन से उप सहसंयोजक आबंध द्वारा जुड़ा रहता है।



या $N \equiv N \rightarrow O$

3. अमोनियम आयन (NH_4^+) :



उपसहसंयोजक यौगिकों के गुण –

1. गलनांक एवं क्वथनांक : उप सहसंयोजक यौगिकों के गलनांक एवं क्वथनांक आयनिक यौगिकों से कम एवं सहसंयोजक यौगिकों से अधिक होते है। इसका प्रमुख कारण उप सहसंयोजक यौगिकों के परमाणुओं पर आंशिक आवेश का होना है।

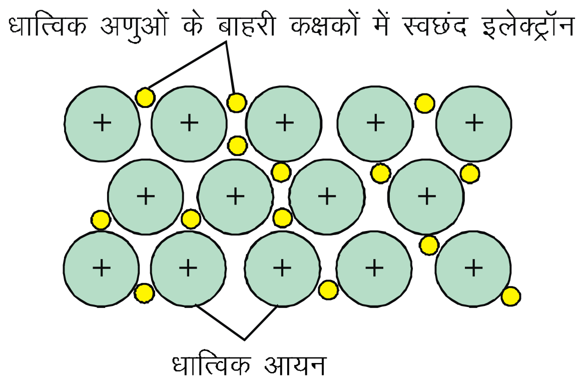
2. चालकता : उपसहसंयोजक यौगिकों के विलयन में आयन नहीं होते है। अतः इनके विलयन विद्युत के कुचालक होते है।

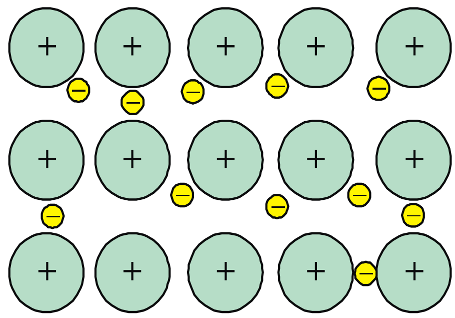
3. विलेयता : ये जल में अविलेय होते है जबकि अध्रुवीय विलायकों में विलेय होते है।

4. समावयवता : उप सहसंयोजक आबंध वाले यौगिक सहसंयोजक आबंध की तरह दिशात्मक होते है। अतः समावयवता दर्शातें है।

3.3.4 धात्विक आबंध (Metallic Bonds) –

धात्विक आबंध एक प्रकार का रासायनिक आबंध हैं जो कि धात्विक तत्त्वों के अणुओं के बीच पाया जाता हैं। यह आबंध उनको विशिष्ट गुण प्रदान करते हैं। लेकिन अधात्विक तत्त्वों के अणुओं के बीच यह आबंध नहीं पाया जाता हैं। दो अणुओं के मध्य आबंध की तुलना में जब इलेक्ट्रॉन्स को धातुओं के बहुत से अणुओं द्वारा आपस में उपयोग किया जाता हैं तो उस आबंध को धात्विक आबंध कहते हैं।





जब संयोजक इलेक्ट्रॉन वास्तविक अणु से अलग हो जाता हैं तो धातु के अणु धनायन मे परिवर्तित हो जाते हैं। इस आबंध के कारण ही धातुओं के विशिष्ट गुण होते हैं जैसे –

1. धातु आघात वर्धनीय (malleable) होते है अथार्त इनको एक विशिष्ट आकृति प्रदान की जा सकती हैं।
2. धातुओं को खींच कर तार बनाया जा सकता हैं अर्थात् इनमें तन्यता (ductile) का गुण पाया जाता हैं।
3. ये विद्युत के सुचालक होते हैं।

महत्त्वपूर्ण बिन्दु

1. अणु में परमाणुओं के मध्य पाये जाने वाले आकर्षण बल को रासायनिक आबंध कहते है। रासायनिक आबंध के कारण बने अणुओं में स्वतंत्र परमाणुओं की तुलना में अधिक स्थायित्व पाया जाता है।
2. किसी तत्त्व का परमाणु दूसरे परमाणु के साथ जितने इलेक्ट्रॉन का आदान–प्रदान करता है अथवा जितने इलेक्ट्रॉन युग्मों का साझा करता है, वह उस तत्त्व की संयोजकता कहलाती है।
3. संयोजकता का इलेक्ट्रॉनिक सिद्धान्त सर्वप्रथम कॉसेल एवं लुइस ने दिया जिसके अनुसार बंध का निर्माण अष्टक नियम के आधार पर होता है अर्थात प्रत्येक परमाणु अपने बाह्य कक्षकों में आठ इलेक्ट्रॉन प्राप्त करके निकटतम उत्कृष्ट गैस के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास जैसे विन्यास प्राप्त करते है।
4. BF_3, $BeCl_2$, $AlCl_3$, PCl_5, SF_6, $FeCl_3$ तथा $MnCl_2$ अणुओं में अष्टक नियम का पालन नहीं होता है।
5. NaF एवं MgO समाकृतिक होते है। रासायनिक बंध मुख्य रूप से चार प्रकार के होते हैं। आयनिक आबंध, सहसंयोजक आबंध, उप सहसंयोजक आबंध एवं धात्विक आबंध।
6. जब एक परमाणु के संयोजक कक्षकों से 1 या अधिक इलेक्ट्रॉन दूसरे परमाणु पर पूर्णतः स्थानान्तरित हो जाते है जिससे धनायन व ऋणायन बनते है। इस आबंध को आयनिक आबंध कहते है।

BSER

7. जब आपस में संयोग करने वाले परमाणु एक दूसरे के मध्य 1 या अधिक इलेक्ट्रॉन युग्मों का साझा करके आबंध बनाते है उसे सहसंयोजक आबंध कहते है।
8. जब संयोग में भाग लेने वाले परमाणुओं में कोई एक परमाणु साझे के लिए इलेक्ट्रॉन युग्मों को स्थानान्तरित करता है तो इस प्रकार बने आबंध को उप सहसंयोजक आबंध कहते है।
9. दो अणुओं के मध्य आबंध की तुलना में जब इलेक्ट्रॉन्स को धातुओं के बहुत से अणुओं द्वारा आपस में उपयोग किया जाता हैं तो उस आबंध को धात्विक आबंध कहते हैं।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. कॉसेल एवं लुइस ने संयोजकता का इलेक्ट्रॉनिक सिद्वान्त किस वर्ष में दिया –
   (अ) 1906 (ब) 1910
   (स) 1916 (द) 1920
2. किसी परमाणु के कौनसे कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन उसके संयोजी इलेक्ट्रॉन कहलाते हैं –
   (अ) मध्य (ब) बाह्य
   (स) आंतरिक (द) उपरोक्त सभी
3. नाइट्रोजन अणु में आबंध बनने में प्रयुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या है –
   (अ) 2 (ब) 3
   (स) 4 (द) 6
4. निम्नलिखित में से किस अणु में अष्टक का नियम लागू नहीं होता –
   (अ) H_2O (ब) BF_3
   (स) CH_4 (द) $CHCl_3$
5. निम्नलिखित में से सहसंयोजक यौगिक है –
   (अ) CaO (ब) KCl
   (स) Na_2S (द) H_2
6. ध्रुवीय यौगिक कौन–से विलायकों में विलेय होते हैं –
   (अ) ध्रुवीय (ब) अध्रुवीय
   (स) सहसंयोजक (द) उपरोक्त सभी
7. आयनिक आबंध में त्यागे या ग्रहण किये गये इलेक्ट्रॉन की संख्या को कहते हैं –
   (अ) वैद्युत संयोजकता (ब) ऋण विद्युत तत्त्व
   (स) वैद्युत चालकता (द) सहसंयोजकता
8. N_2O अणु में उपस्थित आबंधों के प्रकार हैं –
   (अ) केवल आयनिक
   (ब) केवल सहसंयोजक
   (स) सहसंयोजक एवं उपसहसंयोजक
   (द) आयनिक एवं सहसंयोजक
9. समइलेक्ट्रॉनिक आयनों वाले यौगिक आपस में एक दूसरे के क्या होते हैं –
   (अ) समाकृतिक (ब) सहसंयोजक
   (स) उपसहसंयोजक (द) उपरोक्त सभी
10. यदि कोई तत्त्व एक से अधिक सहसंयोजकता प्रदर्शित करता है तो इस सहसंयोजकता को कहते हैं –
    (अ) परिवर्तनशील सहसंयोजकता
    (ब) समाकृतिकता
    (स) संयोजकता
    (द) उपरोक्त में से कोई नहीं

अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :–

11. परिवर्तनशील सहसंयोजकता को परिभाषित कीजिए।
12. उप सहसंयोजक आबंध को परिभाषित कीजिए।
13. MgF_2 का इलेक्ट्रोनिक सूत्र लिखिए।
14. उप सहसंयोजक यौगिको के दो उदाहरण दीजिए।
15. H_2O एवं C_2H_2 की इलेक्ट्रॉनिक संरचना लिखिए।

लघुत्तरात्मक प्रश्न :–

16. अष्टक का नियम क्या हैं?
17. विधुत संयोजकता एवं सहसंयोजकता से आप क्या समझते हैं?
18. अष्टक के प्रसार से आप क्या समझते हैं?
19. अर्द्ध ध्रुवीय आबंध से आप क्या समझते हैं?

निबंधात्मक प्रश्न :–

20. संयोजकता के इलेक्ट्रॉनिक सिद्वान्त को विस्तार पूर्वक समझाइए?
21. कुछ उदासीन अणुओं के उदाहरण देते हुये समझाइए कि किस प्रकार ये अष्टक नियम के अपवाद हैं?
22. समझाइए –
    (i) वैद्युत संयोजक यौगिक सुचालक तथा सहसंयोजक यौगिक कुचालक होते हैं।
    (ii) वैद्युत संयोजक यौगिक जल में घोलने पर आयनित हो जाते हैं।
    (iii) HCl में सहसंयोजक आबंध होते हुये भी आयनित हो जाता है।

उत्तरमाला

1. (स) 2. (ब) 3. (द) 4. (ब) 5. (द) 6. (अ) 7. (अ)
8. (स) 9. (अ) 10. (अ)

अध्याय–4
रेडॉक्स अभिक्रियाएँ एवं आयनिक साम्य
REDOX REACTIONS AND IONIC EQUILIBRIUM

प्रस्तुत अध्याय में ऑक्सीकरण एवं अपचयन का सिद्धान्त, इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा, ऑक्सीकरण मान, वैद्युत अपघटन सिद्धान्त, आयनिक साम्य से तात्पर्य, अम्ल–क्षार की **आरेनियस** अवधारणा, अम्ल–क्षारों का वियोजन, जल का आयनिक गुणनफल, पी.एच. अवधारणा, बफर विलयन, अम्ल–क्षार अनुमापन, विलेयता गुणनफल और उसके उपयोग, समआयन प्रभाव का अध्ययन करेंगे।

4.1 रेडॉक्स अभिक्रियाएँ (Redox Reactions)

पदार्थों का एक दूसरे में परिवर्तन विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं द्वारा होता है। इनका एक महत्वपूर्ण समूह रेडॉक्स अभिक्रियाएं हैं। इनका उपयोग कृषि विज्ञान, जीव विज्ञान, औद्योगिक क्षेत्रों में होता है। रेडॉक्स (Redox) शब्द, (अपचयन) Reduction के Red व Oxidation (ऑक्सीकरण) के Ox से मिलकर बना है। अतः रेडॉक्स अभिक्रिया में ऑक्सीकरण व अपचयन दोनों अभिक्रियाएं सम्मिलित हैं। रेडॉक्स अभिक्रियाओं के विस्तृत एवं सुस्पष्ट ज्ञान के लिए ऑक्सीकरण एवं अपचयन के सिद्धान्त की जानकारी आवश्यक है।

4.1.1 ऑक्सीकरण एवं अपचयन सिद्धान्त (Theory of Oxidation and Reduction)

ऑक्सीकरण एवं अपचयन की परम्परागत अवधारणा के अनुसार पद ऑक्सीकरण व अपचयन निम्नलिखित प्रकार की अभिक्रियाओं को समझाने के लिए प्रयुक्त किये गये –

ऑक्सीकरण (Oxidation) – ऑक्सीकरण वह रासायनिक अभिक्रिया है जिसमें किसी पदार्थ से – (अ) ऑक्सीजन का संयोग हो, अथवा (ब) विद्युत ऋणी तत्त्व या मूलक का संयोग हो, अथवा (स) हाइड्रोजन का निष्कासन हो, अथवा (द) धन विद्युती तत्त्व या मूलक का निष्कासन हो। उदाहरणार्थ –

(अ) ऑक्सीजन का संयोग –

(i) वायु में जलाने पर तत्त्वों का ऑक्साइडों में परिवर्तन–

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ (कार्बन का CO_2 में ऑक्सीकरण)

$2Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO$ (मैग्नीशियम का MgO में ऑक्सीकरण)

$S + O_2 \rightarrow SO_2$ (सल्फर का SO_2 में ऑक्सीकरण)

(ii) वायुमण्डलीय ऑक्सीजन का अवशोषण –

$2HNO_2 + O_2 \rightarrow 2HNO_3$ (HNO_2 का HNO_3 में ऑक्सीकरण)
नाइट्रस अम्ल नाइट्रिक अम्ल

$CH_3CHO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3COOH$ (एथेनैल का एथेनोइक अम्ल में ऑक्सीकरण)

(iii) अन्य पदार्थों से ऑक्सीजन प्राप्त करके –

$Na_2SO_3 + H_2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$ (Na_2SO_3 (सोडियम सल्फाइट) का Na_2SO_4 में ऑक्सीकरण)

(ब) ऋण विद्युती तत्त्व या मूलक का संयोग –

$2\,Fe + 3\,F_2 \rightarrow 2\,FeF_3$ (Fe का FeF_3 (फैरिक फ्लोराइड) में ऑक्सीकरण)

(स) हाइड्रोजन का निष्कासन –

$H_2S + Cl_2 \rightarrow S + 2\,HCl$ (H_2S का S में ऑक्सीकरण)

$4HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$ (HCl का Cl_2 में ऑक्सीकरण)

(द) धन विद्युती तत्त्व या मूलक का निष्कासन –

$2\,Hg_2Cl_2 \rightarrow 2\,HgCl_2 + 2Hg$
(मरक्यूरस क्लोराइड) (मरक्यूरिक क्लोराइड)
(Hg_2Cl_2 का $HgCl_2$ में ऑक्सीकरण)

$2\,KI + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2\,KCl$ (पोटैशियम आयोडाइड (KI) का I_2 में ऑक्सीकरण)

$2\,K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2\,KMnO_4 + 2\,KCl$
(पोटैशियम मैग्नेट) (पोटैशियम परमैग्नेट)
(K_2MnO_4 का $KMnO_4$ में ऑक्सीकरण)

BSER

अपचयन (Reduction) – अपचयन वह अभिक्रिया है, जिसमें किसी पदार्थ से (अ) हाइड्रोजन का संयोग होता है, अथवा (ब) धन विद्युती तत्त्व या मूलक का संयोग होता है, अथवा (स) ऑक्सीजन का निष्कासन होता है, अथवा (द) ऋण विद्युती तत्त्व या मूलक का निष्कासन होता है।

उदाहरणार्थ –

(अ) हाइड्रोजन का संयोग –

$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2\,HCl$ (Cl_2 का HCl में अपचयन)

$N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3$ (N_2 का NH_3 (अमोनिया) में अपचयन)

$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ (एथीन का एथेन में अपचयन)

(ब) धन विद्युती तत्त्व या मूलक का संयोग –

$I_2 + Hg \rightarrow HgI_2$
(मरक्यूरिक आयोडाइड)

(धन विद्युती तत्त्व Hg के I_2 से संयोग के कारण)

$CuCl_2 + Cu \rightarrow Cu_2Cl_2$
(क्यूप्रिक क्लोराइड) (क्यूप्रस क्लोराइड)

(धन विद्युती तत्त्व Cu के संयोग से $CuCl_2$ का Cu_2Cl_2 में अपचयन)

(स) ऑक्सीजन का निष्कासन –

$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ (CuO का Cu में अपचयन)

$H_2O + C \rightarrow CO + H_2$ (H_2O का H_2 में अपचयन)
(भाप) (रक्त तप्त कोक) (भाप अंगार गैस)

$2\,HgO \xrightarrow{\Delta} 2Hg + O_2$
(मरक्यूरिक ऑक्साइड)

(HgO से ऑक्सीजन के निष्कासन से Hg में अपचयन)

(द) ऋण विद्युती तत्त्व या मूलक का निष्कासन –

$2\,HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$
(मरक्यूरिक क्लोराइड) (मरक्यूरस क्लोराइड)

($HgCl_2$ से ऋण विद्युती मूलक Cl^- के निष्कासन से Hg_2Cl_2 में अपचयन)

$2\,FeCl_3 + H_2S \rightarrow 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S$
(फैरिक क्लोराइड) (फैरस क्लोराइड)

($FeCl_3$ से ऋण विद्युती मूलक Cl^- के निष्कासन से $FeCl_2$ में अपचयन)

नोट – 1. उपरोक्त सभी अभिक्रियाओं को ध्यानपूर्वक देखने पर इस बात का आभास हो जाता है कि ऑक्सीकरण (Oxidation) व अपचयन (Reduction) हमेशा साथ–साथ घटित होते हैं। इसलिए इनके लिए **रेडॉक्स (Redox)** शब्द दिया गया।

उदाहरणार्थ –

$$2\,Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO$$

इस अभिक्रिया में ऑक्सीजन के साथ संयोग होने के कारण मैग्नीशियम (Mg) का ऑक्सीकरण हो रहा है तथा साथ–साथ ऑक्सीजन (O_2) का अपचयन भी हो रहा है, क्योंकि इससे धनविद्युती तत्त्व मैग्नीशियम (Mg) का संयोग हो रहा है।

2. रेडॉक्स अभिक्रिया में वह पदार्थ जिसका ऑक्सीकरण होता है वह अपचायक (Reductant) के रूप में तथा वह पदार्थ जिसका अपचयन होता है, वह ऑक्सीकारक (Oxidant) के रूप में कार्य करता है। उपरोक्त उदाहरण में O_2 ऑक्सीकारक है तथा Mg अपचायक है।

4.1.2 इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा (Electronic Concept)–

यद्यपि ऑक्सीकरण एवं अपचयन की परम्परागत अवधारणा आज भी मान्य है किन्तु कुछ अभिक्रियाओं के लिए विद्युत ऋणता के सावधानीपूर्वक अनुप्रयोग से ही ऑक्सीकरण एवं अपचयन का निष्कर्ष निकाल सकते हैं।

उदाहरणार्थ –

(i) $2\,Na + H_2 \rightarrow 2\,NaH$,

(ii) $O_2 + 2\,F_2 \rightarrow 2\,OF_2$

अभिक्रिया (i) में Na का ऑक्सीकरण होता है जबकि यह हाइड्रोजन से संयोग करता है, इसका कारण हाइड्रोजन की विद्युत ऋणता Na से अधिक होना है, अतः Na का अधिक विद्युत ऋणी तत्त्व H_2 से संयोग के फलस्वरूप इसका ऑक्सीकरण होता है। इसी प्रकार फ्लुओरीन की विद्युत ऋणता ऑक्सीजन से अधिक होने के कारण अभिक्रिया (ii) में फ्लुओरीन का ऑक्सीजन से संयोग के उपरान्त भी अपचयन होता है। इसलिए ऑक्सीकरण एवं अपचयन को व्यापक रूप में परिभाषित करने के लिए इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा दी गयी। यह ऑक्सीकरण एवं अपचयन की आधुनिक संकल्पना भी कहलाती है। इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा ऑक्सीकरण व अपचयन को इलेक्ट्रॉन के परित्याग व ग्रहण के रूप में परिभाषित करती है –

ऑक्सीकरण (Oxidation) – इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा के आधार पर ऑक्सीकरण वह अभिक्रिया है, जिसमें कोई पदार्थ (परमाणु, अणु या आयन) एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन त्यागता है, जिससे उसके धनावेश में वृद्धि हो जाती है या ऋणावेश में कमी हो जाती है।

(i) परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन का परित्याग –
$Na \rightarrow Na^+ + e^-$, $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\,e^-$,
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3\,e^-$

(ii) अणु द्वारा इलेक्ट्रॉन का परित्याग –
$H_2O_2 \rightarrow 2\,H^+ + O_2 + 2\,e^-$
(H_2O_2 का दो इलेक्ट्रॉन त्यागकर O_2 में ऑक्सीकरण)
$H_2S \rightarrow 2\,H^+ + S + 2\,e^-$
(H_2S का $2\,e^-$ त्याग द्वारा S में ऑक्सीकरण)

(iii) धनायन द्वारा इलेक्ट्रॉन परित्याग कर धनावेश में वृद्धि –
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$, $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\,e^-$,

BSER

$Hg_2^{2+} \rightarrow 2\,Hg^{2+} + 2\,e^-$

(iv) ऋणायन द्वारा इलेक्ट्रॉन का परित्याग कर ऋणावेश में कमी –

$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$, $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^- + e^-$,

$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$
(थायोसल्फेट) (टेट्राथायेनेट)

$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + e^-$
(फैरोसायनाइड) (फैरीसायनाइड)

अपचयन (Reduction) – इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा के आधार पर अपचयन वह अभिक्रिया है, जिसमें कोई पदार्थ (परमाणु, अणु या आयन) एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है, जिससे उसके ऋणावेश में वृद्धि हो जाती है या धनावेश में कमी हो जाती है।

(i) परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर ऋणायन का बनना –
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$, $O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$,
$Cl + e^- \rightarrow Cl^-$, $N + 3e^- \rightarrow N^{3-}$

(ii) अणु द्वारा इलेक्ट्रॉन का ग्रहण करना –
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$, $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$,
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

(iii) धनायन द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर धनावेश में कमी –
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$,
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$, $2\,Hg^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+}$

(iv) ऋणायन द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर ऋणावेश में वृद्धि –

$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$,

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

रेडॉक्स अभिक्रिया (Redox Reaction) – इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा के आधार पर ऑक्सीकरण अभिक्रिया में पदार्थ इलेक्ट्रॉन त्यागकर ऑक्सीकृत होता है, अतः निश्चित ही उस अभिक्रिया में ऐसा पदार्थ होना चाहिए जो त्यागे गये इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण कर अपचयित हो सके। इस प्रकार ऑक्सीकरण एवं अपचयन एक दूसरे की पूरक अभिक्रियाएं हैं जो सदैव साथ–साथ ही घटित होती हैं। ऑक्सीकरण व अपचयन अभिक्रियाएं एक दूसरे के बिना अधूरी हैं। इन दोनों **अर्द्ध** अभिक्रियाओं (ऑक्सीकरण एवं अपचयन) के योग से ही अभिक्रिया सम्पूर्ण होगी ताकि एक पदार्थ द्वारा त्यागे गये इलेक्ट्रॉन दूसरे पदार्थ द्वारा ग्रहण किये जा सकें अर्थात् एक पदार्थ से दूसरे पर इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरण हो सके। यही सम्पूर्ण अभिक्रिया रेडॉक्स (Redox) अभिक्रिया कहलाती है, क्योंकि इसमें अपचयन (Reduction) एवं ऑक्सीकरण (Oxidation) दोनों प्रक्रम सम्मिलित हैं। इस प्रकार इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा के आधार पर रेडॉक्स अभिक्रिया को निम्नलिखित प्रकार परिभाषित कर सकते हैं– ''ऐसी रासायनिक अभिक्रिया जिसमें एक पदार्थ से दूसरे पदार्थ में इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरण होता है, ऑक्सीकरण–अपचयन या रेडॉक्स अभिक्रिया कहलाती है।''

रेडॉक्स अभिक्रिया दो **अर्द्ध** अभिक्रियाओं के योग से प्राप्त होती है–

(i) ऑक्सीकरण **अर्द्ध** अभिक्रिया (ii) अपचयन **अर्द्ध** अभिक्रिया

उदाहरणार्थ –

(i) कॉपर सल्फेट के विलयन में जस्ता डालने पर जिंक सल्फेट व कॉपर बनता है। इसकी रासायनिक समीकरण –

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

यह रेडॉक्स अभिक्रिया निम्नलिखित दो **अर्द्ध** अभिक्रियाओं से बनी है–

(अ) ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया –

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$ZnSO_4$ में Zn^{2+} व SO_4^{2-} आयन हैं। Zn से दो इलेक्ट्रॉन त्यागने से Zn^{2+} आयन बनते हैं। अतः Zn का $ZnSO_4$ में ऑक्सीकरण हुआ है।

(ब) अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया –

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (धात्विक परमाणु)

$CuSO_4$ में Cu^{2+} व SO_4^{2-} आयन हैं

ऑक्सीकरण **अर्द्ध** अभिक्रिया में Zn द्वारा त्यागे गये दो इलेक्ट्रॉन Cu^{2+} आयन द्वारा ग्रहण किये जाते हैं। अतः $CuSO_4$ का Cu में अपचयन हुआ है।

इस रेडॉक्स अभिक्रिया को निम्नलिखित प्रकार भी लिखकर दर्शा सकते हैं –

$2e^-$ का परित्याग (ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया)

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

$2e^-$ का ग्रहण (अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया)

(ii) इसी प्रकार सिल्वर नाइट्रेट विलयन में कॉपर डालने पर कॉपर नाइट्रेट बनने की अभिक्रिया को दर्शा सकते हैं।

$$\mathbf{Cu_{(s)} + 2\,AgNO_{3(aq)} \rightarrow Cu\,(NO_3)_{2(aq)} + 2\,Ag_{(s)}}$$

आयनिक रूप :

$$Cu_{(s)} + 2\,Ag^+_{(aq)} + 2\,NO^-_{3(aq)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,NO^-_{3(aq)} + 2\,Ag_{(s)}$$

या

$2e^-$ का ग्रहण (अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया)

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

$2e^-$ का परित्याग (ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया)

रेडॉक्स अभिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थों में एक ऑक्सीकारक

BSER

व दूसरा अपचायक होता है –

ऑक्सीकारक (Oxidant) – वह पदार्थ (अणु, आयन या परमाणु) जो रेडॉक्स अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है, अर्थात् अपचयित होता है, ऑक्सीकारक कहलाता है।

कुछ ऑक्सीकारक – (i) उच्च विद्युत ऋणी तत्त्व – O_2, F_2, Cl_2, Br_2 आदि।

(ii) उच्च धनावेश वाले संक्रमण धातुओं के यौगिक– $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, CrO_3, $HgCl_2$, $SnCl_4$ आदि।

(iii) उच्च धनावेश वाले यौगिक – HNO_3, H_2SO_5

अपचायक (Reductant) – वह पदार्थ (अणु, आयन या परमाणु) जो रेडॉक्स अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉन त्यागता है अर्थात् ऑक्सीकृत होता है, अपचायक कहलाता है।

कुछ अपचायक – (i) उच्च विद्युत धनी तत्त्व – Li, Na, K, Cs, Zn, Al व H_2 (हाइड्रोजन)।

(ii) निम्न धनावेश वाले यौगिक – $SnCl_2$, $FeSO_4$

(iii) हाइड्रोजन आयोडाइड (HI), हाइड्रोजन सल्फाइड (H_2S)

ऑक्सीकारक एवं अपचायक उभयगुण वाले पदार्थ – ऐसे पदार्थ जो इलेक्ट्रॉन का परित्याग व ग्रहण कर सकते हों, वे परिस्थिति के अनुसार ऑक्सीकारक व अपचायक दोनों तरह कार्य कर सकते हैं। उदाहरण – H_2O_2, SO_2, HNO_2

4.1.3 ऑक्सीकरण मान या ऑक्सीकरण अंक (Oxidation value or Oxidation Number)

"किसी यौगिक में किसी तत्त्व के परमाणु पर उपस्थित दिष्ट आवेश (वास्तविक या काल्पनिक) उसका ऑक्सीकरण अंक कहलाता है।"

यौगिक में तत्त्व का ऑक्सीकरण अंक (आ. अंक) उसकी ऑक्सीकरण स्थिति को दर्शाता है, जिसे निम्नलिखित नियमों के आधार पर निर्धारित किया जाता है –

(i) दो समान परमाणुओं के मध्य उपस्थित सहसंयोजक बन्ध का दोनों परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंक के लिए योगदान शून्य होता है।

(ii) दो असमान परमाणुओं के मध्य उपस्थित प्रत्येक सहसंयोजक बन्ध का अधिक विद्युतऋणता वाले तत्त्व के परमाणु के लिए ऑक्सीकरण अंक में योगदान –1 तथा कम विद्युत ऋणता वाले परमाणु के ऑक्सीकरण अंक में योगदान +1 होता है।

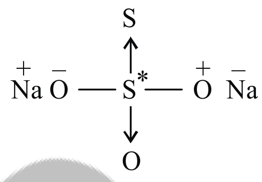
(iii) उपसहसंयोजक बन्ध का दाता परमाणु के ऑक्सीकरण अंक में +2 व ग्राही परमाणु के ऑक्सीकरण अंक में योगदान –2 होता है। जैसे – (I) A-B में B की विद्युतऋणता > A की विद्युतऋणता, तो A का ऑक्सीकरण अंक = +2 तथा B का आ.अं. = –2

(II) A=B में B की विद्युतऋणता >A की विद्युतऋणता, तो A का आ.अं. = +2 तथा B का आ.अं. = –2

(III) $A \rightarrow B$ में A का आ. अं. = + 2 व B का आ.अंक = –2

उदाहरणार्थ – $Na_2S_2O_3$ (सोडियम थायोसल्फेट) में केन्द्रीय परमाणु के ऑक्सीकरण अंक का निर्धारण :

संरचना –



केन्द्रीय परमाणु का आ.अंक –

$O - S^* - O$ आबन्धों के कारण = +1, +1

$S^* \rightarrow O$ के कारण = +2

$S^* \rightarrow S$ के कारण = +2

कुल आ.अं. = 1 + 1 + 2 + 2 = + 6

यौगिकों की संरचनाऐं तथा तत्त्वों की विद्युतऋणताऐं सदैव याद रखना कठिन होता है। इसलिए ऑक्सीकरण अंक ज्ञात करने के स्वेच्छ नियम दिये गये, जो निम्नलिखित हैं –

1. मुक्त अवस्था में तत्त्व के किसी भी परमाणु का ऑक्सीकरण अंक सदैव शून्य होता है, जैसे H_2 में H का, O_2 या O_3 में O का, P_4 में P का, S_8 में S का तथा हीरे व ग्रेफाइट में कार्बन का ऑक्सीकरण अंक शून्य होता है।

2. वर्ग–1 के तत्त्वों (Li, Na, K, Rb, Cs) का ऑक्सीकरण अंक अपने यौगिकों में सदैव +1 होता है।

3. वर्ग–2 में तत्त्वों (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) का ऑक्सीकरण अंक (अपने यौगिकों में ऑक्सीकरण अंक) = +2 होता है।

4. H का ऑक्सीकरण अंक (अपने यौगिकों में) = +1 होता हैं।

अपवाद – धातुओं के साथ हाइड्राइडों (MgH_2, LiH, NaH, AlH_4^-) में H ऑक्सीकरण अंक = –1 होता है।

5. ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक प्रायः अपने यौगिकों में –2 होता है।

अपवाद – (i) OF_2 में ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक = +2 होता है।

(ii) परऑक्साइड (O_2^{-2}) में ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक =–1 होता है।

(iii) सुपर ऑक्साइड (O_2^-) में ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक = – ½ होता है।

(iv) O_2F_2 में ऑक्सीजन का ऑक्सीकरण अंक = + 1 होता है।

6. फ्लुओरीन का ऑक्सीकरण अंक अपने सभी यौगिकों में सदैव –1 होता है।

7. मूलकों के ऑक्सीकरण अंक उन पर उपस्थित आवेश के बराबर होता है। **उदाहरणार्थ** –

BSER

(i) HCO_3^-, Br^-, Cl^-, I^-, NO_3^-, CN^-, OH^- सभी का ऑक्सीकरण अंक = – 1 है।

(ii) CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} सभी मूलकों में प्रत्येक का ऑक्सीकरण अंक = – 2 है।

(iii) PO_4^{3-}, BO_3^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-} सभी मूलकों में प्रत्येक का ऑक्सीकरण अंक = – 3 है।

(iv) NH_4^+, Na^+, K^+ के लिए प्रत्येक का ऑक्सीकरण अंक = +1 है।

(v) Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} के लिए प्रत्येक का ऑक्सीकरण अंक = +2 है।

8. उदासीन मूलकों का ऑक्सीकरण अंक = 0 होता है।

उदाहरणार्थ – CO, NH_3, H_2O, Py (पिरीडीन) का ऑक्सीकरण अंक = 0 है।

9. हैलोजन तत्त्वों (Cl, Br, I) का ऑक्सीकरण अंक प्रायः –1 होता है।

अपवाद – इनके ऑक्साइडों में व अन्तर हैलोजन यौगिकों में +1 से +7 तक हो सकता है।

10. उदासीन अणु में उपस्थित सभी परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंकों का बीजीय योग = 0 होता है, जबकि संकुल आयन में उस पर उपस्थित आवेश के तुल्य होता है। जैसे – $K_2Cr_2O_7 = 0$ किन्तु $Cr_2O_7^{2-} = -2$

11. किसी तत्त्व का ऑक्सीकरण अंक उसके संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या से अधिक नहीं हो सकता। p ब्लॉक के तत्त्वों के लिए उच्चतम ऑक्सीकरण अंक = (वर्ग संख्या –10) होता है।

उदाहरणार्थ – S के यौगिक जैसे H_2SO_5 व $H_2S_2O_8$ में S का ऑक्सीकरण अंक =+6 होता है, जबकि ऑक्सीजन परमाणुओं का ऑक्सीकरण अंक = –2 लेकर गणना करने पर क्रमशः +8 व +7 प्राप्त होता है। इसका कारण इनमें दो ऑक्सीजन परमाणु परॉक्साइड के रूप में होना हैं।

संक्षेप में ऑक्सीकरण अंक संकल्पना के आधार पर –

ऑक्सीकरण – वह रासायनिक अभिक्रिया जिसमें पदार्थ के प्रभावी तत्त्व के ऑक्सीकरण अंक में वृद्धि हो, ऑक्सीकरण कहलाती है तथा पदार्थ अपचायक कहलाता है, क्योंकि यह ऑक्सीकृत होता है।

अपचयन – वह रासायनिक अभिक्रिया जिसमें पदार्थ के प्रभावी तत्त्व के ऑक्सीकरण अंक में कमी हो, अपचयन कहलाती है तथा पदार्थ ऑक्सीकारक कहलाता है, क्योंकि यह अपचयित होता है।

उदाहरणार्थ –

$$2\,MnO_4^- + 5SO_2 + 2\,H_2O + H^+ \rightarrow 5\,HSO_4^- + 2\,Mn^{2+}$$

प्रभावी तत्त्व के आ. अं.: +7 (Mn), +4 (S) → +6 (S), +2 (Mn)

+4 → +6 : आ. अं. में वृद्धि (ऑक्सीकरण)

+7 → +2 : आ. अं. में कमी (अपचयन)

इस अभिक्रिया में –

ऑक्सीकारक पदार्थ – MnO_4^- (Mn के आ.अं. में कमी)

अपचायक पदार्थ – SO_2 (S के आ.अं. में वृद्धि)

- ऐसे पदार्थ जिनमें तत्त्व का ऑक्सीकरण अंक अधिकतम होता है, केवल ऑक्सीकारक के रूप में कार्य करते हैं। जैसे $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3, HIO_4 आदि।
- ऐसे पदार्थ जिनमें तत्त्व का ऑक्सीकरण अंक निम्नतम हो, केवल अपचायक के रूप में कार्य करते हैं। जैसे Li, Na, Mg, Zn, Al, H_2S, HI आदि।
- ऐसे पदार्थ जिनमें तत्त्व का ऑक्सीकरण अंक निम्नतम व अधिकतम के मध्य हो, ऑक्सीकारक व अपचायक दोनों के रूप में कार्य करते हैं। जैसे H_2O_2, HNO_2, SO_2 आदि।

ऑक्सीकरण अंक ज्ञात करने के पूर्व वर्णित नियमों के आधार पर किसी भी अणु अथवा संकुल आयन में उपस्थित दिये गये तत्त्व का ऑक्सीकरण अंक ज्ञात करने के लिए उसके परमाणु का ऑक्सीकरण अंक x मानकर ज्ञात करते हैं।

उदाहरण–1 : $KMnO_4$ में Mn का, $K_2Cr_2O_7$ में Cr का $Ni(CO)_4$ में Ni का व $[PtCl_6]^{2-}$ में Pt का ऑक्सीकरण अंक ज्ञात करना।

(i) $KMnO_4$ में Mn के लिए :

माना Mn का ऑक्सीकरण अंक = x है।

$1 \times (+1) + x + 4 \times (-2) = 0$

(K का ऑक्सीकरण अंक =+1,
O का ऑक्सीकरण अंक = –2)

या $1 + x - 8 = 0$

या $x = +7$

अतः Mn का ऑक्सीकरण अंक = +7

(ii) $K_2Cr_2O_7$ में Cr के लिए :

माना Cr का ऑक्सीकरण अंक = x है।

$2 \times (+1) + 2x + 7 \times (-2) = 0$

(K का ऑक्सीकरण अंक =+1,
O का ऑक्सीकरण अंक = –2)

या $2 + 2x - 14 = 0$

या $2x = +12$

$x = +6$

अतः Cr का ऑक्सीकरण अंक = +6

(iii) $Ni(CO)_4$ में Ni के लिए :

BSER

माना Ni का ऑक्सीकरण अंक = x है।

$x + 4 \times (0) = 0$

(CO का ऑक्सीकरण अंक = 0)

या $x = 0$

अतः Ni का ऑक्सीकरण अंक = 0 है।

(iv) $[PtCl_6]^{2-}$ में Pt के लिए :

माना Pt का ऑक्सीकरण अंक = x है।

$x + 6 \times (-1) = -2$

(Cl का ऑक्सीकरण अंक = –1)

या $x = 6 - 2$

या $x = +4$

अतः Pt का ऑक्सीकरण अंक = +4 है।

उदाहरण 2 : H_2SO_5 में S का ऑक्सीकरण अंक ज्ञात करना: H_2SO_5 में दो ऑक्सीजन परमाणु परॉक्साइड के रूप में होते हैं, जिनका ऑक्सीकरण अंक –1 है तथा शेष तीन ऑक्सीजन परमाणुओं का ऑक्सीकरण अंक – 2 है।

अतः H_2SO_5 को $H_2SO_3O_2$ के रूप में लिखकर ऑक्सीकरण अंक ज्ञात करते हैं।

∴ $2\times(+1) + x + 3 \times (-2) + 2 \times (-1) = 0$

या $2 + x - 8 = 0$

या $x = +6$

अतः S का ऑक्सीकरण अंक = +6 है।

ऑक्सीकरण अंक के उपयोग –

(i) अम्ल की प्रबलता : अम्ल की प्रबलता केन्द्रीय परमाणु का ऑक्सीकरण अंक।

अम्ल :–	$HClO_4$ >	$HClO_3$ >	$HClO_2$ >	$HClO$
ऑ.अंक :	+7	+5	+3	+1

(अम्ल प्रबलता का घटता क्रम)

(ii) क्षारक की प्रबलता :

क्षारक की प्रबलता $\dfrac{1}{\text{धातु का ऑ. अंक}}$

क्षार :	$NaOH$ >	$Mg(OH)_2$ >	$Al(OH)_3$
ऑ.अंक :	+1	+2	+3

(क्षारक प्रबलता का घटता क्रम)

(iii) ऑक्सीकारक एवं अपचायक का तुल्यांकी भार : किसी रेडॉक्स अभिक्रिया में ऑक्सीकारक पदार्थ इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके अपचयित होता है, जिसके फलस्वरूप उसके प्रभावी तत्त्व के ऑक्सीकरण अंक में कमी हो जाती है। इसी प्रकार अपचायक पदार्थ इलेक्ट्रॉन त्याग करके ऑक्सीकृत हो जाता है, जिसके फलस्वरूप उसके प्रभावी तत्त्व के ऑक्सीकरण अंक में वृद्धि हो जाती है। किसी ऑक्सीकारक पदार्थ का तुल्यांकी भार उसके भार भागों की वह संख्या होती है, जो एक इलेक्ट्रॉन का ग्रहण कर सके तथा अपचायक पदार्थ का तुल्यांकी भार उसके भार भागों की वह संख्या होती है, जो एक इलेक्ट्रॉन का त्याग कर सके।

ऑक्सीकारक का तुल्यांकी भार =

$$= \frac{\text{पदार्थ का मोलर द्रव्यमान}}{\text{प्रति अणु या परमाणु या आयन द्वारा ग्रहण किये गये इलेक्ट्रॉनों की संख्या अथवा ऑक्सीकरण अंक में हुई कमी}}$$

अपचायक का तुल्यांकी भार =

$$= \frac{\text{पदार्थ का मोलर द्रव्यमान}}{\text{प्रति अणु या परमाणु या आयन द्वारा त्यागे गये इलेक्ट्रॉनों की संख्या अथवा ऑक्सीकरण अंक में हुई वृद्धि}}$$

उदाहरण 3 : $KMnO_4$ का अम्लीय माध्यम में तुल्यांकी भार ज्ञात करना। अम्लीय माध्यम में $KMnO_4$ की अभिक्रिया निम्नानुसार होती है –

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5(O)$$

+7 (in $KMnO_4$) → +2 (in $MnSO_4$)

Mn के ऑक्सीकरण अंक में 5 की कमी

आयनिक समीकरण –

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$5e^-$ का ग्रहण

यहाँ $KMnO_4$ ऑक्सीकारक है

$KMnO_4$ का मोलर द्रव्यमान = 39 + 55 + (16 × 4) = 158

$KMnO_4$ का तुल्यांकी भार = $\dfrac{158}{5} = 31.6$

4.2 आयनिक–साम्य (Ionic Equilibrium)

ऐसे साम्य जिनमें केवल आयन सम्मिलित होते हैं, **आयनिक साम्य** कहलाते हैं। अनेक जैविक एवं पर्यावर्णीय प्रक्रियाओं में आयनिक–साम्य महत्वपूर्ण है। आयनिक साम्य तथा आयनिक साम्य के सिद्धान्तों की जानकारी से पूर्व ऐसे पदार्थों का ज्ञान होना चाहिए जो द्रव अवस्था या विलयन में वियोजित होकर आयन मुक्त करते हों। विलयन में आयनों की उपस्थिति का पता विलयन की विद्युत चालकता से हो जाता है, क्योंकि विलयन में विद्युत धारा का प्रवाह आयनों के द्वारा होता है। माईकल फैराड़े ने विलयन में पदार्थों की विद्युत चालकता के आधार पर उन्हें दो वर्गों में वर्गीकृत किया –

1. वैद्युत अपघट्य (Electrolyte) – वे पदार्थ जो जलीय

BSER

विलयन में घुलकर आयनों में अपघटित (वियोजित) हो जाते हैं, जिसके फलस्वरूप इनके विलयन में विद्युत का प्रवाह होता है, वैद्युत अपघट्य कहलाते हैं। **उदाहरण :** आयनिक यौगिक व प्रबल ध्रुवीय सहसंयोजक यौगिक। वैद्युत अपघट्य पदार्थों को पुनः दो वर्गों में वर्गीकृत किया गया है।

(अ) प्रबल वैद्युत अपघट्य (Strong Electrolyte) : वे वैद्युत अपघट्य पदार्थ जो विलयन में लगभग पूर्ण वियोजित होते हैं। अतः विलयन साधारण सान्द्रता पर ही उच्च चालकता दर्शाते हैं। **उदाहरण :**

लवण : $NaCl, KCl, Na_2CO_3, NH_4Cl, AlCl_3, KI$ आदि।

प्रबल अम्ल : $HClO_4, HCl, H_2SO_4, HNO_3$ आदि।

प्रबल क्षार : $NaOH, KOH, CsOH$ आदि।

(ब) दुर्बल वैद्युत अपघट्य (Weak Electrolyte) : वे वैद्युत अपघट्य पदार्थ जो विलयन में अल्प (अपूर्ण) वियोजित होते हैं। अतः इनके विलयन सामान्य सान्द्रता पर निम्न चालकता दर्शाते हैं। **उदाहरण :**

दुर्बल अम्ल : $CH_3COOH, H_2CO_3, HCN, C_6H_5COOH, H_2S, H_2CO_3$ आदि।

दुर्बल क्षार : $NH_4OH, Al(OH)_3, Cu(OH)_2$ आदि।

लवण : $HgCl_2, ZnCl_2$ आदि।

2. वैद्युत अनअपघट्य (Non-Electrolyte) – वे पदार्थ जो जलीय विलयन में घुलकर आयनों में अपघटित (वियोजित) नहीं होते हैं, जिसके फलस्वरूप इनके विलयन में विद्युत का प्रवाह नहीं होता है, वैद्युत अनअपघट्य कहलाते हैं। **उदाहरण–** सहसंयोजक यौगिक जैसे : शर्करा, यूरिया, ऐल्कोहॉल आदि।

किसी वैद्युत अपघट्य की पिघली अवस्था या उसके जलीय विलयन में विद्युत प्रवाहित करने पर द्रव्य के स्थानान्तरण के कारण उसका अपघटन हो जाता है इस क्रिया को **वैद्युत अपघटन (Electrolysis)** कहते हैं।

4.2.1 वैद्युत–अपघटन सिद्धान्त या वैद्युत वियोजन का सिद्धान्त (Theory of Electrolytic dissociation) –

वैद्युत अपघटन की क्रिया व वैद्युत अपघट्यों की प्रकृति एवं गुणों को स्पष्ट करने के लिए स्वान्टे **आरेनियस** (Svente Arrhenius) ने सन् 1887 में वैद्युत अपघटन सिद्धान्त या वैद्युत वियोजन के सिद्धान्त का प्रतिपादन किया। इसे आयनिक सिद्धान्त (Ionic Thoery) भी कहते हैं इसके प्रमुख बिन्दु निम्नलिखित हैं–

1. जब किसी वैद्युत अपघट्य पदार्थ (अम्ल, क्षारक या लवण) को जल में घोला जाता है तो वह दो प्रकार के वैद्युत आवेशित कणों में विभक्त हो जाता है। इन वैद्युत आवेशित कणों को आयन कहते हैं। इस क्रिया को आयनन (Ionisation) कहते हैं, वर्तमान में इस क्रिया को वियोजन (Dissociation) कहते हैं।

2. आयन वैद्युत आवेश युक्त परमाणु या परमाणुओं का समूह होता है। अतः धनावेशित परमाणु या परमाणुओं के समूह को धनायन व ऋणावेशित परमाणु या परमाणुओं के समूह को ऋणायन कहते है।

3. किसी वैद्युत अपघट्य के विलयन में मुक्त हुए सभी धनायनों पर उपस्थित धनावेशों की कुल संख्या मुक्त हुए सभी ऋणायनों पर उपस्थित ऋणावेशों की कुल संख्या के बराबर होती है। अतः वैद्युत अपघट्य का विलयन वैद्युतीय उदासीन होता है। जैसे –

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2\,Al^{3+} + 3\,SO_4^{2-}$$

दो Al^{3+} धनायनों पर कुल धनावेश = 2 × (+3) = +6

तीन SO_4^{2-} ऋणायनों पर कुल ऋणावेश = 3 × (–2) = –6

4. वैद्युत अपघट्य के विलयन में धनायन व ऋणायन पुनः संयुक्त होकर अनायनित अपघट्य के उदासीन अणु बनाते हैं इस प्रकार अनायनित वैद्युत अपघट्य के अणुओं तथा उसके आयनों के मध्य एक गतिक साम्य स्थापित हो जाता है। इसे आयनिक साम्य कहते हैं। इस साम्य पर द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम लागू किया जा सकता है।

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

साम्यावस्था पर द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम लागू करने पर –

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}, \quad K = \text{साम्य स्थिरांक}$$

5. वैद्युत अपघट्य का विलयन में वियोजन पूर्ण रूप में नहीं होता, इसका कुछ अंश ही आयनों में वियोजित होता है। अतः वैद्युत अपघट्य की घुली मात्रा का वह अंश जो आयनों में वियोजित होता है, वियोजन की मात्रा कहलाती है। इसे α (एल्फा) से दर्शाते हैं।

$$\text{वियोजन की मात्रा } (\alpha) = \frac{\text{वैद्युत अपघट्य के आयनों में वियोजित मोल}}{\text{विद्युत अपघट्य के घोले गये कुल मोल}}$$

6. वैद्युत अपघट्य के विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित की जाती है तो धनायन कैथोड की ओर तथा ऋणायन ऐनोड की ओर अभिगमन करते हैं। इसीलिए कैथोड की ओर – अभिगमन के कारण धनायन को केटायन (Cation) तथा एनोड की ओर अभिगमन के कारण ऋणायन को एनायन (Anion) कहते हैं। विलयन में विद्युत धारा के प्रवाह की कार्यविधि आयनों की विपरीत दिशा में गति के द्वारा समझाई जा सकती है।

7. किसी वैद्युत अपघट्य के विलयन की विद्युत चालकता आयनों की संख्या तथा उन पर उपस्थित आवेश की मात्रा पर निर्भर करती है।

8. वैद्युत अपघट्य के विलयन के गुण उसमें उपस्थित परमाणुओं के गुण न होकर आयनों के गुण होते हैं। जैसे : $CuSO_4$ विलयन

BSER

का नीला रंग Cu^{2+} आयनों के कारण होता है। इसी प्रकार किसी पदार्थ के अम्लीय गुण H^+ व क्षारकीय गुण OH^- आयनों के कारण होते हैं।

9. वैद्युत अपघट्य के विलयन के अणु संख्य गुणधर्म (Colligative properties) (जैसे परासण दाब, क्वथनांक में उन्नयन, हिमांक में अवनमन, वाष्पदाब में अवनमन) विलयन में उपस्थित आयनों (धनायनों व ऋणायनों) की संख्या से प्रभावित होते हैं। इन गुणों के मानों पर समान मोलर सान्द्रण वाले विलयनों के लिए वैद्युत अपघट्य का प्रभाव वैद्युत अनअपघट्यों की तुलना में अधिक होता है। जैसे 0.5 M NaCl का परासरण दाब 0.5 M यूरिया के परासरण दाब से अधिक होता है।

4.2.2 आयनिक साम्य से तात्पर्य (Meaning of Ionic Equilibrium) –

आरेनियस के वैद्युत अपघट्य वियोजन के सिद्धान्त के अनुसार विलयन में वैद्युत अपघट्य के अणु लगातार आयनों में वियोजित होते रहते हैं और साथ ही उसके आयन (धनायन एवं ऋणायन) संयुक्त होकर पुनः वैद्युत अपघट्य के उदासीन अणु बनाते रहते हैं जब दोनों विपरीत प्रक्रम एक समान वेग से होने लगते हैं तो विलयन में वैद्युत अपघट्य के आयनों (वियोजित वैद्युत अपघट्य) तथा वैद्युत अपघट्य के अणुओं (अवियोजित वैद्युत अपघट्य) के मध्य एक गतिक साम्य स्थापित हो जाता है। इसी साम्य को आयनिक साम्य कहते हैं। ऑस्टवाल्ड (Ostwald) ने यह बताया कि रासायनिक साम्य के समान ही आयनिक साम्य पर भी द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम को लागू किया जा सकता है।

माना कि एक द्विअंगी वैद्युत अपघट्य (Binary Electrolytes) AB जो विलयन में A^+ व B^- में वियोजित होता है। यदि प्रारम्भ में AB का एक मोल लेकर V लिटर विलयन बनाया गया है और इसके वियोजन की मात्रा "α" हो तो इसके साम्य को निम्नलिखित प्रकार से प्रदर्शित कर सकते हैं –

	$AB \rightleftharpoons$	A^+ +	B^-
प्रारम्भिक मोल	1	0	0
साम्य पर मोल	1–α	α	α
साम्य पर सक्रिय द्रव्यमान (सान्द्रता)	$\frac{1-\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$

$\left[\because \frac{1}{V}=C\right]$ C = मोलर सान्द्रता

या साम्य पर मोलर सान्द्रता	(1–α) C	Cα	Cα

उपरोक्त वियोजन साम्य पर द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के अनुप्रयोग से – $K=\frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$

$\because$ $[A^+] = [B^-] = C\alpha$ तथा $[AB] = (1-\alpha)\ C$

$$\therefore \quad K=\frac{C\alpha\times C\alpha}{C(1-\alpha)}=\frac{\alpha^2C}{(1-\alpha)} \quad \dots (1)$$

यहाँ K → वियोजन स्थिरांक, इसका मान दिये गये ताप पर किसी विशिष्ट अपघट्य के लिए निश्चित होता है।

अति दुर्बल वैद्युत अपघट्यों के लिए :

$$\alpha <<< 1,\ 1-\alpha \approx 1$$

अतः $K = \alpha^2C$

$$\text{या} \quad \alpha=\sqrt{\frac{K}{C}} \quad \dots (2)$$

किसी भी आयन की सान्द्रता

$$[A^+] \text{ या } [B^-] = C\alpha = \sqrt{KC} \quad \dots (3)$$

समी.(2) से $\frac{1}{\sqrt{C}}$ या $\sqrt{V}$ $\left[\because C=\frac{1}{V}\right]$

अतः "किसी दुर्बल वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा उसकी मोलर सान्द्रता के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती या तनुता के वर्गमूल के समानुपाती होती है।"

यही ऑस्टवाल्ड का तनुता नियम है।

नोट – ऑस्टवाल्ड तनुता नियम केवल दुर्बल वैद्युत अपघट्यों के लिए लागू होता है और प्रबल वैद्युत अपघट्यों के लिए पूर्णतया असफल होता है।

वियोजन की मात्रा को प्रभावित करने वाले कारक (Factors affecting degree of dissociation) –

वियोजन की मात्रा को निम्नलिखित कारक प्रभावित करते हैं –

1. वैद्युत अपघट्य की प्रकृति (Nature of Electrolyte) : प्रबल वैद्युत अपघट्यों में बन्धों की प्रकृति आयनिक या प्रबल ध्रुवीय सहसंयोजक होने के कारण इनका वियोजन अधिक होता है, इनके वियोजन की मात्रा $(\alpha) \approx 1$ होती है। जबकि दुर्बल वैद्युत अपघट्यों में बन्धों की प्रकृति सहसंयोजक (कम ध्रुवीय) होने से विलयन में इनका वियोजन कम होता है। इनके वियोजन की मात्रा $\alpha << 1$ होती है।

2. विलायक की प्रकृति (Nature of Solvent) : विलायक का परावैद्युतांक (Dielectric Constant) का मान बढ़ने पर वियोजन की मात्रा (α) में वृद्धि होती है क्योंकि विलायक का परावैद्युतांक, विद्युत आवेशित कणों के मध्य कार्यरत आकर्षण बलों को क्षीण करके इनके वियोजन की मात्रा को बढ़ाता है। यही कारण है कि एक विशिष्ट वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा भिन्न–भिन्न विलायकों में भिन्न–भिन्न होती है।

विलायक	:	बैंजीन	ईथर	ऐल्कोहॉल	जल
परावैद्युतांक	:	2.31	4.12	24.8	80

BSER

जल का परावैद्युतांक इन विलायकों में सर्वाधिक होने से जल में वियोजन सर्वाधिक होता है।

अतः वियोजन की मात्रा ( ) विलायक का परावैद्युतांक

3. ताप (Temperature) – ताप में वृद्धि से वियोजन की मात्रा (α) के मान में वृद्धि होती है क्योंकि वियोजन एक ऊष्माशोषी प्रक्रिया है। दूसरे शब्दों में ताप में वृद्धि करने पर तापीय संघट्कों में वृद्धि होती है फलतः α का मान बढ़ता है।

4. सान्द्रता (Concentration) – विलयन में वैद्युत अपघट्य की सान्द्रता में कमी करने पर अर्थात् तनुता में वृद्धि करने पर वियोजन की मात्रा बढ़ जाती है।

∵ ओस्टवाल्ड तनुता नियम के अनुसार –

$$\frac{1}{\sqrt{C}} \quad \text{या} \quad \sqrt{V}$$

5. विलयन में अन्य आयनों की उपस्थिति – दुर्बल वैद्युत अपघट्य के विलयन में समआयन वाला प्रबल वैद्युत अपघट्य मिलाने पर समआयन प्रभाव के कारण दुर्बल वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा घट जाती है। जैसे– प्रबल अम्ल HCl की उपस्थिति में दुर्बल अम्ल H_2S का वियोजन घट जाता है क्योंकि दोनों में समआयन H^+ है। इसी प्रकार NH_4Cl प्रबल वैद्युत अपघट्य की उपस्थिति में दुर्बल वैद्युत अपघट्य NH_4OH का वियोजन कम हो जाता है। दोनों में समआयन NH_4^+ है।

NH_4OH की उपस्थिति में H_2S का वियोजन बढ़ जाता है (विषम आयन की उपस्थिति)।

4.2.3 अम्ल–क्षारक की आरेनियस अवधारणा (Arrhenius concept of Acid-base) –

आरेनियस के वैद्युत अपघटन सिद्धान्त के अनुसार अम्ल वे पदार्थ होते हैं जो जल में अपघटित (वियोजित) होकर हाइड्रोजन आयन (H^+) देते हैं तथा क्षारक वे पदार्थ हैं जो जल में अपघटित (वियोजित) होकर हाइड्रॉक्साइड आयन या हाइड्रॉक्सिल आयन (OH^-) देते हैं।

उदाहरणार्थ : अम्ल

(i) $HA \text{ (अम्ल)} \xrightleftharpoons{\text{जल}} H^+ + A^-$

$HCl \xrightleftharpoons{\text{जल}} H^+ + Cl^-;$

$H_2SO_4 \xrightleftharpoons{\text{जल}} 2H^+ + SO_4^{2-};$

$CH_3COOH \xrightleftharpoons{\text{जल}} CH_3COO^- + H^+$

वियोजन की मात्रा के आधार पर अम्ल को दो वर्गों में विभाजित कर सकते हैं।

प्रबल अम्ल (Strong Acid) : जिनका साधारण सान्द्रता पर विलयन में लगभग पूर्ण वियोजन होता है। इनके लिए $\alpha \approx 1$ होती है। जैसे : HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ आदि।

दुर्बल अम्ल (Weak Acid) : जिनका साधारण सान्द्रता पर विलयन में अल्प वियोजन होता हैं ($\alpha << 1$) जैसे : CH_3COOH, HCN, H_2CO_3 आदि।

क्षारक : (ii) $BOH \text{ (क्षारक)} \xrightleftharpoons{\text{जल}} B^+ + OH^-$

$NaOH \xrightleftharpoons{\text{जल}} Na^+ + OH^-;$

$Ba(OH)_2 \xrightleftharpoons{\text{जल}} Ba^{2+} + 2OH^-$

$NH_4OH \xrightleftharpoons{\text{जल}} NH_4^+ + OH^-;$

$Ca(OH)_2 \xrightleftharpoons{H_2O} Ca^{2+} + 2OH^-$

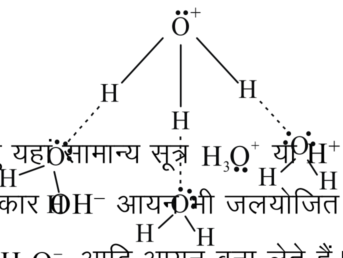
प्रबल क्षारक (Strong Base) : जिनका विलयन में साधारण I kUnzkij yxHkx iwkZo;ksu gksrk gS bud sfy, $\alpha \approx 1$ होता है। जैसे : NaOH, KOH, CsOH आदि।

दुर्बल क्षारक (Weak Base) : जिनका विलयन में साधारण सान्द्रता के लिए अल्प मात्रा में वियोजन होता हैं। इनके लिए $\alpha << 1$ होता है। जैसे : NH_4OH

नोट – हाइड्रोजन धनायन (H^+) का आकार बहुत छोटा होने से इस पर धनावेश का उच्च आवेश घनत्व होने के कारण जल में मुक्त अवस्था में नहीं रह सकता है। इसलिए हाइड्रोजन धनायन (H^+) जलीय विलयन में जल के अणु में ऑक्सीजन पर उपस्थित किसी भी एक एकांकी इलेक्ट्रॉन के साथ संयुक्त होकर H_3O^+ (हाइड्रोनियम आयन) बना लेता है।

$H^+ + H_2\ddot{O}: \longrightarrow H_3O^+:$ हाइड्रोनियम आयन

हाइड्रोनियम आयन जलयोजित होकर $H_5O_2^+(H_3O^+ \cdot H_2O)$, $H_7O_3^+(H_3O^+ \cdot 2H_2O)$ व $H_9O_4^+$ $(H_3O^+ \cdot 3H_2O)$ बना लेता हैं, जिनमें $H_9O_4^+$ की संरचना निम्नलिखित है –



किन्तु यह सामान्य सूत्र H_3O^+ या H^+ का ही उपयोग करेंगे। इसी प्रकार OH^- आयन भी जलयोजित होकर $H_3O_2^-$, $H_5O_3^-$ तथा $H_7O_4^-$ आदि आयन बना लेते हैं। किन्तु सामान्य सूत्र में OH^- का ही उपयोग करेंगे।

उदासीनीकरण अभिक्रिया : अम्ल व क्षार की अभिक्रिया से लवण एवं जल बनता है। इस अभिक्रिया को उदासीनीकरण कहते हैं।

$$\underset{\text{अम्ल}}{HA} + \underset{\text{क्षारक}}{BOH} \rightleftharpoons \underset{\text{लवण}}{BA} + \underset{\text{जल}}{H_2O}$$

आरेनियस के अनुसार उक्त अभिक्रिया को आयनिक रूप में

BSER

लिखने पर –

$$H^+ + A^- + B^+ + OH^- \rightleftharpoons B^+ + A^- + H_2O$$

अथवा

$$\underset{(\text{अम्ल से})}{H^+} + \underset{(\text{क्षारक से})}{OH^-} \rightleftharpoons H_2O \text{ (उदासीनीकरण)}$$

अतः स्पष्ट है कि वह अभिक्रिया जिसमें अम्ल के H^+ आयन तथा क्षारक के OH^- आयन संयोग करके H_2O बनाते हैं, **उदासीनीकरण अभिक्रिया** कहलाती है।

उदासीनीकरण ऊष्मा (Heat of Neutrilisation) : एक तुल्यांक अम्ल तथा एक तुल्यांक क्षारक की उनके तनु विलयन में उदासीनीकरण प्रक्रिया के दौरान मुक्त हुई ऊष्मा को उदासीनीकरण ऊष्मा कहते हैं।

तनु विलयनों में प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षारकों की उदासीनीकरण ऊष्मा 13.7 किलो कैलोरी (57.5 KJ) होती है। जबकि दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक, या दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षारक या प्रबल अम्ल व दुर्बल क्षारक के लिए उदासीनीकरण ऊष्मा का मान 13.7 K.Cal (57.5 KJ) से कम होता है।

कारण : दुर्बल अम्ल और दुर्बल क्षारक का पूर्ण वियोजन नहीं होता इसलिए इनके वियोजन की प्रक्रिया में कुछ ऊष्मा अवशोषित हो जाती है।

सीमाएं (Limitations) –

1. यह अवधारणा अम्ल व क्षारक की केवल जलीय विलयन में ही व्याख्या करती है।
2. अजलीय विलायकों (Non aquous solvents) में पदार्थों के अम्लीय तथा क्षारकीय व्यवहार को इस अवधारणा के आधार पर नहीं समझाया जा सकता है। जैसे द्रव अमोनिया में NH_4NO_3 के अम्लीय व्यवहार को नहीं समझाया जा सकता है।
3. यह अवधारणा अजलीय विलायकों में HNO_3 के क्षारकीय तथा BF_3 के अम्लीय व्यवहार की व्याख्या नहीं करती है।
4. अधातु ऑक्साइडों जैसे SO_2, NO_2, ClO_2, CO_2 आदि तथा अनेक लवणों जैसे $CuSO_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ आदि के अम्लीय व्यवहार को इस अवधारणा की सहायता से नहीं समझाया जा सकता।

4.2.4 अम्ल एवं क्षारकों का वियोजन (Dissociation of Acid and bases) – अम्ल व क्षारकों के वियोजन की सुस्पष्ट व्याख्या **आरेनियस** अवधारणा के आधार पर करेंगे।

अम्ल का वियोजन (Dissociation of Acid) : आरेनियस अवधारणा के अनुसार जब किसी वैद्युत अपघट्य को जल में विलेय करते है तो वह विलयन में अपने आयनों में वियोजित होता है। अवियोजित वैद्युत अपघट्य तथा उसके आयनों के मध्य साम्य स्थापित हो जाता है। **उदाहरणार्थ :** जब एक दुर्बल अम्ल HA को जल में विलेय किया जाता है तो यह विलयन में H^+ व A^- आयनों में वियोजित होता है। साथ ही H^+ व A^- आयन संयोग करके अवियोजित अम्ल HA बनाते हैं। जब अम्ल के वियोजन की दर व H^+ व A^- के संयोजन की दर समान हो जाती है तो अवियोजित अम्ल HA के अणुओं व उसके आयनों H^+ व A^- के मध्य एक गतिक साम्य स्थापित हो जाता है, जिसे निम्नलिखित प्रकार प्रदर्शित करते हैं –

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

या $$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से :

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

या $$K[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$\because$ तनु विलयनों में H_2O की अत्यधिक मात्रा होती है एवं जल का वियोजन बहुत कम होता है अतः इसकी सान्द्रता को स्थिर माना जा सकता है।

$[H_2O]$ = स्थिरांक

$\therefore$ $K[H_2O] = Ka$; Ka यहां अम्ल का वियोजन स्थिरांक है।

$$Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$, सुविधा के लिए H_3O^+ को H^+ से विस्थापित करने पर

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{... (4)}$$

अतः किसी अम्ल के वियोजन की साम्यावस्था पर हाइड्रोजन आयन व ऋणायन की सान्द्रता के गुणनफल में अवियोजित अम्ल की सान्द्रता का भाग देने पर प्राप्त स्थिरांक को अम्ल का वियोजन स्थिरांक (Ka) कहते हैं।

यदि दुर्बल अम्ल HA की सान्द्रता C मोल प्रति लीटर है तथा वियोजन की मात्रा α है, तो साम्यावस्था पर H^+, A^- व HA की सान्द्रताएं निम्नानुसार होंगी–

	$HA \rightleftharpoons$	H^+ +	A^-
प्रारम्भिक सान्द्रता ($molL^{-1}$)	C	O	O
साम्य सान्द्रता ($molL^{-1}$)	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

वियोजन स्थिरांक के व्यंजक में $[H^+]$, $[A^-]$ व [HA] के मान रखने पर –

BSER

$$Ka = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} \text{ या } Ka = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)} \qquad \text{... (5)}$$

दुर्बल अम्लों के लिए α का मान बहुत कम होता है (α<<1)

$\therefore \quad 1 - \alpha \approx 1$

अतः $\quad Ka = C\alpha^2$ या $\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{C}}$ ... (6)

$$\alpha \quad \frac{1}{\sqrt{C}} \quad \text{या} \quad \alpha \quad \sqrt{V} \qquad \left[\because \frac{1}{C} = V\right]$$

यहां V अम्ल की तनुता को व्यक्त करता है।

अतः दुर्बल अम्ल के वियोजन की मात्रा उसकी मोलर सान्द्रता के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती या तनुता के वर्गमूल के समानुपाती होती है। (ऑस्टवाल्ड तनुता नियम)।

यहां यह स्पष्ट होता है कि दुर्बल अम्ल की सान्द्रता बढ़ाने पर वियोजन की मात्रा (α) घटती है।

अम्ल के वियोजन साम्य से –

$$[H^+] = C\alpha = C\sqrt{\frac{Ka}{C}} = \sqrt{K_a.C}$$

अथवा $\quad [H^+] = \sqrt{K_a.C}$ ... (7)

निश्चित सान्द्रता पर दुर्बल अम्ल के हाइड्रोजन आयन की सान्द्रता उसके वियोजन स्थिरांक के वर्गमूल के समानुपाती होती है। उपरोक्त समीकरण से

$$Ka = \frac{[H^+]^2}{C} \qquad \text{... (8)}$$

298 K पर कुछ दुर्बल अम्लों के वियोजन स्थिरांक (Ka)

सारणी 4.1

अम्ल	वियोजन स्थिरांक (K_a)
हाइड्रोसायनिक अम्ल, HCN	4.9×10^{-10}
फीनॉल, C_6H_5OH	1.3×10^{-10}
हाइपोक्लोरस अम्ल, HOCl	3.0×10^{-8}
ऐसीटिक अम्ल, CH_3COOH	1.74×10^{-5}
बैंजोइक अम्ल, C_6H_5COOH	6.5×10^{-5}
फॉर्मिक अम्ल HCOOH	1.77×10^{-4}
बोरिक अम्ल, H_3BO_3	5.80×10^{-10}
हाइड्रोफ्लोरिक अम्ल, HF	3.5×10^{-4}
नाइट्रस अम्ल, HNO_2	4.5×10^{-4}

उदाहरण 4 : हाइड्रोसायनिक अम्ल (HCN) के 0.1 M विलयन में $[H^+]$ ज्ञात कीजिए। (Ka = 4.9×10^{-10})

हल : सूत्र के अनुसार –

$$[H^+] = \sqrt{K_a.C}$$
$$= \sqrt{4.9 \times 10^{-10} \times 0.1}$$
$$= \sqrt{49 \times 10^{12}}$$

अतः $[H^+] = 7.0 \times 10^{-6}$ M

अम्लों के प्रकार (Types of Acids) : अम्लों की क्षारकता के आधार पर अम्ल दो प्रकार के होते हैं –

1. एकक्षारकी अम्ल (Monobasic acid)
2. बहुक्षारकी अम्ल (Polybasic acid)

1. एकक्षारकी अम्ल (Monobasic acid) – वे अम्ल जिनमें केवल एक आयनन योग्य हाइड्रोजन परमाणु होता है अतः वियोजित होकर एक H^+ आयन देते हैं, एकक्षारकी अम्ल होते है। इनका केवल एक वियोजन स्थिरांक होता है। ये अम्ल क्षारकों से क्रिया करके एक ही प्रकार के लवण बनाते हैं। **उदाहरण :** HCl, HNO_3, HCN, CH_3COOH आदि।

नोट – H_3PO_2 अम्ल वियोजन पर केवल एक H^+ आयन देता है। अतः एकक्षारकी अम्ल है।

2. बहुक्षारकी अम्ल (Polybasic acid) – वे अम्ल जिनमें दो या दो से अधिक आयनन योग्य हाइड्रोजन परमाणु होते हैं अतः वियोजित होकर दो या दो से अधिक H^+ आयन देते हैं। इनके वियोजन स्थिरांक के मान दो या दो से अधिक होते हैं, बहुक्षारकी अम्ल कहलाते हैं।

(i) द्विक्षारकी अम्ल (Dibasic acid) – H_2S, H_2CO_3 H_3PO_3, $H_2C_2O_4$ आदि इनमें आयनन योग्य दो H परमाणु होने के कारण दो पदों में वियोजित होते हैं। अतः इनके वियोजन स्थिरांक के दो मान होते हैं। **उदाहरणार्थ :** H_3PO_3 का वियोजन –

(I) $H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^-$

(II) $H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-}$

(I) पद के लिए वियोजन स्थिरांक : $Ka_1 = \frac{[H^+][H_2PO_3^-]}{[H_3PO_3]}$

(II) पद के लिए वियोजन स्थिरांक : $Ka_2 = \frac{[H^+][HPO_3^{2-}]}{[H_2PO_3^-]}$

(ii) त्रिक्षारकी अम्ल (Tribasic acid) – जैसे H_3PO_4 का वियोजन निम्नलिखित तीन पदों में होता है –

(I) $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$

$$Ka_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

BSER

(II) $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$

$$Ka_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

(III) $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$

$$Ka_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

इनके वियोजन स्थिरांक के मानों का क्रम होता है –

$Ka_1 > Ka_2 > Ka_3$ तथा इन अम्लों का सम्पूर्ण वियोजन स्थिरांक (Ka) सभी पदों के वियोजन स्थिरांकों का गुणनफल होता है।

$$Ka = Ka_1 \times Ka_2 \times Ka_3$$

298 K पर कुछ बहुक्षारीय अम्लों के वियोजन स्थिरांक –

सारणी : 4.2

अम्ल	Ka_1	Ka_2	Ka_3
सल्फ्यूरिक अम्ल, H_2SO_4	अत्यधिक	1.2×10^{-2}	–
ऑक्सेलिक अम्ल, $H_2C_2O_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-12}	–
सल्फ्यूरस अम्ल, H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	–
कार्बोनिक अक्म्ल, H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	–
फॉस्फोरिक अम्ल, H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
साइट्रिक अम्ल, $C_6H_8O_7$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}

अम्ल के वियोजन स्थिरांक Ka के ऋणात्मक लोगरिथम को pKa कहते हैं –

$$pKa = -\log Ka$$

अतः अम्लों के वियोजन स्थिरांक को pKa के रूप में भी व्यक्त करते हैं। अम्ल की प्रबलता $Ka \quad \frac{1}{pKa}$ होती है अतः प्रबल अम्ल के लिए Ka का मान अधिक व pKa का मान कम होता है तथा दुर्बल अम्ल के लिए Ka का मान कम व pKa का मान अधिक होता है।

क्षारक का वियोजन (Dissociation of Base) – अम्लों के समान ही क्षारकों का भी जलीय विलयन में वियोजन होता है। क्षारक के वियोजन साम्य से क्षारक के वियोजन स्थिरांक को ज्ञात कर सकते हैं, क्षारक के वियोजन स्थिरांक को K_b से प्रदर्शित करते हैं।

माना कि एक दुर्बल क्षारक BOH को जल में विलय करने पर विलयन में क्षारक के वियोजन से निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है।

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से –

क्षारक का वियोजन स्थिरांक $K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$

यदि दुर्बल क्षारक BOH की सान्द्रता C $molL^{-1}$ है व वियोजन की मात्रा α है और विलयन का आयतन V लीटर है तो BOH, B^+ व OH^- की साम्य पर सान्द्रताएं निम्नानुसार होती हैं।

	BOH ⇌	B^+ +	OH^-
प्रारम्भिक सान्द्रता (mol/L)	C	O	O
साम्य पर सान्द्रता (mol/L)	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

K_b के व्यंजक में साम्य सान्द्रताओं के मान रखने पर –

$$K_b \quad \frac{C \quad C}{C(1 \quad)} \text{ या } K_b \quad \frac{C \quad ^2}{(1 \quad)} \quad ... (9)$$

दुर्बल क्षारक के लिए α का मान कम होता है (α<<1) तो 1 - α ≈ 1

$$K_b = C\alpha^2 \text{ या } \quad \sqrt{\frac{K_b}{C}} \quad ... (10)$$

इसलिए $[OH^-] = C\alpha = \sqrt{K_b \; C}$ ... (11)

या $K_b \quad \frac{[OH \quad]^2}{C}$

क्षारकों के प्रकार (Types of Bases) – क्षारकों की अम्लता के आधार पर क्षारक निम्नलिखित प्रकार के होते हैं।

नोट– किसी क्षारक में प्रतिस्थापन योग्य OH^- की संख्या उस क्षारक की अम्लता कहलाती है।

1. एक अम्लीय क्षारक (Monoacidic base) : जिनमें प्रतिस्थापन योग्य OH^- आयनों की संख्या एक होती है, **एक अम्लीय क्षारक** कहलाते हैं। इनका केवल एक वियोजन स्थिरांक होता है। जैसे NaOH, KOH, NH_4OH आदि।

2. बहुअम्लीय क्षारक (Polyacidic base) : जिनमें विस्थापन योग्य OH^- आयनों की संख्या दो या दो से अधिक होती है, **बहुअम्लीय क्षारक** कहलाते हैं। इनका वियोजन दो या दो से अधिक पदों में होने के कारण इनके वियोजन स्थिरांक दो या दो से अधिक होते हैं।

(i) द्विअम्लीय क्षारक (Diacidic base) – $Mg(OH)_2$ का वियोजन।

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg(OH)^+ + OH^- \; ... \; K_{b_1}$$

$$K_{b_1} \quad \frac{[Mg(OH) \quad][OH \quad]}{[Mg(OH)_2]}$$

$$Mg(OH)^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + OH^- \; ... \; K_{b_2}$$

$$K_{b_2} \quad \frac{[Mg^{2} \quad][OH \quad]}{[Mg(OH) \quad]}$$

BSER

(ii) त्रिअम्लीय क्षारक (Triacidic base) – $Al(OH)_3$ का वियोजन।

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + OH^- \ldots K_{b_1}$$

$$Al(OH)_2^+ \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + OH^- \ldots K_{b_2}$$

$$Al(OH)^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+} + OH^- \ldots K_{b_3}$$

$$K_{b_1} \quad \frac{[Al(OH)_2][OH\ \ ]}{[Al(OH)_3]},$$

$$K_{b_2} \quad \frac{[Al(OH)^2\ \ ][OH\ \ ]}{[Al(OH)_2]},$$

$$K_{b_3} \quad \frac{[Al^3\ \ ][OH\ \ ]}{[Al(OH)^2\ \ ]}$$

अम्लों के समान ही क्षारकों के वियोजन स्थिरांक के मानों का क्रम भी $K_{b_1} > K_{b_2} > K_{b_3}$ होता है तथा इन क्षारकों के सम्पूर्ण वियोजन स्थिरांक K_b का मान –

$$K_b = K_{b_1} \times K_{b_2} \times K_{b_3}$$

298 K पर कुछ दुर्बल क्षारकों के वियोजन स्थिरांक –

सारणी 4.3

क्षार	K_b वियोजन स्थिरांक
यूरिया, NH_2CONH_2	1.3×10^{-14}
ऐनिलीन, $C_6H_5NH_2$	4.3×10^{-10}
पिरीडीन, C_5H_5N	1.77×10^{-9}
हाइंड्रेजीन, $NH_2–NH_2$	1.7×10^{-6}
अमोनिया, NH_3	1.8×10^{-5}
मेथिल एमीन, CH_3NH_2	4.5×10^{-4}
डाईमेथिल एमीन, $(CH_3)_2NH$	5.4×10^{-4}
ट्राई मेथिल एमीन, $(CH_3)_3N$	6.45×10^{-5}

क्षारक के K_b के ऋणात्मक लघुगणक को pK_b कहते हैं।

$$pK_b = -\log K_b$$

$$\text{क्षारक की प्रबलता} \quad K_b \quad \frac{1}{pK_b}$$

अतः प्रबल क्षारक के लिए K_b का मान अधिक व pK_b का मान कम होता है तथा दुर्बल क्षारक के लिए K_b का मान कम व pK_b का मान अधिक होता है।

दुर्बल अम्लों की आपेक्षिक सामर्थ्य (Relative strength of weak acids) – माना कि दो दुर्बल अम्ल HA_1 व HA_2 की समान सान्द्रता C के लिए वियोजन की मात्रा क्रमशः $_1$ व $_2$ है तथा वियोजन स्थिरांक क्रमशः Ka_1 व Ka_2 हैं तो –

$$\frac{\text{अम्ल } HA_1 \text{ का सामर्थ्य}}{\text{अम्ल } HA_2 \text{ का सामर्थ्य}} = \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = \frac{C\alpha_1}{C\alpha_2} = \sqrt{\frac{Ka_1C}{Ka_2C}}$$

$$\text{अतः} \quad \frac{\text{अम्ल } HA_1 \text{ का सामर्थ्य}}{\text{अम्ल } HA_2 \text{ का सामर्थ्य}} = \sqrt{\frac{Ka_1}{Ka_2}}$$

समान सान्द्रता के लिए निश्चित ताप पर दो दुर्बल अम्लों की आपेक्षिक सामर्थ्य उनके वियोजन स्थिरांकों के वर्गमूल का अनुपात होती है।

नोट – जल में प्रबल अम्लों का आयनन पूर्ण होता है अतः इनकी सामर्थ्य की तुलना ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल की सहायता से की जाती है। कुछ अम्लों की आपेक्षिक सामर्थ्य का क्रम :

$HClO_4 > HI > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$

प्रबल अम्ल

$> H_3O^+ > H_3PO_4 > HF > CH_3COOH$

दुर्बल अम्ल

$H_2CO_3 > H_2S > HCN$

4.2.5 जल का आयनिक गुणनफल (Ionic product of water) "Kw" – शुद्ध जल एक अति दुर्बल वैद्युत अपघट्य है इसलिए इसके H^+ व OH^- आयनों में अल्प वियोजन से निम्नलिखित साम्य स्थापित हो जाता है।

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार –

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad \ldots (12)$$

यहाँ K को जल का वियोजन स्थिरांक कहते हैं। अवियोजित जल के अणुओं की सान्द्रता को स्थिर माना जा सकता है, क्योंकि जल का वियोजन अत्यन्त कम होता है– (लगभग 550 लाख जल के अणुओं में से केवल एक अणु ही वियोजित होता है। अतः

$$K\,[H_2O] = [H^+]\,[OH^-] \quad [\because K[H_2O] = Kw]$$

$$Kw = [H^+]\,[OH^-] \quad \ldots (13)$$

Kw को जल का ''आयनिक गुणनफल'' कहते हैं।

अतः **''स्थिर ताप पर जल में उपस्थित H^+ व OH^- आयनों की सान्द्रताओं के गुणनफल को जल का आयनिक गुणनफल कहते हैं।'' इसे Kw से प्रदर्शित करते हैं।**

298 K ताप पर अतिशुद्ध जल के चालकता मापन के प्रयोग से– $[H^+] = 1\times10^{-7}\ molL^{-1}$ व $[OH^-] = 1\times10^{-7}\ molL^{-1}$ प्राप्त होती हैं। अतः

$$Kw = [H^+]\,[OH^-]$$

BSER

$Kw = (1\times10^{-7}) \times (1\times10^{-7})$

$Kw = 1\times10^{-14}$ ... (14)

ताप में वृद्धि से Kw का मान बढ़ता है। (वियोजन बढ़ने के कारण)।

विभिन्न तापों पर का Kw मान –

सारणी : 4.4

तापक्रम K में	Kw का मान
273	0.11×10^{-14}
283	0.31×10^{-14}
298	1.00×10^{-14}

शुद्ध जल तथा उदासीन विलयन में H^+ व OH^- की सान्द्रता समान होती है। किन्तु इनमें प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक मिलाने पर H^+ आयनों व OH^- आयनों की सान्द्रता तो परिवर्तित हो जाती है किन्तु निश्चित ताप पर जल के आयनिक गुणनफल का मान सदैव स्थिर रहता है।

298 K पर शुद्ध जल में अम्ल मिलाने पर H^+ आयन सान्द्रता के मान में 1×10^{-7} से वृद्धि होती है लेकिन Kw का मान 1×10^{-14} स्थिर रहता है। अतः OH^- आयन सान्द्रता के मान में 1×10^{-7} से कमी होगी। $[H^+] > [OH^-]$ होने के कारण विलयन अम्लीय होगा।

उदाहरण : 298 K पर शुद्ध जल में NaOH मिलाने पर OH^- आयन सान्द्रता 1×10^{-2} M हो जाती है तो विलयन में H^+ आयन सान्द्रता परिकलित कीजिए ($Kw = 1\times10^{-14}$)

हल : $Kw = [H^+]\,[OH^-]$

$$\therefore \quad [H^+] = \frac{Kw}{[OH^-]} = \frac{1x\ 10^{-14}}{1\ x\ 10^{-2}}$$

अतः $[H^+] = 1\times10^{-12}$ M

नोट – (1) शुद्ध जल का घनत्व 1000 g/L होता है अर्थात् एक लीटर जल का द्रव्यमान 1000 g होता है तथा जल का मोलर द्रव्यमान 18 होता है। अतः शुद्ध जल की मोलर सान्द्रता (मोलरता) निम्नलिखित प्रकार से ज्ञात करते हैं।

$$\text{जल की मोलर सान्द्रता } [H_2O] = \frac{\text{एक लीटर जल का द्रव्यमान}}{\text{जल का मोलर द्रव्यमान}}$$

$1000/18 = 55.5\ (molL^{-1})$

(2) अवियोजित व वियोजित जल के अणुओं का अनुपात –

$$= \frac{\text{एक लीटर जल में } H_2O \text{ अणुओं की सख्या}}{\text{एक लीटर जल में } H^+ \text{ आयनों की सख्या}}$$

$$= \frac{[H_2O]\ x\ 6.022\ x\ 10^{23}}{[H^+]\ x\ 6.022\ x\ 10^{23}}$$

$$= \frac{55.5\times6.022\times10^{23}}{10^{-7}\times6.022\times10^{23}} = \frac{55.5}{10^{-7}} = 55.5\times10^{7}$$

अर्थात् 55 करोड़ 50 लाख जल के अणुओं में एक अणु वियोजित होता है।

4.2.6 पी.एच. अवधारणा (pH Concept) – किसी विलयन की प्रकृति $[H^+]$ या $[OH^-]$ के आधार पर व्यक्त करते हैं।

(i) $[H^+] > [OH^-]$ तो विलयन अम्लीय होगा।

(ii) $[H^+] < [OH^-]$ तो विलयन क्षारकीय होगा।

(iii) $[H^+] = [OH^-]$ तो विलयन उदासीन होगा।

किसी विलयन की अम्लीयता या क्षारकीयता को केवल H^+ आयनों की सान्द्रता के रूप में प्रकट करना अधिक सुगम है। प्रायः विलयनों में H^+ आयन सान्द्रता का मान कम होता है, जिसे 10 के ऊपर ऋणात्मक घात लगाकर प्रदर्शित किया जाता है, जो सुविधाजनक नहीं होता। इसे व्यक्त करने के लिए सन् 1909 में डेनिस वैज्ञानिक सोरेन्सन ने एक नई सुविधाजनक प्रणाली प्रस्तुत की जिसे pH कहा गया। इस अवधारणा के अनुसार विलयन की H^+ आयन सान्द्रता को pH से प्रदर्शित करते हैं। जहां p से तात्पर्य phorenz (या power) तथा H से तात्पर्य H^+ आयन सान्द्रता । अतः **"किसी विलयन में उपस्थित H^+ आयनों की सान्द्रता (mol/L) के ऋणात्मक लघुगणक (logarithm) को pH कहते हैं।"**

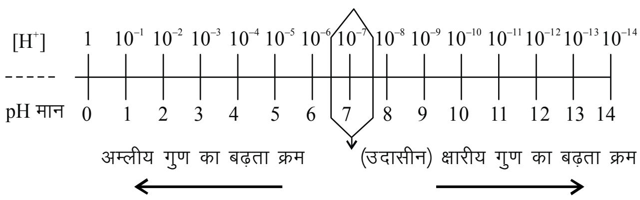
$pH = -\log [H^+]$ ... (15)

या $pH = \log\dfrac{1}{[H^+]}$ ... (16)

या $[H^+] = 10^{-pH}$ ... (17)

pH को निम्नलिखित प्रकार भी परिभाषित किया जा सकता है– "किसी विलयन में उपस्थित H^+ आयन सान्द्रता (mol/L) के व्युत्क्रम के लघुगणक (logarithm) को pH कहते हैं।" अथवा किसी विलयन की H^+ आयन सान्द्रता (mol/L) को व्यक्त करने के लिए 10 के ऊपर लगायी गयी ऋणात्मक घात का संख्यात्मक मान pH कहलाता है।

298 K ताप पर जलीय विलयन में H^+ आयन सान्द्रता 10^0 (1 M) से 10^{-14} M तक परिवर्तित हो सकती है। अतः pH पैमाना (pH scale) पर 0 से 14 के मध्य परिवर्तन होता है।



चित्र संख्या 4.1

BSER

$[H^+]$ में 10 गुणा वृद्धि होने पर pH के मान में एक इकाई की कमी होती है।

298 K ताप पर pH = 7 होने पर विलयन उदासीन होगा, pH < 7 होने पर अम्लीय तथा pH > 7 होने पर क्षारकीय होगा।

उदाहरणस्वरूप : **(1) अम्लीय विलयन** – अम्लों के जलीय विलयन, प्रबल अम्ल, दुर्बल क्षारक के लवणों के जलीय विलयन (NH_4Cl, $AlCl_3$, $CuSO_4$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ तथा वर्षा का जल)

(2) क्षारकीय विलयन – क्षारकों के जलीय विलयन, दुर्बल अम्ल, प्रबल क्षारक के लवणों के जलीय विलयन (CH_3COONa, K_2CO_3, Na_2CO_3, तथा बफर विलयन)

(3) उदासीन विलयन – आसुत जल, ($K_a = K_b$) तथा प्रबल अम्ल, प्रबल क्षारक के लवणों के जलीय विलयन।

नोट : pH के समान ही pOH को भी व्यक्त कर सकते हैं।

$$pOH = -\log [OH^-] \text{ या } pOH = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$\text{या } [OH^-] = 10^{-pOH}$$

pH व pOH में सम्बन्ध : हम जानते हैं कि $Kw = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ (298 K पर), लघुगणक (log) लेने पर–

$$\log Kw = \log [H^+] + \log [OH^-] = -14 \log 10$$

अथवा $-\log Kw = -\log [H^+] - \log [OH^-] = 14$

$(\because \log 10 = 1)$

अथवा $pKw = pH + p^{OH} = 14$

pH का मान ज्ञात करने के सम्बन्ध में मुख्य बिन्दु :

1. प्रबल अम्ल व प्रबल क्षारक का विलयन में पूर्ण वियोजन होता हैं, अतः

(अ) प्रबल अम्ल के लिए $[H^+]$ = अम्ल की नॉर्मलता

प्रबल क्षारक के लिए $[OH^-]$ = क्षारक की नॉर्मलता

जैसे – $\frac{N}{100}HCl$ या $\frac{N}{100}H_2SO_4$ में , $[H^+]\frac{1}{100} = 10^{-2}N$ होगी।

अतः $pH = -\log [H^+] = -\log [10^{-2}] = 2$

इसी प्रकार $\frac{N}{100}NaOH$ में $[OH^-]\frac{1}{100} = 10^{-2}N$ होगी।

अतः $pOH = -\log [OH^-] = -\log [10^{-2}] = 2$

$\because \quad pH + pOH = 14$

$\therefore \quad pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12$

(ब) जब प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक की सान्द्रता मोलरता में दी गयी हो तो –

प्रबल अम्ल की $[H^+]$ = अम्ल की मोलरता × क्षारकता

प्रबल क्षारक की $[OH^-]$ = क्षारक की मोलरता × अम्लता

जैसे : 0.005 M H_2SO_4 के लिए

$[H^+] = 0.005 \times 2 = 10^{-2}$ [$\because$ H_2SO_4 की क्षारकता = 2]

$\therefore pH = -\log [H^+] = -\log [10^{-2}] = 2$

2. दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक का वियोजन पूर्ण नहीं होता अतः

दुर्बल अम्ल की $[H^+] = C\alpha$

या $[H\ ]\ \sqrt{K_a\ C}$

दुर्बल क्षारक की $[OH^-] = C\alpha$

या $[OH\ ]\ \sqrt{K_b\ C}$

$C \rightarrow$ अम्ल की सान्द्रता

$\alpha \rightarrow$ अम्ल के वियोजन की मात्रा

$K_a \rightarrow$ अम्ल का वियोजन स्थिरांक

$C \rightarrow$ क्षारक की सान्द्रता

$\alpha \rightarrow$ क्षारक के वियोजन की मात्रा

$K_b \rightarrow$ क्षारक का वियोजन स्थिरांक

जैसे : 0.002 M CH_3COOH का 10% वियोजन होता है तो इसके विलयन की pH होगी।

$$[H^+] = C\alpha = 0.002 \times \frac{10}{100} = 2 \times 10^{-4}$$

अतः $pH = -\log [H^+] = -\log [2 \times 10^{-4}]$

या $pH = -[-4 + 0.3010]$ (log 2 = 0.3010)

$pH = 4 - 0.3010 = 3.699$

3. दूध की pH का मान 6.8 है, इसके $[H^+]$ परिकलित कीजिए।

$pH = -\log[H^+]$

या $\log[H^+] = -pH = -6.8$

या $[H^+] = \text{antilog} [-6.80]$

$= \text{antilog} [-6+0.80+1-1]$

या $[H^+] = \text{antilog} [-7 + 0.20]$

या $[H^+] = 1.58 \times 10^{-7}$

4.2.7 बफर विलयन (Buffer Solution) – सामान्यतया किसी भी विलयन में थोड़ी मात्रा में प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक मिलाने पर विलयन की pH में (H^+ आयन सान्द्रता में) परिवर्तन हो जाता है। किन्तु बहुत सारी जैविक एवं रासायनिक अभिक्रियाओं में pH नियन्त्रण महत्वपूर्ण होता है। अतः ऐसे विलयन जिनमें थोड़ी मात्रा में प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक मिलाने पर pH मान अपरिवर्तित रहता है, बफर विलयन (उभय प्रतिरोधी विलयन) कहलाते हैं। **अतः वे विलयन जिनमें थोड़ी मात्रा में प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक मिलाने पर या तनु करने पर pH में कोई परिवर्तन नहीं होता, ऐसे आरक्षित pH वाले विलयन बफर विलयन (उभय प्रतिरोधी विलयन) कहलाते हैं।**

BSER

बफर विलयन के प्रकार (Types of Buffer Solution):
ये दो प्रकार के होते हैं –

1. सरल बफर विलयन 2. मिश्रित बफर विलयन

1. सरल बफर विलयन (Simple Buffer Solution) – दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक के लवण के विलयन। उदाहरण – NH_4CN, $(NH_4)_2CO_3$, CH_3COONH_4

2. मिश्रित बफर विलयन (Mixed Buffer Solution)– ये दो प्रकार के होते हैं –

(अ) अम्लीय बफर विलयन (Acidic Buffer Solution) : दुर्बल अम्ल + दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षारक से बने लवण के विलयन, अम्लीय बफर विलयन कहलाते हैं। **उदाहरण –** (i) $CH_3COOH + CH_3COONa$ (ii) $HCN + KCN$ (iii) $H_2CO_3 + NaHCO_3$ (iv) बोरिक अम्ल (H_3BO_3) + बोरेक्स $(Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O)$ आदि।

(ब) क्षारकीय बफर विलयन (Basic Buffer Solution): दुर्बल क्षार + दुर्बल क्षारक व प्रबल अम्ल से बने लवणों के विलयन, क्षारकीय बफर विलयन कहलाते हैं। **उदाहरण –** (i) $NH_4OH + NH_4Cl$ (ii) $NH_4OH + NH_4NO_3$

बफर क्रिया (Buffer Action) : बफर विलयन की क्रिया जो विलयन में कुछ मात्रा में प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक मिलाने पर भी pH मान को परिवर्तित नहीं होने देती, **बफर क्रिया** कहलाती है।

सरल बफर विलयन की बफर क्रिया – अमोनियम एसीटेट विलयन की बफर क्रिया निम्नानुसार होती है।
जलीय विलयन में CH_3COONH_4 का पूर्ण वियोजन होता है।

$$CH_3COONH_4 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$$

इनमें HCl (प्रबल अम्ल) मिलाने पर – अम्ल से प्राप्त H^+ आयन विलयन में उपस्थित CH_3COO^- से संयोग कर दुर्बल अम्ल CH_3COOH बनाते हैं जिसका वियोजन नगण्य होने से pH में कोई परिवर्तन नहीं होता।

$$\underset{\text{(बफर विलयन से)}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{(प्रबल अम्ल से)}}{H^+} \rightleftharpoons \underset{\text{(दुर्बल अम्ल)}}{CH_3COOH}$$

इसी प्रकार प्रबल क्षारक (NaOH) मिलाने पर – क्षारक से प्राप्त OH^- विलयन में उपस्थित NH_4^+ से संयोग कर दुर्बल क्षारक NH_4OH बनाते हैं जिसका वियोजन नगण्य होने से pH में कोई परिवर्तन नहीं होता।

$$\underset{\text{(बफर विलयन से)}}{NH_4^+} + \underset{\text{(प्रबल क्षारक से)}}{OH^-} \rightleftharpoons \underset{\text{(दुर्बल क्षारक)}}{NH_4OH}$$

अम्लीय बफर की बफर क्रिया – इसकी बफर क्रिया को $CH_3COOH + CH_3COONa$ के विलयन के उदाहरण द्वारा स्पष्ट कर सकते हैं। इस विलयन में

$$\underset{\text{(प्रबल वै.अ.)}}{CH_3COONa} \rightleftharpoons \underset{\text{(पूर्ण वियोजन)}}{CH_3COO^- + Na^+}$$

$$\underset{\text{(दुर्बल वैद्युत अपघट्य)}}{CH_3COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{(समआयन)}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{(अल्प वियोजन)}}{H^+}$$

इस विलयन में प्रबल अम्ल (HCl) की कुछ मात्रा मिलाने पर अम्ल से प्राप्त H^+ आयन विलयन के CH_3COO^- से संयुक्त होकर दुर्बल अम्ल CH_3COOH बनाते हैं, समआयनिक प्रभाव के कारण जिसका आयनन लगभग निरुद्ध रहता है इसलिए pH परिवर्तन नहीं होता।

$$\underset{\text{(बफर विलयन से)}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{(प्रबल अम्ल से)}}{H^+} \rightleftharpoons CH_3COOH$$

इसी प्रकार विलयन में प्रबल क्षारक (NaOH) मिलाने पर (कुछ मात्रा में) – क्षारक से प्राप्त OH^- आयन विलयन में उपस्थित CH_3COOH द्वारा उदासीन हो जाते हैं जिससे pH परिवर्तन नहीं होता।

$$CH_3COOH + \underset{\text{(प्रबल क्षारक से)}}{OH^-} \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$$

क्षारकीय बफर की बफर क्रिया – इन विलयनों की बफर क्रिया की व्याख्या करने के लिए $(NH_4OH + NH_4Cl)$ के विलयन पर विचार करते हैं। इस विलयन में –

$$\underset{\text{(प्रबल वैद्युत अपघट्य)}}{NH_4Cl} \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^- \text{ (पूर्ण वियोजन)}$$

$$\underset{\text{(दुर्बल वैद्युत अपघट्य)}}{NH_4OH} \rightleftharpoons \underset{\text{(समआयन)}}{NH_4^+} + OH^- \text{ (अल्प वियोजन)}$$

इस विलयन में प्रबल अम्ल (HCl) मिलाने पर: अम्ल से प्राप्त H^+ आयन विलयन में उपस्थित NH_4OH से उदासीन हो जाते हैं अतः pH में परिवर्तन नहीं हो पाता।

$$NH_4OH + \underset{\text{(प्रबल अम्ल से)}}{H^+} \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

इसी प्रकार प्रबल क्षारक (NaOH) मिलाने पर : क्षारक से प्राप्त OH^- आयन विलयन में उपस्थित NH_4^+ से संयुक्त होकर दुर्बल क्षारक NH_4OH बना लेते हैं सम आयन प्रभाव के कारण NH_4OH का आयनन निरूद्ध रहता है। अतः pH में कोई परिवर्तन नहीं हो पाता।

$$NH_4^+ + \underset{\text{(प्रबल क्षारक से)}}{OH^-} \rightleftharpoons NH_4OH$$

बफर विलयन की pH –

(A) अम्लीय बफर की pH : अम्लीय बफर CH_3COOH व CH_3COONa के विलयन में –

(i) $\underset{\text{(लवण)}}{CH_3COONa} \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$ (पूर्ण आयनन)

BSEB

(ii) $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ (अल्प आयनन)
(दुर्बल अम्ल)

दुर्बल अम्ल के साम्य से $\quad K_a \quad \frac{[CH_3COO\ ][H\ ]}{[CH_3COOH]}$

या $\quad [H\ ] \quad K_a \quad \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO\ ]}$

$[CH_3COO^-]$ = [लवण]

$[CH_3COOH]$ = [अम्ल]

क्योंकि लवण पूर्णरूप से आयनित होता है अतः CH_3COO^- आयन मुख्य रूप से CH_3COONa से प्राप्त होते हैं।

अतः $\quad [H\ ] \quad K_a \quad \frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]}$ ... (18)

दोनों ओर का log लेने पर –

$$\log[H\ ] \quad \log K_a \quad \log\frac{[\text{अम्ल}]}{[\text{लवण}]}$$

या $\quad \log[H\ ] \quad \log K_a \quad \log\frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]}$

या $\quad pH \quad pK_a \quad \log\frac{[\text{लवण}]}{[\text{अम्ल}]}$ ... (19)

यही समीकरण (19) अम्लीय बफर विलयन का हैण्डरसन समीकरण है।

(B) क्षारकीय बफर की pH : क्षारीय बफर विलयन के pOH मान हेतु हैण्डरसन समीकरण निम्न होगा –

$pOH \quad pK_b \quad \log\frac{[\text{लवण}]}{[\text{क्षार}]}$ ... (20)

बफर विलयन की pH परास : किसी बफर विलयन का वह pH अन्तराल जिसके मध्य बफर विलयन प्रभावी होते है, बफर विलयन की pH परास कहलाती है। अम्लीय बफर विलयन की pH परास pK_a–1 से pK_a +1 तक होती है तथा क्षारकीय बफर विलयन की pH परास 14–pK_a–1 से 14–pK_a+1 होती है। जैसे CH_3COOH के लिए pK_a = 4.75 होता है अतः $CH_3COOH + CH_3COONa$ विलयन की pH परास 3.75 से 5.75 तक होगी।

बफर विलयन का महत्व : इन विलयनों का उपयोग विभिन्न क्षेत्रों में होता है।

1. कृषि में – फसल की पैदावार मृदा के pH पर निर्भर करती है। कार्बोनेट, बाइकार्बोनेट, फॉस्फेट लवणों का मिश्रण व कार्बोनिक अम्ल मृदा का pH मान नियन्त्रण में रखते हैं।

2. उद्योगों में – ऐल्कोहॉल का किण्वन द्वारा निर्माण में pH का मान 5.0 से 6.8 के मध्य स्थिर, बफर विलयनों के द्वारा किया जाता हैं।

3. विश्लेषणात्मक रसायन में – (i) तृतीय व पंचम वर्ग के क्षारीय मूलकों के अवक्षेपण में $NH_4OH + NH_4Cl$ के बफर विलयन का उपयोग किया जाता है।

4. जैविक तन्त्रों में – रूधिर की pH परास 7.36 से 7.42 होती है यह शरीर में उपस्थित $HCO_3^- + H_2CO_3$ की बफर क्रिया द्वारा नियन्त्रित होती है।

4.2.8 अम्ल–क्षारक अनुमापन (Acid-Base Titration)–

ऐसे अनुमापन जिनमें अम्ल एवं क्षारक प्रयुक्त होते हैं, जिनके मध्य उदासीनीकरण अभिक्रिया होती है, अम्ल क्षारक अनुमापन कहलाते हैं। किसी क्षारक द्वारा अम्ल के पूर्ण उदासीनीकरण की स्थिति में अम्ल के रासायनिक तुल्यांक, क्षारक के रासायनिक तुल्यांक के बराबर होते हैं। अनुमापन की यह स्थिति जिस बिन्दु पर प्राप्त होती है उसे सैद्धान्तिक **अन्तिम बिन्दु (End Point)** कहते हैं। अन्तिम बिन्दु पर भाग लेने वाले अम्ल व क्षारक का लवण प्राप्त होता है।

अम्ल–क्षारक अनुमापन में अन्तिम बिन्दु के निर्धारण हेतु प्रयुक्त होने वाले पदार्थ अम्ल–क्षारक सूचक या हाइड्रोजन आयन सूचक या उदासीनीकरण सूचक कहलाते हैं। विलयन की pH (H^+ आयन सान्द्रता) के मान में उचित परिवर्तन के साथ रंग परिवर्तन करते हैं। अर्थात् विलयन की pH के अनुसार ही इनके अलग–अलग रंग होते हैं। इनका अम्लीय माध्यम में एक रंग तथा क्षारकीय माध्यम में दूसरा रंग होता है।

किसी अम्ल–क्षारक सूचक के रंग में परिवर्तन एक निश्चित pH पर नहीं होता है अपितु एक pH अन्तराल में होता है। यही pH अन्तराल जिसमें सूचक अपना रंग परिवर्तन करता है, सूचक का उपयुक्त **pH परास या संवेदिता परास** कहलाता है। प्रत्येक सूचक का एक निश्चित pH परास होता है।

कुछ प्रमुख अम्ल–क्षारक सूचकों के pH परास व रंग

सारणी : 4.5

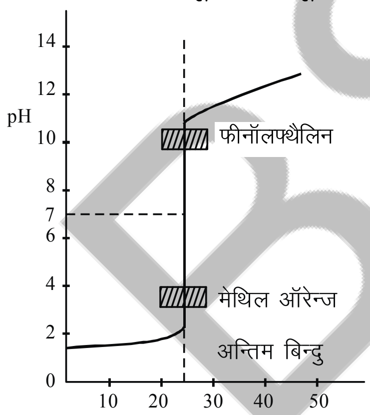
क्र. सं.	सूचक	pH परास	pH परास से कम pH वाले विलयन में रंग	pH परास से अधिक pH वाले विलयन में रंग
1.	मेथिल ऑरेन्ज	3.1–4.5	लाल	पीला
2.	मेथिल रेड	4.2–6.3	लाल	पीला
3.	लिटमस	5.0–8.0	लाल	नीला
4.	ब्रोमोथाइमॉल ब्लू	6.0–7.6	पीला	नीला
5.	फीनॉल रेड	6.4–8.2	पीला	लाल
6.	फीनॉलफ्थैलिन	8.3–10	रंगहीन	गुलाबी

अनुमापन में उचित सूचक का चुनाव : अम्ल–क्षारक अनुमापन

BSER

में अन्तिम बिन्दु पर pH में तीक्ष्ण परिवर्तन होता है, इसे अनुमापन की pH परास कहते हैं। भिन्न–भिन्न अम्लों व क्षारकों के अनुमापनों में अनुमापन की pH परास भिन्न–भिन्न होती है। अतः किसी अम्ल–क्षारक अनुमापन पर उचित सूचक का चुनाव सूचक की pH परास व अनुमापन की pH परिवर्तन परास पर निर्भर करता है। जिस सूचक की pH परास, अनुमापन की pH परिवर्तन परास के अन्तर्गत आती है, वह सूचक उस अनुमापन के लिए उचित सूचक होगा अन्यथा नहीं। अम्ल–क्षारक अनुमापन निम्नलिखित प्रकार के होते हैं –

1. प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षारक के मध्य अनुमापन (Titration between strong acid and strong base)– इस प्रकार के अनुमापनों में प्रबल क्षारक को ब्यूरेट में तथा प्रबल अम्ल को कोनीकल फ्लास्क में लेते हैं। प्रबल अम्ल का pH कम (1–2) होता है। अम्ल में क्षारक मिलाने पर प्रारम्भ में pH में धीरे– धीरे वृद्धि होती है। अन्तिम बिन्दु पर विलयन के pH मान में तीक्ष्णता से 3 से 10 तक वृद्धि होती है। इसे मिलाये गये प्रबल क्षारक के आयतन व pH में परिवर्तन के मध्य आलेख से प्राप्त वक्र (अनुमापन वक्र) को चित्र (4.2) से प्रदर्शित किया गया है। इस अनुमापन की अन्तिम बिन्दु पर pH परास 3 से 10 के अन्तर्गत आने वाले सभी सूचकों में से किसी भी उपयुक्त सूचक का चयन कर सकते हैं जैसे – फीनॉलफ्थैलिन, मेथिल ऑरेन्ज, मेथिल रेड व ब्रामोथाइमॉल ब्लू उचित सूचक हैं।

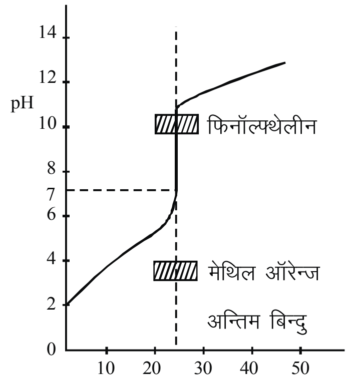


25 ml N अम्ल के लिये प्रयुक्त N क्षार का आयतन

चित्र संख्या : 4.2

इस प्रकार के अनुमापन के उदाहरण : HCl-NaOH, H_2SO_4–NaOH आदि।

2. दुर्बल अम्ल तथा प्रबल क्षारक के मध्य अनुमापन (Titration between weak acid and strong base)– दुर्बल अम्ल का pH लगभग 2–3 होता है। प्रबल क्षारक मिलाने पर अन्तिम बिन्दु पर विलयन की pH में तीक्ष्णता से 6.5 से 10 तक वृद्धि होती है। pH परिवर्तन की इस pH परास में फीनॉलफ्थैलिन आता है, किन्तु मेथिल ऑरेन्ज नहीं आता।

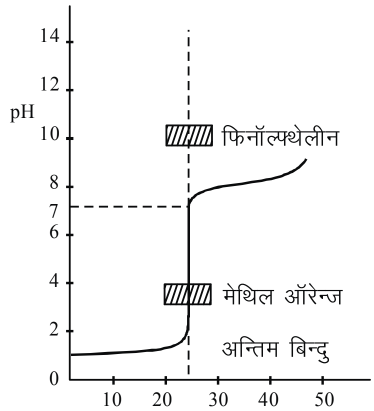


25 ml N अम्ल के लिये प्रयुक्त N क्षारक का आयतन

चित्र संख्या : 4.3

अतः इस अनुमापन के लिए फीनॉलफ्थैलिन उचित सूचक है (चित्र 4.3) उदाहरण : CH_3COOH व NaOH के मध्य अनुमापन।

3. प्रबल अम्ल तथा दुर्बल क्षारक के मध्य अनुमापन (Titration between strong acid and weak base)– प्रबल अम्ल का pH लगभग 1–2 होता है। इसमें दुर्बल क्षारक मिलाने पर प्रारम्भ में pH में धीरे–धीरे परिवर्तन होता है। अन्तिम बिन्दु पर pH मान में तीक्ष्ण वृद्धि लगभग 3 से 7 तक होती है। अनुमापन की इस pH परास के अन्तर्गत मेथिल ऑरेन्ज तो आता है किन्तु फीनॉलफ्थैलिन नहीं, अतः इस अनुमापन के लिए उचित सूचक मेथिल ऑरेन्ज है (चित्र 4.4)। उदाहरण : HCl व NH_4OH के मध्य अनुमापन।



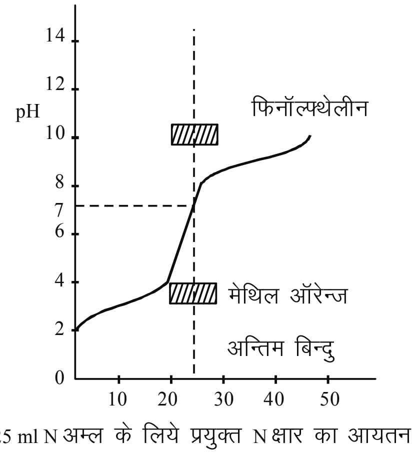
25 ml N अम्ल के लिये प्रयुक्त N क्षार का आयतन

चित्र संख्या : 4.4

4. दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षारक के मध्य अनुमापन (Titration between weak acid and weak base)– किसी दुर्बल अम्ल का pH लगभग 2–3 होता है। इसके विलयन में दुर्बल क्षारक मिलाने पर विलयन के pH मान में धीरे–धीरे वृद्धि होती है। अन्तिम बिन्दु पर pH मान में तीक्ष्ण परिवर्तन नहीं होता। pH में बहुत कम परिवर्तन लगभग 6.5 से 7.5 के मध्य होता है। अन्तिम बिन्दु पर pH मान में बहुत कम परिवर्तन होने के कारण

BSER

अनुमापनों के लिए कोई उचित सूचक नहीं है। मेथिल ऑरेन्ज व फीनॉलफ्थैलीन दोनों सूचक अनुमापन की pH परास से बाहर हैं। किन्तु फीनॉल रैड जैसे सूचक का उपयोग किया जा सकता है (चित्र 4.5)। उदाहरण : CH_3COOH व NH_4OH के मध्य अनुमापन।



चित्र संख्या : 4.5

4.2.9 विलेयता गुणनफल और उसके उपयोग — विलेयता गुणनफल की जानकारी से पूर्व विलेयता की जानकारी आवश्यक है।

विलेयता (Solubility) : निश्चित ताप पर किसी पदार्थ के संतृप्त विलयन के एक लीटर आयतन में घुले हुए मोलों की संख्या को उस पदार्थ की विलेयता कहते हैं। इसे "s" द्वारा प्रदर्शित करते हैं। अतः

$$\text{विलेयता (s)} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (लीटर में)}}$$

विलेयता गुणनफल (Solubility Product) "K_{sp}": किसी अल्प विलेय वैद्युत अपघट्य AB (जैसे AgCl, $BaSO_4$ आदि) को जल में घोलने पर उसकी बहुत कम मात्रा घुलती है। ठोस वैद्युत अपघट्य की कुछ मात्रा भी उसके संतृप्त विलयन में विद्यमान रहती है। इस प्रकार वैद्युत अपघट्य के संतृप्त विलयन में निम्नलिखित दो साम्य स्थापित हो जाते हैं।

$$\underset{\text{(अविलेय)}}{\underset{\text{ठोस}}{AB}} \rightleftharpoons \underset{\text{(विलयन में)}}{\underset{\text{अवियोजित अणु}}{AB}} \rightleftharpoons \underset{\text{(विलयन में)}}{\underset{\text{आयन}}{A^+ + B^-}}$$

आयनिक साम्य पर द्रव्यनुपाती क्रिया का नियम लगाने पर —

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]},$$

चूंकि स्थिर ताप पर संतृप्त विलयन में अवियोजित वैद्युत अपघट्य AB की सान्द्रता स्थिर रहती है।

अतः $[AB] = K' =$ स्थिरांक

इसलिए $K[AB] = [A^+]\,[B^-]$

या $K\,K' = [A^+]\,[B^-]$

या $K_{sp} = [A^+]\,[B^-]$

यहां K_{sp} एक नया स्थिरांक है इसे विलेयता गुणनफल कहते हैं।

"निश्चित ताप पर किसी वैद्युत अपघट्य के संतृप्त विलयन में उपस्थित आयनों की सान्द्रताओं का गुणनफल उस वैद्युत अपघट्य का विलेयता गुणनफल कहलाता है।"

नोट : निश्चित ताप पर किसी वैद्युत अपघट्य के "K_{sp}" का मान स्थिर रहता है।

विलेयता गुणनफल के व्यंजक से निम्नलिखित निष्कर्ष प्राप्त कर सकते हैं —

(i) यदि वैद्युत अपघट्य के लिए आयनिक गुणनफल (Ionic product), विलेयता गुणनफल के बराबर होता है तो विलयन संतृप्त होगा। इसमें वैद्युत अपघट्य की और अधिक मात्रा नहीं घोली जा सकती।

$$[A^+]\,[B^-] = K_{sp}$$

(ii) यदि वैद्युत अपघट्य के लिए आयनिक गुणनफल (Ionic product), विलेयता गुणनफल से कम होता है तो विलयन असंतृप्त होगा । इसमें वैद्युत अपघट्य की और अधिक मात्रा घोली जा सकती है।

$$[A^+]\,[B^-] < K_{sp} \quad \text{... असंतृप्त विलयन}$$

(iii) यदि वैद्युत अपघट्य के लिए आयनिक गुणनफल (Ionic product), विलेयता गुणनफल से अधिक हो जाता है। तो विलयन अतिसंतृप्त होगा । यही स्थिति विलयन से वैद्युत अपघट्य के अवक्षेपण का आधार है।

$$[A^+]\,[B^-] > K_{sp} \quad \text{... अतिसंतृप्त विलयन (अवक्षेपण की स्थिति)}$$

कारण — आयनिक गुणनफल के मान को विलेयता गुणनफल के बराबर रखने के लिए ठोस वैद्युत अपघट्य विलयन से बाहर आयेगा।

विलेयता तथा विलेयता गुणनफल में सम्बन्ध (Relation between solubility and solubility product) — विलेयता तथा विलेयता गुणनफल के मध्य सम्बन्ध स्थापित करने के लिए एक सामान्य वैद्युत अपघट्य Ax By के संतृप्त विलयन पर विचार करते हैं। यदि वैद्युत अपघट्य की विलेयता s हो तो—

$$\underset{s}{Ax\,By} \rightleftharpoons \underset{xs}{xA^{y+}} + \underset{ys}{yB^{x-}}$$

अतः $K_{sp} = [A^{y+}]^x\,[B^{x-}]^y \quad \text{... (21)}$

BSER

या $K_{sp} = [xs]^x \, [ys]^y$

या $K_{sp} = x^x \, y^y \, s^{(x+y)}$ ... (22)

या $s = \left(\frac{Ksp}{x^x y^y}\right)^{\frac{1}{x+y}}$ ... (23)

यहां, $x \rightarrow$ एक अणु के वियोजन से प्राप्त धनायनों की संख्या

$y \rightarrow$ एक अणु के वियोजन से प्राप्त ऋणायनों की संख्या

विलेयता व विलेयता गुणनफल का सम्बन्ध संतृप्त विलयन में अभिक्रिया की समीकरणमिति पर निर्भर करता है। विभिन्न प्रकार के वैद्युत अपघट्यों के लिए K_{sp} व s में सम्बन्ध निम्नानुसार है –

(अ) 1:1 प्रकार के विद्युत अपघट्य – जिनके वियोजन से एक धनायन व एक ऋणायन प्राप्त हो। जैसे AgCl, AgBr, AgI, $BaSO_4$ आदि।

AgCl के लिए : माना AgCl की विलेयता s mol/L है।

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

s s s

या $K_{sp} = s \times s = s^2$

या $s = \sqrt{K_{sp}}$

$BaSO_4$ के लिए : माना $BaSO_4$ की विलेयता s mol/L है।

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

s s s

$K_{sp} = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$

या $K_{sp} = s \times s = s^2$

या $s = \sqrt{K_{sp}}$

(ब) 1 : 2 व 2 : 1 प्रकार के वैद्युत अपघट्य – जिनके वियोजन से एक धनायन व दो ऋणायन प्राप्त हो 1 : 2 प्रकार के वैद्युत अपघट्य व जिनके वियोजन से दो धनायन व एक ऋणायन प्राप्त हो, 2 : 1 प्रकार के वैद्युत अपघट्य कहलाते हैं– जैसे $PbCl_2$, CaF_2 व Ag_2CO_3.

CaF_2 के लिए : माना CaF_2 की विलेयता s mol/L है।

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

s s 2s

$K_{sp} = [Ca^{2+}]\,[F^-]^2$

या $K_{sp} = s \times (2s)^2 = 4s^3$

या $s = \left(\frac{Ksp}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$

Ag_2CO_3 के लिए : माना Ag_2CO_3 की विलेयता s mol/L है।

$$Ag_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,Ag^+ + CO_3^{2-}$$

संतृप्त विलयन 2s s

$K_{sp} = [Ag^+]^2\,[CO_3^{2-}]$

या $K_{sp} = (2s)^2 \times s = 4\,s^3$

या $s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$

(स) 1 : 3 प्रकार के वैद्युत अपघट्य – जिनके वियोजन से एक धनायन व तीन ऋणायन प्राप्त हो, जैसे – $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ आदि।

$Al(OH)_3$ के लिए : माना $Al(OH)_3$ की विलेयता s mol/L है।

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3\,OH^-$$

संतृप्त विलयन s 3s

$K_{sp} = [Al^{3+}]\,[OH^-]^3$

या $K_{sp} = s \times (3s)^3$

या $K_{sp} = 27s^4$

या $s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$

(द) 2 : 3 प्रकार के वैद्युत अपघट्य – जिनके वियोजन से दो धनायन व तीन ऋणायन प्राप्त हो, जैसे – Sb_2S_3

Sb_2S_3 के लिए : माना Sb_2S_3 की विलेयता s mol/L है।

$$Sb_2S_3 \rightleftharpoons 2\,Sb^{3+} + 3S^{2-}$$

संतृप्त विलयन 2s 3s

$K_{sp} = [Sb^{3+}]^2\,[S^{2-}]^3$

या $K_{sp} = (2s)^2 \times (3s)^3 = 108\,s^5$

या $K_{sp} = 27s^5$

या $s = \left(\frac{K_{sp}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$

उदाहरण 5 : 25°C पर AgI की विलेयता 0.901×10^{-8} mol/L है। AgI का विलेयता गुणनफल ज्ञात कीजिए।

हल : $AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$

s s s

$K_{sp} = [Ag^+]\,[I^-]$

या $K_{sp} = s \times s = s^2$

या $K_{sp} = (0.901 \times 10^{-8})^2$

($\because$ $s = 0.901 \times 10^{-8}$ mol/L) है।

$K_{sp} = 8.13 \times 10^{-17}$

उदाहरण 6 : $BaSO_4$ की 25°C पर विलेयता 0.00233 g/L है। $BaSO_4$ का विलेयता गुणनफल ज्ञात कीजिए।

($BaSO_4$ का मोलर द्रव्यमान = 233)

BSER

हल :

$$BaSO_4 \text{ की विलेयता (s)} = \frac{\text{विलेयता (g/L)}}{\text{मोलर द्रव्यमान}}$$

$$(s) = \frac{0.00233}{233} = 1\times10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$\quad s \qquad\quad s \qquad s$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

या $K_{sp} = s \times s = s^2$

या $K_{sp} = (1\times10^{-5})^2 = 1 \times 10^{-10}$

उदाहरण 7 : 298 K पर AgBr का विलेयता गुणनफल 4×10^{-13} है। यदि एक विलयन में Br^- आयन की सान्द्रता 4×10^{-10} $molL^{-1}$ है, तो Ag^+ आयन की सान्द्रता क्या होगी?

हल : $AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$

$K_{sp} = [Ag^+]\,[Br^-]$

या $[Ag^+] = \frac{Ksp}{[Br^-]}$

$$= \frac{4\times10^{-13}}{4\times10^{-7}} = 1x10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

विलेयता गुणनफल के उपयोग (Applications of Solubility Product) —

1. नमक के शोधन में — अशुद्ध नमक में $MgCl_2$, $CaCl_2$ आदि की अशुद्धियां होती हैं। अशुद्ध नमक का संतृप्त विलयन बनाकर, विलयन में HCl गैस प्रवाहित की जाती है। Cl^- आयनों की सान्द्रता में वृद्धि हो जाने से $[Na^+]\,[Cl^-] > K_{sp}$ (NaCl) हो जाता है और NaCl का अवक्षेपण हो जाता है।

$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$ $\quad [K_{sp}=[Na^+][Cl^-]$

$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ $\quad$ संतृप्त विलयन]

$NaCl + HCl \rightleftharpoons Na^+ + H^+ + 2Cl^-$

$[[Na^+][Cl^-]^2 > K_{sp}$ (NaCl)]

(अवक्षेपण की स्थिति)

नमक के साथ मिली अन्य अशुद्धियों ($MgCl_2$, $CaCl_2$) के लिए आयनिक गुणनफल उनके K_{sp} के मानों से कम रहने के कारण अशुद्धियां विलयन में ही रह जाती हैं।

2. सोडियम बाइकार्बोनेट के निर्माण में — सोडियम बाइ कार्बोनेट ($NaHCO_3$) के निर्माण की सॉल्वे विधि में अमोनियाकृत ब्राइन (अमोनिया युक्त NaCl का जलीय विलयन) में CO_2 गैस प्रवाहित की जाती है। जिससे $NaHCO_3$ का अवक्षेपण हो जाता है। इसका कारण यह है कि इस विलयन में Na^+, NH_4^+, Cl^- व HCO_3^- आयन उपस्थित होते हैं। $NaHCO_3$ के Ksp का मान अन्य पदार्थों (NaCl, NH_4Cl, NH_4HCO_3) के Ksp से कम होता है। अतः $NaHCO_3$ के लिए आयनिक गुणनफल $> K_{sp}$ हो जाने से अन्य पदार्थों से पहले अवक्षेपित हो जाता है।

3. साबुन के निर्माण में — साबुन उच्च वसीय अम्लों के सोडियम या पोटेशियम लवण होते हैं, जैसे : सोडियम स्टेऐरेट ($C_{17}H_{35}COONa$)

साबुन के औद्योगिक निर्माण में वसा या तेल का क्षारकीय जल अपघटन किया जाता है। इसके लिए वसा या तेल में NaOH का जलीय विलयन मिलाया जाता है। जिससे वसीय अम्लों के सोडियम लवणों के जलीय विलयन के रूप में साबुन प्राप्त होता है। इस विलयन में NaCl मिलाने पर विलयन में Na^+ आयनों की सान्द्रता में वृद्धि हो जाती है, जिससे Na^+ व वसीय अम्ल के ऋणायन की सान्द्रता का गुणनफल K_{sp} से अधिक हो जाता है, जिसके फलस्वरूप साबुन का अवक्षेपण हो जाता है। यह क्रिया साबुन का लवणन कहलाती है।

$$C_{17}H_{35}COONa \rightleftharpoons C_{17}H_{35}COO^- + Na^+$$

$[K_{sp} = [C_{17}H_{35}COO^-]\,[Na^+]$... (संतृप्त विलयन)

NaCl मिलाने पर :

$$C_{17}H_{35}COONa + NaCl \rightleftharpoons C_{17}H_{35}COO^- + 2\,Na^+ + Cl^-$$

$[C_{17}H_{35}COO^-]\,[Na^+]^2 > K_{sp}$ ... (अवक्षेपण की स्थिति)

4. अल्प विलेय वैद्युत अपघट्यों की विलेयता ज्ञात करने में — विलेयता व विलेयता गुणनफल (K_{sp}) के मध्य सम्बन्ध के द्वारा स्पष्ट किया जा चुका है।

5. गुणात्मक विश्लेषण में — अकार्बनिक लवणों के विश्लेषण में विलेयता गुणनफल का बहुधा उपयोग किया जाता है।

(अ) धातु धनायनों का समूहवार विभाजन तथा समूहों के क्रम का निर्धारण : धातु धनायनों को उनके समूहवार विश्लेषण के लिए धातु धनायनों को भिन्न–भिन्न समूहों (वर्गों) में रखा गया है। जिसका आधार धातु धनायनों के यौगिकों के विलेयता गुणनफल (K_{sp}) के मान हैं। लगभग समान विलेयता गुणनफल (K_{sp}) वाले धनायनों को एक साथ एक समूह में रखा गया है। उदाहरणार्थ : Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+} के सल्फाइड़ों के Ksp के मान लगभग समान होते हैं इसी कारण इन्हें एक साथ द्वितीय समूह में रखा गया है। चतुर्थ समूह के धनायनों (Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}) के सल्फाइडों के K_{sp} के मान लगभग समान होते हैं किन्तु द्वितीय समूह के

BSER

धनायनों के सल्फाईडों के K_{sp} के मानों से उच्च होने के कारण इन्हें पृथक समूह में रखा गया है। इसी प्रकार तृतीय समूह के धनायनों (Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}) के हाइड्रॉक्साइड़ों के तथा पंचम समूह के धनायनों (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}) के कार्बोनेटों के K_{sp} के मान लगभग समान होते हैं।

धातु धनायनों के समूहों को विलेयता गुणनफल के आधार पर क्रमबद्ध किया गया है। इन्हें विलेयता गुणनफल के वृद्धि क्रम में क्रमबद्ध किया गया है। उदाहरणार्थ : प्रथम समूह के धनायनों (Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg_2^{2+}) के क्लोराइडों के K_{sp} के मान अन्य सभी समूहों के धनायनों के क्लोराइडों से कम होते हैं। इसी कारण इन्हें प्रथम समूह में रखा गया है।

इसी प्रकार Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} के सल्फाइडों के विलेयता गुणनफल मान द्वितीय समूह के सल्फाइडों से अधिक होने के कारण इन्हें चतुर्थ समूह में रखा गया है।

इसी प्रकार तृतीय समूह के धनायनों (Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}) के हाइड्रॉक्साइड का विलेयता गुणनफल चतुर्थ, पंचम व छठे समूह के हाइड्रॉक्साइड से कम होता है।

नोट :– विलेयता गुणनफल के आधार पर अवक्षेपण के लिए द्वितीय समूह में HCl की उपस्थिति में H_2S गैस प्रवाहित की जाती है। इसी प्रकार तृतीय समूह में NH_4Cl की उपस्थिति में NH_4OH मिलाते हैं। (वर्णन सम आयनिक प्रभाव में इसी अध्याय में किया जा रहा है।)

(ब) तृतीय समूह में सान्द्र नाइट्रिक अम्ल (HNO_3) मिलाना : $Fe(OH)_2$ के K_{sp} का मान (4.8×10^{-16}) $Fe(OH)_3$ के मान (3.8×10^{-38}) से अधिक होता है। तृतीय समूह के $Al(OH)_3$ ($K_{sp} = 8.5 \times 10^{-38}$) व $Cr(OH)_3$ ($K_{sp} = 2.9 \times 10^{-29}$) के विलेयता गुणनफल $Fe(OH)_2$ की तुलना में $Fe(OH)_3$ के समीप होते हैं। इसी कारण यदि विलयन में Fe^{2+} आयन उपस्थित हो तो $Fe(OH)_2$ के रूप उनका तृतीय समूह में अवक्षेपण नहीं हो सकता। इन्हें तृतीय समूह में अवक्षेपित करने के लिए $NH_4Cl + NH_4OH$ मिलाने से पूर्व विलयन को सान्द्र HNO_3 डालकर उबाला जाता है ताकि Fe^{2+} का Fe^{3+} में आक्सीकरण हो जाये।

(स) पंचम समूह के धनायनों का परीक्षण : पंचम समूह के धनायनों (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}) का परीक्षण इसी क्रम में किया जाता है।

इसका कारण यह है कि Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} के क्रोमेटों, सल्फेटों व ऑक्सेलेटों के विलेयता गुणनफल के मानों का क्रम बेरियम के लिए सबसे कम, स्ट्रॉन्शियम के लिए उससे अधिक व केल्सियम के लिए सर्वाधिक होता है। इसलिए सर्वप्रथम विलयन में K_2CrO_4 डालकर Ba^{2+} को $BaCrO_4$ के रूप में अवक्षेपित करते हैं। क्योंकि $BaCrO_4$ के K_{sp} का मान $SrCrO_4$ व $CaCrO_4$ के K_{sp} के मानों से कम होता है इसलिए $[Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] > K_{sp}$ होने से $BaCrO_4$ का पीला अवक्षेप आता है।

$[Sr^{2+}$ या $Ca^{2+}][CrO_4^{2-}] < K_{sp}$... होने से $SrCrO_4$, $CaCrO_4$ विलयन में रहते हैं। (अवक्षेपित नहीं होते)

Ba^{2+} को अनुपस्थित किये बिना Sr^{2+} के परीक्षण हेतु विलयन में $(NH_4)_2SO_4$ डालने पर $BaSO_4$ व $SrSO_4$ दोनों का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है किन्तु $CaSO_4$ का नहीं क्योंकि $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] > K_{sp}$ व $[Sr^{2+}][SO_4^{2-}] > K_{sp}$ .... होने से $BaSO_4$ व $SrSO_4$ अवक्षेपित होंगे $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] < K_{sp}$ .... होने से $CaSO_4$ अवक्षेपित नहीं होता।

इसलिए Sr^{2+} के परीक्षण के पूर्व Ba^{2+} की अनुपस्थिति आवश्यक है। Ba^{2+}, Sr^{2+} व Ca^{2+} तीनों के ऑक्सेलेट के Ksp कम होने के कारण $(NH_4)_2C_2O_4$ डालने पर तीनों ही ऑक्सेलेट के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं इसलिए Ca^{2+} के परीक्षण से पूर्व Ba^{2+} व Sr^{2+} अनुपस्थित होने चाहिए। इसे BSC क्रम में याद रखा जा सकता है।

4.2.10 सम आयन प्रभाव (Common Ion Effect) –

किसी दुर्बल वैद्युत अपघट्य के विलयन में ऐसा प्रबल वैद्युत अपघट्य मिलाने पर जिसका एक आयन दुर्बल वैद्युत अपघट्य के किसी भी आयन (धनायन या ऋणायन) जैसा हो तो दुर्बल वैद्युत अपघट्य के आयनन (वियोजन) की मात्रा घट जाती है। यह प्रभाव **सम–आयन प्रभाव** कहलाता है।

माना कि एक दुर्बल वैद्युत अपघट्य AB को जल में विलय करने पर विलयन में इसके वियोजन से निम्नलिखित साम्य स्थापित हो जाता है।

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^- \text{ (अल्प वियोजन)}$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से :

$$\text{वियोजन स्थिरांक } K = \frac{[A^+][B^+]}{[AB]}$$

यदि उपरोक्त विलयन में प्रबल वैद्युत अपघट्य AC मिला दिया जाये जिसका लगभग पूर्ण वियोजन होता है:

$$AC \rightleftharpoons A^+ + C^-$$

विलयन में AC की उपस्थिति से समआयन A^+ की सान्द्रता में वृद्धि हो जाने से AB के वियोजन स्थिरांक (K) के व्यंजक के अंश का मान बढ़ जावेगा। किन्तु निश्चित ताप पर K का मान निश्चित होता है, जिसे स्थिर रखने के लिए अवियोजित वैद्युत अपघट्य AB की सान्द्रता में वृद्धि करने के लिए साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित हो जावेगा अर्थात् AB का वियोजन घट जावेगा।

उदाहरण 8 : 1.0 M NH_4OH ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) के

BSER

विलयन में 0.1 M NH_4Cl उपस्थित है तो विलयन में $[OH^-]$ ज्ञात कीजिए।

हल : $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ (अल्प वियोजन)
(दुर्बल वै.अ.)

$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$ (लगभग पूर्ण वियोजन)
(प्रबल वै.अ.)

$$K_b \quad \frac{[NH_4][OH\ \ ]}{[NH_4OH]}$$

यहाँ $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, $[NH_4OH] = 1.0$ M,
$[NH_4^+] = 0.1$ M

अतः $1.8 \times 10^{-5} = \frac{0.1 \times [OH^-]}{1.0}$

$\therefore$ $[OH^-] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 1.0}{0.1}$

$= 1.8 \times 10^{-4}$ mol/L

नोट : सम आयन प्रभाव के कारण अल्प विलय वैद्युत अपघट्य की विलेयता घट जाती है।

उदाहरण 9 : C सान्द्रता वाले NaCl विलयन में AgCl की विलेयता के लिए :

हल : $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ (अल्प विलेय),
$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ (पूर्ण विलेय)
C C (सान्द्रता)

$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$

माना सम आयन Cl^- की उपस्थिति में AgCl की विलेयता है s^1।

यहाँ $[Ag^+] = s^1$ तथा $[Cl^-] = C$ होगी, [AgCl के Cl^- की सान्द्रता नगण्य मानने पर]

अतः $K_{sp} = s^1 \times C$

या $s^1 \quad \frac{K_{sp}}{C}$

जैसे : 0.1 M NaCl युक्त विलयन में AgCl की विलेयता क्या होगी ?

$(K_{sp} = 1 \times 10^{-10})$

$$s^1 \quad \frac{K_{sp}}{C} \quad \frac{10^{\ 10}}{0.1} \quad 1 \quad 10^{\ 9} \text{ mol/L}$$

सम आयन प्रभाव का महत्व – सम आयन प्रभाव का प्रमुख उपयोग धनायनों के गुणात्मक विश्लेषण में किसी दुर्बल वैद्युत अपघट्य के वियोजन को नियंत्रित करके उससे प्राप्त आयनों की वान्छित सान्द्रता के लिए किया जाता है।

1. धनायनों के गुणात्मक विश्लेषण में तनु HCl की उपस्थिति में H_2S गैस प्रवाहित की जाती है। इसका कारण यह है कि H_2S एक दुर्बल अम्ल है इसके अल्प वियोजन से निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है।

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

वियोजन स्थिरांक $K = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$

प्रबल HCl का वियोजन :

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ (लगभग पूर्ण वियोजन)

विलयन में HCl की उपस्थिति में समआयन H^+ की सान्द्रता में वृद्धि हो जाने H_2S के वियोजन स्थिरांक (K) के व्यंजक के अंश का मान बढ़ जावेगा। किन्तु K का मान निश्चित होता है, इसे स्थिर रखने के लिए अवियोजित H_2S की सान्द्रता बढ़नी चाहिए। इसलिए साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित हो जाता है अर्थात् H_2S का वियोजन घट जाता है, जिससे S^{2-} आयनों की सान्द्रता घटकर इतनी रह जाती है कि जो द्वितीय समूह के धनायनों (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{+2}, आदि) को सल्फाइड़ के रूप में अवक्षेपित कर सके।

यहाँ [द्वितीय समूह के धनायन] $[S^{2-}] > K_{sp}$.... अवक्षेपण होता है।

किन्तु S^{2-} की सान्द्रता चतुर्थ समूह के धनायनों (Ni^{+2}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}) के सल्फाइड के रूप में अवक्षेपित करने के लिए पर्याप्त नहीं होती।

यहाँ [चतुर्थ समूह के धनायन] $[S^{2-}] < K_{sp}$.... अवक्षेपण नहीं होता है। अतः चतुर्थ समूह के धनायन विलयन में ही रहते है। इस प्रकार समआयनिक प्रभाव के उपयोग से S^{2-} आयन सान्द्रता को नियंत्रित करके द्वितीय समूह को चतुर्थ समूह से पृथक करते हैं।

2. तृतीय समूह के धनायनों (Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}) का हाइड्रॉक्साइड के रूप में अवक्षेपण करने के लिए NH_4Cl की उपस्थिति में NH_4OH मिलाया जाता है। इसका कारण यह है कि NH_4OH एक दुर्बल क्षारक है, इसके वियोजन से विलयन में निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है।

$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ (अल्प वियोजन)

वियोजक स्थिरांक $K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$

प्रबल विद्युत अपघट्य NH_4Cl का वियोजन –

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ (लगभग पूर्ण वियोजन)

NH_4Cl की विलयन में उपस्थिति से समआयन NH_4^+ की सान्द्रता में वृद्धि हो जाती हैं। जिससे वियोजन स्थिरांक (K) का मान

BSER

बढ़ता है, किन्तु K का मान निश्चित होता है। इसे स्थिर रखने के लिए अवियोजित NH_4OH की सान्द्रता में वृद्धि होनी चाहिए। इसलिए साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित हो जाता है। जिससे OH^- आयन सान्द्रता घटकर इतनी रह जाती है, जो तृतीय समूह के धनायनों (Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}) को हाइड्रॉक्साइड के रूप में अवक्षेपित करने के लिए पर्याप्त होती है। यहाँ

$[Fe^{3+}$ या Al^{3+} या $Cr^{3+}] [OH^-] > K_{sp}$ ... अवक्षेपण होगा।

किन्तु विलयन में OH^- की सान्द्रता चतुर्थ, पंचम व छठे समूह के Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} आदि का अवक्षेपण के लिए पर्याप्त नहीं होती, जिससे ये विलयन में ही रहते हैं। किन्तु NH_4Cl की अनुपस्थिति में NH_4OH के आयनन से OH^- की सान्द्रता इतनी प्राप्त हो जाती है कि तृतीय समूह के साथ Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} का भी अवक्षेपण हो जाता है।

महत्त्वपूर्ण बिन्दु

1. वह प्रक्रिया जिसमें पदार्थ द्वारा एक या अधिक इलेक्ट्रॉन त्यागे जाते हैं (विइलेक्ट्रॉनीकरण प्रक्रिया), ऑक्सीकरण कहलाती है।
2. वह प्रक्रिया जिसमें पदार्थ द्वारा एक या अधिक इलेक्ट्रॉन ग्रहण किये जाते हैं (इलेक्ट्रॉनीकरण प्रक्रिया), अपचयन कहलाती है।
3. ऑक्सीकरण अंक में वृद्धि होना ऑक्सीकरण तथा ऑक्सीकरण अंक में कमी होना अपचयन कहलाता है।
4. ऑक्सीकृत होने वाला पदार्थ अपचायक कहलाता है अतः अपचायक इलेक्ट्रॉन त्यागता है तथा ऑक्सीकरण अंक में वृद्धि होती है।
5. अपचयित होने वाला पदार्थ ऑक्सीकारक कहलाता है अतः ऑक्सीकारक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है तथा ऑक्सीकरण अंक में कमी होती है।
6. वह रासायनिक अभिक्रिया जिसमें एक पदार्थ से दूसरे पर इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरण होता है रेडॉक्स अभिक्रिया कहलाती है।
7. **ऑक्सीकरण अंक** : यौगिक में किसी तत्त्व के परमाणु पर विद्यमान प्रभावी आवेश की संख्या, जो निश्चित नियमों से ज्ञात की जाती है, ऑक्सीकरण अंक कहलाती है।
8. यदि पदार्थ का कोई परमाणु मध्यम ऑक्सीकरण अवस्था रखता है ऑक्सीकारक व अपचायक दोनों का कार्य करता है जैसे– H_2O_2, HNO_2, SO_2 आदि।
9. **ऑक्सीकारक का तुल्यांकी भार :**

$$= \frac{\text{ऑक्सीकारक का मोलर द्रव्यमान}}{\text{ग्रहण किये गये इलेक्ट्रॉनों की संख्या या आ.अं. में कमी}}$$

अपचायक का तुल्यांकी भार :

$$= \frac{\text{अपचायक का मोलर द्रव्यमान}}{\text{त्यागे गये इलेक्ट्रॉनों की संख्या या आ.अं. में वृद्धि}}$$

10. वे पदार्थ जो विलयन में आयनों में वियोजित होकर, विद्युत धारा का चालन करते हैं वैद्युत अपघट्य कहलाते हैं।
11. वैद्युत अपघट्य के विलयन में वैद्युत अपघट्य के आयनों व अवियोजित अणुओं के मध्य स्थापित साम्य आयनिक साम्य कहलाता है।
12. वैद्युत अपघट्य की विलेय मात्रा का वह अंश जो आयनों में वियोजित होता है, वियोजन की मात्रा (α) कहलाती है। α का मान (i) सान्द्रता (ii) वैद्युत अपघट्य की प्रकृति (iii) विलायक की प्रकृति (iv) ताप (v) सम या अन्य आयनों की उपस्थिति पर निर्भर करता है।
13. **आरेनियस** अवधारणा के अनुसार जलीय विलयन में H^+ आयन देने वाले पदार्थ अम्ल व OH^- आयन देने वाले पदार्थ क्षारक कहलाते हैं। H^+ व OH^- संयुक्त होकर H_2O बनाते हैं, इसे उदासीनीकरण कहते हैं।
14. जल का आयनिक गुणनफल $Kw = [H^+][OH^-]$, 298 K ताप पर $Kw = 1 \times 10^{-14}$ होता है।
15. $pH = -\log[H^+]$, pH किसी विलयन की अम्लीयता अथवा क्षारकीयता को प्रदर्शित करती है। अम्लीय विलयन के लिए $pH < 7$, क्षारकीय विलयन के लिए $pH > 7$ होती है तथा उदासीन विलयन के लिए $pH = 7$ होती है।
16. दुर्बल अम्लों की आपेक्षिक सामर्थ्य उनके वियोजन स्थिरांकों के वर्गमूलों का अनुपात होती है। जैसे–

$$= \frac{HA_1 \text{ की सामर्थ्य}}{HA_2 \text{ की सामर्थ्य}}$$

$$= \sqrt{\frac{Ka_1}{Ka_2}}$$

17. ऐसे विलयन जिनमें प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक की कुछ मात्रा मिलाने पर pH में परिवर्तन का प्रतिरोध कहते हैं, बफर विलयन कहलाते हैं।

अम्लीय बफर विलयन : दुर्बल अम्ल + दुर्बल अम्ल का प्रबल क्षारक से बना लवण जैसे – ($CH_3COOH + CH_3COONa$), ($HCN + KCN$), ($H_2CO_3 + NaHCO_3$) आदि।

क्षारकीय बफर विलयन : दुर्बल क्षारक + दुर्बल क्षारक का प्रबल अम्ल से बना लवण जैसे – $NH_4OH + NH_4Cl$

18. अम्ल क्षारक अनुमापन में फीनॉलफ्थैलिन (HPh), मेथिल ऑरेन्ज (MeOH), फीनॉल रेड आदि सूचक प्रयुक्त किये

BSER

जाते हैं। प्रबल अम्ल–प्रबल क्षारक अनुमापन में HPh या MeOH में कोई भी, प्रबल अम्ल–दुर्बल क्षारक अनुमापन में MeOH तथा दुर्बल अम्ल – प्रबल क्षारक अनुमापन में HPh उपयुक्त सूचक होते हैं।

19. वैद्युत अपघट्य के संतृप्त विलयन में आयनों की सान्द्रताओं के गुणनफल (आयनिक गुणनफल) को विलेयता गुणनफल कहते हैं।

$$AxBy \rightleftharpoons xA^{y+} + yB^{x-};$$

$K_{sp} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$ यदि लवण की विलेयता s mol/L है तो $K_{sp} = x^y y^y s^{x+y}$

विलेयता गुणनफल का प्रमुख उपयोग गुणात्मक विश्लेषण, साबुन निर्माण, नमक के शोधन आदि में किया जाता है।

20. किसी दुर्बल वैद्युत अपघट्य में ऐसा प्रबल वैद्युत अपघट्य जिसमें एक आयन दुर्बल वैद्युत अपघट्य जैसा हो, मिलाने पर दुर्बल वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा घट जाती है। यह सम आयनिक प्रभाव कहलाता है। जैसे H_2S का वियोजन HCl की उपस्थिति में, NH_4OH का वियोजन NH_4Cl की उपस्थिति में कम हो जाता है।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. ऑक्सीकरण अभिक्रिया वह है जिसमें –
   (अ) इलेक्ट्रॉन ग्रहण किये जाते हैं
   (ब) धन विद्युती तत्त्व बढ़ता है
   (स) ऋण विद्युती तत्त्व बढ़ता है
   (द) हाइड्रोजन तत्त्व बढ़ता है

2. अपचयन का उदाहरण है –
   (अ) $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^-$
   (ब) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$
   (स) $I^- \rightarrow I^0$
   (द) $[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Fe(OH)_6]^{4-}$

3. निम्नलिखित में रेडॉक्स अभिक्रिया है –
   (अ) $NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$
   (ब) $2\,NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$
   (स) $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$
   (द) $C + O_2 \rightarrow CO_2$

4. OF_2 में फ्लुओरीन का ऑक्सीकरण अंक है –
   (अ) – 1 (ब) + 1
   (स) + 2 (द) – 2

5. H_3AsO_4 में As परमाणु का ऑक्सीकरण अंक है –
   (अ) +5 (ब) +7
   (स) +4 (द) +6

6. अभिक्रिया $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$ में $Cr_2O_7^{2-}$ का तुल्यांकी भार होगा –
   (अ) मोलर द्रव्यमान/6 (ब) मोलर द्रव्यमान/3
   (स) मोलर द्रव्यमान/4 (द) मोलर द्रव्यमान/1

7. किसी वैद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा (α) किस पर निर्भर नहीं करती है –
   (अ) सान्द्रता पर (ब) तापमान पर
   (स) विलायक की प्रकृति पर (द) आयनों के आवेश पर

8. दुर्बल अम्ल और दुर्बल क्षारक की उदासीनीकरण ऊष्मा का मान (किलो कैलोरी/मोल में) होगा –
   (अ) 13.7 के बराबर (ब) 13.7 से कम
   (स) 13.7 से अधिक (द) इनमें से कोई नहीं

9. 298 K (25°C) पर पानी का pH लगभग होता है –
   (अ) 0 (ब) 7
   (स) 2 (द) 8

10. शुद्ध जल की मोलरता होती है –
    (अ) 1 (ब) 7
    (स) 55.55 (द) 5.55

11. 0.001 M HNO_3 विलयन की pH है –
    (अ) 2 (ब) 3
    (स) 4 (द) 1

12. निम्नलिखित में कौन–सा विलयन बफर है –
    (अ) NaCl + HCl
    (ब) CH_3COONa + HCl
    (स) $CH_3COONa + CH_3COOH$
    (द) $CH_3COOH + C_2H_5OH$

13. SnS_2 के लिए विलेयता गुणनफल का सही निरुपण कौन–सा है –
    (अ) $[Sn^{2+}][S^{2-}]^2$ (ब) $[Sn^{4+}][S^{2-}]^2$
    (स) $[Sn^{2+}][2S^{-2}]^2$ (द) $[Sn^{4+}][2S^{2-}]^2$

14. $BaSO_4$ का विलेयता गुणनफल 1×10^{-10} है तो इसकी जल में प्रति लीटर विलेयता होगी –
    (अ) 233×10^{-3} g (ब) 2.33×10^{-3} g
    (स) 4.3×10^{-8} g (द) 1.33×10^{-5} g

15. HNO_3 की pk_a मान 3.38 है तो इसके 0.01 M का pH मान होगा –
    (अ) 1.69 (ब) 0.70
    (स) 0.70 (द) 2.69

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

16. ऑक्सीकारक पदार्थ किसे कहते हैं ?
17. अपचायक पदार्थ किसे कहते हैं ?

BSER

18. इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा के आधार पर ऑक्सीकरण एवं अपचयन पदों को परिभाषित कीजिए।
19. $[Ni(CO)_4]$ में Ni का ऑक्सीकरण अंक लिखिए।
20. निम्नलिखित को Mn के बढ़ते ऑक्सीकरण अंक के क्रम में लिखिए: $MnCl_2$, MnO_2, K_2MnO_4, $KMnO_4$
21. ऑक्सीकारक तथा अपचायक दोनों के रूप में कार्य करने वाले तीन पदार्थों के नाम व सूत्र लिखिए।
22. वियोजन की मात्रा (α) को प्रभावित करने वाले तीन कारकों के नाम लिखिए।
23. किन्ही दो प्रबल अम्लों के व दो प्रबल क्षारकों के सूत्र लिखिए।
24. बफर विलयन के दो उपयोग लिखिए।
25. NH_4OH व HCl के अनुमापन हेतु उपयुक्त सूचक का नाम लिखिए ।
26. निम्नलिखित दशाओं में विलयन की प्रकृति बताइए।
(अ) $pH > 7$ (ब) $pH < 7$ (स) $pOH = 7$
27. विलेयता गुणनफल किसे कहते है?
28. pH को परिभाषित कीजिए।
29. अम्लीय बफर विलयन व क्षारकीय बफर विलयन का एक–एक उदाहरण लिखिए।
30. जल का आयनिक गुणनफल क्या होता है?
31. सामान्य वैद्युत अपघट्य AxBy के लिए Ksp तथा s के मध्य का सम्बन्ध लिखिए।

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

32. रेडॉक्स अभिक्रिया किसे कहते हैं ?
33. इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा से निम्नलिखित में ऑक्सीकरण एवं अपचयन की क्रियाएं समझाइए :
(अ) $2I^- \rightarrow I_2$
(ब) $2\,Hg^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+}$
(स) $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$
34. निम्नलिखित अभिक्रियाओं में ऑक्सीकारक तथा अपचायक पदार्थ बताइए :
(अ) $2\,KI + H_2O_2 \rightarrow 2\,KOH + I_2$
(ब) $2\,Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaI$
35. अभिक्रिया : $2\,AgNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\,Ag$ में ऑक्सीकारक, अपचायक पदार्थ कौन–से हैं? कारण स्पष्ट कीजिए।
36. ऑक्सीकरण अंक ज्ञात कीजिए –
(अ) H_2SO_5 में S का
(ब) $K_4[Fe(CN)_6]$ में Fe का
37. **आरेनियस** की अम्ल–क्षारक अवधारणा समझाइए।
38. अम्ल की क्षारकता से क्या तात्पर्य है? उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए।
39. समआयन प्रभाव को स्पष्ट कीजिए।
40. विलेयता गुणनफल का गुणात्मक विश्लेषण में अनुप्रयोग समझाइए।
41. निर्जल HCl विद्युत कुचालक है, किन्तु जलीय विलयन अच्छा चालक है। समझाइए।
42. "किसी दुर्बल वैद्युत अपघट्य विलयन की वियोजन की मात्रा, विलयन के तनुता बढ़ाने के साथ क्यों बढ़ती है?
43. तृतीय समूह के अवक्षेपण में NH_4OH से पहले NH_4Cl क्यों मिलाया जाता है?
44. तृतीय समूह के अवक्षेपण से पूर्व विलयन को सान्द्र HNO_3 डालकर क्यों उबाला जाता है?
45. बफर विलयन क्या है? बफर क्रिया को एक उदाहरण द्वारा स्पष्टीकरण कीजिए।
46. जल में हाइड्रोजन आयनों की सान्द्रता 10^{-7} mol/L है, फिर भी वह उदासीन क्यों होता है? समझाइये।
47. गुणात्मक विश्लेषण में द्वितीय समूह में तनु HCl की उपस्थिति में H_2S गैस क्यों प्रवाहित की जाती है?

निबन्धात्मक प्रश्न :–

48. निम्नलिखित अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनीय अवधारणा के आधार पर ऑक्सीकरण तथा अपचयन को समझाइए तथा ऑक्सीकारक व अपचायक पदार्थ भी लिखिए।
(i) $2\,FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2\,FeCl_2 + SnCl_4$
(ii) $CuSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Cu$
(iii) $4\,KI + 2\,CuSO_4 \rightarrow Cu_2I_2 + 2\,K_2SO_4 + I_2$
(ii) $2\,Na + H_2 \rightarrow 2\,NaH$
49. (अ) ऑक्सीकरण अंक किसे कहते है? ऑक्सीकरण अंक अवधारणा के आधार पर निम्नलिखित को स्पष्ट कीजिए :
(i) ऑक्सीकरण (ii) अपचयन
(iii) ऑक्सीकारक (iv) अपचायक
(ब) ऑक्सीकरण अंक के उपयोग लिखिए।
50. **आरेनियस** का वैद्युत अपघटन सिद्धान्त लिखिये। वियोजन की मात्रा किसे कहते हैं ? वियोजन की मात्रा पर सान्द्रता व ताप के प्रभाव को समझाइए।
51. (अ) किसी दुर्बल अम्ल के वियोजन को समझाइए तथा इसके वियोजन स्थिरांक (Ka) का व्यंजक व्युत्पन्न कीजिए।
(ब) बहुक्षारकीय अम्लों के वियोजन को बताइए।
(स) क्षारकों की अम्लता से क्या तात्पर्य है? स्पष्ट कीजिए।
52. (अ) HCl व NaOH के मध्य अनुमापन के लिए उपयुक्त सूचक अनुमापन वक्र खींचकर समझाइए।
(ब) विलेयता गुणनफल किसे कहते हैं? $BaSO_4$ प्रकार के

BSER

यौगिकों के लिए विलेयता तथा विलेयता गुणनफल में सम्बन्ध स्थापित कीजिए।

(स) विलेयता गुणनफल के दो उपयोग लिखिए।

आंकिक प्रश्न :–

53. एक अम्लीय विलयन की $[H^+] = 0.001$ M है। इस विलयन की $[OH^-]$ ज्ञात कीजिए। (उत्तर : 1×10^{-11} M)

54. निम्नलिखित का सम्पूर्ण आयनन मानते हुए pH मानों की गणना कीजिए :

(i) $\frac{M}{1000} H_2SO_4$ (ii) $\frac{M}{10000}$ NaOH

(उत्तर : (i) 2.699 (ii) 10)

55. 0.2 M HCN अम्ल के आयनन की मात्रा (α) ज्ञात कीजिए। (HCN का $Ka = 4.9 \times 10^{-10}$) (उत्तर : 4.95×10^{-5})

56. एक दुर्बल अम्ल HA के 0.1 M विलयन का pH मान 4 है– तो (i) $[H^+]$ का मान व (ii) Ka का मान ज्ञात कीजिए। (उत्तर : (i) 1×10^{-4} mol/L (ii) 1×10^{-7})

57. ऐसीटिक अम्ल के डेसी नार्मल विलयन (N/10) का pH का मान ज्ञात कीजिए जो 1.3 प्रतिशत वियोजित होता है। (उत्तर : pH = 2.89)

58. 500 mL विलयन में कितने g NaOH घोला जाये कि विलयन का pH = 12 हो जावे। (उत्तर : 0.2 g)

59. 298 K पर AgBr की विलेयता 6.32×10^{-7} mol/L है। इसके लिए विलेयता गुणनफल का मान ज्ञात कीजिए। (उत्तर : 4×10^{-13})

60. 298 K पर मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड का विलेयता गुणनफल 1.4×10^{-11} है। मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड की विलेयता gL^{-1} में ज्ञात कीजिए। (उत्तर : 0.0087 gL^{-1})

61. AgCl का विलेयता गुणनफल 1.56×10^{-10} है। AgCl के विलयन में यदि $[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L है तो इस विलयन में $[Cl^-]$ क्या होगी ? (उत्तर : 1.56×10^{-5} mol/L)

62. 50 mL 0.04 M $PbCl_2$ तथा 150 mL 0.008 M अमोनियम सल्फेट विलयन मिलाने पर $PbSO_4$ का अवक्षेप प्राप्त होगा अथवा नहीं। ($PbSO_4$ का $K_{sp} = 1.3 \times 10^{-8}$) (उत्तर : गणना द्वारा $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] > K_{sp}$ अतः अवक्षेपण होगा)

उत्तरमाला

1. (स) 2. (द) 3. (द) 4. (अ) 5. (अ) 6. (अ) 7. (द) 8. (ब) 9. (ब) 10. (स) 11. (ब) 12. (स) 13. (ब) 14. (ब) 15. (द)

BSER

अध्याय–5

रासायनिक साम्य, विलयन एवं उत्प्रेरण

CHEMICAL EQUILIBRIUM, SOLUTION AND CATALYSIS

प्रस्तुत अध्याय में रासायनिक साम्य परिभाषा एवं सिद्धान्त, द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम, साम्य स्थिरांक, साम्य को प्रभावित करने वाले कारक, Kp व Kc में सम्बन्ध, रासायनिक समांगी साम्यों पर द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के अनुप्रयोग, ला–शातेलिए का सिद्धान्त, विलयन की परिभाषा एवं प्रकार, मानक विलयन, नार्मल विलयन, मोलर विलयन, मोलल विलयन, संतृप्त विलयन एवं असंतृप्त विलयन, उत्प्रेरण – परिभाषा, प्रकार एवं उपयोग का अध्ययन करेंगे।

5.1 रासायनिक साम्य (Chemical Equilibrium)

अनेक जैविक एवं पर्यावरणीय प्रक्रियाओं में रासायनिक साम्य महत्वपूर्ण है। उदाहरणार्थ – रक्त में हीमोग्लोबिन द्वारा ऑक्सीजन के परिवहन में श्वसन में ली गई ऑक्सीजन फेफड़ों में हीमोग्लोबिन से संयोग कर ऑक्सी हीमोग्लोबिन बनाती है व निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है:

$$Hb_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons HbO_{2(s)}$$

जब यह ऊतकों में पहुँचती है जहाँ ऑक्सीजन का दाब कम होता है। साम्य को पुनः स्थापित करने के लिए ऑक्सीहीमोग्लोबिन ऑक्सीजन दे देता है।

रासायनिक साम्य की अवधारणा को समझने के लिए उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाओं की जानकारी होनी चाहिए।

अनुत्क्रमणीय एवं उत्क्रमणीय अभिक्रियाऐं (Irreversible and Reversible Reactions)

अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाऐं (Irreversible Reactions) – वे अभिक्रियाऐं जिनमें अभिकारक पदार्थ किन्हीं विशेष परिस्थितियों में अभिक्रिया करके उत्पाद बनाए किन्तु उन्हीं परिस्थितियों में उत्पाद पुनः क्रिया करके मूल अभिकारकों में ना बदल पायें, **अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाऐं** कहलाती हैं। अर्थात् ऐसी अभिक्रियाएँ जो केवल एक ही दिशा में चलती हों **अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाऐं** कहलाती हैं।

• इन अभिक्रियाओं को अभिकारकों व उत्पादों के मध्य एक पूर्ण तीर (→) लगाकर दर्शाते है।

• ये अभिक्रियाएँ लगभग पूर्णता को पहुँचती हैं अर्थात् अभिकारक पूर्ण रूप से उत्पादों में बदल जाते हैं। उदाहरण के लिए –

(1) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$

(2) $AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$ (अवक्षेपण)

(3) $NH_4NO_2 \rightarrow N_2\uparrow + 2\,H_2O\uparrow$

(4) $HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$ (उदासीनीकरण)

उत्क्रमणीय अभिक्रियाऐं (Reversible Reactions) – वे अभिक्रियाऐं जिनमें अभिकारक पदार्थ क्रिया करके उत्पाद बनायें तथा उन्हीं परिस्थितियों में उत्पाद पुनः क्रिया द्वारा मूल अभिकारकों (प्रारम्भिक पदार्थों) में परिवर्तित हो जायें **उत्क्रमणीय अभिक्रियाऐं** कहलाती है। अर्थात् ऐसी अभिक्रियाऐं जो समान परिस्थितियों में दोनों दिशाओं में चलती है।

• उत्क्रमणीय अभिक्रिया में दो विरोधी अभिक्रियाऐं निहित होती हैं –

(1) अग्र अभिक्रिया (Forward Reaction) – जिनमें अभिकारक पदार्थ उत्पादों में बदलते हैं। यह समीकरण में बांई ओर से दायीं ओर प्रदर्शित की जाती है।

(2) प्रतीप अभिक्रिया (Backward Reaction) – जिसमें उत्पाद पुनः मूल अभिकारक बनाते हैं। यह समीकरण में दायीं ओर से बायीं ओर प्रदर्शित की जाती है। जैसे HI का संश्लेषण।

$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$ (अग्र अभिक्रिया),

$2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$ (प्रतीप अभिक्रिया)

सम्पूर्ण अभिक्रिया समीकरण –

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

• उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं को अभिकारकों व उत्पादों के मध्य उत्क्रमणीयता चिन्ह ($\rightleftharpoons$) लगाकर दर्शाते हैं।
• ये अभिक्रियाएं कभी भी पूर्णता को नहीं पहुँचती तथा लगातार दोनों दिशाओं में चलती रहती है।
• यदि अभिक्रिया के उत्पाद गैसीय हो तो बन्द पात्र में कराई जाती है।
• साम्य स्थापना इनकी विशेषता होती है। उदाहरण –

(1) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO$

(2) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$

(3) $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

5.1.1 रासायनिक साम्य परिभाषा एवं सिद्धान्त (Chemical Equilibrium, Definition and Principle) – जब किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया को एक बन्द पात्र में कराया जाता है तो प्रारम्भ में अग्र अभिक्रिया का वेग अधिकतम होता है और प्रतीप अभिक्रिया का वेग शून्य होता है। समय के साथ–साथ अग्र अभिक्रिया का वेग घटता जाता है और प्रतीप अभिक्रिया का वेग बढ़ता जाता है, क्योंकि समय के साथ–साथ अभिकारक पदार्थों की सान्द्रता घटती जाती है तथा उत्पादों की सान्द्रता बढ़ती जाती है। कुछ समय पश्चात् एक स्थिति ऐसी आती है जब दोनों विरोधी अभिक्रियाऐं (अग्र व प्रतीप) समान वेग से होने लगती हैं और ऐसा प्रतीत होता है कि अभिक्रिया रूक गई है। उत्क्रमणीय अभिक्रिया की यही स्थिति **रासायनिक साम्य** कहलाती है।

अतः, अभिकारक (Reactants) $\underset{r_b}{\overset{r_f}{\rightleftharpoons}}$ उत्पाद (Products)

r_f = अग्र अभिक्रिया का वेग (घटता है)

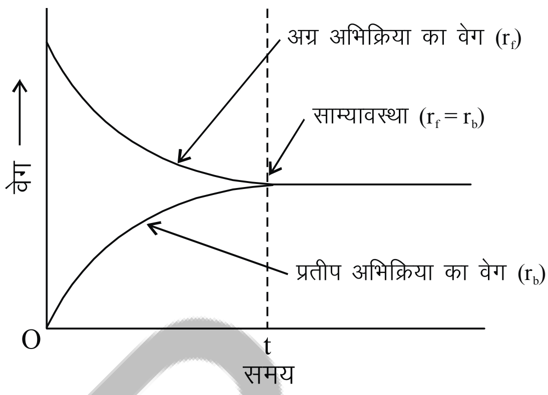
r_b = प्रतीप अभिक्रिया का वेग (बढ़ता है) [समय के साथ]

साम्य पर : $(r_f)_e = (r_b)_e$ e = साम्य का प्रतीक

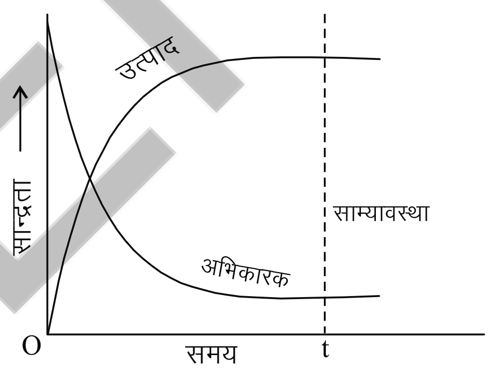
अतः किसी बन्द पात्र में होने वाली उत्क्रमणीय अभिक्रिया में जब अग्र एवं प्रतीप अभिक्रिया का वेग बराबर हो जाता है तो इस स्थिति को रासायनिक साम्य कहते हैं (चित्र 5.1)।

यह स्पष्ट है कि साम्य पर जितने वेग से अभिकारक उत्पादों में बदलते हैं उतने ही वेग से उत्पाद भी पुनः अभिकारकों में बदल जाते हैं। इस प्रकार साम्य पर अभिकारकों व उत्पादों की सान्द्रता स्थिर हो जाती हैं तथा समय के साथ नहीं बदलती हैं। अतः रासायनिक साम्य को निम्नलिखित प्रकार भी परिभाषित कर सकते हैं।

"किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया की वह स्थिति जिसमें अभिकारकों तथा उत्पादों की सान्द्रता स्थिर हो जाती हैं तथा समय के साथ अपरिवर्तित रहती हैं, रासायनिक साम्य कहलाती है।" (चित्र 5.2)



चित्र 5.1 : उत्क्रमणीय अभिक्रिया में साम्यावस्था की स्थापना



चित्र 5.2 : समय के साथ सान्द्रता में परिवर्तन

रासायनिक साम्य की प्रकृति (Nature of Chemical Equilibrium) – रासायनिक साम्य पर सभी अभिकारकों एवं उत्पादों की सान्द्रताएं स्थिर हो जाने से ऐसा प्रतीत होता है कि जैसे अभिक्रिया रूक सी गयी है, किन्तु वास्तव में अभिक्रिया बन्द नहीं होती बल्कि दोनों दिशाओं में समान वेग से निरन्तर गतिशील रहती है। दोनों दिशाओं में वेग समान होने के फलस्वरूप अभिकारकों की जितनी मात्रा उत्पादों में परिवर्तित होती है उत्पाद क्रिया करके अभिकारकों की उतनी मात्रा पुनः बना देते हैं। इस प्रकार अभिक्रिया के निरन्तर जारी रहते हुए भी साम्य पर अभिकारकों व उत्पादों की सान्द्रताओं में समय के साथ कोई परिवर्तन नहीं होता है, न कि इसलिए कि अभिक्रिया बन्द हो गई है। इससे स्पष्ट होता है कि **रासायनिक साम्य एक गतिक साम्य (Dynamic Equilibrium) है न कि स्थैतिक।**

रासायनिक साम्य की गतिक प्रकृति का प्रायोगिक सत्यापन रेडियो एक्टिव तत्त्वों की सहायता से कर सकते हैं जैसे– HI के वियोजन की क्रिया में साम्य स्थापित होने के बाद

थोड़ी मात्रा रेडियो एक्टिव आयोडीन की डालने पर कुछ समय पश्चात् अभिक्रिया मिश्रण के HI में रेडियो एक्टिवता आ जाती है जब कि HI , H_2 व I_2 की आपेक्षिक सान्द्रताएं स्थिर रहती हैं जो यह संकेत है कि अभिक्रिया दोनों दिशाओं में समान वेग से निरन्तर हो रही है। जिससे स्पष्ट होता है कि रासायनिक साम्य एक गतिक साम्य है।

रासायनिक साम्य के प्रकार (Type of Chemical Equilibrium) – दो प्रकार के होते है :

1. समांगी साम्य (Homogeneous Equilibrium) – वह साम्य जिसमें सभी अभिकारक पदार्थों व उत्पादों की प्रावस्था (Phase) समान होती है। उदाहरणार्थ –

(अ) गैसीय साम्य –

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,HI\,(g)$$

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

(ब) द्रव साम्य –

$$CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)}$$

2. विषमांगी साम्य (Heterogeneous Equilibrium) – वह साम्य जिसमें अभिकारक व उत्पाद भिन्न–भिन्न प्रावस्थाओं में होते हैं। उदाहरणार्थ –

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,CO_{(g)}$$

रासायनिक साम्य के प्रमुख लक्षण (Important Characteristics of Chemical Equilibrium) –

1. रासायनिक साम्य पर अग्र अभिक्रिया का वेग (r_f) = प्रतीप अभिक्रिया का वेग (r_b).
2. साम्यावस्था पर अभिकारकों व उत्पादों की सान्द्रताएं स्थिर रहती है।
3. साम्यावस्था पर मापे जाने वाले गुण जैसे रंग, ताप, दाब सान्द्रता, घनत्व आदि स्थिर हो जाते हैं।
4. रासायनिक साम्यावस्था पर मुक्त ऊर्जा परिवर्तन $\Delta G=0$ हो जाता है।
5. रासायनिक साम्य स्थापित होने में अग्र व प्रतीप दोनों अभिक्रियाओं का योगदान होता है अतः अभिक्रिया को अग्र या प्रतीप किसी भी दिशा से प्रारम्भ करके साम्यावस्था प्राप्त की जा सकती है।
6. रासायनिक साम्य की प्रकृति गतिक होती है अतः साम्य पर ताप, दाब या सान्द्रता किसी भी कारक में परिवर्तन करने पर साम्य को किसी भी दिशा में परिवर्तित किया जा सकता है।
7. उत्प्रेरक की उपस्थिति से रासायनिक साम्यावस्था प्रभावित नहीं होती है अपितु साम्य स्थापना में कम समय लगता है क्योंकि उत्प्रेरक अग्र व प्रतीप दोनों अभिक्रियाओं के वेग को समान रूप से बढ़ा देता है।

5.1.2 द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम (Law of mass action) – सन् 1867 में नोर्वे (Norway) के रसायनज्ञों सी.एम. गुल्डबर्ग (C.M. Guldberg) व पी. वागे (P. Wage) ने बहुत सारी अभिक्रियाओं पर अभिकारकों की सान्द्रता के प्रभाव का अध्ययन करके एक नियम दिया जिसे **द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम** या **गुल्डबर्ग वागे का नियम** कहते हैं। इस नियम के अनुसार **"रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने वाले किसी पदार्थ की अभिक्रिया करने की दर (वेग) उसके सक्रिय द्रव्यमान (Active Mass) के समानुपाती होती है तथा रासायनिक अभिक्रिया की दर (वेग) अभिकारकों के सक्रिय द्रव्यमानों के गुणनफल के समानुपाती होती है।"**

परिभाषा में प्रयुक्त शब्दों की व्याख्या निम्नलिखित है –

सक्रिय द्रव्यमान (Active mass) – एक लीटर आयतन में उपस्थित पदार्थ के मोलों की प्रभावी संख्या उस पदार्थ का सक्रिय द्रव्यमान कहलाती है।

$$\text{सक्रिय द्रव्यमान} = \frac{\text{पदार्थ के मोलों की संख्या}}{\text{आयतन (L में)}} = \frac{n}{v}$$

$$\because \text{ पदार्थ के मोलों की संख्या} = \frac{\text{पदार्थ द्रव्यमान (g में)}}{\text{मोलर द्रव्यमान}} = \frac{m}{M}$$

$$\text{अतः पदार्थ का सक्रिय द्रव्यमान} = \frac{\text{पदार्थ द्रव्यमान (g में)}}{\text{मोलर द्रव्यमान} \times \text{आयतन (L में)}} = \frac{m}{M \times V}$$

- सक्रिय द्रव्यमान किसी पदार्थ की मोलर सान्द्रता के लगभग बराबर होता है।
- किसी पदार्थ के सक्रिय द्रव्यमान को प्रदर्शित करने के लिए उसके सूत्र को गुरुकोष्ठक में लिखा जाता है।
- ठोस का सक्रिय द्रव्यमान = 1 (इकाई माना जाता है)

उदाहरण 1 : 2 L के पात्र में 6.8 g अमोनिया है। अमोनिया

BSER

के सक्रिय द्रव्यमान की गणना कीजिए।

हल– अमोनिया (NH_3) का मोलर द्रव्यमान = 1×14 + 3×1 =17

अतः $$[NH_3] = \frac{\text{अमोनिया का द्रव्यमान (g में)}}{\text{मोलर द्रव्यमान} \times \text{आयतन (L में)}}$$

$$[NH_3] = \frac{6.8}{17 \times 2} = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$$

अभिक्रिया की दर (वेग) (Rate of Reaction) – किसी रासायनिक अभिक्रिया की दर (वेग) इकाई समय में किसी क्रियाकारक या उत्पाद की सान्द्रता में होने वाला परिवर्तन होता है। अतः किसी अभिक्रिया का वेग =

$$\frac{\text{किसी अभिकारक या उत्पाद की सान्द्रता में परिवर्तन}}{\text{समय}}$$

यदि सान्द्रता को mol L^{-1} व समय को S में ले तो अभिक्रिया के वेग की इकाई mol $L^{-1}S^{-1}$ होगी।

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम का निरुपण – माना एक अभिक्रिया निम्नलिखितानुसार होती है।

$A + B \rightarrow$ उत्पाद

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार –

अभिक्रिया का वेग $[A]\,[B]$

वेग $= K\,[A]\,[B]$ ... (1)

यहाँ [A] व [B] क्रमशः A व B के सक्रिय द्रव्यमान हैं तथा K एक स्थिरांक है इसे वेग नियतांक या विशिष्ट अभिक्रिया वेग कहते है।

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम को और स्पष्ट करने के लिए निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार करते हैं –

$2A + 3B \rightarrow$ उत्पाद

उपरोक्त समीकरण को निम्नलिखित प्रकार भी लिख सकते हैं।

$A + A + B + B + B \rightarrow$ उत्पाद

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार –

अभिक्रिया का वेग $[A]\,[A]\,[B]\,[B]\,[B]$

वेग $[A]^2\,[B]^3$

वेग $= K\,[A]^2\,[B]^3$ ... (2)

इसी प्रकार निम्नलिखित सामान्य अभिक्रिया के लिए–(व्यापक रूप)

$xA + yB \rightarrow$ उत्पाद

अभिक्रिया का वेग $\alpha[A]^x\,[B]^y$

वेग $= K\,[A]^x\,[B]^y$ ... (3)

यहां समीकरण 1, 2 व 3 अभिक्रियाओं के वेग व्यंजक कहलाते है।

वेग स्थिरांक या विशिष्ट अभिक्रिया वेग 'K' – इसे स्पष्ट करने के लिये समीकरण (3) से, अभिक्रिया का वेग $[A]^x\,[B]^y$

वेग $= K\,[A]^x\,[B]^y$

यदि $[A] = [B] = 1$ है, तो अभिक्रिया का वेग = K

अतः **''किसी अभिक्रिया का वेग नियतांक अथवा विशिष्ट अभिक्रिया वेग, अभिक्रिया के उस वेग के बराबर होता है जब अभिकारकों की सान्द्रता इकाई हो।''**

वेग स्थिरांक का मान निम्नलिखित पर निर्भर करता है –

(1) अभिक्रिया की प्रकृति (2) ताप (3) उत्प्रेरक

निम्नलिखित पर निर्भर नहीं करता है –

(1) अभिकारकों की सान्द्रता (2) दाब

अतः किसी अभिक्रिया के वेग नियतांक (K) का मान स्थिर ताप पर निश्चित होता है

5.1.3 साम्य स्थिरांक (Equilibrium Constant) –

रासायनिक साम्य पर द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के उपयोग से साम्य मिश्रण में अभिकारकों व उत्पादों के सक्रिय द्रव्यमानों में सम्बन्ध स्थापित किया जा सकता है। इसके लिए निम्नलिखित समांगी उत्क्रमणीय अभिक्रिया साम्य पर विचार करते हैं।

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

माना साम्य पर A, B, C व D के सक्रिय द्रव्यमान क्रमशः [A], [B], [C] व [D] हैं तो द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार –

अग्र अभिक्रिया का वेग (r_f) $[A]\,[B]$ या $r_f = K_f\,[A]\,[B]$

प्रतीप अभिक्रिया का वेग (r_b) $[C]\,[D]$ या $r_b = K_b\,[C]\,[D]$

यहां K_f व K_b क्रमशः अग्र व प्रतीप अभिक्रिया के वेग के लिए वेग नियतांक है।

रासायनिक साम्य पर अग्र अभिक्रिया वेग (r_f) = प्रतीप अभिक्रिया का वेग (r_b)

$$K_f\,[A]\,[B] = K_b\,[C]\,[D]$$

या $$\frac{K_f}{K_b} = \frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]} = K_c \quad \text{... (4)}$$

यहाँ K_c साम्य स्थिरांक (Equilibrium Constant) है।

समीकरण (4) से स्पष्ट है कि साम्य स्थिरांक (K_c) =

$$= \frac{\text{अग्र अभिक्रिया का वेग स्थिरांक } (K_f)}{\text{प्रतीप अभिक्रिया का वेग स्थिरांक } (K_b)}$$

$$= \frac{\text{उत्पादों के सक्रिय द्रव्यमान का गुणनफल}}{\text{अभिकारकों के सक्रिय द्रव्यमान का गुणनफल}}$$

BSER

यदि ऐसी समांगी अभिक्रिया जिसमें अभिकारकों एवं उत्पादों के अणुओं की संख्या एक से अधिक हो। उदाहरणार्थ –

$$2A + B \rightleftharpoons C + 3D$$

इसे निम्नलिखित प्रकार भी लिखा जा सकता है।

$$A + A + B \rightleftharpoons C + D + D + D$$

इस साम्य पर द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से –

$$K_c = \frac{[C][D][D][D]}{[A][A][B]} = \frac{[C][D]^3}{[A]^2[B]} \quad \text{... (5)}$$

इस प्रकार एक सामान्य अभिक्रिया के लिए (व्यापक रूप में)

$$m_1A + m_2B \rightleftharpoons n_1C + n_2D$$

$$K_c = \frac{[C]^{n_1}[D]^{n_2}}{[A]^{m_1}[B]^{m_2}} \quad \text{... (6)}$$

अतः किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया के साम्य नियतांक (K_c) के व्यंजक में उत्पादों मोलर सान्द्रता (प्रत्येक पर इनके गुणांकों की घात लगी हो) को अंश में तथा अभिकारकों की मोलर सान्द्रताओं (प्रत्येक पर इसके गुणांकों की घात लगी हो) को हर में लिखा जाता है।

साम्य स्थिरांक K_c में c सान्द्रता को दर्शाता है। अतः जो अभिक्रिया द्रव या विलयन में सम्पन्न हो रही हो, तो उसके लिए साम्य स्थिरांक को K_c लिखा जाता है।

गैसीय साम्य हेतु साम्य स्थिरांक (K_p)– गैसीय पदार्थों की मोलर सान्द्रताओं की अपेक्षा उनके आंशिक दाब मापन सुगम होते हैं। स्थिर ताप पर किसी गैस का आंशिक दाब उसकी मोलर सान्द्रता के समानुपाती होता है। इसलिए गैसीय अभिक्रियाओं के साम्यों के लिए गैसीय पदार्थों की मोलर सान्द्रताओं (सक्रिय द्रव्यमानों) को आंशिक दाब के रूप में प्रकट करना अधिक सुगम है। इस स्थिति में साम्य स्थिरांक को आंशिक दाब साम्य स्थिरांक कहते है और इसे K_p से दर्शाते हैं। p यहां दाब को दर्शाता है। अतः एक सामान्य गैसीय उत्क्रमणीय अभिक्रिया के साम्य पर विचार करने पर

$$m_1A + m_2B \rightleftharpoons n_1C + n_2D$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के अनुसार –

$$K_p = \frac{P_C^{n_1} P_D^{n_2}}{P_A^{m_1} P_B^{m_2}} \quad \text{... (7)}$$

P_A, P_B, P_C व P_D क्रमशः A, B, C व D के आंशिक दाब है तथा m_1, m_2, n_1 व n_2 इनके अभिक्रिया की रससमीकरणमितीय समीकरण (Stoichiometic Equation) में क्रमशः A, B, C व D के मोलों की संख्या है। आंशिक दाब =

$$= \frac{\text{मिश्रण में अवयव के कुल मोल}}{\text{मिश्रण के कुल मोल}} \times \text{मिश्रण का कुल दाब}$$

साम्य स्थिरांक के अनुप्रयोग (Applications of Equilibrium constant) –

1. एक अभिक्रिया के परिमाण को बताना (Predict the extent of a reaction) – साम्य स्थिरांक का मान अभिक्रिया व उत्पादों की सापेक्ष मात्राओं का अनुमान देता हैं।

(i) K_c का उच्च मान जैसे $K_c > 10^3$ यह दर्शाता है कि यह अग्र अभिक्रिया के पक्ष में होता है अर्थात् साम्य पर उत्पादों की सान्द्रता अभिकारकों की सान्द्रताओं से बहुत अधिक होती है, जैसे निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए है–

$$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \xrightleftharpoons{300\ K} 2\,HBr_{(g)};\ K_C = 5.4 \times 10^{18}$$

$$H_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightleftharpoons{500\ K} H_2O_{(g)};\ K_C = 2.4 \times 10^{17}$$

इससे स्पष्ट होता है कि उत्पाद HBr और H_2O की सान्द्रता बहुत उच्च है ये अभिक्रियाएं प्रायः पूर्णता की ओर अग्रसर होती हैं।

(ii) K_c का निम्न मान जैसे $K_c < 10^{-3}$ यह दर्शाता है कि यह प्रतीप अभिक्रिया के पक्ष में होता है अर्थात् साम्य पर अभिकारकों की सान्द्रता से उत्पादों की सान्द्रता काफी अधिक होती है, जैसे निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए –

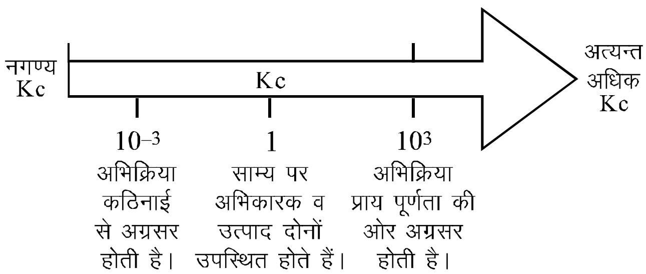
$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{(g)}\ ;\ K_C = 4.8 \times 10^{-31}$$

इससे स्पष्ट होता है कि साम्य पर मिश्रण में मुख्य रूप से N_2 व O_2 हैं तथा NO बहुत कम मात्रा में है। ये अभिक्रियाएं प्रायः कठिनाई से अग्रसर होती हैं।

(iii) K_c का मध्यम मान ($Kc = 10^{-3}$ से 10^3) दर्शाता है साम्य पर अभिकारकों एवं उत्पादों की मात्राएं तुलनीय है जैसे निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए –

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \xrightleftharpoons{700\ K} \text{ पर } K_c = 57.0$$

इस सामान्यीकरण को निम्नलिखित प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं।



चित्र 5.3 : अभिक्रिया परिमाण की Kc पर निर्भरता

2. अभिक्रिया की दिशा बताना–निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए

$$m_1A + m_2B \rightleftharpoons n_1C + n_2D$$

साम्यावस्था के अलावा अभिक्रिया की किसी भी अवस्था पर, रासायनिक साम्य नियम व्यंजक द्वारा दिये गये सान्द्रता अनुपात को सान्द्रता लब्धि या अभिक्रिया लब्धि कहते हैं इसे Q_c या Q से दर्शाते हैं।

BSEB

अतः $Q_c = \frac{[C]^{n_2}[D]^{n_2}}{[A]^{m_1}[B]^{m_2}}$

(i) यदि $Q_c = K_c$ तो अभिक्रिया साम्य में होती है।

(ii) यदि $Q_c > K_c$ तो Q_c घटने की ओर प्रवृत्त होता है ताकि $Q_c = Kc$ प्राप्त हो जाए। परिणामस्वरूप अभिक्रिया प्रतीप दिशा में अग्रसर होगी।

(iii) यदि $Q_c < Kc$ तो Q_c की प्रवृत्ति बढ़ने की ओर होती है ताकि $Q_c = Kc$ प्राप्त हो जाए। परिणामस्वरूप अभिक्रिया अग्रदिशा में अग्रसर होगी।

3. साम्य सान्द्रता की गणना करना – अभिकारकों की प्रारम्भिक सान्द्रताएं व उत्पादों की निर्मित मात्रा/अभिकारकों की प्रारम्भिक क्रियागत मात्राएं ज्ञात करके K_c व्यंजक के आधार पर साम्य सान्द्रताओं की गणना की जा सकती है।

साम्य स्थिरांक को प्रभावित करने वाले कारक (Factors Affecting Equilibrium Constant) –

1. ताप (Temperatrue) – ताप में वृद्धि से ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए साम्य स्थिरांक (K_c) का मान बढ़ जाता है। क्योंकि K_f के मान में K_b के मान की अपेक्षा अधिक वृद्धि होती है तथा ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए ताप में वृद्धि से साम्य नियतांक (K_c) का मान घटता है क्योंकि इन अभिक्रियाओं के लिए (K_b) के मान में K_f की अपेक्षा अधिक वृद्धि होती है।

2. उत्क्रमणीय अभिक्रिया को प्रदर्शित करने का तरीका– यदि अभिक्रिया को उलटकर विपरीत दिशा से लिखा जावे तो साम्य नियतांक का मान भी उलट जाता है। उदाहरणार्थ –

अभिक्रिया $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,HI_{(g)}$ के लिए

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \ldots (8)$$

अभिक्रिया उलट कर विपरीत दिशा में लिखने पर –

$2\,HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$ के

$$K_c^1 = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} \quad \ldots (9)$$

समीकरण 8 व 9 से : $K_c \times K_c^1 = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \times \frac{H_2][I_2]}{[HI]^2} = 1$

अतः $K_c^1 = \frac{1}{K_c}$

3. अभिक्रिया की रससमीकरणमिति (स्टॉइकियोमिति) – यदि कोई उत्क्रमणीय अभिक्रिया दो रससमीकरणमितीय समीकरणों के द्वारा प्रदर्शित की जाती है तो दोनों में साम्य स्थिरांक का मान भिन्न होता है। उदाहरणार्थ – H_2 व I_2 के संयोग से HI के संश्लेषण की अभिक्रिया निम्नलिखितलिखित दो समीकरणों से प्रदर्शित करने पर –

(i) $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,HI_{(g)}$

(ii) $\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}I_{2(g)} \rightleftharpoons HI_{(g)}$

समीकरण (i) के लिए $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ ... (10)

समीकरण (ii) के लिए $K''_C = \frac{[HI]}{[H_2]^{\frac{1}{2}}[I_2]^{\frac{1}{2}}}$ ... (11)

समीकरण 10 व 11 के अनुसार $K''_C = (K_C)^{\frac{1}{2}}$ या $Kc = (K''_C)^2$

नोट –

1. यदि अभिक्रिया को गुणक (n) से गुणा किया जाता है तो साम्य नियतांक का मान $K''_c = (K_c)^n$ हो जाता है।

2. यदि अभिक्रिया की दिशा का उलट कर n गुणांक से गुणा की गयी हो तो नया साम्य स्थिरांक $K'_c = \frac{1}{(K_c)^n}$

4. अभिक्रिया की प्रकृति – अभिक्रिया की प्रकृति में परिवर्तन से साम्य स्थिरांक का मान परिवर्तित हो जाता हैं।

नोट : साम्य स्थिरांक (Kc) निम्नलिखित कारकों पर निर्भर नहीं करता–

(1) प्रारम्भिक सान्द्रता (2) प्रारम्भिक दाब

(3) पात्र का आयतन (4) उत्प्रेरक की उपस्थिति

5.1.4 साम्य की दिशा को प्रभावित करने वाले कारक –

किसी साम्य को निम्नलिखित कारक प्रभावित करते हैं –

(अ) सान्द्रता (ब) दाब

(स) ताप (द) अक्रिय गैस मिलाने पर

(अ) सान्द्रता (Concentration) – साम्य पर अभिकारकों की सान्द्रता में वृद्धि करने पर अग्र अभिक्रिया के वेग में वृद्धि होती है। ($r_f > r_b$) अतः साम्य अग्र दिशा में विस्थापित होगा। और उत्पाद अधिक बनेंगे। यदि साम्य पर उत्पादों की सान्द्रता में वृद्धि की जावें तो प्रतीप अभिक्रिया के वेग में वृद्धि होगी। अतः ($r_b > r_f$) होने से साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित होगा। साम्य पर सान्द्रता के प्रभाव का स्पष्टीकरण निम्नलिखित प्रकार भी कर सकते हैं–

(i) साम्यावस्था पर किसी भी अभिकारक को मिलाने पर अथवा उत्पाद को हटाने पर $Qc < Kc$ हो जायेगा। अतः $Qc = Kc$ करने के लिए Qc बढ़ने की ओर प्रवृत्त होगा। फलतः नेट

BSER

अभिक्रिया अग्र दिशा में अग्रसर होगी। अर्थात् साम्यावस्था दांयी ओर विस्थापित होगी।

(ii) साम्यावस्था पर किसी भी उत्पाद को मिलाने अथवा अभिकारक को हटाने पर $Qc > Kc$ हो जायेगा। अतः $Qc = Kc$ करने के लिए नेट अभिक्रिया प्रतीप दिशा में अग्रसर होगी। अर्थात् साम्यावस्था बांयी ओर विस्थापित होगी।

(ब) दाब परिवर्तन का प्रभाव – यह गैसीय अवस्था में होने वाली अभिक्रियाओं की साम्यावस्था को प्रभावित करता है। दाब का प्रभाव किसी विशेष अभिक्रिया में शामिल अभिकारक व उत्पाद के मोलों की संख्या पर निर्भर करता है।

चूंकि आदर्श गैस समीकरण से T व V स्थिर होने पर $P \propto n$ होता है। अतः

(i) दाब में वृद्धि से साम्य उस दिशा में विस्थापित होता है जिस दिशा में गैसीय मोलों की संख्या घटती है। अतः $\Delta n = +ve$ वाली अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था प्रतीप दिशा में तथा $\Delta n = -ve$ वाली अभिक्रियाओं के लिए अग्र दिशा में विस्थापित होगी। (Δn = उत्पादों के मोलों की संख्या – अभिकारकों के मोलों की संख्या)

(ii) दाब में कमी से साम्य उस दिशा में विस्थापित होता है जिस दिशा में गैसीय मोलों की संख्या बढ़ती है। अतः $\Delta n = +ve$ वाली अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था अग्रदिशा में (दांयी ओर) जबकि $\Delta n = -ve$ वाली अभिक्रियाओं के लिए प्रतीप दिशा में (बांयी ओर) विस्थापित होती है।

(iii) $\Delta n = 0$ वाली अभिक्रियाओं की साम्यावस्था दाब के प्रभाव से मुक्त होती है। अर्थात् दाब परिवर्तन का कोई प्रभाव नहीं होता है।

3. ताप में परिवर्तन का प्रभाव –

(i) **ताप में वृद्धि से** – ऊष्माशोषी अभिक्रिया ($\Delta H = +ve$) में साम्य अग्र दिशा में जबकि ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया ($\Delta H = -ve$) में प्रतीप दिशा में विस्थापित होता है।

(ii) **ताप में कमी से** – ऊष्माशोषी अभिक्रिया ($\Delta H = +ve$) में साम्य प्रतीपदिशा में जबकि ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया ($\Delta H = -ve$) में साम्य अग्र दिशा में विस्थापित होता है।

यदि अभिक्रिया ऊष्माशोषी है तो ताप में वृद्धि से साम्य अग्र दिशा में विस्थापित होगा और उत्पाद अधिक बनेंगे जबकि ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया में ताप की कमी से साम्य अग्र दिशा में विस्थापित होगा और अधिक उत्पाद बनेंगे।

4. अक्रिय गैस मिलाने का प्रभाव –

(i) स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस मिलाने पर यद्यपि निकाय का दाब तो बढ़ता है किन्तु अभिकारकों व उत्पादों के आंशिक दाब व मोलर सान्द्रताएं स्थिर रहती हैं। इसलिए साम्य अप्रभावित रहता है।

(ii) स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर आयतन बढ़ता है। इसके परिणामस्वरूप प्रति इकाई आयतन मोलों की संख्या घटती है। अतः साम्यावस्था उस दिशा में विस्थापित होगी जिधर मोलों की संख्या बढ़ती है।

$\Delta n = 0$ वाली अभिक्रिया इसके प्रभाव से मुक्त होती है।

$\Delta n = +ve$ वाली अभिक्रिया के साम्य अग्रदिशा में तथा $\Delta n = -ve$ वाली अभिक्रियाओं के साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित होते हैं।

नोट : उत्प्रेरक (Catalyst) – यह अभिकारक से उत्पाद बनने की अभिक्रिया को एक कम ऊर्जा वाला नया पथ प्रदान करता है। परन्तु यही कम ऊर्जा वाला पथ प्रतीप अभिक्रिया के लिए भी उपलब्ध होता है। अतः अग्र और प्रतीप अभिक्रियाओं के वेग समान रूप से प्रभावित (बढ़ते) होते है। इस प्रकार उत्प्रेरक की उपस्थिति से साम्यावस्था शीघ्र ही स्थापित हो जाती है, परन्तु साम्य पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।

5.1.5 K_p व K_c में सम्बन्ध (Relation between Kp and Kc)

– K_p व K_c में सम्बन्ध स्थापित करने के लिए निम्नलिखित समांगी गैसीय उत्क्रमणीय अभिक्रिया साम्य पर विचार करने पर–

$$m_1A + m_2B \rightleftharpoons n_1C + n_2D$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के अनुसार –

मोलर सान्द्रताओं के रूप में इस अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक व्यंजक

$$K_c = \frac{[C]^{n_1}[D]^{n_2}}{[A]^{m_1}[B]^{m_2}} \quad \text{... (12)}$$

इस प्रकार आंशिक दाबों के रूप में इस अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक व्यंजक

$$K_p = \frac{P_C^{n_1} \times P_D^{n_2}}{P_A^{m_1} \times P_B^{m_2}} \quad \text{... (13)}$$

यहां [A], [B], [C] व [D] तथा P_A, P_B, P_C व P_D क्रमशः A, B, C व D के सक्रिय द्रव्यमान (मोलर सान्द्रताएं) तथा आंशिक दाब हैं। आदर्श गैस समीकरण से –

$$PV = nRT \text{ या } P = \frac{n}{V}RT \text{ या } P = CRT$$

$$\left[\because \frac{n}{V} = c \text{ मोलर सान्द्रता}\right]$$

आंशिक दाब = मोलर सान्द्रता (सक्रिय द्रव्यमान) × RT

अतः $P_A = C_ART = [A]\,RT$, $P_B = C_BRT = [B]\,RT$

$P_C = C_CRT = [C]\,RT$, $P_D = C_DRT = [D]\,RT$

P_A, P_B, P_C व P_D के मान समीकरण (13) में रखने पर –

$$K_p = \frac{\{[C]RT\}^{n_1}\{[D]RT\}^{n_2}}{\{[A]RT\}^{m_1}\{[B]RT\}^{m_2}}$$

या $$K_p = \frac{[C]^{n_1}[D]^{n_2}}{[A]^{m_1}[B]^{m_2}} \times \frac{(RT)^{n_1+n_2}}{(RT)^{m_1+m_2}}$$

या $$K_p = \frac{[C]^{n_1}[D]^{n_2}}{[A]^{m_1}[B]^{m_2}} \times (RT)^{(n_1+n_2)-(m_1+m_2)}$$

या $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ ... (14)

जहां $\Delta n = (n_1 + n_2) - (m_1 + m_2)$

Δn = उत्पादों के कुल मोलों की संख्या – अभिकारकों के कुल मोलों की संख्या

Δn के आधार पर गैसीय अभिक्रिया साम्य तीन प्रकार के होते हैं–

1. $\Delta n = 0$ वाली अभिक्रियाएं – (उत्पादों के कुल मोलों की संख्या = अभिकारकों के कुल मोलों की संख्या) इन अभिक्रियाओं के लिए।

$K_p = K_c(RT)^0$ या $\because$ $(RT)^0 = 1$ अतः $K_p = K_c$

उदाहरणार्थः

(1) $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$

(2) $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$

2. $\Delta n > 0$ अर्थात् Δn = +ve वाली अभिक्रियाएं – (उत्पादों के कुल मोलों की संख्या > अभिकारकों के कुल मोलों की संख्या) इन अभिक्रियाओं के लिए।

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \text{ या } \frac{K_p}{K_c} = (RT)^{\Delta n} \because (RT)^{\Delta n} > 1$$

अतः $\frac{K_p}{K_c} > 1$ या $(K_p > K_c)$

उदाहरणार्थ –

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ $(\Delta n = 2 - 1 = +1)$

$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ $(\Delta n = 2 - 1 = +1)$

3. $\Delta n < 0$ अर्थात् Δn = -ve वाली अभिक्रियाएं – (उत्पाद के कुल मोलों की कुल संख्या < अभिकारकों के कुल मोलों की संख्या) इन अभिक्रियाओं के लिए।

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \text{ या } \frac{K_p}{K_c} = (RT)^{\Delta n} \because (RT)^{\Delta n} < 1$$

अतः $\frac{K_p}{K_c} < 1$ या $(K_p < K_c)$

उदाहरणार्थ –

$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ $(\Delta n = 2 - 3 = -1)$

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ $(\Delta n = 2 - 4 = -2)$

साम्य नियतांक के मात्रक (Units of Equilibrium constant) – K_c = (सान्द्रता)$^{\Delta n}$, K_p = (आंशिक दाब)$^{\Delta n}$ यदि सान्द्रता को mol L^{-1} में तथा आंशिक दाब को वायुमण्डल (atm) या बार (bar) में व्यक्त किया जावे तो K_c मात्रक = $\left(\frac{\text{मोल}}{\text{लीटर}}\right)^{\Delta n}$ तथा K_p का मात्रक $(atm)^{\Delta n}$ या $(bar)^{\Delta n}$ होता है।

1. $\Delta n = 0$ के लिए K_c व K_p विमाहीन हैं।

2. Δn = – ve होने पर K_c का मात्रक = $mol^{-n}\ L^{n}$ व K_p का मात्रक = atm^{-n} या bar^{-n} होगा।

3. Δn = +ve हो तो K_c का मात्रक $mol^{n}\ L^{-n}$ व K_p का मात्रक atm^{n} या bar^{n} होता है।

उदाहरण 2 – अभिक्रिया $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ के लिये 400 K पर K_c = 0.5 है तो K_p का मान ज्ञात कीजिए।
(R = 0.082 Litre atm / degree / mol)

हल – हम जानते हैं : $K_p = K_C(RT)^{\Delta n}$

यहां Δn = उत्पादों के मोलों की संख्या – अभिकारक मोलों की संख्या = 2 – 4 = – 2

T = 400 + 273 = 673 K R = 0.082, K_C=0.5

सभी मान रखने पर – $K_p = 0.5 \times (0.082 \times 673)^{-2}$

$$= \frac{0.5}{(0.082 \times 673)^2} = 0.5 \times 0.0003283$$

$$= 0.000164 = 1.64 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

उदाहरण 3 – 444°C पर अभिक्रिया $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ का साम्यावस्था स्थिरांक 49 है। इसी ताप पर अभिक्रिया $HI \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2$ का साम्यावस्था स्थिरांक क्या होगा?

हल – अभिक्रिया $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ के लिए

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \text{... (15)}$$

अभिक्रिया $HI \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2$ के लिए

$$K'_c = \frac{[H_2]^{\frac{1}{2}}[I_2]^{\frac{1}{2}}}{[HI]} \quad \text{... (16)}$$

यहां अभिक्रिया को उलटकर लिखा गया है तथा सम्पूर्ण अभिक्रिया

BSER

को $\frac{1}{2}$ से गुणा किया गया है।

अतः $K'_c = \frac{1}{[K_c]^x}$ लगाने पर यहां $K_c = 49, x = \frac{1}{2}$ मान रखने पर –

$$K_c = \frac{1}{[49]^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{7} = 0.143$$

5.1.6 रासायनिक समांगीय साम्यों पर द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम के अनुप्रयोग – समांगी रासायनिक अभिक्रियाओं को इस नियम के अनुप्रयोग के लिए दो भागों में बांटा जा सकता है।

(1) वे रासायनिक अभिक्रियाएँ जिनमें अभिकारक के मोलों की संख्या उत्पादों के मोलों की संख्या के बराबर होती है अर्थात् $\Delta n = 0$ वाली अभिक्रियाऐं उदाहरणार्थ –

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)},$$
$$2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$$
$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)},$$
$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

(2) वे रासायनिक अभिक्रियाएँ जिनमें अभिकारकों के मोलों की संख्या उत्पादों के मोलों की संख्या भिन्न होती है अर्थात् $\Delta n \neq 0$ वाली अभिक्रियाएँ (Δn = धनात्मक या ऋणात्मक) उदाहरणार्थ –

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}, \quad (\Delta n > 0)$$
$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)} \quad (\Delta n > 0)$$
$$N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NH_{3(g)} \quad (\Delta n < 0)$$

(अ) $\Delta n = 0$ प्रकार की समांगी गैसीय अभिक्रियाएं –

(1) हाइड्रोजन आयोडाइड का संश्लेषण – जब हाइड्रोजन तथा आयोडीन को एक बन्द पात्र में 444^0 C पर गर्म किया जाता है तो हाइड्रोजन व आयोडीन के संयोग के कारण निम्नलिखित अभिक्रिया साम्य स्थापित होता है।

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

माना कि प्रारम्भ में a मोल हाइड्रोजन तथा b मोल आयोडीन को लेकर एक V लीटर आयतन के बन्द पात्र में लेकर 444^0C पर अभिक्रिया करायी गयी। यदि साम्यावस्था तक हाइड्रोजन के x मोल प्रयुक्त हुए तो आयोडीन के भी x मोल प्रयुक्त होंगे तथा हाइड्रोजन आयोडाइड के 2x मोल बनेंगे क्योंकि अभिक्रिया समीकरण के अनुसार 1 mol हाइड्रोजन का 1 mol आयोडीन से संयुक्त होकर दो mol हाइड्रोजन आयोडाइड के बनाता है। अतः साम्यावस्था पर हाइड्रोजन तथा आयोडीन के मोलों की संख्या क्रमशः (a–x) व (b–x) होंगी।

	H_2	+ I_2	$\rightleftharpoons$ 2 HI
प्रारम्भ में मोल	a	b	0
साम्य पर मोल	(a–x)	(b–x)	2x

चूंकि साम्यावस्था पर कुल आयतन V लीटर है तो हाइड्रोजन, आयोडीन और हाइड्रोजन आयोडाइड के सक्रिय द्रव्यमान निम्नलिखितानुसार होंगे –

$$[H_2] = \frac{a-x}{V} \quad [I_2] = \frac{b-x}{V} \quad [HI] = \frac{2x}{V}$$

द्रव्यअनुपाती क्रिया के नियमानुसार –

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \text{... (17)}$$

सक्रिय द्रव्यमानों के मान रखने पर –

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right) \times \left(\frac{b-x}{V}\right)}$$

या $$K_c = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \quad \text{... (18)}$$

यदि $a = b = 1$ तो $K_c = \frac{4x^2}{(1-x)^2}$ ... (19)

इस साम्य के लिए आंशिक दाब साम्य स्थिरांक (K_p) का परिकलन –

	H_2	+ I_2	$\rightleftharpoons$ 2 HI
प्रारम्भ में मोल	a	b	0
साम्य पर मोल	(a–x)	(b–x)	2x

साम्य पर कुल मोलों की संख्या (a–x) + (b–x) + 2x = (a+b)

माना कि अभिक्रिया मिश्रण का कुल दाब = P है, तो H_2, I_2 व HI के साम्य पर आंशिक दाब निम्नलिखितानुसार होंगे –

अतः हाइड्रोजन का आंशिक दाब $P_{H_2} = \frac{(a-x)}{(a+b)} \cdot P$, I_2 का आंशिक दाब $P_{I_2} = \frac{(b-x)}{(a+b)} \cdot P$ तथा HI का आंशिक दाब

$$P_{HI} = \frac{2x}{(a+b)} \cdot P$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से –

BSER

$$K_p = \frac{(P_{HI})^2}{P_{H_2} \times P_{I_2}} \quad ...(20)$$

$$= \frac{\left(\frac{2x}{(a+b)}.P\right)^2}{\left(\frac{a-x}{a+b}\right)P.\left(\frac{b-x}{a+b}\right)P}$$

$$\text{अतः } K_P = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \quad ...(21)$$

यदि $a = b = 1$ मोल हो तो

$$\text{अतः } K_p = \frac{4x^2}{(1-x)(1-x)} = \frac{4x^2}{(1-x)^2} \quad ...(22)$$

$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, यहाँ $\Delta n = 0$ अतः $K_p = K_c$

साम्य को प्रभावित करने वाले कारक –

1. सान्द्रता का प्रभाव : साम्य मिश्रण में कोई अभिकारक जैसे H_2 की कुछ मात्रा मिलाने पर साम्यावस्था दायीं ओर (अग्र दिशा में) विस्थापित हो जाती है क्योंकि अभिकारकों की सान्द्रता, साम्य सान्द्रता से अधिक हो जाने के फलस्वरूप अग्र अभिक्रिया का वेग (r_f) > प्रतीप अभिक्रिया का वेग (r_b) हो जाता है। नेट अभिक्रिया अग्र दिशा में तब तक चलती रहेगी जब तक पुनः $r_f = r_b$ न हो जावे अर्थात् नयी साम्यावस्था स्थापित न हो जावे। यहां नये साम्य मिश्रण में आयोडीन की सान्द्रता घट जाती है व HI की सान्द्रता बढ़ जाती है।

	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2 HI	
साम्यावस्था पर	(a–x)		(b–x)		2x	
α मोल H_2 मिलाने पर	H_2	+	I_2	$\underset{r_b}{\overset{r_f}{\rightleftharpoons}}$	2HI	$(r_f > r_b)$
दायीं ओर विस्थापन	(a–x) + α		(b–x)		2x	

इसी प्रकार साम्य मिश्रण में आयोडीन मिलाने पर भी साम्यावस्था दायीं ओर विस्थापित होगी।

इसके विपरीत उत्पाद HI की कुछ मात्रा साम्य मिश्रण में मिलाने पर साम्य बायीं ओर (प्रतीप दिशा में) विस्थापित होगा क्योंकि इस स्थिति में उत्पाद HI की सान्द्रता इसकी साम्य सान्द्रता से अधिक हो जाने के फलस्वरूप प्रतीप अभिक्रिया वेग (r_b) > अग्र अभिक्रिया वेग (r_f) हो जाने से नेट अभिक्रिया प्रतीप दिशा में तब तक चलेगी जब तक पुनः $r_f = r_b$ न हो जावे अर्थात् नयी साम्यावस्था स्थापित न हो जाये। नयी साम्यावस्था पर H_2 व I_2 की सान्द्रता बढ़ेगी।

साम्य मिश्रण से उत्पाद HI हटाने पर प्रतीप अभिक्रिया का वेग (r_b) घट जाने से साम्यावस्था दायीं ओर विस्थापित होगी और HI का निर्माण अधिक होगा।

2. दाब का प्रभाव – इस अभिक्रिया की साम्यावस्था पर दाब के प्रभाव को स्पष्ट करने के लिए Kc/Kp के व्यंजक पर विचार करते हैं।

$$K_P = K_C = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

यहां Kp के व्यन्जक में p पद व Kc के व्यंजक में V पद नहीं है अतः यह अभिक्रिया साम्य दाब के प्रभाव से मुक्त हैं।

3. अक्रिय गैस मिलाने का प्रभाव – स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर आयतन बढ़ता है। चूंकि इस अभिक्रिया साम्य के लिए Kc के व्यन्जक में V पद नहीं है। इसलिए स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर साम्य अप्रभावित रहेगा।

(ii) स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस मिलाने पर अभिकारक व उत्पादों की मोलर सान्द्रताओं पर कोई प्रभाव न पड़ने से इनके आंशिक दाब अप्रभावित रहते हैं अतः साम्यावस्था पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।

4. ताप का प्रभाव – $H_2 + I_2 \xrightarrow{T_1} 2\text{ HI} + x\text{KJ}$ अभिक्रिया एक ऊष्माक्षेपी उत्क्रमणीय अभिक्रिया है। इसमें प्रतीप अभिक्रिया ऊष्माशोषी अभिक्रिया है, ताप में वृद्धि करने पर $(T_1 + 100°C) = T_2$ प्रतीप अभिक्रिया के वेग नियतांक (K_b) का मान बढ़ जाने से Kc का मान घट जाता है जिसके परिणामस्वरूप साम्यावस्था बायीं ओर (प्रतीप दिशा में) विस्थापित हो जाती है और HI के संश्लेषण की दर घट जाती है।

$$H_2 + I_2 \underset{T_2}{\rightleftharpoons} 2\text{ HI} + x\text{ KJ}$$

5. उत्प्रेरक का प्रभाव – उत्प्रेरक की उपस्थिति अग्र व प्रतीप दोनों अभिक्रियाओं के वेग नियतांकों $(k_f$ व $k_b)$ के मानों को समान रूप से परिवर्तित करता है इसलिए दोनों विरोधी अभिक्रियाओं के वेगों $(r_f$ व $r_b)$ को भी समान रूप से प्रभावित करता है फलतः साम्यावस्था व साम्य स्थिरांक दोनों में कोई परिवर्तन नहीं होता।

हाइड्रोजन आयोडाइड का वियोजन (Dissociation of Hydrogen Iodide) – हाइड्रोजन आयोडाइड वियोजित होकर H_2 और I_2 देती है।

$$2\text{ HI} \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

माना कि प्रारम्भ में V लीटर आयतन वाले पात्र में HI के मोलों की संख्या a है। HI के 2x मोलों के वियोजित होने पर x mol H_2 और x mol I_2 के बनेंगे।

	2 HI	$\rightleftharpoons$	H_2	+	I_2
प्रारम्भ में mol	a		0		0
साम्य में mol	a–2x		x		x
साम्यावस्था में सक्रिय द्रव्यमान	$\frac{(a-2x)}{V}$		$\frac{x}{V}$		$\frac{x}{V}$

(मोल प्रति लीटर में)

BSER

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से –

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\left(\frac{a-2x}{V}\right)^2}$$

या $$K_c = \frac{x^2}{(a-2x)^2}$$

$\because$ इस साम्य के लिए $\Delta n = 0$

$\therefore$ $K_p = K_c$

साम्य पर कारकों का प्रभाव –

1. सान्द्रता का प्रभाव : साम्य में अभिकारक मिलाने पर साम्य अग्र दिशा में विस्थापित हो जाता है, क्योंकि अभिकारकों की सान्द्रता साम्य सान्द्रता से अधिक हो जाने के फलस्वरूप अग्र अभिक्रिया का वेग प्रतीप अभिक्रिया के वेग से अधिक हो जाता है। नेट अभिक्रिया अग्र दिशा में तब तक चलती रहेगी जब तक की पुनः साम्य स्थापित न हो जाये। अर्थात् HI का वियोजन बढ़ेगा। इसके विपरीत उत्पाद मिलाने पर साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित होगा और HI का वियोजन घटेगा।

2. दाब का प्रभाव : $\Delta n = 0$ होने के कारण साम्य दाब के प्रभाव से मुक्त रहता है क्योंकि K_c या K_p के व्यंजक में V या P पद नहीं है।

3. (i) अक्रिय गैस मिलाने का प्रभाव : स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर आयतन बढ़ता है। चूंकि इस अभिक्रिया साम्य के लिए K_c के व्यंजक में V पद नहीं है। इसलिए स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर साम्य अप्रभावित रहेगा।

(ii) स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस मिलाने पर अभिकारक व उत्पादों की मोलर सान्द्रताओं पर कोई प्रभाव न पड़ने से इनके आंशिक दाब अप्रभावित रहते हैं अतः साम्यावस्था पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।

4. ताप का प्रभाव : HI का वियोजन एक ऊष्माशोषी अभिक्रिया है। इसमें अग्र अभिक्रिया ऊष्माशोषी है। ताप में वृद्धि से अग्र अभिक्रिया के वेग नियतांक (K_f) का मान बढ़ जाने से Kc का मान बढ़ जाता है जिसके परिणामस्वरूप साम्य अवस्था दांयी ओर (अग्र दिशा) में विस्थापित हो जाती है। और HI के वियोजन की दर बढ़ जाती है।

उदाहरण 4 – एक बन्द किये बल्ब में 444 K पर HI के दो मोल गर्म किये, साम्य पर 20 प्रतिशत वियोजन हुआ। साम्य स्थिरांक की गणना करो।

$$2\,HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

इस साम्य के लिए – $$K_c = \frac{x^2}{(a-2x)^2}$$

दिया गया है – $a = 2,\ x = \frac{20}{100} = 0.2$

अतः $$K_C = \frac{(0.2)^2}{(2 - 2 \times 0.2)^2} = \frac{0.2 \times 0.2}{1.6 \times 1.6} = \frac{1 \times 1}{8 \times 8}$$

$$= \frac{0.04}{1.6} = 0.025 = \frac{1}{64}$$

$\therefore$ K_c = 0.025

(ब) वे समांगी अभिक्रियाएँ जिनके लिए Δn का मान धनात्मक होता है –

फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड (PCl_5) का वियोजन – जब PCl_5 को बन्द पात्र में गर्म किया जाता है तो इसके वियोजन के कारण निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है।

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

माना कि प्रारम्भ में V लीटर आयतन के पात्र में PCl_5 के a मोल लेकर एक नियत ताप पर गर्म किया जाता है। यदि साम्यावस्था तक PCl_5 के x मोल वियोजित हो तो PCl_3 व Cl_2 के क्रमशः x, x मोल बनेंगे क्योंकि अभिक्रिया समीकरण के अनुसार PCl_5 का 1 मोल वियोजित होकर 1 मोल PCl_3 व 1 मोल Cl_2 का बनाता है। साम्यावस्था पर PCl_5 के मोलों की संख्या a-x होगी। तथा इनके सक्रिय द्रव्यमान निम्नलिखितानुसार होंगे।

	$PCl_5 \rightleftharpoons$	PCl_3 +	Cl_2
प्रारम्भ में मोल की संख्या	a	0	0
साम्यावस्था पर मोलों की संख्या	a–x	x	x
साम्यावस्था में सक्रिय द्रव्यमान	$\frac{a-x}{V}$	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$

[$\because$ पात्र का आयतन = V L]

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से –

$$Kc = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} \quad \text{... (23)}$$

सक्रिय द्रव्यमानों के मान रखने पर –

या $$Kc = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{(a-x)}{V}}$$

या $$Kc = \frac{x^2}{(a-x)\,V} \quad \text{... (24)}$$

BSER

इस साम्य के लिए Kp का परिकलन – Kc के व्यंजक में आयतन पद 'V' उपस्थित है। अतः अभिक्रिया दाब के प्रभाव से मुक्त नहीं है। इसके अतिरिक्त अभिक्रिया में $\Delta n \neq 0$ होने से Kc का व्यंजक Kp को सूत्रित नहीं करता। Kp के व्यंजक को व्युत्पन्न करने के लिए निम्नलिखित साम्य पर विचार करते है।

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
प्रारम्भ में मोलों की संख्या	a	0	0
साम्य पर मोलों की संख्या	a–x	x	x

अतः साम्य मिश्रण में कुल मोलों की संख्या = a-x+x+x = a +x

यदि साम्य मिश्रण का कुल दाब = P हो तो साम्य पर PCl_5, PCl_3 व Cl_2 के आंशिक दाब निम्नानुसार होंगे।

$$P_{PCl_5} = \frac{a-x}{a+x} \times P$$

$$P_{PCl_3} = \frac{x}{a+x} \times P$$

तथा $$P_{Cl_2} = \frac{x}{a+x} \times P$$

द्रव्य अनुपाती क्रियाओं के नियमानुसार –

$$K_P = \frac{P_{PCl_3} \times P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} \qquad \ldots (25)$$

आंशिक दाबों के मान रखने पर –

$$K_p = \frac{\left(\frac{x}{a+x} \times P\right) \times \left(\frac{x}{a+x} \times P\right)}{\left(\frac{a-x}{a+x} \times P\right)}$$

$$= \frac{x^2 P}{(a-x)(a+x)}$$

या $$Kp = \frac{x^2 p}{a^2 - x^2} \qquad \ldots (26)$$

यदि PCl_5 का वियोजन 1 मोल से प्रारम्भ करें तो साम्य पर वियोजित मोलों की संख्या x, वियोजन की मात्रा कहलाती है। इस स्थिति में Kc व Kp के व्यंजकों में a = 1 रखने पर

$$Kc = \frac{x^2}{(1-x)\,V}$$

तथा $$Kp = \frac{x^2 p}{1 - x^2}$$

साम्य पर कारकों के प्रभाव –

1. सान्द्रता का प्रभाव – (a) साम्य मिश्रण में अभिकारक PCl_5 मिलाने पर साम्य अग्र दिशा में विस्थापित हो जाता है, क्योंकि अभिकारकों की सान्द्रता में वृद्धि होने से अग्र अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है, $(r_f > r_b)$ होने के कारण नेट अभिक्रिया अग्र दिशा में चलती रहती है। जब तक कि पुनः साम्य स्थापित न हो जावें। $(r_f = r_b$ होने तक)। अर्थात् PCl_5 का वियोजन बढ़ता है।

(b) इसके विपरीत साम्य मिश्रण में उत्पाद PCl_3 या Cl_2 मिलाने पर साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित हो जाता है, क्योंकि उत्पादों की सान्द्रता में वृद्धि होने से प्रतीप अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है $(r_b > r_f)$। इसलिए नेट अभिक्रिया प्रतीप दिशा में चलती रहती है जब तक कि पुनः साम्य स्थापित न हो जावे, $(r_f = r_b$ होने तक)। अर्थात् PCl_5 का वियोजन घटता है।

2. दाब का प्रभाव – PCl_5 के वियोजन साम्य पर दाब के प्रभाव को Kp के व्यंजक से स्पष्ट कर सकते है।

$$K_p = \frac{x^2 p}{1 - x^2} \quad \text{यदि } x << 1 \text{ तो } 1 - x^2 \cong 1$$

$$K_p = x^2 P \quad \text{या} \quad x^2 = \frac{K_p}{P} \quad \text{अथवा} \quad x = \sqrt{\frac{k_p}{p}}$$

$$\text{या} \quad x \quad \frac{1}{\sqrt{p}}$$

अतः वियोजन की मात्रा (x) दाब के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती होती है अर्थात् दाब बढ़ने पर वियोजन की मात्रा (x) कम होगी और अभिक्रिया प्रतीप दिशा में बढ़ेगी तथा दाब कम करने पर वियोजन की मात्रा बढ़ेगी तथा अभिक्रिया अग्र दिशा में होगी।

3. अक्रिय गैस मिलाने – (a) स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर आयतन में वृद्धि होती है।

$$K_C = \frac{x^2}{(a-x)V}$$ के अनुसार V का मान बढ़ने से x मान बढ़ेगा

क्योंकि Kc का मान स्थिर ताप पर स्थिर रहता है अतः स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर PCl_5 वियोजन बढ़ेगा। फलस्वरूप साम्य अग्रदिशा में विस्थापित होगा।

(b) स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस मिलाने पर V स्थिर रहने के कारण x का मान अप्रभावित रहेगा। अतः PCl_5 के वियोजन की मात्रा तथा साम्य अप्रभावित रहेगा।

4. ताप का प्रभाव – PCl_5 का वियोजन एक ऊष्माशोषी अभिक्रिया है

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2 - xkJ$$

यहां अग्र अभिक्रिया ऊष्माशोषी होने के कारण ताप में वृद्धि से K_f का मान बढ़ जाने से Kc का मान बढ़ जाता है। जिसके

BSER

परिणामस्वरूप साम्य अवस्था दांयी दिशा (अग्र दिशा) में विस्थापित हो जाती है और PCl_5 के वियोजन की दर बढ़ जाती है।

उदाहरण 5 – 400 K ताप पर एक तीन लीटर क्षमता वाले पात्र में 3 mol PCl_5 को लेकर गर्म किया गया। साम्यावस्था पर PCl_5 का 40 प्रतिशत वियोजन होता है। साम्य स्थिरांक का परिकलन कीजिए।

हल –

	$PCl_5 \rightleftharpoons$	PCl_3 +	Cl_2
प्रारम्भ में मोल	3	0	0
साम्य पर मोल	3–3x	3x	3x
साम्य पर सक्रिय द्रव्यमान	$\frac{3-3x}{3}$	$\frac{3x}{3}$	$\frac{3x}{3}$
अथवा	1 – x	x	x

प्रश्नानुसार वियोजन की मात्रा $x = \frac{40}{100} = 0.4$

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{x \times x}{1-x}$$

$$= \frac{0.4 \times 0.4}{0.6} = 0.267$$

वैकल्पिक हल –

1. PCl_5 के प्रारम्भिक मोल (a) = 3
2. PCl_5 के वियोजन की मात्रा (α) = $\frac{40}{100} = 0.4$
3. पात्र का आयतन (v) = 3 लीटर

साम्य स्थिरांक का सूत्र $K_c = \frac{x^2}{(a-x)v}$

यहां x साम्य तक वियोजित mol हैं जो वियोजन की मात्रा α से निम्नलिखित प्रकार सम्बन्धित होता है।

वियोजित मोल x =

= वियोजन की मात्रा (α) × प्रारम्भिक mol (a)

अतः $x = 0.4 \times 3 = 1.2$

मान रखने पर –

$$K_c = \frac{(1.2)^2}{(3-1.2)\times 3} = \frac{1.2\times 1.2}{1.8\times 3} = \frac{0.8}{3} = 0.267$$

वाष्प घनत्व के आधार पर वियोजन की मात्रा और वियोजन स्थिरांक की गणना (Calculation of Degree of Dissociation and Disscoication constant from Vapour Density) – $\Delta n \neq 0$ वाली समांगी गैसीय अभिक्रियाओं में वियोजन के कारण साम्य पर अणुओं की संख्या में परिवर्तन के कारण वाष्प घनत्व परिवर्तित हो जाता है। इसलिए इन अभिक्रियाओं के लिए वाष्प घनत्व के आधार पर वियोजन की मात्रा और वियोजन स्थिरांक का परिकलन किया जा सकता है। इसके लिए निम्नलिखित अभिक्रिया साम्य पर विचार करते हैं –

	$PCl_5 \rightleftharpoons$	PCl_3 +	Cl_2
प्रारम्भ में मोल	1	0	0
साम्य पर मोल	1–x	x	x

माना कि साम्य पर प्रेक्षित घनत्व D_0 है तथा वियोजन की मात्रा x है। वियोजन से पूर्व सैद्धान्तिक वाष्प घनत्व D_t है।

वियोजन से पूर्व कुल मोलों की संख्या = 1 + 0 + 0 = 1

साम्य पर कुल मोलों की संख्या =

= 1 – x + x + x = 1 + x

गैस के वियोजित होने पर इसका आयतन कुल मोलों की संख्या में वृद्धि के अनुपात में बढ़ेगा। यदि कुल भार समान रहे तो घनत्व उसी अनुपात में कम होगा, जिसमें आयतन बढ़ेगा।

माना कि प्रयोग के ताप व दाब पर 1 mol गैस का आयतन V लीटर है।

अतः वियोजन के बाद आयतन = V (1 + x)

चूंकि घनत्व आयतन के व्युत्क्रमानुपाती होता है,

$$\therefore \quad D_t \propto \frac{1}{V} \quad \text{तथा} \quad D_0 \propto \frac{1}{(1+x)V}$$

$$\text{अतः} \quad \frac{D_t}{D_0} = \frac{\frac{1}{V}}{\frac{1}{(1+X)V}} = (1+x)$$

$$\text{या} \quad x = \frac{D_t}{D_0} - 1$$

$$\text{या} \quad x = \frac{D_t - D_0}{D_0}$$

उपरोक्त व्यंजक तब प्राप्त होता है जब क्रियाकारक का एक मोल दो मोलों में विभक्त होता है। यदि क्रियाकारक का एक मोल वियोजन पर n मोलों में विभक्त हो तो वियोजन की मात्रा होगी–

$$x = \frac{D_t - D_0}{D_0(n-1)}$$

गैसीय अभिकारक (जैसे PCl_5) के लिये सैद्धान्तिक वाष्प घनत्व और मोलर द्रव्यमान में निम्नलिखित संबंध होता है –

$$\text{वाष्प घनत्व (सैद्धान्तिक)} = \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{2}$$

वियोजन की मात्रा x को मोलर द्रव्यमान की सहायता से भी ज्ञात कर सकते हैं।

BSER

$$x = \frac{M_t - M_0}{M_0}$$

यहां M_t = वियोजन से पूर्व पदार्थ का मोलर द्रव्यमान
M_0 = वियोजन के पश्चात् पदार्थ का मोलर द्रव्यमान

उपरोक्त समीकरणों की सहायता से वियोजन की मात्रा x की गणना की जा सकती है। वियोजन की मात्रा x ज्ञात होने पर वियोजन स्थिरांक ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण 6 – 200° C पर PCl_5 का वाष्प घनत्व 70 पाया गया। PCl_5 के वियोजन की प्रतिशत मात्रा इसी ताप पर ज्ञात कीजिए। (P = 31, Cl = 35.5)

PCl_5 का मोलर द्रव्यमान = 31 + 5 × 35.5 = 208.5

PCl_5 का सैद्धान्तिक वाष्प घनत्व (Dt) = $\frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{2}$

$$= \frac{208.5}{2} = 104.25$$

PCl_5 का साम्य पर प्रेक्षित वाष्प घनत्व $(D_0) = 70$

माना PCl_5 के वियोजन की मात्रा x है।

हम जानते हैं : $x = \frac{D_t - D_0}{D_0}$

$$x = \frac{104.25 - 70}{70} = \frac{34.25}{70} = 0.49$$

अतः PCl_5 के वियोजन की प्रतिशतता = 0.49 × 100 = 49%

(स) वे समांगी अभिक्रियाएँ जिनमें Δn = –ve हो – अमोनिया (NH_3) का संश्लेषण (Synthesis of Ammonia) – नाइट्रोजन व हाइड्रोजन के संयोग से अमोनिया का संश्लेषण एक गैसीय उत्क्रमणीय अभिक्रिया है। जिसके लिए (Δn = 2 - 4 = -2) है। इसका विस्तृत अध्ययन हैबर ने किया। इस साम्य को निम्नलिखित प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं।

$$N_2 + 3H_3 \rightleftharpoons 2NH_3$$

माना कि प्रारम्भ में V लीटर आयतन के एक बंद पात्र में 'a' mol N_2 व b mol H_2 अभिक्रिया करायी जाती है। यदि साम्यावस्था तक N_2 के x mol प्रयुक्त हो तो H_2 के 3x mol प्रयुक्त होंगे और NH_3 के 2x mol प्राप्त होंगे क्योंकि अभिक्रिया समीकरण के अनुसार 1 mol N_2 तीन mol H_2 से संयोग करके NH_3 के 2 mol संश्लेषित करते हैं। अतः साम्यावस्था पर N_2, H_2 व NH_3 के मोलों की संख्या क्रमशः a - x, b - 3x व 2x होगी। साम्यावस्था पर कुल आयतन V लीटर हो तो N_2, H_2 व NH_3 के सक्रिय द्रव्यमान निम्नलिखितानुसार होंगे –

	N_2	+ 3 H_3 ⇌	2 NH_3
प्रारम्भ में मोलों की सं.	a	b	0
साम्यावस्था पर मोलों की सं.	a–x	b–3x	2x
साम्य पर सक्रिय द्रव्यमान	$\frac{a-x}{V}$	$\frac{b-3x}{V}$	$\frac{2x}{V}$

∵ साम्यावस्था पर मिश्रण का कुल आयतन = V

द्रव्यानुपाती क्रिया के नियमानुसार –

$$Kc = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad \text{... (27)}$$

सक्रिय द्रव्यमानों के मान रखने पर –

$$Kc = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right) \times \left(\frac{b-3x}{V}\right)^3}$$

या $$Kc = \frac{4x^2V^2}{(a-x)(b-3x)^3} \quad \text{... (28)}$$

यदि a = 1 mol, b = 3 mol, तो –

$$Kc = \frac{4x^2V^2}{(1-x)(3-3x)^3} = \frac{4x^2V^2}{27(1-x)^4} \quad \text{... (29)}$$

Kp का मान ज्ञात करना – Kp के व्यंजक को व्युत्पन्न करने के लिए NH_3 के संश्लेषण साम्य पर विचार करते हैं –

	N_2	+ 3 H_2 ⇌	2 NH_3
प्रारम्भ में मोल	a	b	0
साम्य पर मोल	a–x	b–3x	2x
साम्य पर कुल मोल	a-x + b - 3x + 2x = a + b -2x		

यदि साम्य मिश्रण का कुल दाब = P हो तो N_2, H_2 व NH_3 के साम्य पर आंशिक दाब निम्नलिखित होंगे –

$$P_{N_2} = \frac{a-x}{a+b-2x} \cdot P$$

$$P_{H_2} = \frac{b-3x}{a+b-2x} \cdot P$$

$$P_{NH_3} = \frac{2x}{a+b-2x} \cdot P$$

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \times P_{H_2}^3}$$

$$= \frac{\left(\frac{2x}{a+b-2x}.P\right)^2}{\left(\frac{a-x}{a+b-2x}.P\right)\left(\frac{b-3x}{a+b-2x}.P\right)^3}$$

या $$K_p = \frac{4x^2(a+b-2x)^2}{(a-x)(b-3x)^3 p^2}$$

यदि $a = 1$ mol व $b = 3$ mol तो

$$K_P = \frac{4x^2\,(a+b-2x)^2}{(1-x)\,(3-3x)^3 . P^2} = \frac{16\,x^2\,(2-x)^2}{27\,(1-x)^4\,P^2} \quad ...\ (30)$$

साम्य पर कारकों के प्रभाव –

1. सान्द्रता का प्रभाव – साम्य मिश्रण में अभिकारक (N_2 या H_2) मिलाने पर साम्य अग्र दिशा में (दांयी ओर) विस्थापित हो जाता है, क्योंकि अभिकारकों की सान्द्रता में वृद्धि होने से अग्र अभिक्रिया के वेग में वृद्धि हो जाती है ($r_f > r_b$ होने से)। नेट अभिक्रिया अग्र दिशा में तब तक चलती रहती है जब तक कि पुनः साम्य स्थापित न हो जाए। ($r_f = r_b$ होने तक)। अतः अमोनिया के संश्लेषण की दर बढ़ती है।

इसके विपरीत साम्य मिश्रण में उत्पाद अमोनिया मिलाने पर साम्य प्रतीप दिशा में (बांयी ओर) विस्थापित हो जाता है क्योंकि उत्पादों की सान्द्रता में वृद्धि होने से प्रतीप अभिक्रिया के वेग में वृद्धि हो जाती है ($r_b > r_f$ होने से)। नेट अभिक्रिया प्रतीप दिशा में तब तक चलती रहती है जब तक कि पुनः साम्य स्थापित न हो जाए। ($r_f = r_b$ होने तक) अतः अमोनिया के संश्लेषण की दर घटती है।

2. दाब का प्रभाव – इस अभिक्रिया साम्य पर दाब के प्रभाव को स्पष्ट करने के लिये Kp के व्यंजक पर विचार करते हैं।

$$K_P = \frac{16\,x^2\,(2-x)^2}{27\,(1-x)^4\,p^2}$$

यदि $x << 1$ तो 1 की तुलना में x को नगण्य मानने पर $1-x \approx 1$

अतः $$K_P = \frac{64\,x^2}{27\,P^2}$$

या $$x^2 = \frac{27}{64} K_p p^2$$

या $$x^2 \propto P^2$$

$$x \propto P$$

अतः स्पष्ट है कि दाब में वृद्धि से x में वृद्धि होती है। अर्थात् अभिक्रिया अग्र दिशा में होती है और अमोनिया अधिक मात्रा में बनती है।

3. अक्रिय गैस मिलाने – (a) स्थिर आयतन पर साम्य मिश्रण में अक्रिय गैस मिलाने पर क्रियाकारी पदार्थों के मोलर सान्द्रण में कोई परिवर्तन नहीं होता। अतः साम्यावस्था पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।

(b) स्थिर दाब पर साम्य मिश्रण में अक्रिय गैस मिलाने से आयतन बढ़ता है। इसके प्रभाव को स्पष्ट करने के लिए K_C के व्यंजक पर विचार करते हैं –

$$K_c = \frac{4x^2V^2}{27(1-x)^4}$$

यदि $x << 1$ तो $1 - x \simeq 1$

अतः $$K_c = \frac{4x^2V^2}{27}$$

या $$x^2 = \frac{27}{4}\frac{K_c}{V^2}$$

या $$x \propto \frac{1}{V}$$

अतः स्पष्ट है कि V का मान बढ़ने से x मान घटता है। अर्थात् NH_3 के संश्लेषण की दर घटेगी। साम्यावस्था प्रतीप दिशा में विस्थापित हो जायेगी।

4. ताप का प्रभाव – अमोनिया का संश्लेषण एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है। अतः ताप में वृद्धि से K_c का मान घट जाता है। जिससे साम्य प्रतीप दिशा में विस्थापित हो जाता है अर्थात् अमोनिया की सान्द्रता घटती है व नाइट्रोजन व हाइड्रोजन की सान्द्रता बढ़ती है तथा ताप घटाने पर K_c का मान बढ़ जाता है। जिससे साम्य अग्र दिशा में विस्थापित हो जाता है। अर्थात् अमोनिया की सान्द्रता बढ़ती है व नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन की सान्द्रता घटती है।

उदाहरण संख्या 7 – एक बन्द पात्र में 56 g N_2 व 8 g H_2 को लेकर गर्म किया गया। साम्य तक 34 g अमोनिया बनी । तो साम्य पर N_2, H_2 व NH_3 के कितने–कितने mol होंगे? ($H = 1$, $N = 14$)

हल – N_2 व H_2 से NH_3 के बनने की अभिक्रिया साम्य को निम्नलिखित प्रकार दर्शाया जा सकता है।

	N_2	+ H_2 $\rightleftharpoons$	$2NH_3$
प्रारम्भ mol	a	b	0
साम्य पर mol	(a-x)	(b-3x)	2x

N_2 का मोलर द्रव्यमान $= 2 \times 14 = 28$,

H_2 का मोलर द्रव्यमान $= 2 \times 1 = 2$,

तथा NH_3 का मोलर द्रव्यमान $= 2 \times 14 + 3 \times 1 = 17$

N_2 के प्रारम्भिक mol $a = \frac{56}{28} = 2$,

BSER

H_2 के प्रारम्भिक mol $b = \frac{8}{2} = 4$

साम्य पर NH_3 के mol $2x = \frac{34}{17} = 2$

अतः $x = \frac{2}{2} = 1$

साम्य पर –

N_2 के mol $a - x = 2 - 1 = 1$ mol

H_2 के mol $b - x = 4 - 1 = 3$ mol

NH_3 के mol $2x = 2 \times 1 = 2$ mol होंगे।

उदाहरण 8 –

गैस अभिक्रिया $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ में H_2 तथा N_2 के आंशिक दाब क्रमशः 0.4 एवं 0.8 वायुमण्डल (atm) हैं। सम्पूर्ण प्रणाली का कुल दाब 2.8 atm है। यदि सभी सान्द्रतायें atm में दिये गये हो तो Kp का मान क्या होगा?

हल –

H_2 का आंशिक दाब $\left(p_{H_2}\right)$ = 0.4 atm

N_2 का आंशिक दाब $\left(p_{N_2}\right)$ = 0.8 atm

डाल्टन के आंशिक दाब के नियम अनुसार –

NH_3 का आंशिक दाब $\left(p_{NH_3}\right)$ = 2.8–0.4–0.8 = 1.6 atm

$$\therefore \quad K_P = \frac{\left(P_{NH_3}\right)^2}{\left(P_{H_2}\right)^3 \times \left(P_{N_2}\right)}$$

$$= \frac{1.6 \times 1.6}{0.4 \times 0.4 \times 0.4 \times 0.8} \text{ atm}^{-2}$$

$$= 50 \text{ atm}^{-2}$$

(5) समांगी द्रव निकायों में साम्य ($\Delta n = 0$) –

एस्टर का निर्माण (Estrification) – ऐसीटिक अम्ल व एथिल ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया से एस्टर (एथिल एसीटेट) व जल के निर्माण का साम्य एक समांगी द्रव साम्य है जिसे निम्नलिखित प्रकार प्रदर्शित करते हैं –

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

माना कि प्रारम्भ में a mol ऐसीटिक अम्ल व b mol एथिल ऐल्कोहॉल लेकर अभिक्रिया करायी जाती है। यदि साम्यावस्था तक ऐसीटिक अम्ल के x mol प्रयुक्त हुए तो एथिल ऐल्कोहॉल के भी x mol प्रयुक्त होंगे तथा एस्टर व जल के क्रमशः x, x mol बनेंगे। यदि साम्य मिश्रण का कुल आयतन V L हैं तो इनके सक्रिय द्रव्यमान (मोलर सान्द्रता) निम्नलिखितानुसार होंगे –

	CH_3COOH	$+C_2H_5OH \rightleftharpoons$	$CH_3COOC_2H_5$	$+ H_2O$
प्रारम्भ में मोलों की सं.	a	b	0	0
साम्य पर मोलों की सं.	a-x	b-x	x	x
साम्य पर सक्रिय द्रव्यमान (मोलर सान्द्रता)	$\frac{a-x}{V}$	$\frac{b-x}{V}$	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार –

$$K_C = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} \quad \text{... (31)}$$

या $$K_c = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\left(\frac{a-x}{V}\right) \times \left(\frac{b-x}{V}\right)} \quad \text{... (32)}$$

या $$K_C = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)}$$

यदि $a = b = 1$ mol तो $K_C = \frac{x^2}{(1-x)^2}$ ... (33)

उपरोक्त समीकरण (32) व (33) से स्पष्ट होता है कि इस साम्य में V का कोई प्रभाव नहीं होता है। इस कारण दाब–परिवर्तन का इस पर कोई प्रभाव नहीं होता है।

उदाहरण 9 –

अभिक्रिया $CH_3COOH\,(l) + C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O\,(l)$ का साम्य स्थिरांक 4 है। 2 मोल एथिल एल्कोहॉल की एक मोल ऐसीटिक अम्ल से क्रिया करायी गई। साम्य मिश्रण में एथिल ऐसीटेट की मात्रा ज्ञात कीजिए।

माना कि निम्नलिखित अभिक्रिया में साम्य अवस्था पर CH_3COOH के x mol प्रयुक्त होते हैं, तो

	$CH_3COOH(l)$	$+C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons$	$CH_3COOC_2H_5(l)$	$+H_2O\,(l)$
प्रारम्भ में	1 mol	2 mol	0	0
साम्यावस्था में	(1-x) mol	(2-x) mol	x mol	x mol

माना कि कुल आयतन V L है, तो

साम्यावस्था में, $[CH_3COOH] = \frac{1-x}{V}$ mol/L

$[C_2H_5OH] = \frac{2-x}{V}$ mol/L

$[CH_3COOC_2H_5] = \frac{x}{V}$ mol/L

$[H_2O] = \frac{x}{V}$ mol/L

BSER

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार –

साम्य स्थिरांक $(Kc) = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$

$$4 = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V} \times \frac{2-x}{V}} \quad \text{या} \quad 4 = \frac{x^2}{(1-x)(2-x)}$$

हल करने पर, $x = 0.845$ मोल

अतः साम्यावस्था में एथिल ऐसीटेट के मोलों की संख्या = 0.845

5.1.7 ला–शातेलिए का सिद्धान्त (Le Chatellier's Principle) – सभी प्रकार के साम्यों पर (भौतिक एवं रासायनिक) कारकों जैसे ताप, दाब, सान्द्रता के परिवर्तन के प्रभाव का गुणात्मक अध्ययन करने के लिए सन् 1884 में फ्रांसीसी वैज्ञानिक ला–शातेलिए ने एक सामान्य नियम दिया जो **ला–शातेलिए का नियम** कहलाता है। इस नियम के अनुसार –

"साम्यावस्था पर किसी निकाय के ताप, दाब या सान्द्रता में परिवर्तन करने पर साम्य उस दिशा में स्वतः विस्थापित हो जाता है, जिस दिशा में उस पर किये गये परिवर्तन का प्रभाव नष्ट हो जाये।" यह नियम सार्वत्रिक (Universal) सत्य है। इस नियम के अनुसार –

1. ताप बढ़ाने से निकाय का साम्य उस दिशा में विस्थापित होता है, जिस दिशा में ऊष्मा का शोषण होता है।

2. दाब बढ़ाने से निकाय का साम्य उस दिशा में विस्थापित हो जाता है, जिसमें पदार्थों के आयतन में कमी होती है अथवा गैसीय रासायनिक अभिक्रिया में जिस दिशा में गैसीय अणुओं की संख्या में कमी होती है।

3. कोई अवयव (पदार्थ) बाहर से मिलाने पर निकाय का साम्य उस दिशा में विस्थापित होगा, जिसमें उस अवयव की सान्द्रता में कमी होती है।

4. निकाय से साम्य पर कोई पदार्थ बाहर निकालने पर निकाय का साम्य उस दिशा में विस्थापित होता है। जिस दिशा में अवयव पदार्थ की सान्द्रता में वृद्धि होती है।

भौतिक एवं रासायनिक निकायों में अनुप्रयोग (Applications in Physical and Chemical Systems) –

भौतिक साम्यों पर ला–शातेलिए नियम के अनुप्रयोग (Applications of Le-chaterlier's Principle to Physical Equilibria) –

1. ठोसों के गलनांक पर दाब का प्रभाव – सामान्य ठोसों के पिघलने पर आयतन में वृद्धि होती है। जैसे गंधक के पिघलने पर निम्नलिखित साम्यावस्था स्थापित होती है –

S (ठोस) $\rightleftharpoons$ S (द्रव)
(कम आयतन) (अधिक आयतन)

यहां गंधक के पिघलने पर आयतन में वृद्धि होती है। अतः ला–शातेलिए के नियमानुसार दाब बढ़ाने पर साम्यावस्था दाब के वृद्धि के प्रभाव को नष्ट करने के लिए कम आयतन की दिशा में (बायी ओर) विस्थापित होगी। अतः गन्धक के पिघलने के लिए अधिक ऊर्जा देनी पड़ेगी। इसलिए दाब बढ़ाने पर सल्फर के गलनांक में वृद्धि होती है।

फलतः दाब बढ़ाने पर ठोस पदार्थों के गलनांक में वृद्धि होती है।

नोट : बर्फ के पिघलने पर आयतन घटता है।

बर्फ (ठोस) $\rightleftharpoons$ जल (द्रव)
(आयतन अधिक) (आयतन कम)

यहां दाब बढ़ाने पर साम्यावस्था आयतन में कमी की ओर विस्थापित होगी अर्थात् बर्फ का पिघलना बढ़ जावेगा। अतः स्पष्ट है कि दाब बढ़ने पर बर्फ का गलनांक घट जाता है।

2. द्रवों के क्वथनांक पर दाब का प्रभाव – किसी द्रव के क्वथनांक पर उसकी द्रव व वाष्प अवस्था के मध्य निम्नलिखित साम्य होता है।

द्रव (आयतन कम) $\rightleftharpoons$ वाष्प (आयतन अधिक)

दाब बढ़ने पर साम्यावस्था कम आयतन की ओर (बायीं ओर) विस्थापित होगी जिससे द्रव के वाष्पन की दर घट जावेगी। वाष्पन की दर को बढ़ाकर यथावत रखने के लिए ऊर्जा देनी पड़ेगी।

अतः दाब में वृद्धि से द्रव पदार्थों के क्वथनांक में वृद्धि होती है।

प्रेशर कुकर इसी सिद्धान्त पर कार्य करता है। प्रेशर कुकर में दाल या सब्जी पकाने पर दाब में वृद्धि के कारण जल का क्वथनांक बढ़ जाता है अर्थात् जल का ताप बढ़ जाता है, जिससे दाल या सब्जी को पकाने के लिए अधिक ताप मिलने से जल्दी से पक जाती है।

3. ठोसों की विलेयता पर ताप का प्रभाव – वे ठोस पदार्थ जिनके जल में घुलने पर ऊष्मा का अवशोषण होता है (ऊष्माशोषी) ला–शातेलिए के सिद्धान्त के अनुसार ताप बढ़ाने पर विलेयता बढ़ जायेगी। जैसे –

$$NH_4Cl_{(s)} + aq \rightleftharpoons NH_4Cl_{(aq)} - QKcal\ (\Delta H = +ve)$$
(ऊष्माशोषी)

वे ठोस पदार्थ जो जल में घुलने पर ऊष्मा उत्सर्जित करते हैं। ला–शातेलिए के सिद्धान्त के अनुसार ताप घटाने पर विलेयता बढ़ जायेगी। जैसे –

$$KOH_{(s)} + aq \rightleftharpoons KOH_{(aq)} + QKcal\ (\Delta H = -ve)$$
(ऊष्मा क्षेपी)

4. गैसों की विलेयता पर दाब का प्रभाव – गैसों के द्रव

BSER

में घुलने पर निम्नलिखित साम्य स्थापित होता है –

(अधिक दाब) गैस + द्रव (अधिक आयतन) $\rightleftharpoons$ विलयन (कम दाब) (कम आयतन)

ला–शातेलिए के नियमानुसार दाब बढ़ाने पर साम्यावस्था दायीं ओर (कम दाब की ओर) विस्थापित होगी।

अतः दाब बढ़ाने पर गैसों की द्रव में विलेयता बढ़ती है।

रासायनिक साम्यों पर ला–शातेलिए के नियम के अनुप्रयोग (Applications of Le-chatelier's Principle to Chemical Equilibria) –

(अ) सल्फर ट्राइऑक्साइड का निर्माण (H_2SO_4 के निर्माण की सम्पर्क विधि) – सल्फर डाइऑक्साइड और ऑक्सीजन के संयोग से सल्फर ट्राईऑक्साइड का निर्माण होता है।

$$2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ SO_{3(g)} + 45.2\ Kcal\ (\Delta H = -ve)$$

(i) ताप का प्रभाव – चूँकि यह अभिक्रिया उष्माक्षेपी है, अतः ताप बढ़ाने से अभिक्रिया प्रतीप दिशा में होगी। इससे SO_3 का अपघटन होकर पुनः SO_2 व O_2 बनेगी जिससे ऊष्मा का शोषण होगा। इस प्रकार बढ़े हुए ताप का प्रभाव नष्ट हो जायेगा। अतः ताप कम करने पर अभिक्रिया अग्र दिशा में होगी। और SO_3 का निर्माण अधिक होगा।

(ii) दाब का प्रभाव – चूँकि रासायनिक परिवर्तन के फलस्वरूप SO_3 के बनने में आयतन में कमी होती है, इसलिए दाब में वृद्धि से अभिक्रिया अग्र दिशा में होगी, जिससे अधिक SO_3 बनेगी और दाब में परिवर्तन का प्रभाव निरस्त हो जायेगा।

(iii) सान्द्रता का प्रभाव – यदि अभिकारक पदार्थों अर्थात् SO_2 व O_2 की सान्द्रता में वृद्धि की जाये तब अभिक्रिया अग्र दिशा में होगी जिससे कि अधिक मात्रा में SO_3 बनेगी। यदि अभिकारक पदार्थों की सान्द्रता में वृद्धि होगी तो अधिक उत्पाद बनेंगे।

उपरोक्त तथ्यों से हम निष्कर्ष निकालते है कि सम्पर्क विधि द्वारा H_2SO_4 के निर्माण में SO_3 बनाने के लिए निम्नलिखित शर्तें सहायक हैं–

(अ) निम्न ताप

(ब) उच्च दाब

(स) सल्फर डाइऑक्साइड और ऑक्सीजन की अधिक मात्रा

(ब) नाइट्रिक ऑक्साइड का संश्लेषण (HNO_3 की बर्कलैंड और आइड विधि) – N_2 व O_2 से NO के संश्लेषण का साम्य निम्नलिखित है –

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NO_{(g)} - 43.2\ KCal\ (\Delta H = +ve)$$

यह $\Delta n = 0$ वाली, ऊष्माशोषी अभिक्रिया है। अतः ला–शातेलिये के नियम के उपयोग से हम यह निष्कर्ष निकालते है कि नाइट्रिक ऑक्साइड बनाने में निम्नलिखित शर्त सहायक हैं –

(1) अभिकारक N_2 व O_2 की उच्च सान्द्रता

(2) उच्च ताप

(3) दाब परिवर्तन का कोई प्रभाव नहीं

(स) अमोनिया का संश्लेषण (हैबर विधि) – N_2 व H_2 के संयोग से NH_3 के निर्माण की अभिक्रिया निम्नलिखित है –

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NH_{3(g)} + 22.4\ Kcals\ (\Delta H = -ve)$$

यह अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है तथा इसमें अणुओं की संख्या में कमी होती है ($\Delta n = -\ ve$) अर्थात् अभिक्रिया के फलस्वरूप उत्पाद बनने पर आयतन में कमी होती है। अतः ला शातेलिए के नियमानुसार अमोनिया की उच्च लब्धि के लिए (साम्य विस्थापन की दिशा दांयी ओर रखने के लिए) अनुकूल परिस्थितियां (आवश्यक शर्तें) निम्नलिखित हैं –

(1) अभिक्रियाकारक N_2 व H_2 की उच्च सान्द्रता

(2) निम्नलिखित ताप

(3) उच्च दाब

उपरोक्त विवरण से स्पष्ट है कि ला–शातेलिए सिद्धान्त विभिन्न प्रकार के रासायनिक साम्यों के लिए समान निष्कर्ष देता है।

5.2 विलयन (Solution)

5.2.1 विलयन (Solution) – दो या दो से अधिक अवयवों (पदार्थों) का समांगी मिश्रण (Homogeneous mixture) विलयन कहलाता है। समांगी मिश्रण से तात्पर्य इसके प्रत्येक भाग का संघटन व गुण समान होना है। दो पदार्थों से बने विलयन को द्विअंगी **विलयन (Binary Solution)** तथा तीन पदार्थों से बने विलयन को **त्रिअंगी (Tertiary Solution)** कहते हैं। सामान्य द्विअंगी विलयन का वह अवयव जो अधिक मात्रा में होता है **विलायक (Solvent)** कहलाता है। यह विलयन की भौतिक अवस्था को निर्धारित करता है, जिसमें विलयन होता है। विलयन का वह अवयव जो कम मात्रा में होता है **विलेय (Solute)** कहलाता है।

विलयन के गुण – प्रमुख गुण निम्नलिखित हैं –

1. विलयन में एक ही प्रावस्था होती है।
2. विलयन के घटकों को भौतिक विधियों द्वारा आसानी से पृथक नहीं कर सकते।
3. विलयन के गुण उसके अवयवों के गुण होते है।
4. विलयन के गुण जैसे घनत्व, क्वथनांक, हिमांक आदि विलयन के संघटन में परिवर्तन करने पर परिवर्तित हो जाते हैं।

विलयन के प्रकार (Types of Solution) – विलयनों को मुख्य रूप से दो आधारों पर वर्गीकृत कर सकते है –

1. विलेय की मात्रा के आधार पर
2. विलायक की भौतिक अवस्था के आधार पर

1. विलेय की मात्रा के आधार पर – इस आधार पर विलयन

BSER

निम्नलिखित प्रकार के होते हैं –

(a) तनु विलयन (Dilute Solution) : वह विलयन जिसमें विलायक की अपेक्षा विलेय की मात्रा बहुत कम होती है, तनु विलयन कहलाता है।

(b) सान्द्र विलयन (Concentrated Solution) : वह विलयन जिसमें विलेय की अधिक मात्रा विलायक में घुली हुई हो, सान्द्र विलयन कहलाता है।

(c) संतृप्त विलयन (Saturated Solution) : वह विलयन जिसमें विलायक की निश्चित मात्रा में निश्चित ताप पर विलेय की अधिकतम मात्रा घुली हुई हो, संतृप्त विलयन कहलाता है।

(d) असंतृप्त विलयन (Unsaturated Solution) : वह विलयन जिसमें निश्चित ताप पर विलयन की संतृप्त अवस्था के लिए आवश्यक मात्रा से कम मात्रा में विलेय उपस्थित हो, **असंतृप्त विलयन** कहलाता है।

(e) अतिसंतृप्त विलयन (Super Saturated Solution): वह विलयन जिसमें निश्चित ताप पर विलयन की संतृप्त अवस्था के लिए आवश्यक मात्रा से अधिक मात्रा में विलेय उपस्थित हो, अतिसंतृप्त विलयन कहलाता है।

2. विलायक की भौतिक अवस्था के आधार पर – विलायक की भौतिक अवस्था के आधार पर विलयन तीन प्रकार के होते है और प्रत्येक विलयन में विलेय की भौतिक अवस्था के आधार पर पुनः तीन–तीन प्रकार के होते हैं।

विलयन (Solution)

गैसीय विलयन (विलायक गैस)	द्रव विलयन (विलायक द्रव)	ठोस विलयन (विलायक ठोस)
1. गैस का गैस में विलयन	1. गैस का द्रव में विलयन	1. गैस का ठोस में विलयन
2. द्रव का गैस में विलयन	2. द्रव का द्रव में विलयन	2. द्रव का ठोस में विलयन
3. ठोस का गैस में विलयन	3. ठोस का द्रव में विलयन	3. ठोस का ठोस में विलयन

उपर्युक्त आधार पर कुल 9 प्रकार के विलयन प्राप्त किये जा सकते हैं –

1. गैस का गैस में विलयन : विलेय–गैस व विलायक गैस। उदाहरण: O_2 व H_2 का मिश्रण
2. द्रव का गैस में विलयन : विलेय–द्रव व विलायक गैस। उदाहरण: वायु में जल वाष्प, क्लोरोफॉर्म का N_2 गैस में मिश्रण।
3. ठोस का गैस में विलयन : विलेय ठोस व विलायक–गैस। उदाहरण: कपूर का N_2 गैस में विलयन।
4. गैस का द्रव में विलयन : विलेय गैस व विलायक द्रव। उदाहरण: जल सोड़ा वाटर, जल में घुली $O_{2(g)}$
5. द्रव का द्रव में विलयन : विलेय व विलायक दोनों द्रव। उदाहरण: जल में एथेनॉल
6. ठोस का द्रव में विलयन : विलेय–ठोस व विलायक द्रव। उदाहरण: ग्लूकोस का जल में विलयन, नमक का जल में विलयन।
7. गैस का ठोस में विलयन : विलेय–गैस व विलायक द्रव। उदाहरण: H_2 गैस का पैलेडियम (Pd) में विलयन।
8. द्रव का ठोस में विलयन : विलेय–द्रव व विलायक–ठोस। उदाहरण – (Hg) पारे का सोडियम (Na) के साथ अमलगम।
9. ठोस का ठोस में विलयन : विलेय व विलायक दोनों ही ठोस। उदाहरण – मिश्र धातु (पीतल (brass)) इसमें Zn (20%) + Cu (80%) होता है।

5.2.2 मानक विलयन (Standard Solution) – वह विलयन जिसकी सान्द्रता ज्ञात होती है, मानक विलयन कहलाता है। मानक विलयन बनाने के आधार पर यौगिक दो प्रकार के होते हैं–

1. प्राथमिक मानक – ये यौगिक शुद्ध अवस्था में प्राप्त होते हैं। इनके विलयन की सान्द्रता अधिक समय तक रखने पर भी अपरिवर्तित रहती है। उदाहरण – फेरस अमोनियम सल्फेट (मोर लवण), $K_2Cr_2O_7$

द्वितीयक मानक – जो यौगिक शुद्ध अवस्था में प्राप्त नहीं होते या वायुमण्डल में रखने पर अशुद्ध हो जाते है। अतः इन विलयनों को बनाने के लिये वांछित सान्द्रता से अधिक सान्द्रता का विलयन बनाकर प्राथमिक मानक की सहायता से माननीकरण किया जाता है। उदाहरण – $KMnO_4$, फेरस सल्फेट आदि।

5.2.3 नार्मल विलयन (Normal Solution) – नॉर्मल विलयन को स्पष्ट रूप से समझने के लिए हमें विलयन की सान्द्रता की नॉर्मलता के रूप में जानकारी होनी चाहिए।

नॉर्मलता (Normality) – एक लीटर विलयन में घुली हुई विलेय पदार्थ के ग्राम तुल्यांको (gram equivalent) की संख्या विलयन की नॉर्मलता कहलाती है इसे "N" से दर्शाते हैं।

$$\text{नॉर्मलता (N)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ के ग्राम तुल्यांकों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (लीटर में)}} \quad ...(34)$$

$$\text{विलेय के ग्राम तुल्यांकों की संख्या} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g में)}}{\text{तुल्यांकी भार}}$$

या

BSER

$$\text{नॉर्मलता (N)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलेय पदार्थ का तुल्यांकी भार} \times \text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

$$N = \frac{w}{E \times V \text{ (L में)}}$$

या $$N = \frac{w}{E \times V \text{ (mL में)}} \text{ x } 1000 \quad \ldots (35)$$

यहाँ $w \rightarrow$ विलेय का द्रव्यमान (g में)

$E \rightarrow$ विलेय का तुल्यांकी भार

$V \rightarrow$ विलयन का आयतन

अथवा

$$\text{नॉर्मलता (N)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ की मात्रा (g/L में)}}{\text{पदार्थ का तुल्यांकी भार}} \quad \ldots (36)$$

यहाँ से विलेय पदार्थ की मात्रा (g/L में) = नॉर्मलता (N) × तुल्यांकी भार (E)

नॉर्मलता (N) के सूत्र (1) –

$$N = \frac{\text{विलेय पदार्थ के ग्राम तुल्यांकों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

यदि पदार्थ के ग्राम तुल्यांकों की संख्या = 1 हो, विलयन का आतयन = 1 L हो तो नार्मलता (N) = 1 होगी, ऐसे विलयन को नॉर्मल विलयन कहेंगे। नार्मल विलयन को निम्नलिखित प्रकार से परिभाषित कर सकते है।

अतः ऐसा विलयन जिसके एक लीटर आयतन में विलेय पदार्थ का एक ग्राम तुल्यांक (gram equivalent) घुला हुआ हो नार्मल (Normal) विलयन कहलाता है। इसकी नार्मलता (N) = 1 होती है। इसे N से दर्शाते है।

इसी प्रकार जिन विलयनों की नार्मलता $\frac{1}{2}, \frac{1}{10}, \frac{1}{100}$ हो तो इन्हें क्रमशः सेमी नॉर्मल (Seminormal), डेसीनार्मल (Decinormal), सेन्टीनॉर्मल (Centinormal) विलयन कहते हैं। इन्हें क्रमशः $\frac{N}{2}, \frac{N}{10}, \frac{N}{100}$ से प्रदर्शित करते है।

नोट :

1. नार्मलता ताप से प्रभावित होती है, अर्थात् ताप बढ़ाने पर घटती है।
2. यदि विलयन के आयतन के स्थान पर उसका घनत्व d और द्रव्यमान दिया गया हो, तब विलयन का आयतन =

$$= V = \frac{w_B}{d} \quad \therefore N = \frac{w_A \times 1000}{E_A \times V}$$

$$\text{N (नार्मलता)} = \frac{w_A}{E_A} \times \frac{d}{w_B} \times 1000$$

$w_A \rightarrow$ विलेय पदार्थ का द्रव्यमान ग्राम में

$w_B \rightarrow$ विलयन का द्रव्यमान ग्राम में

$E_A \rightarrow$ विलेय पदार्थ का तुल्यांकी भार

$d \rightarrow$ विलयन का घनत्व

3. भिन्न–भिन्न सान्द्रताओं के विलयनों को मिलाने पर बने विलयन की नॉर्मलता – जब N_1 नॉर्मलता के विलयन का V_1 आयतन, N_2 नॉर्मलता के विलयन के V_2 आयतन में मिलाया जाता है तब परिणामी विलयन (आयतन = $V_1 + V_2$) की नॉर्मलता N_3 निम्नांकित समीकरण द्वारा व्यक्त की जाती है–

$$N_1V_1 + N_2V_2 = N_3(V_1 + V_2)$$

4. पदार्थों के तुल्यांकी भार –

अम्ल का तुल्यांकी भार =

$$\frac{\text{अम्ल का मोलर द्रव्यमान}}{\text{अम्ल की क्षारकता (अम्ल के एक अणु में विस्थापनीय } H^+ \text{ आयनों की संख्या)}}$$

क्षारक का तुल्यांकी भार =

$$\frac{\text{क्षारक का मोलर द्रव्यमान}}{\text{क्षारक की अम्लीयता (क्षारक के एक अणु में विस्थापनीय } OH^- \text{ आयनों की संख्या)}}$$

$$\text{लवण का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{लवण का मोलर द्रव्यमान}}{\text{धनायन पर कुल धनावेश}}$$

उदाहरण 1 – ऑक्सेलिक अम्ल का 0.1 N का 250 mL विलयन बनाने के लिए अम्ल के कितने g को घोलना पड़ेगा?

हल – दिया गया है :

(1) ऑक्सेलिक अम्ल की नार्मलता = 0.1 N

(2) विलयन का आयतन = 250 mL

पूछा गया है :

ऑक्सेलिक अम्ल का द्रव्यमान = ?

प्रयुक्त सूत्र–नॉर्मलता = N =

$$\frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलेय तुल्यांकी भार} \times \text{विलयन का आयतन (मिली.)}} \times 1000$$

$$\text{ऑक्सेलिक अम्ल का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{\text{क्षारकता}}$$

$$= \frac{126}{2} = 63$$

सूत्र में मान रखने पर –

$$0.1 = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{63 \times 250} \times 1000$$

अतः विलेय का द्रव्यमान =

$$= \frac{0.1 \times 63 \times 250}{1000}$$

$$= 1.575 \text{ g}$$

5.2.4 मोलर विलयन (Molar Solution) – मोलर विलयन को स्पष्ट रूप से समझने के लिए हमें विलयन की सान्द्रता की मोलरता के रूप में जानकारी होनी चाहिए।

मोलरता (Molarity) – एक लीटर विलयन में घुले हुए विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या को विलयन की मोलरता कहते है। इसे M से दर्शाते हैं।

$$\text{मोलरता (M)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन L में}} \quad \dots (37)$$

$$\text{मोलों की संख्या} = \frac{\text{विलेय पदार्थ का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}}$$

$$\text{अतः मोलरता} = \frac{\text{विलेय पदार्थ का द्रव्यमान (ग्रामों में)}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान} \times \text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

$$= \frac{\text{विलेय पदार्थ का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान} \times \text{विलयन का आयतन (mL में)}} \times 1000$$

$$\text{अतः} \quad M = \frac{W}{M_w \times V} \times 1000 \quad \dots (38)$$

W - विलेय का द्रव्यमान (g में)

M_w - विलेय का मोलर द्रव्यमान

V - विलयन का आयतन (mL में)

$$\text{मोलरता (M)} = \frac{\text{एक L विलयन में विलेय पदार्थ का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}}$$

$$\text{या मोलरता (M)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ की मात्रा (g/L में)}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}}$$

अतः पदार्थ की मात्रा (g/L में) =

= मोलरता (M) × मोलर द्रव्यमान (Mw)

मोलरता के सूत्र (1) से –

यदि विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या = 1, विलयन का आयतन = 1 L हो तो मोलरता (M) = 1 होगी। ऐसे विलयन को मोलर विलयन कहेंगे। अतः मोलर विलयन को निम्नलिखित प्रकार परिभाषित कर सकते है।

वह विलयन जिसके एक L आयतन में विलेय पदार्थ का एक मोल घुला हुआ हो, मोलर विलयन (Molar Solution) कहलाता है। इसकी मोलरता (M) = 1 होती है। इसे M से प्रदर्शित करते है।

इसी प्रकार जिन विलयनों की मोलरता $\frac{1}{2}, \frac{1}{10}$ व $\frac{1}{100}$ हो तो इन्हें क्रमशः सेमी मोलर (Semimolar), डेसीमोलर (Decimolar), सेन्टी मोलर (Centimolar) विलयन कहते हैं।

इन्हें क्रमशः $\frac{M}{2}, \frac{M}{10}$ व $\frac{M}{100}$ से प्रदर्शित करते है।

नोट :

1. मोलरता ताप से प्रभावित होती है, अर्थात् ताप बढ़ने पर घटती है।

2. **दो भिन्न–भिन्न सान्द्रताओं के विलयनों को मिलाने पर बने विलयन की मोलरता :** जब M_1 मोलरता के विलयन का V_1 आयतन, M_2 मोलरता के विलयन के V_2 आयतन में मिलाया जाता है तब परिणामी विलयन (आयतन $V_1 + V_2$) की मोलरता M_3 निम्नलिखितांकित समीकरण द्वारा व्यक्त की जाती है –

$$M_1V_1 + M_2V_2 = M_3(V_1 + V_2)$$

उदाहरण 2 – 40 g NaOH विलयन 250 mL विलयन में घुला है विलयन की मोलरता ज्ञात कीजिए। (Na = 23, O = 16, H = 1)

हल – दिया गया है :

(1) NaOH का द्रव्यमान = 4.0 g

(2) विलयन का आयतन = 250 mL

पूछा गया है :

NaOH विलयन की मोलरता = ?

$$\text{सूत्र–मोलरता (m)} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (mL)}} \times 1000$$

NaOH का मोलर द्रव्यमान = 23 + 16 + 1 = 40

$$\text{NaOH के मोलों की संख्या} = \frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{मोलर द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{4}{40} = 0.2 \text{ mol}$$

$$\text{मोलरता} = \frac{0.1}{250} \times 1000$$

$$= 0.4 \text{ M}$$

उदाहरण 3 – 35^0C पर H_2SO_4 विलयन का घनत्व 1.84 g/L है। यदि इस विलयन का द्रव्यमान प्रतिशत 98 हो तो इसकी मोलरता ज्ञात कीजिए।

हल – विलयन का द्रव्यमान प्रतिशत = 98 प्रतिशत से तात्पर्य 100 ग्राम विलयन में H_2SO_4 का द्रव्यमान = 98 g

अतः विलयन का द्रव्यमान = 100 g

विलयन का घनत्व = 1.84 g mL^{-1}

$$\text{विलयन का आयतन} = \frac{\text{विलयन का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का घनत्व}}$$

$$= \frac{100 \text{ g}}{1.84 \text{ g mL}^{-1}}$$

$$= \frac{100}{1.84} \text{ mL}$$

$\because \frac{100}{1.84}$ mL विलयन में H_2SO_4 का द्रव्यमान = 98 g

$\therefore$ 1000 mL विलयन में H_2SO_4 का द्रव्यमान

$$= \frac{98 \times 1.84 \times 1000}{100}$$

$$= 98 \times 1.84 \times 10 \text{ g}$$

अतः H_2SO_4 विलयन की सान्द्रता = $98 \times 1.84 \times 10$ g/L

$\therefore$ H_2SO_4 विलयन की मोलरता

$$= \frac{H_2SO_4 \text{ विलयन की सान्द्रता g/L}}{H_2SO_4 \text{ का मोलर द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{98 \times 1.84 \times 10}{98} = 18.4 \text{ mol/L}$$

अतः H_2SO_4 विलयन की मोलरता = 18.4 M

5.2.6 मोलल विलयन (Molal Solution) –

मोलल विलयन को स्पष्ट रूप से समझने के लिए हमें विलयन की सान्द्रता की मोललता के रूप में जानकारी होनी चाहिए।

मोललता (Molality) – 1 Kg (1000 g) विलायक में घुले हुए विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या विलयन की मोललता कहलाती है। इसे m से दर्शाते है।

$$\text{मोललता (m)} = \frac{\text{विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या}}{\text{विलायक का भार (kg में)}} \quad \ldots (39)$$

$$\because \text{मोलों की संख्या} = \frac{\text{विलेय पदार्थ का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}}$$

या मोलरता (m) =

$$\frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g में)} \times 1000}{\text{विलेय पदार्थ का मोलर द्रव्यमान} \times \text{विलायक का द्रव्यमान (g में)}} \quad \ldots (40)$$

$$m = \frac{w \times 1000}{M_w \times W}$$

m - मोललता

M_w - मोलर द्रव्यमान

W - विलायक का द्रव्यमान (g में)

मोललता के सूत्र (1) से :

यदि विलेय के मोलों की संख्या = 1 हो तथा विलायक का द्रव्यमान = 1 kg हो तो मोललता (m) = 1 होगी ऐसे विलयन को मोलल विलयन कहेंगे। इसे निम्नलिखित प्रकार परिभाषित कर सकते है।

वह विलयन जिसमें विलायक के एक किलोग्राम द्रव्यमान में विलेय पदार्थ का एक मोल घुला हो मोलल (molal) विलयन कहलाता है। इसे m से प्रदर्शित करते है। इसकी मोललता (m) = 1 होती है।

इसी प्रकार ऐसे विलयन जिनकी मोललताएं $\frac{1}{2}, \frac{1}{10}$ व $\frac{1}{100}$ हो तो क्रमशः सेमी मोलल (Semimolal), डेसीमोलल (Decimolal) व सेन्टी मोलल (Centimolal) विलयन कहलाते हैं। इन्हें क्रमशः $\frac{m}{2}, \frac{m}{10}$ व $\frac{m}{100}$ से प्रदर्शित करते है। मोललता ताप पर निर्भर नहीं करती है।

उदाहरण 4 – एक लवण का मोलर द्रव्यमान 60 है, इस लवण के 9.0 g को 250 g जल में घोला गया। विलयन की मोललता की गणना करो।

हल – दिया गया है :

लवण का द्रव्यमान = 9.0 g

लवण का मोलर द्रव्यमान = 60

विलायक का द्रव्यमान = 250 g

पूछा गया है :

मोललता =?

सूत्र प्रयुक्त करना है :

$$\text{मोललता} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलेय पदार्थ का मोलर द्रव्यमान} \times \text{विलायक का द्रव्यमान (g में)}} \times 1000$$

$$= \frac{9.0}{60 \times 250} \times 1000$$

$$= 0.6\,m$$

इन्हें भी जानिए – विलयन की सान्द्रता को निम्नलिखित के रूप में भी व्यक्त किया जाता है –

(1) द्रव्यमान प्रतिशतता (% w/w) – 100 g विलयन में उपस्थित विलेय की g मात्रा, उसकी द्रव्यमान प्रतिशतता (% w/w) कहलाती है।

$$\text{द्रव्यमान प्रतिशतता (\% w/w)} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का द्रव्यमान}} \times 100$$

(2) आयतन प्रतिशतता (% v/v) – विलयन के 100 mL में उपस्थित विलेय के मिलीलीटर में आयतन उसकी आयतन प्रतिशतता कहलाती है।

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

(3) द्रव्यमान आयतन प्रतिशतता (% w/v) – 100 mL विलयन में विलेय की g में मात्रा, उसकी द्रव्यमान आयतन प्रतिशतता (% w/v) कहलाती है।

द्रव्यमान–आयतन प्रतिशतता (% w/v) =

$$\frac{\text{विलेय की मात्रा (g में)}}{\text{विलयन का आयतन (mL)}} \times 100$$

10% (w/w), 10% (w/v) ग्लूकोस विलयन से तात्पर्य क्या है ?

10% (w/w) ग्लूकोस विलयन से तात्पर्य 100 g विलयन में 10g ग्लूकोस घुला है।

10% (w/v) ग्लूकोस से तात्पर्य 100 mL विलयन में 10 g ग्लूकोस घुला है।

इसी प्रकार 10% (v/v) एथेनॉल का जलीय विलयन से तात्पर्य– 10 mL एथेनॉल को जल में घोलकर विलयन का आयतन 100 मिली. बना लिया गया है।

(4) पार्ट्स पर मिलियन (ppm में सान्द्रता) – विलयन के 10 लाख (10^6) भाग में उपस्थित विलेय के भागों की संख्या ppm कहलाती है।

$$\text{ppm} = \frac{\text{विलेय के भागों की संख्या}}{\text{विलयन के कुल भागों की संख्या}} \times 10^6$$

$$\text{ppm (w/w)} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g)}}{\text{विलयन का द्रव्यमान (g)}} \times 10^6$$

$$\text{ppm (w/v)} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g में)}}{\text{विलयन का आयतन (mL में)}} \times 10^6$$

नोट : वायुमण्डल में प्रदूषकों की मात्रा व जल में प्रदूषकों की मात्रा को ppm में व्यक्त किया जाता है।

सान्द्रता के मात्रकों में परस्पर सम्बन्ध –

1. N व M में सम्बन्ध : $N = M \times n$ (गुणांक)

$$n \text{ (गुणांक)} = \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{\text{तुल्यांकी भार}}$$

(n गुणांक = अम्ल की क्षारकता, क्षारक की अम्लता, ऑक्सीकारक के ऑक्सीकरण अंक में कमी व अपचायक के ऑक्सीकरण अंक में वृद्धि, आयन पर आवेश)

2. % (w/v) = % (w/w) × d

अत: d = विलयन का घनत्व

मात्रा (g/L) = % (w/v) × 10 = %

% (w/w) × 10 × d

$$N = \frac{\text{\% (w/v)} \times 10}{\text{तुल्यांकी भार}} = \frac{\text{\% (w/w)} \times 10 \times d}{\text{तुल्यांकी भार}}$$

$$M = \frac{\text{\% (w/v)} \times 10}{\text{मोलर द्रव्यमान}} = \frac{\text{\% (w/w)} \times 10 \times d}{\text{मोलर द्रव्यमान}}$$

3. % (w/v) = ppm (w/v) × 10^{-4}

अत:

$$N = \frac{\text{ppm (w/v)} \times 10^{-3}}{\text{तुल्यांकी भार}},\quad M = \frac{\text{ppm (w/v)} \times 10^{-3}}{\text{मोलर द्रव्यमान}}$$

5.2.7 संतृप्त विलयन व असंतृप्त विलयन (Saturated Solution and Unsaturaded Solution) – संतृप्त व असंतृप्त विलयनों को स्पष्ट करने के लिए ठोस की द्रव विलायक में विलेयता पर विचार करते हैं, किसी ठोस को द्रव विलायक में डालने पर यह घुलने लगता है, इसे विलीनीकरण कहते हैं, साथ ही विलयन से विलेय के कण ठोस विलेय के कणों से संघट्ट

BSEP

कर विलयन से ठोस के रूप में पृथक हो जाते हैं। इस प्रक्रिया को क्रिस्टलीकरण कहते हैं। जब दोनों विरोधी प्रक्रियाओं की दर समान हो जाती है तो विलयन में निम्नलिखित गतिक साम्य स्थापित हो जाता है –

$$\text{विलेय} + \text{विलायक} \rightleftharpoons \text{विलयन}$$

इस स्थिति में दिये गये ताप व दाब पर विलयन में उपस्थित विलेय की सान्द्रता स्थिर हो जाती हैं इसमें और विलेय नहीं घुलता। जब विलेय गैस हो तब भी यही होता है। यही विलयन के संतृप्तता की स्थिति कहलाती है तथा ऐसे विलयन को संतृप्त विलयन कहते हैं।

संतृप्त विलयन (Saturated Solution) – वह विलयन जिसमें दिये गये ताप एवं दाब पर और अधिक विलेय नहीं घोला जा सके, संतृप्त विलयन कहलाता है।

अथवा

वह विलयन जो बिना घुले विलेय के साथ गतिक साम्य में होता है, संतृप्त विलयन कहलाता है।

अथवा

वह विलयन जिसमें दिये गये ताप एवं दाब पर विलायक की दी गई मात्रा में विलेय की अधिकतम मात्रा घुली हो, संतृप्त विलयन कहलाता है।

नोट : संतृप्त विलयन की मोलर सान्द्रता को विलेयता ($mol\ L^{-1}$) कहते हैं।

असंतृप्त विलयन (Unsaturated Solution) – वह विलयन जिसमें दिये गये ताप एवं दाब पर विलेय की और अधिक मात्रा घोली जा सके, **असंतृप्त विलयन** कहलाता है।

असंतृप्त विलयन में विलायक की दी गई मात्रा में दिये गये ताप एवं दाब पर विलेय की उसकी विलेयता से कम मात्रा घुली होती है।

5.3 उत्प्रेरण (Catalysis)

सन् 1835 में बर्जीलियस ने अभिक्रिया वेगों पर बाहरी पदार्थों के प्रभाव का अध्ययन करके पाया कि इन बाहरी पदार्थों की उपस्थिति में रासायनिक अभिक्रियाओं के वेग बढ़ जाते हैं किन्तु बाहरी पदार्थ रासायनिक अभिक्रियाओं के पश्चात् द्रव्यमान एवं रासायनिक दृष्टि से अपरिवर्तित रहते है। जैसे $KClO_3$ को उच्चाप (653 k) गर्म करने पर इसके अपघटन से O_2 कम मात्रा में प्राप्त होती है किन्तु $KClO_3$ में MnO_2 की थोड़ी मात्रा डालकर कम ताप पर गर्म करने पर काफी अधिक मात्रा में O_2 प्राप्त हाती है। अभिक्रिया के अन्त में MnO_2 के द्रव्यमान व संघटन में कोई परिवर्तन नहीं होता। बर्जीलियस ने इन बाहरी पदार्थों को उत्प्रेरक (Catalyst) कहा।

नोट : फॉस्फोरस अम्ल (H_3PO_3) की उपस्थिति से H_2O_2 के अपघटन की दर घट जाती है। (ऋणात्मक उत्प्रेरण)।

5.3.1 परिभाषा –

उत्प्रेरण (Catalysis) – वे पदार्थ जो रासायनिक अभिक्रिया के पश्चात् रासायनिक एवं मात्रात्मक रूप से अपरिवर्तित रहते हुए भी अभिक्रिया की दर को परिवर्तित (बढ़ा अथवा घटा) कर देते हैं **उत्प्रेरक** कहलाते हैं, तथा उत्प्रेरक (Catalyst) द्वारा रासायनिक अभिक्रिया वेग में परिवर्तन की परिघटना **उत्प्रेरण** कहलाती है।

5.3.2 उत्प्रेरण के प्रकार (Type of Catalysis) –

उत्प्रेरण प्रक्रिया का वर्गीकरण दो आधारों पर किया जाता है –

भौतिक अवस्था के आधार पर : उत्प्रेरक और अभिकारकों की भौतिक अवस्था के आधार पर उत्प्रेरण को मुख्यतः दो समूहों में विभाजित किया जाता है –

(क) समांगी उत्प्रेरण (Homogeneous Catalysis) – जब अभिकारक एवं उत्प्रेरक समान प्रावस्था में (एक ही भौतिक अवस्था में) होते है तो ऐसे प्रक्रम को समांगी उत्प्रेरण कहते हैं। समांगी उत्प्रेरण की प्रावस्था द्रव या गैस होती है। उदाहरण –

[I] गैस प्रावस्था वाले समांगी उत्प्रेरण प्रक्रम –

1. H_2SO_4 के निर्माण की सीसा कक्ष विधि में NO उत्प्रेरक की उपस्थिति में SO_2 का O_2 के साथ अभिक्रिया द्वारा SO_3 में आक्सीकरण $SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{NO\,(g)} 2\,SO_3(g)$

यहां अभिकारक SO_2 व O_2 तथा उत्प्रेरक NO (नाइट्रिक आक्साइड) समान भौतिक अवस्था में है।

2. $H_2(g) + Cl_{2(g)} \xrightarrow{H_2O_{(g)}} 2\,HCl\,(g)$

यहां अभिकारक H_2 व Cl_2 तथा उत्प्रेरक जल वाष्प ($H_2O_{(g)}$) की भौतिक अवस्था समान है।

3. $CH_3CHO(g) \xrightarrow{I_2\,(g)} CH_4(g) + CO(g)$

[II] द्रव अवस्था वाले समांग उत्प्रेरण प्रक्रम –

1. तनु H_2SO_4 की उपस्थिति में शर्करा का जल अपघटन

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O\,(l) \xrightarrow{H_2SO_4\,(aq)}$$

(शर्करा का जलीय विलयन)

$$C_6H_{12}O_6\,(aq) + C_6H_{12}O_6\,(aq)$$

ग्लूकोस फ्रक्टोस

यहाँ अभिकारक व उत्प्रेरक दोनों की प्रावस्था द्रव है।

2. हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के H^+ आयनों द्वारा मेथिल ऐसीटेट का जल अपघटन–

$$CH_3COOCH_3(l) + H_2O\,(l) \xrightarrow{HCl(aq)}$$

$$CH_3COOH\,(aq) + CH_3OH(aq)$$

यहाँ उत्प्रेरक व अभिकारक दोनों की प्रावस्था द्रव है।

BSER

(ख) विषमांगी उत्प्रेरण (Heterogenous Catalysis) – वह उत्प्रेरकीय प्रक्रम जिसमें अभिकारक एवं उत्प्रेरक भिन्न प्रावस्थाओं में होते हैं, विषमांगी उत्प्रेरण कहलाता है। उदाहरण–

1. H_2SO_4 निर्माण की सम्पर्क विधि में Pt उत्प्रेरक की उपस्थिति में SO_2 का SO_3 में ऑक्सीकरण–

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{Pt(s)} 2\ SO_3(g)$$

यहाँ अभिकारक गैसीय व उत्प्रेरक ठोस प्रावस्था में है।

2. अमोनिया निर्माण के हैबर विधि Fe(s) उत्प्रेरक की उपस्थिति N_2 व H_2 का संयोग–

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \xrightarrow[773\ K,\ 200\ atm]{Fe(s),\ Al_2O_3(s)} 2\ NH_3(g)$$

यहाँ अभिकारक गैसीय व उत्प्रेरक ठोस प्रावस्था में है।

3. नाइट्रिक अम्ल के ऑस्टवाल्ड प्रक्रम में, उत्प्रेरक प्लेटीनम गॉज (Pt) की उपस्थिति में अमोनिया का NO में ऑक्सीकरण –

$$4\ NH_3(g)\ + 5O_2(g) \xrightarrow{Pt(s)} 4\ NO\ (g) + 6\ H_2O(g)$$

4. सूक्ष्म विभाजित Ni उत्प्रेरक की उपस्थिति में तेलों का हाइड्रोजनीकरण –

$$\text{वनस्पति तेल } (l), + H_2(g) \xrightarrow{Ni(s)} \text{वनस्पति घी (s)}$$

यहाँ एक अभिकारक द्रव दूसरा गैसीय व उत्प्रेरक ठोस है।

5. मेथेनॉल का औद्योगिक निर्माण –

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \xrightarrow{ZnO(s) + Cr_2O_3(s)} CH_3OH(g)$$

यहाँ अभिकारक गैसीय व उत्प्रेरक ठोस प्रावस्था में है।

कार्यविधि के आधार पर – उत्प्रेरक की कार्यविधि के आधार पर उत्प्रेरण को चार वर्गों में विभाजित किया गया है –

1. धनात्मक उत्प्रेरण (Positive Catalysis) – उत्प्रेरण की वह प्रक्रिया जिसमें उत्प्रेरक द्वारा किसी रासायनिक अभिक्रिया की दर बढ़ा दी जाती है, धनात्मक उत्प्रेरण या सकारात्मक उत्प्रेरण कहलाती है तथा उत्प्रेरक धनात्मक उत्प्रेरक कहलाते हैं। उदाहरण –

(i) क्लोरीन के निर्माण की डेकॉन विधि में $CuCl_2$ धनात्मक उत्प्रेरक है।

$$4\ HCl + O_2 \xrightarrow[723\ K]{CuCl_2} 2\ H_2O + 2\ Cl_2$$

(ii) हाइड्रोजन परॉक्साइड के अपघटन में Pt धनात्मक उत्प्रेरक का कार्य करता है।

$$4\ H_2O_2 \xrightarrow{Pt} 4\ H_2O\ +\ 2O_2$$

(iii) पोटैशियम क्लोरेट का अपघटन –

$$2\ KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2\ KCl + 3O_2$$

यहाँ MnO_2 धनात्मक उत्प्रेरक है।

(iv) H_2SO_4 निर्माण की सम्पर्क विधि में प्लेटीनीकृत एस्बेस्टॉस या V_2O_5 धनात्मक उत्प्रेरक का कार्य करते हैं।

$$2\ SO_2 + O_2 \xrightarrow[720\ K,\ 2\ bar]{Pt\ or\ V_2O_5} 2\ SO_3$$

$$SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_7$$

$$H_2S_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2\ H_2SO_4$$

नोट : सामान्यतः उत्प्रेरक शब्द धनात्मक उत्प्रेरक के लिए ही प्रयुक्त होता है।

(v) नाइट्रिक अम्ल के निर्माण की ओस्टवाल्ड विधि में Pt धनात्मक उत्प्रेरक के रूप में कार्य करता है।

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \xrightarrow[500\ K,\ 9\ bar]{Pt\ \text{गॉज}} 4\ NO + 6\ H_2O$$

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$$

$$3\ NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_3\ +\ NO$$

2. ऋणात्मक या नकारात्मक उत्प्रेरण (Negative Catalysis) – उत्प्रेरण की वह प्रक्रिया जिसमें उत्प्रेरक किसी रासायनिक अभिक्रिया की दर को घटा देता है, ऋणात्मक उत्प्रेरण कहलाती है तथा उत्प्रेरक ऋणात्मक उत्प्रेरक कहलाते है। उदाहरण –

(i) हाइड्रोजन परॉक्साइड का H_2O व O_2 में अपघटन होता है, किन्तु इसमें अल्प मात्रा में फॉस्फोरिक अम्ल (H_3PO_4) या ग्लिसरॉल मिलाने पर H_2O_2 के अपघटन की दर घट जाती है। यहां H_3PO_4 या ग्लिसरॉल ऋणात्मक उत्प्रेरक है।

$$2\ H_2O_2 \xrightarrow[\text{या ग्लिसरॉल}]{H_3PO_4} 2\ H_2O + O_2$$

(ii) Na_2SO_3 का वायु की O_2 द्वारा Na_2SO_4 में ऑक्सीकरण होता है। इसमें C_2H_5OH मिलाने पर अभिक्रिया का वेग घट जाता है। यहाँ ऐथनॉल ऋणात्मक उत्प्रेरक है।

$$2\ Na_2SO_3 + O_2 \xrightarrow[\text{(वायु)}]{C_2H_5OH} 2\ Na_2SO_4$$

(iii) प्रकाश व वायु की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म का विषैली गैस फॉस्जीन ($COCl_2$) में ऑक्सीकरण होता है, इसे रोकने के लिए क्लोरोफॉर्म को रंगीन कांच की बोतलों में 2 प्रतिशत ऐथनॉल मिलाकर रखा जाता है जो फॉस्जीन को एथिल कार्बोनेट में बदल देता है, जो इस अभिक्रिया के लिए ऋणात्मक उत्प्रेरक है।

$$2\ CHCl_3 + O_2 \xrightarrow[[2\%\ C_2H_5OH]]{hv} 2\ COCl_2 + 2\ HCl$$

3. स्वतः उत्प्रेरण (Auto catalysis) – उत्प्रेरण की वह प्रक्रिया जिसमें रासायनिक अभिक्रिया में बना एक उत्पाद स्वयं उस अभिक्रिया के लिये उत्प्रेरक का कार्य करने लगता है तो इस प्रकार के उत्प्रेरण को स्वतः उत्प्रेरण कहते हैं तथा उत्प्रेरक अभिक्रिया का वह उत्पाद स्वः उत्प्रेरक कहलाता है। उदाहरणः

1. एथिल ऐसीटेट का जल अपघटन –

$$\underset{\text{(एथिल ऐसीटेट)}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{(स्वः उत्प्रेरक)}}{CH_3COOH} + C_2H_5OH$$

BSEP

इस अभिक्रिया में एसीटिक अम्ल स्वः उत्प्रेरक है। प्रारम्भ में इस अभिक्रिया का वेग कम होता है किन्तु धीरे–धीरे अभिक्रिया के फलस्वरूप बने CH_3COOH (H^+ द्वारा उत्प्रेरित) की मात्रा बढ़ने पर वेग बढ़ता जाता है, क्योंकि यह अम्ल प्रेरित अभिक्रिया है।

2. तनु H_2SO_4 की उपस्थिति में $KMnO_4$ द्वारा ऑक्सेलिक अम्ल ($H_2C_2O_4$) का ऑक्सीकरण –

$$2\,KMnO_4 + 5\,(COOH)_2 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

(स्वः उत्प्रेरक)

इस अभिक्रिया में बना उत्पाद $MnSO_4$ स्वः उत्प्रेरक का कार्य करता है। प्रारम्भ में इस अभिक्रिया का वेग कम होता है। अभिक्रिया के फलस्वरूप $MnSO_4$ बनने से इसकी मात्रा बढ़ने से वेग बढ़ने लगता है।

4. प्रेरित उत्प्रेरण (Induced Catalysis) – उत्प्रेरण की वह प्रक्रिया जिसमें दो एक साथ होने वाली अभिक्रियाओं में एक अभिक्रिया दूसरी अभिक्रिया को उत्प्रेरित करती है तो इसे प्रेरित उत्प्रेरण कहते हैं तथा प्रेरित करने वाली अभिक्रिया को प्रेरित उत्प्रेरक कहा जा सकता है। उदाहरण– सोडियम सल्फाइट (Na_2SO_3) का विलयन वायु में ऑक्सीकृत हो जाता है किन्तु सोडियम आर्सीनाइट (Na_2ASO_3) विलयन का स्वतंत्र रूप से वायु में ऑक्सीकरण नहीं होता है। यदि Na_2SO_3 व Na_2ASO_3 दोनों विलयनों को मिलाकर वायु में रखने पर दोनों पदार्थों का ऑक्सीकरण हो जाता है।

अभिक्रिया–1

$$Na_2SO_3 \xrightarrow{\frac{1}{2}O_2\ (\text{वायु})} Na_2SO_4$$ (स्वतंत्र रूप से होती है)

अभिक्रिया–2

$$Na_3AsO_3 \xrightarrow{\frac{1}{2}O_2\ (\text{वायु})} Na_3AsO_4$$ (स्वतंत्र रूप से नहीं होती है)

किन्तु अभिक्रिया–2, अभिक्रिया–1 के साथ होती है। अतः अभिक्रिया–1, अभिक्रिया–2 को प्रेरित करती है।

विशेषताएँ –

1. उत्प्रेरक अपरिवर्तित रहता है – किसी भी उत्प्रेरक की अभिक्रिया में उत्प्रेरक की मात्रा व रासायनिक संगठन अपरिवर्तित रहती है।

2. उत्प्रेरक की सूक्ष्म मात्रा में आवश्यकता होती है – सामान्यतः उत्प्रेरक की सूक्ष्म मात्रा ही उत्प्रेरण के लिए सक्षम होती है, क्योंकि अभिक्रिया के दौरान उत्प्रेरक की मात्रा व्यय नहीं होती है, उदाहरण के लिए 1 ग्राम विभाजित Pt, 10^6 लीटर H_2O_2 का अपघटन करने के लिए पर्याप्त होता है।

3. उत्प्रेरक अभिक्रिया को प्रारम्भ नहीं करता है – उत्प्रेरक किसी रासायनिक अभिक्रिया को प्रारम्भ नहीं करता, केवल अभिक्रिया की दर में परिवर्तन करता है। यह अभिक्रिया को कम सक्रियण ऊर्जा का मार्ग प्रदान कर अभिक्रिया की दर को बढ़ा देता है।

4. उत्प्रेरक की क्रिया विशिष्ट होती है – अधिकांश उत्प्रेरण की अभिक्रियाओं में उत्प्रेरक विशिष्टता दर्शाते हैं, जैसे MnO_2, $KClO_3$ के अपघटन को उत्प्रेरित करता है किन्तु $KClO_4$ या KNO_3 के अपघटन को नहीं करता। जो दर्शाता है कि उत्प्रेरण की प्रकृति विशिष्ट होता है।

अपवाद : धातुएँ जैसे Fe,Ni, Pt, Pd कई अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करती है।

5. अनुकूलतम ताप – उत्प्रेरक की सक्रियता एक विशेष ताप परास पर अधिकतम होती है, इसे अनुकूलतम ताप कहते हैं।

6. उत्प्रेरक साम्य सान्द्रण को प्रभावित नहीं करता – चूंकि उत्प्रेरक उत्क्रमणीय अभिक्रिया में निहित अग्र एवं प्रतीप दोनों अभिक्रियाओं के वेगों को समान रूप से प्रभावित करता है, इसलिए साम्य मिश्रण का संगठन उत्प्रेरक से प्रभावित नहीं होता है।

7. वर्धक (Promoter) – ऐसे पदार्थ जो स्वयं उत्प्रेरक के रूप में कार्य नहीं करते किन्तु उत्प्रेरक की सक्रियता को बढ़ाकर अभिक्रिया की दर को बढ़ाने में सहायक होते हैं, वर्धक कहलाते हैं। जैसे अमोनिया के निर्माण की हैबर विधि में Fe चूर्ण उत्प्रेरक होता है। इसमें अल्प मात्रा में मोलिब्लेडनम (Mo) मिलाने पर यह Fe चूर्ण की उत्प्रेरक सक्रियता को बढ़ाकर अभिक्रिया की दर को बढ़ा देता है। अतः यहां Mo वर्धक है।

8. उत्प्रेरक विष (Catalyst Poisons) – वे पदार्थ जो उत्प्रेरक की सक्रियता को पूर्ण या आंशिक रूप से बाधित करके अभिक्रिया की दर को घटा देते हैं, उत्प्रेरक विष या प्रतिउत्प्रेरक (Anticatalyst) कहलाते हैं। जैसे –

1. अमोनिया संश्लेषण की हैबर विधि में H_2S की अल्प मात्रा उत्प्रेरक Fe चूर्ण की सक्रियता को नष्ट कर देती हैं। यहां H_2S उत्प्रेरक विष की तरह कार्य करती है।

2. H_2SO_4 निर्माण की सम्पर्क विधि में As_2O_3 की अल्प मात्रा उत्प्रेरक प्लेटीनीकृत ऐस्बेस्टॉस की क्रियाशीलता को बाधित कर देती है। अतः उत्प्रेरक As_2O_3 विष है। इसलिए आजकल प्लेटीनीकृत ऐस्बेस्टॉस के स्थान पर V_2O_5 को उत्प्रेरक के रूप में लेते हैं, जो उत्प्रेरक विष से अप्रभावित रहता है।

नोट : आयरन, कोलॉइडी प्लेटीनम तथा निकैल के लिए क्रमशः CO, HCN व Br_2 वाष्प उत्प्रेरक विष है।

एंजाइम उत्प्रेरण (Enzyme Catalysis) – नाइट्रोजन युक्त जटिल कार्बनिक यौगिक (प्रोटीन के अणु) जो सजीव कोशिकाओं में उत्पन्न होते हैं, तथा जैव रासायनिक अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करते हैं, एंजाइम कहलाते है। इन्हें जैव उत्प्रेरक (Bio

Catalyst) भी कहा जाता है।

ये जल में कोलॉइडी विलयन बनाते है, इसलिए ये सूक्ष्म विषमांगी उत्प्रेरक (Micro Heterogenous Catalyst) भी कहलाते हैं। उत्प्रेरण की वह प्रक्रिया जिसमें एंजाइम उत्प्रेरक का कार्य करता है, इस परिघटना को एंजाइम उत्प्रेरण कहा जाता हैं। इसे जैव रासायनिक उत्प्रेरण भी कहा जाता है, क्योंकि एंजाइमों को जैव उत्प्रेरक भी कहते हैं। उदाहरण –

1. स्टार्च का माल्टोस में परिवर्तन –

$$\underset{\text{(स्टार्च)}}{2\,(C_6H_{10}O_5)_n(aq)}+nH_2O \xrightarrow{\text{Diastase}} \underset{\text{(माल्टोस)}}{nC_{12}H_{22}O_{11}(aq)}$$

2. माल्टोस का ग्लूकोस में परिवर्तन –

$$\underset{\text{(माल्टोस)}}{C_{12}H_{22}O_{11}(aq)} +H_2O \xrightarrow{\text{Maltase}} \underset{\text{(ग्लूकोस)}}{2\,C_6H_{12}O_6(aq)}$$

3. सूक्रोस (इक्षु शर्करा) का प्रतिलोमन –

$$\underset{\text{(सूक्रोस)}}{C_{12}H_{22}O_{11}\,(aq)} + H_2O \xrightarrow{\text{Invertase}} \underset{\text{(ग्लूकोस)}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{(फ्रक्टोस)}}{C_6H_{12}O_6(aq)}$$

4. ग्लूकोस का ऐथनॉल में परिवर्तन –

$$\underset{\text{(ग्लूकोस)}}{C_{12}H_{22}O_6\,(aq)} \xrightarrow{\text{Zymase}} \underset{\text{(एथेनॉल)}}{2\,C_2H_5OH\,(aq)} + 2\,CO_2(g)$$

5. यूरिया का अमोनिया व कार्बन डाइ ऑक्साइड में अपघटन

$$\underset{\text{(यूरिया)}}{NH_2CONH_2(aq)} + H_2O\,(l) \xrightarrow{\text{Urease}} 2\,NH_3 + CO_2$$

दूध का दही में परिवर्तन लेक्टोबैसिलस एंजाइम द्वारा होता है।

एंजाइम उत्प्रेरण के अभिलक्षण –

1. सर्वोत्तम दक्षता।

2. उच्च विशिष्ट प्रकृति के कारण एक एंजाइम एक ही अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है।

3. एंजाइम उत्प्रेरण के लिए अनुकूलतम ताप 298–310 K होता है। जिस पर एंजाइम सर्वाधिक सक्रिय होते हैं। यह मानव शरीर का तापक्रम ही होता है।

4. एंजाइम उत्प्रेरण की अनुकूलतम pH = 5-7 होती है, जिस पर दर अधिक होती है।

5. जो पदार्थ एंजाइम की सक्रियता बढ़ा देते हैं, सह–एंजाइम कहलाते है, ये साधारणतया धात्विक आयन Na^+, n_n^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} आदि होते हैं जो एंजाइमों के अणुओं से दुर्बल रूप से आबंधित होकर उत्प्रेरक की सक्रियता को बढ़ा देते हैं। जैसे एमिलेस Na^+ आयनों की उपस्थिति में बहुत सक्रिय होता है।

6. भारी धात्विक आयन Hg^{2+}, Ag^+ एंजाइम की सक्रियता घटा देते हैं।

क्रियाविधि :

$$E + S \rightarrow ES \text{ (सक्रियत संकुल)}$$

$$ES \rightarrow P + E$$

यहाँ E–एंजाइम, S –अभिक्रियक, P–उत्पाद।

5.3.3 उत्प्रेरक के उपयोग (Uses of Catalyst) –

उत्प्रेरकों की उपस्थिति में रासायनिक अभिक्रियाओं की दर में वृद्धि के साथ–साथ अभिक्रियाओं की परिस्थितियाँ भी सुगम हो जाती है। इसके अतिरिक्त उत्प्रेरक मात्रा में कोई भी कमी नहीं होती है। इसलिए उत्प्रेरकों का उपयोग विभिन्न पदार्थों के औद्योगिक उत्पादन में किया जाता है, जिनमें प्रमुख निम्नलिखित हैं –

1. संश्लेषित बहुलकों के निर्माण में – कृत्रिम रबर, पॉलिथीन, पॉलिवाइनिल क्लोराइड (PVC), बैकेलाइट, पॉलिएस्टर आदि निर्माण में BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_4$, H_2SO_4, Na, K आदि का उपयोग उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है।

2. सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण की सम्पर्क विधि –

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

$$SO_3(g) + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_7(l) \text{ (ओलियम)}$$

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O \longrightarrow 2\,H_2SO_4(l)$$

इसमें प्लेटीनीकृत ऐस्बेस्टॉस या वेनेडियम पेन्टाऑक्साइड (V_2O_5) उत्प्रेरकों का उपयोग किया जाता है। ताप– 740 K, दाब–2 bar.

3. क्लोरीन के निर्माण का डेकॉन (Decon's Process) प्रक्रम – यहाँ उत्प्रेरक क्यूप्रिक क्लोराइड ($CuCl_2$) उपयोग किया जाता है। ताप– 773 K.

4. H_2 (हाइड्रोजन) निर्माण का बॉश प्रक्रम (Bosch's Process) –

$$\underset{\text{Water gas}}{CO + H_2} + H_2O\,(l) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2(g)$$

प्रयुक्त उत्प्रेरक – Fe_2O_3 (फेरिक ऑक्साइड) + Cr_2O_3 (क्रोमिक ऑक्साइड) वर्धक के रूप में। ताप 673–873 K.

5. मेथेनॉल (CH_3OH) के संश्लेषण में –

$$CO\,(g) + 2\,H_2\,(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$$

ताप– 523 K दाब– 200 वायुमण्डल।

उत्प्रेरक – जिंक ऑक्साइड (ZnO) + क्रोमिक ऑक्साइड (Cr_2O_3) वर्धक के रूप में।

6. नाइट्रिक अम्ल के निर्माण की ऑस्टवॉल्ड विधि (Ostwald's process) –

$$4\,NH_3\,(g) + 5\,O_2\,(g) \longrightarrow 4\,NO\,(g) + 6\,H_2O(g)$$

$$4\,NO\,(g) + O_2 \longrightarrow 4\,NO_2\,(g)$$

$$3\,NO_2\,(g) + H_2O\,(l) \longrightarrow 2\,HNO_3 + NO$$

उत्प्रेरक – प्लेटीनीकृत ऐस्बेस्टॉस Pt / Rh गॉज, ताप– 500 K, दाब–9 बार।

BSER

7. अमोनिया के निर्माण के हेबर विधि (Haber Process) –

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3\,(g)$$

उत्प्रेरक – सूक्ष्म विभाजित Fe व Mo वर्धक के रूप में, ताप–700 K, दाब – 200 वायुमण्डल (atm)।

आजकल आइरन ऑक्साइड उत्प्रेरक तथा K_2O व Al_2O_3 वर्धक के रूप में।

8. कोल से पेट्रोल के संश्लेषण की बर्जियस विधि (Bergius Process) –

कोल (Coal) + $H_2(g) \longrightarrow$ हाइड्रोकार्बनों का मिश्रण

उत्प्रेरक – फेरिक ऑक्साइड (Fe_2O_3), ताप–750 K, दाब – 200 वायुमण्डल (atm)।

9. एथीन का बहुलीकरण –

$$nCH_2 = CH_2 \longrightarrow [-CH_2 - CH_2]_n$$

एथीन → पॉलिथीन

उत्प्रेरक – $TiCl_4 + R_3Al$ (जीगलर नाटा उत्प्रेरक)

10. शीरे (Molesses) से ऐथेनॉल के निर्माण में –

(a) $C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O\,(l) \xrightarrow{\text{Invertase}} C_6H_{12}O_6(aq) + C_6H_{12}O_6(aq)$

(सूक्रोस) → (ग्लूकोस) + (फ्रक्टोस)

(b) $C_6H_{12}O_6\,(aq) \xrightarrow{\text{Zymase}} 2\,C_2H_5OH\,(l) + 2\,CO_2(g)$

(ग्लूकोस) → (एथेनॉल)

जैव उत्प्रेरक – इनवर्टेस व जाइमेस (यीस्ट) एंजाइम, ताप–298–303 K.

11. स्टार्च से ऐथेनॉल का निर्माण –

(a) स्टार्च $\xrightarrow{\text{Diastase}}$ माल्टोस

(b) माल्टोस $\xrightarrow{\text{Maltes}}$ ग्लूकोस

(c) ग्लूकोस $\xrightarrow{\text{Zymase}}$ ऐथेनॉल

उत्प्रेरक –

(a) डायस्टेस (अंकुरित जौ), ताप – 323–333 K

(b) माल्टेस (यीस्ट), ताप– 298–303 K

(c) जाइमेस (यीस्ट), ताप– 298–303 K

12. डाइएथिल ईथर निर्माण में –

$$2\,C_2H_5OH\,(l) \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

उत्प्रेरक – सान्द्र H_2SO_4, ताप – 413 K

13. एथिल ऐल्कोहॉल से ऐसीटिक अम्ल का निर्माण –

$$C_2H_5OH\,(l) + O_2(g) \longrightarrow CH_3COOH\,(l) + H_2O(l)$$

जैव उत्प्रेरक – माइकोडर्मा एसीटाइड (Micoderma Aceti), ताप – 298–303 K.

महत्त्वपूर्ण बिन्दु

1. वे अभिक्रियाएं जो एक ही दिशा में चलकर पूरी हो जाती है, अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएं कहलाती हैं।
2. ऐसी अभिक्रियाएं जो समान परिस्थितियों में दोनों दिशाओं में (अग्र व प्रतीप) सम्पन्न हों, उत्क्रमणीय अभिक्रियाएं कहलाती हैं। साम्य स्थापना इनकी प्रमुख विशेषताएं होती है।
3. उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं की वह अवस्था जब अग्र व प्रतीप दोनों विरोधी अभिक्रियाएं समान वेग से होने लगती है ($R_f = R_b$), रासायनिक साम्यावस्था कहलाती है।
   R_f = अग्र अभिक्रिया का वेग, R_b = प्रतीप अभिक्रिया का वेग।
4. साम्यावस्था पर (1) अभिकारक व उत्पादों की सान्द्रता स्थिर हो जाती है। (2) $\Delta G = 0$
5. किसी रासायनिक अभिक्रिया का वेग क्रियाकारी पदार्थों के सक्रिय द्रव्यमानों के गुणनफल के समानुपाती होता है। यह गुल्डबर्ग व वागे द्वारा प्रतिपादित द्रव्यानुपाती क्रिया का नियम कहलाता है।
6. $\text{सक्रिय द्रव्यमान} = \dfrac{\text{पदार्थ के मोलों की संख्या}}{\text{आयतन (L में)}}$
7. ठोस का सक्रिय द्रव्यमान = 1 होता है।
8. साम्यावस्था स्थिरांक (K) दो प्रकार के होते हैं – सान्द्रता साम्य स्थिरांक K_c व आंशिक दाब साम्य स्थिरांक K_p होते हैं।
9. K_c या $K_p = K_f / K_b$
   यहां – K_f = अग्र अभिक्रिया का वेग नियतांक,
   K_b = प्रतीप अभिक्रिया का वेग नियतांक
10. साम्यावस्था स्थिरांक का मान :
    $$m_1A + m_2B \rightleftharpoons n_1C + n_1D$$
    $$K_c = \frac{[C]^{n_1}[D]^{n_2}}{[A]^{m_1}[B]^{m_2}} \qquad K_p = \frac{P_C^{n_1} \times P_D^{n_2}}{P_A^{m_1} \times P_B^{m_2}}$$
11. K_p व K_c में सम्बन्ध : $K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n}$
    R = गैस स्थिरांक, T = परम ताप, Δn = उत्पादों के गैसीय मोलों की संख्या – अभिकारकों के गैसीय मोलों की संख्या
    – यदि $\Delta n = 0$, $K_p = K_c$
    – यदि $\Delta n = +ve$, $K_p > K_c$
    – यदि $\Delta n = -ve$, $K_p < K_c$
12. साम्य स्थिरांक (K_c या K_p) अभिकारकों की प्रारम्भिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता, निश्चित ताप पर स्थिर होता है।
13. साम्यावस्था को निम्नलिखित कारक प्रभावित करते हैं– सान्द्रता, दाब, ताप एवं अक्रिय गैस मिलाने पर।
14. समांगी साम्य में क्रियाकारक व उत्पाद एक समान प्रावस्था में होते हैं, जबकि विषमांगी साम्य में एक से अधिक प्रावस्थाऐं

BSER

होती हैं।

15. साम्यावस्था के अलावा किसी भी अवस्था पर रासायनिक साम्य नियम व्यंजक द्वारा दिये गये सान्द्रता अनुपात को सान्द्रता लब्धि या अभिक्रिया लब्धि (Qc) कहते हैं।

$$Q_c = \frac{[\text{उत्पाद}]}{[\text{अभिकारक}]} \quad \text{व} \quad K_c = \frac{[\text{उत्पाद}]_e}{[\text{अभिकारक}]_e}$$

यदि–$Qc = K_c$, तो अभिक्रिया साम्य में होती है।
$Qc > K_c$, तो अभिक्रिया प्रतीप दिशा में घटित होगी।
$Qc < K_c$, तो अभिक्रिया अग्र दिशा में घटित होगी।

16. (1) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$ अभिक्रिया के लिए $\Delta n = 0$

$$Kp = Kc = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

(2) $2\,HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ अभिक्रिया के लिए $\Delta n = 0$

$$Kp = Kc = \frac{x^2}{(a-2x)^2}$$

(3) $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$
अभिक्रिया के लिए $\Delta n = +ve$

$$K_C = \frac{x^2}{(a-x)V} \quad \text{तथा} \quad Kp = \frac{x^2 p}{a^2 - x^2}$$

$$x \propto \sqrt{V} \propto \frac{1}{\sqrt{P}}$$

(4) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$
अभिक्रिया के लिए $\Delta n = -ve$

$$Kc = \frac{4x^2V^2}{27(1-x)^4} \quad \text{तथा} \quad K_p = \frac{16x^2(2-x)^2}{27(1-x^2)p^2}$$

$$x \propto \frac{1}{V} \propto P$$

17. वियोजन की मात्रा – साम्यावस्था में किसी पदार्थ के एक मोल का जो अंश वियोजित होता हो।

$$x = \frac{D_t - D_0}{D_0(n-1)}$$

18. **ला–शातेलिए का नियम–** ''साम्यावस्था पर किसी निकाय के ताप, दाब या सान्द्रता में परिवर्तन करने पर साम्य स्वतः उस दिशा में विस्थापित हो जाता है, जिस दिशा में उस परिवर्तन का प्रभाव नष्ट हो जाये।''

सान्द्रता का प्रभाव– अभिकारक की सान्द्रता में वृद्धि से साम्य अग्र दिशा में विस्थापित होता है जबकि उत्पाद की सान्द्रता में वृद्धि से प्रतीप दिशा में विस्थापित होता है।

दाब का प्रभाव – दाब में वृद्धि से साम्य अधिक अणुओं से कम अणुओं की ओर जबकि दाब में कमी से कम अणुओं से अधिक अणुओं की ओर विस्थापित होता है। अभिकारक व उत्पाद दोनों के अणुओं की संख्या समान होने पर साम्य दाब के प्रभाव से अप्रभावित रहेगा।

ताप का प्रभाव :–
(अ) ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिए –
ताप में वृद्धि– प्रतीप अभिक्रिया के अनुकूल होती है।
ताप में कमी– अग्र अभिक्रिया के अनुकूल होती है।
(ब) ऊष्माशोषी अभिक्रिया के लिए –
ताप में वृद्धि– अग्र अभिक्रिया के अनुकूल होती है।
ताप में कमी– प्रतीप अभिक्रिया के अनुकूल होती है।

19. दो या दो से अधिक अवयवों (पदार्थों) का समांगी मिश्रण विलयन कहलाता है।

20. विलयन की प्रावस्था विलायक की प्रावस्था होती है इस आधार पर विलयनों को ठोस विलयन द्रव विलयन एवं गैस विलयन में वर्गीकृत किया जाता है।

21. विलयन की सान्द्रता को मात्रात्मक रूप में नॉर्मलता, मोलरता से व्यक्त किया जाता है।

$$(\text{अ})\ \text{नॉर्मलता}\ (N) = \frac{\text{विलेय पदार्थ के तुल्यांकों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

$$(\text{ब})\ \text{मोलरता}\ (M) = \frac{\text{विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

$$(\text{स})\ \text{मोललता}\ (m) = \frac{\text{विलेय पदार्थों के मोलों की संख्या}}{\text{विलायक का भार (Kg में)}}$$

22. वह विलयन जिसमें दिये गये ताप एवं दाब पर और अधिक विलेय न घोला जा सके, संतृप्त विलयन कहलाता है तथा वह विलयन जिसमें दिये गये ताप एवं दाब पर विलेय की और अधिक मात्रा घोली जा सके , असंतृप्त विलयन कहलाता है।

23. वे पदार्थ जो किसी रासायनिक अभिक्रिया के पश्चात् रासायनिक एवं मात्रात्मक रूप से अपरिवर्तित रहते हुए भी अभिक्रिया की दर को परिवर्तित कर देते हैं, उत्प्रेरक कहलाते है तथा यह परिघटना उत्प्रेरण कहलाती है।

24. भौतिक अवस्था के आधार पर उत्प्रेरण को मुख्यतः दो वर्गों में विभाजित किया जाता है –
(अ) समांगी उत्प्रेरण (ब) विषमांगी उत्प्रेरण।

25. कार्यविधि के आधार पर उत्प्रेरण निम्नलिखितलिखित प्रकार के होते हैं –
(अ) धनात्मक उत्प्रेरण (ब) ऋणात्मक उत्प्रेरण
(स) स्वतः उत्प्रेरण (द) प्रेरित उत्प्रेरण

26. उत्प्रेरकों का विभिन्न उद्योगों में उपयोग किया जाता है।

BSER

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. किसी अभिक्रिया में साम्य स्थापित हो जाने का अर्थ है कि –
(अ) क्रियाकारकों व उत्पादों की सान्द्रता समान हो जाती है।
(ब) अग्र व प्रतीप अभिक्रियाओं की दर समान हो जाती है।
(स) अग्र और प्रतीप दोनों अभिक्रियाएं बन्द हो जाती हैं।
(द) प्रतीप अभिक्रिया की दर शून्य हो जाती है।

2. अभिक्रिया $2\ NO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NOCl_{(g)}$ के लिए साम्य स्थिरांक (Kc) का व्यंजक है –
(अ) $Kc = \frac{[2NOCl]}{[2NO][Cl_2]}$ (ब) $Kc = \frac{[NOCl]^2}{[NO]^2[Cl_2]}$
(स) $Kc = \frac{[NOCl]^2}{[NO]^2[Cl_2]^2}$ (द) $Kc = \frac{[NOCl]^2}{[NO]^2 + [Cl_2]}$

3. निम्नलिखित में किस अभिक्रिया में $K_p = K_c$ नहीं है –
(अ) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\ HI$ (ब) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO$
(स) $N_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3$ (द) $2\ HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

4. यदि अभिक्रिया $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\ HI$ प्रारम्भ में a मोल H_2 व b मोल I_2 लिये जाते हैं तथा साम्य अवस्था पर HI के 2x मोल प्राप्त होते हैं तो अभिक्रिया के लिए Kc का मान होगा–
(अ) $\frac{2x}{(a-x)(b-x)}$ (ब) $\frac{4x}{(a-x)(b-x)}$
(स) $\frac{2x^2}{(a-x)(b-x)}$ (द) $\frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$

5. यदि निम्नलिखित अभिक्रिया एक बन्द पात्र में हो रही हो तथा साम्यावस्था पर कुल दाब P एवं PCl_5 के वियोजन की मात्रा x है –
$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$
तो इस अभिक्रिया में का PCl_3 आशिंक दाब होगा –
(अ) $\frac{(x+1)}{x}P$ (ब) $\frac{x}{(x+1)}P$
(स) $\frac{(x+1)}{(x-1)}P$ (द) $\frac{(x-1)}{x}P$

6. निश्चित ताप पर जब अभिक्रिया की सान्द्रता बढ़ती है तो साम्य स्थिरांक –
(अ) बढ़ता है (ब) घटता है
(स) अप्रभावित रहता है (द) पहले बढ़ता है फिर घटता है

7. SO_2 के SO_3 में ऑक्सीकरण हेतु ताप व दाब के सबसे अनुकूल प्रतिबन्ध है –
अभिक्रिया : $2\ SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ SO_3 + QKCal$
(अ) निम्न ताप व निम्न दाब (ब) निम्न ताप व उच्च दाब
(स) उच्च ताप व उच्च दाब (द) उच्च ताप व निम्न दाब

8. प्रेशर कुकर में खाना बनाने का समय घट जाता है क्योंकि–
(अ) ऊष्मा अच्छी तरह वितरित होती है
(ब) उच्च दाब खाने को मुलायम बना देता है
(स) एक बड़ी ज्वाला प्रयुक्त होती है
(द) कुकर के अन्दर पानी का क्वथनांक उन्नत हो जाता है।

9. मोलर विलयन वह विलयन होता है जिसमें 1 मोल विलेय घुला होता है –
(अ) 1000 g विलायक में (ब) 1 L विलायक में
(स) 1 L विलयन में (द) 22.4 L विलयन में

10. 8 g सोडियम हाइड्रॉक्साइड को घोलकर 1 L विलयन बनाया जाता है। इसकी मोलरता होगी –
(अ) 0.2 mol/L (ब) 0.4 mol/L
(स) 0.04 mol/L (द) 0.80 mol/L

11. निम्नलिखित में किसके लिए किसी विलयन की सान्द्रता ताप पर निर्भर नहीं करती –
(अ) मोलरता (ब) नार्मलता
(स) मोललता (द) इनमें से कोई नहीं

12. निम्नलिखित में से उत्प्रेरक का अभिलाक्षणिक गुण नहीं है–
(अ) उत्प्रेरक का रासायनिक संगठन अप्रभावित रहता है
(ब) उत्प्रेरक अभिक्रिया को प्रारम्भ करता है
(स) उत्प्रेरक के लिए उत्प्रेरक की अल्प मात्रा ही पर्याप्त है
(द) उत्प्रेरक द्वारा साम्य सांद्रण अप्रभावित रहता है

13. निम्नलिखित में से समांगी उत्प्रेरण का उदाहरण है–
(अ) $2\ H_2O(l) \xrightarrow{MnO_2(s)} 2\ H_2O(l) + O_{2(g)}$
(ब) $2\ SO_2(g) \overset{V_2O_5\ (s)}{\rightleftharpoons} 2\ SO_{3(g)}$
(स) $2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{NO_{(g)}} 2\ SO_{3(g)}$
(द) $H_{2(g)} + C_2H_{4(g)} \xrightarrow{Ni_{(s)}} C_2H_{6(g)}$

14. स्व–उत्प्रेरण का उदाहरण है –
(अ) NO का NO_2 में ऑक्सीकरण
(ब) SO_2 का SO_3 में ऑक्सीकरण
(स) $KClO_3$ का KCl तथा O_2 में अपघटन
(द) ऑक्सेलिक अम्ल का अम्लीय $KMnO_4$ द्वारा ऑक्सीकरण

15. उत्प्रेरक तथा संगत अभिक्रियाएं / प्रक्रम दिये गये हैं। निम्नलिखित में से कौनसा सुमेल नहीं (Mismatched) है –
(अ) $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$: बहुलकीकरण
(ब) V_2O_5 : हेबर–बॉस प्रक्रम
(स) निकल : हाइड्रोजनीकरण
(द) $CuCl_2$: डेकॉन प्रक्रम

BSER

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

16. उत्क्रमणीय अभिक्रिया की परिभाषा एवं एक विशेषता लिखिए।
17. सक्रिय द्रव्यमान की परिभाषा लिखिए।
18. निम्नलिखितलिखित अभिक्रिया के लिए Kp व Kc में सम्बन्ध लिखिए –

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

19. निम्नलिखित कथन सत्य है या असत्य – यदि $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक Kc है तो अभिक्रिया $\frac{1}{2}A_2 + \frac{1}{2}B_2 \rightleftharpoons AB$ का साम्य स्थिरांक $(Kc)^{1/2}$ होगा।
20. अभिक्रिया वेग (दर) की इकाई लिखिए।
21. वेग स्थिरांक का मान किन कारकों पर निर्भर करता है ?
22. निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांकों की इकाई लिखिए – $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$
23. साम्य को प्रभावित करने वाले कारक लिखिए।
24. जब $Qc > Kc$ हो तो अभिक्रिया किस दिशा में अग्रसर होगी।
25. विलयन किसे कहते है?
26. ऐसे विलयन का उदाहरण दीजिए जिसमें विलायक ठोस व विलेय गैस हो
27. मोलरता को परिभाषित कीजिए।
28. मोललता का सूत्र लिखिए।
29. उत्प्रेरक किसे कहते हैं?
30. समांगी व विषमांगी उत्प्रेरण का एक–एक उदाहरण दीजिए।
31. वर्धक व उत्प्रेरक विष से क्या तात्पर्य है?
32. प्रेरित उत्प्रेरण का एक उदाहरण दीजिए।
33. उत्प्रेरक के दो उपयोग लिखिए।

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

34. रासायनिक साम्यावस्था को परिभाषित कीजिए एवं उदाहरण द्वारा इसकी गतिशील प्रकृति को स्पष्ट कीजिए।
35. द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम को उदाहरण सहित स्पष्ट कीजिए।
36. वेग स्थिरांक व साम्य स्थिरांक में अंतर स्पष्ट कीजिए।
37. निम्नलिखित अभिक्रिया की साम्यावस्था पर स्थिर दाब पर अक्रिय गैस मिलाने का प्रभाव स्पष्ट कीजिए – $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$
38. PCl_5 का वियोजन साम्य ताप वृद्धि से अग्रदिशा में विस्थापित हो जाता है। कारण स्पष्ट कीजिए।
39. निम्नलिखित अभिक्रिया साम्य पर दाब में वृद्धि से साम्यावस्था किस दिशा में विस्थापित होगी? स्पष्ट कीजिए – $N_5 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$
40. दाब में वृद्धि करने पर गैसों की द्रव विलायकों में विलेयता क्यों बढ़ती है ? स्पष्ट कीजिए।
41. ताप वृद्धि से ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए साम्य के विस्थापन की दिशा को कारण सहित स्पष्ट कीजिए।
42. निम्नलिखित अभिक्रिया साम्यों के लिए Kc के व्यन्जक लिखिए –
    (अ) $2H_{2(g)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$
    (ब) $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_2$
    (स) $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$
43. साम्य $2H_{2(g)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$ पर निम्नलिखित प्रभाव बताइये –
    (अ) H_2 मिलाने पर (ब) CH_3OH मिलाने पर
44. अभिक्रिया $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q\,KJ$ में ताप बढ़ाने का अमोनिया के उत्पादन पर क्या प्रभाव पड़ेगा ?
45. नॉर्मलता एवं मोलरता के अंतर को उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए।
46. मोलर विलयन व मोलल विलयन के अन्तर को स्पष्ट कीजिए।
47. अभिक्रिया $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$ प्रारम्भ में धीमी होती है, किन्तु बाद में तीव्र हो जाती है। (संकेत : स्वउत्प्रेरण)
48. क्लोरोफॉर्म को 2 प्रतिशत ऐथनॉल मिलाकर रंगीन बोतल में क्यों रखा जाता है?
49. निम्नलिखित को सुमेलित कीजिए –

स्तम्भ A	स्तम्भ B
(a) $r_f = r_b$	(i) मोलर सान्द्रता
(b) $Kp = Kc$	(ii) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$
(c) सक्रिय द्रव्यमान	(iii) साम्यावस्था
(d) $X_2Y_{(g)} \rightleftharpoons XY_{(g)} + 0.5X_{2(g)}$	(vi) $Kp = Kc(RT)^{+1/2}$
(e) $X_{(g)} + 1.5Y_{2(g)} \rightleftharpoons XY_{3(g)}$	(v) $Kp = Kc(RT)^{-1/2}$

50. अधोलिखित अभिक्रिया की समीक्षा कीजिए –
    $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$ $\Delta H > 0$
    साम्य पर निम्नलिखित परिवर्तनों का प्रभाव बताईए –
    (क) दाब बढ़ाया जाए (ख) ताप कम किया जाए

निबन्धात्मक प्रश्न :–

51. ला–शातेलिए के नियम का उल्लेख कीजिए, तथा ला–शातेलिए सिद्धान्त के अनुसार निम्नलिखित की विवेचना कीजिए –
    (अ) गैस की विलेयता पर दाब का प्रभाव
    (ब) ठोस के गलनांक पर दाब का प्रभाव
    (स) अभिक्रिया $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q\,KJ$ की साम्यावस्था पर दाब के प्रभाव की विवेचना कीजिए।

BSER

52. Kp व Kc में सम्बन्ध स्थापित कीजिए तथा साम्य स्थिरांक के अनुप्रयोग का वर्णन कीजिए।
53. $\Delta n > 0$ वाली अभिक्रिया के साम्य का एक उदाहरण लेकर Kp व Kc के लिए व्यंजक व्युत्पन्न कीजिए तथा साम्यावस्था पर निम्नलिखित कारकों के प्रभावों की व्याख्या कीजिए–
(अ) सान्द्रण का प्रभाव (ब) दाब प्रभाव
(स) अक्रिय गैस मिलाने पर (द) ताप का प्रभाव
54. विलयन कितने प्रकार के होते हैं प्रत्येक का एक–एक उदाहरण दीजिए तथा विलयन की सान्द्रता को व्यक्त करने की निम्नलिखित विधियों की सूत्र सहित व्याख्या कीजिए –
(अ) नार्मलता (ब) मोलरता (स) मोललता
55. उत्प्रेरक की कार्यविधि के आधार पर उत्प्रेरण का उदाहरण सहित वर्गीकरण कीजिए एवं उत्प्रेरकों के औद्योगिक महत्व का उदाहरण सहित वर्णन कीजिए।

आंकिक प्रश्न :–

56. साम्य $2\,SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,SO_{3(g)}$ के लिए 450 K पर $K_p = 2.0 \times 10^{10}$ bar है। इस ताप पर Kc का मान ज्ञात कीजिए। *उत्तर :* (7.47×10^{11} M^{-1})
57. PCl_5 का 2 मोल वियोजित होता है। साम्यावस्था पर Cl_2 के 0.4 मोल बने। यदि पात्र का आयतन 1 लीटर हो तो साम्यावस्था नियतांक का मान परिकलित कीजिए।
उत्तर : (1×10^{-1})
58. निश्चित ताप पर अभिक्रिया $2\,A \rightleftharpoons B + C$ के लिए साम्य स्थिरांक का मान 1×10^{-3} है। B व C की साम्य सान्द्रताएं क्रमशः 1.2×10^{-3} व 3.0×10^{-7} mol L^{-1} है। [A] का मान ज्ञात कीजिए। **उत्तर :** (6.0×10^{-4})
59. $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)}$ अभिक्रिया साम्य के लिए साम्यावस्था पर N_2O_4 तथा NO_2 की सान्द्रताएं क्रमशः 4.8×10^{-2} तथा 1.2×10^{-2} mol L^{-1} है। अभिक्रिया के लिए Kc का मान होगा। **उत्तर :** (3×10^{-3} mol L^{-1})
60. H_3PO_4 विलयन की मोलरता = 3 M है तो इसकी नार्मलता ज्ञात कीजिए (अम्ल की क्षारकता = 3) **उत्तर :** 9 N
61. अभिक्रिया $2\,NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3\,H_2$ के लिए किसी ताप पर साम्य स्थिरांक (K_c) का मान 20 है। उसी ताप पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक के मान की गणना करो।
$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$ **उत्तर :** 0.05
62. किसी ताप पर अभिक्रिया $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$ की साम्यावस्था में H_2, I_2 तथा HI के द्रव्यमान क्रमशः 0.2 g, 9.525 g तथा 44.8 g पाये गये। साम्य स्थिरांक की गणना कीजिए। **उत्तर :** 32.67
63. गैस अभिक्रिया $3\,H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$ में H_2 तथा N_2 के आंशिक दाब क्रमशः 0.4 एवं 0.8 atm हैं। सम्पूर्ण प्रणाली का कुल दाब 2.8 atm है। यदि सभी सान्द्रण वायुमण्डलीय दाब में दिये गये हो तो K_p का मान क्या होगा ?
उत्तर : 50 atm^{-2}
64. किसी ताप तथा 4 atm दाब पर PCl_5 10% वियोजित होता है। उसी ताप पर उस दाब की गणना कीजिए जिस पर PCl_5 20% वियोजित होगा। **उत्तर :** 0.97 atm
65. N/20 फेरस अमोनियम सल्फेट घोल बनाने के लिये 250 mL जल में इसके कितने ग्राम घोलने चाहिए? **उत्तर :** 4.9 g
66. 5.15 g सोडियम ब्रोमाइड को 500 mL जल में घोला गया है। इस विलयन की मोलरता की गणना कीजिए। (Na=23, Br=80) **उत्तर :** 0.1 M
67. 0.1 M सोडियम कार्बोनेट (Na_2CO_3) विलयन बनाने के लिए 500 mL जल में कितने ग्राम निर्जल सोडियम कार्बोनेट घोलना पड़ेगा ? (Na=23, O=16, C=12)
उत्तर : 5.3 g
68. 40 g कास्टिक सोडा को 250 g जल में घोला जाता है। प्राप्त विलयन की मोललता क्या होगी? (Na=23, O=16, H=1) **उत्तर :** 4 m
69. सिल्वर नाइटेट का 2 m विलयन बनाने के लिए 200 g जल में कितना सिल्वर नाइट्रेट घोलना पड़ेगा? (Ag = 108, N = 14, O =16) **उत्तर :** 68

उत्तरमाला

1. (ब) 2. (ब) 3. (स) 4. (द) 5. (ब) 6. (स) 7. (ब) 8. (द) 9. (स) 10. (अ) 11. (स) 12. (ब) 13. (स) 14. (द) 15. (ब)

BSER

अध्याय–6
ऊष्मागतिकी एवं रासायनिक ऊर्जा विज्ञान
THERMODYNAMICS AND CHEMICAL ENERGY SCIENCE

ऊष्मागतिकी का शाब्दिक अर्थ ऊष्मा के प्रवाह का अध्ययन से है। इसके अन्तर्गत ऊर्जा के विभिन्न प्रकारों के साथ उसके मात्रात्मक सम्बन्धों का अध्ययन किया जाता है। कार्य करने की क्षमता को ऊर्जा कहते हैं। भोजन का शरीर में पाचन होने के प्रक्रम में ऊर्जा मुक्त होती है और यह ऊर्जा हमारे द्वारा किए जाने वाले कार्यों में प्रयुक्त होती है। ऊर्जा को कई रूपों में व्यक्त किया जाता है जैसे ऊष्मा ऊर्जा, विद्युत ऊर्जा, प्रकाश ऊर्जा, यान्त्रिक ऊर्जा इत्यादि। ये सभी ऊर्जाएं एक दूसरे में तथा ऊष्मा में रूपान्तरित की जा सकती हैं।

जैसे विद्युत ऊर्जा से बल्ब का जलना, पंखा चलना, हीटर का जलना इत्यादि परिवर्तन है।

रासायनिक ऊर्जा में रासायनिक अभिक्रियाओं के परिणामस्वरूप होने वाले ऊर्जा के परिवर्तनों का अध्ययन किया जाता है।

6.1 ऊमागतिकी की मूल अवधारणाएं (Basic concepts of Thermodynamics) –

ऊष्मागतिकी में काम आने वाली प्रमुख शब्दावली व मूल धारणाओं को समझना आवश्यक है –

(अ) ऊष्मागतिकी तन्त्र (System) – ब्रह्माण्ड का वह वास्तविक भाग जिसका ऊष्मागतिकी अध्ययन के लिए चयन किया जाता है वह ऊष्मागतिकी तन्त्र कहलाता है।

(ब) परिवेश या पारिपार्श्विक (Surroundings) – ऊष्मागतिकी तन्त्र के अतिरिक्त ब्रह्माण्ड का शेष भाग परिवेश कहलाता है। उदाहरणार्थ– एक पात्र में भरी गैस का ऊष्मागतिकी अध्ययन करने के लिए चयन किया जाता है तो पात्र में भरी गैस तन्त्र कहलाएगी तथा गैस के अलावा शेष भाग जिसमें पात्र भी सम्मिलित है, परिवेश कहलाएगा।

6.1.1 ऊष्मागतिकी तन्त्र के प्रकार (Types of System) –

1. समांगी तन्त्र (Homogeneous System) – जब किसी तन्त्र में उपस्थित सभी द्रव्य समान प्रावस्था या समान रासायनिक संगठन या समान गुण वाले हों तो वह तन्त्र **समांगी तन्त्र** कहलाएगा। उदाहरणार्थ – गैसों का मिश्रण, नमक का जलीय विलयन इत्यादि।

2. विषमांगी तन्त्र (Heterogeneous System) – जब किसी तन्त्र में उपस्थित द्रव्य की दो या दो से अधिक प्रावस्थाएं हों तो वह तन्त्र **विषमांगी तन्त्र** कहलाता है। उदाहरणार्थ – बर्फ व जल का मिश्रण आदि।

3. खुला तंत्र (Open System) – वह तंत्र जो परिवेश से ऊर्जा और द्रव्य दोनों का ही विनिमय कर सके उसे **खुला तंत्र** कहते हैं। उदाहरणार्थ – खुले पात्र में रखा जल अपने परिवेश या आसपास से ऊर्जा अवशोषित कर वाष्पित होता रहता है तथा वाष्प परिवेश में विलीन होती रहती है। इस प्रकार प्रक्रम में ऊर्जा तथा द्रव्य दोनों का वातावरण के साथ आदान–प्रदान होता है। (चित्र 6.1 अ)

4. बन्द तंत्र (Closed System) – वह तंत्र जो अपने परिवेश से केवल ऊर्जा (ऊष्मा अथवा कार्य) का ही विनिमय कर सके, द्रव्य (पदार्थ) का नहीं, उसे **बन्द तंत्र** कहते हैं। उदाहरणार्थ– ऊर्जा परिवर्तित होती है पर द्रव्य की मात्रा स्थिर रहती है। (चित्र 6.1 ब) किसी बन्द पात्र में होने वाली रासायनिक अभिक्रिया में केवल उत्पन्न या अवशोषित ऊर्जा का ही परिवेश से आदान–प्रदान सम्भव है।

5. विलगित (वियुक्त) तंत्र (Isolated System) – वह तंत्र जो अपने परिवेश से न तो ऊर्जा का और ना ही द्रव्य का विनिमय (आदान–प्रदान) कर सके, **विलगित (वियुक्त) तंत्र** कहलाता है। अर्थात् इसमें निकाय के द्रव्य की मात्रा व ऊर्जा स्थिर रहती है। इसे रोधित तंत्र भी कहते हैं। उदाहरणार्थ – अगर कोई अभिक्रिया किसी ऐसे बन्द पात्र में हो जो स्वयं भी चारों ओर से ऊष्मारोधी (Heat insulator) हो तो ऐसी स्थिति में पात्र के अन्दर का तन्त्र न तो परिवेश से ऊष्मा और द्रव्य ले सकता है और

BSER

न ही दे सकता है। जैसे – थर्मस में रखा गर्म पानी, दूध, चाय, बर्फ का टुकड़ा आदि (चित्र सं. 6.1 स)। कोई भी तंत्र पूर्ण रूप से विलगित नहीं होता है।

6.1.2 ऊष्मागतिकीय प्रक्रम (Thermodynamic Process)

– तन्त्र एक अवस्था से दूसरी अवस्था में परिवर्तित होता है, उसे **ऊश्मागतिकीय प्रक्रम** कहते हैं। इस प्रक्रम में तन्त्र (system) तथा परिवेश (surrounding) के बीच द्रव्य एवं ऊर्जा का विनिमय हो सकता है। तन्त्र की अवस्थाओं में परिवर्तन निम्नलिखित प्रक्रमों द्वारा होता है –

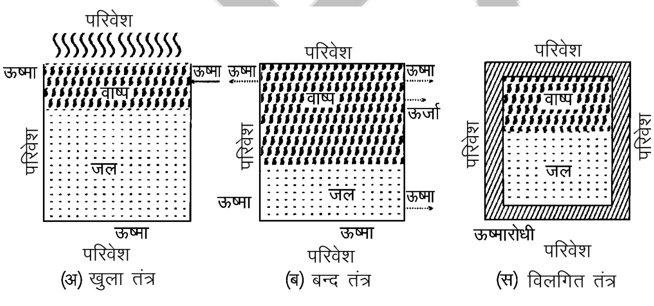
1. समतापीय प्रक्रम (Isothermal Process) – स्थिर ताप पर किया जाने वाला प्रक्रम **समतापीय प्रक्रम** कहलाता है। इस प्रक्रम में ताप स्थिर रखने के लिए तन्त्र अपने परिवेश से ऊष्मा का आदान–प्रदान कर सकता है। यदि प्रक्रम ऊष्माक्षेपी है तो मुक्त हुई ऊष्मा परिवेश को दे दी जाती है। यदि प्रक्रम ऊष्माशोषी है तो परिवेश से ऊष्मा ले ली जाती है।

2. रूद्धोष्म प्रक्रम (Adiabatic Process) – इस प्रक्रम में तन्त्र अपने परिवेश से ऊष्मा का आदान–प्रदान नहीं करता है। यदि प्रक्रम ऊष्माक्षेपी है तो ताप में वृद्धि होगी तथा यदि प्रक्रम ऊष्माशोषी है तो ताप में कमी हो जाएगी।

3. समदाबी प्रक्रम (Isobaric Process) – स्थिर दाब पर किया जाने वाला प्रक्रम **समदाबी प्रक्रम** कहलाता है।

4. समआयतनी प्रक्रम (Isochoric Process) – स्थिर आयतन पर किया जाने वाला प्रक्रम समआयतनी प्रक्रम कहलाता है।

5. चक्रीय प्रक्रम (Cyclic Process) – वे प्रक्रम जिनमें तन्त्र विभिन्न परिवर्तनों से गुजरता हुआ पुनः अपनी प्रारम्भिक अवस्था में आ जाए तो ऐसे प्रक्रम को **चक्रीय प्रक्रम** कहते हैं।



चित्र 6.1

6.1.3 ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम (First Law of Thermodynamics)

– इस नियम को ऊर्जा का संरक्षण नियम (Law of Conservation of Energy) कहते हैं। इस नियम के अनुसार ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है और न ही नष्ट किया जा सकता है किन्तु ऊर्जा को एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है।

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय रूप – जब किसी तन्त्र द्वारा ऊष्मा के रूप में ऊर्जा अवशोषित होती है तो उसका कुछ भाग तन्त्र की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि करने में तथा शेष भाग तन्त्र द्वारा अपने वातावरण पर कार्य करने में व्यय हो जाता है।

माना कि किसी गैसीय तन्त्र की अवस्था A में आन्तरिक ऊर्जा U_A है। यह तन्त्र ऊष्मा की कुछ मात्रा q अवशोषित कर अवस्था B में चला जाता है। अवस्था B में इसकी आन्तरिक ऊर्जा U_B है। अतः तन्त्र की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि –

$$\Delta U = U_B - U_A$$

इस अवस्था परिवर्तन में तन्त्र पर परिवेश द्वारा किया गया कार्य w हो तो ऊष्मागतिकी के प्रथम नियमानुसार ऊर्जा न तो उत्पन्न की जा सकती है और न ही नष्ट की जा सकती है यद्यपि इसे एक से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है।

तंत्र की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि = तंत्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा + तंत्र पर किया गया कार्य

$$\Delta U = q + w$$

उपर्युक्त समीकरण किसी तन्त्र की आन्तरिक ऊर्जा, ऊष्मा एवं कार्य के मध्य सम्बन्ध को प्रदर्शित करती हैं।

अतः ऊष्मागतिकी के प्रथम तन्त्र को इस प्रकार परिभाषित कर सकते हैं कि किसी प्रक्रम में तन्त्र की ऊर्जा में कुल परिवर्तन ΔU तन्त्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा q और तन्त्र पर किए गए कार्य w के योग के बराबर होता है।

जब तन्त्र में अनन्त सूक्ष्म परिवर्तन हों तो उपर्युक्त समीकरण को निम्नलिखित रूप में लिखा जा सकता है –

$$dU = dq + dw$$

$\because$ q तथा w दोनों ही बीजीय राशियां हैं।

अतः (1) यदि तन्त्र द्वारा ऊष्मा का अवशोषण होता है तो तन्त्र की ऊष्मा बढ़ जाएगी। अतः q का मान धनात्मक (+ve) होता है तथा तन्त्र द्वारा ऊष्मा उत्सर्जित होती है तो q का मान ऋणात्मक (–ve) होता है।

(2) यदि तन्त्र पर परिवेश द्वारा कार्य किया जाता है तो w का मान धनात्मक (+ve) तथा तन्त्र द्वारा परिवेश पर कार्य किया जाता है तो w का मान ऋणात्मक (–ve) होता है।

6.2 एन्थैल्पी (Heat Content or Enthalpy)–

रसायन में सभी प्रक्रम स्थिर दाब पर ही होते हैं क्योंकि प्रयोगशाला में अधिकतर प्रक्रम खुले पात्रों में वायुमण्डलीय दाब पर ही होते हैं।

स्थिर आयतन पर तन्त्र की ऊष्मा उसकी आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन के बराबर होती है क्योंकि स्थिर आयतन

(dv = 0) पर किया गया कार्य शून्य होता है।

अतः $U_2 - U_1 = \Delta U = q_V$, यहां q_V, स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा है तथा U_2 व U_1 क्रमशः अन्तिम तथा प्रारम्भिक अवस्थाओं में आन्तरिक ऊर्जा है।

इसी प्रकार स्थिर दाब पर तन्त्र की ऊष्मा (q_P) उसकी आन्तरिक ऊर्जा U तथा कार्य के योग के बराबर होती है। अतः स्थिर दाब पर ऊष्मा परिवर्तन के मापन के लिए एक नए अवस्था फलन एन्थैल्पी (H) को निरूपित करते हैं। इस प्रकार तन्त्र की एन्थैल्पी उसमें निहित कुल ऊर्जा होती है जो कि आन्तरिक ऊर्जा तथा दाब आयतन ऊर्जा के योग के बराबर होती है। इसे H द्वारा व्यक्त करते हैं।

$$H = U + PV \quad (W = PV)$$

∵ U, P तथा V तीनों अवस्था फलन होते हैं।

अतः H भी एक अवस्था फलन है। इस प्रकार एन्थैल्पी में परिवर्तन ΔH

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

यहां H_1, H_2 क्रमशः तन्त्र की प्रारम्भिक व अन्तिम अवस्था में एन्थैल्पी है। यदि स्थिर दाब P की परिस्थितियों में कोई तन्त्र अवस्था 1 से अवस्था 2 में बदलता है तो उसकी एन्थैल्पी में ΔH परिवर्तन होगा।

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$\Delta H = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

यहां ΔH, ΔU और ΔV तन्त्र में क्रमशः एन्थैल्पी, आन्तरिक ऊर्जा और आयतन में परिवर्तन हैं।

अतः किसी तन्त्र की एन्थैल्पी में परिवर्तन उसकी आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि तथा तन्त्र पर दाब आयतन कार्य के योग के बराबर होता है।

माना कि एक अभिक्रिया स्थिर दाब P पर की जा रही है तो इसके आयतन में ΔV की वृद्धि होती है। इस स्थिति में तन्त्र द्वारा किया गया कार्य $w = P\Delta V$ होगा। यदि तन्त्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा q_p हो तो ऊष्मागतिकी के प्रथम नियमानुसार,

$$\Delta U = q_p - P\Delta V$$

हम जानते हैं कि, $w = P(V_2 - V_1)$

अतः $U_2 - U_1 = q_p - P(V_2 - V_1)$ या

$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$ अतः सामान्य रूप में

$$H = U + PV$$

$$\therefore q_p = H_2 - H_1 = q_p = \Delta H$$

अतः उपर्युक्त समीकरण से स्पष्ट है कि निश्चित दाब पर तन्त्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा उसकी एन्थैल्पी में वृद्धि के बराबर होती है। चूंकि ΔH अवस्था फलन है अतः q_p भी अवस्था फलन होगा। एन्थैल्पी एक मात्रात्मक गुण है।

6.3 ऊष्मा धारिता (Heat Capacity) –

किसी तन्त्र या द्रव्य (पदार्थ) के ताप को 1K (1 केल्विन) बढ़ाने के लिए जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है उसे उस तन्त्र की **ऊष्मा धारिता** कहते हैं।

यदि एक तन्त्र को q ऊष्मा दिए जाने पर माना कि उसका ताप T_1 से T_2 हो जाता है तो ऊष्मा धारिता =

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1} = \frac{q}{\Delta T}$$

यदि तन्त्र में केवल एक ही पदार्थ निहित हो तथा उसका भार 1 ग्राम हो तब उसका ताप 1K बढ़ाने पर जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है उसे **विशिष्ट ऊष्मा धारिता** या **विशिष्ट ऊष्मा** कहते हैं।

6.3.1 मोलर विशिष्ट ऊष्मा धारिता (Molar Heat Capacity) – गैसों के लिए मात्रा एक ग्राम के बजाय एक ग्राम अणु (1 मोल) ली जाती है। अतः यदि द्रव्य की मात्रा एक ग्राम अणु या एक मोल ली जाए तो प्राप्त ऊष्मा धारिता को **मोलर ऊश्मा** कहते हैं। अर्थात् एक ग्राम अणु द्रव्य का ताप 1K बढ़ाने के लिए जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है वह द्रव्य की मोलर ऊष्मा धारिता कहलाती है।

मोलर ऊष्मा धारिता =

विशिष्ट ऊष्मा (विशिष्ट ऊष्मा धारिता) x मोलर द्रव्यमान

ऊष्मा धारिता की इकाई : ऊष्मा धारिता की इकाई कैलोरी प्रति केल्विन प्रति मोल ($CalK^{-1}\ mol^{-1}$) तथा SI मात्रक में इसकी जूल प्रति केल्विन प्रति मोल ($JK^{-1}\ mol^{-1}$) है।

ऊष्मा धारिता एक मात्रात्मक या विस्तीर्ण गुण धर्म है जबकि विशिष्ट ऊष्मा एक मात्रा स्वतंत्र या गहन (Intensive) गुणधर्म है।

1. स्थिर आयतन पर ऊष्मा धारिता (Heat Capacity at Constant Volume) (C_V) – स्थिर आयतन पर किसी पदार्थ की ऊष्मा धारिता ऊष्मा की वह मात्रा है जब किसी द्रव्य का ताप 1K बढ़ जाए। इसे C_V से व्यक्त करते हैं। अर्थात् –

नोट : चिन्ह परिपाटी

(i) यदि तंत्र द्वारा ऊष्मा ग्रहण की जाती है (q = धनात्मक)
(ii) यदि तंत्र द्वारा ऊष्मा उत्सर्जित की जाती है (q = ऋणात्मक)
(iii) यदि तंत्र पर कार्य किया जाता है (w = धनात्मक)
(iv) यदि तंत्र द्वारा कार्य किया जाता है (w = ऋणात्मक)

BSER

$$C_V = \left(\frac{q}{T_2 - T_1}\right)_V = \left(\frac{q}{\Delta T}\right)_V$$

हम जानते हैं कि स्थिर आयतन पर किसी निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा की मात्रा उसकी आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि के तुल्य होती है। अर्थात् $q = \Delta U$ अतः

$$C_V = \left(\frac{\Delta U}{T_2 - T_1}\right)_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V$$

इस प्रकार प्रति केल्विन ताप बढ़ाने से आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि स्थिर आयतन पर ऊष्मा धारिता (C_V) कहलाती है। दूसरे शब्दों में आन्तरिक ऊर्जा में ताप के साथ परिवर्तन की दर स्थिर आयतन पर निकाय की ऊष्मा धारिता कहलाती है।

2. स्थिर दाब पर ऊष्मा धारिता (Heat Capacity at constant Pressure) (C_P) – स्थिर दाब पर पदार्थ की ऊष्मा धारिता ऊष्मा की वह मात्रा है जब किसी पदार्थ का ताप 1K बढ़ जाए। अतः स्थिर दाब पर

$$C_P = \left(\frac{q}{T_2 - T_1}\right)_P = \left(\frac{q}{\Delta T}\right)_P$$

हम जानते हैं कि $q_P = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$ अतः

$$C_P = \left(\frac{\Delta H}{T_2 - T_1}\right)_P ; \; C_P = \left(\frac{\Delta E + P\Delta V}{\Delta T}\right)_P = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_P$$

इस प्रकार प्रति केल्विन ताप बढ़ाने से निकाय की एन्थैल्पी में वृद्धि स्थिर दाब पर ऊष्मा धारिता कहलाती है। दूसरे शब्दों में एन्थैल्पी में ताप के साथ परिवर्तन की दर स्थिर दाब पर **ऊश्मा धारिता** कहलाती है।

6.3.2 प्रावस्था संक्रमण ऊष्मा या प्रावस्था संक्रमणों में एन्थैल्पी परिवर्तन – जब पदार्थ की एक प्रावस्था (ठोस से द्रव या द्रव से गैस) से दूसरी प्रावस्था में परिवर्तन होता है तब निकाय की पूर्ण ऊष्मा में या एन्थैल्पी में भी परिवर्तन होता है। इसका कारण द्रव्य की तीनों प्रावस्था में अन्तराण्विक बल अलग–अलग होना है। अतः एक मोल द्रव्य (परमाणु/अणु) की एक प्रावस्था में परिवर्तन के परिणाम स्वरूप एन्थैल्पी में परिवर्तन प्रावस्था संक्रमण ऊष्मा कहलाती है।

$$H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g) + 44.0 \text{ KJ}$$

यहां एक मोल जल द्रव प्रावस्था से वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होती है और ऊष्मा में परिवर्तन 44.0 KJ का है अतः इसे प्रावस्था संक्रमण ऊष्मा कहते हैं। इसी प्रकार –

C (हीरा) $\rightarrow$ C (ग्रेफाइट) : $\Delta H = 1.9$ KJ

एक मोल कार्बन (अपररूप हीरा) के एक मोल कार्बन अपररूप ग्रेफाइट में परिवर्तन में 1.90 KJ ऊष्मा मुक्त होती है। अतः यह संक्रमण ऊष्मा (Heat of transition) कहलाती है।

6.4 एन्ट्रॉपी (Entropy) –

वैज्ञानिक क्लासियस ने सन् 1850 में ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के अध्ययन के पश्चात् ऊष्मागतिकी के एक नए प्रावस्था फलन का प्रस्ताव दिया जिसे एन्ट्रॉपी कहते हैं तथा इसे अंग्रेजी वर्णमाला के S द्वारा व्यक्त करते हैं।

किसी तन्त्र की एन्ट्रॉपी उस तन्त्र की अव्यवस्था या यादृच्छिकता की मात्रा (Degree of disorderness or randomness) की माप है।

इस प्रकार तन्त्र जितना अधिक अव्यवस्थित होगा उसकी एन्ट्रॉपी का माप उतना ही अधिक होगा। इसी प्रकार तन्त्र जितना अधिक व्यवस्थित होगा उसकी एन्ट्रॉपी का माप उतना ही कम होगा।

एन्ट्रॉपी में परिवर्तन निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है –

$$\Delta S = \frac{q_{\text{उत्क्रमणीय}}}{T}$$

यहां $q_{\text{उत्क्रमणीय}}$ शोषित ऊष्मा है जबकि प्रक्रम उत्क्रमणीय है तथा T = ताप

तन्त्र द्वारा ऊष्मा अवशोषित करने पर S का मान बढ़ता है। इसे धनात्मक (+) चिन्ह से प्रदर्शित करते हैं। तन्त्र द्वारा ऊष्मा उत्सर्जित करने पर S का मान घटता है। इसे ऋणात्मक (–) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{q_{\text{उत्क्रमणीय}}}{T}$$

एक मोल पदार्थ के लिए एन्ट्रॉपी को $JK^{-1}mol^{-1}$ द्वारा व्यक्त करते हैं, यह **मोलर एन्ट्रॉपी** कहलाती है।

298 K ताप तथा एक वायुमण्डलीय दाब पर एक मोल शुद्ध पदार्थ की एन्ट्रॉपी को पदार्थ की **मानक एन्ट्रॉपी** कहा जाता है। इसे S^0 द्वारा व्यक्त करते हैं।

एन्ट्रॉपी का बढ़ता क्रम = ठोस < द्रव < गैस

किसी पदार्थ का जलीय विलयन बनाने पर तथा गैसों को मिश्रित करने पर एन्ट्रॉपी का मान बढ़ जाता है।

6.5 गलन की ऊष्मा (Heat of Fusion : ΔH_f)–

एक मोल पदार्थ के (उसके द्रवणांक पर) ठोस प्रावस्था से द्रव प्रावस्था में परिवर्तित होने पर पूर्ण ऊष्मा में जो परिवर्तन होता है उसे गलन की ऊष्मा कहते हैं। उदाहरण – एक मोल जल (ठोस) को जल (द्रव) में बदलने पर 6.02 KJ ऊष्मा अवशोषित होती है। अतः जल की गलन ऊष्मा 6.02 $KJmol^{-1}$ है। इसे ΔH_f से व्यक्त करते हैं।

BSER

$$H_2O\,(s) \rightleftharpoons H_2O\,(l) \quad \Delta H_f = +6.02 \text{ KJ}$$

6.6 वाष्पन की ऊष्मा (Heat of Vapourisation : ΔH_V) –

दिए गए दाब तथा क्वथन बिन्दु पर 1 मोल द्रव (जल) के गैस (जल वाष्प) प्रावस्था में परिवर्तित होने पर पूर्ण ऊष्मा में परिवर्तन वाष्पन की ऊष्मा कहलाती है। उदाहरण – 1 मोल जल (द्रव) को 373 K पर जल वाष्प (गैस) में बदलने पर पूर्ण ऊष्मा में वृद्धि होती है।

$$H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g) \quad \Delta H_V = +44.0 \text{ KJ}$$

6.7 उर्ध्वपातन की ऊष्मा (Heat of Sublimation : ΔH_S) –

1 मोल वाष्पीय ठोस पदार्थ के सीधे वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होने पर जो पूर्ण ऊष्मा में परिवर्तन होता है उसे उर्ध्वपातन की ऊष्मा कहते हैं। उदाहरण –

$$I_2\,(s) \rightarrow I_2\,(g) \quad \Delta H_S = +62.4 \text{ KJ}$$

उर्ध्वपातन की ऊष्मा वाष्पन की ऊष्मा तथा गलन की ऊष्मा का योग होती है अर्थात् –

$$\Delta H_S = \Delta H_f + \Delta H_V$$

6.8 ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया (Exothermic Reaction) –

जिस रासायनिक अभिक्रिया में ऊष्मा मुक्त होकर परिवेश में चली जाती है, वह **ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया** कहलाती है। उदाहरण–

$$A + B \rightarrow C + D + q \text{ (ऊष्मा ऊर्जा)}$$

$$N_2\,(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3\,(g) + 93.3 \text{ KJ}$$

6.9 ऊष्माशोषी अभिक्रिया (Endothermic Reaction) –

जिस रासायनिक अभिक्रिया में ऊष्मा परिवेश से अभिकारकों द्वारा अवशोषित होती है, वह **ऊष्माशोषी अभिक्रिया** कहलाती है। उदाहरण –

$$A + B + q \rightarrow C + D$$

$$A + B \rightarrow C + D - q \text{ (ऊष्मा ऊर्जा)}$$

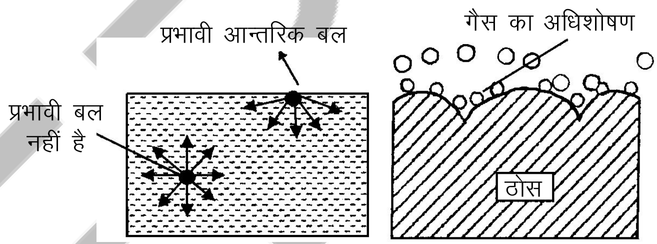
$$N_2\,(g) + O_2(g) + 180.5 \text{ KJ} \rightarrow 2\,NO\,(g)$$

$$N_2\,(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO\,(g) - 180.5 \text{ KJ}$$

ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए $\Delta H = -ve$ ऋणात्मक तथा ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए $\Delta H = +ve$ धनात्मक होता है।

6.10 अधिशोषण (Adsorption) –

पदार्थ की दो प्रावस्थाओं को पृथक करने वाली सतह को पृष्ठ (surface) कहते हैं। अधिशोषण पृष्ठीय परिघटना है। चित्र 6.2 के अनुसार किसी ठोस या द्रव के आन्तरिक भाग (interior) में स्थित अणु सभी दिशाओं में समान रूप से आकर्षण अनुभव करते हैं। परन्तु पृष्ठ पर उपस्थित अणु अन्दर की ओर अन्य अणओं द्वारा आकर्षण बल का अनुभव करते हैं। अतः ठोस या द्रव का पृष्ठ अन्य पदार्थों (जैसे गैस, विलेय की अशुद्धियों) को आकर्षित करके इन अवशिष्ट बलों को संतुलित करता है जैसा कि चित्र 6.2 में दर्शाया गया है। ये अणु ठोस या द्रव की सतह पर रहते हैं तथा आन्तरिक भागों में नहीं जाते हैं।

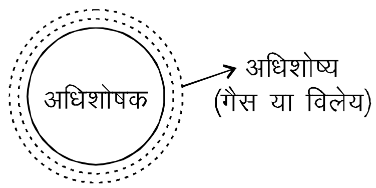


(अ) ठोस या द्रव के पृष्ठ पर आन्तरिक बल

(ब) ठोस पृष्ठ पर गैस का अधिशोषण

चित्र 6.2

इन अणुओं की सान्द्रता आन्तरिक भाग की तुलना में पृष्ठ पर अधिक होती है। रंजक के तनु विलयन में मिट्टी का बारीक चूर्ण डालकर हिलाने पर रंग की तीव्रता कम हो जाती है। इसमें रंजक के अणु ठोस पदार्थ के पृष्ठ पर अधिशोषित हो जाते हैं। अतः किसी ठोस या द्रव द्वारा किसी अन्य पदार्थ के अणुओं को अपनी ओर आकर्षित कर उनको पृष्ठ पर धारण करने की घटना जिससे पृष्ठ पर अणुओं का सान्द्रण बढ़ जाता है, इसे अधिशोषण कहते हैं।



चित्र 6.3 : अधिशोषक तथा अधिशोष्य

जिस पदार्थ के पृष्ठ पर अधिशोषण होता है उस पदार्थ को **अधिशोषक** (Adsorbent) कहते हैं।

जो पदार्थ अधिशोषक की सतह पर अधिशोषित होते हैं उन्हें **अधिशोष्य** (Adsorbate) कहते हैं।

अधिशोषित पदार्थ को उस पृष्ठ से जिस पर वह अधिशोषित है, उसे हटाने को **विशेषण** (Desorption) कहते हैं।

अधिशोषण के फलस्वरूप पृष्ठ ऊर्जा में कमी हो जाती है। जब किसी अधिशोषक की सतह पर अधिशोष्य की सान्द्रता बढ़ती है तो इसे धनात्मक तथा सान्द्रता घटती है तो ऋणात्मक अधिशोषण कहते हैं।

अधिशोषण (adsorption) तथा अवशोषण (absorption) को कृषि की दृष्टि से इस प्रकार समझ सकते हैं कि पौधे की जड़ों पर मिट्टी के कण चिपके रहते हैं, वह अधिशोषण तथा जड़ों द्वारा अन्दर लिया जाने वाला पानी अवशोषण कहलाता है। पृष्ठीय रसायन की दृष्टि से अधिशोषण तथा अवशोषण में निम्नांकित अन्तर है –

सारणी 6.1

क्र.सं.	अधिशोषण	अवशोषण
1.	यह केवल अधिशोषक की सतह पर होने वाली घटना है।	यह सम्पूर्ण पदार्थ पर एक समान होने वाली घटना है।
2.	अधिशोषण की सान्द्रता सतह पर स्थूल से भिन्न होती है।	अधिशोषण की सान्द्रता सभी जगह एक समान होती है।
3.	अधिशोषण की गति प्रारम्भ में तेज तथा बाद में धीरे–धीरे कम होती है।	यह समान गति से होती है।
	उदाहरण–सिलिका जैल द्वारा जल वाष्प का अधिशोषण।	उदाहरण–शुष्क $CaCl_2$ द्वारा जल वाष्प का अवशोषण।

6.9.1 अधिशोषण के प्रकार (Types of Adsorption)–

अधिशोषण दो प्रकार का होता है –

(i) भौतिक अधिशोषण (ii) रासायनिक अधिशोषण

(i) भौतिक अधिशोषण (Physical Adsorption) – अधिशोष्य के कण अधिशोषक के पृष्ठ पर दुर्बल वाण्डर वॉल्स बलों अथवा भौतिक बलों द्वारा बन्धित होते हैं तो इसे भौतिक बलो अधिशोषण कहते हैं। उदाहरण–सक्रिय चारकोल पर अधिशोषित गैसें।

(i) रासायनिक अधिशोषण (Chemical Adsorption)– अधिशोष्य के कण अधिशोषक के पृष्ठ पर रासायनिक बलों द्वारा बन्धित होते हैं तो इसे रासायनिक अधिशोषण कहते हैं। उदाहरण–टंग्सटन पर CO_2 या O_2 का अधिशोषण।

सारणी 6.2: भौतिक एवं रासायनिक अधिशोषण में अन्तर

क्र.सं.	भौतिक अधिशोषण	रासायनिक अधिशोषण
1.	अधिशोषक तथा अधिशोष्य के मध्य दुर्बल वाण्डल वॉल अथवा भौतिक बल होते हैं।	अधिशोषक तथा अधिशोष्य के मध्य रासायनिक बन्ध होता है।
2.	यह विशिष्ट प्रकृति का नहीं होता है।	यह विशिष्ट प्रकृति का होता है।
3.	यह कम ताप पर होता है।	यह उच्च ताप पर होता है।
4.	दाब का प्रभाव पड़ता है।	दाब का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।
5.	यह अधिशोषण बहुपरतीय है।	यह अधिशोषण एक परतीय है।
6.	अधिशोष्य की अवस्था आन्तरिक एवं पृष्ठ भाग में समान होती है।	अधिशोष्य की अवस्था आन्तरिक एवं पृष्ठ भाग में भिन्न–भिन्न है।

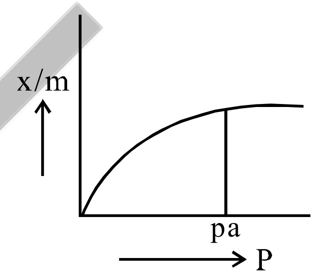
6.9.2 अधिशोषण को प्रभावित करने वाले कारक (Factors affecting Adsorption)

– अधिशोषण को निम्नलिखित कारक प्रभावित करते हैं –

(i) गैस की प्रकृति (Nature of Gas) – प्रत्येक गैस किसी भी ठोस पर कम या अधिक सीमा तक अधिशोषित होती है किन्तु सरलता से द्रवित होने वाली गैस (NH_3, HCl, Cl_2, SO_2, CO_2) स्थाई गैसों (O_2, N_2, H_2) की अपेक्षा अधिक अधिशोषित होती हैं।

(ii) अधिशोषक की प्रकृति (Nature of Adsorbent) – कठोर तथा रन्ध्रहीन पदार्थों की अपेक्षा रन्ध्रयुक्त तथा बारीक चूर्ण के रूप में ठोस पदार्थों में अधिशोषण अधिक होता है। रन्ध्रयुक्त तथा बारीक चूर्ण में ठोस का पृष्ठीय क्षेत्रफल अधिक होने से अधिशोषण क्षमता भी अधिक होती है।

(iii) दाब का प्रभाव (Affect of Pressure) – अधिशोषक के प्रति इकाई द्रव्यमान द्वारा गैस के अधिशोषण की मात्रा गैस के दाब पर निर्भर करती है। अधिशोषण की मात्रा (x/m) तथा दाब में सम्बन्ध चित्रानुसार दिखाया गया है। यहां x = अधिशोष्य का भार तथा m = अधिशोषक का भार है।



निश्चित ताप पर अधिशोषण की मात्रा (x/m) तथा गैस का दाब (P) के मध्य आरेख को समतापी वक्र कहते हैं। फ्रेण्डलिच तथा लैंगम्यूर ने इसको विस्तार से समझाया है।

(iv) ताप का प्रभाव (Affect of Temperature) – निश्चित दाब पर ताप में वृद्धि से अधिशोषण की मात्रा में कमी आती है तथा ताप में कमी से अधिशोषण की मात्रा बढ़ जाती है।

(v) अधिशोषक का सक्रियण (Activation of Adsorbent)– सक्रियण से तात्पर्य अधिशोषक की अधिशोषण क्षमता में वृद्धि करने से है। अधिशोषक की अधिशोषण क्षमता में वृद्धि यांत्रिक रगड़ या रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा कर सकते हैं। अधिशोषक को छोटे–छोटे कणों में विभाजित कर उसकी अधिशोषण क्षमता में वृद्धि की जा सकती है।

महत्त्वपूर्ण बिन्दु

1. ऊष्मागतिकी का शाब्दिक अर्थ ऊष्मा के प्रवाह के अध्ययन से है।
2. कार्य करने की क्षमता को ऊर्जा कहते हैं।

BSER

3. भोजन का शरीर में पाचन होने के प्रक्रम में ऊर्जा मुक्त होती है जो हमारे कार्यों में प्रयुक्त होती है।
4. ब्रह्माण्ड का वह वास्तविक भाग जिसका ऊष्मागतिकी अध्ययन के लिए चयन किया जाता है, ऊष्मागतिकी तन्त्र कहलाता है।
5. ऊष्मागतिकी तन्त्र के अतिरिक्त ब्रह्माण्ड का शेष भाग परिवेश कहलाता है।
6. ऊष्मागतिकी तन्त्र दो प्रकार के होते हैं – (1) समांगी तन्त्र (2) विषमांगी तन्त्र।
7. जब किसी तन्त्र में उपस्थित सभी द्रव्य समान प्रावस्था या समान गुण वाले हों तो समांगी तन्त्र कहलाता है।
8. जब किसी तन्त्र में उपस्थित द्रव्य की दो या दो से अधिक प्रावस्थाएं हों तो विषमांगी तन्त्र कहलाता है।
9. ऊष्मागतिक तन्त्र का एक अवस्था से दूसरी अवस्था में परिवर्तित होना ऊष्मागतिक प्रक्रम कहलाता है।
10. ऊष्मागतिक प्रक्रम की अवस्थाओं में परिवर्तन समतापीय, रूद्धोष्म, समदाबी, समआयतनी एवं चक्रीय प्रक्रमों द्वारा होता है।
11. ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को ऊर्जा का संरक्षण नियम कहते हैं। इस नियम के अनुसार ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है और न ही नष्ट किया जा सकता है, किन्तु ऊर्जा को एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है।
12. ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम $\Delta U = q + w$
13. स्थिर दाब पर तन्त्र की एन्थैल्पी (H) उसकी आन्तरिक ऊर्जा (U) तथा PV कार्य के योग के बराबर होती है।
$H = U + PV$
14. किसी तन्त्र के ताप को 1 केल्विन बढ़ाने के लिए जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है उसे उस तन्त्र की ऊष्मा धारिता कहते हैं।
15. एक मोल पदार्थ के (उसके द्रवणांक पर) ठोस प्रावस्था से द्रव प्रावस्था में परिवर्तित होने पर एन्थैल्पी में जो परिवर्तन होता है उसे गलन की ऊष्मा कहते हैं।
16. वैज्ञानिक क्लासियस ने ऊष्मागतिकी के एक नए अवस्था फलन का प्रस्ताव दिया जिसे एन्ट्रॉपी कहते हैं।
17. तन्त्र द्वारा ऊष्मा अवशोषित करने पर S का मान बढ़ता है तथा ऊष्मा उत्सर्जित करने पर S का मान घटता है।
18. एन्ट्रॉपी का मान ठोस < द्रव < गैस क्रम से बढ़ता है।
19. किसी पदार्थ को जल में विलय करने तथा दो गैसों को मिश्रित करने से एन्ट्रॉपी का मान बढ़ जाता है।
20. एक मोल द्रव (जल) के गैस (जल वाष्प) प्रावस्था में परिवर्तित होने पर पूर्ण ऊष्मा में परिवर्तन वाष्पन की ऊष्मा कहलाती है।
21. एक मोल वाष्पशील ठोस पदार्थ के सीधे वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होने पर जो ऊष्मा में परिवर्तन होता है उसे उद्ध्वर्पातन की ऊष्मा कहते हैं।
22. जिस रासायनिक अभिक्रिया में ऊष्मा मुक्त होकर परिवेश में चली जाती है उसे ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया कहते हैं।
23. जिस रासायनिक अभिक्रिया में ऊष्मा परिवेश से तंत्र द्वारा अवशोषित होती है उसे ऊष्माशोषी अभिक्रिया कहते हैं।
24. किसी ठोस या द्रव द्वारा किसी पदार्थ के अणुओं को अपनी ओर आकर्षित कर उनको पृष्ठ पर धारण करने को अधिशोषण कहते हैं।
25. जिस पदार्थ के पृष्ठ पर अधिशोषण होता है उसे अधिशोषक कहते हैं।
26. जो पदार्थ अधिशोषक की सतह पर अधिशोषित होते हैं उन्हें अधिशोष्य कहते हैं।
27. अधिशोषण दो प्रकार का होता है – (1) भौतिक अधिशोषण (2) रासायनिक अधिशोषण।
28. अधिशोषण को गैस की प्रकृति, अधिशोषक की प्रकृति, दाब, ताप एवं अधिशोषण का सक्रियण प्रभावित करते हैं।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिश्ठ प्रश्न :–

1. किसी तन्त्र में गैसों का मिश्रण कहलाता है –
(अ) विषमांगी तन्त्र (ब) समांगी तन्त्र
(स) विलगित तन्त्र (द) इनमें से कोई नहीं
2. किसी तन्त्र में उपस्थित द्रव्य की दो या दो से अधिक प्रावस्थाएं कहलाती हैं –
(अ) विषमांगी तन्त्र (ब) समांगी तन्त्र
(स) विलगित तन्त्र (द) इनमें से कोई नहीं
3. स्थिर दाब पर किया जाने वाला प्रक्रम कहलाता है –
(अ) समतापी प्रक्रम (ब) चक्रीय प्रक्रम
(स) रूद्धोष्म प्रक्रम (द) समदाबी प्रक्रम
4. तन्त्र अपने परिवेश से ऊष्मा का आदान–प्रदान नहीं करता है, प्रक्रम कहलाता है –
(अ) समतापी प्रक्रम (ब) चक्रीय प्रक्रम
(स) रूद्धोष्म प्रक्रम (द) समदाबी प्रक्रम
5. ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम है –
(अ) $\Delta U = q + w$ (ब) $\Delta U = q_v$
(स) $\Delta U = q_p - P\Delta V$ (द) $w = P\Delta V$
6. किसी तन्त्र द्वारा ऊष्मा का अवशोषण होता है और तन्त्र की ऊष्मा बढ़ जाती है तो q का मान होगा –
(अ) ऋणात्मक (ब) धनात्मक
(स) शून्य (द) इनमें से कोई नहीं

BSER

7. एक मोल पदार्थ के (उसके द्रवणांक पर) ठोस प्रावस्था से द्रव प्रावस्था में परिवर्तित होने पर ऊष्मा में परिवर्तन कहलाता है –

(अ) वाष्पन ऊष्मा (ब) उर्ध्वपातन ऊष्मा
(स) गलन ऊष्मा (द) इनमें से कोई नहीं

8. एक मोल वाष्पशील ठोस पदार्थ के सीधे वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होने पर पूर्ण ऊष्मा में परिवर्तन कहलाता है –

(अ) वाष्पन ऊष्मा (ब) उर्ध्वपातन ऊष्मा
(स) गलन ऊष्मा (द) इनमें से कोई नहीं

9. अधिशोषण का प्रकार हैं –

(अ) भौतिक अधशोषण
(ब) रासायनिक अधिशोषण
(स) अ व ब दोनों
(द) जैविक अधिशोषण

10. अधिशोषण को प्रभावित करने वाले कारक हैं –

(अ) गैस की प्रकृति
(ब) अधिशोषक की प्रकृति
(स) ताप व दाब का प्रभाव
(द) उपर्युक्त सभी

11. एन्ट्रॉपी बढ़ने का सही क्रम है –

(अ) ठोस < द्रव < गैस
(ब) द्रव < गैस < ठोस
(स) गैस < ठोस < द्रव
(द) ठोस < गैस < द्रव

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

12. कार्य करने की क्षमता को क्या कहते हैं?
13. रासायनिक अभिक्रियाओं के परिणामस्वरूप होने वाले ऊर्जा के परिवर्तन का अध्ययन किसमें किया जाता है?
14. ऊष्मागतिक तन्त्र के दो प्रकार लिखिए।
15. ऊष्मागतिक प्रक्रम से आप क्या समझते हैं?
16. समतापी प्रक्रम से क्या अभिप्राय है?
17. ऊष्मागतिकी प्रथम नियम का गणितीय व्यंजक लिखिए।
18. एन्ट्रॉपी परिवर्तन ΔS का समीकरण व्यंजक लिखिए।
19. ऊष्माधारिता को परिभाषित कीजिए।
20. ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया किसे कहते हैं?
21. अधिशोषण किसे कहते हैं?
22. अधिशोषण के दो प्रकार लिखिए।

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

23. समांगी तन्त्र को उदाहरण सहित समझाइए।
24. ऊष्मागतिकी प्रक्रमों को संक्षेप में समझाइए।
25. गलन ऊष्मा को उदाहरण सहित समझाइए।
26. उर्ध्वपातन ऊष्मा को उदाहरण सहित समझाइए।
27. ऊष्माशोषी अभिक्रिया क्या है? समझाइए।
28. एन्ट्रॉपी से आप क्या समझते हैं?
29. अधिशोषण व अवशोषण में दो अन्तर लिखिए।
30. भौतिक अधिशोषण को समझाइए।
31. अधिशोषक का सक्रियण, अधिशोषण को किस प्रकार प्रभावित करता है? समझाइए।
32. रासायनिक अधिशोषण को उदाहरण सहित समझाइए।
33. भौतिक एवं रासायनिक अधिशोषण में एक मुख्य अन्तर लिखिए।

निबन्धात्मक प्रश्न :–

34. ऊष्मागतिकी से आपका क्या अभिप्राय है? ऊष्मागतिक तन्त्र के प्रकार का वर्णन कीजिए।
35. ऊष्मागतिक प्रक्रम को विस्तार से समझाइए।
36. ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के गणितीय रूप की विवेचना कीजिए।
37. एन्ट्रॉपी को परिभाषित कीजिये तथा इसका मान अधिक व कम होने को विस्तार से समझाइए।
38. ऊष्माधारिता किसे कहते हैं? विस्तारपूर्णक लिखिए।
39. अधिशोषण से आप क्या समझते हैं? इसे प्रभावित करने वाले कारकों का वर्णन कीजिए।
40. निम्नलिखित पर टिप्पणी कीजिए – (1) मोलर ऊष्मा धारिता (2) गलन की ऊष्मा (3) वाष्पन की ऊष्मा (4) उर्ध्वपातन ऊष्मा (5) ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया (6) ऊष्माशोषी अभिक्रिया

उत्तरमाला

1. (ब) 2. (अ) 3. (द) 4. (स) 5. (अ) 6. (ब) 7. (स) 8. (ब) 9. (स) 10. (द) 11. (अ)

BSER

अध्याय–7
कार्बनिक यौगिकों का शोधन एवं अभिलक्षण
PURIFICATION AND CHARACTERISTICS OF ORGANIC COMPOUNDS

BSER

वैदिक काल से ही मनुष्य कार्बनिक यौगिकों का उपयोग करता रहा है। शक्कर, गोंद, रेजिन, नील, सिरका इत्यादि पदार्थों से परिचित था। ये सभी यौगिक प्रत्यक्ष अथवा अप्रत्यक्ष रूप से पेड़–पौधों तथा जन्तुओं से प्राप्त किए जाते थे। अतः इन्हें कार्बनिक यौगिक कहा गया।

हमारे दैनिक जीवन में कार्बनिक यौगिकों का अत्यधिक महत्त्व है। हमारे भोजन में शर्करा, स्टार्च,, प्रोटीन, वसा, एन्टीबायोटिक्स, औषधियाँ, कृषि क्षेत्र में पीड़कनाशी, यूरिया उर्वरक, ईंधन में लकड़ी, कोयला, पेट्रोलियम उत्पाद, जैव रसायन अनुसंधानों में महत्व है।

बर्जीलियस ने कार्बनिक पदार्थों को जीवित प्राणियों से समानता तथा यह देखकर कि ये कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन आदि तत्वों से मिलकर बने होते हैं अतः उन्होंने जैव शक्ति सिद्धान्त की धारणा दी। 1828 में जर्मन वैज्ञानिक व्होलर (Wholer) ने जैव शक्ति सिद्धान्त का खण्डन किया तथा अकार्बनिक यौगिक अमोनियम सल्फेट और पोटैशियम सायनेट के जलीय मिश्रण को गर्म करके यूरिया का निर्माण किया।

$$(NH_4)_2SO_4 + 2KCNO \rightarrow K_2SO_4 + 2NH_4CNO$$

$$NH_4CNO \xrightarrow{\Delta} NH_2CONH_2 \text{ (यूरिया)}$$

व्होलर की इस खोज के पश्चात् जैव शक्ति सिद्धान्त का अन्त हो गया। कोल्बे, लेवोशिये, केकुले तथा बर्थलोट के उच्च कोटि के कार्यों से सिद्ध हो गया कि कार्बनिक यौगिक मुख्य रूप से कार्बन द्वारा संश्लेषित होते हैं तथा इनका संश्लेषण अकार्बनिक यौगिकों की भांति किया जा सकता है।

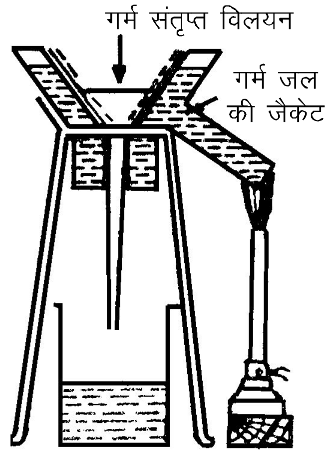
प्रस्तुत अध्याय में हम कार्बनिक यौगिकों के शोधन की विधियाँ, उनके गुणात्मक एवं मात्रात्मक विश्लेषण के आधारभूत सिद्धान्तों का अध्ययन करेंगे।

7.1 कार्बनिक यौगिकों के शोधन की विधियाँ (Purification methods of Organic Compounds)

प्राकृतिक स्रोत से प्राप्त कार्बनिक यौगिक हो अथवा प्रयोगशाला में संश्लेषित किया गया हो, उनके शोधन हेतु निम्नलिखित विधियां प्रचलित हैं –

(1) क्रिस्टलन (Crystallisation)
(2) उर्ध्वपातन (Sublimation)
(3) आसवन (Distillation)
(4) विलायकों द्वारा निष्कर्षण (Extraction with Solvents)
(5) वर्णलेखिकी (Chromatography)

7.1.1 क्रिस्टलन अथवा क्रिस्टलीकरण – यह ठोस कार्बनिक पदार्थों को शोधन करने की सामान्य विधि है। इस विधि में सर्वप्रथम उपयुक्त विलायक का चयन किया जाता है।



चित्र 7.1 : तप्त जल कीप

उपयुक्त विलायक वह माना जाता है जिसका क्वथनांक अधिक न हो तथा जो वाष्पशील हो ताकि विलयन सुगमता से सान्द्रित किया जा सके। साथ ही उस विलायक में ठोस उच्च ताप पर

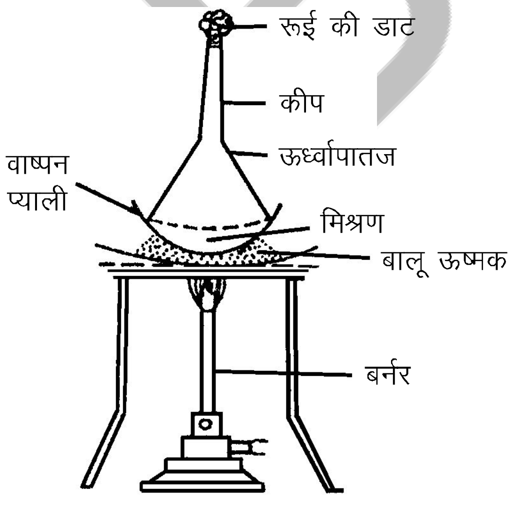
विलेय तथा निम्नतर ताप पर कम विलेय हो जिससे विलयन को ठण्डा करने पर ठोस क्रिस्टलित हो जावे। जल के अलावा ऐल्कोहॉल, बेन्जीन, ईथर, क्लोरोफॉर्म आदि अच्छे विलायक माने जाते हैं। सर्वप्रथम उपयुक्त विलायक का चयन करने के लिए बार–बार प्रयोग करने के बाद ही पता चल पाता है।

क्रिस्टलन की विधि : उपयुक्त विलायक को शंकुरूप फ्लास्क में लेकर उसमें पदार्थ को घोल लिया जाता है तथा जल ऊष्मक पर मिश्रण को गर्म किया जाता है। गर्म विलयन को फिल्टर पत्र से छानकर ठण्डा होने के लिए रख दिया जाता है। जिससे पदार्थ के बड़े–बड़े क्रिस्टल प्राप्त हो सकें। कुछ पदार्थों के क्रिस्टल उच्च ताप पर ही बन जाते हैं अतः छानते समय पदार्थ कीप की नली में जम जाता है और आगे छानना कठिन हो जाता है। ऐसी स्थिति में एक ऐसी कीप का प्रयोग किया जाता है जिसके चारों ओर गर्म जल युक्त कांच की एक जैकेट होती है। इसे तप्त जल कीप कहते हैं। छाने हुए गर्म विलयन को एक बीकर में ठण्डा होने के लिए रख दिया जाता है। कुछ समय बाद क्रिस्टल बनते हैं। पदार्थ के शुद्ध क्रिस्टल बनाना क्रिस्टलीकरण कहलाता है।

7.1.2 ऊर्ध्वपातन – जब ठोस पदार्थ गर्म करने पर सीधे वाष्प में बदल जाते हैं और ठण्डा करने पर पुनः सीधे ठोस अवस्था में आ जाते हैं तब इस प्रक्रिया को **ऊर्ध्वपातन** कहते हैं।

$$\text{ठोस पदार्थ} \underset{\text{ठण्डा करने पर}}{\overset{\text{गर्म करने पर}}{\rightleftharpoons}} \text{वाष्प}$$

इस प्रकार के पदार्थों को आसानी से अवाष्पशील अशुद्धियों से अलग किया जा सकता है। कपूर, नैफ्थलीन, बेन्जोइक अम्ल आदि को इस विधि द्वारा शुद्ध किया जा सकता है।



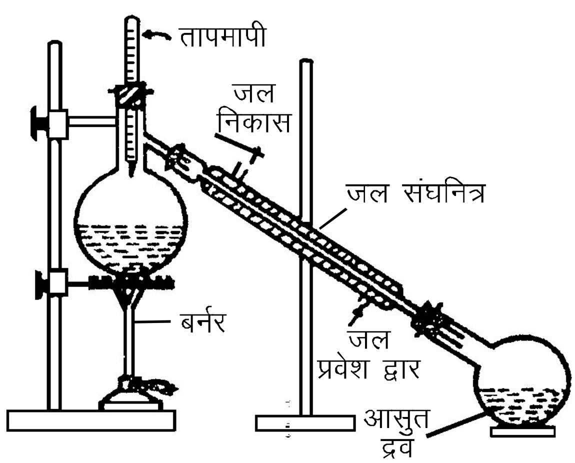
चित्र 7.2 : ऊर्ध्वपातन

अशुद्ध पदार्थ को एक चीनी की प्याली में लेकर इसके ऊपर एक उल्टी कीप रख देते हैं। कीप नलिका को ऊपर से रूई के हल्के बालों से बन्द कर देते हैं। (चित्र 7.2) प्याली को बालू ऊष्मक पर गर्म करते हैं। विशुद्ध पदार्थ का ऊर्ध्वपातन होता है तथा वह कीप नलिका के ठण्डे भागों में एकत्रित हो जाता है एवं अवाष्पशील अशुद्धियां प्याली में ही रह जाती हैं।

7.1.3 आसवन – वह क्रिया जिसमें ऊष्मा देकर द्रव को वाष्प में बदलकर संघनित्र में ठण्डा करके पुनः द्रव में बदला जावे, **आसवन** कहलाती है। विभिन्न तकनीकों के आधार पर आसवन निम्नलिखित प्रकार के होते हैं –

(अ) साधारण आसवन (Simple Distillation)
(ब) प्रभाजी आसवन (Fractional Distillation)
(स) भापीय आसवन (Steam Distillation)
(द) कम दाब पर आसवन (Distillation under reduced pressure)

(अ) साधारण आसवन : साधारण आसवन के लिए गोल पैंदे का एक फ्लास्क लेते हैं जिसके बगल में एक पार्श्व नली जुड़ी होती है। आसवन किए जाने वाले द्रव को इस फ्लास्क में लेकर इसके मुंह पर कॉर्क की सहायता से एक थर्मामीटर लगा देते हैं। पार्श्व नली को जल संघनित्र से जोड़ देते हैं। संघनित्र के दूसरे सिरे को ग्राही से जोड़ देते हैं। फ्लास्क को गर्म करने पर द्रव का वाष्पन होने लगता है और बनी हुई वाष्प जल संघनित्र से गुजरने पर पुनः द्रव में परिवर्तित हो जाती है। द्रव ग्राही फ्लास्क में एकत्रित कर लिया जाता है एवं जाता है अवाष्पशील अपद्रव्य आसवन फ्लास्क में रह जाते हैं। (चित्र 7.3)

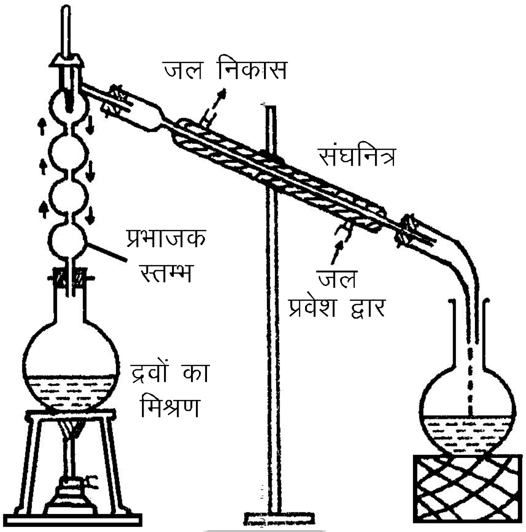


चित्र 7.3 : साधारण आसवन

आसवन से पूर्व फ्लास्क के द्रव में पॉर्सिलेन के टुकड़े डाल देने चाहिए ताकि गर्म करने पर द्रव उछलने न पाए।

(ब) प्रभाजी आसवन : जब दो या दो से अधिक वाष्पशील द्रवों के क्वथनांकों में अधिक अन्तर नहीं हो तो उन्हें प्रभाजी आसवन

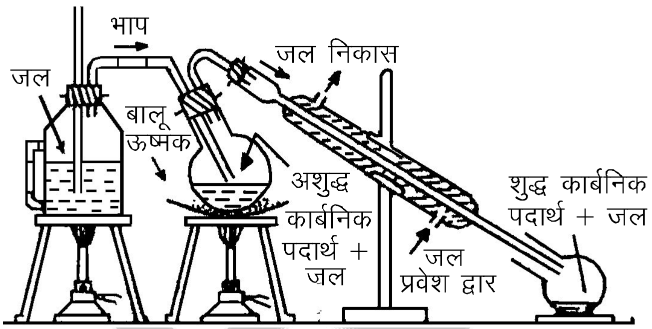
द्वारा अलग किया जाता है। जब द्रवों के मिश्रण को गर्म किया जाता है तो अधिक वाष्पशील **द्रव का क्वथनांक आने पर ताप स्थिर हो जाता है और जब तक यह द्रव वाश्पित नहीं हो जाता, ताप स्थिर ही रहता है।** इसके उपरान्त बढ़ता है तथा दूसरे द्रव का क्वथनांक आने पर फिर ताप स्थिर हो जाता है और जब तक यह द्रव सम्पूर्ण वाष्पित नहीं होता, ताप स्थिर रहता है। इसके बाद ताप बढ़ता है और तीसरे द्रव के क्वथनांक पर स्थिर हो जाता है। इस प्रकार भिन्न–भिन्न द्रव अलग–अलग ताप पर आसुत होते हैं और उनको एक–दूसरे से अलग कर लिया जाता है। इस विधि को प्रभाजी आसवन कहते हैं (चित्र 7.4)। शुद्ध द्रव केवल एक बार के आसवन से प्राप्त नहीं हो सकता। अतः आसवन कई–कई बार किया जाता है।



चित्र 7.4 : प्रभाजी आसवन

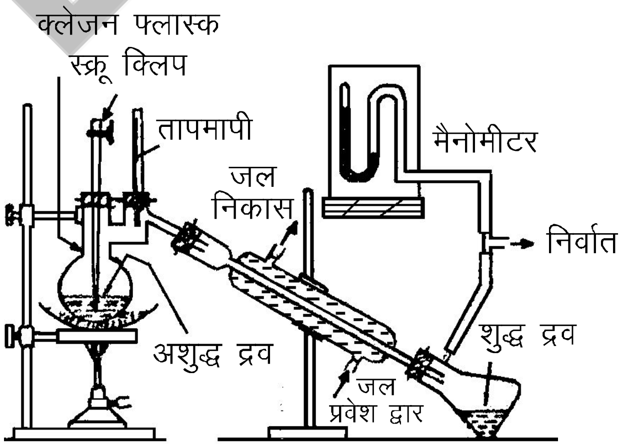
(स) भापीय आसवन : यह विधि प्रायः ऐसे ठोस अथवा द्रव पदार्थों के शोधन करने के काम में लाई जाती है जो भाप में वाष्पशील हों, जल में अविलेय हों तथा अवाष्पशील अशुद्धियां उपस्थित हों। जैसे गुलाब का तेल, यूकेलिप्टस तेल आदि को जल के साथ उबालने से इनको फूल और पत्तियों से निष्कर्षित किया जा सकता है। आसुत द्रव एकत्र और ठण्डा किया जाता है और पृथक्कारी कीप द्वारा अलग कर लिया जाता है। जो द्रव भाप–वाष्पशील है अपने क्वथनांक से कम ताप पर ही आसुत हो जाते हैं। अतः उनके उच्च ताप पर अपघटन की सम्भावना हट जाती है।

भापीय आसवन विधि में अशुद्ध द्रव को एक फ्लास्क में लेकर बालू ऊष्मक पर गर्म करते हैं तथा उसमें भाप प्रवाहित करते हैं (चित्र 7.5)। जब द्रव उबलने लग जाता है तो कार्बनिक पदार्थ की वाष्प भाप के साथ ऊपर उठकर संघनित्र में होते हुए ग्राही में पहुंच जाती है, प्राप्त आसुत कार्बनिक पदार्थ तथा जल का मिश्रण होता है। चूंकि ये दोनों आपस में मिश्रणीय नहीं हैं, इन्हें आपस में पृथक्कारी कीप द्वारा पृथक कर लिया जाता है। यदि पदार्थ जल में आंशिक रूप से विलेय हो तो उसका उपयुक्त विलायक द्वारा निष्कर्षण कर लेते हैं। निष्कर्ष को शुष्क करके प्रभाजी आसवन द्वारा शुद्ध द्रव प्राप्त कर लेते हैं।



चित्र 7.5 : भापीय आसवन

(द) कम दाब पर आसवन : कुछ कार्बनिक द्रवों को साधारण आसवन द्वारा शोधन नहीं किया जा सकता क्योंकि ये अपने क्वथनांक पर अपघटित हो जाते हैं। जैसे ग्लिसरॉल आदि। अतः इन द्रवों के शोधन करने के लिए कम दाब पर आसवन किया जाता है (चित्र 7.6)।



चित्र 7.6 : कम दाब पर आसवन

इस विधि में एक विशेष प्रकार का फ्लास्क काम में लेते हैं जिसे क्लेजन फ्लास्क कहते हैं। इसमें द्रव उछलने नहीं पाता तथा फ्लास्क समान रूप में गर्म किया जा सकता है। फ्लास्क से एक संघनित्र जुड़ा रहता है। संघनित्र का दूसरा सिरा ग्राही से जोड़ दिया जाता है। ग्राही को दाब कम करने के लिए निर्वात पम्प से तथा दाब ज्ञात करने के लिए मैनोमीटर से जोड़ देते हैं।

7.1.4 विलायकों द्वारा निष्कर्षण – जल में विलेय कार्बनिक पदार्थ को उपयुक्त विलायक जैसे ईथर, बेन्जीन, एल्कोहॉल,

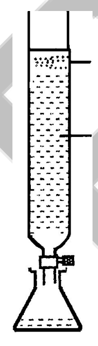
कार्बन टेट्राक्लोराइड आदि के साथ पृथक्कारी कीप में अच्छी तरह से हिलाने के पश्चात् पृथक किया जा सकता है। ऐसा करने पर दो अलग–अलग स्तर बन जाते हैं। ऐसा बार–बार किया जाता है जिससे कार्बनिक पदार्थ की अधिकाधिक मात्रा का निष्कर्षण हो जाता है। विलायक से पदार्थ को आंशिक आसवन द्वारा अलग करके साधारण आसवन द्वारा शुद्ध कर लिया जाता है।

7.1.5 वर्णलेखिकी – कार्बनिक पदार्थों में मिश्रण के घटकों का पृथक्करण तथा शोधन कई प्रकार की वर्णलेखिकी विधियों से किया जाता है। जैसे –

(i) स्तम्भ वर्णलेखिकी
(ii) कागज वर्णलेखिकी
(iii) आयन–विनिमय वर्णलेखिकी
(iv) पतली–परत वर्णलेखिकी

यहां पर हम इनमें से एक विधि स्तम्भ वर्णलेखिकी का ही वर्णन करेंगे।

स्तम्भ वर्णलेखिकी – इस विधि में एक बेलनाकार काँच का स्तम्भ लेते हैं जिसके निचले सिरे पर एक रोधनी लगी होती है। (चित्र 7.7) स्तम्भ में अधिशोषक पदार्थ जैसे ऐलुमिना, सिलिका आदि को एक उपयुक्त द्रव में लेकर भर देते हैं। उपयुक्त विलायक में बने विलयन को स्तम्भ के ऊपरी सिरे पर धीरे–धीरे डालते हैं। जैसे–जैसे विलयन अधिशोषक स्तम्भ में नीचे उतरता है, उसके विभिन्न घटक भिन्न–भिन्न ऊँचाइयों पर अधिशोषित होते जाते हैं।



चित्र 7.7 : वर्णलेखिकी स्तम्भ

अधिक अधिशोषित होने वाला घटक ऊपरी सिरे के अधिक निकट रहता है और सबसे कम अधिशोषित होने वाला घटक सबसे अधिक गति से नीचे उतरता है। इस प्रकार विभिन्न घटक अधिशोषक स्तम्भ में विभिन्न रंगों को पट्टियों के रूप में पृथक होते जाते हैं। विभिन्न पट्टियों को अलग–अलग करके उपयुक्त विलायकों द्वारा निष्कर्षण करके प्रत्येक घटक का विलयन प्राप्त कर लिया जाता है। इस विधि में बेलनाकार कांच के स्तम्भ के स्थान पर ब्यूरेट का भी स्तम्भ काम में लिया जा सकता है।

7.2 गुणात्मक विश्लेषण (Qualitative Analysis)

कार्बनिक यौगिकों में C, H के अतिरिक्त O, N, S, P तथा हैलोजन उपस्थिति हो सकते हैं। किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित तत्वों की पहचान करना या उनका गुणात्मक विश्लेषण करना जरूरी है।

नाइट्रोजन, सल्फर तथा हैलोजन की पहचान – कार्बनिक यौगिकों में नाइट्रोजन, सल्फर, क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन की उपस्थिति की पहचान लैसें परीक्षण द्वारा की जाती है।

लैसें परीक्षण : कार्बनिक यौगिकों में तत्त्व सहसंयोजक बन्ध द्वारा आपस में बंधे होते हैं। अतः ये कार्बनिक यौगिक जलीय विलयन में आयनिक नहीं होते हैं। उन यौगिकों को उच्च ताप पर सोडियम धातु के साथ संगलित कर उसमें उपस्थित N, S, Cl, Br, I का सोडियम से अभिक्रिया कराके सोडियम लवण बना लेते हैं। सोडियम युक्त लवण जल में घोलने पर आयनित हो जाते हैं। सोडियम युक्त लवणों के जलीय विलयन को **लैसें विलयन** अथवा **सोडियम निष्कर्ष** कहते हैं।

सोडियम संगलन में निम्नलिखित अभिक्रियाएं होती हैं–

$$Na + \underbrace{C + N}_{\text{यौगिक}} \longrightarrow NaCN$$

$$2\,Na + S \rightarrow Na_2S$$

$$Na + X \rightarrow NaX$$

(X हैलोजन = Cl, Br, I)

$$Na + C + N + S \rightarrow NaSCN$$

7.3 मात्रात्मक विश्लेषण (Quantitative Analysis)

यहां कार्बन, हाइड्रोजन, हैलोजन तथा फॉस्फोरस का आंकलन का केवल आधारभूत सिद्धान्त दिया जा रहा है।

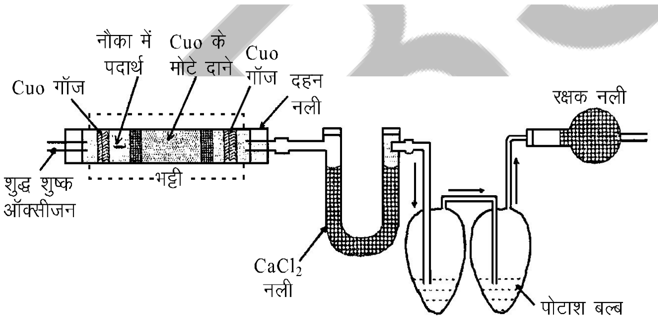
कार्बनिक यौगिक में उपस्थित विभिन्न तत्वों के प्रतिशत संयोजन का निर्धारण करने की मुख्य विधियाँ निम्नलिखित हैं –

7.3.1 कार्बन और हाइड्रोजन का निर्धारण – कार्बनिक यौगिकों में कार्बन व हाइड्रोजन दोनों का निर्धारण लीबिग विधि (Leibig's Method) द्वारा किया जाता है।

सिद्धान्त : कार्बनिक यौगिक का ज्ञात भार, शुष्क क्युप्रिक ऑक्साइड (CuO) के साथ शुष्क वायु ऑक्सीजन (CO_2 से मुक्त) की धारा में प्रबलता से गर्म किया जाता है। यौगिक में उपस्थित कार्बन और हाइड्रोजन क्रमशः CO_2 एवं H_2O में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

लैसें विधि द्वारा तत्वों का परीक्षण :

क्र.सं.	परीक्षण	प्रेक्षण	निष्कर्ष
1.	(अ) 1 mL लैसें विलयन + 1 बूंद NaOH विलयन + 1 mL ताजा बनाया गया फैरस सल्फेट का ताजा विलियन मिलाने पर	हरा रंग का अवक्षेप आता है।	N उपस्थित है
	(ब) उपर्युक्त विलयन में तनु H_2SO_4 की 2–3 बूदें मिलाने पर	विलयन का रंग हरा, नीला हो जाता है।	N निश्चित है
2.	(अ) 1 mL लैसें विलयन + 3–4 बूंदें सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड विलयन मिलाने पर	विलयन का रंग बैंगनी हो जाता है।	S उपस्थित है
	(ब) 1 mL लैसें विलयन + 2–3 बूंदें एसीटिक अम्ल + 3–4 बूंदें लैड एसीटेट की मिलाने पर	काला अवक्षेप आता है।	S निश्चित है
3.	1 mL लैसें विलयन +1–2 बूंदें तनु HC*l* + 3–4 बूंदें $FeCl_3$ विलयन मिलाने पर	विलयन का रंग रक्त लाल हो जाता है।	N एवं S दोनों निश्चित है
4.	(अ) 1 mL लैसें विलयन + तनु HNO_3 + $AgNO_3$ विलयन की कुछ बूंदें मिलाने पर	श्वेत अवक्षेप आता है। या हल्का पीला अवक्षेप आता है। या गहरा चमकदार पीला अवक्षेप आता है।	Cl उपस्थित है Br उपस्थित है I उपस्थित है
	(ब) उपर्युक्त (अ) विलयन में NH_4OH विलयन आधिक्य में मिलाने पर	श्वेत अवक्षेप घुल जाता है या हल्का पीला अवक्षेप आंशिक घुलता है या गहरा चमकदार पीला अवक्षेप बिलकल नहीं घुलता है	Cl निश्चित है Br निश्चित है I निश्चित है
	(स) उपर्युक्त (ब) विलयन में तनु HNO_3 विलयन की कुछ बूंदें मिलाने पर	श्वेत अवक्षेप वापिस आ जाता है	Cl निश्चित है
5.	1 mL लैसें विलयन + तनु HNO_3 + 2–3 बूंदें क्लोरोफॉर्म अथवा कार्बनटेट्राक्लोराइड विलियन + क्लोरीन जल आधिक्य में मिलाकर हिलायें तथा थोड़ी देर स्थिर रहने दें	क्लोरोफॉर्म अथवा कार्बन टेट्राक्लोराइड की सतह भूरी लाल हो जाती है या क्लोरोफॉर्म अथवा कार्बन टेट्राक्लोराइड की सतह बैंगनी या गुलाबी हो जाती है	Br निश्चित है I निश्चित है



चित्र 7.8 : लीबिग विधि द्वारा कार्बन और हाइड्रोजन का आंकलन

उत्पन्न जल की मात्रा ज्ञात करने के लिए मिश्रण को निर्जल कैल्सियम क्लोराइड युक्त U–नलिका में से प्रवाहित किया जाता है। इसी श्रेणी में जुड़ी दूसरी U–नलिका में सान्द्र पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन द्वारा कार्बन डाइऑक्साइड का अवशोषण कर लिया जाता है (चित्र 7.8)। कैल्सियम क्लोराइड तथा पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के द्रव्यमानों में वृद्धि से क्रमशः जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड की मात्राएं प्राप्त हो जाती है। जिनसे कार्बन तथा हाइड्रोजन की प्रतिशतता की गणना कर ली जाती है। यदि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान m हो तथा बनने वाले जल व कार्बन डाइऑक्साइड के द्रव्यमान क्रमशः m_1 तथा m_2 हों तो –

$$\text{कार्बन की प्रतिशत मात्रा} = \frac{12 \times m_2 \times 100}{44 \times m}$$

$$\text{हाइड्रोजन की प्रतिशत मात्रा} = \frac{2 \times m_1 \times 100}{18 \times m}$$

उदाहरण 1 : 0.2 g कार्बनिक यौगिक के पूर्ण दहन के फलस्वरूप 0.5764 g कार्बन डाइ ऑक्साइड तथा 0.1512 g जल प्राप्त होता है। यौगिक में कार्बन तथा हाइड्रोजन की प्रतिशतताओं की गणना कीजिये।

हल : $\text{कार्बन की प्रतिशतता} = \frac{12 \times 0.5764 \times 100}{44 \times 0.20} = 78.6\%$

हाइड्रोजन की प्रतिशतता = $\frac{2 \times 0.1512 \times 100}{18 \times 0.20} = 8.4\%$

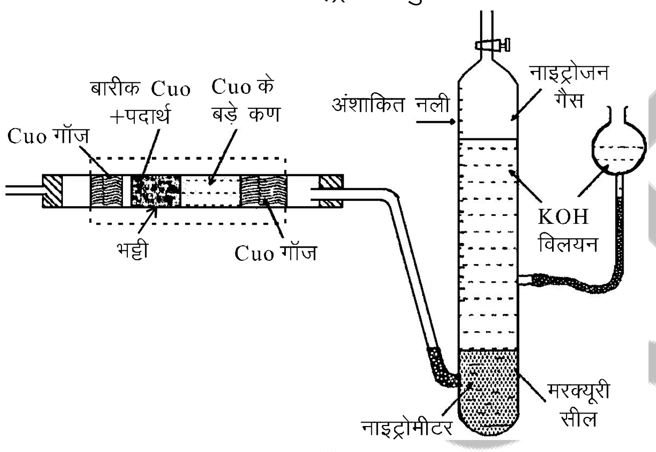
7.3.2 नाइड्रोजन का निर्धारण – कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन का निर्धारण निम्नलिखित विधियों द्वारा किया जा सकता है। –

(1) ड्यूमा विधि (Duma's Method)

(2) जेल्डॉल विधि (Kjeldahl's Method)

(1) ड्यूमा विधि (Duma's Method) – ड्यूमा विधि सभी कार्बनिक यौगिकों में नाइट्रोजन के आंकलन में प्रयोग की जा सकती है। इस विधि में प्रयुक्त उपकरण चित्र 7.9 में प्रदर्शित हैं।

सिद्धान्त (Principle) : दिए गए कार्बनिक यौगिक को क्युप्रिक ऑक्साइड (CuO) के साथ कार्बन डाइऑक्साइड के वातावरण में प्रबलता से गर्म करने पर नाइट्रोजन मुक्त होती है।



चित्र 7.9 : ड्यूमा विधि द्वारा नाइट्रोजन में प्रयुक्त उपकरण

कार्बन व हाइड्रोजन क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड और जल में परिवर्तित हो जाते हैं।

$$C_xH_yN_z + \left(2x + \frac{y}{2}\right) CuO \rightarrow$$

$$xCO_2 + \frac{y}{z}H_2O + \frac{z}{2}N_2 + \left(2x + \frac{y}{z}\right) Cu$$

अल्प मात्रा में बने नाइट्रोजन के ऑक्साइड़ को गर्म कॉपर तार पर प्रवाहित करके नाइट्रोजन में अपचयित कर दिया जाता है। उत्पन्न गैसीय मिश्रण को पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के जलीय विलयन पर एकत्र करते हैं। कार्बन डाइऑक्साइड पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड द्वारा अवशोषित हो जाती है तथा नाइट्रोजन अंशाकित नली के ऊपरी भाग में एकत्र हो जाती है।

कार्बनिक यौगिक तथा नाइट्रोजन की जानकारी से यौगिक में नाइट्रोजन की प्रतिशतता की गणना की जा सकती है।

माना : कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = w g

ताप = T_1

एकत्रित N_2 का आयतन = V_1 mL

दाब = P_1 mm

गैस समीकरण से –

मानक ताप व दाब पर N_2 का आयतन =

$$\frac{P_1 \times V_1 \times 273}{T_1 \times 760} = V \text{ mL}$$

मानक ताप व दाब पर V mL N_2 का भार = $\frac{28 \times V}{22400}$ g

कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन की प्रतिशतता =

$$= \frac{\text{नाइट्रोजन का द्रव्यमान}}{\text{कार्बनिक पदार्थ का द्रव्यमान}} \times 100$$

$$= \frac{28}{22400} \times \frac{\text{N.T.P. पर } N_2 \text{ का आयतन}}{\text{यौगिक का द्रव्यमान}} \times 100\%$$

$$= \frac{28}{22400} \times \frac{V}{w} \times 100\% = \frac{1}{8} \times \frac{V}{w} \times 100\%$$

उदाहरण 2 : ड्यूमा विधि द्वारा नाइट्रोजन आंकलन में 0.25 g कार्बनिक यौगिक 288 K ताप तथा 745 mm दाब पर 30 mL नाइट्रोजन देता है। यौगिक में नाइट्रोजन की प्रतिशतता ज्ञात कीजिये। (288 K ताप पर जलीय तनाव =12.7 mm)

हल : नाइट्रोजन का आयतन = 30 mL

ताप = 288 K

वास्तविक दाब = 745 – 12.7 = 732.3 mm

पद-I : N.T.P. पर N_2 का आयतन ज्ञात करना :

V_1 = 30 mL	V_2 = ?
P_1 = 732.3 mm	P_2 = 760 mm
T_1 = 288 K	T_2 = 273 K

गैस समीकरण से – $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$

$$V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1} = \frac{732.3 \times 30 \times 273}{760 \times 288} = 27.4 \text{ mL}$$

पद-II : नाइट्रोजन की प्रतिशतता की गणना करना :

कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन की प्रतिशतता =

$$= \frac{28}{22400} \times \frac{27.4}{0.25} \times 100 = 13.6\%$$

(2) जेल्डॉल विधि (Kjeldahl's Method) – कार्बनिक यौगिकों में नाइट्रोजन के आंकलन की यह एक अच्छी विधि है फिर भी इस विधि का प्रयोग निम्नलिखित हेतु नहीं किया जा सकता –

(i) पिरीडीन, पाइरोल, क्वीनोलीन आदि यौगिकों के लिए जो

BCER

विषमचक्रीय प्रकृति के हैं और नाइट्रोजन वलय निकाय (Ring System) का भाग है।

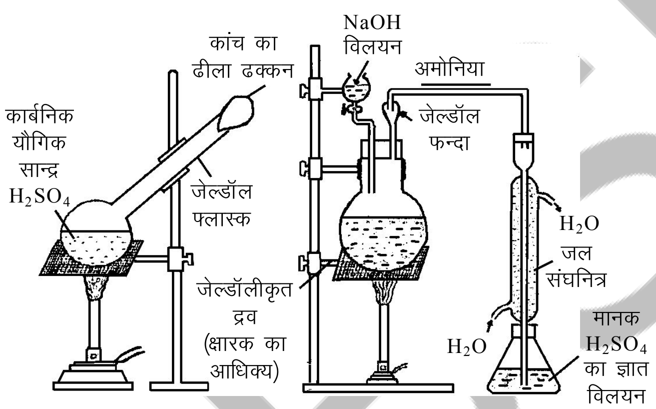
(ii) नाइट्रो (-NO_2) और एजो (-N=N-) समूहों वाले यौगिकों के लिए।

सिद्धान्त : नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिक को सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ कॉपर सल्फेट उत्प्रेरक की उपस्थिति में तेज गर्म करने पर यौगिक की नाइट्रोजन अमोनियम सल्फेट में परिवर्तित हो जाती है। अभिक्रिया मिश्रण को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के आधिक्य में गर्म करते हैं (चित्र 7.10)। उत्पन्न अमोनिया गैस को मानक सल्फ्यूरिक अम्ल के ज्ञात आयतन में अवशोषित कर लिया जाता है। तत्पश्चात् अवशिष्ट सल्फ्यूरिक अम्ल को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मानक विलयन द्वारा अनुमापित कर लेते हैं। दोनों अनुमापनों का अंतर उत्सर्जित अमोनिया के साथ अभिकृत सल्फ्यूरिक अम्ल के तुल्य होता है।

$$\text{कार्बनिक यौगिक} + H_2SO_4 \xrightarrow{CuSO_4} (NH_4)_2SO_4$$

$$(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{2\,NaOH} Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$$

$$NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$



चित्र 7.10 : जेल्डॉल विधि द्वारा नाइट्रोजन का आंकलन

कार्बनिक यौगिक तथा अमोनिया की मात्राओं की जानकारी से यौगिक में नाइट्रोजन की प्रतिशतता की गणना की जा सकती है।

माना कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = W g

प्रयुक्त अम्ल का आयतन = V_1 mL

अम्ल की नॉर्मलता = N_1

∵ अम्ल और क्षार सदैव तुल्य अनुपातों (नॉर्मलता समीकरण) में क्रिया करते हैं।

∴ अम्ल के V_1 mL की नॉर्मलता N_1 = NH_3 के V_2 mL की नॉर्मलता N_2

चूंकि नॉर्मलता की परिभाषा के अनुसार 1N NH_3 विलयन के 1000 mL में अमोनिया के 17 g तथा N_2 के 14 g होते हैं।

∴ 1N NH_3 विलयन के V_1 mL में नाइट्रोजन =

$$= \frac{14 \times V_1 \times N_1}{1000}\ g$$

$$\text{यौगिक में नाइट्रोजन का द्रव्यमान} = \frac{14 \times V_1 \times N_1}{1000}\ g$$

यौगिक में नाइट्रोजन की प्रतिशतता =

$$= \frac{\text{नाइट्रोजन का द्रव्यमान}}{\text{यौगिक का द्रव्यमान}} \times 100$$

$$= \frac{14 \times V_1 \times N_1 \times 100}{W \times 1000}$$

$$= \frac{1.4 \times N_1 \times V_1}{W}\%$$

उदाहरण 3 : नाइट्रोजन आंकलन की जेल्डॉल विधि में 0.75g यौगिक से मुक्त अमोनिया 30 mL 0.25 N H_2SO_4 को उदासीन करती है। यौगिक में नाइट्रोजन की प्रतिशतता की गणना कीजिये।

हल : यौगिका का द्रव्यमान = 0.75 g

प्रयुक्त अम्ल का आयतन = 30 mL

प्रयुक्त अम्ल की नॉर्मलता = 0.25 N

∵ 1000 mL 1N अमोनिया में उपस्थित नाइट्रोजन = 14 g

∴ 30 mL 0.25 N अमोनिया में उपस्थित नाइट्रोजन =

$$= \frac{14 \times 30 \times 0.25}{1000}$$

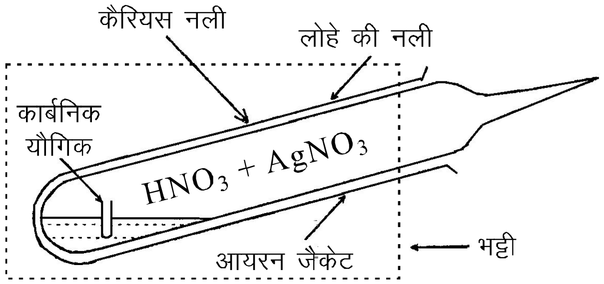
$$\text{अतः नाइट्रोजन की प्रतिशतता} = \frac{\text{नाइट्रोजन का द्रव्यमान}}{\text{यौगिक का द्रव्यमान}} \times 100$$

$$= \frac{14 \times 30 \times 0.25}{1000 \times 0.75} \times 100 = 14\%$$

7.3.3 हैलोजनों का निर्धारण – कार्बनिक यौगिकों में हैलोजनों का निर्धारित कैरियस विधि (Carius Method) द्वारा किया जाता है।

कैरियस विधि : यह विधि निम्नलिखित सिद्धान्त पर आधारित है:

सिद्धान्त : कार्बनिक यौगिक की निश्चित मात्रा को कैरियस नली (कठोर काँच की नली) में लेकर सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ भट्टी में तेज गर्म किया जाता है (चित्र 7.11)। यौगिक में उपस्थित हैलोजन संबंधित हैलाइड (AgX) में परिवर्तित हो जाता है। इस AgX के अवक्षेप को छानकर सुखाने के पश्चात् तोल लिया जाता है।



चित्र 7.11 : कैरियस विधि

कार्बनिक यौगिक तथा सिल्वर हैलाइड की मात्रा में कार्बनिक यौगिक में हैलोजन की मात्रा की गणना की जाती है।

गणना : माना कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = W g

प्राप्त सिल्वर हैलाइड (AgX) का द्रव्यमान = W_1 g

चूंकि 1 g moL AgX में हैलोजन (X) की मात्रा =

$$= \frac{\text{X का परमाण्विक द्रव्यमान}}{\text{AgX का आण्विक द्रव्यमान}} \times W_1 \text{ g}$$

यौगिक में हैलोजन की प्रतिशतता =

$$\frac{\text{X का परमाण्विक द्रव्यमान}}{\text{AgX का आण्विक द्रव्यमान}} \times \frac{\text{X का परमाण्विक द्रव्यमान } (W_1)}{\text{AgX का आण्विक द्रव्यमान } (W)} \times 100\%$$

$$\text{अतः } \%Cl = \frac{35.5}{143.5} \times \frac{\text{AgCl का द्रव्यमान}}{\text{यौगिक का द्रव्यमान}} \times 100$$

$$\text{अतः } \%Br = \frac{80}{188} \times \frac{\text{AgBr का द्रव्यमान}}{\text{यौगिक का द्रव्यमान}} \times 100$$

$$\text{अतः } \%I = \frac{127}{235} \times \frac{\text{AgI का द्रव्यमान}}{\text{यौगिक का द्रव्यमान}} \times 100$$

उदाहरण 4 : हैलोजन के आंकलन की कैरियस विधि में 0.40g कार्बनिक यौगिक 0.3 g सिल्वर ब्रोमाइड देता है। यौगिक में ब्रोमीन की प्रतिशतता ज्ञात कीजिये।

हल : ब्रोमीन की प्रतिशतता =

$$= \frac{80}{188} \times \frac{0.30}{0.40} \times 100 = 31.75\%$$

7.3.4 सल्फर का निर्धारण – कार्बनिक यौगिक में सल्फर का निर्धारण कैरियस विधि द्वारा किया जाता है जिसका सिद्धान्त निम्नानुसार है –

कैरियस नली में कार्बनिक यौगिक की ज्ञात मात्रा को सधूम नाइट्रिक अम्ल अथवा सोडियम परॉक्साइड के साथ तेज गर्म करने पर यौगिक में उपस्थित सल्फर, सल्फ्यूरिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाती है। जिसे बेरियम क्लोराइड का आधिक्य मिलाकर बेरियम सल्फेट के रूप में अवक्षेपित कर लेते हैं। अवक्षेप को छानकर, धोकर, सुखाकर तोल लेते हैं।

$$\text{सल्फर युक्त कार्बनिक पदार्थ} \xrightarrow{HNO_3,\Delta} H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4 + 2HCl$$

कार्बनिक यौगिक तथा बेरियम सल्फेट की मात्राओं की सहायता से सल्फर की प्रतिशतता ज्ञात की जा सकती है।

गणना : माना कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = W g

बेरियम सल्फेट का द्रव्यमान = W_1 g

1 moL $BaSO_4$ = 233 g $BaSO_4$ = 32 g सल्फर

$$\text{अतः } W_1 \text{ g } BaSO_4 \text{ में सल्फर की मात्रा} = \frac{32}{233} \times W_1 \text{ g}$$

$$\text{यौगिक में S की प्रतिशतता} = \frac{32}{233} \times \frac{W_1}{W} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{S का परमाण्विक द्रव्यमान}}{BaSO_4 \text{ का आण्विक द्रव्यमान}} \frac{BaSO_4 \text{ का द्रव्यमान}}{\text{यौगिक का द्रव्यमान}} \times 100\%$$

7.3.5 फॉस्फोरस का निर्धारण – कार्बनिक यौगिक में फॉस्फोरस का निर्धारण भी गंधक की भांति किया जाता है।

सिद्धान्त : कार्बनिक पदार्थ की ज्ञात मात्रा को सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ गर्म करने पर उसमें उपस्थित फॉस्फोरस, फॉस्फोरिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाताहै। जिसे मैग्नीशिया मिश्रण से अभिकृत करने पर मैग्नीशियम अमोनियम फॉस्फेट ($Mg\,NH_4PO_7$) का अवक्षेप प्राप्त होता है। इसके ज्वलन से मैग्नीशियम पायरोफॉस्फेट ($Mg_2P_2O_7$) प्राप्त होता है। इसके भार से फॉस्फोरस की प्रतिशतता ज्ञात की जा सकती है।

$$P + 3H + 4O \xrightarrow{HNO_3} H_3PO_4$$

कार्बनिक यौगिक के

$$H_3PO_4 + MgCl_2 + NH_4Cl \rightarrow MgNH_4PO_4 + 3HCl$$

$$2MgNH_4PO_4 \xrightarrow{\Delta} Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

गणना : माना कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = W g

$Mg_2P_2O_7$ का द्रव्यमान = W_1 g

1 moL $Mg_2P_2O_7$ = 222g $Mg_2P_2O_7$ = 2 परमाणु P= 62g

$$\text{अतः } W_1 \text{ g } Mg_2P_2O_7 \text{ में P का द्रव्यमान} = \frac{62}{222} \times W_1$$

$$\text{यौगिक में P की प्रतिशतता} = \frac{62}{222} \times \frac{W_1}{W} \times 100\%$$

$$\text{अतः } \%P = \frac{62}{222} \times \frac{Mg_2P_2O_7 \text{ का द्रव्यमान}}{\text{यौगिक का द्रव्यमान}} \times 100\%$$

7.3.6 ऑक्सीजन का निर्धारण – कार्बनिक यौगिक में ऑक्सीजन की प्रतिशतता यौगिक में उपस्थित अन्य तत्वों की प्रतिशतता के योग को 100 में से घटाकर निकाली जाती है।

BSER

महत्त्वपूर्ण बिन्दु

1. हमारे दैनिक जीवन में कार्बनिक यौगिकों का अत्याधिक महत्त्व है।
2. 1828 में जर्मन वैज्ञानिक व्होलर ने जैव शक्ति सिद्धान्त का खण्डन किया।
3. अकार्बनिक यौगिक अमोनियम सल्फेट और पोटैशियम सायनेट के जलीय मिश्रण को गर्म करके दुनिया के प्रथम कार्बनिक यौगिक यूरिया का संश्लेषण किया गया।
4. यूरिया का रासायनिक सूत्र NH_2CONH_2 है।
5. गुणात्मक एवं मात्रात्मक विश्लेषण के आधारभूत सिद्धान्तों के आधार पर कार्बनिक यौगिकों का शोधन किया जाता है।
6. क्रिस्टलन ठोस कार्बनिक पदार्थों के शोधन करने की सामान्य विधि है।
7. क्रिस्टलन में उपयुक्त विलायक वह माना जाता है जिसका क्वथनांक अधिक न हो तथा जो वाष्पशील हो।
8. ऐसे ठोस पदार्थ जिन्हें गर्म करने पर सीधे वाष्प में बदल जाते हैं तथा ठण्डा करने पर पुनः सीधे ठोस अवस्था में आ जाते हैं इस प्रक्रिया को ऊर्ध्वपातन कहते हैं।
9. वह क्रिया जिसमें ऊष्मा देकर द्रव को वाष्प में बदलकर संघनित्र में ठण्डा करके पुनः द्रव में बदला जावे, आसवन कहलाती है।
10. जब दो या दो से अधिक वाष्पशील द्रवों के क्वथनांकों में अधिक अन्तर नहीं होता है तो उन्हें प्रभाजी आसवन द्वारा अलग किया जाता है।
11. ऐसे ठोस अथवा द्रव पदार्थ जो भाप में वाष्पशील, जल में अविलेय तथा जिसमें अवाष्पशील अशुद्धियाँ हों, तो उन्हें भापीय आसवन द्वारा शोधन किया जाता है।
12. स्तम्भ वर्णलेखिकी में अधिक अधिशोषित होने वाला घटक ऊपरी सिरे के नजदीक तथा सबसे कम अधिशोषित होने वाला घटक सबसे नीचे अधिशोषित होता है।
13. कार्बनिक यौगिकों में नाइट्रोजन, सल्फर, क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन की उपस्थिति की पहचान लैसें परीक्षण द्वारा की जाती है।
14. कार्बनिक यौगिकों में तत्त्व सहसंयोजक बन्ध द्वारा आपस में बंधे होते हैं। अतः ये कार्बनिक यौगिक जलीय विलयन में आयनित नहीं होते हैं।
15. कार्बनिक यौगिकों में C व H दोनों का निर्धारण लीबिग विधि द्वारा किया जाता है।
16. कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन का निर्धारण ड्युमा एवं जेल्डॉल विधि द्वारा किया जाता है।
17. जेल्डॉल विधि द्वारा नाइट्रोजन का निर्धारण पिरीडीन, पाइरोल, क्वीनोलीन, $-NO_2$, -N=N- यौगिकों हेतु नहीं किया जाता है।
18. कार्बनिक यौगिकों में हैलोजनों का निर्धारण कैरियस विधि द्वारा किया जाता है।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. प्रयोगशाला में बनाया गया प्रथम कार्बनिक यौगिक है –
   (अ) यूरिया (ब) मेथेन
   (स) एसिटिक अम्ल (द) एथिलीन
2. जैव शक्ति सिद्धान्त की धारणा देने वाला रसायनज्ञ था –
   (अ) व्होलर (ब) बर्जीलियस
   (स) लैमर (द) लेवोशियो
3. यूरिया और कपूर को पृथक करने की उपयुक्त विधि है –
   (अ) क्रिस्टलन (ब) भापीय आसवन
   (स) उर्ध्वपातन (द) आसवन
4. कार्बनिक पदार्थ साधारणतया विलेय होते हैं –
   (अ) कार्बनिक विलयनों में (ब) जल में
   (स) ध्रुवीय विलयनों में (द) किसी में नहीं
5. लैसें परीक्षण द्वारा पहचान की जाती है –
   (अ) नाइट्रोजन की (ब) सल्फर की
   (स) क्लोरीन की (द) उपर्युक्त सभी की
6. लैसें विलयन में सोडियम नाइट्रोप्रूसाइड विलयन मिलाने पर विलयन का रंग बैंगनी होना प्रदर्शित करता है –
   (अ) S की उपस्थिति (ब) N की उपस्थिति
   (स) Cl की उपस्थिति (द) I की उपस्थिति
7. लीबिंग विधि द्वारा कार्बनिक यौगिकों में ज्ञात किया जाता है –
   (अ) कार्बन का
   (ब) हाइड्रोजन का
   (स) कार्बन व हाइड्रोजन दोनों का
   (द) इनमें से कोई नहीं
8. कार्बनिक यौगिकों में जेल्डॉल विधि द्वारा निर्धारण किया जाता है –
   (अ) नाइट्रोजन का (ब) हैलोजन का
   (स) सल्फर का (द) फॉस्फोरस का
9. जेल्डॉल विधि द्वारा निम्नांकित का निर्धारण नहीं किया जाता है –
   (अ) पिरीडीन (ब) पाइरॉल
   (स) क्वीनोलीन (द) उपर्युक्त सभी का
10. कार्बनिक यौगिकों को CuO के साथ CO_2 के वातावरण में ड्यूमा विधि में गर्म करने पर गैस मुक्त होती है –
   (अ) NO_2 (ब) N_2
   (स) NH_3 (द) NO

BSER

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

11. जैव शक्ति सिद्धान्त का खण्डन किस वैज्ञानिक ने किया?
12. दुनिया के पहला संश्लेषित कार्बनिक उर्वरक का नाम लिखिए।
13. यूरिया का रासायनिक सूत्र लिखिए।
14. ठोस कार्बनिक पदार्थों को शोधन करने की सामान्य विधि लिखिए।
15. ऐसे दो कार्बनिक यौगिकों के नाम लिखिये जो ऊर्ध्वपातित होते हैं।
16. भापीय आसवन विधि द्वारा किस प्रकार के यौगिकों का शोधन किया जाता है?
17. प्रभाजी आसवन विधि द्वारा किस प्रकार के यौगिकों का शोधन किया जाता है?
18. स्तम्भ वर्णलेखिकी में अधिशोषक के रूप में प्रयुक्त दो पदार्थों के नाम लिखिए।
19. कार्बनिक पदार्थों का गुणात्मक विश्लेषण किस विधि द्वारा किया जाता है?
20. कार्बनिक यौगिकों में कार्बन व हाइड्रोजन का मात्रात्मक विश्लेषण किस विधि द्वारा किया जाता है?

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

21. जैव शक्ति सिद्धान्त का अन्त कैसे हुआ?
22. ऊर्ध्वपातन से आप क्या समझते हैं?
23. आसवन किसे कहते हैं? इसके प्रकार लिखिए।
24. लैसें परीक्षण से आप क्या समझते हैं?
25. लीबिग विधि का सिद्धान्त लिखिए।
26. कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन निर्धारण की ड्यूमा विधि का सिद्धान्त लिखिए।
27. कार्बनिक यौगिकों में हैलोजनों के निर्धारण हेतु प्रयुक्त कैरियस विधि का सिद्धान्त लिखिए।
28. कार्बनिक पदार्थ को कम दाब पर आसवन द्वारा कैसे शुद्ध किया जाता है?
29. किसी कार्बनिक यौगिक में लैसें विधि द्वारा नाइट्रोजन का परीक्षण लिखिए।
30. क्रिस्टलीकरण किसे कहते हैं?

निबन्धात्मक प्रश्न :–

31. कार्बनिक यौगिकों के शोधन की विधियों के नाम लिखिए। किसी एक विधि का नामांकित चित्र बनाकर वर्णन कीजिए।
32. आसवन किसे कहते हैं? आसवन की विभिन्न विधियों के नाम लिखिए एवं किसी एक विधि का नामांकित चित्र बनाकर वर्णन कीजिए।
33. कार्बनिक यौगिकों में जब दो या दो से अधिक वाष्पशील द्रवों के क्वथनांकों में अधिक अन्तर नहीं हो तो कौनसी विधि द्वारा अलग किया जाता है? उस विधि का नाम एवं नामांकित चित्र सहित वर्णन कीजिए।
34. लैसें विधि द्वारा N, S, Cl, Br, I के गुणात्मक विश्लेषण का वर्णन कीजिए।
35. कार्बन व हाइड्रोजन के आंकलन हेतु लीबिग विधि का नामांकित चित्र सहित वर्णन कीजिए।
36. कार्बनिक यौगिकों में नाइट्रोजन के आंकलन की जेल्डॉल विधि का नामांकित चित्र एवं सिद्धान्त सहित विधि का वर्णन कीजिए।
37. कार्बनिक यौगिकों में हैलोजनों के निर्धारण की कैरियस विधि का विस्तृत वर्णन कीजिए।

आंकिक प्रश्न :–

38. एक कार्बनिक यौगिक के 2.390 g का दहन करने पर 0.88 g CO_2 और 0.18 g जल प्राप्त हुआ। यौगिक में C व H की मात्रा प्रतिशत में ज्ञात कीजिए। (उत्तर : C = 0.4%, H = 0.84%)
39. 0.25 g क्लोरीन युक्त एक यौगिक से कैरियस विधि में 0.18 g सिल्वर क्लोराइड प्राप्त हुआ। यौगिक में क्लोरीन की प्रतिशत मात्रा ज्ञात कीजिए। (उत्तर : 17.81%)
40. नाइट्रोजन आंकलन की जेल्डॉल विधि में 0.55 g यौगिक से मुक्त NH_3 20 mL 0.25 N H_2SO_4 को उदासीन करती है। यौगिक में नाइट्रोजन की प्रतिशत मात्रा ज्ञात कीजिए। (उत्तर : 12.72 %)

उत्तरमाला

1. (अ) 2. (ब) 3. (स) 4. (अ) 5. (द) 6. (अ) 7. (स) 8. (अ) 9. (द) 10. (ब)

BSER

अध्याय–8
कार्बनिक रसायन : मूलभूत सिद्धान्त
ORGANIC CHEMISTRY : BASIC PRINCIPLES

कार्बन स्वयं के साथ तथा अन्य तत्त्वों जैसे हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, फॉस्फोरस व हैलोजन के परमाणुओं के साथ कई प्रकार से सहसंयोजक बन्ध बना सकता है। अतः कार्बन विभिन्न प्रकार के यौगिकों का निर्माण करता है। इस प्रकार बने कार्बनिक यौगिक प्रकृति में प्रचुर मात्रा में पाए जाते हैं। इन यौगिकों का हमारे दैनिक जीवन में एक महत्त्वपूर्ण स्थान है। रसायन की वह शाखा जिसके अन्तर्गत इन यौगिकों का अध्ययन किया जाता है उसे कार्बनिक रसायन कहते हैं।

इस अध्याय में कार्बनिक यौगिकों के कुछ आधारभूत सिद्धान्तों का वर्णन है जो कि कार्बनिक यौगिकों के गुणों तथा विरचन के अध्ययन में सहायक हैं।

8.1 कार्बन की चतु:संयोजकता (Tetravalency of Carbon)

कार्बनिक यौगिकों की मूल संरचना को समझने के लिए निम्नलिखित दो महत्वपूर्ण सिद्धान्त हैं –

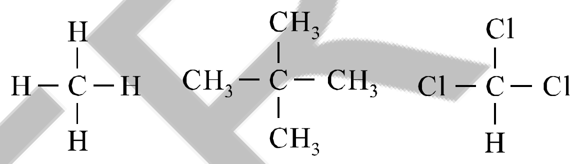
8.1.1 केकुले का सिद्धान्त (Kekule Theory) -

सन् 1858 में कार्बन तथा इसके यौगिकों के विषय में केकुले द्वारा दिए गए सिद्धान्त के निम्नलिखित मूल बिन्दु हैं –

1. कार्बन परमाणु चतु:संयोजकता दर्शाता है अर्थात् इसकी संयोजकता चार होती है।
2. कार्बन परमाणु अन्य कार्बन परमाणुओं से बन्धित होकर विभिन्न विवृत तथा संवृत श्रृंखला यौगिक बना सकता है।
3. कार्बन परमाणु अन्य परमाणुओं के साथ एकल बन्ध, द्विबन्ध अथवा त्रिबन्ध द्वारा बन्धित हो सकता है।

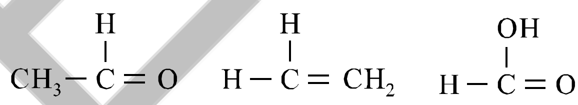
इस आधार पर कार्बन परमाणु निम्नलिखित प्रकार से बन्धित हो सकता है –

(अ) चार एकल संयोजी परमाणुओं अथवा समूहों से, जैसे –



मेथेन निओपेन्टेन क्लोरोफॉर्म

(ब) दो एकल संयोजी तथा एक द्विसंयोजी परमाणुओं अथवा समूहों से, जैसे –



ऐसीटैल्डिहाइड एथिलीन फॉर्मिक अम्ल

(स) एक एकल संयोजी तथा एक त्रिसंयोजी परमाणु अथवा समूह से, जैसे –

$CH_3-C\equiv N$ $H-C\equiv N$ $H-C\equiv C-H$

मेथिल सायनाइड हाइड्रोजन सायनाइड ऐसीटिलीन

(द) दो द्विसंयोजी परमाणु अथवा समूहों से, जैसे –

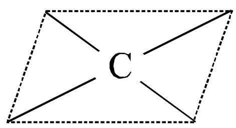
$O=C=O$ $CH_2=C=CH_2$ $CH_2=C=O$

कार्बन डाइऑक्साइड एलीन कीटीन

8.1.2 वॉन्ट हॉफ तथा ली–बेल का सिद्धान्त (Vant Hoff and Le Bel Theory) -

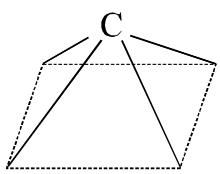
कार्बन परमाणु अपने यौगिकों में चार एकल बन्धों से जुड़ा हो तो निम्नलिखित प्रकार की संरचनाएं संभव है –

(अ) वर्ग समतलीय (Square Planer) - इस विन्यास में कार्बन परमाणु तथा चारों प्रतिस्थापी एक ही तल में होते हैं।

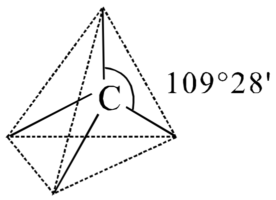


(ब) वर्ग पिरैमिडी (Square Pyramidal) - इस विन्यास में चारों कोनों पर स्थित होते हैं तथा कार्बन परमाणु इस वर्ग तल के ऊपर अथवा नीचे स्थित होता है।

BSER



(स) चतुष्फलकीय (Tetrahedral) - इस विन्यास में चारों प्रतिस्थापी एक समचतुष्फलक के चार शीर्षों पर स्थित होते हैं तथा कार्बन परमाणु इस समचतुष्फलक के केन्द्र पर स्थित होता है।



चित्र 8.1

इनमें से कार्बनिक यौगिकों की संरचना हेतु चतुष्फलकीय संरचना ही सम्भव है क्योंकि वर्ग समतलीय तथा वर्ग पिरैमिडी संरचना के अनुसार सामान्य सूत्र Ca_2b_2 (जैसे CH_2Cl_2) वाले प्रतिस्थापी यौगिकों के दो समावयवी सूत्र सम्भव हैं जबकि वास्तव में इसका एक ही समावयव होता है, यह चतुष्फलकीय संरचना से ही समझाया जा सकता है।

संरचनात्मक परिकल्पना का दूसरा महत्वपूर्ण योगदान वान्ट हॉफ तथा ली–बेल द्वारा किया गया। इन दोनों वैज्ञानिकों ने अलग–अलग कार्य करते हुए सन् 1874 में निम्नलिखित सिद्धान्त प्रस्तुत किया –

किसी कार्बनिक यौगिक में कार्बन परमाणु की चार संयोजकताएं एक समचतुष्फलक के चारों शीर्ष की ओर इंगित होती हैं तथा कार्बन परमाणु उस समचतुष्फलक के केन्द्र में स्थित होता है। (चित्र 8.1)

कार्बन के चार सहसंयोजी बन्ध एक दूसरे के साथ 109°28′ का कोण बनाते हैं तथा कार्बन की चारों संयोजकताएं समान होती हैं।

इस सिद्धान्त से यह स्पष्ट होता है कि कार्बन की चारों संयोजकताएं एक ही तल में स्थित नहीं होती हैं। कार्बनिक यौगिकों के इस सिद्धान्त की पुष्टि इलेक्ट्रॉन विवर्तन तथा अन्य प्रयोगों द्वारा हो चुकी है तथा यह सिद्धान्त कार्बनिक यौगिकों में त्रिविम समावयवता को समझने में बहुत सहायक सिद्ध हुआ है।

8.2 संकरण (Hybridisation) -

सन् 1931 में पॉलिंग ने कक्षकों के संकरण की संकल्पना दी जिसके अनुसार –

"जब किसी परमाणु के लगभग समान ऊर्जा तथा विभिन्न आकार वाले कक्षक परस्पर मिश्रित अथवा संयुक्त होकर अपनी ऊर्जाओं का पुनर्वितरण कर उतनी ही संख्या में समान ऊर्जा तथा समान आकृति के नए कक्षक बनाते हैं तो इस परिघटना को संकरण कहते हैं और इस प्रकार बने कक्षक संकरित कक्षक कहलाते हैं।"

8.2.1 संकरण के नियम (Rules of Hybridisation) -

1. एक ही परमाणु के लगभग समान ऊर्जा तथा विभिन्न आकृति वाले कक्षक ही संकरण में भाग लेते हैं।
2. संकरित कक्षकों की संख्या संकरण में भाग लेने वाले कक्षकों की संख्या के बराबर होती है।
3. संकरण में कक्षक भाग लेते हैं, न कि इलेक्ट्रॉन, अतः संकरण में रिक्त, आधे भरे तथा पूर्ण रूप से भरे कक्षक भाग ले सकते हैं।
4. संकरण से प्राप्त संकरित कक्षकों की ऊर्जा व आकृति समान होती है परन्तु उनका त्रिविम विन्यास भिन्न होता है।
5. संकरित कक्षकों में अधिकतम दूरी पर रहने की प्रवृत्ति होती है क्योंकि इनमें उपस्थित इलेक्ट्रॉन तरंगें एक दूसरे को प्रतिकर्षित करती हैं।
6. संकरित कक्षक अधिक दिशात्मक होने के कारण प्रभावी अतिव्यापन कर सकते हैं, अतः ये प्रबल बन्ध बनाते हैं।
7. किसी परमाणु के लिए एक निश्चित प्रकार का संकरण निर्धारित नहीं किया जा सकता, यह रासायनिक वातावरण पर निर्भर करता है। जैसे कार्बन परमाणु sp^3, sp^2 तथा sp संकरण प्रदर्शित कर सकता है।

8.2.2 कार्बनिक यौगिकों में संकरण के प्रकार (Types of Hybridisation in organic compounds) -

कार्बन का इलेक्ट्रॉन विन्यास निम्न है –

$$1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$$

रासायनिक क्रियाओं से ऊर्जा प्राप्त कर कार्बन उत्तेजित अवस्था में आ जाता है, इस दौरान एक इलेक्ट्रॉन 2s कक्षक से रिक्त 2p कक्षक में उन्नत हो जाता है। इस प्रकार कार्बन के पास 4 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हो जाते हैं।

कार्बन की उत्तेजित अवस्था :

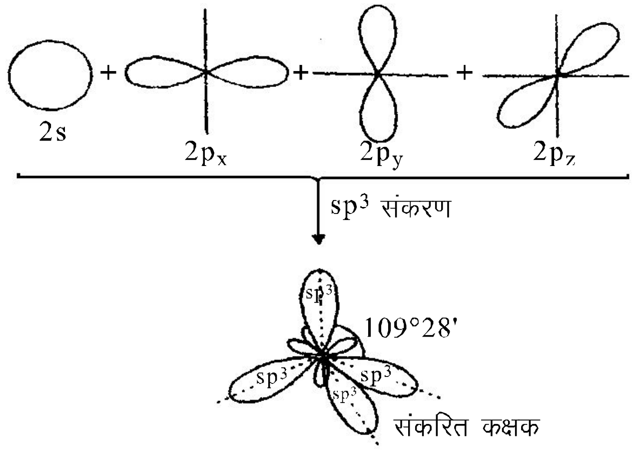
$$1s^2, 2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$$

कार्बन परमाणु में केवल s तथा p कक्षक होते हैं अतः कार्बनिक यौगिकों में कार्बन में निम्नलिखित संकरण होते हैं –

1. sp^3 संकरण या चतुष्फलकीय संकरण – इस संकरण में एक s कक्षक तथा तीन p कक्षक परस्पर मिलकर चार sp^3 कक्षक बनाते हैं जो ऊर्जा तथा आकृति में समान होते हैं। ये चारों संकरित कक्षक त्रिविम में 109°28′ का कोण बनाते हुए

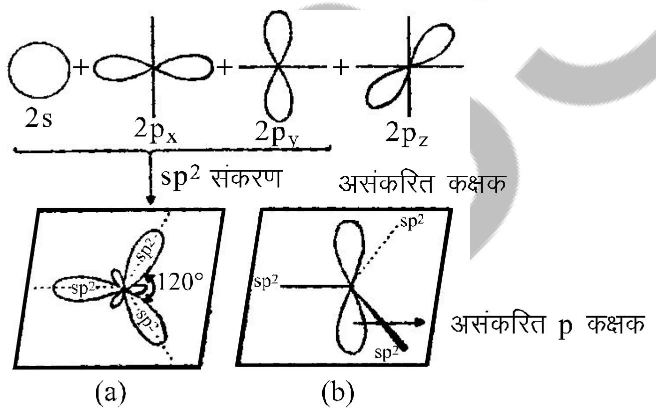
BSER

एक समचतुष्फलक के चारों कोनों की ओर 109°28′ रहते हैं (चित्र 8.2)। इसलिए यह संकरण **चतुष्फलकीय संकरण** भी कहलाता है।



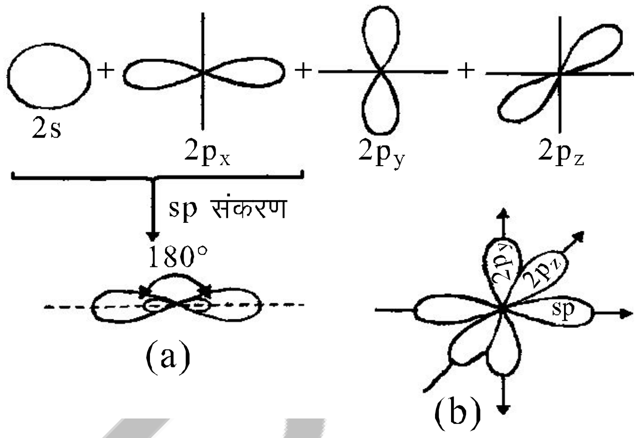
चित्र 8.2 : sp^3 संकर कक्षकों का निर्माण

2. sp^2 संकरण या त्रिकोणीय संकरण – इस संकरण में एक s कक्षक तथा दो p कक्षक परस्पर मिलकर तीन sp^2 कक्षक बनाते हैं जो ऊर्जा तथा आकृति में समान होते हैं। p_z कक्षक संकरण प्रक्रिया में भाग नहीं लेता है। तीन sp^2 संकरित कक्षक xy तल में 120° के कोण पर एक समतलीय त्रिभुजीय आकृति में अभिविन्यस्त रहते हैं तथा असंकरित p_z कक्षक इनके तल के लम्बवत् होता है (चित्र 8.3)। यदि इन संकरित कक्षकों के बाह्य सिरों को मिलाया जाए तो एक समबाहु त्रिभुज बनता है। इसीलिए यह **त्रिकोणीय संकरण** भी कहलाता है।



चित्र 8.3 : sp^2 संकर कक्षकों का निर्माण

3. sp संकरण या विकर्णी संकरण – इस संकरण में एक s कक्षक तथा एक p कक्षक परस्पर मिलकर दो नए sp कक्षक बनाते हैं जो ऊर्जा तथा आकृति में समान होते हैं। p_y तथा p_z कक्षक संकरण में भाग नहीं लेते हैं तथा अपनी मूल आकृति को बनाए रखते हुए दोनों sp संकरित कक्षकों के अक्ष पर लम्बवत् होते हैं। दो sp संकरित कक्षक त्रिविम में 180° के कोण पर अर्थात् रैखिक रूप से अभिविन्यस्त होते हैं (चित्र 8.4)। इसलिए यह संकरण विकर्णी संकरण भी कहलाता है।

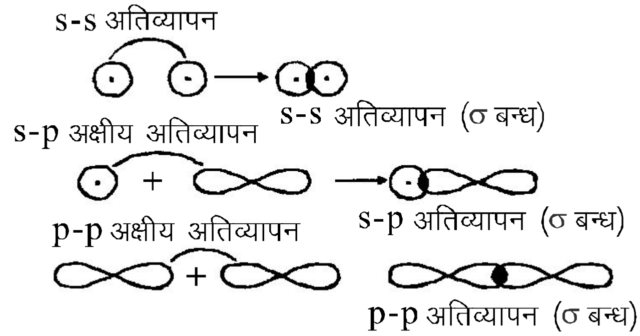


चित्र 8.4 : sp संकर कक्षकों का निर्माण

8.3 तथा बन्ध (and Bonds) -

सहसंयोजक बन्ध की आधुनिक धारणा के अनुसार सह संयोजक बन्ध दो प्रकार के होते हैं –

(सिगमा) बन्ध तथा (पाई) बन्ध। दो कक्षकों के बीच समअक्षीय अतिव्यापन से बने बन्ध को बन्ध कहते हैं। s और s, s और p, p और p परमाण्वीय कक्षकों के समअक्षीय अतिव्यापन से बनने वाले ये आण्विक कक्षक अर्थात् आबन्ध प्रबल होते हैं क्योंकि इनके निर्माण में परमाण्वीय कक्षकों का अतिव्यापन इनके विरचक परमाणुओं के कक्षकों के अनुकूल तथा सर्वसममित होता है क्योंकि यहां इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिकतम होता है। (चित्र : 8.5)



चित्र 8.5 : बन्ध

जब कभी दो आधे भरे हुए p कक्षकों के मध्य समपार्श्वीय अतिव्यापन होता है तो इनके मध्य बना आबन्ध पाई ( ) बन्ध कहलाता है। इस प्रकार के अतिव्यापन में दोनों p कक्षक विरचक आण्विक कक्षक के दो भाग होते हैं। एक भाग तल के ऊपर और दूसरा नीचे की ओर होता है। (चित्र 8.6)

बन्ध बन्ध की अपेक्षा प्रबल बन्ध होता है क्योंकि बन्ध के बनने के दौरान एक ही स्थान पर कक्षकों में अधिक मात्रा में अतिव्यापन होता है। बन्ध का मौलिक अस्तित्व होता

है जबकि बन्ध किन्हीं दो परमाणुओं के मध्य बन्ध बनने के पश्चात् ही अस्तित्व में आता है।

p-p समपार्श्वीय
अतिव्यापन (π बन्ध)

चित्र 8.6 : बन्ध

बहुबन्ध : जब दो परमाणुओं के मध्य एक से अधिक सहसंयोजक बन्ध बनें तो उसे बहुबन्ध कहते हैं। द्विबन्ध, त्रिबन्ध आदि बहुबन्ध के निर्माण में एक बन्ध और एक या अधिक बन्ध आवश्यक होते हैं।

एक एकल बन्ध = एक बन्ध

एक द्विबन्ध = एक बन्ध तथा एक बन्ध

एक त्रिबन्ध = एक बन्ध तथा दो बन्ध

जैसे – $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ $\qquad$ $-\overset{|}{C}=$

चार बन्ध $\qquad$ तीन बन्ध तथा एक बन्ध

$-C\equiv$ $\qquad$ $=C=$

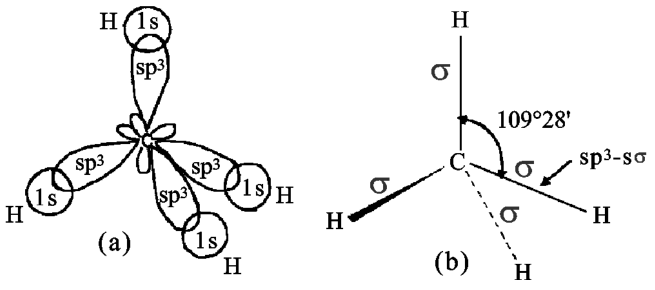
दो बन्ध तथा दो बन्ध $\qquad$ दो बन्ध तथा दो बन्ध

8.4 सरल अणुओं की आकृति -

कार्बनिक यौगिकों का मुख्य पहलू आण्विक संरचना की मौलिक धारणाओं को समझना है। यह कार्बनिक यौगिकों के गुणों को समझने में अत्यन्त सहायक होता है।

8.4.1 मेथेन अणु की आकृति –

मेथेन अणु में कार्बन परमाणु sp^3 संकरित होता है अतः इसके चार sp^3 संकरित कक्षक होते हैं। ये चारों sp^3 संकरित कक्षक 109°28′ के कोण पर समचतुष्फलक के चारों शीर्षों की ओर व्यवस्थित रहते हैं तथा चार हाइड्रोजन परमाणुओं के 1s कक्षक से अलग–अलग अतिव्यापन कर sp^3-s अतिव्यापन से चार C-H बन्ध बनाते हैं जिनके मध्य का 109°28′ कोण होता है। (चित्र 8.7)



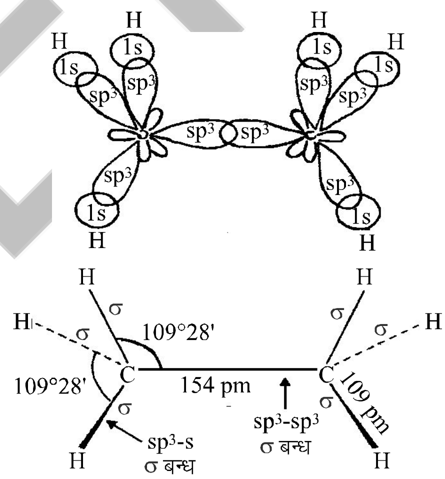
चित्र 8.7 : मेथेन की कक्षकीय संरचना

8.4.2 एथेन अणु की आकृति –

एथेन अणु में दोनों कार्बन परमाणु sp^3 संकरित होते हैं। इस प्रकार प्रत्येक कार्बन परमाणु के पास चार sp^3 संकरित कक्षक होते हैं। दोनों कार्बन परमाणुओं के एक–एक sp^3 संकरित कक्षक समाक्षीय अतिव्यापन (sp^3-sp^3) द्वारा एक बन्ध बना लेते हैं और प्रत्येक कार्बन परमाणु के शेष तीन संकरित कक्षक तीन–तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के 1s कक्षकों से अतिव्यापन कर लेते हैं। अतः प्रत्येक कार्बन परमाणु तीन हाइड्रोजन परमाणुओं से बन्ध द्वारा (sp^3-s) बन्धित रहता है। (चित्र 8.8) इस प्रकार एथेन अणु में कुल 7 बन्ध उपस्थित होते हैं।

एथेन में दोनों कार्बन परमाणु sp^3 संकरित होते हैं अतः इसकी आकृति भी चतुष्फलकीय होती है।

एथेन अणु में सभी C-C तथा C-H बन्ध प्रबल बन्ध होते हैं तथा सभी H-C-C तथा H-C-H बन्ध कोण 109°28′ होते हैं।



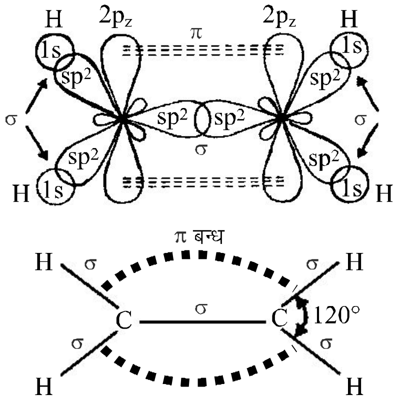
चित्र 8.8 : एथेन की कक्षकीय संरचना

8.4.3 एथीन या एथिलीन की आकृति –

एथीन अणु में दोनों कार्बन परमाणु sp^2 संकरित अवस्था में होते हैं। इस प्रकार प्रत्येक कार्बन के पास तीन sp^2 संकरित कक्षक एक ही तल में होते हैं तथा एक असंकरित p_z कक्षक होता है। प्रत्येक कार्बन का एक–एक sp^2 संकरित कक्षक आपस में अतिव्यापन कर बन्ध बनाता है और शेष बचे दो संकरित कक्षक दो–दो हाइड्रोजन परमाणुओं के 1s कक्षकों से अतिव्यापन कर दो C-H बन्ध (sp^2-s) बनाते हैं। इस प्रकार दोनों कार्बन तथा चारों हाइड्रोजन परमाणु समतलीय होते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु एक त्रिभुज के केन्द्र में रहता है जिसके दो कोनों पर हाइड्रोजन तथा तीसरे कोने पर दूसरा कार्बन परमाणु उपस्थित होता है।

BSER

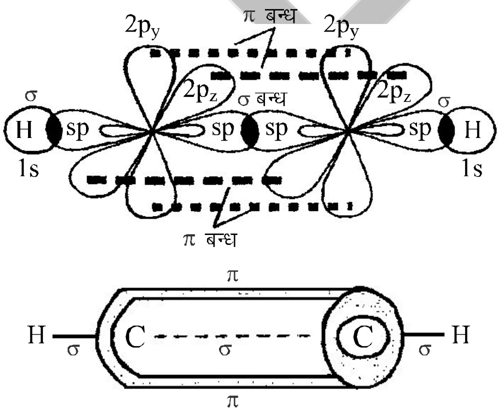
दोनों कार्बन परमाणुओं पर अभी एक–एक असंकरित p_z कक्षक जिसमें एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है, अणु तल के लम्बवत् उपस्थित होता है। इन p_z कक्षकों के समपार्श्वीय अतिव्यापन से दोनों कार्बन परमाणुओं के मध्य एक पाई ( ) बन्ध बनता है। इस बन्ध का इलेक्ट्रॉन अभ्र अणु के तल के दोनों ओर दो हिस्सों में विभाजित रहता है। (चित्र 8.9)



चित्र 8.9 : एथीन की कक्षकीय संरचना

8.4.4 एथाइन या ऐसीटिलीन की आकृति –

एथाइन अणु में दोनों कार्बन परमाणु spसंकरण अवस्था में होते हैं। इस प्रकार प्रत्येक कार्बन के पास दो–दो sp संकरित कक्षक होते हैं जो परस्पर 180° के कोण पर अभिविन्यस्त रहते हैं। प्रत्येक कार्बन पर दो असंकरित कक्षक p_y तथा p_z होते हैं जो कि परस्पर लम्बवत् होते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु का एक–एक sp संकरित कक्षक एक ही अक्ष पर अतिव्यापन कर एक बन्ध (sp-sp) बनाते हैं और शेष एक–एक संकरित कक्षक हाइड्रोजन परमाणु के 1s कक्षक से अतिव्यापन कर बन्ध बनाते हैं (sp-s)। इन सभी बन्धों के मध्य कोण 180° होने के कारण इसमें चारों परमाणु एक ही सीधी रेखा में होते हैं। इस प्रकार एथाइन एक रेखिक अणु है।



चित्र 8.10 : एथाइन की कक्षकीय संरचना

प्रत्येक कार्बन पर दो असंकरित p कक्षक भी उपस्थित हैं जो परस्पर तो लम्बवत् हैं ही, साथ ही sp कक्षकों की रेखा के भी लम्बवत् हैं। दोनों कार्बन के ये असंकरित p कक्षक पार्श्व अतिव्यापन कर दो बन्ध बनाते हैं। एक आण्विक कक्षक रेखीय संरचना के ऊपर और नीचे होता है तथा दूसरा आगे और पीछे। इस प्रकार ये दोनों इलेक्ट्रॉन अभ्र मिश्रित होकर दोनों कार्बन के अन्तर्नाभिकीय कक्ष के चारों ओर इलेक्ट्रॉन का बेलनाकार अभ्र बनाते हैं। (चित्र 8.10)

8.4.5 संकरण का बन्ध लम्बाई तथा बन्ध ऊर्जा पर प्रभाव–

किसी अणु में परमाणुओं की संकरण अवस्था बन्ध लम्बाई तथा बन्ध ऊर्जा के मान को प्रभावित करती है।

दो बन्धित परमाणुओं के नाभिकों के बीच की दूरी (बन्ध लम्बाई) बन्ध में भाग लेने वाले परमाणुओं की संकरण अवस्था पर निर्भर करती है। संकरित कक्षक में s लक्षण जितना अधिक होता है उसका आकार उतना ही छोटा होता है तथा बड़े संकरित कक्षक अतिव्यापन कर अधिक लम्बाई के बन्ध बनाते हैं अतः एथेन, एथीन व एथाइन में C-C बन्ध लम्बाई का मान एथेन में सर्वाधिक (1.54 Å) तथा एथाइन में न्यूनतम (1.20 Å) होता है।

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \qquad >C=C< \qquad -C\equiv C-$$

$$(sp^3\text{-}sp^3) \qquad (sp^2\text{-}sp^2) \qquad (sp\text{-}sp)$$

बन्ध लम्बाई का मान जितना कम होता है उस बन्ध को तोड़ने के लिए उतनी ही अधिक मात्रा में ऊर्जा की आवश्यकता होती है अर्थात् उसकी बन्ध ऊर्जा का मान उतना ही अधिक होता है। इस कारण ऐल्केन में C-C बन्ध ऊर्जा का मान न्यूनतम (84 कि.कॅलोरी/मोल) तथा एथाइन में बन्ध ऊर्जा का मान सर्वाधिक (200 कि.कैलोरी/मोल) होता है।

एथेन, एथीन तथा एथाइन का तुलनात्मक अध्ययन –

	एथेन H_3C-CH_3	एथीन $H_2C=CH_2$	एथाइन $H-C\equiv C-H$
कार्बन की संकरण अवस्था	sp^3	sp^2	sp
बन्ध कोण ∠H–C–C	109°28'	120°	180°
बन्ध लम्बाई a) C–C b) C–H	1.54 Å 1.10 Å	1.34 Å 1.09 Å	1.20 Å 1.06 Å
बन्ध उर्जा a) C–C b) C–H	84 कि.कै./मोल 98कि.कै./मोल	147 कि.कै./मो 108 कि.कै./मो	200कि.कै./मोल 125कि.कै./मोल

8.5 क्रियात्मक समूह (Functional Group) -

जिन कार्बनिक यौगिकों के अणु केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन से बने हों, उन्हें **हाइड्रोकार्बन** कहते हैं। ये कार्बनिक यौगिकों के जनक माने जाते हैं। अन्य सभी यौगिकों को

BSER

हाइड्रोकार्बनों के हाइड्रोजन परमाणु के स्थान पर अन्य परमाणु अथवा समूह के प्रतिस्थापन से प्राप्त माना जा सकता है। हाइड्रोजन के स्थान पर आने वाले इन परमाणुओं अथवा समूहों को **अभिलाक्षणिक समूह** अथवा **क्रियात्मक समूह** कहते हैं। यौगिक में उपस्थित क्रियात्मक समूह पर ही मुख्यतः उस यौगिक के रासायनिक गुण निर्भर करते हैं। यह रासायनिक अभिक्रिया में अपनी पहचान अलग से बनाते हैं। वे सभी यौगिक जिनमें एक ही क्रियात्मक समूह उपस्थित होता है सामान्यतया समान रासायनिक अभिक्रियाएं दर्शाते हैं।

कुछ मुख्य क्रियात्मक समूह सारणी 8.1 में दिए गए हैं।

सारणी 8.1 : क्रियात्मक समूहों के सूत्र तथा कार्बनिक यौगिकों का वर्ग

कार्बनिक यौगिक की श्रेणी	क्रियात्मक समूह का सूत्र	उदाहरण
ऐल्केन	–	CH_3-CH_3
ऐल्कीन	$>C=C<$	$CH_2=CH_2$
एल्काइन	$-C\equiv C-$	$CH\equiv CH$
हैलाइड	$-X$	CH_3-CH_2Cl
ऐल्कोहॉल	$-OH$	CH_3-CH_2-OH
थायो ऐल्कोहॉल	$-SH$	CH_3-CH_2-SH
ईथर	$-O-$	CH_3-O-CH_3
ऐल्डिहाइड	$-CHO$	CH_3-CHO
कीटोन	$-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-$	$CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$
कार्बोक्सिलिक अम्ल	$-COOH$	CH_3-COOH
एस्टर	$-COOR$	CH_3COOCH_3
अम्ल क्लोराइड	$-COCl$	CH_3COCl
अम्ल एनहाइड्राइड	$-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-$	$CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$
अम्ल ऐमाइड	$-CONH_2$	CH_3CONH_2
सायनाइड	$-CN$	CH_3CN
ऐमीन	$-NH_2$	CH_3NH_2
नाइट्रो	$-NO_2$	CH_3NO_2
सल्फोनिक अम्ल	$-SO_3H$	$CH_3CH_2SO_3H$
आइसो सायनाइड	$-NC$	CH_3NC

8.6 सजातीय श्रेणी (Homologous Series) -

कार्बन परमाणुओं में विवृत तथा संवृत श्रृंखलाएं बनाने की अपार क्षमता होती है। अतः एक ही श्रेणी के अनेक यौगिक सम्भव होते हैं, जैसे –

HCOOH	मेथेनोइक अम्ल
CH_3COOH	एथेनोइक अम्ल
CH_3CH_2COOH	प्रोपेनोइक अम्ल
$CH_3CH_2CH_2COOH$	ब्यूटेनोइक अम्ल, आदि।

जब संरचनात्मक गुणों में समानता रखने वाले यौगिकों के समूह के सदस्यों को बढ़ते हुए अणुभार के क्रम में लिखा जाता है तो उस श्रेणी को **सजातीय श्रेणी** कहते हैं। सजातीय श्रेणी के प्रत्येक सदस्य को सजात अथवा समजात कहते हैं तथा इस गुण को सजातीयता कहते हैं। सजातीय श्रेणी के किन्हीं दो निकटतम सदस्यों के अणुसूत्रों में CH_2 का अन्तर होता है तथा इनमें क्रियात्मक समूह समान होने के कारण सभी सदस्यों के रासायनिक गुण समान होते हैं।

सजातीय श्रेणी के लक्षण :

1. सजातीय श्रेणी के किन्हीं भी दो निकटवर्ती सदस्यों के मध्य CH_2 समूह का अन्तर होता है। अतः उनके अणुभारों में 14 का अन्तर होता है।

2. सजातीय श्रेणी के सभी सदस्यों को एक सामान्य सूत्र के द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। जैसे –

ऐल्केन श्रेणी	C_nH_{2n+2}
ऐल्कोहॉल श्रेणी	$C_nH_{2n+2}O$
ऐल्डिहाइड श्रेणी	$C_nH_{2n}O$

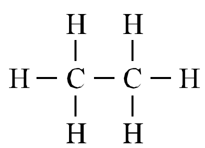
3. प्रत्येक सजातीय श्रेणी का एक विशिष्ट क्रियात्मक समूह होता है अतः सदस्यों के रासायनिक गुणधर्म प्रायः समान होते हैं।

4. सजातीय श्रेणी के सदस्यों के भौतिक गुणों में क्रमिक परिवर्तन (उतार–चढ़ाव) होता है।

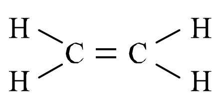
5. एक सजातीय श्रेणी के सदस्यों को सामान्य विधियों द्वारा बनाया जा सकता है।

8.7 कार्बनिक यौगिकों का संरचनात्मक निरूपण-

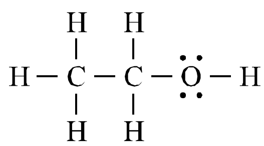
कार्बनिक यौगिकों के संरचनात्मक रूप को कई प्रकार से लिखा जा सकता है। सामान्यतया यौगिक में परमाणुओं के मध्य एकल बन्ध, द्विबन्ध तथा त्रिबन्ध को क्रमशः (—), (=), (≡) द्वारा दर्शाया जाता है। विषम परमाणुओं (जैसे ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, हैलोजन, सल्फर आदि) पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन–युग्म को सामान्यतया दो बिन्दुओं (• •) द्वारा दर्शाया जाता है। अतः एथेन (C_2H_6), एथीन (C_2H_4) तथा ऐथेनॉल (C_2H_5OH) के संरचना सूत्र निम्नलिखित हैं –



एथेन



एथीन



एथेनॉल

उपरोक्त सूत्रों को पूर्ण संरचना सूत्र कहते हैं।

इन संरचना सूत्रों को संक्षिप्त कर संघनित संरचना सूत्र के द्वारा लिखा जा सकता है जिसमें कुछ या सभी सहसंयोजी बन्धों को हटा दिया जाता है तथा एक परमाणु से

लगे समान समूह की संख्या को जिनमें या तो सभी बन्धों को या कुछ को पावलिपि में लिखकर संक्षिप्त किया जा सकता है।

इसके अनुसार एथेन, एथीन तथा एथेनॉल को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है –

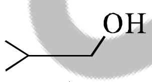
CH_3CH_3	$CH_2=CH_2$	CH_3CH_2OH
एथेन	एथीन	एथेनॉल

इसी प्रकार $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CHO$ सदृश सूत्र को ओर भी संघनित रूप $CH_3(CH_2)_4CHO$ द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

सूत्र लिखने की एक अन्य सरल विधि आबन्ध रेखा संरचना सूत्र है जिसमें कार्बन तथा हाइड्रोजन परमाणु को नहीं लिखते परन्तु इनके अतिरिक्त अन्य परमाणुओं को लिखा जाता है। कार्बन–कार्बन बन्धों को टेढ़ी–मेढ़ी रेखाओं द्वारा दर्शाते हैं जिसमें प्रत्येक मोड़ पर कार्बन होता है तथा उसकी शेष संयोजकता हाइड्रोजन के द्वारा संतुष्ट होती है। सिरे पर स्थित रेखा ($-CH_3$) समूह इंगित करती है।

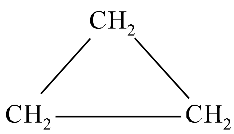
इस प्रकार $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ को निम्नानुसार लिखा जा सकता है –

इस प्रकार यौगिक $CH_3-\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-CH_2-OH$ का निम्नलिखित संघनित व आबन्ध रेखा सूत्र होगा –

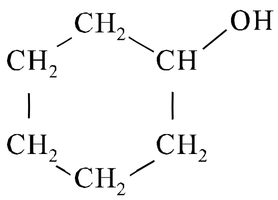
$(CH_3)_2CHCH_2OH$ 

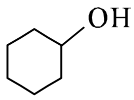
संघनित सूत्र आबन्ध रेखा सूत्र

यौगिक जिनमें एक या अधिक वलय होती है उन्हें चक्रीय यौगिक कहते हैं। इनका संरचना सूत्र उपयुक्त बहुभुजा वाले वलय द्वारा दर्शाते हैं। कुछ चक्रीय यौगिकों के संरचना सूत्र नीचे दर्शाए गए हैं –



या साइक्लोप्रोपेन



या 

साइक्लोहेक्सेनॉल

8.8 कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण (Classification of Organic Compounds) -

कार्बनिक यौगिकों का मुख्य तत्त्व कार्बन है। कार्बन एक चतु:संयोजी परमाणु है तथा इसमें विभिन्न प्रकार की शृंखलाएं बनाने की प्रवृत्ति होती है। कार्बनिक यौगिकों को उनमें उपस्थित कार्बन शृंखला की संरचना के आधार पर मुख्यत: दो भागों में वर्गीकृत किया गया है –

1. विवृत शृंखला या अचक्रीय यौगिक
   (Open Chain or Acyclic Compounds)
2. संवृत शृंखला या चक्रीय यौगिक
   (Closed Chain or Cyclic Compounds)

1. विवृत शृंखला या अचक्रीय यौगिक – इन यौगिकों में कार्बन परमाणुओं की विवृत शृंखला होती है। इनमें सिरे के कार्बन परमाणु एक दूसरे से बन्धित नहीं होते हैं अत: इन यौगिकों को अचक्रीय यौगिक कहते हैं। इन्हें ऐलिफैटिक यौगिक भी कहा जाता है क्योंकि प्रारम्भ में इस श्रेणी के कुछ सदस्यों को जन्तु वसा (ग्रीक शब्द Aleiphar) से प्राप्त किया गया था। जैसे–

$CH_3-CH_2-CH_3$ प्रोपेन

$CH_3-\overset{\substack{CH_3\\|}}{CH}-CH_3$ आइसो प्रोपेन

$CH_3-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-CH_3$ ऐसीटोन

CH_3-CH_2-OH एथेनॉल

अचक्रीय यौगिकों की संरचना में यदि कार्बन–कार्बन के मध्य सभी एकल बन्ध होते हैं तो उसे संतृप्त यौगिक कहते हैं और कार्बन–कार्बन के मध्य द्विबन्ध अथवा त्रिबन्ध होता है तो उसे असंतृप्त यौगिक कहते हैं। उदाहरण –

संतृप्त यौगिक :

CH_3-CH_2-COOH प्रोपेनोइक अम्ल

$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ प्रोपिल ऐमीन

$CH_3-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-CH_2-CH_3$ ब्यूटेनॉन

$CH_3-\underset{\substack{|\\CH_3}}{\overset{\substack{CH_3\\|}}{C}}-CH_3$ निओपेन्टेन

असंतृप्त यौगिक :

$CH_3-CH=CH_2$ प्रोपीन

$CH_3-C\equiv CH$ प्रोपाइन

$CH_2=CH-CH_2-OH$ प्रोपीनॉल

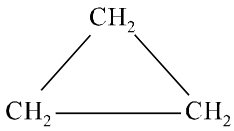
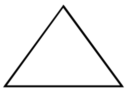
2. संवृत शृंखला या चक्रीय यौगिक – इन यौगिकों में कार्बन परमाणु परस्पर या अन्य तत्त्वों के साथ बन्द शृंखला के रूप में

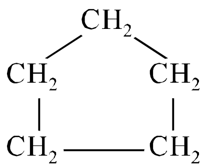
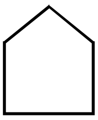
BSER

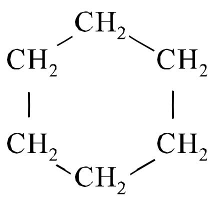
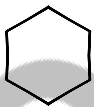
व्यवस्थित रहते हैं अर्थात् इनमें परमाणुओं का कम से कम एक चक्र या वलय उपस्थित होता है। ये यौगिक दो प्रकार के होते हैं –

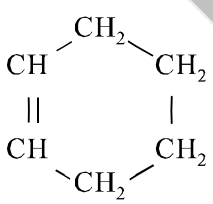
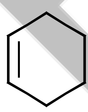
(क) समचक्रीय यौगिक : इन चक्रीय यौगिकों में वलय केवल एक ही प्रकार के परमाणुओं अर्थात् कार्बन परमाणुओं की बनी होती है अतः इन्हें कार्बोसाइक्लिक यौगिक भी कहते हैं। समचक्रीय यौगिकों को पुनः दो भागों में विभाजित किया गया है –

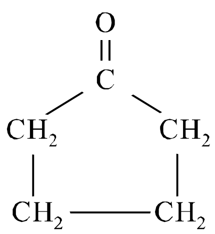
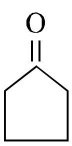
(i) ऐलिसाइक्लिक यौगिक : इन कार्बनिक यौगिकों में तीन या अधिक कार्बन परमाणुओं की वलय होती है परन्तु फिर भी इनके सामान्य गुण ऐलिफैटिक (अचक्रीय) यौगिकों के समान होते हैं। उदाहरण –

 या  साइक्लोप्रोपेन

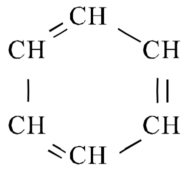
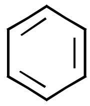
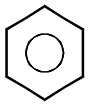
 या  साइक्लोपेन्टेन

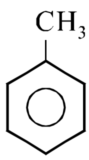
 या  साइक्लोहेक्सेन

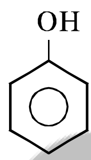
 या  साइक्लोहेक्सीन

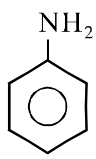
 या  साइक्लोपेन्टेनॉन

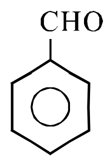
(ii) ऐरोमैटिक यौगिक : इन समचक्रीय यौगिकों में सामान्यतः एक या अधिक बेन्जीन वलय होती हैं जिसमें एकान्तर एकल व द्विबन्ध होते हैं। उदाहरणार्थ –

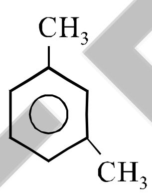
 या  या 

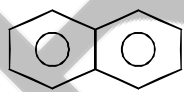

टॉलुईन

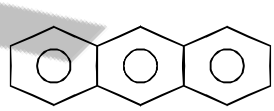

फीनॉल


ऐनिलीन

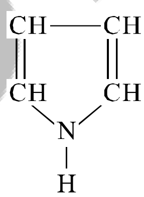
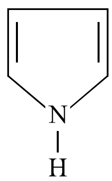

बेन्जैल्डिहाइड

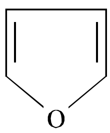

m–जाइलीन

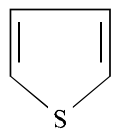

नेफ्थैलीन

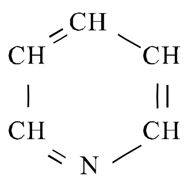
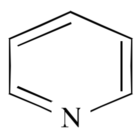

ऐन्थ्रासीन

(ख) विषम चक्रीय यौगिक : इन चक्रीय यौगिकों में वलय एक से अधिक प्रकार के परमाणुओं की बनी होती है। कार्बन परमाणुओं के अतिरिक्त वलय में O, N या S आदि के एक या एक से अधिक परमाणु भी होते हैं, इन्हें विषम परमाणु कहते हैं। उदाहरण –

 या  पाइरॉल

 फ्यूरैन

 थायोफीन

 या  पिरीडीन

8.9 कार्बनिक यौगिकों का नामकरण (Nomenclature of Organic Compounds) -

वर्तमान में कार्बनिक रसायन के अन्तर्गत लाखों कार्बनिक यौगिक वर्णित होते हैं। इनके नामकरण के लिए निम्नलिखित

BSER

पद्धतियों का प्रयोग किया जाता है –

1. साधारण या रूढ़ प्रणाली : यह कार्बनिक यौगिकों के नामकरण की सबसे पुरानी पद्धति है जिसके अनुसार यौगिक का नाम उसके स्रोत अथवा किसी गुण के आधार पर किया जाता है। इस प्रकार के नाम सरल तो होते हैं किन्तु नियमबद्ध न होने के कारण इन्हें अलग–अलग याद रखना पड़ता है। कुछ महत्वपूर्ण यौगिकों के रूढ़ नाम निम्नलिखित सारणी में दिए गए हैं –

सारणी 8.2

सूत्र	रूढ़ नाम	स्त्रोत
CH_4	मार्श गैस	दलदली (मार्शी) स्थान
CH_3OH	काष्ठ स्पिरिट	लकड़ी (काष्ठ) के भंजक आसवन से
$HCOOH$	फार्मिक अम्ल	लाल चींटियों (फार्मिका) के आसवन से
CH_3COOH	ऐसीटिक अम्ल	सिरका (ऐसीटम)
NH_2CONH_2	यूरिया	मूत्र (Urine)
$CH_3-CH(OH)-COOH$	लेक्टिक अम्ल	दूध (लेक्टम)
$HO-CH(CH_2-COOH)-COOH$	मेंलिक अम्ल	सेव (मेंलम)
$HO-C(CH_2-COOH)_2-COOH$	सिट्रिक अम्ल	सिट्रस पौधे

रूढ़ पद्धति से सीधी कार्बन श्रृंखला (अशाखित) हाइड्रोकार्बन के लिए नॉर्मल (n-) शब्द का प्रयोग किया जाता है। उदाहरण –

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ n–ब्यूटेन

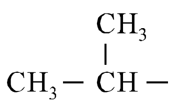
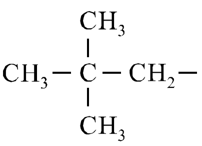
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ n–पेन्टेन

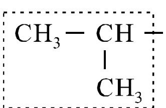
सीधी कार्बन श्रृंखला युक्त अन्य वर्ग के यौगिक जिनमें क्रियात्मक समूह सिरे पर संलग्न होता है उसके रूढ़ नाम मे भी नॉर्मल शब्द का प्रयोग किया जाता है।

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ n–ब्यूटिल ऐमीन

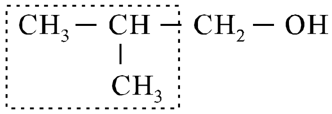
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ n–ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ n–ब्यूटाइरिक अम्ल

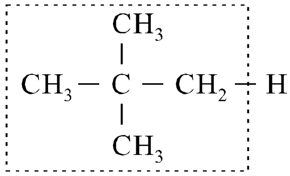
यदि किसी शाखित यौगिक की संरचना के एक सिरे पर  समूह होता है तो उसके लिए पूर्वलग्न ''आइसो'' (iso) प्रयोग में लाया जाता है जबकि यदि  समूह होता है तो पूर्वलग्न ''निओ'' (neo) प्रयोग किया जाता है। उदाहरण –



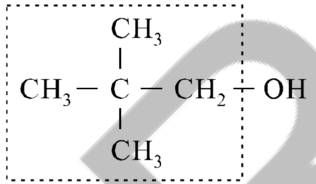
आइसोपेन्टेन



आइसोब्यूटिल ऐल्कोहॉल



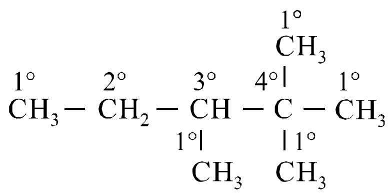
निओपेन्टेन



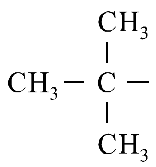
निओपेन्टिल ऐल्कोहॉल

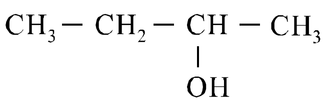
प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°), तृतीयक (3°) तथा चतुष्क (4°) कार्बन परमाणु :

एक कार्बन परमाणु से जुड़े कार्बन परमाणु को प्राथमिक (1°) कार्बन कहते हैं। दो कार्बन परमाणुओं से जुड़े कार्बन परमाणु को द्वितीयक (2°) कार्बन, तीन कार्बन परमाणुओं से जुड़े कार्बन परमाणु को तृतीयक (3°) कार्बन और चार कार्बन परमाणुओं से जुड़े कार्बन परमाणु को चतुष्क (4°) कार्बन परमाणु कहते हैं। जैसे –



प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक कार्बन परमाणुओं से जुड़े हाइड्रोजन परमाणुओं को क्रमशः प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक हाइड्रोजन कहते हैं।

उदाहरणार्थ यौगिक  का नाम तृतीयक (3°) ब्यूटिल क्लोराइड है क्योंकि इस चार कार्बन युक्त यौगिक में क्लोरीन 3° कार्बन परमाणु से जुड़ा है।



द्वितीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

(चार कार्बन युक्त यौगिक में -OH समूह द्वितीयक कार्बन परमाणु से जुड़ा है)

2. व्युत्पन्न प्रणाली : इसके अनुसार कार्बनिक यौगिक का नाम

BSER

इसी श्रेणी के सरल सदस्य के नाम से व्युत्पन्न किए जाते हैं। सामान्यतः जनक यौगिक उस यौगिक की सजातीय श्रेणी का प्रथम सदस्य होता है तथा इसका रूढ़ नाम अनुलग्न के रूप में लिखा जाता है। प्रतिस्थापियों के नाम पूर्वलग्न के रूप में लिखे जाते हैं।

उदाहरणार्थ उच्चतर ऐल्केन को मेथेन का, ऐल्कीन को एथिलीन का, एल्काइन को ऐसीटिलीन का, ऐल्कोहॉल को कार्बीनॉल (CH_3OH) का, कीटोन को ऐसीटोन का, कार्बोक्सिलिक अम्लों को ऐसीटिक अम्ल का व्युत्पन्न माना जाता है। जैसे –

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2$ या $(CH_3)CHCH=CH_2$

आइसोप्रोपिल एथिलीन

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H=CH_2$ असममित डाइमेथिल एथिलीन

$CH_3-CH=CH-CH_3$ सममित डाइमेथिल एथिलीन

सममित तथा असममित शब्द दर्शाते हैं कि द्विप्रतिस्थापित ऐल्कीन में दोनों द्विबन्धित कार्बन परमाणुओं पर प्रतिस्थापियों की संख्या समान है या असमान।

$CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$

डाइएथिल ऐसीटिलीन

इसमें सममित शब्द का प्रयोग नहीं होगा क्योंकि इनमें प्रतिस्थापियों की एक ही व्यवस्था सम्भव है।

CH_3-CH_2-OH मेथिल कार्बीनॉल

$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ एथिल मेथिल कार्बीनॉल

$CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{||}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3$ एथिल ऐसीटोन

$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-COOH$ डाइमेथिल ऐसीटिक अम्ल

3. आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) प्रणाली : नामकरण की पूर्व में वर्णित रूढ़ तथा व्युत्पन्न पद्धति में कई कमियां पाई गई तथा उनके द्वारा प्रत्येक कार्बनिक यौगिक का नामकरण सम्भव नहीं है अतः उनके बाद कार्बनिक यौगिकों के नामकरण की एक सुव्यवस्थित प्रणाली विकसित की गई जिसे आई.यू.पी.ए.सी. (I.U.P.A.C. = International Union of Pure and Applied Chemistry) प्रणाली कहते हैं। इस प्रणाली में यौगिक के नाम को उसकी संरचना से सहसम्बन्ध किया गया है जिससे यौगिक के नाम के आधार पर उसकी संरचना लिखी जा सकती है।

इस प्रणाली द्वारा किसी कार्बनिक यौगिक का नाम प्राप्त करने के लिए सर्वप्रथम मूल संरचना की पहचान करते हैं जो साधारणतः मूल हाइड्रोकार्बन होता है। मूल हाइड्रोकार्बन के नाम में उचित पूर्वलग्न तथा अनुलग्न लगाकर वास्तविक यौगिक का नाम प्राप्त किया जाता है।

इनमें प्रयुक्त पूर्वलग्न मूल हाइड्रोकार्बन से जुड़े प्रतिस्थापियों को दर्शाता है जबकि अनुलग्न यौगिक में उपस्थित क्रियात्मक समूह को दर्शाता है। मूल हाइड्रोकार्बन के लिए मूल शब्द जैसे मेथ्, एथ्, प्रोप् आदि का प्रयोग किया जाता है जो कि उसमें उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर होता है।

कुछ परमाणुओं तथा परमाणुओं के समूहों को IUPAC प्रणाली में सदैव प्रतिस्थापी माना जाता है अतः उन्हें सदैव पूर्वलग्न के रूप में लिखते हैं। कुछ महत्त्वपूर्ण प्रतिस्थापियों के सूत्र तथा उनके लिए प्रयुक्त पूर्वलग्न नीचे सारणी में दिए गए हैं –

सारणी 8.3

सूत्र	पूर्वलग्न
$-F$	फ्लूओरो
$-Cl$	क्लोरो
$-Br$	ब्रोमो
$-I$	आयोडो
$-NO_2$	नाइट्रो
$-OCH_3$	मेथॉक्सी
$-OC_2H_5$	एथॉक्सी
$-CH_3$	मेथिल
$-C_2H_5$	एथिल
$-C_3H_7$	प्रोपिल
$-C_6H_5$	फेनिल

आई.यू.पी.ए.सी. नामकरण में प्रयुक्त अनुलग्न दो प्रकार के होते हैं –

(अ) प्राथमिक अनुलग्न : यह कार्बन परमाणुओं में बन्धन के प्रकार को दर्शाता है। यदि मूल कार्बन शृंखला में सभी कार्बन परमाणु एकल बन्ध से बन्धित होते हैं (संतृप्त शृंखला) तो प्राथमिक अनुलग्न "ऐन" होता है। यदि ये द्विबन्ध या त्रिबन्ध से बन्धित रहते हैं (असंतृप्त शृंखला) तो इन्हें अनुलग्न "ईन" (ene) और "आइन" (yne) से प्रदर्शित करते हैं।

C-C बन्ध के लिए प्राथमिक अनुलग्न – एन

C = C बन्ध के लिए प्राथमिक अनुलग्न – ईन

$C\equiv C$ बन्ध के लिए प्राथमिक अनुलग्न – आइन

BSER

जैसे – $CH_3 - CH_2 - CH_3$ प्रोप + ऐन = प्रोपेन

$CH_3 - CH = CH_2$ प्रोप + ईन = प्रोपीन

$CH_3 - C \equiv CH$ प्रोप + आईन = प्रोपाइन

(ब) द्वितीयक अनुलग्न : यह कार्बनिक यौगिक में कोई क्रियात्मक समूह उपस्थित हो तो उसे प्रदर्शित करने के लिए उपयोग किया जाता है। IUPAC नाम लिखते समय इसे प्राथमिक अनुलग्न के साथ जोड़ते हैं। कुछ क्रियात्मक समूहों के लिए प्रयुक्त अनुलग्न नीचे सारणी में दिए गए हैं –

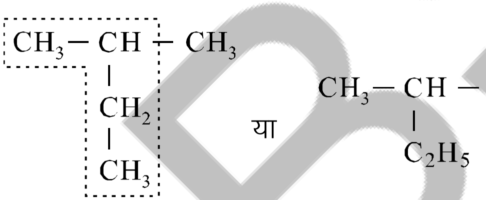
सारणी 8.4

कार्बनिक यौगिक का वर्ग	क्रियात्मक समूह	द्वितीयक अनुलग्न
ऐल्कोहॉल	– OH	– ऑल
थायो ऐल्कोहॉल	– SH	– थायोल
ऐल्डिहाइड	– CHO	– ऐल
कीटोन	$>C=O$	– ओन
कार्बोक्सिलिक अम्ल	– COOH	– ओइक अम्ल
सल्फोनिक अम्ल	– SO_3H	– सल्फोनिक अम्ल
एस्टर	– COOR	– ओएट
अम्ल क्लोराइड	– COCl	– आयॅल क्लोराइड
अम्ल ऐमाइड	– $CONH_2$	– ऐमाइड
सायनाइड	– $C \equiv N$	– नाइट्राइल
ऐमीन	– NH_2	– ऐमीन
आइसो सायनाइड	– $N \overset{\rightarrow}{=} C$	– आइसो नाइट्राइल

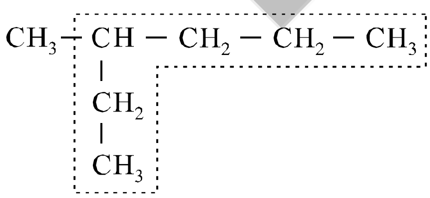
ऐल्केनों का IUPAC नामकरण : ऐल्केनों के नामकरण के निम्नलिखित सामान्य नियम हैं –

(अ) सर्वाधिक लम्बी कार्बन श्रृंखला का चयन करना :

1. ऐल्केन अणु में उपस्थित सर्वाधिक लम्बी कार्बन श्रृंखला को नामकरण हेतु चुना जाता है तथा ऐल्केन को इस श्रृंखला का व्युत्पन्न माना जाता है। उदाहरण –

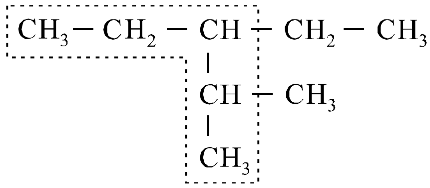


स्पष्ट है कि यह यौगिक चार कार्बन की श्रृंखला वाले ऐल्केन (ब्यूटेन) का व्युत्पन्न है, न कि प्रोपेन का।



यह यौगिक हैक्सेन का व्युत्पन्न है, न कि ब्यूटेन या पेन्टेन का।

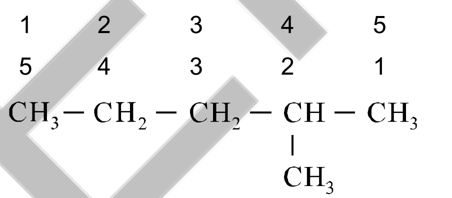
2. वरीय कार्बन श्रृंखला का चयन : यदि किसी ऐल्केन अणु में सबसे लम्बी श्रृंखला की दो या दो से अधिक सम्भावनाएं हों तो उस कार्बन श्रृंखला को मुख्य श्रृंखला के रूप में चयन किया जाता है जिसमें प्रतिस्थापियों की संख्या अधिक हो। उदाहरणार्थ–

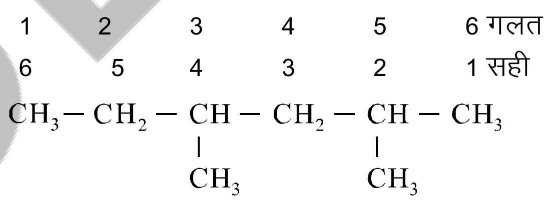


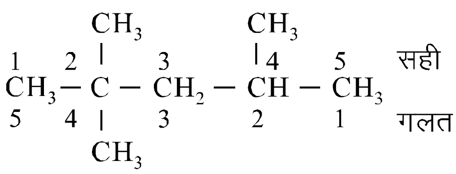
इसमें सीधी श्रृंखला में भी कार्बन परमाणुओं की संख्या 5 है परन्तु उसमें केवल एक ही प्रतिस्थापी (आइसोप्रोपिल) जुड़ा है जबकि ऊपर अंकित मुख्य श्रृंखला में भी कार्बन परमाणुओं की संख्या 5 है परन्तु उसमें दो प्रतिस्थापी (एथिल तथा मेथिल) जुड़े हैं।

(ब) श्रृंखला में कार्बन परमाणुओं का क्रमांकन :

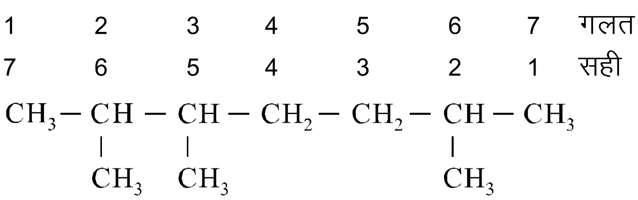
1. चयनित सर्वाधिक लम्बी कार्बन श्रृंखला का क्रमांकन उस सिरे से किया जाता है जहां से प्रतिस्थापी को न्यूनतम अंक प्राप्त हों। उदाहरण –







2. यदि किसी ऐल्केन संरचना में समान प्रतिस्थापी दोनों सिरे से समान दूरी पर स्थित हों तथा उसमें कोई अन्य प्रतिस्थापी भी उपस्थित हो तो कार्बन श्रृंखला का क्रमांकन उस सिरे से किया जाता है जहां से प्रतिस्थापियों की स्थितियों का योग निम्नतम हो। उदाहरणार्थ –



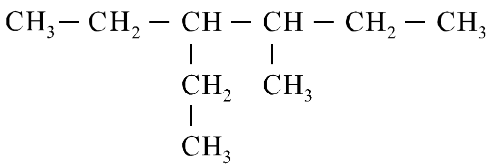
3. यदि किसी ऐल्केन अणु की संरचना में दो असमान प्रतिस्थापी दोनों सिरे से समान दूरी पर स्थित हों तो कार्बन परमाणुओं का

BSER

क्रमांकन उस सिरे से किया जाता है जिधर से अंग्रेजी वर्णमाला क्रम में पहले आने वाले प्रतिस्थापी को न्यूनतम अंक प्राप्त हों। उदाहरणार्थ –

1 2 3 4 5 6 सही

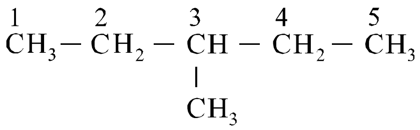
6 5 4 3 2 1 गलत



इसमें एथिल (Ethyl) समूह को न्यूनतम स्थिति मिलनी चाहिए।

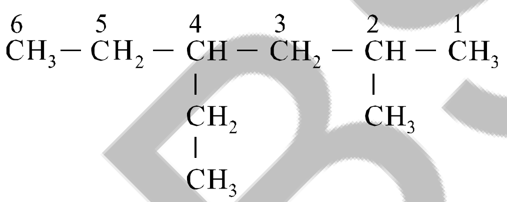
(स) प्रतिस्थापियों का नामोल्लेख करना : ऐल्केन संरचना के नाम में प्रतिस्थापियों के नाम लिखते समय निम्नलिखित नियमों का पालन किया जाता है –

1. सभी प्रतिस्थापियों के नाम ऐल्केन के नाम से पहले पूर्वलग्न के रूप में लिखे जाते हैं। उदाहरणार्थ –



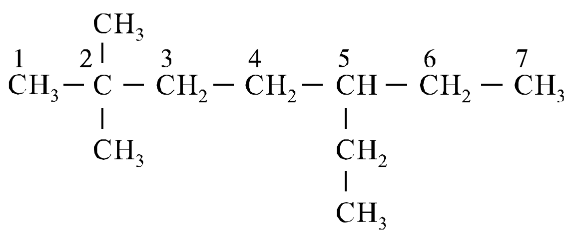
3–मेथिल पेन्टेन

2. ऐल्केन में एक से अधिक असमान प्रतिस्थापी होने पर उन्हें उनके अंग्रेजी नाम के वर्णक्रम में लिखा जाता है चाहे शृंखला में उनकी स्थिति कोई भी हो। उदाहरणार्थ –



4–एथिल–2–मेथिल हैक्सेन

3. यदि समान प्रतिस्थापी एक से अधिक संख्या में उपस्थित हों तो उनके नाम से पहले डाइ, ट्राइ, टैट्रा आदि शब्द लिखे जाते हैं। परन्तु इन्हें अंग्रेजी वर्णक्रम में नजरअंदाज कर देते हैं। उदाहरणार्थ –



5–एथिल–2, 2 डाइमेथिल हैप्टेन

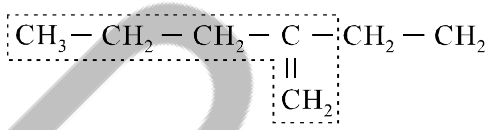
इसमें डाइमेथिल के डाइ शब्द को अंग्रेजी वर्णक्रम में नहीं गिनते अतः पहले एथिल प्रतिस्थापी का नाम लिखा जाता है।

ऐल्कीन तथा ऐल्काइन का नामकरण : वे हाइड्रोकार्बन जिनमें कार्बन–कार्बन के मध्य द्विबन्ध होता है उन्हें ऐल्कीन कहते हैं तथा कार्बन–कार्बन के मध्य त्रिबन्ध पर ऐल्काइन कहलाते हैं।

ऐल्कीन तथा ऐल्काइन के नामकरण के लिए निम्नलिखित नियमों का पालन किया जाता है –

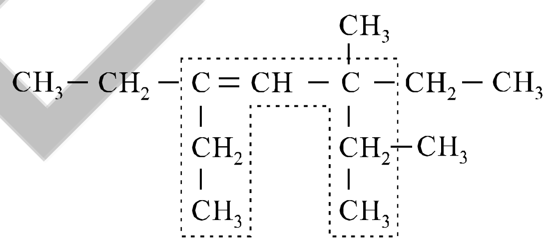
(क) मुख्य कार्बन शृंखला का चयन :

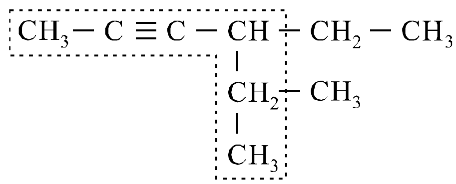
1. सर्वप्रथम उस सबसे लम्बी कार्बन शृंखला का चयन करते हैं जिसमें द्विबन्ध अथवा त्रिबन्ध उपस्थित होता है।



यद्यपि सीधी शृंखला सबसे लम्बी है परन्तु उसमें C = C नहीं है।

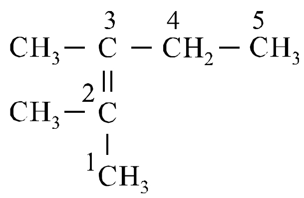
2. यदि समान कार्बन संख्या की एक से अधिक ऐसी लम्बी शृंखलाएं हों जिसमें द्विबन्ध या त्रिबन्ध उपस्थित हो तो उस शृंखला का चयन किया जाता है जिसमें अधिक संख्या में प्रतिस्थापी जुड़े होते हैं। जैसे –

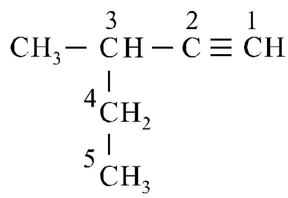




(ख) शृंखला में कार्बन परमाणुओं का क्रमांकन :

1. चयनित मुख्य शृंखला में कार्बन परमाणुओं का क्रमांकन उस सिरे से किया जाता है जहां द्विबन्ध या त्रिबन्ध को न्यूनतम अंक प्राप्त होता है।





2. यदि द्विबन्ध या त्रिबन्ध दोनों सिरे से समान दूरी पर हों तो क्रमांकन उस सिरे से किया जाता है जहां से प्रतिस्थापी को न्यूनतम अंक प्राप्त हों।

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH}-\overset{3}{C}\equiv\overset{4}{C}-\overset{5}{CH_2}-\overset{6}{CH_3}$$
$$\quad |$$
$$\quad CH_3$$

3. असमान प्रतिस्थापी समान दूरी पर हों तो अंग्रेजी वर्णक्रम में निम्नतम स्थिति देते हुए क्रमांकन किया जाता है

1 2 3 4 5 6 गलत
6 5 4 3 2 1 सही

$$CH_3-CH-CH=CH-CH-CH_3$$
$$\quad | \qquad\qquad\qquad |$$
$$\quad Br \qquad\qquad\quad CH_3$$

(ग) यौगिक का नाम उल्लेख करना : ऐल्कीन या ऐल्काइन का नाम लिखते समय द्विबन्ध या त्रिबन्ध की स्थिति उस संख्या से प्रदर्शित की जाती है जिस कार्बन से बहुबन्ध प्रारम्भ होता है तथा इस संख्या को मूल शब्द के बाद **'ईन'** तथा **'आइन'** अनुलग्न से पूर्व लिखा जाता है।

$$\overset{4}{CH_3}-\overset{3}{CH}=\overset{2}{C}(CH_3)-\overset{1}{CH_3}$$

2–मेथिलब्यूट–2–ईन

$$\overset{4}{CH_3}-\overset{3}{C}(CH_3)_2-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{CH}$$

3, 3–डाइमेथिलब्यूट–1–आइन

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{4}{CH}(\overset{5}{CH_2}-\overset{6}{CH_3})-CH_2-CH_3$$

4–एथिल–5–मेथिल हेक्स–2–ईन

यदि कार्बन–कार्बन द्विबन्ध या कार्बन–कार्बन त्रिबन्ध एक से अधिक संख्या में उपस्थित हों तो पूर्वलग्न डाइ, ट्राई आदि प्रयुक्त होगा। उदाहरणार्थ –

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{C}(CH_3)-\overset{5}{CH_3}$$

4–मेथिलपेन्ट–1, 3–डाईन

एल्कीनाइन का नामकरण : वे यौगिक जिनकी संरचना में कार्बन–कार्बन के मध्य द्विबन्ध तथा त्रिबन्ध दोनों उपस्थित होते हैं उन्हें एल्कीनाइन कहते हैं। इनके नामकरण के लिए निम्न नियमों का पालन किया जाता है :

1. उस सर्वाधिक लम्बी श्रृंखला का चयन मुख्य श्रृंखला के रूप में किया जाता है जिसमें द्विबन्ध तथा त्रिबन्ध दोनों उपस्थित होते हैं। जैसे –

$$CH_3-CH_2-C(=CH_2)-CH(CH_2CH_3)-C\equiv CH$$

2. चयनित कार्बन श्रृंखला का क्रमांकन उस सिरे से किया जाता है जहां से द्विबन्ध या त्रिबन्ध को न्यूनतम अंक प्राप्त होता है। जैसे –

$$CH_3-CH=CH-C\equiv CH$$

3. जब द्विबन्ध तथा त्रिबन्ध दोनों सिरे से समान दूरी पर हों तो क्रमांकन उस सिरे से किया जाता है जहां से द्विबन्ध को न्यूनतम अंक प्राप्त हों। जैसे –

$$\overset{7}{CH_3}-\overset{6}{C}\equiv\overset{5}{C}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH}=\overset{2}{CH}-\overset{1}{CH_3}$$

4. नाम लिखते समय पहले **'ईन'** तथा फिर **'आइन'** लिखा जाता है –

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{C}\equiv\overset{5}{CH}$$ पेन्ट–1–ईन–4–आइन

$$\overset{5}{CH_3}-\overset{4}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{CH}$$ पेन्ट–3–इन–1–आइन

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{C}(CH_3)-\overset{3}{C}\equiv\overset{4}{C}-\overset{5}{CH}(CH_3)-\overset{6}{CH_3}$$

2, 5–डाइमेथिलहेक्स–1–ईन–3–आइन

एक क्रियात्मक समूही यौगिकों का नामकरण – यदि किसी कार्बनिक यौगिक में कोई एक क्रियात्मक समूह उपस्थित हो तो उसके नामकरण के लिए निम्नलिखित नियमों का पालन किया जाता है –

1. सर्वाधिक लम्बी कार्बन श्रृंखला का चयन किया जाता है जिसमें क्रियात्मक समूह उपस्थित हो, चाहे यौगिक में उससे लम्बी दूसरी श्रृंखला भी उपस्थित क्यों न हो। उदाहरणार्थ –

$$CH_3-CH_2-CH(CHO)-CH_2-CH_2-CH_3$$

2. समान क्रियात्मक समूह एक से अधिक संख्या में उपस्थित हों तो उस लम्बी श्रृंखला का चयन किया जाता है जिसमें अधिक संख्या में क्रियात्मक समूह उपस्थित हों।

$$CH_3-CH_2-CH(COOH)-CH_2-CH_2-COOH$$

3. क्रियात्मक समूह में यदि कार्बन हो तो वह कार्बन चयनित लम्बी कार्बन श्रृंखला में आना चाहिए, क्रियात्मक समूह में कार्बन

BSER

उपस्थित न हो (-OH, $-NH_2$ आदि) तो जिस कार्बन से वह क्रियात्मक समूह जुड़ा हो वह कार्बन चयनित लम्बी कार्बन श्रृंखला में आना चाहिए।

$$CH_3-CH_2-CH(CH_2-CH_2-OH)-CH_2-CH_3$$

4. कार्बन श्रृंखला का क्रमांकन उस सिरे से किया जाता है जहां से क्रियात्मक समूह को न्यूनतम अंक प्राप्त हों।

$$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{1}{C}H_3$$

5. यदि क्रियात्मक समूह दोनों सिरे से समान दूरी पर हों तो फिर क्रमांकन उस सिरे से किया जाता है जहां से प्रतिस्थापी को न्यूनतम अंक प्राप्त हो।

$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H_2-\overset{7}{C}H_3$$

6. यौगिक का नाम लिखते समय क्रियात्मक समूह का नाम उसकी स्थिति के साथ उचित अनुलग्न के रूप में लिखा जाता है (देखें सारणी 8.4) तथा सभी प्रतिस्थापी पूर्वलग्न के रूप में उनके नाम के अंग्रेजी वर्णक्रम में लिखे जाते हैं। उदाहरण –

$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H(CH_3)-\overset{5}{C}H_3$$

4–मेथिलपेन्टेन–2–ऑल

नाम का स्पष्टीकरण :

- -OH क्रियात्मक समूह होने के कारण इसे अनुलग्न **'ऑल'** से प्रदर्शित करेंगे।
- दीर्घतम श्रृंखला में पांच कार्बन हैं जिन सभी के मध्य एकल बन्ध है, अतः मूल संतृप्त हाइड्रोकार्बन **'पेन्टेन'** है।
- -OH समूह कार्बन संख्या 2 पर है तथा प्रतिस्थापी मेथिल समूह कार्बन संख्या 4 पर है।
- उपरोक्त नाम इस प्रकार प्राप्त किया गया –

4–मेथिल	+ पेन्ट	+ ऐन	+ 2–ऑल
↓	↓	↓	↓
प्रतिस्थापी के लिए पूर्वलग्न	मूल हाइड्रोकार्बन	संतृप्त श्रृंखला	क्रियात्मक समूह के लिए अनुलग्न

$$\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}H(CH_2-CH_3)-\overset{1}{C}OOH$$

2–एथिल–3–मेथिल ब्यूटेनोइक अम्ल

$$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}(=O)-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}H_3$$

2–मेथिल पेन्टेन–3–ऑन

$$\overset{6}{C}H_3-\overset{5}{C}H(Cl)-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}N$$

5–क्लोरो–3–मेथिलहेक्सेननाइट्राइल

7. यदि किसी यौगिक की संरचना में समान क्रियात्मक समूह एक से अधिक संख्या में हों तो उसके नाम से पहले डाइ, ट्राइ, टेट्रा आदि शब्द लिखे जाते हैं। उदाहरण –

$$\overset{6}{C}H_3-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}(=O)-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}(=O)-\overset{1}{C}H_3$$

हेक्सेन–2, 4–डाइओन

$$\overset{1}{C}H_2(OH)-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H_2(OH) \qquad HOOC-COOH$$

प्रोपेन–1, 2, 3–ट्राइऑल — एथेनडाइओइक अम्ल

विभिन्न क्रियात्मक समूह वाले यौगिकों के नाम निम्नलिखित सारणी में दिए गए हैं –

सारणी 8.5

	क्रियात्मक समूह व सामान्य IUPAC नाम	यौगिक का सूत्र	IUPAC नाम
1.	ऐल्कोहॉल (–OH)	$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_2-OH$	प्रोपेन–1–ऑल
	ऐल्केनॉल	$\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_2-OH$	3–मेथिल ब्यूटेन–1–ऑल
2.	ऐल्डिहाइड (–CHO)	$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}(=O)-H$	प्रोपेनैल
	ऐल्केनैल	$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}HO$	2–मेथिल प्रोपेनैल

BSER

3.	कीटोन ($>C=O$) ऐल्केनॉन	4 3 2 1 $CH_3-CH_2-C(=O)-CH_3$ 1 2 3 4 5 $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_3$	ब्यूटेनॉन पेन्टेन–2–ऑन
4.	कार्बोक्सिलिक अम्ल (–COOH) ऐल्केनोइक अम्ल	3 2 1 CH_3-CH_2-COOH 4 3 2 1 $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$	प्रोपेनोइक अम्ल 3–मेथिल ब्यूटेनोइक अम्ल
5.	अम्ल क्लोराइड (–COCl) ऐल्केनॉयल हैलाइड	2 1 $CH_3-C(=O)-Cl$	एथेनॉयल क्लोराइड
6.	अम्ल एनहाइड्राइड $-C(=O)-O-C(=O)-$ ऐल्केनोइक एनहाइड्राइड	$CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$	एथेनोइक एनहाइड्राइड
7.	एस्टर (–COOR) ऐल्किल ऐल्केनोएट	1 $H-C(=O)-O\ CH_3$ 2 1 $CH_3-C(=O)-O\ CH_3$	मेथिल मेथेनोएट मेथिल ऐथेनोएट
8.	अम्ल ऐमाइड ($-CONH_2$) ऐल्केनामाइड	3 2 1 $CH_3-CH_2-C(=O)-NH_2$	प्रोपेनामाइड
9.	नाइट्राइल ($-C\equiv N$)	2 1 $CH_3-C\equiv N$	एथेननाइट्राइल
	ऐल्केन नाइट्राइल	3 2 1 CH_3-CH_2-CN	प्रोपेन नाइट्राइल
10.	आइसो नाइट्राइल ($-N\rightleftarrows C$) ऐल्केन आइसोनाइट्राइल या ऐल्किल कार्बील ऐमीन	3 2 1 $CH_3-N\rightleftarrows C$ $CH_3-CH_2-N\rightleftarrows C$	मेथेन आइसोनाइट्राइल एथेन आइसोनाइट्राइल
11.	ऐमीन ($-NH_2$) ऐल्केन ऐमीन	$CH_3-CH_2-NH_2$ 3 2 $CH_3-CH(^1CH_3)-NH_2$ $CH_3-CH_2-N(CH_3)-CH_3$ 1 2 $CH_3-NH-CH_2-CH_3$ 1 2 $CH_3-CH_2-N(CH_3)-CH_2-CH_3$	एथेन ऐमीन प्रोपेन–2–ऐमीन N, N–डाइमेथिल एथेन ऐमीन N–मेथिल एथेन ऐमीन N– एथिल N–मेथिल एथेन ऐमीन

नोट :

1. द्वितीयक ($-\overset{|}{N}H$) तथा तृतीयक ($-\overset{|}{N}-$) ऐमीन में नाइट्रोजन से जुड़े ऐल्किल समूहों में से लम्बी कार्बन श्रृंखला वाले ऐल्किल समूह को ऐल्केन ऐमीन माना जाता है तथा अन्य ऐल्किल समूह को नाइट्रोजन पर प्रतिस्थापी के रूप में लिखा जाता है।
2. जब किसी यौगिक में क्रियात्मक समूह के लिए एक ही स्थान सम्भव हो तो नामकरण के दौरान उस क्रियात्मक समूह की स्थिति को सामान्यतः नहीं दर्शाया जाता है। उदाहरण के लिए एक क्रियात्मक समूह वाले यौगिक में -COOH, -CHO, -CN, $-CONH_2$ आदि समूह यौगिक के एक सिरे पर ही अर्थात् कार्बन संख्या 1 पर ही उपस्थित होंगे अतः नामकरण के दौरान इन समूहों की स्थिति को नहीं दर्शाया गया है।

IUPAC नाम से संरचना लिखना : किसी यौगिक के IUPAC नाम से संरचना लिखने के लिए सर्वप्रथम मूल शब्द के अनुसार मूल हाइड्रोकार्बन की कार्बन श्रृंखला बनाते हैं। किसी एक सिरे से क्रमांकन कर दिया जाता है, इसके बाद नाम में उपस्थित प्रतिस्थापी तथा क्रियात्मक समूह को यथास्थिति पर लगा देते हैं। इस प्रकार यौगिक का संरचना सूत्र प्राप्त होता है। उदाहरणार्थ – 4–क्लोरो–3–मेथिल पेन्टेन–2–ऑल

श्रृंखला के मूल शब्द **'पेन्ट'** के अनुसार मूल हाइड्रोकार्बन पांच कार्बन का अर्थात् पेन्टेन है। प्रथम अनुलग्न (पेन्ट + ऐन) है अर्थात् कार्बन श्रृंखला संतृप्त है। अतः पांच कार्बन की संतृप्त श्रृंखला बनाकर किसी एक सिरे से क्रमांकन करते हैं। अब C_4 पर क्लोरो (-Cl), C_3 पर मेथिल ($-CH_3$) तथा द्वितीयक अनुलग्न **'ऑल'** होने के कारण C_2 पर (-OH) समूह लगा देते हैं।

$$\overset{5}{C}-\underset{Cl}{\overset{4}{C}}-\underset{CH_3}{\overset{3}{C}}-\underset{OH}{\overset{2}{C}}-\overset{1}{C}$$

अन्त में कार्बन की चतुःसंयोजकता को H परमाणु से पूर्ण कर देते हैं।

$$CH_3-\underset{Cl}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH_3$$

महत्त्वपूर्ण बिन्दु

1. कार्बनिक यौगिकों का हमारे दैनिक जीवन में महत्त्वपूर्ण स्थान होता है।
2. कार्बन परमाणु की संयोजकता चार होती है।
3. कार्बनिक यौगिकों की मूल संरचना को समझने के लिए दो सिद्धान्त महत्वपूर्ण हैं –
   (i) केकुले का सिद्धान्त (ii) वॉन्ट हॉफ तथा ली बेल का सिद्धान्त।

4. कार्बनिक यौगिकों में सहसंयोजक बन्ध होते हैं।
5. कार्बनिक यौगिकों में कार्बन परमाणु की संकरण अवस्था sp^3, sp^2 अथवा sp हो सकती है।
6. एक सजातीय श्रेणी के दो क्रमागत सदस्यों में $-CH_2$ समूह का अन्तर होता है तथा उनमें क्रियात्मक समूह समान होता है।
7. कार्बनिक यौगिक प्रमुख रूप से दो प्रकार के होते हैं –
   (i) विवृत शृंखला अथवा अचक्रीय या ऐलिफैटिक यौगिक
   (ii) संवृत शृंखला अथवा चक्रीय यौगिक
8. कार्बनिक यौगिकों के नामकरण की तीन पद्धतियां होती हैं– (i) रूढ़ पद्धति : स्रोत अथवा गुणों के आधार पर नाम रखे जाते हैं।
   (ii) व्युत्पन्न पद्धति : जनक यौगिक का व्युत्पन्न मानकर नामकरण किया जाता है।
   (iii) IUPAC पद्धति : पूर्वलग्न एवं अनुलग्न के आधार पर नामकरण किया जाता है।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. कार्बन परमाणु की संयोजकता होती है –
   (अ) 2 (ब) 3
   (स) 4 (द) 5
2. C_2H_4 में कार्बन परमाणुओं का संकरण है –
   (अ) sp (ब) sp^2
   (स) sp_3 (द) sp_3d
3. निम्नलिखित में से किस अणु में C-C बन्ध लम्बाई न्यूनतम है –
   (अ) C_6H_6 (ब) C_2H_6
   (स) C_2H_2 (द) C_2H_4
4. एक सजातीय श्रेणी में –
   (अ) सामान्य सूत्र समान होते हैं।
   (ब) भौतिक सूत्र समान होते हैं।
   (स) आण्विक सूत्र समान होते हैं।
   (द) संरचनात्मक सूत्र समान होते हैं।
5. निम्नलिखित में से असंतृप्त अणु है –
   (अ) CH_3-CH_2-COOH
   (ब) $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$
   (स) $\begin{array}{l} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3 \end{array}$
   (द) $CH_3-C\equiv CH$
6. यूरिया का सूत्र है –
   (अ) $NH_2COCH_2CH_3$ (ब) NH_2CONH_2
   (स) NH_2CH_2COOH (द) CH_3CN
7. $CH_3OC_2H_5$ का IUPAC नाम है –
   (अ) मेथिल एथिल ईथर (ब) एथॉक्सी एथेन
   (स) एथिन मेथिल ईथर (द) मेथॉक्सी एथेन
8. $CH_2=CH-C\equiv CH$ का IUPAC नाम है –
   (अ) ब्यूट–1–ईन–3–आइन
   (ब) ब्यूट–3–आइन–1–ईन
   (स) ब्यूट–3–ईन–1–आइन
   (द) ब्यूट–1–आइन–3–ईन
9. HCOOH का रूढ़ नाम है –
   (अ) लैक्टिक अम्ल (ब) ऑक्सेलिक अम्ल
   (स) एसीटिक अम्ल (द) फॉर्मिक अम्ल
10. पिरीडीन में कौनसा विषम परमाणु उपस्थित है –
   (अ) N (ब) O
   (स) S (द) N तथा S
11. 4–क्लोरो–3–मेथिल पेन्टेन–2–ऑल का संरचना सूत्र होता है –
   (अ) $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$
   (ब) $CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$
   (स) $CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$
   (द) $CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

12. संकरण की परिभाषा लिखिए। CH_4 में कार्बन परमाणु का संकरण बताइए।
13. एवं बन्ध में क्या अन्तर है?
14. CH_3COCH_3 का IUPAC नाम क्या है?
15. विषम चक्रीय यौगिकों के दो उदाहरण लिखिए।
16. एथाइन की कक्षकीय संरचना बनाइए।
17. सजातीय श्रेणी किसे कहते हैं?
18. एथेनॉल का पूर्ण संरचना सूत्र लिखिए।
19. समचक्रीय यौगिक किसे कहते हैं?
20. निओपेन्टेन का संरचना सूत्र लिखिए।
21. I.U.P.A.C. का पूरा नाम लिखिए।
22. एल्कीनाइन किसे कहते हैं?
23. $-OCH_3$ समूह का पूर्वलग्न लिखिए।

BSER

24. -CHO समूह का अनुलग्न लिखिए।

25. C_2H_4 में   व   बन्धों की संख्या लिखिए।

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

26. केकुले का सिद्धान्त क्या है? समझाइए।

27. संकरण किसे कहते हैं? संकरण के नियम लिखिए।

28. कार्बनिक यौगिकों में कितने प्रकार का संकरण होता है? समझाइए।

29. निम्नलिखित यौगिक में प्रत्येक कार्बन परमाणु का संकरण बताइए –

$CH_2 = C = CH - C \equiv CH$

30. निम्नलिखित सरल अणुओं की आकृति को समझाइए –

(i) मेथेन (ii) एथेन

31. क्रियात्मक समूह किसे कहते हैं? समझाइए।

32. सजातीय श्रेणी के चार लक्षण लिखिए।

33. निम्नलिखित कार्बनिक यौगिकों का पूर्ण संरचना सूत्र लिखिए–

(i) एथेन (ii) एथीन

34. आबन्ध रेखा संरचना क्या होते हैं? समझाइए।

35. किन्हीं तीन सजातीय श्रेणियों के सामान्य सूत्र लिखिए।

36. संकरण का बन्ध लम्बाई तथा बन्ध ऊर्जा पर प्रभाव को समझाइए।

37. कार्बनिक यौगिकों के वर्गीकरण को समझाइए।

38. कार्बनिक यौगिकों के नामकरण की रूढ़ पद्धति को समझाइए।

39. कार्बनिक यौगिकों के नामकरण की व्युत्पन्न पद्धति को समझाइए।

40. कार्बनिक यौगिकों के नामकरण की IUPAC पद्धति को समझाइए।

41. निम्नलिखित के IUPAC नाम लिखिए –

(i) $\begin{array}{l} CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3 \end{array}$

(ii) $CH_3 - CH = CH - CH_3$

निबन्धात्मक प्रश्न :–

42. कार्बन की चतु:संयोजकता को समझाने के लिए प्रयुक्त सिद्धान्तों का विस्तृत वर्णन कीजिए।

43. निम्नलिखित सरल अणुओं में कार्बन परमाणु का संकरण बताइए तथा इनकी आकृति को समझाइए –

(i) CH_4 (ii) C_2H_6 (iii) C_2H_4 (iv) C_2H_2

44. निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए –

(i) $CH_3 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - CH_3$

(ii) $CH_2 = CH - CH = CH_2$

(iii) $CH_3 - \underset{\displaystyle O}{\underset{||}{C}} - CH_3$

(iv) $CH_3 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - OH$

(v) $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - COOH$

45. निम्नलिखित यौगिकों के सही IUPAC नाम लिखिए –

(i) 2–एथिल–2–ब्यूटीन

(ii) 1, 3–डाइमेथिल–2–प्रोपाइन

(iii) 2, 4, 5–डाइमेथिल हेक्सेन

(iv) 3–हाइड्रॉक्सी–1–प्रोपीन

(v) 3–ब्यूटेनोन

उत्तरमाला

1. (स) 2. (ब) 3. (अ) 4. (अ) 5. (द) 6. (ब) 7. (द)
8. (अ) 9. (द) 10. (अ) 11. (ब)

BSER

अध्याय–9
समावयवता
ISOMERISM

9.1 प्रस्तावना (Introduction) –

समावयवता की सर्वप्रथम खोज 1820 में लीबिग व व्होलर ने की थी। तत्पश्चात् बर्जिलियस व व्होलर ने पाया कि अणुसूत्र CH_4N_2O से दो अलग–अलग गुणों के यौगिकों NH_4CNO (अमोनियम सायनेट) तथा NH_2CONH_2 (यूरिया) को प्रदर्शित किया जा सकता है। इस प्रकार केवल अणुसूत्र द्वारा यौगिक की ढंग से पहचान नहीं की जा सकती है। जैसे C_2H_6O अणुसूत्र से दो भिन्न यौगिक प्राप्त होते हैं जिनके भौतिक व रासायनिक गुणों में काफी भिन्नता होती है।

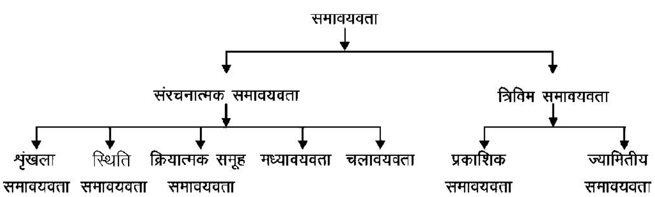
CH_3-O-CH_3 डाइमेथिल ईथर

CH_3-CH_2-OH एथिल ऐल्कोहॉल

इसे समझाने के लिए बर्जिलियस ने सर्वप्रथम आइसोमर (समावयवी) शब्द का प्रचलन किया। आइसोमर ग्रीक भाषा का शब्द है जिसका अर्थ समान भागों (Iso = equal, meros = parts) से होता है। समावयवियों के गुणों में भिन्नता इनके अणु में परमाणुओं की सापेक्ष व्यवस्था में परिवर्तन हो जाने के कारण होता है। जिससे इन यौगिकों की संरचना में अन्तर होगा। अतः समावयवता को निम्नलिखित प्रकार से परिभाषित किया जा सकता है।

''जिन यौगिकों के अणुसूत्र समान होते हैं परन्तु भौतिक तथा रासायनिक गुण भिन्न होते हैं, वे यौगिक परस्पर समावयवी कहलाते हैं और यह परिघटना समावयवता कहलाती है।''

9.2 समावयवता का वर्गीकरण (Classification of Isomerism) –



9.2.1 संरचनात्मक समावयवता (Structural Isomerism)–

यह समावयवता अणुओं के संरचना सूत्रों में भिन्नता के कारण होती है। यह निम्नांकित प्रकार की होती है–

(i) श्रृंखला समावयवता – ऐसे समावयवी जिनमें कार्बन परमाणुओं की भिन्न–भिन्न श्रृंखला उपस्थित हो, श्रृंखला समावयवी कहलाते हैं और यह परिघटना श्रृंखला समावयवता कहलाती है। जैसे –

C_4H_{10} ब्यूटेन $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ n–ब्यूटेन

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ आइसो ब्यूटेन

C_5H_{12} पेन्टेन $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ n–पेन्टेन

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ आइसो पेन्टेन

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$ नियो पेन्टेन

C_4H_8 ब्यूटीन $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ 1–ब्यूटीन

$CH_3-C(CH_3)=CH_2$ आइसो ब्यूटीन

(ii) स्थिति समावयवता – ऐसे समावयवी जिनकी संरचना में क्रियात्मक समूह, प्रतिस्थायी समूह, द्विबन्ध या त्रिबन्ध की कार्बन श्रृंखला में स्थिति भिन्न–भिन्न हो, स्थान या स्थिति समावयवी कहलाते हैं एवं यह परिघटना स्थिति समायवता कहलाती है। जैसे –

C_4H_8 ब्यूटीन $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ 1–ब्यूटीन

$CH_3-CH=CH-CH_3$ 2–ब्यूटीन

BSER

C_4H_6 ब्यूटाइन $CH_3-CH_2-C \equiv CH$ 1–ब्यूटाइन

$CH_3-C \equiv C-CH_3$ 2–ब्यूटाइन

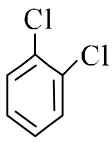
C_3H_7OH प्रोपिल एल्कोहॉल

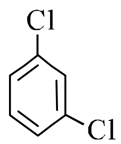
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ 1–प्रोपेनॉल

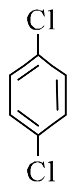
$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ 2–प्रोपेनॉल

$C_2H_4Cl_2$ डाइक्लोरोएथेन $\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}$ 1,2–डाइक्लोरो एथेन

$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-Cl$ 1, 1–डाइक्लोरो एथेन

$C_6H_4Cl_2$ डाइक्लोरो बेन्जीन  o–डाइक्लोरो बेन्जीन

 m– डाइक्लोरो बेन्जीन

 p– डाइक्लोरो बेन्जीन

(iii) क्रियात्मक समूह समावयवता – ऐसे समावयवी जिनमें भिन्न–भिन्न क्रियात्मक समूह उपस्थित होते हैं, क्रियात्मक समूह समावयवी कहलाते हैं तथा यह परिघटना क्रियात्मक समूह समावयवता कहलाती है। जैसे –

C_2H_6O; CH_3-CH_2-OH एथिल ऐल्कोहॉल

CH_3-O-CH_3 डाइमेथिल ईथर

C_3H_6O CH_3-CH_2-CHO प्रोपेनैल

$CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3$ प्रोपेनोन (ऐसीटोन)

C_4H_8 $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ 1–ब्यूटीन

$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ साइक्लो ब्यूटेन

$C_2H_4O_2$ CH_3COOH ऐसीटिक अम्ल

$HCOOCH_3$ मेथिल फॉर्मेट

(iv) मध्यावयवता – बहुसंयोजी परमाणु या क्रियात्मक समूह पर भिन्न–भिन्न ऐल्किल समूहों के जुड़ने के कारण जो समावयवी प्राप्त होते हैं, उन्हें मध्यावयवी और इस परिघटना को **मध्यावयवता** कहते हैं। जैसे –

$C_4H_{10}O$ ईथर

$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ डाइएथिल ईथर

$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$ मेथिल–n–प्रोपिल ईथर

$CH_3-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$ आइसोप्रोपिल मेथिल ईथर

$C_3H_6O_2$ एस्टर $H-COOCH_2CH_3$ एथिल फॉर्मेट

$CH_3-COOCH_3$ मेथिल एसीटेट

C_5H_{10}–O कीटोन

$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_2-CH_3$ डाइएथिल कीटोन

$CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$ मेथिल n–प्रोपिल कीटोन

$CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$ आइसोप्रोपिल मेथिल कीटोन

$C_4H_{11}N$ द्वितीयक एमीन)

$CH_3-NH-CH_2-CH_2-CH_3$ मेथिल n–प्रोपिल एमीन

$CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$ डाइएथिल एमीन

$CH_3-NH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$ मेथिल आइसोप्रोपिल एमीन

(v) चलावयवता – यह एक विशेष प्रकार की क्रियात्मक समूह समावयवता है जो एक ही यौगिक द्वारा प्रदर्शित होती है। इस समावयवता में प्रायः एक हाइड्रोजन परमाणु एक स्थान से दूसरे स्थान पर स्थानान्तरित होता है, साथ–साथ पाइ बंध का भी स्थानान्तरण होता है। जैसे – ऐसीटो ऐसीटिक एस्टर निम्नलिखित दो रूपों में पाया जाता है –

$CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-OC_2H_5$ (कीटो रूप) (92%)

$\rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{O-H}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{||}}{C}-OC_2H_5$ (ईनॉल रूप) (8%)

इसे **कीटो–ईनॉल** समावयवता भी कहते हैं। अन्य उदाहरण –

$CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3$ ऐसीटोन (कीटो रूप)

$\rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2$ (ईनॉल रूप)

BSER

$CH_3-CHO \rightleftharpoons CH_2=CHOH$

ऐसीटेल्डिहाइड   वाइनिल एल्कोहॉल

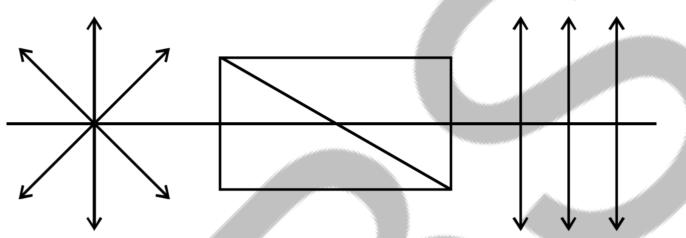
9.2.2 त्रिविम समावयवता (Stereo Isomerism) — ऐसे समायवयी जिनके अणुसूत्र व संरचना सूत्र समान हों लेकिन इनमें परमाणुओं या समूहों की आकाशीय व्यवस्था भिन्न–भिन्न हो, त्रिविम समावयवी कहलाते हैं तथा इस परिघटना को **त्रिविम समावयवता** कहते हैं। त्रिविम समावयवता दो प्रकार की होती है–

(i) प्रकाशिक समावयवता

(ii) ज्यामितीय समावयवता

(i) प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism) — प्रकाशिक समावयवता का अध्ययन करने से पहले इससे सम्बन्धित कुछ बातों को जानना आवश्यक है।

समतल ध्रुवित प्रकाश (Plane Polarised Light) : साधारण प्रकाश अपनी संचरण पथ रेखा के लम्बवत् सभी दिशाओं में कम्पन्न करता है। वह प्रकाश जिनमें कम्पन एक ही तल में होता है, **समतल ध्रुवित प्रकाश** कहलाता है। समतल ध्रुवित प्रकाश प्राप्त करने के लिए साधारण प्रकाश को निकॉल प्रिज्म में से प्रवाहित करते है।



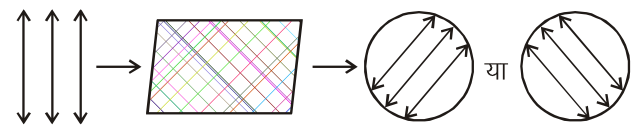
चित्र 9.1 : समतल ध्रुवित प्रकाश

9.3 ध्रुवण घूर्णकता (Optical Activity) —

ऐसे पदार्थ जो समतल ध्रुवित प्रकाश के संचरण पथ में रखने पर ध्रुवण तल को किसी कोण पर घुमा देते हैं, **ध्रुवण घूर्णक पदार्थ** कहलाते हैं। किसी पदार्थ द्वारा समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को घुमा देना **ध्रुवण घूर्णकता** कहलाता है। वे पदार्थ जिनका ध्रुवण तल पर कोई प्रभाव नहीं होता है, **ध्रुवण अघूर्णक** कहलाते हैं। ध्रुवण घूर्णक पदार्थ दो प्रकार के होते हैं–

(अ) दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (Dextro rotatory) — जो पदार्थ समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को दांयी ओर घुमाते हैं, उनका दक्षिण ध्रुवण घूर्णक कहते हैं। ऐसे पदार्थों के नाम से पहले (+) या d– लिखा जाता है।

(ब) वाम ध्रुवण घूर्णक (Laevo rotatory) — जो पदार्थ समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को बांयी ओर घुमाते हैं, उनको वाम ध्रुवण घूर्णक कहते हैं। ऐसे पदार्थ के नाम से पहले (–) या *l*– लिखा जाता है।



चित्र 9.2 : ध्रुवण घूर्णकता

विशिष्ट घूर्णन (Specific Rotation) — ध्रुवण घूर्णक पदार्थ द्वारा समतल ध्रुवित प्रकाश का तल जिस कोण पर घूमता है, उसे घूर्णन कोण ( ) कहते हैं। विभिन्न ध्रुवण घूर्णक पदार्थों की ध्रुवण घूर्णन क्षमता की तुलना विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन [ ] द्वारा करते हैं और इसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है–

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{\text{प्रेक्षित घूर्णन कोण}}{\text{लम्बाई (डेसीमीटर में) x सान्द्रता (g/mL)}}$$

असममित कार्बन परमाणु (Asymmetric Carbon Atom)—

वह कार्बन परमाणु जिसकी चारों संयोजकताऐं चार भिन्न प्रकार के परमाणु या समूहों से जुड़ी होती है, असममित या **किरैल कार्बन परमाणु** कहते हैं। जैसे –

```
       COOH
        |
    H — C* — OH     लैक्टिक अम्ल
        |
       CH3
```

ध्रुवण घूर्णकता का गुण ऐसे कार्बनिक यौगिकों में पाया जाता है जिनमें कम से कम एक असममित कार्बन परमाणु होता है। असममित कार्बन परमाणु को C* से प्रदर्शित करते हैं।

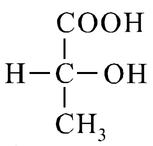
9.4 प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism)

वे यौगिक जिनके लगभग सभी भौतिक तथा रासायनिक गुण, अणुसूत्र व संरचना सूत्र समान होते हैं, परन्तु इनका व्यवहार ध्रुवित प्रकाश के प्रति भिन्न होता है, **प्रकाशिक समावयवी** कहलाते हैं। यौगिकों के इस गुण को **प्रकाशिक समावयवता** कहते हैं। कोई ध्रुवण घूर्णक यौगिक भिन्न रूपों में पाया जा सकता है– (1) d या (+) रूप (2) *l* या (–) रूप (3) रेसिमिक रूप (4) मेसो रूप।

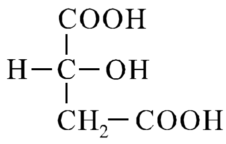
प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करने वाले यौगिकों के

BSER

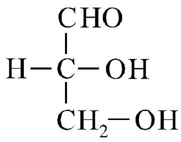
उदाहरण –



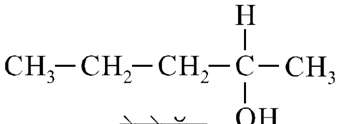
लैक्टिक अम्ल



मैलिक अम्ल



ग्लिसरैल्डिहाइड



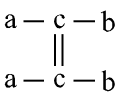
2–पेन्टेनॉल

(ii) ज्यामितीय समावयवता (Geometrical Isomerism) –

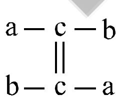
ऐसे यौगिक, जिनके अणुओं में कम से कम एक >C=C< होता है तथा इन दोनों कार्बन परमाणुओं पर भिन्न प्रकार के समूह या परमाणु जुड़े होते हैं, ज्यामितीय समावयवता दर्शाते हैं अर्थात् ज्यामितीय समावयवता के लिए दो शर्तों का होना आवश्यक है –

(a) यौगिक में द्विबन्ध का होना – यदि किसी यौगिक में कम से कम एक >C=C< बन्ध उपस्थित हो तो उसमें मुक्त घूर्णन सम्भव नहीं होता है। इस प्रकार घूर्णन के प्रतिबन्धित हो जाने के कारण यौगिक दो प्रकार के विन्यासों में पाया जाता है और ज्यामितीय समावयवता दर्शाता है।

(b) द्विबन्धित >C=C< की दोनों संयोजकताऐं भिन्न समूह या परमाणु से जुड़ा होना – बन्ध के दोनों कार्बन परमाणुओं पर भिन्न–भिन्न प्रकार के समूह या परमाणु जुड़े होने चाहिए। अतः axc = cab, abc = cxy और axc = cay प्रकार के यौगिक ज्यामितीय समावयवता दर्शायेंगे तथा a_2c = cxy व a_2c = cb_2 प्रकार के यौगिक ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित नहीं कर सकते है। ज्यामितीय समावयवी यौगिकों में >C=C< पर जुड़े परमाणुओं या समूहों का विन्यास भिन्न होता है।



(समपक्ष) (cis)



(विपक्ष) (trans)

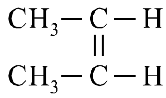
इन यौगिकों में दो प्रकार के समावयवी होते हैं –

1. समपक्ष (cis) समावयवी – जिसमें दो समान समूह द्विबन्ध के एक ही दिशा में जुड़े हों।

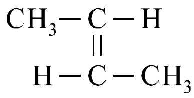
2. विपक्ष (trans) समावयवी – जिसमें दो समान समूह द्विबन्ध के विपरीत दिशा में जुड़े हों।

ज्यामितीय समावयवता को समपक्ष–विपक्ष समावयवता भी कहते हैं। ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करने वाले यौगिकों के उदाहरण –

(a) 2–ब्यूटीन –

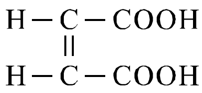


समपक्ष–2–ब्यूटीन

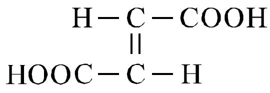


विपक्ष–2–ब्यूटीन

(b) ब्यूटीन डाइओइक अम्ल –

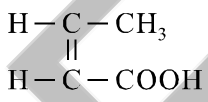


मैलेइक अम्ल (समपक्ष)

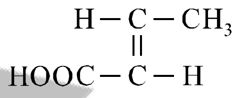


फ्यूमेरिक अम्ल (विपक्ष)

(c) 2–ब्यूटीनोइक अम्ल –

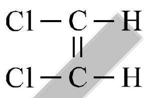


आइसो क्रोटोनिक अम्ल (समपक्ष)

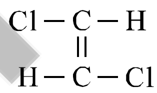


क्रोटोनिक अम्ल (विपक्ष)

(d) 1, 2 – डाइक्लोरो एथीन –

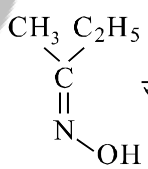


(समपक्ष)

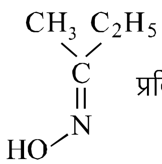


(विपक्ष)

ज्यामितीय समावयवता उन यौगिकों में भी पाई जाती है, जिनमें C = N बन्ध उपस्थित हो। इन परमाणुओं पर भी भिन्न प्रकार के समूह या परमाणु जुड़े होने चाहिए। जैसे – ऑक्सिम में सिस व ट्रान्स समावयवी को क्रमशः सम व प्रति समावयवी कहते हैं।



सम (syn)



प्रति (Anti)

9.5 कार्बन परमाणु के प्रकार (Types of Carbon Atom) –

एक कार्बन परमाणु अन्य कितने कार्बन परमाणुओं से जुड़ा होता है, इस आधार पर कार्बन परमाणु चार प्रकार के होते है –

(1) प्राथमिक कार्बन परमाणु – किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित वह कार्बन परमाणु जो केवल एक अन्य कार्बन से जुड़ा हो प्राथमिक कार्बन परमाणु या 1° कार्बन परमाणु कहते है। उदाहरण –

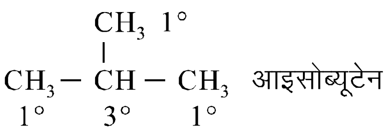
$$\underset{1^\circ}{CH_3}-\underset{1^\circ}{CH_3}$$ एथेन

(2) द्वितीयक कार्बन परमाणु – किसी कार्बनिक यौगिक में

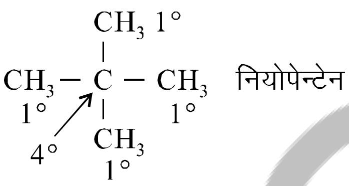
उपस्थित वह कार्बन परमाणु जो दो अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़ा हो द्वितीयक कार्बन परमाणु या 2° कार्बन परमाणु कहते है। उदाहरण –

$$\underset{1^\circ}{CH_3} - \underset{2^\circ}{CH_2} - \underset{1^\circ}{CH_3} \quad \text{प्रोपेन}$$

(3) तृतीयक कार्बन परमाणु – किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित वह कार्बन परमाणु जो तीन अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़ा हो तृतीयक कार्बन परमाणु या 3° कार्बन परमाणु कहते है। उदाहरण –



(4) चतुष्क कार्बन परमाणु – किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित वह कार्बन परमाणु जो चार अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़ा हो चतुष्क कार्बन परमाणु या 4° कार्बन परमाणु कहते है। उदाहरण –



9.6 क्रियात्मक समूह (Functional Group) –

विषम परमाणु (हैलोजन O, N व S) युक्त वह समूह जो हाइड्रोकार्बन के एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणु को प्रतिस्थापित करके जुड़ जाते हैं तथा हाइड्रोकार्बन को विशिष्ट गुण प्रदान करते हैं, क्रियात्मक समूह कहलाते हैं। यौगिक में उपस्थित क्रियात्मक समूह पर ही मुख्यतः उस यौगिक के रासायनिक गुण निर्भर करते हैं। रासायनिक अभिक्रिया में क्रियात्मक समूह अपनी अलग पहचान बताते हैं। वे यौगिक जिनमें एक ही क्रियात्मक समूह होता है सामान्यतया समान रासायनिक अभिक्रियाएं दर्शाते हैं। इसे R-Z से प्रदर्शित किया जा सकता है, जहां R हाइड्रोकार्बन समूह जिस पर यौगिक के भौतिक गुण निर्भर करते हैं तथा Z क्रियात्मक समूह को प्रदर्शित करता है जो यौगिक के रासायनिक गुण के लिए उत्तरदायी होता है। ($R = C_nH_{2n+1}$ एवं Z = -COOH, $-NH_2$, -OH... आदि)।

9.7 सहसंयोजक बंध का विखण्डन (Covalent Bond Fission) –

कार्बनिक यौगिकों की रासायनिक अभिक्रिया जिसमें उपस्थित सहसंयोजक बंध के टूटने को सहसंयोजक बंध विखण्डन कहते हैं।

बंध विखण्डन के प्रकार – सहसंयोजक बंध का विखण्डन दो प्रकार का होता है –

(i) समांश विखण्डन – इस प्रकार के बंध विखण्डन में साझित इलेक्ट्रोन युग्म पृथक होने वाले परमाणुओं में बराबर बंट जाता है अर्थात् दोनों परमाणु एक–एक इलेक्ट्रोन लेकर पृथक हो जाते हैं।

इस प्रकार प्राप्त उत्पाद जिन पर एक विषम अयुग्मित इलेक्ट्रोन होता है तथा ये अत्यन्त क्रियाशील होते है, इन्हें मुक्त मूलक कहते है। विषम इलेक्ट्रोन की उपस्थिति के कारण ये अनुचुम्बकीय गुण दर्शाते है। उदाहरण –

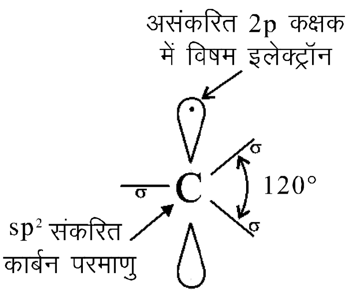
$Cl^\bullet$	$^\bullet CH_3$	$C_6H_5CH_2^\bullet$
क्लोरीन मुक्त मूलक	मेथिल मुक्त मूलक	बेंजिल मुक्त मूलक

मुक्त मूलक निम्नलिखित कारकों की उपस्थिति में बनते हैं –

(अ) उच्च ताप
(ब) अधिक ऊर्जा युक्त विकिरण
(स) परॉक्साइड की उपस्थिति
(द) अध्रुवीय विलायक

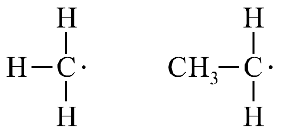
कार्बनिक मुक्त मूलक ($^\bullet CH_3$) में कार्बन परमाणु sp^2 संकरित अवस्था में होते है। अतः मेथिल मुक्त मूलक की संरचना समतल त्रिकोणीय होती है। तथा अयुग्मित इलेक्ट्रोन p कक्षक में रहता है।

यदि विषम इलेक्ट्रॉन क्रमशः प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक (3°) कार्बन पर विद्यमान हों तो मुक्त मूलक भी 1°, 2°, 3° मुक्त मूलक कहलाते हैं।

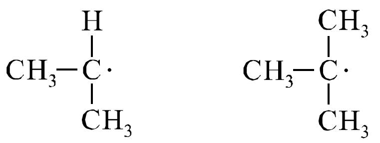


चित्र 9.3:मेथिल ($^\bullet CH_3$) मुक्त मूलक की कक्षकीय संरचना

BSER



मेथिल मुक्त मूलक   एथिल मुक्त मूलक (1°)



आइसोप्रोपिल मुक्त मूलक (2°)   तृतीयक ब्यूटिल मूलक (3°)

मुक्त मूलकों का स्थायित्व का क्रम निम्नानुसार है –

$3° > 2° > 1°$

(2) विषमांश विखण्डन – इस प्रकार के बंध विखण्डन में साझित इलेक्ट्रॉन युग्म के दोनों इलेक्ट्रॉन किसी एक ही परमाणु (प्रायः अधिक विद्युतऋणी परमाणु) के आसपास जाते है। इसके परिणाम स्वरूप दो विपरीत आवेशित आयन बनते है।

$A - B \rightarrow A \bullet\ \bullet B \rightarrow A^{\oplus} + :B^{\ominus}$

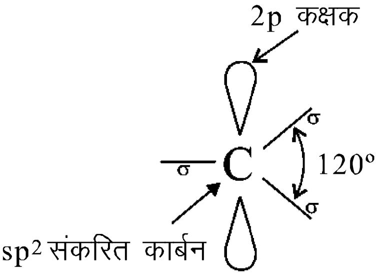
कार्बनिक यौगिकों में विषमांश विखण्डन के फलस्वरूप निम्नलिखित प्रकार के आयन बनते हैं –

(अ) कार्बोकेटायन या कार्बोनियम आयन – धनावेशित कार्बनिक समूह R^+ जिसमें एक कार्बन परमाणु के संयोजी कोश में केवल 6 इलेक्ट्रोन होते है **कार्बोकेटायन** या **कार्बोनियम आयन** कहलाता है। उदाहरण –

$^{\oplus}CH_3$ $CH_3-CH_2^{\oplus}$

मेथिल कार्बोनियम आयन   एथिल कार्बोनियम आयन

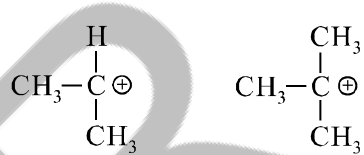
कार्बोनियम आयन अत्यधिक क्रियाशील एवं अस्थायी होते है। कार्बोनियम आयन में धनावेशित कार्बन परमाणु sp^2 संकरित होता है। अतः मेथिल कार्बोनियम आयन की संरचना समतल त्रिकोणीय होती है।



चित्र 9.4 : कार्बोकेटायन की कक्षकीय संरचना

यदि धनावेश क्रमशः प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक (3°) कार्बन पर विद्यमान हो तो उन्हें क्रमशः 1°, 2° तथा 3° कार्बोकेटायन कहते हैं।

मेथिल कार्बोकेटायन   एथिल कार्बोकेटायन (1°)



आइसोप्रोपिल कार्बोकेटायन (2°)   तृतीयक ब्यूटिल कार्बोकेटायन (3°)

विभिन्न कार्बोकेटायनों के स्थायित्व का क्रम निम्नानुसार होता है– $3° > 2° > 1°$

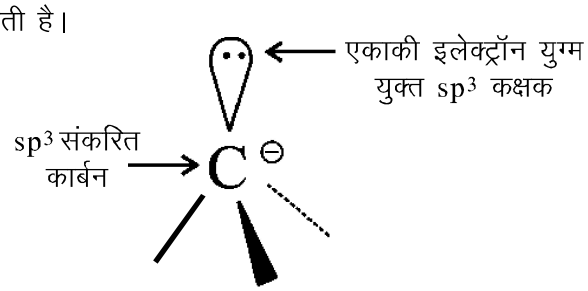
(ब) कार्ब–ऐनियन – ऋणावेशित कार्बनिक समूह R जिसमें एक ऋणावेशित कार्बन के संयोजी कोश में 8 इलेक्ट्रॉन होते है (एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म सहित), कार्ब–ऐनियन कहलाता है। उदाहरण –

$^{\ominus}CH_3$ $CH_3-CH_2^{\ominus}$

मेथिल कार्ब–ऐनियन   एथिल कार्ब–ऐनियन

कार्ब–ऐनियन में इलेक्ट्रॉन की प्रचुरता होती है तथा ऋणावेश एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म युक्त कार्बन परमाणु पर होता है। ये अत्यधिक क्रियाशील एवं अस्थायी होते है।

कार्ब–ऐनियन में ऋणावेशित कार्बन परमाणु sp^3 संकरित होता है। एक sp^3 संकरित कक्षक में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है और यह कक्षक अतिव्यापन में भाग नहीं लेता है। अतः मेथिल कार्ब–ऐनियन की आकृति अमोनिया के समान पिरैमिडी होती है।

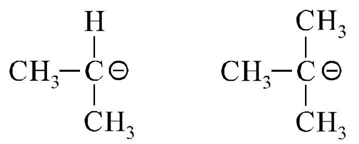


चित्र 9.5 : कार्ब–ऐनियन की कक्षकीय संरचना

यदि ऋणावेश क्रमशः प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक (3°) कार्बन पर विद्यमान हो तो उन्हें क्रमशः 1°, 2° तथा 3° कार्ब–ऐनियन कहते हैं।

BSER

मेथिल कार्ब–ऐनियन   एथिल कार्ब–ऐनियन (1°)



आइसोप्रोपिल   तृतीयक ब्यूटिल

कार्ब–ऐनियन (2°) कार्ब–ऐनियन (3°)

विभिन्न कार्ब–ऐनियनों का स्थायित्व का क्रम निम्न है–

$$1° > 2° > 3°$$

3.8 सहसंयोजक बंध में इलेक्ट्रॉनिक स्थानान्तरण–

जब किसी यौगिक में सहसंयोजक बंध दो समान परमाणुओं के मध्य उपस्थित हो (जैसे H–H, Cl–Cl) तो साझित इलेक्ट्रॉन युग्म दोनों परमाणुओं के ठीक मध्य में स्थित होता है तथा उनके मध्य शत–प्रतिशत सहसंयोजक बंध होता है। परन्तु यदि दोनों परमाणुओं की विद्युतऋणात्मकता भिन्न हो तो साझित इलेक्ट्रॉन युग्म उस परमाणु की तरफ विस्थापित हो जाता है, जिसकी विद्युतऋणात्मकता अधिक होती है। अतः उच्च विद्युतऋणी तत्त्व की ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक हो जाता है। इस कारण सहसंयोजक बंध में ध्रुवीय प्रकृति आ जाती है। बंध बनाने वाले परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता में अन्तर जितना अधिक होगा, बंध में उतनी ही अधिक ध्रुवीयता आ जाएगी। उदाहरण –

Cl —— Cl (अध्रुवीय बंध → शुद्ध सहसंयोजक बंध)

$\overset{+\delta}{H} \longrightarrow \overset{-\delta}{Cl}$ (ध्रुवीय बंध → अशुद्ध सहसंयोजक बंध)

बंध की ध्रुवता से यौगिक के भौतिक एवं रासायनिक गुण जैसे गलनांक, क्वथनांक, विलेयता, रासायनिक अभिक्रियाशीलता आदि प्रभावित होते है।

कार्बनिक यौगिकों के सहसंयोजक बंध में इलेक्ट्रॉनिक विस्थापन उसमें उपस्थित किसी परमाणु की विद्युत ऋणात्मकता के कारण या कुछ बाह्य आक्रमणकारी अभिकर्मक के कारण हो सकता है। कुछ महत्वपूर्ण प्रभाव निम्न है –

(1) प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect) – कार्बनिक अणुओं में जब कार्बन शृंखला में भिन्न विद्युत ऋणात्मकता वाले परमाणुओं के मध्य सहसंयोजक बंध उपस्थित हो तो परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन युग्म उस परमाणु की ओर विस्थापित हो जाता है, जिसकी विद्युत ऋणात्मकता का मान अधिक हो, तथा बंध कुछ सीमा तक ध्रुवीय हो जाता है।

कार्बनिक अणुओं में इस प्रकार के विस्थापन को **प्रेरणिक प्रभाव** कहते है। यह एक स्थायी प्रभाव है। जैसे –

$\overset{+\delta}{C} \longrightarrow \overset{-\delta}{X}$ (X अधिक विद्युत ऋणी है)

प्रेरणिक प्रभाव के प्रमुख लक्षण –

(1) इसके फलस्वरूप इलेक्ट्रॉनों का केवल विस्थापन होता है परन्तु किसी परमाणु के अष्टक से इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरित नहीं होते है।

(2) यह प्रभाव कार्बन परमाणुओं की शृंखला में एक सिरे से दूसरे सिरे तक संचरित होता है, परन्तु जैसे–जैसे इस प्रभाव को उत्पन्न करने वाले परमाणु से दूर जाते है वैसे–वैसे यह प्रभाव कम हो जाता है।

$$^{+\delta}C \rightarrow {}^{+\delta}C \rightarrow {}^{+\delta}C \rightarrow {}^{+\delta}C \rightarrow {}^{-\delta}Cl$$

प्रेरणिक प्रभाव दो प्रकार का होता है –

(अ) -I प्रभाव – कार्बन शृंखला से जुड़े वे परमाणु या परमाणुओं के समूह जिनकी विद्युत ऋणात्मकता हाइड्रोजन परमाणु से अधिक हो ये इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है, जिससे इस परमाणु पर आंशिक ऋणावेश तथा पूरी शृंखला में आंशिक धनावेश उत्पन्न हो जाता है। इस प्रभाव को -I प्रभाव कहते हैं।

-I प्रभाव वाले कुछ महत्त्वपूर्ण समूह निम्नलिखित हैं –

$NO_2- > CN- > -COOH > -F > -Cl > -Br > -I > -OCH_3 > -OH > C_6H_5$

(ब) +I प्रभाव – कार्बन शृंखला से जुड़े वे परमाणु या परमाणुओं के समूह जिनकी विद्युत ऋणता हाइड्रोजन परमाणु से कम हो तो इन समूहों पर आंशिक धनावेश उत्पन्न हो जाता है, जबकि पूरी शृंखला में आंशिक ऋणावेश उत्पन्न हो जाता है इस प्रभाव को +I प्रभाव कहते है।

+I प्रभाव दर्शाने वाले कुछ महत्त्वपूर्ण समूह निम्न हैं –

$(CH_3)_3C- > (CH_3)_2CH- > CH_3CH_2- > CH_3-$

इस प्रेरणिक प्रभाव की संकल्पना से अनेक कार्बनिक यौगिकों की अभिक्रियाओं की क्रियाविधि उनकी क्रियाशीलता, तथा अनेक अन्य तथ्यों को स्पष्ट करने में सहायता मिलती है।

(2) इलेक्ट्रोमरी प्रभाव (Electromeric effect) – किसी कार्बनिक अणु में बहुबंध (द्विबंध/त्रिबंध) द्वारा जुड़े दो परमाणुओं में से किसी एक परमाणु पर π–इलेक्ट्रॉन का पूर्ण रूप से स्थानान्तरण होना इलेक्ट्रॉमरी प्रभाव कहलाता है। यह एक अस्थायी प्रभाव है जो कि बाह्य आक्रमणकारी स्पीशीज की उपस्थिति में होता है। इस आक्रमणकारी स्पीशीज को हटा लेने पर यह प्रभाव समाप्त हो जाता है अर्थात् π–इलेक्ट्रॉन पुनः प्रारम्भिक अवस्था में आ जाते है।

BSER

इस प्रभाव को मुड़े हुए तीर (↷) से प्रदर्शित करते हैं।

$$A = B \longrightarrow A^{\oplus} - B^{\ominus}$$

$$A \equiv B \longrightarrow A^{\oplus} = B^{\ominus}$$

इलेक्ट्रोमरी प्रभाव दो प्रकार का होता हैं –

(1) +E प्रभाव – यदि बहुबंध का –इलेक्ट्रॉन युग्म उस परमाणु पर स्थानान्तरित हो जिस पर आक्रमणकारी अभिकर्मक जुड़ता है तो इसे +E प्रभाव कहते हैं।

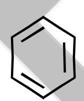
$$CH_3 - CH = CH_2 + H^{(+)} \longrightarrow CH_3 - \overset{(+)}{C}H - CH_3$$

(2) –E प्रभाव – यदि बहुबंध का –इलेक्ट्रॉन युग्म उस परमाणु से दूर विस्थापित हो जिस पर आक्रमणकारी अभिकर्मक जुड़ता है तो इसे –E प्रभाव कहते हैं।

$$>C = O + CN^{\ominus} \longrightarrow >\underset{CN}{\underset{|}{C}} - O^{\ominus}$$

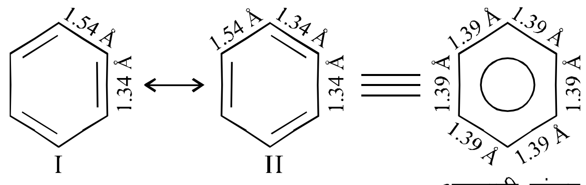
(3) अनुनाद (Resonance) – कई कार्बनिक यौगिक ऐसे होते है, जिन्हें एक से अधिक संरचनात्मक सूत्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है, जिनमें परमाणुओं की व्यवस्था तो समान होती है, परन्तु इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था भिन्न–भिन्न होती हैं इन संरचनाओं को **अनुनादी संरचना** कहते हैं तथा इस परिघटना को **अनुनाद** कहते हैं।

इन यौगिकों के गुणों को किसी एक संरचना के आधार पर स्पष्ट नहीं किया जा सकता है, क्योंकि इन यौगिकों की वास्तविक संरचना इन सभी अनुनादी संरचनाओं का मिश्रित रूप होती है। अतः अनुनादी संरचनाओं का वह मिला–जुला रूप जो यौगिक के समस्त गुणों की व्याख्या कर सके, **अनुनादी संकर** कहलाता है। उदाहरण – बेंजीन : इसमें तीन एकान्तर द्विबंध होते है।



यदि यह संरचना वास्तविक होती तो बेंजीन में बंध लम्बाईयां भिन्न होती है। तीन बंधों की लम्बाईयां C–C एकबंध लम्बाई (1.54 Å) के तुल्य होती है तथा अन्य तीनों बंधों की लम्बाइयां C=C द्विबंध लम्बाई (1.34 Å) के तुल्य होती है।

परन्तु बेंजीन अणु के सभी बंधों की बंध लम्बाईयां तुल्य होती है जिसका मान 1.39 Å है। यह मान C–C तथा C=C बंध लम्बाइयों के मध्य है। अतः बेंजीन की वास्तविक संरचना उपर्युक्त संरचना द्वारा प्रदर्शित नहीं की जा सकती है। यह वास्तविक संरचना निम्नलिखित दो अनुनादी संरचनाओं का अनुनादी संकर होती है –



अनुनादी संकर

अनुनाद सम्बंधित कुछ महत्वपूर्ण बिन्दू –

(1) अनुनादी संरचनाओं में नाभिक की स्थिति अपरिवर्तित रहती है।

(2) अनुनादी संरचनाओं में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान रहती है।

(3) अनुनादी संरचनाओं में ऊर्जा समान या लगभग समान होती है।

(4) अनुनादी संरचनाओं में वह संरचना अधिक स्थायी होगी जिसमें –
   (अ) अधिक सहसंयोजी बंध हो
   (ब) विपरीत आवेश का पृथक्करण कम हो।
   (स) अधिक विद्युतऋणात्मक परमाणु पर ऋणावेश हो।
   (द) कम विद्युतऋणात्मक परमाणु पर धनावेश हो।

(5) अनुनादी संकर की ऊर्जा किसी की अनुनादी संरचना से कम तथा स्थायित्व अधिक होता है।

(6) अनुनादी संकर एवं निम्नतम ऊर्जा वाली अनुनादी संरचना के ऊर्जा के अंतर को "अनुनादी ऊर्जा" या "अनुनाद स्थायीकरण ऊर्जा" कहते है।

(7) जितनी अधिक अनुनादी संरचनाएँ होगी, अनुनादी ऊर्जा उतनी ही अधिक होगी।

(8) समतुल्य अनुनादी संरचनाएं अधिक स्थायी होती है।

(9) परमाणु जिनके मध्य अनुनाद होता है वे एक ही तल में होते है।

(4) अतिसंयुग्मन (Hyper Conjugation) – किसी कार्बनिक यौगिक में –बंध (सामान्यतया C–C व C–H) के इलेक्ट्रॉनों एवं समीपस्थ (–स्थिति) –बंध के इलेक्ट्रॉनों के मध्य संयुग्मन के फलस्वरूप यौगिक का स्थायित्व बढ़ जाता है इस स्थायीकरण को **अतिसंयुग्मन** कहते है। उदाहरण – प्रोपीन में मेथिल समूह के C–H बंध (–बंध) के इलेक्ट्रॉन युग्म द्विबंध के –इलेक्ट्रॉन के साथ संयुग्मन में सम्मिलित होता है।

$$H - \underset{H}{\overset{H}{C}} - CH = CH_2 \longleftrightarrow H - \underset{H}{\overset{H^{\oplus}}{C}} = CH - CH_2^{\ominus} \longleftrightarrow$$

$$H^{\oplus}\ \underset{H}{\overset{H}{C}} = CH - CH_2^{\ominus} \longleftrightarrow H - \underset{H^{\oplus}}{\overset{H}{C}} = CH - CH_2^{\ominus}$$

BSEP

इन सभी संरचनाओं में –कार्बन परमाणु तथा H^+ के मध्य कोई वास्तविक बंध नहीं है, अतः अतिसंयुग्मन को **''आबंध विहीन अनुनाद''** भी कहते हैं।

अतिसंयुग्मन द्वारा ऐल्कीनो के आपेक्षिक स्थायित्व तथा प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक कार्बोनियम आयन के आपेक्षिक स्थायित्व को समझाया जा सकता है।

महत्वपूर्ण बिन्दु

1. वे कार्बनिक यौगिक जिनके अणुसूत्र समान होते हैं परन्तु भौतिक तथा रासायनिक गुण भिन्न होते हैं, समावयवी कहलाते हैं तथा इस परिघटना को समावयवता कहते हैं;
2. समावयवता दो प्रकार की होती है – (1) संरचनात्मक समावयवता (2) त्रिविम समावयवता।
3. वे यौगिक जिनके अणुसूत्र समान तथा संरचना सूत्र भिन्न होते हैं, संरचनात्मक समावयवी कहलाते हैं।
4. ऐसे समावयवी जिनके अणुसूत्र तथा संरचना सूत्र समान हों परन्तु उनके समूहों की आकाशीय व्यवस्था भिन्न हो, त्रिविम समावयवी कहलाते हैं।
5. ऐसे पदार्थ जो समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को किसी कोण पर घुमा देते हैं, ध्रुवण पदार्थ कहलाते हैं।
6. वे यौगिक जिनमें अणुसूत्र, संरचना सूत्र, भौतिक गुण व रासायनिक गुण समान परन्तु ध्रुवित प्रकाश के प्रति व्यवहार भिन्न होता है, प्रकाशिक समावयवी कहलाते हैं।
7. कार्बन परमाणु चार प्रकार के होते हैं – (1) प्राथमिक या 1° (2) द्वितीयक या 2° (3) तृतीयक या 3° (4) चतुष्क या 4°
8. कार्बनिक यौगिकों में सहसंयोजक बंध का विखण्डन दो प्रकार से होता है – (1) समांश विखण्डन (2) विषमांश विखण्डन।
9. समांश विखण्डन से मुक्त मूलक तथा विषमांश विखण्डन से कार्बोकेटायन तथा कार्बएनायन बनते हैं।
10. किसी हाइड्रोकार्बन श्रृंखला में भिन्न विद्युतऋणात्मकता वाले परमाणुओं के मध्य सहसंयोजक बंध हो तो साझित इलेक्ट्रॉन युग्म उस परमाणु की ओर विस्थापित होता है जिसकी विद्युतऋणात्मकता का मान अधिक होता है। इस प्रकार के विस्थापन को प्रेरणित प्रभाव कहते हैं।
11. किसी कार्बनिक यौगिक में बहुबंध द्वारा जुड़े दो परमाणुओं में से किसी एक परमाणु पर –इलेक्ट्रॉनों का पूर्ण स्थानान्तरण इलेक्ट्रोमरी प्रभाव कहलाता है।
12. किसी यौगिक के समस्त गुणों की व्याख्या करने के लिए प्रयुक्त संरचनाओं का मिश्रित (मिलाजुला) रूप अनुनादी संरचना कहलाता है।
13. आबंध विहीन अनुनाद को अतिसंयुग्मन कहते हैं।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिश्ठ प्रश्न :–

1. श्रृंखला समावयवता प्रदर्शित करने वाला यौगिक है –
   (अ) मेथेन (ब) प्रोपेन
   (स) एथेन (द) ब्यूटेन
2. निम्नलिखित में से एथिल ऐल्कोहॅल का क्रियात्मक समूह समावयवी है –
   (अ) ऐसिटेल्डिहाइड (ब) ऐसीटोन
   (स) डाइ मेथिल ईथर (द) ऐसीटिक अम्ल
3. ज्यामितीय समावयवता दर्शाने वाला यौगिक है –
   (अ) लेक्टिक अम्ल (ब) मेलेइक अम्ल
   (स) 1–ब्यूटीन (द) ग्लिसरेल्डिहाइड
4. कार्बोकेटायन कार्बन में उपस्थित संकरण है –
   (अ) sp (ब) sp^3
   (स) sp^2 (द) sp^3d
5. पेन्टेन के कुल संरचनात्मक समावयवियों की संख्या है –
   (अ) 2 (ब) 3
   (स) 4 (द) 5
6. कार्ब–एनियनों के स्थायित्व का क्रम होता है –
   (अ) $1° < 2° < 3°$ (ब) $2° > 1° > 3°$
   (स) $1° > 2° > 3°$ (द) $3° > 1° > 2°$
7. मेथिल कार्ब–एनियनों की आकृति होती है –
   (अ) पिरेमिडीय (ब) समतल त्रिकोणीय
   (स) चतुष्फलकीय (द) वर्ग समतलीय
8. बेन्जीन के अनुनादी संकर में कार्बन–कार्बन बंध की लम्बाई का मान है –
   (अ) 1.54 Å (ब) 1.34 Å
   (स) 1.20 Å (द) 1.39 Å

अतिलघूरात्मक प्रश्न :–

9. समावयवता की सर्वप्रथम खोज करने वाले वैज्ञानिक कौन हैं?
10. स्थिति समावयवता किसे कहते हैं? एक उदाहरण दीजिए।
11. असममित कार्बन परमाणु किसे कहते हैं? असममित कार्बन परमाणु युक्त एक यौगिक का संरचना सूत्र लिखिए।
12. इलेक्ट्रोमरी प्रभाव किसे कहते हैं?
13. अनुनादी संकर किसे कहते हैं?

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

14. चलावयवता किसे कहते हैं? उदाहरण द्वारा समझाइए।
15. मेथिल मुक्त मूलक बनने की प्रक्रिया को समझाइए तथा कक्षकीय संरचना बनाइए।

BSER

16. समतल ध्रुवित प्रकाश किसे कहते हैं? इसके बनने की प्रक्रिया को सचित्र समझाइए।
17. अतिसंयुग्मन किसे कहते हैं? यह अनुनाद से किस प्रकार भिन्न है?
18. अनुनादी संरचना के स्थायित्व के लिए आवश्यक बिन्दु लिखिए।

निबन्धात्मक प्रश्न :—

19. संरचनात्मक समावयवता किसे कहते हैं? इसके विभिन्न प्रकार का उदाहरण सहित वर्णन कीजिए।
20. ध्रुवण घूर्णकता से आप क्या समझते हैं? किसी प्रकाशिक समावयवी का विशिष्ट घूर्णन ज्ञात करने की प्रक्रिया का वर्णन कीजिए।
21. ज्यामितीय समावयवता किसे कहते हैं? उदाहरण सहित व्याख्या कीजिए।
22. कार्बनिक यौगिक में सहसंयोजक बंध के विखण्डन के प्रकार का वर्णन कीजिए।
23. प्रेरणिक प्रभाव किसे कहते हैं? इसके प्रमुख लक्षण लिखिए तथा -I प्रभाव को विस्तारपूर्वक समझाइए।
24. अनुनाद से आप क्या समझते हैं? बेन्जीन में अनुनाद को विस्तारपूर्वक समझाइए।
25. अनुनाद से संबंधित महत्त्वपूर्ण बिन्दुओं का उल्लेख कीजिए।

उत्तरमाला

1. (द) 2. (स) 3. (ब) 4. (स) 5. (ब) 6. (स) 7. (अ) 8. (द)

BSER

अध्याय–10

हाइड्रोकार्बन (संतृप्त एवं असंतृप्त)

HYDROCARBON (SATURATED AND UNSATURATED)

BSER

कार्बन एवं हाइड्रोजन से मिलकर बने यौगिकों को हाइड्रोकार्बन कहते है। पेट्रोल, डीजल, संघनित प्राकृतिक गैस, घरेलू गैस (खाना बनाने की गैस), गोबर गैस आदि सभी हाइड्रोकार्बन अथवा उनके मिश्रण होते है। संरचना के आधार पर हाइड्रोकार्बन को दो मुख्य वर्गो मे विभाजित किया गया है :–

10.1 विवृत श्रृंखला हाइड्रोकार्बन (Open Chain Hydrocarbon) –

इन हाइड्रोकार्बन में कार्बन परमाणुओं की श्रृंखला खुली होती है। इस श्रृंखला में सिरे के कार्बन एक दूसरे से जुड़े नहीं होते है इसलिए इन्हें अचक्रीय यौगिक भी कहते है। विवृत श्रृंखला के यौगिक सर्वप्रथम वसा से प्राप्त किये गये थे। अतः इन्हें ऐलिफैटिक यौगिक (ऐलिफैटोस का अर्थ वसा होता है) भी कहते है।

इन हाइड्रोकार्बन को पुनः दो वर्गो में विभाजित किया जाता है –

10.1.1 संतृप्त हाइड्रोकार्बन (Saturated Hydrocarbon)–

वे हाइड्रोकार्बन जिनमें कार्बन परमाणुओं की चारों संयोजकताएं एकल बंध से ही बंधित होती है अर्थात इनमें कार्बन और कार्बन–हाइड्रोजन एकल बंध पाये जाते है। इनको ऐल्केन **(Alkane)** या पैराफिन भी कहते है। पैराफिन का अर्थ है कम क्रियाशीलता अर्थात ये यौगिक कम क्रियाशील होते है (पैरम–बहुत कम, एफिनिस–क्रियाशीलता)। इन पर तीव्र अम्ल और क्षारक का कोई प्रभाव नहीं होता है क्योंकि ये संतृप्त होते है। संतृप्त हाइड्रोकार्बन का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+2} होता है।

जहां पर n अणु में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या है (n = 1, 2, 3…) इस वर्ग के प्रथम तीन सदस्य क्रमशः मेथेन (CH_4), एथेन (C_2H_6) एवं प्रोपेन (C_3H_8) है। ऐल्केन के सभी कार्बन परमाणुओं की संकरण अवस्था sp^3 होती है। इसमें C – C के मध्य एक σ बंध होता है।

$CH_3–CH_2–CH_3$
प्रोपेन

$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$
ब्यूटेन

$CH_3 – CH(CH_3) – CH_3$
मेथिल प्रोपेन (आइसो ब्यूटेन)

$CH_3 – CH(CH_3) – CH_2 – CH_3$
2–मेथिल ब्यूटेन (आइसोपेंटेन)

$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$
पेंटेन

$CH_3 – C(CH_3)_2 – CH_3$
2,2–डाइमेथिल प्रोपेन (नियो पेंटेन)

10.1.2 असंतृप्त हाइड्रोजन (Saturated Hydrocarbon)

– कार्बन एवं हाइड्रोजन परमाणु से बने ऐसे यौगिक जिनमें द्विबन्ध या त्रिबन्ध पाये जाते हैं। असंतृप्त हाइड्रोकार्बन कहलाते हैं। ये दो प्रकार के होते हैं –

(अ) ऐल्कीन (Alkene) – ऐसे असंतृप्त हाइड्रोकार्बन जिनमें एक कार्बन–कार्बन द्विबन्ध (C = C) पाया जाता है, ऐल्कीन कहलाते है। इन्हें ओलिफिन भी कहते है क्योंकि ये हैलोजन से क्रिया करके तैलीय पदार्थ बनाते है। इस वर्ग का सामान्य सूत्र C_nH_{2n} होता है, जहां n = 2, 3, 4… है। इस वर्ग के प्रथम दो सदस्य एथीन (C_2H_4) एवं प्रोपीन (C_3H_6) है। द्विबन्ध वाले कार्बन परमाणुओं की संकरण अवस्था sp^2 तथा शेष सभी कार्बन परमाणुओं की sp^3 संकरण अवस्था होती है। कार्बन द्विबन्ध में एक σ एवं एक π बन्ध होता है।

$CH_2 = CH_2$
एथीन

$CH_2 = CH – CH_3$
प्रोपीन

$CH_2 = CH–CH_2–CH_3$
1–ब्यूटीन

$CH_3–CH = CH – CH_3$
2–ब्यूटीन

(ब) ऐल्काइन (Alkyne) – इन असंतृप्त हाइड्रोकार्बन की संरचना में एक कार्बन कार्बन त्रिबन्ध ($HC \equiv CH$) पाया जाता है। इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n-2} होता है ($n = 2, 3, 4...$)। इन यौगिकों में त्रिबन्ध वाले दोनों कार्बन परमाणुओं की संकरण अवस्था sp होती है। अन्य कार्बन की संकरण अवस्था sp^3 होती है। इस वर्ग का प्रथम सदस्य एथाइन या ऐसीटिलीन है। इस कारण ऐल्काइन सजातीय वर्ग को ऐसीटिलीन्स भी कहते है। इस वर्ग के कुछ निम्नलिखित उदाहरण हैं –

$HC \equiv CH$ — एथाइन

$CH_3 - C \equiv CH$ — प्रोपाइन

$HC \equiv C - CH_2 - CH_3$ — 1–ब्यूटाइन

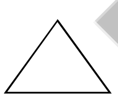
$CH_3 - C \equiv C - CH_3$ — 2–ब्यूटाइन

10.2 सवृत शृंखला हाइड्रोकार्बन (Close Chain Hydrocarbon) –

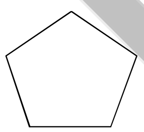
इस प्रकार के हाइड्रोकार्बन में कार्बन परमाणु परस्पर एक बंद शृंखला के रूप में रहते हैं अर्थात एक चक्रीय संरचना का निर्माण करते है, इसलिए इन्हें चक्रीय यौगिक भी कहते है। ऐसे चक्रीय कार्बनिक यौगिक जिनमें चक्र केवल कार्बन परमाणु से बनता है तो उन्हें समचक्रीय या कार्बवलीय यौगिक कहते है। ये दो प्रकार के होते है :–

10.2.1 ऐलिसाइक्लिक हाइड्रोकार्बन (Alicyclic Hydrocarbon) – ऐसे समचक्रीय यौगिक जिनके गुणधर्म विवृत शृंखला यौगिकों में समान होते है। ऐलिसाइक्लिक यौगिक, कहलाते है। ऐसे यौगिक भी संतृप्त एवं असंतृप्त होते है।

संतृप्त ऐलिसाइक्लिक यौगिक :


साइक्लोप्रोपेन

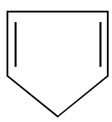
साइक्लोब्युटेन


साइक्लोपेन्टेन

संतृप्त ऐलिसाइक्लिक यौगिकों में तीन या अधिक मेथिलीन समूह आपस में एक चक्र के रूप में जुडे रहते है। इस कारण इन्हें ट्राइमेथिलीन, ट्रेटामेथिलीन, पेन्टामेथिलीन भी कहते है।

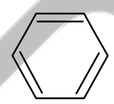
असंतृप्त ऐलिसाइक्लिक यौगिक :

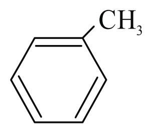
साइक्लोब्यूटीन


1,3 – साइक्लोपेन्टाड्राईन

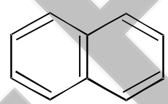
उपरोक्त यौगिकों में कार्बन कार्बन के मध्य द्विबन्ध पाया जाता है जो एक चक्र में एक से अधिक भी हो सकते है।

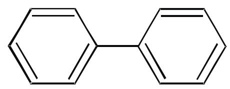
10.2.2 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन (Arometic Hydrocarbon) – बेन्जीन या उसके व्युत्पन्न तथा अनेक बहुचक्रीय यौगिक ऐरोमैटिक है। इन यौगिकों में सुगन्ध आती है। बेन्जीन 6 कार्बन परमाणुओं से बनी वलयाकार संरचना है जिसमें बंद शृंखला में एकल एवं द्विबन्ध एकान्तर स्थति में होते है। ऐसे यौगिक जिनमें एक या एक से अधिक बेन्जीन वलय पाई जाती है उन्हें बेन्जीनॉइड ऐरोमैटिक यौगिक कहते है।


बेन्जीन



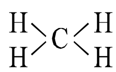
टॉलूईन


नेफ्थैलीन


बाइफेनिल

10.3 मेथेन Methane (CH_4)

मेथेन गैस का निर्माण दलदल में कार्बनिक पदार्थों के क्षय होने से होता है, इसलिए इसे मार्श गैस भी कहते है। कोयले की खदानों में मेथेन अधिक मात्रा में पाई जाती है। पेट्रोलियम से प्राप्त प्राकृतिक गैस में 90 प्रतिशत तक मेथेन होती है। शुष्क सोडियम ऐसीटेट और सोडालाइम के मिश्रण को गर्म करके मेथेन गैस बनाई जा सकती है।



10.3.1 भौतिक गुण – यह एक रंगहीन एवं गन्धहीन गैस है। यह जल में अविलेय जबकि ऐल्कोहॉल एवं ईथर में विलेय है। इसका क्वथनांक 164°C है।

10.3.2 रासायनिक गुणधर्म –

1. मेथेन का 1000 °C ताप पर अपघटन होकर कार्बन और हाइड्रोजन प्राप्त होते है।

$$CH_4 \xrightarrow{1000^\circ C} C + 2H_2$$

मेथेन   कार्बन   हाइड्रोजन

2. मेथेन, ओजोन से ऑक्सीकृत होकर फॉर्मएल्डिहाइड बनाती है।

$$CH_4 + 2O_3 \rightarrow HCHO + 2H_2O + 2O_2$$

मेथेन   ओजोन   फॉर्मएल्डिहाइड

BSER

3. मेथेन पर नाइट्रोजन अथवा अमोनिया की क्रिया से हाइड्रोजन सायनाइड बनता है।

$$2\,CH_4 + N_2 \xrightarrow{\text{विद्युत आर्क}} 2\,HCN + 3\,H_2$$

मेथेन नाइट्रोजन हाइड्रोजन सायनाइड

$$CH_4 + NH_3 \xrightarrow[700\text{-}800^\circ C]{Al_2O_3} HCN + 3\,H_2$$

मेथेन अमोनिया हाइड्रोजन सायनाइड

4. मेथेन उत्प्रेरक निकैल चूर्ण की उपस्थिति में 1000°C ताप पर भाप के साथ किया कर कार्बन मोनोऑक्साइड बनाती है।

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[1000^\circ C]{\text{Ni चूर्ण}} CO + 3\,H_2$$

मेथेन कार्बन मोनोऑक्साइड

5. मेथेन और ऑक्सीजन के (9 : 1) मिश्रण को 200°C ताप और 100 वायुमण्डलीय दाब पर गर्म कॉपर नलिका में से प्रवाहित करने पर मेथिल ऐल्कोहॉल वाष्प प्राप्त होती है।

$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow[\text{100 वायुमण्डलीय दाब}]{200^\circ C} 2\,CH_3OH$$

मेथेन ऑक्सीजन मेथिल ऐल्कोहॉल

6. मेथेन वायु में ज्योतिहीन ज्वाला से जलकर CO_2 तथा जल बनाता है।

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

मेथेन वायु

7. मेथेन क्लोरीन से मंद सूर्य के प्रकाश में अभिक्रिया करके मेथिल क्लोराइड बनाती है।

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_3Cl + HCl$$

मेथेन क्लोरीन मेथिल क्लोराइड

यह अभिक्रिया आगे भी चलती रहती है तथा एक–एक करके सभी हाइड्रोजन परमाणु क्लोरीन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते है।

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

मेथिल क्लोराइड मेथिलीन डाइक्लोराइड

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

मेथिलिन डाईक्लोराइड क्लोरोफार्म

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

क्लोरोफार्म कार्बन टेट्राक्लोराइड

मेथेन सूर्य के प्रकाश में इतनी अधिक क्रियाशील हो जाती है कि कार्बन तथा HCl तक प्राप्त हो जाते है।

$$CH_4 + 2\,Cl_2 \rightarrow C + 4\,HCl$$

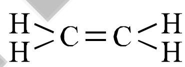
मेथेन क्लोरीन कार्बन

10.3.3 उपयोग –

1. प्राकृतिक गैस के रूप में ईंधन में काम आती है।
2. मेथिल ऐल्कोहाल (मेथेनॉल) एवं फार्मऐल्डिहाइड बनाने के काम आती है।
3. मेथेन द्वारा 'कार्बन ब्लेक एवं छापे की स्याही बनाई जाती है।
4. मेथिल क्लोराइड एवं मेथिलीन डाइ क्लोराइड बनाने के काम आती है जो प्रशीतन के काम आते है।
5. व्यवसायिक मात्रा में हाइड्रोजन प्राप्त करने के काम आती है।

10.4 एथिलीन Ethelene (C_2H_4)

एथिलीन कोयला गैस में 4–5 प्रतिशत मात्रा में पाई जाती है। यह पेट्रोलियम क्षेत्र की प्राकृतिक गैस में पाई जाती है।



10.4.1 भौतिक गुण – यह एक रंगहीन गैस है। यह जल में प्रायः अविलेय है जबकि ऐल्कोहॉल में विलेय है। यह वायु या ऑक्सीजन के साथ दीप्तिमान ज्वाला के साथ जलती है। इसका क्वथनांक –105°C होता है।

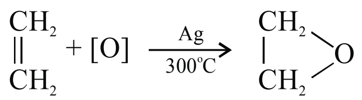
10.4.2 रासायनिक गुण –

1. वायु में यह दीप्ति ज्वाला से जलकर CO_2 तथा H_2O देती है।

$$C_2H_4 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

एथिलीन

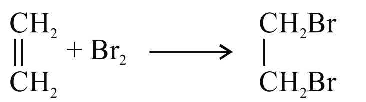
2. **उत्प्रेरकी ऑक्सीकरण :** सिल्वर उत्प्रेरक की उपस्थित में यह ऑक्सीजन से अभिक्रिया कर एथिलीन ऑक्साइड बनाती है।



एथिलीन एथिलीन ऑक्साइड

3. **योगात्मक अभिक्रियाएँ :** एथिलीन अनेक अभिकर्मकों से क्रिया करके उनके उत्पाद बनाती है।

(i) हैलोजन से – क्लोरीन एवं ब्रोमीन से शीघ्रता से क्रिया द्वारा एथिलीन डाइहैलाइड बनाती है। आयोडिन से यह क्रिया धीमी होती है।



एथिलीन एथिलीन डाइहैलाइड

BSER

(ii) हैलोजन अम्लों से – सान्द्र हैलोजन अम्लों से क्रिया द्वारा एथिल हैलाइड बनते हैं।

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ X \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2X \end{matrix}$$

एथिलीन एथिल हैलाइड

अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्नानुसार होता है –

$$HI > HBr > HCl > HF$$

(iii) हाइड्रोजन से – निकैल, पैलेडियम अथवा प्लेटिनम उत्प्रेरक की उपस्थिति में यह हाइड्रोजन से संयोग कर एथेन बनाती है। इस अभिक्रिया को उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण कहते है।

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow[200\text{-}300^\circ C]{Ni / Pd / Pt} CH_3 - CH_3$$

एथिलीन एथेन

(iv) हाइपोक्लोरस अम्ल से – एथिलीन पर HOCl की क्रिया से एथिलीन क्लोरोहाइड्रिन बनता है।

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + HOCl \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

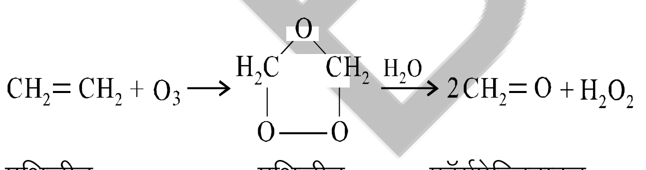
एथिलीन एथिलीन क्लोरोहाइड्रिन

(v) सल्फ्यूरिक अम्ल से – ठण्डे तथा 80 प्रतिशत H_2SO_4 में अवशोषित होकर यह एथिल हाइड्रोजन सल्फेट बनाती है।

$$CH_2 = CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3 - CH_2HSO_4$$

एथिलीन एथिल हाइड्रोजन सल्फेट

(vi) ओजोन से – एथिलीन निम्न ताप तथा अक्रिय माध्यम में ओजोन से क्रिया द्वारा एथिलीन ओजोनाइड बनाती है। जो जल के साथ उबालने पर फॉर्मऐल्डिहाइड देता है।



एथिलीन एथिलीन ओजोनाइड फॉर्मऐल्डिहाइड

जल अपघटन में बना H_2O_2 सामान्यतः फॉर्मऐल्डिहाइड को फॉर्मिक अम्ल में ऑक्सीकृत कर देता है परन्तु यदि अभिक्रिया यशद रज (Zn) के साथ कराई जाये तो वह H_2O_2 को जल में अपचयित कर देती है।

$$Zn + H_2O_2 \rightarrow ZnO + H_2O$$

एथीन पर ओजोन का जुड़ना ओजोनीकरण कहलाता है। जबकि दूसरी अभिक्रिया (पद) ओजोनाइड का जल अपघटन है। अतः सम्पूर्ण अभिक्रिया एथिलीन का ओजोनी अपघटन कहलाती है।

4. ऑक्सीकरण – एथिलीन अति तनु क्षारीय $KMnO_4$ विलयन 1% से ऑक्सीकृत होकर एथिलीन ग्लाइकॉल बनाती है। अभिक्रिया में $KMnO_4$ का गुलाबी विलयन रंगहीन हो जाता है। इसे बेयर परीक्षण कहते है। यह अभिक्रिया असंतृप्त हाइड्रोकार्बन के परीक्षण में काम आती है।

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + H_2O + [O] \xrightarrow[KMnO_4]{OH^-} \begin{matrix} CH_2 - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{matrix}$$

एथिलीन एथिलीन ग्लाइकॉल

5. बहुलकीकरण – जब एथिलीन को उच्च दाब तथा उच्च ताप पर ऑक्सीजन की अल्प मात्रा की उपस्थिति में गर्म करते है तो बहुत सारे अणु मिलकर पॉलिएथिलीन या पॉलिथीन बनाते है।

$$nCH_2 = CH_2 \xrightarrow[\text{उच्च दाब}]{O_2,\ \text{उच्च ताप}} [-CH_2 - CH_2-]_n$$

एथिलीन पॉलिएथिलीन

10.4.3 उपयोग –

1. कच्चे फलों को पकाने में।
2. एथिलीन ग्लाइकॉल के निर्माण में।
3. निश्चेतक के रूप में।
4. मस्टर्ड गैस नामक एक विषैली युद्ध गैस के निर्माण में।

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \quad Cl \\ | \quad\ | \\ S - S \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \qquad\qquad CH_2Cl \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2 - S - CH_2 \end{matrix} + S$$

सल्फर मोनोक्लोराइड मस्टर्ड गैस

10.5 ऐसीटिलीन Acetylene (C_2H_2)

यह कोल गैस में अति अल्प मात्रा में विद्यमान रहती है। हाइड्रोकार्बन तथा ऐल्काहॉल के अपूर्ण दहन पर यह कम मात्रा में बनती है। प्रकृति में यह बहुतायत से नहीं मिलती है। ऐसीटिलीन का निर्माण कैल्सियम कार्बाइड के जल अपघटन द्वारा किया जा सकता है।

$$H - C \equiv C - H$$

10.5.1 भौतिक गुण – यह एक रंगहीन गैस है। जिसकी गंध शुद्ध अवस्था में ईथर के समान होती है। फास्फीन (PH_3) की अशुद्धि होने पर इसमें लहसुन जैसी गंध आती है। यह जल में अल्प विलेय, ऐल्कोहाल में विलेय तथा ऐसीटोन में अत्यधिक विलेय है। सामान्य दाब पर इसका क्वथनांक – 84°C होता है।

10.5.2 रासायनिक गुण –

1. दहन – ऐसीटिलीन तथा ऑक्सीजन का मिश्रण विशिष्ट अनुपातों में प्रचण्ड विस्फोट के साथ जलता है और CO_2 तथा H_2O बनते है। यह अत्यन्त ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया होती है।

BSER

$$2\,C_2H_2 + 5\,O_2 \rightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O$$

ऐसीटिलीन तथा ऑक्सीजन से प्राप्त ज्वाला को ऑक्सी–ऐसीटिलीन ज्वाला कहते है। जिसका तापमान 3500°C होता है। अतः इसे वेल्डिंग तथा इस्पात काटने के काम में लाया जाता है।

2. योगात्मक अभिक्रियाएँ – ऐसीटिलीन पर योग होने पर उसका त्रिबन्ध पहले द्विबन्ध में और फिर एकल बन्ध में परिवर्तित हो जाता है। जैसे –

(i) हाइड्रोजन से – निकैल उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन से क्रिया द्वारा पहले एथिलीन और फिर एथेन बनती है।

$$HC \equiv CH \xrightarrow[Ni,\,300^{\circ}C]{H_2} CH_2 = CH_2 \xrightarrow[Ni,\,300^{\circ}C]{H_2} CH_3 - CH_3$$

ऐसीटिलीन — एथिलीन — एथेन

(ii) हैलोजन से – ऐसीटिलीन Cl_2 एवं Br_2 के साथ अंधेरे में संयोग कर डाइ व ट्रेटाहैलाइड बनाती है। आयोडीन के साथ क्रिया विशेष परिस्थिति में होती है और केवल डाइआयोडाइड बनाती है।

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} \xrightarrow{Cl_2} \begin{matrix} CH{-}Cl \\ || \\ CH{-}Cl \end{matrix} \xrightarrow{Cl_2} \begin{matrix} CH{-}Cl_2 \\ | \\ CH{-}Cl_2 \end{matrix}$$

एसीटिलीन — एथिलीन डाइक्लोराइड — एथिलीन ट्रेटाक्लोराइड

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} \xrightarrow{Br_2} \begin{matrix} CH{-}Br \\ || \\ CH{-}Br \end{matrix} \xrightarrow{Br_2} \begin{matrix} CH{-}Br_2 \\ | \\ CH{-}Br_2 \end{matrix}$$

ऐसीटिलीन — एथिलीन डाइब्रोमाइड — एथिलीन ट्रेटाब्रोमाइड

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} \xrightarrow{I_2} \begin{matrix} CH{-}I \\ || \\ CH{-}I \end{matrix}$$

ऐसीटिलीन — एथिलीन डाइआयोडाइड

तीव्र प्रकाश में क्लोरीन से क्रिया विस्फोट के साथ होती है और कार्बन एवं हाइड्रोजन क्लोराइड बनते हैं।

$$C_2H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,C + 2\,HCl$$

ऐसीटिलीन — क्लोरीन — कार्बन — हाइड्रोजन क्लोराइड

(iii) हैलोजन अम्लों से – ऐसीटिलीन पर HCl, HBr तथा HI के योग से पहले वाइनिल हैलाइड और उसके बाद एथिलिडीन हैलाइड प्राप्त होते है। हैलोजन अम्लों की क्रियाशीलता का क्रम HI > HBr > HCl है। यह प्रक्रिया मंद प्रकाश में ही होने लगती है परन्तु अधिक प्रकाश में तीव्र गति से होती है।

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} \xrightarrow{HBr} \begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CH{-}Br \end{matrix} \xrightarrow{HBr} \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH{-}Br_2 \end{matrix}$$

ऐसीटिलीन — वाइनिल ब्रोमाइड — एथिलिडीन ब्रोमाइड

उपरोक्त अभिक्रिया में दूसरे पद में HBr का हाइड्रोजन परमाणु उस कार्बन से संयुक्त होता है जिस पर हाइड्रोजन परमाणु पहले ही अधिक होता है। इसे मारकोनिकॉफ नियम कहते है।

(iv) जलयोजन – मर्क्यूरिक सल्फेट उत्प्रेरक की उपस्थिति में तनु H_2SO_4 विलयन 80°C पर ऐसीटिलीन प्रवाहित करने पर ऐसीटैल्डिहाइड बनता है।

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + H_2O \xrightarrow[80^{\circ}C]{HgSO_4 / H_2SO_4} CH_3 - CHO$$

ऐसीटिलीन — ऐसीटैल्डिहाइड

3. बहुलीकरण – जब ऐसीटिलीन को 600 °C ताप पर लाल तप्त लौह नलिका में से प्रवाहित किया जाता है तो इसके तीन अणु आपस में योग कर बेन्जीन का एक अणु बनाते है। इस क्रिया को बहुलीकरण कहते है।

$$3\,C_2H_2 \xrightarrow{600^{\circ}C} C_6H_6$$

ऐसीटिलीन — रक्त तप्त लौह नलिका — बेन्जीन

4. ऑक्सीकरण – (i) तनु क्षारीय $KMnO_4$ द्वारा पहले ग्लाइऑक्सेल, फिर फॉर्मिक अम्ल और अन्त में CO_2 तथा H_2O बनते हैं।

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} \xrightarrow{2\,[O]} \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{2\,[O]} 2\,HCOOH \xrightarrow{2\,[O]} CO_2 + 2H_2O$$

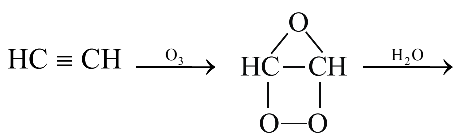
ऐसीटिलीन — ग्लाइऑक्सेल — फॉर्मिक अम्ल

(ii) अम्लीय $K_2Cr_2O_7$ से ऑक्सीकरण पर ऐसीटिक अम्ल बनता है।

$$HC \equiv CH + H_2O + [O] \rightarrow CH_3COOH$$

ऐसीटिलीन — ऐसीटिक अम्ल

5. ओजोन से क्रिया – ऐसीटिलीन ओजोन से क्रिया करके पहले ओजोनाइड बनाती है। जिसका जल अपघटन करने पर ग्लाइऑक्सेल प्राप्त होता है।



ऐसीटिलीन — ओजोनाइड

$$\begin{matrix} H - & C & - & C & - H \\ & || & & || & \\ & O & & O & \end{matrix} + H_2O_2$$

ग्लाइऑक्सेल

6. ऐसीटिलाइड का निर्माण – (i) सोडियम या सोडामाइड से – पहले मोनोसोडियम ऐसीटिलाइड और फिर डाइसोडियम ऐसीटिलाइड बनता है।

BSER

$HC \equiv CH \xrightarrow[-H]{+Na} HC \equiv C - Na \xrightarrow[-H]{+Na} Na - C \equiv C - Na$

ऐसीटिलीन   मोनोसोडियम ऐसीटिलाइड   डाइसोडियम ऐसीटिलाइड

(ii) अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट से – ऐसीटिलीन अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट से क्रिया कर सिल्वर ऐसीटिलाइड का श्वेत अवक्षेप बनाती है।

$HC \equiv CH + 2\,AgNO_3 + 2\,NH_4OH \rightarrow$

ऐसीटिलीन   सिल्वर नाइट्रेट

$Ag - C \equiv C - Ag + 2\,NH_4NO_3 + 2\,H_2O$

सिल्वर ऐसीटिलाइड

श्वेत अवक्षेप

(iii) अमोनियामय क्यूप्रस क्लोराइड से – यह अमोनियामय क्यूप्रस क्लोराइड से क्रिया करके क्यूप्रस ऐसीटिलाइड का लाल अवक्षेप बनाती है।

$HC \equiv CH + CuCl_2 + 2\,NH_4OH \rightarrow$

ऐसीटिलीन   क्यूप्रस क्लोराइड

$Cu - C \equiv C - Cu + 2\,NH_4Cl + 2\,H_2O$

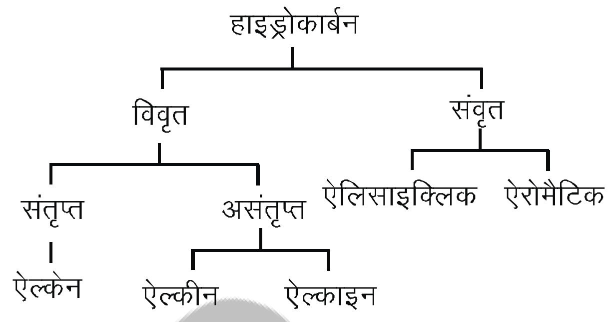
क्यूप्रस ऐसीटिलाइड

लाल अवक्षेप

10.5.3 उपयोग –

1. प्रदीपन के लिए ऐसीटिलीन लैम्प के रूप में।
2. वेल्डिग तथा धातुओं को काटने के लिए ऑक्सी–ऐसीटिलीन ज्वाला के रूप में।
3. कृत्रिम विधि द्वारा फलों को शीघ्र पकाने में।
4. कार्बन ब्लैक बनाने में, जिससे स्याही बनती है।
5. संश्लेषित रबड़ तथा प्लास्टिक के निर्माण में।
6. लुइसाइट के निर्माण में, जो एक अत्यन्त विषैले पदार्थ के रूप में युद्ध में प्रयोग की जाती है।
7. वेस्ट्रान एवं वेस्ट्रोसॉल सेलुलोज ऐसीटेट के विलायक के रूप में किया जाता है।
8. वेस्ट्रोसॉल को ट्राइक्लीन के नाम से निर्जल धुलाई के लिए इस्तेमाल किया जाता है।
9. इसका उपयोग वाइनिल क्लोराइड, वाइनिल ऐसीटेट, ऐसीटैल्डिहाइड आदि को बनाने में किया जाता है।

महत्त्वपूर्ण बिन्दु



1. कार्बन एवं हाइड्रोजन से मिलकर बने यौगिक हाइड्रोकार्बन कहलाते है।
2. हाइड्रोकार्बन मुख्यत: कोल तथा पेट्रोलियम से प्राप्त होते हे।
3. ऐल्केन, ऐल्कीन एवं ऐल्काइन के सामान्य सूत्र क्रमशः C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}
4. मेथेन के क्लोरीनीकरण से CH_3Cl, $CHCl_3$, CCl_4 आदि उपयोगी रसायनों का निर्माण किया जाता है।
5. एथिलीन के ओजोनी अपघटन द्वारा फॉर्म ऐल्डिहाइड का निर्माण होता है।
6. असंतृप्त हाइड्रोकार्बन परीक्षण के लिए बेयर परीक्षण ($KMnO_4$ गुलाबी विलयन का रंगहीन होना) का उपयोग करते है।
7. कृत्रिम विधि द्वारा फलों को शीघ्र पकाने के लिए ऐसीटिलीन गैस का उपयोग किया जाता है।
8. मेथेन, एथीलीन एवं ऐसीटिलीन जल में अल्प या अविलेय परन्तु एल्कोहॉल में विलेय होती है।
9. ऐसीटिलीन का उपयोग संश्लेषित रबड़ एवं प्लास्टिक बनाने में करते है।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. सी.एन.जी. में मुख्य रूप से होती हैं –
   (अ) मेथेन   (ब) एथेन
   (स) प्रोपेन   (द) ब्यूटेन
2. यौगिक जिसके ओजोनी अपघटन से मेथेनैल प्राप्त होता है–
   (अ) एथीन   (ब) एथाइन
   (स) 2–ब्यूटाइन   (द) 1–ब्यूटाइन
3. ऐल्केन के सभी कार्बन परमाणुओं की संकरण अवस्था होती है –
   (अ) sp^3 (ब) sp^2
   (स) sp   (द) इनमें से कोई नहीं
4. ऐल्कीन का सामान्य सूत्र है –

BSER

(अ) C_nH_{2n+2} (ब) C_nH_{2n}
(स) C_nH_{2n-2} (द) C_nH_{2n-3}

5. ऐसीटिलीन का निर्माण किसके जल अपघटन द्वारा किया जा सकता है –
(अ) कैल्सियम कार्बाइड (ब) सोडियम सल्फाइड
(स) हाइड्रोजन (द) एथीन

6. सल्फर मोनोक्लोराइड के साथ एथिलीन की क्रिया से क्या बनता हैं –
(अ) क्यूप्रस क्लोराइड (ब) मस्टर्ड गैस
(स) एथिलीन ग्लाइकॉल (द) उपरोक्त सभी

7. बेयर परीक्षण में अंतिम यौगिक का रंग कौनसा होता है –
(अ) लाल (ब) गुलाबी
(स) हरा (द) रंगहीन

8. ऐसीटिलीन तथा ऑक्सीजन से प्राप्त ज्वाला को ऑक्सी–ऐसीटिलीन ज्वाला कहते है। जिसका तापमान कितना होता है –
(अ) 3500°C (ब) 2000°C
(स) 5000°C (द) 1500°C

9. ऐसीटिलीन को 600°C ताप पर रक्त तप्त लौह नलिका में से प्रवाहित किया जाता है तो इसके तीन अणु आपस में योग कर बेन्जीन का एक अणु बनाते है। इस क्रिया को क्या कहते हैं –
(अ) समाकृतिक (ब) बहुलीकरण
(स) उपसहसंयोजक (द) संयोजकता

10. लुइसाइट का निर्माण किससे किया जाता है –
(अ) एथीन (ब) प्रोपेन
(स) ऐसीटिलीन (द) 1–ब्यूटाइन

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

11. ऐलिफैटिक यौगिक को परिभाषित करे?
12. आइसोपेंटेन एवं नियोपेंटेन का संरचनात्मक सूत्र लिखिए।
13. ऐल्कीन को ओलिफिन भी कहते हैं, कारण स्पष्ट कीजिए।
14. ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन से क्या तात्पर्य है?
15. बेन्जीनॉइड ऐरोमैटिक यौगिक से क्या तात्पर्य है?
16. बेयर परीक्षण से आप क्या समझते हैं?
17. बहुलीकरण से क्या तात्पर्य हैं? एक उदाहरण दीजिए।
18. मार्कोनिकॉफ नियम से क्या तात्पर्य हैं?

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

19. विवृत शृंखला एवं सवृत शृंखला हाइड्रोकार्बन में क्या अंतर हैं?
20. ऐलिसाइक्लिक एवं ऐरोमैटिक योगिकों में क्या अंतर हैं?
21. मेथेन के उपयोग लिखिए।
22. ऐसीटिलीन से कौन–कौन से ऐसीटिलाइड का निर्माण होता है? विस्तार से समझाइए।

निबंधात्मक प्रश्न :–

23. योगात्मक अभिक्रिया से क्या अभिप्राय है? ऐसीटिलीन की योगात्मक अभिक्रियाओं को विस्तार से समझाइए।
24. बहुलकीकरण से क्या अभिप्राय है? कोई दो उदाहरण की रासायनिक समीकरण लिखिए तथा इनके उपयोग बताइए।
25. ऐसीटिलीन की ऑक्सीकरण अभिक्रिया को समझाइए।
26. हाइड्रोकार्बन के विभिन्न प्रकार विस्तार पूर्वक समझाइए।

उत्तरमाला

1. (अ) 2. (अ) 3. (अ) 4. (ब) 5. (अ) 6. (ब) 7. (द)
8. (अ) 9. (ब) 10. (स)

BSER

अध्याय–11
ऐल्किल हैलाइड, ऐल्कोहॉल एवं ईथर
ALKYL HALIDE, ALCOHOL AND ETHER

प्रस्तुत अध्याय में ऐल्किल हैलाइड, ऐल्कोहॉल एवं ईथर के भौतिक, रासायनिक गुण एवं उपयोग की जानकारी का अध्ययन करेंगे।

11.1 ऐल्किल हैलाइड (Alkyl Halide) –

ऐल्केन से एक हाइड्रोजन परमाणु का प्रतिस्थापन हैलोजन परमाणु (X) द्वारा करवाया जाता है तो प्राप्त यौगिक **ऐल्किल हैलाइड** कहलाते हैं अर्थात् ऐल्केन के मोनो हैलोजन व्युत्पन्नों को ऐल्किल हैलाइड कहते हैं। इन यौगिकों में हैलोजन परमाणु संतृप्त हाइड्रोकार्बन श्रृंखला से जुड़ा रहता है। इनका सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+1}X$ या R-X होता है। जहां R = ऐल्किल समूह, n = 1, 2, 3, ... और X = Cl, Br, I, F होता है।

11.1.1 ऐल्किल हैलाइड का वर्गीकरण एवं नामकरण –

हैलोजन से सीधे जुड़े कार्बन परमाणु की प्रकृति के आधार पर ऐल्किल हैलाइडों को तीन प्रकार से वर्गीकृत किया जाता है –

(i) प्राथमिक (1°) ऐल्किल हैलाइड –

$$CH_3-CH_2-X$$

एथिल हैलाइड

(ii) द्वितीयक (2°) ऐल्किल हैलाइड –

$$CH_3-\underset{}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H}-X$$

आइसोप्रोपिल हैलाइड

(iii) तृतीयक (3°) ऐल्किल हैलाइड –

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-X$$

तृतीयक ब्यूटिल हैलाइड

नामकरण की रूढ़ पद्धति में इन्हें ऐल्किल हैलाइड कहते हैं। IUPAC पद्धति में इन्हें हैलो एल्केन कहते हैं।

सारणी 5.1

सूत्र	रूढ़ नाम	IUPAC नाम
CH_3Cl	मेथिल क्लोराइड	क्लोरो मेथेन
CH_3Br	मेथिल ब्रोमाइड	ब्रोमो मेथेन
CH_3CH_2Cl	एथिल क्लोराइड	क्लोरो एथेन
CH_3CH_2Br	एथिल ब्रोमाइड	ब्रोमो एथेन
CH_3CH_2I	एथिल आयोडाइड	आयोडो एथेन

11.1.2 ऐल्किल हैलाइड के भौतिक गुण –

(1) ऐल्किल हैलाइड शुद्ध अवस्था में रंगहीन होते हैं। प्रकाश के सम्पर्क में आने से ऐल्किल ब्रोमाइड तथा ऐल्किल आयोडाइड पीले पड़ जाते हैं।

(2) CH_3Cl, CH_3Br तथा CH_3CH_2Cl गैसें हैं, CH_3I व अन्य द्रव अथवा ठोस होते हैं।

(3) ऐल्किल हैलाइड जल में अविलेय परन्तु कार्बनिक विलायकों (ऐल्कोहॉल, ईथर) में विलेय होते हैं।

(4) ऐल्किल हैलाइड ध्रुवीय प्रकृति के होते हैं इसीलिए इनके क्वथनांक इनके संगत हाइड्रोकार्बन से अधिक होते हैं।

11.1.3 ऐल्किल हैलाइड के रासायनिक गुण –

ऐल्किल हैलाइड में उपस्थित कार्बन–हैलोजन बन्ध (C-X) ध्रुवीय प्रकृति का होने के कारण हैलोजन परमाणु पर आंशिक ऋणावेश तथा कार्बन परमाणु पर आंशिक धनावेश उत्पन्न हो जाता है।

$$-\underset{|}{\overset{|}{C}}{}^{\delta+}-X^{\delta-}$$

C-X बन्ध की ध्रुवीय प्रकृति के कारण ऐल्किल हैलाइड में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया होती है। ऐल्किल हैलाइडों की रासायनिक अभिक्रियाओं को निम्नलिखित चार श्रेणियों में

BSER

विभाजित किया जा सकता है –

(अ) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन (ब) विलोपन

(स) धातुओं से क्रिया (द) अपचयन

(अ) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन – ऐल्किल हैलाइड के नाभिक स्नेही (Nu^-) धनावेशित कार्बन पर आक्रमण कर हैलोजन को प्रतिस्थापित कर देता है। इसीलिए इन्हें नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन (S_N) अभिक्रियाएं कहते हैं।

$$R-X + Nu^- \rightarrow R-Nu + X^-$$

इस प्रकार की अभिक्रियाओं द्वारा विभिन्न प्रकार के यौगिकों का संश्लेषण किया जा सकता है।

1. ऐल्कोहॉल – ऐल्किल हैलाइड को जलीय क्षारक या आर्द्र सिल्वर ऑक्साइड (Ag_2O) से जल अपघटित करने पर ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं।

$$R-X + KOH\text{ (जलीय)} \rightarrow ROH + KX$$

$$C_2H_5Br + KOH\text{ (जलीय)} \rightarrow C_2H_5OH + KBr$$

एथिल एल्कोहॉल

द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड की क्रियाशीलता अधिक होने से इसका जल अपघटन दुर्बल क्षारक (Na_2CO_3, $CaCO_3$) से भी किया जा सकता है। तृतीयक ऐल्किल हैलाइड को जल के साथ उबालने मात्र से जल अपघटन हो जाता है।

2. ईथर – ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया शुष्क Ag_2O से करने पर ईथर प्राप्त होते हैं।

$$2R-X + Ag_2O \rightarrow ROR + 2AgX$$

$$2C_2H_5Br + Ag_2O \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + 2AgBr$$

डाइएथिल ईथर

ईथर का संश्लेषण ऐल्किल हैलाइड व सोडियम ऐल्कॉक्साइड की अभिक्रिया द्वारा भी किया जा सकता है।

$$C_2H_5Cl + NaOC_2H_5 \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaCl$$

सोडियम एथॉक्साइड

3. एस्टर – ऐल्किल हैलाइड की अम्लों के सिल्वर लवण से अभिक्रिया से एस्टर प्राप्त होते हैं।

$$RCOOAg + R'-X \rightarrow RCOOR' + AgX$$

$$CH_3COOAg + C_2H_5Cl \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + AgCl$$

एथिल एसीटेट

4. नाइट्रो ऐल्केन – ऐल्किल हैलाइड तथा सिल्वर नाइट्राइट की अभिक्रिया से नाइट्रो एल्केन प्राप्त किए जा सकते हैं।

$$R-X + AgNO_2 \rightarrow RNO_2 + AgX$$

नाइट्रो ऐल्केन

$$C_2H_5Cl + AgNO_2 \rightarrow C_2H_5NO_2 + AgCl$$

सिल्वर नाइट्राइट नाइट्रो एथेन

5. ऐल्केन थायोल – ऐल्किल हैलाइड की सोडियम या पोटैशियम हाइड्रोजन सल्फाइड से अभिक्रिया से ऐल्केन थायोल (मर्केप्टेन) प्राप्त होते हैं।

$$R-X + NaSH \rightarrow RSH + NaX$$

$$C_2H_5Cl + NaSH \rightarrow C_2H_5SH + NaCl$$

एथेन थायोल

6. थायो ईथर – ऐल्किल हैलाइड की सोडियम सल्फाइड (Na_2S) से अभिक्रिया द्वारा थायो ईथर प्राप्त होते हैं।

$$2R-X + Na_2S \rightarrow R-S-R + 2NaX$$

$$2C_2H_5Cl + Na_2S \rightarrow C_2H_5-S-C_2H_5 + 2NaCl$$

एथिल थायो एथेन

7. ऐमीन – ऐल्किल हैलाइड को ऐल्कोहॉलिक अमोनिया विलयन के साथ बंद नली में गर्म करने पर प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐमीन का मिश्रण प्राप्त होता है। उदाहरणार्थ – मेथिल क्लोराइड की अमोनिया से अभिक्रिया निम्नलिखित प्रकार होती है –

$$CH_3Cl + NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 + HCl$$

मेथिल ऐमीन (1°)

$$CH_3NH_2 + CH_3Cl \rightarrow CH_3-NH-CH_3 + HCl$$

डाइमेथिल ऐमीन (2°)

$$CH_3-NH-CH_3 + CH_3Cl \rightarrow (CH_3)_3N + HCl$$

ट्राइमेथिल ऐमीन (3°)

8. ऐल्किल बेन्जीन – निर्जल ऐलुमीनियम क्लोराइड ($AlCl_3$) की उपस्थिति में ऐल्किल हैलाइड बेन्जीन से अभिक्रिया कर ऐल्किल बेन्जीन बनाते हैं।

$$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow[\text{निर्जल}]{AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$$

टॉलुईन

उपरोक्त अभिक्रिया को **फ्रीडेल–क्राफ्ट अभिक्रिया** कहते हैं।

(ब) विलोपन – जब ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया ऐल्कोहॉली KOH से कराई जाती है तो ऐल्कीन बनती है। इसे **विहाइड्रोहैलोजनीकरण** कहते हैं। इस क्रिया में –कार्बन से हैलोजन तथा –कार्बन से हाइड्रोजन का निष्कासन होता है।

$$RCH_2CH_2Cl + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} RCH=CH_2 + KCl + H_2O$$

$$CH_3CH_2Cl + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_2=CH_2 + KCl + H_2O$$

एथीन

यदि किसी हैलो ऐल्केन की विलोपन क्रिया से दो प्रकार की ऐल्कीन बनने की सम्भावना हो तो वह ऐल्कीन

BSER

अधिक मात्रा में बनती है जो अधिक स्थाई हो अर्थात् जिसमें अधिक प्रतिस्थापी समूह उपस्थित हों। इसे **सैत्जेफ का नियम** कहते हैं।

$$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH}$$

$$\underset{\text{2–ब्यूटीन (81\%)}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + \underset{\text{1–ब्यूटीन (19\%)}}{CH_3-CH=CH_2-CH_3}$$

(स) धातुओं से क्रिया –

1. सोडियम से क्रिया – ऐल्किल हैलाइड सोडियम से ईथर विलयन में अभिक्रिया कर ऐल्केन बनाता है, इसे **वुर्टज अभिक्रिया** कहते हैं।

$$2R-X + 2Na \xrightarrow{\text{ईथर}} R-R + 2NaX$$

$$2CH_3-I + 2Na \xrightarrow{\text{ईथर}} \underset{\text{एथेन}}{CH_3-CH_3} + 2NaI$$

2. लीथियम से क्रिया – ऐल्किल हैलाइड ईथर विलयन में लीथियम से क्रिया करके प्रबल क्षारक ऐल्किल लीथियम बनाते हैं।

$$R-X + 2Li \xrightarrow{\text{ईथर}} RLi + LiX$$

$$CH_3CH_2Br + 2Li \xrightarrow{\text{ईथर}} \underset{\text{एथिल लीथियम}}{CH_3CH_2Li} + LiBr$$

3. जिंक से क्रिया – ऐल्किल हैलाइड जिंक धातु से क्रिया कर डाइऐल्किल जिंक (फ्रेंकलेंड अभिकर्मक) बनाते हैं।

$$2R-X + 2Zn \rightarrow R_2Zn + ZnX_2$$

$$2CH_3CH_2Br + 2Zn \rightarrow \underset{\text{डाइएथिल जिंक}}{(CH_3CH_2)_2Zn} + ZnBr_2$$

4. मैग्नीशियम से क्रिया – शुष्क ईथर विलयन में ऐल्किल हैलाइड Mg धातु से क्रिया करके ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड बनाते हैं। इनको **ग्रीन्यार अभिकर्मक** कहते हैं।

$$R-X + Mg \xrightarrow{\text{ईथर}} \underset{\text{ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड}}{R-MgX}$$

$$CH_3I + Mg \xrightarrow{\text{ईथर}} \underset{\text{मेथिल मैग्नीशियम आयोडाइड}}{CH_3-Mg-I}$$

5. लैड–सोडियम मिश्र धातु से क्रिया – एथिल ब्रोमाइड ईथर विलयन में लैड–सोडियम मिश्र धातु से क्रिया कर टेट्राएथिल लैड (TEL) बनाता है।

$$4C_2H_5Br + 4Pb.Na \xrightarrow{\text{ईथर}} (C_2H_5)_4Pb + 3Pb + 4NaBr$$

TEL एक अपस्फोटरोधी यौगिक होता है।

(द) अपचयन – हैलो ऐल्केन अपचयित होकर ऐल्केन बनाती है।

$$R-X + 2H \xrightarrow{Zn, HCl} R-H + HX$$

$$C_2H_5Cl + 2H \xrightarrow{Zn, HCl} \underset{\text{एथेन}}{C_2H_6} + HCl$$

11.1.4 उपयोग –

(1) अनेक कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में ऐल्किल हैलाइड का उपयोग होता है।

(2) एथिल क्लोराइड का उपयोग टेट्राएथिल लैड के निर्माण में किया जाता है।

(3) मेथिल तथा एथिल क्लोराइड का उपयोग प्रशीतक तथा निश्चेतक के रूप में किया जाता है।

(4) मेथिल और एथिल क्लोराइड का उपयोग मेथिल और एथिल सेलुलोज के निर्माण में किया जाता है।

11.2 ऐल्कोहॉल (Alcohol) –

ऐल्केन के हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्नों को ऐल्कोहॉल कहते हैं। इनको ऐल्केन के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को उतने ही हाइड्रॉक्सिल समूह (-OH) द्वारा प्रतिस्थापित करके प्राप्त किया जा सकता है। जैसे –

$$\underset{\text{ऐल्केन}}{R-H} \xrightarrow[+OH]{-H} \underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{ROH}$$

11.2.1 ऐल्कोहॉलों का वर्गीकरण एवं नामकरण – ऐल्कोहॉलों को दो प्रकार से वर्गीकृत किया जाता है –

(i) -OH समूह से जुड़े कार्बन परमाणु के प्रकार पर आधारित वर्गीकरण – इस आधार पर ऐल्कोहॉल तीन श्रेणियों में विभक्त किए गए हैं –

(अ) प्राथमिक ऐल्कोहॉल (1°) –

$$\underset{\text{मेथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-OH} \qquad \underset{\text{एथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-CH_2-OH}$$

(ब) द्वितीयक ऐल्कोहॉल (2°) –

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-OH$$

आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल

(स) तृतीयक ऐल्कोहॉल (3°) –

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-OH$$

BSER

तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

(ii) -OH समूह की संख्या पर आधारित वर्गीकरण – इस आधार पर भी ऐल्कोहॉल तीन प्रकार के होते हैं –

(अ) मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल –

CH_3-OH $\quad$ CH_3-CH_2-OH

(ब) डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल –

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$$

एथिलीन ग्लाइकॉल

(स) ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल –

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ OH & & OH & & OH \end{array}$$

ग्लिसरॉल

नामकरण – ऐल्कोहॉल के नामकरण की तीन पद्धतियां हैं–

(i) रूढ़ पद्धति – इस पद्धति में ऐल्किल मूलक (R) के आगे ऐल्कोहॉल जोड़ दिया जाता है। जैसे –

CH_3-OH मेथिल ऐल्कोहॉल

CH_3-CH_2-OH एथिल ऐल्कोहॉल

(ii) कार्बिनॉल पद्धति – इस पद्धति में सभी ऐल्कोहॉल को CH_3OH (कार्बिनॉल) का व्युत्पन्न माना जाता है। जैसे –

CH_3-CH_2-OH मेथिल कार्बिनॉल

$$\begin{array}{l} \quad\; CH_3 \\ \quad\;\; | \\ CH_3-CH-OH \end{array}$$ डाइमेथिल कार्बिनॉल

(iii) IUPAC पद्धति – ऐल्कोहॉलों का IUPAC पद्धति में नाम ''ऐल्केनॉल'' (Alkanol) होता है। जैसे –

CH_3-OH मेथेनॉल

CH_3-CH_2-OH एथेनॉल

$$\begin{array}{l} \quad\; CH_3 \\ \quad\;\; | \\ CH_3-CH-OH \end{array}$$ प्रोपेन–2–ऑल

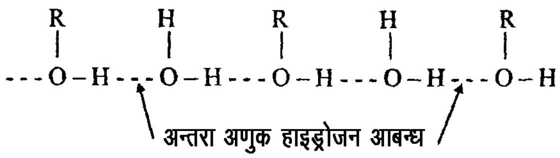
$$\begin{array}{l} \quad\; CH_3 \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C-OH \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_3 \end{array}$$ 2–मेथिल प्रोपेन–2–ऑल

11.2.2 ऐल्कोहॉल के भौतिक गुण –

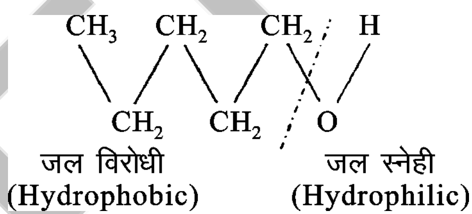
(1) साधारण ताप पर ऐल्कोहॉल श्रेणी में निम्नतर सदस्य (C_1 से C_{12}) रंगहीन वाष्पशील द्रव है। उच्चतर सदस्य रंगहीन ठोस होते हैं।

(2) द्रव ऐल्कोहॉल मधुर गन्धयुक्त (ऐल्कोहॉलिक गन्ध) व तीखे स्वाद युक्त होते हैं।

(3) निम्नतर ऐल्कोहॉल (C_1 से C_4) जल में विलेय होते हैं। अणु भार बढ़ने के साथ ऐल्कोहॉलों की जल में विलेयता घटती है। ऐल्कोहॉलों की जल में विलेयता ऐल्कोहॉल अणु के -OH समूह और जल के अणुओं के मध्य अन्तराअणुक हाइड्रोजन आबन्धों के बनने के कारण होती है।



ऐल्कोहॉल में कार्बन शृंखला की लम्बाई बढ़ने के साथ–साथ जल में विलेयता घटती है क्योंकि जल विरोधी (Hydrophobic) भाग बढ़ता है। अतः प्रतिशत अन्तरआण्विक हाइड्रोजन बन्ध में कमी आ जाती है जो पानी में विलेयता घटाता है।



समावयवी ऐल्कोहॉल में शाखाएं बढ़ने पर विलेयता बढ़ती है क्योंकि उनके जल विरोधी भाग का आपेक्षित आयतन घटता है।

(4) ऐल्कोहॉलों का क्वथनांक अणु भार बढ़ने के साथ–साथ बढ़ता है।

ऐल्कोहॉल	मेथिल ऐल्कोहॉल	एथिल ऐल्कोहॉल	प्रोपेन – 1 – ऑल	ब्यूटेन – 1 – ऑल	पेन्टेन – 1 – ऑल
सूत्र	CH_3OH	CH_3CH_2OH	C_3H_7OH	C_4H_9OH	$C_5H_{11}OH$
क्वथनाक (K)	337.5	351	370	391	411

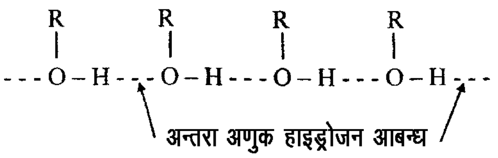
यदि अणु भार समान हों तो अशाखित ऐल्कोहॉल का क्वथनांक शाखित ऐल्कोहॉल से अधिक होता है, साथ ही क्वथनांक का क्रम निम्नानुसार होता है –

प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ > $CH_3-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ > $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-OH$

ब्यूटेन–1–ऑल (1° ऐल्कोहॉल) 391° K; ब्यूटेन–2–ऑल (2° ऐल्कोहॉल) 372° K; 2–मेथिल प्रोपेन–2–ऑल (3° ऐल्कोहॉल) 356° K

ऐल्कोहॉलों के क्वथनांक अपने समान अणु भार वाले हाइड्रोकार्बन, ऐल्किल हैलाइडों, ईथर, कार्बोनिल यौगिकों इत्यादि से अधिक होता है क्योंकि ऐल्कोहॉलों में अन्तराअणुक हाइड्रोजन आबन्ध की उपस्थिति के कारण क्वथनांक बढ़ जाता है।



(5) निम्नतर सदस्य धात्विक लवणों के साथ ठोस व्युत्पन्न बनाते हैं। जैसे –
$CuSO_4.2CH_3OH$, $CaCl_2.4CH_3OH$, $CaCl_2.4C_2H_5OH$, $MgCl_2.6C_2H_5OH$
इसी वजह से $CaCl_2$ को ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण में काम नहीं ले सकते।

(6) ऐल्कोहॉल विषैला पदार्थ होता है, ऐल्किल समूह के बढ़ने के साथ–साथ विषैलापन बढ़ता है लेकिन एथेनॉल, मेथेनॉल से कम विषैला होता है अतः मेथेनॉल पीने योग्य नहीं होता है जबकि एथेनॉल मादक पेय द्रव होता है।

(7) ऐल्केनॉल ध्रुवीय यौगिक होते हैं उदाहरणार्थ मेथेनॉल का द्विध्रुव आघूर्ण 1.71 D होता है।

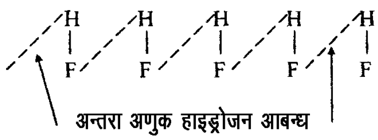
11.2.3 हाइड्रोजन आबन्ध (Hydrogen Bond) – "जब हाइड्रोजन परमाणु किन्हीं दो प्रबल ऋणविद्युती (F, O, N) परमाणुओं के मध्य में जाता है तो उनमें से एक के साथ सहसंयोजक आबन्ध से जुड़ा होता है जबकि दूसरे के साथ स्थिर विद्युत आकर्षण बल से जुड़ा होता है, यह स्थिर विद्युत आकर्षण बल ही **हाइड्रोजन आबन्ध** कहलाता है।" यह दो प्रकार का होता है –

(1) अन्तराअणुक (Inter molecular) हाइड्रोजन आबन्ध

(2) अन्तः अणुक (Intra molecular) हाइड्रोजन आबन्ध

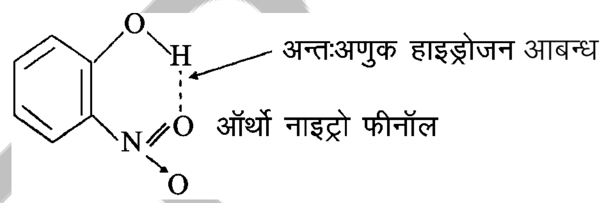
(1) अन्तराअणुक हाइड्रोजन आबन्ध – भिन्न–भिन्न अणुओं के परमाणुओं के मध्य बनने वाला बन्ध अन्तराअणुक हाइड्रोजन आबन्ध कहलाता है। इसकी उपस्थिति के कारण यौगिकों का : (अ) क्वथनांक बढ़ता है (ब) घुलनशीलता बढ़ती है (स) अम्लीय प्रवृत्ति कम होती है।

सामान्यतया हाइड्रोजन आबन्ध की बन्ध सामर्थ्य 2-10 K.Cal/mol होती है। सर्वाधिक प्रबलतम हाइड्रोजन आबन्ध HF में होता है जिसकी आबन्ध सामर्थ्य 40 K.Cal/mol होती है, यही कारण है कि HF का क्वथनांक हैलोजन अम्लों में सबसे अधिक होता है तथा अम्लीय प्रवृत्ति सबसे कम होती है।



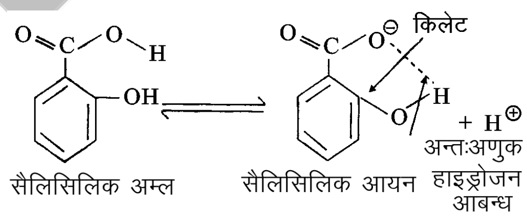
क्वथनांक क्रम	HF > HI > HBr > HCl
अम्लीय प्रवृत्ति क्रम	HI > HBr > HCl > HF

(2) अन्तः अणुक हाइड्रोजन आबन्ध – एक ही अणु के परमाणुओं के मध्य बनने वाला हाइड्रोजन आबन्ध अन्तः अणुक हाइड्रोजन आबन्ध कहलाता है। इसकी उपस्थिति के कारण यौगिकों का : (अ) क्वथनांक घटता है (ब) घुलनशीलता कम होती है (स) अम्लीय प्रवृत्ति कम होती है यदि यौगिक के आयनन से पूर्व हाइड्रोजन आबन्ध बनता है तथा अम्लीय प्रवृत्ति बढ़ती है यदि आयनन के पश्चात् यौगिक के ऋणायन में हाइड्रोजन आबन्ध बनता है तो हाइड्रोजन आबन्ध के कारण ऋणायन LFkkf; Ro xg.kdj ysrk gS vr% H^+ आयन का पुनर्मिलन कम हो जाता है।

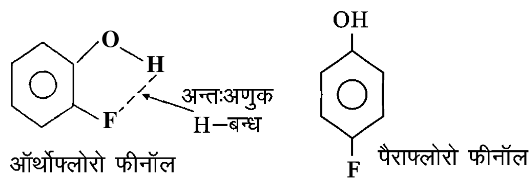


अतः ऑर्थो नाइट्रो फीनॉल का द्रवणांक पैरा नाइट्रो फीनॉल से कम होता है।

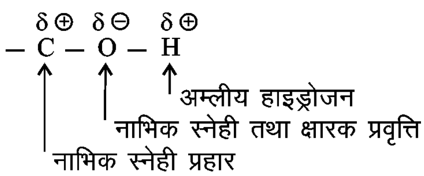
सैलिसिलिक अम्ल बेन्जोइक अम्ल से अधिक अम्लीय होता है क्योंकि सैलिसिलेट आयन में अन्तःअणुक हाइड्रोजन आबन्ध के कारण 'किलेट' (Chelate) का निर्माण होकर अधिक स्थायित्व प्राप्त कर लेता है।



ऑर्थोफ्लोरो फीनॉल में आयनन से पूर्व अन्तःअणुक H–आबन्ध बनने के कारण आयनन कम हो जाता है अतः ऑथोफ्लोरो फीनॉल पैराफ्लोरो फीनॉल से कम अम्लीय होता है।



11.2.4 ऐल्कोहॉलों के रासायनिक गुण – ऐल्कोहॉल में उपस्थित समूह की संरचना को हम निम्नलिखित प्रकार दर्शा सकते हैं –



अतः ऐल्कोहॉल तीन प्रकार की अभिक्रियाएं दर्शाता है –

(अ) वे अभिक्रियाएं जिनमें O-H आबन्ध टूटता है $(R - O \div H)$

(ब) वे अभिक्रियाएं जिनमें C-O आबन्ध टूटता है $(R \div O - H)$

(स) ऐल्किल तथा -OH दोनों समूहों के कारण अभिक्रियाएं या अन्य अभिक्रियां।

(अ) वे अभिक्रियाएं जिनमें $O \div H$ आबन्ध टूटता है – इन अभिक्रियाओं में ऐल्कोहॉल की क्रियाशीलता का क्रम निम्न होता है : प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक

O-H आबन्ध से प्रोटॉन अलग होने के कारण ऐल्कोहॉल अम्ल की भांति व्यवहार करते हैं। ऐल्कोहॉल जल से दुर्बल अम्ल होते हैं (ऐल्कोहॉल का वियोजन स्थिरांक $Ka = 1 \times 10^{-16}$ या 10^{-18} एवं जल का वियोजन स्थिरांक 1.8×10^{-16} होता है)

ऐल्कोहॉल में ऑक्सीजन पर आंशिक ऋणावेश जल की तुलना में अधिक होने से प्रोटॉन के हटाने में थोड़ी कठिनाई होती है। तृतीयक ऐल्कोहॉलों में तीन ऐल्किल समूह उपस्थित होने की वजह से सबसे अधिक +I प्रभाव होता है जो इसकी अम्लीयता को सबसे कम करता है। तृतीयक ऐल्कोहॉल से द्वितीयक एवं द्वितीयक से प्राथमिक ऐल्कोहॉल में जाने पर +I प्रभाव घटता है एवं अम्लीय गुण बढ़ता है। अतः ऐल्कोहॉल में अम्लीयता का क्रम निम्न होता है :

CH_3OH > प्राथमिक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > तृतीयक ऐल्कोहॉल

कुछ उदाहरण जिनमें O-H आबन्ध टूटता है –

(1) ऐल्कोहॉलों की अम्लीय प्रवृत्ति – ऐल्कोहॉल सक्रिय धातुओं जैसे सोडियम, पोटैशियम, कैल्सियम, मैग्नीशियम, ऐलुमिनियम इत्यादि व धातु हाइड्राइड जैसे NaH (सोडियम हाइड्राइड) से क्रिया करके हाइड्रोजन गैस देते हैं तथा ऐल्कॉक्साइड बनाते हैं।

$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$

सोडियम एथॉक्साइड

$$C_2H_5OH + NaH \rightarrow C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$

ऐल्कोहॉल की ग्रीन्यार अभिकर्मक व धातु एमाइड के साथ अभिक्रिया भी ऐल्कोहॉल की अम्लीय प्रवृत्ति दर्शाती है।

$$\overset{\delta\ominus}{CH_3 - CH_2 - O} \vdots \overset{\delta\oplus}{H} + \overset{\delta\ominus}{CH_3} \vdots \overset{\delta\oplus}{Mg} - Br \longrightarrow CH_4 + Mg\begin{matrix} Br \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

$$R - O - H + NaNH_2 \longrightarrow R - ONa + NH_3$$

सोडामाइड (धातु एमाइड) — सोडियम ऐल्कॉक्साइड

(2) कार्बोक्सिलिक अम्लों से अभिक्रिया – कार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ ऐल्कोहॉल क्रिया करके एस्टर बनाते हैं। यह अभिक्रिया एस्टरीकरण कहलाती है। यह अभिक्रिया उत्क्रमणीय है। अतः सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में इसे कराने पर यह अनुत्क्रमणीय हो जाती है। सान्द्र H_2SO_4 जल का अवशोषण कर लेता है, साथ ही उत्प्रेरक का कार्य भी करता है। इस अभिक्रिया में ऐल्कोहॉल का $O \div H$ आबन्ध टूटता है। इसकी पुष्टि समस्थानिक अनुरेखक तकनीक (Isotope Tracer Technique) द्वारा की गई है।

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} \vdots O - H + H \vdots \overset{*}{O} - R \xrightarrow{H_2SO_4} R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \overset{*}{O} - R + H_2O$$

(3) अकार्बनिक अम्लों के साथ अभिक्रिया – ऐल्कोहॉल अकार्बनिक अम्लों (हैलोजन अम्लों को छोड़कर) से क्रिया करके अकार्बनिक एस्टर बनाते हैं।

$$R - O - H + HO - SO_2 - OH \rightarrow R - O - SO_2 - OH + H_2O$$

ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट

$$CH_3 - CH_2 - O - H + HO - NO_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - ONO_2 + H_2O$$

एथिल नाइट्रेट

(4) ऐसीटिलीकरण (Acetylation) – ऐसीटिल क्लोराइड या ऐसीटिक एनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया कराने पर हाइड्रॉक्सिल समूह के हाइड्रोजन को एक ऐसिल समूह $(CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} -)$ प्रतिस्थापित कर देता है एवं एस्टर का निर्माण होता है। इसे ऐसीटिलीकरण कहते हैं।

$$R - O - H + Cl - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 \longrightarrow R - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 + HCl$$

ऐल्केनॉल — ऐसीटिल क्लोराइड — ऐल्किल एथेनोएट

$$R - O - H + \begin{matrix} CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} \\ \quad\quad\quad\quad\; O \\ CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} \end{matrix} \longrightarrow R - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 + CH_3 - COOH$$

(5) ऐल्किलीकरण (Alkylation) – डाइ ऐल्किल सल्फेट की ऐल्कोहॉल से क्रिया कराने पर ऐल्किलीकरण द्वारा ईथर का निर्माण होता है।

$$R - O - H + \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>SO_4 \longrightarrow R - O - R + RHSO_4$$

डाइ ऐल्किल सल्फेट — ईथर — एल्किल हाइड्रोजन सल्फेट

(6) एथाइन के साथ अभिक्रिया – मर्क्यूरिक लवण की उपस्थिति में ऐल्केनॉल से क्रिया करके एसिटैल बनाते हैं।

$$H - C \equiv C - H + R - O - H \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_2 = CH - OR$$

वाइनिल ऐल्किल ईथर

BSER

$$\xrightarrow{R-O-H} CH_3-CH\begin{matrix} OR \\ OR \end{matrix}$$ ऐसीटैल

(7) डाइएजो मेथेन के साथ अभिक्रिया – ऐल्केनॉल डाइएजो मेथेन के साथ अभिक्रिया करके मेथिल ईथर बनाते हैं।

$$R-O-H + CH_2N_2 \rightarrow R-O-CH_3 + N_2$$

डाइएजो मेथेन

(8) कार्बोनिल यौगिकों के साथ अभिक्रिया – ऐल्डिहाइड ऐल्केनॉल के साथ क्रिया करके एसिटैल बनाते हैं जबकि कीटोन कीटैल बनाते हैं। कीटोन ऐल्डिहाइड की तुलना में कम क्रियाशील होते हैं अतः एथिल ऑर्थो फॉर्मेट की उपस्थिति में कीटैल का निर्माण होता है।

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>C=O + CH_3O-H \longrightarrow \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OCH_3 \\ OH \end{matrix}$$

हेमी ऐसीटैल

$$\xrightarrow{CH_3O-H} \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$$ ऐसीटैल

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C=O + 2CH_3O-H \xrightarrow[\text{एथिल ऑर्थो फॉर्मेट}]{} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$$

कीटोन कीटैल

(ब) वे अभिक्रियाएं जिनमें $C \nmid OH$ आबन्ध टूटता है – ये अभिक्रियाएं नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ होती हैं जब $C \nmid OH$ आबन्ध टूटता है तो कार्बोकेटायन बनता है जिसके स्थायित्व का क्रम निम्न होता है –

तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक

इस श्रेणी की कुछ महत्वपूर्ण अभिक्रियाएं निम्नलिखित हैं –

(1) हाइड्रोजन हैलाइड के साथ अभिक्रिया – ऐल्कोहॉल की हैलोजन अम्लों के साथ क्रिया कराने पर ऐल्किल हैलाइड बनता है। इसमें हैलोजन अम्लों की क्रियाशीलता का क्रम निम्न है :

$$HI > HBr > HCl$$

$$CH_3CH_2OH + HCl \xrightarrow[ZnCl_2]{\text{निर्जल}} CH_3-CH_2-Cl + H_2O$$

क्लोरो एथेन

$$CH_3CH_2OH + HBr \xrightarrow[\triangle]{\text{सान्द्र } H_2SO_4} CH_3-CH_2-Br + H_2O$$

$$CH_3-CH_2-OH + HI \xrightarrow{\Delta} CH_3-CH_2-I + H_2O$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH + HI \xrightarrow[\text{ठण्डे में भी}]{} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-I + H_2O$$

तृतीयक ऐल्कोहॉल

(2) फॉस्फोरस हैलाइडों से अभिक्रिया – ऐल्कोहॉल की फॉस्फोरस ट्राइक्लोराइड या फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड से क्रिया कराने पर ऐल्किल हैलाइड का निर्माण होता है।

$$\begin{matrix} R\nmid O-H \\ R\nmid O-H \\ R\nmid O-H \end{matrix} + P\!\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \longrightarrow 3R-Cl + H_3PO_3$$

$$\begin{matrix} R \nmid O \nmid H \\ + \\ Cl \nmid P \nmid Cl \\ Cl\;\; Cl\;\; Cl \end{matrix} \longrightarrow R-Cl + POCl_3 + HCl$$

सामान्यतया PBr_3 के स्थान पर लाल P एवं Br_2 का उपयोग करते हैं तथा PI_3 के स्थान पर लाल P एवं I_2 का उपयोग करते हैं।

(3) थायोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया – ये ऐल्किल क्लोराइड के विरचन की उत्तम विधि है। पिरिडीन की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल की थायोनिल क्लोराइड से क्रिया कराने पर ऐल्किल क्लोराइड बनता है।

$$\begin{matrix} R \nmid O \nmid H \\ + \\ Cl \nmid \underset{\underset{O}{||}}{S} \nmid Cl \end{matrix} \xrightarrow{\text{पिरिडीन}} R-Cl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$$

इस विधि में दो सह उत्पाद SO_2 व HCl गैसीय अवस्था में प्राप्त होते हैं जो आसानी से पृथक हो जाते हैं अतः इसे उत्तम विधि माना गया है। पिरिडीन बनने वाले HCl का अवशोषण करने का कार्य करती है। यह अभिक्रिया **'डारजन अभिक्रिया'** (Darzen Reaction) कहलाती है।

(4) अमोनिया से अभिक्रिया – ऐलुमिना उत्प्रेरक की उपस्थिति में 633 K ताप पर ऐल्कोहॉल की अमोनिया से क्रिया कराने पर प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन प्राप्त होते हैं।

$$R-OH + NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{Al_2O_3,\ 633\ K} RNH_2 \xrightarrow[Al_2O_3]{ROH}$$

प्राथमिक ऐमीन

BSER

$$\underset{\text{द्वितीयक ऐमीन}}{R_2NH_2} \xrightarrow[Al_2O_3]{ROH} \underset{\text{तृतीयक ऐमीन}}{R_3N}$$

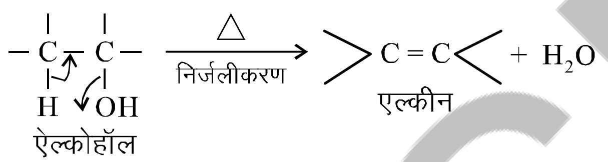
(5) अपचयन (Reduction) – ऐल्कोहॉल लाल P व HI से 423 K पर क्रिया करते हैं तो अपचयन द्वारा ऐल्केन प्राप्त होते हैं।

$$R-OH + 2HI \xrightarrow{\text{लाल फॉस्फोरस}} R-H + I_2 + H_2O$$

$$CH_3-CH_2-OH + 2HI \xrightarrow{\text{लाल P}} CH_3-CH_2-H + I_2 + H_2O$$

(स) ऐल्किल तथा -OH दोनों समूहों के कारण अभिक्रियाएं–

(1) निर्जलीकरण (Dehydration) – यौगिक से जल का निष्कासन निर्जलीकरण कहलाता है। यह एक विलोपन अभिक्रिया है। सान्द्र H_2SO_4, H_3PO_4 (473 K), P_2O_5 या (ऐलुमिना) (673 K) निर्जलीकारक के रूप में प्रयुक्त होते हैं तथा ऐल्कीन का निर्माण होता है।



ऐल्कोहॉल में निर्जलीकरण का क्रम निम्न होता है :

तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[473\ K]{\text{सान्द्र } H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OH \xrightarrow[473\ K]{\text{सान्द्र } H_2SO_4} (CH_3)_2C=CH_2 + H_2O$$

$$CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow[473\ K]{\text{सान्द्र } H_2SO_4}$$

$$\underset{\text{1–ब्यूटीन (20\%)}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2} + \underset{\text{2–ब्यूटीन (80\%)}}{CH_3-CH=CH-CH_3}$$

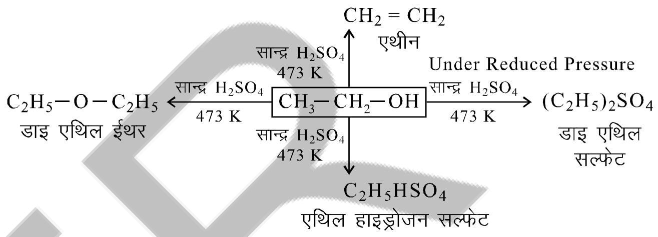
2–ब्यूटीन का मुख्य उत्पाद के रूप में बनना 'सेत्जैफ' के नियम से समझा सकते हैं। इसके अनुसार **"विलोपन अभियाओं में यदि दो सम्भावित समावयवी का निर्माण हो रहा है तो अधिक ऐल्किल प्रतिस्थापी यौगिक मुख्य उत्पाद होगा।"**

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-OH \xrightarrow[473\ K]{\text{सान्द्र } H_2SO_4}$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH-CH_3 + CH_2=\underset{CH_3}{C}-CH_2-CH_3$$

2–मेथिल ब्यूट–2–ईन मुख्य उत्पाद (अधिक ऐल्किल प्रतिस्थापी) | 2–मेथिल ब्यूट–1–ईन लघु उत्पाद (कम ऐल्किल प्रतिस्थापी)

एथिल ऐल्कोहॉल पर सान्द्र H_2SO_4 की क्रिया तापक्रम पर निर्भर करती है व भिन्न–भिन्न उत्पाद बनते हैं –



ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण की क्रियाविधि – ऐथेनॉल का सान्द्र H_2SO_4 से निर्जलीकरण निम्न क्रियाविधि से समझा सकते हैं : **एथीन का बनना** –

पद 1 : ऐल्कोहॉल के ऑक्सीजन पर दो असाझित इलेक्ट्रॉन युग्म होने से यह एक दुर्बल क्षारक है तथा प्रबल अम्ल (H_2SO_4) के साथ ऑक्सोनियम आयन (प्रोटॉनीकृत ऐल्कोहॉल) बनाता है।

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

$$CH_3-CH_2-\ddot{O}-H + H^{\oplus} \longrightarrow \underset{\text{ऑक्सोनियम आयन}}{CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{O}H_2}$$

पद 2 : ऑक्सीजन परमाणु पर धनात्मक आवेश होने से C-O आबन्ध कमजोर हो जाता है। इस कारण से जल का एक अणु विलोपित होने पर एथिल कार्बोकेटायन बनाता है।

$$CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{O}H_2 \longrightarrow \underset{\text{एथिल कार्बोकेटायन}}{CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2} + H_2O$$

पद 3 : एथिल कार्बोकेटायन से एक प्रोटॉन का विलोपन होता है तथा एथीन बनती है। सामान्यतया कार्बोकेटायन से प्रोटॉन वहां से निष्कासित होता है जहां से अधिक स्थाई (अधिक ऐल्किल प्रतिस्थापी) ऐल्कीन का निर्माण हो सके।

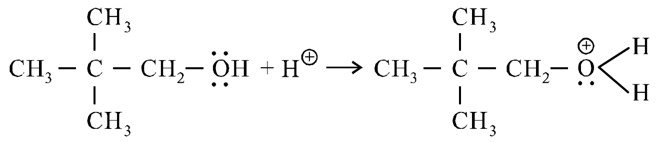
$$CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2 \xrightarrow[\text{तीव्र}]{HSO_4^{\ominus}} CH_2=CH_2 + H_2SO_4$$

नियोपेन्टेन ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण की क्रियाविधि –

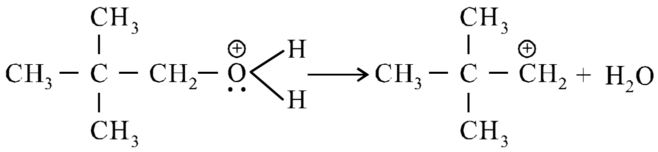
पद 1 : ऑक्सोनियम आयन का निर्माण :

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

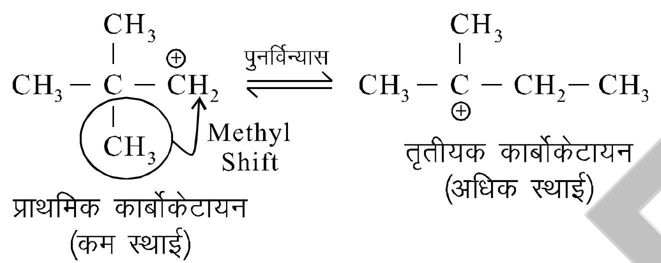
BSER



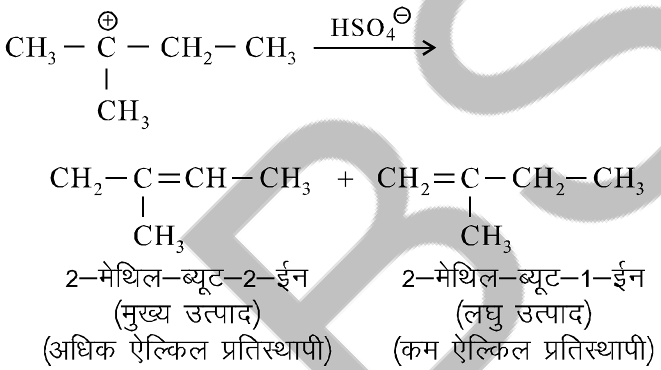
पद 2 : कार्बोकेटायन का निर्माण :



पद 3 : नियोपेन्टिल कार्बोकेटायन का पुनर्विन्यास :



पद 4 : कार्बोकेटायन से प्रोटॉन का विलोपन तथा ऐल्कीन का निर्माण :

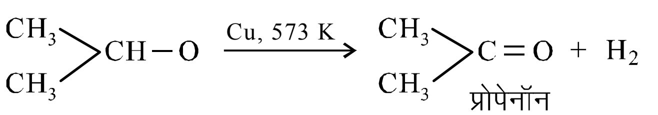


(2) विहाइड्रोजनीकरण (Dehydrogenation) – प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल की कॉपर धातु से 573 K पर क्रिया कराने पर अलग–अलग उत्पाद बनते हैं।

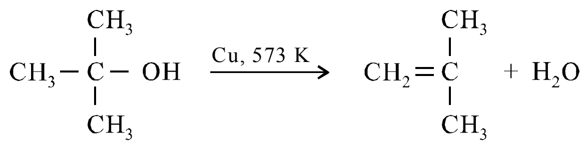
(i) प्राथमिक ऐल्कोहॉल H_2 निष्कासित करते हैं एवं ऐल्डिहाइड बनाते हैं।

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{Cu,\ 573K} \underset{\text{एथेनैल}}{CH_3-CHO} + H_2$$

(ii) द्वितीयक ऐल्कोहॉल भी H_2 निष्कासित करते हैं एवं कीटोन देते हैं।



(iii) तृतीयक ऐल्कोहॉल H_2O का निष्कासन करते हैं (निर्जलीकरण) एवं ऐल्कीन बनाते हैं।



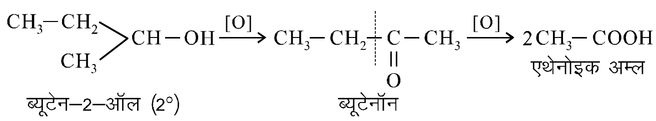
यह विधि प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल में विभेद करने में काम आती है।

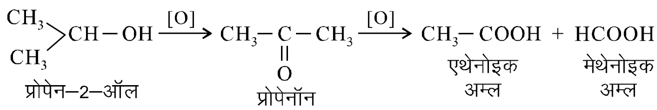
(3) ऑक्सीकरण (Oxidation) – अम्लीय पोटैशियम डाइक्रोमेट, अम्लीय या क्षारीय पोटैशियम परमैंग्नेट या तनु नाइट्रिक अम्ल ऑक्सीकारकों के रूप में प्रयुक्त करने पर प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल भिन्न–भिन्न उत्पाद बनाते हैं। यह विधि तीनों ऐल्कोहॉलों में विभेद करने के लिए काम आती है।

(i) प्राथमिक एल्कोहॉल ऑक्सीकरण द्वारा ऐल्डिहाइड बनाता है जो आगे ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाता है। तीनों में कार्बन की संख्या समान होती है।

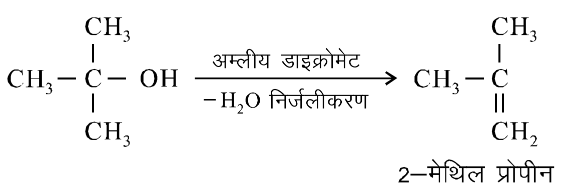
$$\underset{\text{एथेनॉल (1°)}}{CH_3-CH_2-OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{एथेनैल}}{CH_3-CHO} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{एथेनोइक अम्ल}}{CH_3-COOH}$$

(ii) द्वितीयक एल्कोहॉल ऑक्सीकरण द्वारा कीटोन एवं बाद में कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाता है। कीटोन एवं ऐल्कोहॉल में कार्बन की संख्या समान होती है लेकिन अम्ल में कार्बन की संख्या कम हो जाती है। कीटोन का ऑक्सीकरण **'पोपॉफ (Popoff's) नियम'** से होता है अर्थात् $-\underset{\underset{O}{||}}{C}-$ समूह उस कार्बन से जुड़ा रहता है जिस ओर कार्बन परमाणु कम हों।





(iii) तृतीयक ऐल्कोहॉल का सामान्य स्थिति में ऑक्सीकरण नहीं होता है क्योंकि जिस कार्बन पर -OH समूह जुड़ा हुआ है उस पर ऑक्सीकरण हेतु हाइड्रोजन परमाणु नहीं है। जबकि विशिष्ट स्थिति में कार्बन श्रृंखला तोड़ने पर ऐल्कीन, कीटोन एवं बाद में अम्ल बनता है। कीटोन एवं अम्ल में कार्बन की संख्या कम होती है।



BSER

$$\xrightarrow[\text{अम्लीय डाइक्रोमेट}]{[O]} CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3 + HCOOH$$

प्रोपेनॉन (C-3)   मेथेनोइक अम्ल (C-1)

$$\xrightarrow{[O]} CH_3-COOH + HCOOH$$

एथेनोइक अम्ल (C-2)   मेथेनोइक अम्ल (C-1)

(4) हैलोफॉर्म अभिक्रिया (Haloform Reaction) – वे ऐल्कोहॉल जिनमें $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-$ समूह होता है, क्षारक की उपस्थिति में हैलोजन से अभिक्रिया करके हैलोफॉर्म बनाते हैं। जैसे –

$$\underset{\text{एथेनॉल}}{CH_3-CH_2-OH} + Cl_2 \xrightarrow{-2HCl} \underset{\text{एथेनैल}}{CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-H} \xrightarrow[-3HCl]{+3Cl_2}$$

$$\underset{\text{क्लोरैल}}{CCl_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-H} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{क्लोरोफॉर्म}}{CHCl_3} + HCOONa$$

यदि अभिक्रिया आयोडीन व NaOH के साथ की जाए तो पीले रंग का अविलेय आयोडोफॉर्म बनता है अतः इसे **आयोडोफॉर्म परीक्षण (Iodoform Test)** या **आयोडोफॉर्म अभिक्रिया** भी कहते हैं।

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + 4I_2 + 6NaOH \longrightarrow \underset{\text{आयोडोफॉर्म}}{CHI_3} + CH_3COONa + 5NaI + 5H_2O$$

11.2.5 कुछ ऐल्केहॉलों का व्यावसायिक महत्व अर्थात् उपयोग –

(1) मेथेनॉल (CH_3OH) – इसके प्रमुख उपयोग निम्न हैं –

(i) रोगन, वार्निश, वसा, चमड़ा, सेलूलाइड आदि उद्योगों में इसका उपयोग विलायक के रूप में किया जाता है।

(ii) रंजक, प्लास्टिक, औषधि आदि के निर्माण में।

(iii) फॉर्मेल्डिहाइड, फॉर्मिक अम्ल, मेथिल सैलिसिलेट आदि यौगिकों के निर्माण में।

(iv) ऑटोमोबाइल रेडियेटरों में प्रतिहिम (Antifreeze) करने में।

(v) ऐथेनॉल को 'विकृतिकृत' (Denatured) करने में। एथेनॉल में 1% CH_3OH मिलाने पर यह पीने योग्य नहीं रहता है। इसे 'विकृत स्पिरिट' (Denatured Spirit) कहते हैं।

(2) एथेनॉल (CH_3CH_2OH) – इसके प्रमुख उपयोग निम्न हैं–

(i) पेन्ट, वार्निश, गोंद, सल्फर, आयोडीन आदि पदार्थों के लिए विलायक के रूप में।

(ii) क्लोरोफॉर्म, आयोडोफॉर्म, ऐसीटैल्डिहाइड, ईथर आदि कई यौगिकों के निर्माण में।

(iii) औषधियां, पर्फ्यूम, स्याही, पारदर्शी साबुन आदि के निर्माण में।

(iv) 'पावर एल्कोहॉल' (एथेनॉल + बेन्जीन + पेट्रोल) के रूप में मोटर ईंधन के रूप में।

(v) कई प्रकार की मदिरा आदि के निर्माण में।

(vi) एण्टीफ्रिज के रूप में कार रेडिएटर आदि में।

(vii) स्पिरिट लैम्प व स्टोव आदि में ईंधन के रूप में।

(viii) पूतिरोधी (Antiseptic) एवं निजर्मीकारक (Sterlising Agent) के रूप में।

(ix) जैव नमूनों के परिरक्षण (Preservation) में इसका उपयोग किया जाता है।

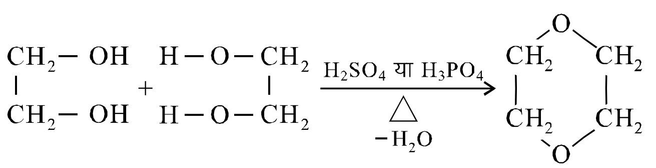
(3) एथिलीन ग्लाइकॉल $\left(\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix}\right)$ – इसके प्रमुख उपयोग निम्न हैं –

(i) स्वचालित वाहनों के रेडिएटर में प्रतिहिम (Antifreeze) पदार्थ के रूप में काम आता है।

(ii) परिरक्षक (Preservative) पदार्थ के रूप में।

(iii) स्नेहक के रूप में।

(iv) 1, 4–डाइऑक्सेन विलायक के निर्माण में।



1, 4–डाइऑक्सेन

(v) टेरीलीन (बहुलक) के निर्माण में काम आता है। टेरीलीन एक प्रकार का पॉलीएस्टर है जिसके मजबूत रेशे होते हैं जो कपड़ा बनाने में प्रयुक्त किए जाते हैं।

(4) ग्लिसरॉल या ग्लिसरीन $\left(\begin{matrix} CH_2- & CH & -CH_2 \\ | & | & | \\ OH & OH & OH \end{matrix}\right)$ – इसके प्रमुख उपयोग निम्न हैं –

(i) आर्द्रताग्राही (Hygroscopic) गुण के कारण ग्लिसरॉल का उपयोग शेविंग सोप, टूथपेस्ट, सान्दर्य प्रसाधनों (Cosmetic) जैसे क्रीम, फेस लोशन, वेनिशिंग क्रीम, लिपिस्टिक आदि, रिफिल इन्क, फल उद्योग आदि में नमीकारक के रूप में होता है।

(ii) औषधि निर्माण में जैसे बोरोग्लिसरीन, ग्लिसरोफॉस्फोरिक

BSER

अम्ल आदि में।

(iii) प्रतिहिम (Antifreeze) के रूप में कार रेडिएटर में।

(iv) नाइट्रोग्लिसरीन (ग्लिसरीन ट्राइनाइट्रेट) के रूप में डायनामाइट (एक विस्फोटक) के निर्माण में काम आता है।

(v) प्लास्टिक, कृत्रिम रेशे आदि के निर्माण में।

(vi) फॉर्मिक अम्ल, ऐलिल ऐल्कोहॉल, एक्रोलीन आदि के निर्माण में।

(vii) खाद्य वस्तुओं के परिरक्षक (Preservative) और मधुरक के रूप में।

(viii) स्नेहक (Lubricant) के रूप में काम आता है।

11.3 ईथर (Ether) –

ईथर का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+2}O$ होता है। जहां n का मान सदैव 1 से ज्यादा होता है। ईथर में ऑक्सीजन के दोनों ओर दो ऐल्किल समूह जुड़े होते हैं। ईथर दो प्रकार के होते हैं–

(1) सममित ईथर या सरल ईथर – यदि ऑक्सीजन की दोनों संयोजकताओं से दो समान ऐल्किल समूह या एरिल समूह जुड़े हों तो उन्हें सममित ईथर कहते हैं। जैसे –

$R-O-R$ या $Ar-O-Ar$

R = एल्किल समूह Ar = एरिल समूह

(2) असममित ईथर या मिश्रित ईथर – ऑक्सीजन की दोनों संयोजकताओं से दो भिन्न–भिन्न ऐल्किल समूह या एरिल समूह जुड़े हों तो उन्हें मिश्रित ईथर कहते हैं।

$R-O-R'$ या $Ar-O-Ar'$ या $R-O-Ar$

ईथर को ऐल्कोहॉल का ऐनहाइड्राइड भी कहते हैं। ऐल्कोहॉल के दो अणुओं के जुड़ने पर जल के एक अणु का विलोपन होता है तथा ईथर का निर्माण होता है।

11.3.1 नामकरण (Nomenclature) – सामान्यतः दो विधियां हैं –

(1) सामान्य नाम पद्धति या रूढ़ पद्धति – इस पद्धति में ऑक्सीजन से जुड़े ऐल्किल समूह के नाम में ईथर जोड़ दिया जाता है। यदि दोनों ऐल्किल समूह समान हैं तो पूर्वलग्न में डाइ लगाया जाता है। असममित ईथर में ऐल्किल समूह का नाम वर्णमाला के क्रम में लिखा जाता है। जैसे –

CH_3-O-CH_3	डाइमेथिल ईथर
$CH_3-O-CH_2-CH_3$	एथिल मेथिल ईथर
$CH_3-O-CH=CH_2$	मेथिल वाइनिल ईथर
$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$	डाइएथिल ईथर
$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$	एथिल प्रोपिल ईथर
$C_6H_5-O-CH_3$	मेथिल फेनिल ईथर (एनिसॉल)
$C_6H_5-O-CH_2-CH_3$	एथिल फेनिल ईथर (फेनिटॉल)

(2) IUPAC पद्धति – ईथर का IUPAC नाम 'ऐल्कॉक्सी ऐल्केन' (Alkoxy Alkane) होता है। ऑक्सीजन परमाणु को छोटे ऐल्किल समूह के साथ रखा जाता है तथा उसे एल्कॉक्सी कहा जाता है। ऐल्कॉक्सी ईथर का पूर्वलग्न होता है। जैसे –

CH_3-O-CH_3	मेथॉक्सी मेथेन
$CH_3-CH_2-O-CH_3$	मेथॉक्सी एथेन
$CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$	एथॉक्सी प्रोपेन
$(CH_3)_2CH-O-CH_3$	2–मेथॉक्सी प्रोपेन
$CH_3-CH_2-O-C_6H_5$	एथॉक्सी बेन्जीन
$CH_3-O-C_6H_5$	मेथॉक्सी बेन्जीन

11.3.2 भौतिक गुण –

(1) डाइमेथिल एवं डाइएथिल ईथर गैस हैं जबकि अन्य ईथर द्रव होते हैं। ये सुगन्धित गन्ध वाले होते हैं।

(2) ईथर जल से हल्के होते हैं अतः पानी पर तैरते हैं।

(3) निम्नतर ईथर अत्यन्त वाष्पशील एवं ज्वलनशील द्रव होते हैं।

(4) **विलेयता (Solubility)** – ईथर जल में अल्प विलयशील होते हैं जबकि कार्बनिक विलायक जैसे बेन्जीन, क्लोरोफॉर्म आदि में अत्याधिक विलयशील हैं। ईथर स्वयं बहुत अच्छे कार्बनिक विलायक हैं। कम ध्रुवीय होने के कारण पानी के साथ प्रबल अन्तराअणुक H–बन्ध नहीं बनता अतः पानी में अल्प विलयशील हैं। डाइमेथिल ईथर (निम्नतम ईथर) पानी में घुल जाता है।

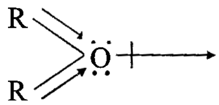
$R_2O---H-O-H$ दुर्बल अन्तराअणुक H–आबन्ध

(5) **क्वथनांक** – अणु भार के बढ़ने के साथ–साथ ईथर का क्वथनांक भी बढ़ता है। ईथर का क्वथनांक समावयवी ऐल्कोहॉलों से काफी कम होता है क्योंकि ईथर में अन्तराअणुक H–आबन्ध नहीं बनता। ईथर का क्वथनांक समान अणु भार वाले ऐल्केनों से मिलते–जुलते हैं। अल्प ध्रुवीयता के कारण अन्तराअणुक H–आबन्ध नहीं बनता है।

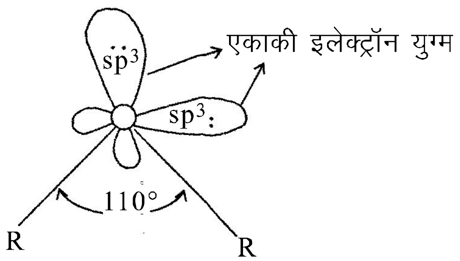
डाइएथिल ईथर का क्वथनांक 307.6 K होता है अतः इससे कम ताप पर यह द्रव होता है।

ईथर में कुछ द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole Moment) होता है। ईथरों का द्विध्रुव आघूर्ण 1.13 D से 1.15 D होता है। यद्यपि यह द्विध्रुव आघूर्ण इनका क्वथनांक बढ़ाने में सहायक नहीं होता है क्योंकि यह अल्प मात्रा में होता है।

BSER



(6) ईथरों में ऑक्सीजन परमाणु sp^3 संकरण अवस्था में होता है जिसकी ज्यामिति चतुष्फलकीय (Tetrahedral) होती है। ऑक्सीजन के चार sp^3 संकरित कक्षकों में से दो sp^3 कक्षक ऐल्किल समूह के कार्बन के sp^3 संकरित कक्षक से अतिव्यापन करके sp^3-sp^3 बन्ध बनाते हैं। ऑक्सीजन के शेष दोनों कक्षकों में प्रत्येक में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म रहता है। ईथर में C-O-C बन्ध कोण 110° होता है।



11.3.3 रासायनिक गुण – ईथर बहुत स्थाई व कम क्रियाशील यौगिक होते हैं। ईथरीय ऑक्सीजन परमाणु को उदासीन परमाणु भी कहा जाता है क्योंकि यह क्षारक, ऑक्सीकारक, अपचायक आदि पदार्थों के प्रति स्थाई रहता है। ईथर चार प्रकार की अभिक्रियाएं देता है –

(अ) ऐल्किल समूह की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं।
(ब) ईथरीय ऑक्सीजन की अभिक्रियाएं।
(स) C-O आबन्ध विखण्डन के कारण अभिक्रियाएं।
(द) अन्य अभिक्रियाएं।

(अ) ऐल्किल समूह की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं –

(1) हैलोजनीकरण – अंधेरे में 293 K पर क्लोरीन या ब्रोमीन से क्रिया करके ईथर हैलोजनीकृत ईथर बनाते हैं। प्रतिस्थापन α–कार्बन परमाणु पर सम्पन्न होता है।

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 \xrightarrow[293\,K \quad -HCl]{Cl_2\ \text{अंधेरे में}} CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-O-CH_2-CH_3$$

$$\xrightarrow[293\,K \quad -HCl]{Cl_2\ \text{अंधेरे में}} CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-O-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

α, α'–डाइ क्लोरो डाइ एथिल ईथर

सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में ईथर के सभी हाइड्रोजन परमाणु प्रतिस्थापित होकर परक्लोरो डाइएथिल ईथर बनाता है।

$$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + 10Cl_2 \xrightarrow{\text{सूर्य का प्रकाश}} CCl_3-CCl_2-O-CCl_2CCl_3 + 10HCl$$

परक्लोरो डाइएथिल ईथर

(2) दहन (Combustion) – ईथर अत्याधिक ज्वलनशील द्रव होता है। जलने पर विस्फोट करता है तथा जलकर CO_2 व H_2O देता है। अतः ईथर को ज्वाला से दूर रखना चाहिए।

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$$

(ब) ईथरीय ऑक्सीजन की अभिक्रियाएं – ऑक्सीजन पर दो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होने के कारण यह लुईस क्षारक की तरह व्यवहार करता है तथा लुईस अम्लों के साथ उपसहसंयोजक यौगिक बनाता है।

(1) वायुमण्डलीय ऑक्सीजन से अभिक्रिया – ईथर को वायुमण्डल में खुला छोड़ने पर यह ऑक्सीजन का अवशोषण करके परॉक्साइड बना देता है। अवशोषण की प्रक्रिया धीमी गति से होती रहती है। अतः जब ईथर का वाष्पन करते हैं तो ईथर वाष्पित हो जाता है एवं परॉक्साइड बन जाता है। यह विस्फोट के साथ विघटित होता है।

$$2C_2H_5-O-C_2H_5 + O_2 \longrightarrow 2C_2H_5-\underset{\displaystyle O}{\underset{\downarrow}{O}}-C_2H_5$$

डाइएथिल परॉक्साइड

ईथर लम्बे समय तक वायुमण्डलीय ऑक्सीजन (सप्ताहों से महीनों तक) सम्पर्क में रहे तो हाइड्रोपरॉक्साइड डाइ एथिल ईथर (1–एथॉक्सी एथेन हाइड्रोपरॉक्साइड) बना देता है।

$$2C_2H_5-O-C_2H_5 + O_2 \xrightarrow[\text{तक वायु}]{\text{लम्बे समय}} CH_3-\overset{\displaystyle O-O-H}{\overset{|}{CH}}-O-CH_2-CH_3$$

डाइएथिल ईथर हाइड्रोपरॉक्साइड

ईथर में उपस्थित परॉक्साइड का परीक्षण निम्न प्रकार कर सकते हैं –

परॉक्साइड + फैरस सल्फेट + पोटैशियम थायोसायनेट → गहरा लाल रंग $Fe(CNS)_8$

यदि परॉक्साइड उपस्थित है तो उसे दूर करने के लिए :
(i) सान्द्र H_2SO_4 के साथ आसवन करते हैं अथवा
(ii) फैरस आयन के साथ अभिकृत करते हैं।

ईथर में सूक्ष्म मात्रा में Cu_2O मिला दिया जाए तो परॉक्साइड का बनना रोका जा सकता है।

(2) लवण बनाना – ठण्डे व सान्द्र प्रबल अकार्बनिक अम्लों HCl, HBr, H_2SO_4 आदि में घुलकर ये ऑक्सोनियम लवण बनाते हैं।

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + \underset{(\text{ठण्डा})}{HCl} \longrightarrow \left((C_2H_5)_2\overset{\oplus}{O}H\right)\overset{\ominus}{Cl}$$

डाइएथिल ऑक्सोनियम क्लोराइड

BSER

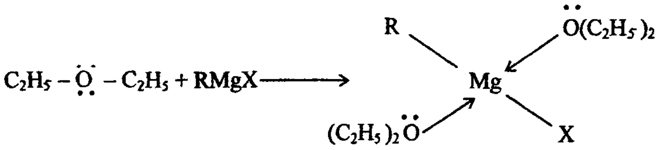
$$C_2H_5-\ddot{O}-C_2H_5 + \underset{(\text{ठण्डा})}{H_2SO_4} \longrightarrow \left[C_2H_5-\overset{\oplus}{\underset{H}{O}}-C_2H_5\right]HSO_4^{\ominus}$$

डाइएथिल ऑक्सोनियम हाइड्रोजन सल्फेट

(3) उपसहसंयोजक यौगिकों का निर्माण – लुईस अम्ल जैसे BF_3, $AlCl_3$, RMgX आदि के साथ ईथर उपसहसंयोजक संकुल बनाते हैं।

$$C_2H_5-\ddot{O}-C_2H_5 + BF_3 \longrightarrow C_2H_5-\underset{\downarrow \atop BF_3}{\ddot{O}}-C_2H_5$$

बोरोनट्राइफ्लूओराइड ईथरेट



ग्रीन्यार अभिकर्मक एवं ईथर का संकुल

यही कारण है कि ग्रीन्यार अभिकर्मक को ईथर में रखा जाता है क्योंकि ग्रीन्यार अभिकर्मक ईथर के अतिरिक्त अन्य सभी क्रियात्मक समूहों से क्रिया कर लेता है। ईथर में यह संकुल निर्माण द्वारा स्थाई हो जाता है।

(स) C-O आबन्ध विखण्डन के कारण अभिक्रियाएं –

(1) जल अपघटन – जल या तनु H_2SO_4 के साथ उबालने पर ईथर जल अपघटन कर ऐल्कोहॉल बनाते हैं।

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O \xrightarrow{\text{तनु } H_2SO_4} 2C_2H_5OH$$

(2) सान्द्र H_2SO_4 की अभिक्रिया – ठण्डे सान्द्र H_2SO_4 के साथ ऑक्सोनियम लवण बनाते हैं। जबकि गर्म H_2SO_4 के साथ ईथर अभिक्रिया करके ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट एवं ऐल्कोहॉल बनाते हैं।

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + \underset{(\text{सान्द्र})}{H_2SO_4} \xrightarrow{\Delta} C_2H_5OH + C_2H_5HSO_4$$

(3) हैलोजन अम्लों की अभिक्रिया –

क्रियाशीलता का क्रम : HI > HBr > HCl

(i) गर्म माध्यम में अभिक्रिया – ईथर को हैलोजन अम्लों के साथ गर्म करते हैं तो हैलोजन अम्लों के 2 मोल काम में आते हैं तथा ऐल्किल हैलाइड का निर्माण होता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + 2HI \xrightarrow{\Delta} 2C_2H_5I + H_2O$$

$$C_2H_5-O-CH_3 + 2HBr \xrightarrow{\Delta} C_2H_5Br + CH_3Br + H_2O$$

ईथर एवं HI के मध्य की अभिक्रिया जटिल प्राकृतिक यौगिकों में मेथॉक्सी तथा एथॉक्सी समूहों का परिमापन करने में काम आती है। इसे 'जिसेल विधि' (Ziesel's Method) कहते हैं।

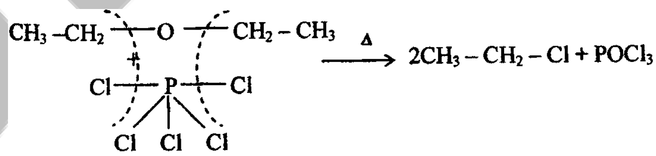
(ii) ठण्डे माध्यम में अभिक्रिया – हैलोजन अम्लों का एक मोल काम आता है तथा ऐल्किल हैलाइड एवं ऐल्कोहॉल का निर्माण होता है।

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + HI \xrightarrow{\text{ठण्डा}} CH_3-CH_2OH + CH_3-CH_2-I$$

यदि मिश्रित ईथर लेते हैं तो हैलोजन परमाणु छोटे ऐल्किल समूह से जुड़ता है।

$$CH_3-CH_2-O-CH_3 + HI \xrightarrow{\text{ठण्डा}} \underset{\text{ऐथेनॉल}}{CH_3-CH_2-OH} + \underset{\text{मेथिल आयोडाइड}}{CH_3I}$$

(4) PCl_5 के साथ अभिक्रिया – ईथर गर्म PCl_5 के साथ अभिक्रिया करके ऐल्किल क्लोराइड बनाता है।



(5) अम्ल व्युत्पन्नों के साथ अभिक्रिया – निर्जल $AlCl_3$ या $ZnCl_2$ की उपस्थिति में ऐसीटिल क्लोराइड या ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड की ईथर से क्रिया करने पर एस्टर व ऐल्किल हैलाइड बनते हैं।

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[AlCl_3/ZnCl_2]{\text{निर्जल}} \underset{\text{एथिल क्लोराइड}}{C_2H_5-Cl} + \underset{\text{एथिल एथेनोएट}}{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5}$$

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + \underset{\text{ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड}}{(CH_3CO)_2O} \xrightarrow[AlCl_3/ZnCl_2]{\text{निर्जल}} 2\underset{\text{ऐथिल एथेनोएट}}{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5}$$

(द) ईथर की अन्य अभिक्रियाएं –

(1) ऑक्सीकरण – प्रबल ऑक्सीकारक ईथर को अम्ल में ऑक्सीकृत कर देते हैं।

$$C_2H_5-O-C_2H_5 \xrightarrow[\text{KMnO}_4]{K_2Cr_2O_7 \text{ अम्ल या क्षारीय}} 2\,CH_3CHO \xrightarrow{[O]} 2\,CH_3COOH$$

(2) निर्जलीकरण – जब ईथर की वाष्प को 633 K पर Al_2O_3 (ऐलुमिना) पर प्रवाहित किया जाता है तो ईथर निर्जलीकृत होकर ऐल्कीन बनाते हैं।

$$C_2H_5-O-C_2H_5 \xrightarrow{Al_2O_3,\,633K} 2\,CH_2=CH_2 + H_2O$$

(3) कार्बन मोनोऑक्साइड से अभिक्रिया – BF_3 की उपस्थिति में 423 K पर ईथर CO से अभिक्रिया करके एस्टर बनाते हैं।

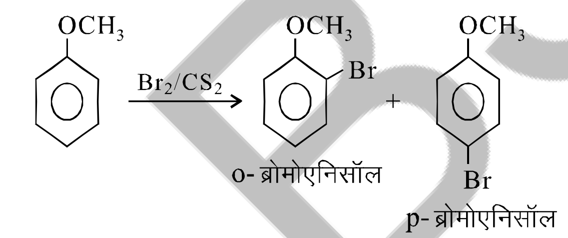
$$C_2H_5-O-C_2H_5 + CO \xrightarrow[423\text{ K},\ 500\text{ atm}]{BF_3} C_2H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$$

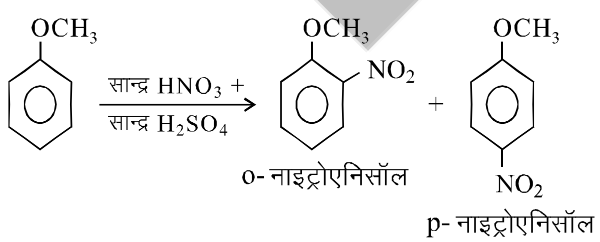
एथिल प्रोपेनोएट

(4) अपचयन – द्रव अमोनिया तथा सोडियम के साथ इसका अपचयन हो जाता है तथा एल्केन बनती है।

$$C_2H_5OC_2H_5 + 2H \xrightarrow[\text{द्रव } NH_3]{Na} \underset{\text{एथेन}}{C_2H_6} + \underset{\text{एथेनॉल}}{C_2H_5OH}$$

(5) इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं – ऐरोमैटिक ईथर में उपस्थित -OR समूह o- एवं p- निर्देशिक होता है। साथ ही सक्रियणकारी होता है। अतः ये o- एवं p- स्थिति में इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन दर्शाते हैं।





11.3.4 उपयोग – ईथर (डाइ ऐथिल ईथर) के मुख्य उपयोग निम्न हैं –

(1) निश्चेतक के रूप में इसका उपयोग सर्जरी में किया जाता है।

(2) प्रशीतन (Refrigeration) में इसका उपयोग होता है।

(3) अक्रिय विलायक होने के कारण ग्रीन्यार अभिकर्मक व वुर्टज अभिक्रियाओं में विलायक के रूप में प्रयुक्त होता है।

(4) इसका ऐल्कोहॉल के साथ मिश्रण पेट्रोल के स्थान पर प्रयुक्त होता है जिसका व्यावसायिक नाम 'नेटेलाइट' (Natalite) है।

(5) इसका उपयोग सुगन्धियों (Perfumes) एवं धुआं रहित पाउडर के निर्माण में किया जाता है।

महत्त्वपूर्ण बिन्दु

1. ऐल्केन के मोनो हैलोजन व्युत्पन्नों को ऐल्किल हैलाइड कहते हैं। इनका सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+1}X$ या R-X होता है।
2. IUPAC पद्धति में ऐल्किल हैलाइड को हैलो एल्केन कहते हैं।
3. ऐल्किल हैलाइड से ऐल्केन, ऐल्केनॉल, ऐमीन, ईथर, एस्टर आदि यौगिकों का संश्लेषण किया जा सकता है।
4. ऐल्किल हैलाइड का उपयोग प्रशीतक तथा निश्चेतक के रूप में किया जाता है।
5. ऐल्केनों के हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न ऐल्कोहॉल कहलाते हैं।
6. ऐल्कोहॉल का वर्गीकरण -OH समूहों की संख्या तथा कार्बन परमाणु की प्रकृति (जिस पर -OH समूह जुड़ा हो) के आधार पर किया जाता है।
7. नामकरण –

साधारण पद्धति :	CH_3CH_2OH	एथिल एल्कोहॉल
कार्बिनॉल पद्धति :	CH_3CH_2OH	मेथिल कार्बिनॉल
IUPAC पद्धति :	CH_3CH_2OH	एथेनॉल

8. ऐल्कोहॉल में दो प्रकार का हाइड्रोजन आबन्ध पाया जाता है – (अ) अन्तराअणुक H–आबन्ध (ब) अन्तःअणुक H–आबन्ध
9. ऐल्कोहॉल तीन प्रकार की अभिक्रियाएं दर्शाता है – (अ) वे अभिक्रियाएं जिनमें O-H आबन्ध टूटता है (ब) वे अभिक्रियाएं जिनमें C-O आबन्ध टूटता है (स) ऐल्किल तथा -OH समूहों के कारण अभिक्रियाएं या अन्य अभिक्रियाएं।
10. ऐल्कोहॉलों का व्यावसायिक महत्व होता है।
11. कार्बनिक यौगिक जिनमें द्विसंयोजी ऑक्सीजन की दोनों संयोजकताएं ऐल्किल समूहों से सन्तुष्ट होती हैं, ईथर कहलाते हैं।
12. ईथर का सामान्य सूत्र R-O-R' होता है।
13. IUPAC पद्धति में ईथर ऐल्कॉक्सी ऐल्केन कहलाते हैं।
14. डाइएथिल ईथर रंगहीन, मीठी गन्ध वाला, वाष्पशील, ज्वलनशील द्रव होता है।

BSER

15. डाइएथिल ईथर का अनेक कार्बनिक अभिक्रियाओं में विलायक के रूप में उपयोग होता है।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

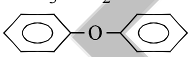
1. 3° ऐल्किल हैलाइड का उदाहरण है –
(अ) आइसो पेन्टिल क्लोराइड
(ब) आइसो ब्यूटिल क्लोराइड
(स) तृतीयक ब्यूटिल क्लोराइड
(द) आइसो प्रोपिल ब्लोराइड

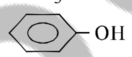
2. ऐथिल हैलाइड की क्रिया जलीय KOH से करने पर बनता है –
(अ) C_2H_6 (ब) C_2H_4
(स) C_2H_5OH (द) $C_2H_5OC_2H_5$

3. ऐल्किल हैलाइड पर निम्नलिखित की क्रिया से ऐल्किल आइसोसायनाइड बनता है –
(अ) KCN (ब) $AgNO_2$
(स) KNO_2 (द) AgCN

4. वुर्टज अभिक्रिया द्वारा संश्लेषण किया जाता है –
(अ) ऐल्केन (ब) ऐल्कीन
(स) ऐमीन (द) ऐल्कोहॉल

5. निम्नलिखित में से किसका क्वथनांक सबसे अधिक होगा –
(अ) CH_3OH (ब) C_3H_7OH
(स) C_4H_9OH (द) $C_5H_{11}OH$

6. सोडियम धातु किस यौगिक से क्रिया नहीं करेगा –
(अ) CH_3CH_2OH (ब) CH_3COOH
(स) 

(द) 

7. निम्नलिखित में से कौन सबसे अधिक अम्लीय होगा –
(अ) CH_3OH (ब) CH_3CH_2OH
(स) $(CH_3)_2CHOH$ (द) $(CH_3)_3COH$

8. 473 K पर एथेनॉल के आधिक्य से सान्द्र H_2SO_4 की क्रिया कराने पर उत्पाद बनता है –
(अ) डाइएथिल ईथर
(ब) एथीन
(स) डाइएथिल सल्फेट
(द) एथिल हाइड्रोजन सल्फेट

9. डाइएथिल ईथर का IUPAC नाम होता है –
(अ) मेथॉक्सी मेथेन (ब) मेथॉक्सी एथेन
(स) एथॉक्सी एथेन (द) मेथॉक्सी बेन्जीन

10. मिश्रित ईथर है –
(अ) CH_3OCH_3 (ब) $CH_3OC_2H_5$
(स) $C_6H_5OC_6H_5$ (द) $C_2H_5OC_2H_5$

11. Mkb, fFky bZFkj HI की अधिक मात्रा के साथ गर्म करने पर देता है –
(अ) C_2H_5OH (ब) C_2H_5I
(स) C_2H_4 (द) C_2H_6

12. निम्नलिखित में कौनसा गुण डाइ एथिल ईथर प्रदर्शित नहीं करता –
(अ) CH_3COCl से क्रिया (ब) HI से क्रिया
(स) BF_3 से क्रिया (द) आयोडोफॉर्म परीक्षण

13. सर्जरी में निश्चेतक के रूप में उपयोग होता है –
(अ) डाइएथिल ईथर (ब) फीनॉल
(स) एथेनॉल (द) ऐल्किल हैलाइड

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

14. ऐल्किल हैलाइड से क्या अभिप्राय है?
15. एक द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड का नाम व सूत्र लिखिए।
16. ऐथिल ब्रोमाइड का IUPAC नाम क्या है?
17. ऐल्किल हैलाइड का साधारण सूत्र लिखिए।
18. ऐल्किल हैलाइड में हैलोजन परमाणु से जुड़े कार्बन परमाणु की संकरित अवस्था क्या होती है?
19. ऐसीटिलीकरण से क्या अभिप्राय है?
20. 1°, 2° व 3° ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण की तीव्रता का क्रम लिखिए।
21. विलियमसन संश्लेषण क्या है?
22. CH_3CH_2OH का कार्बिनॉल पद्धति व IUPAC पद्धति में नाम लिखिए।
23. नियोपेन्टिल ऐल्कोहॉल का IUPAC नाम लिखिए।
24. ईथर का सामान्य सूत्र लिखिए।
25. सममित व असममित ईथर का एक–एक उदाहरण लिखिए।
26. $CH_3OCH_2CH_3$ का IUPAC नाम लिखिए।
27. जिसेल विधि किस कार्य में प्रयुक्त होती है?
28. ऐल्कोहॉल का क्वथनांक ईथर से अधिक क्यों होता है?

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

29. एथिल ब्रोमाइड की सोडियम एथॉक्साइड के साथ क्रिया से क्या होता है?
30. एथिल ब्रोमाइड से एथिल ऐल्कोहॉल कैसे प्राप्त होता है?
31. एथिल हैलाइड की ईथर विलयन में सोडियम व मैग्नीशियम से अभिक्रियाओं को समझाइए।
32. ऐल्किल हैलाइडों द्वारा प्रदर्शित रासायनिक अभिक्रियाओं के नाम लिखिए।
33. ऐल्किल हैलाइडों में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं कौन–कौन से क्रियाविधियों द्वारा सम्पन्न होती हैं?
34. ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण की क्रियाविधि समझाइए।

BSER

35. एथेनॉल जल में विलेय है जबकि डाइऐथिल ईथर नहीं, क्यों?
36. हैलोफॉर्म अभिक्रिया को समझाइए।
37. प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐल्कोहॉलों में विभेद करने के विक्टर मेयर परीक्षण को समझाइए।
38. एथेनॉल के प्रमुख पांच उपयोग लिखिए।
39. ईथर लुईस अम्ल की भांति व्यवहार करते हैं, क्यों?
40. क्या होता है जब डाइ एथिल ईथर की PCl_5 के साथ क्रिया कराई जाती है?
41. ईथर के भौतिक गुण लिखिए।
42. डाइएथिल ईथर के उपयोग लिखिए।
43. ईथर में परॉक्साइड की उपस्थिति का कैसे पता लगायेंगे व उसे कैसे दूर करेंगे? समझाइए।

निबन्धात्मक प्रश्न :–

44. ऐल्किल हैलाइड क्या होते हैं? इनको कैसे वर्गीकृत किया जाता है? उदाहरण सहित समझाइए।
45. ऐल्किल हैलाइड के कोई पांच संश्लेषणात्मक उपयोग बताइए तथा इनके रासायनिक समीकरण भी लिखिए।
46. ऐल्कोहॉलों में अन्तरा एवं अन्तःअणुक हाइड्रोजन आबन्ध को समझाइए।
47. ऐल्कोहॉलों के वर्गीकरण को समझाइए।
48. निम्नलिखित में अ, ब एवं स को पहचानिए –

(i) $\underset{\text{(अ)}}{C_6H_5N_2Cl} \xrightarrow[\Delta]{HOH} \text{(ब)} \xrightarrow{Na} \text{(स)} \xrightarrow{CH_3I} \underset{\text{ऐरोमैटिक ईथर}}{C_7H_8O}$

(ii) $\text{(अ)} \xrightarrow{Na} \text{(ब)} \xrightarrow{C_2H_5Br} C_2H_5OC_2H_5 \xrightarrow{BF_3} \text{(स)}$

49. डाइऐथिल ईथर की निम्नलिखित के साथ क्रिया के समीकरण लिखिए –
(i) अंधेरे में क्लोरीन से
(ii) कार्बन मोनोऑक्साइड से
(iii) ऐसीटिल क्लोराइड से
(iv) सान्द्र H_2SO_4 से
(v) HI व लाल फॉस्फोरस से

उत्तरमाला

1. (स) 2. (स) 3. (द) 4. (अ) 5. (द) 6. (स) 7. (अ) 8. (ब) 9. (स) 10. (ब) 11. (ब) 12. (द) 13. (द)

BSER

अध्याय–12

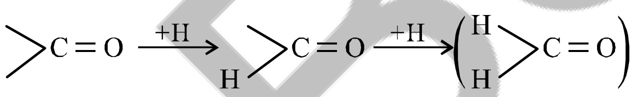
फॉर्मेल्डिहाइड, ऐसीटिक अम्ल एवं क्लोरोफॉर्म

FORMALDEHYDE, ACETIC ACID AND CHLOROFORM

प्रस्तुत अध्याय में हम फॉर्मेल्डिहाइड, ऐसिटिक अम्ल एवं क्लोरोफॉर्म के भौतिक एवं रासायनिक गुण तथा इनके उपयोग की जानकारी का अध्ययन करेंगे।

12.1 फॉर्मेल्डिहाइड (Formaldehyde)

$>C=O$ समूह को कार्बोनिल समूह कहते हैं। कार्बोनिल समूह की दोनों मुक्त संयोजकताओं में से एक पर H परमाणु जुड़ा हो तो यह समूह एल्डिहाइड $\left(_{H}>C=O\right)$ कहलाता है। इस समूह युक्त कार्बनिक यौगिकों को ऐल्डिहाइड (Aldehydes) कहते हैं। एक संयोजी होने के कारण यह सदैव कार्बन श्रृंखला के सिरे पर होता है। ऐल्डिहाइड समूह की मुक्त संयोजकता से H परमाणु जुड़ा हो तो यौगिक फॉर्मेल्डिहाइड कहलाता है।



कार्बोनिल समूह   ऐल्डिहाइड समूह   फॉर्मेल्डिहाइड

फॉर्मेल्डिहाइड ऐल्केनैल का प्रथम सदस्य है। इसका IUPAC नाम मेथेनैल (Methanal) तथा संरचना $\left(^{H}_{H}>C=O\right)$ है।

12.1.1 भौतिक गुण (Physical Properties) –

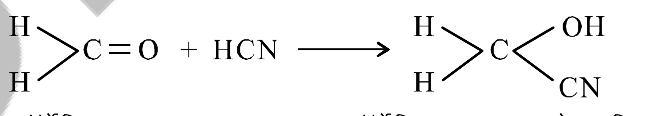
सामान्य ताप पर फॉर्मेल्डिहाइड एक रंगहीन तथा तीक्ष्ण गंध युक्त गैस है जो जल में अत्याधिक घुलनशील है। इसे ठण्डा करके सुगमतापूर्वक द्रव में परिवर्तित किया जा सकता है। इसका क्वथनांक 252 K होता है। यह जल, ऐल्कोहॉल और ईथर में विलेय है। फॉर्मेल्डिहाइड, ट्राइऑक्सेन व पैराफॉर्मेल्डिहाइड–बहुलक के रूप में ठोस अवस्था में होता है। ये बहुलक हल्का सा गर्म करने पर टूटकर फॉर्मेल्डिहाइड मुक्त करते हैं।

12.1.2 रासायनिक गुण (Chemical Properties) –

फॉर्मेल्डिहाइड में $>C=O$ कार्बोनिल समूह की उपस्थिति के कारण यह एल्केनैल व एल्केनॉन के द्वारा दी जाने वाली सभी सामान्य अभिक्रियाएं देता है। जिनमें प्रमुख रासायनिक अभिक्रियाएं निम्नलिखित हैं –

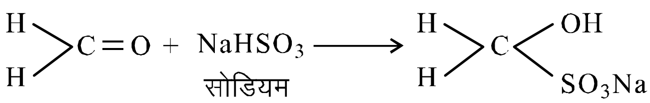
1. योगात्मक अभिक्रियाएं –

(i) हाइड्रोजन सायनाइड (HCN) का योग : फॉर्मेल्डिहाइड HCN से योग करके योगात्मक उत्पाद फॉर्मेल्डिहाइड सायनोहाइड्रिन बनाता है।



फॉर्मेल्डिहाइड   फॉर्मेल्डिहाइड सायनोहाइड्रिन

(ii) सोडियम बाइ–सल्फाइट का योग :

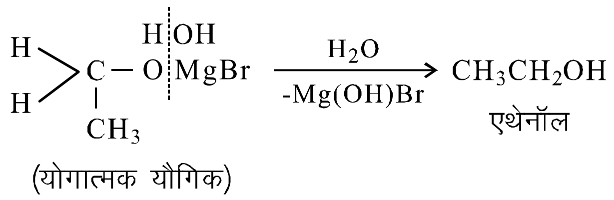


फॉर्मेल्डिहाइड   सोडियम बाइ–सल्फाइट   फॉर्मेल्डिहाइड सोडियम बाइ–सल्फाइट योगज (क्रिस्टलीय उत्पाद)

(iii) ग्रीन्यार अभिकर्मक से योग : फॉर्मेल्डिहाइड ग्रीन्यार अभिकर्मक से अभिक्रिया करके योगात्मक यौगिक बनाता है जिसके जल अपघटन से प्राथमिक ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं। उदाहरणार्थ –

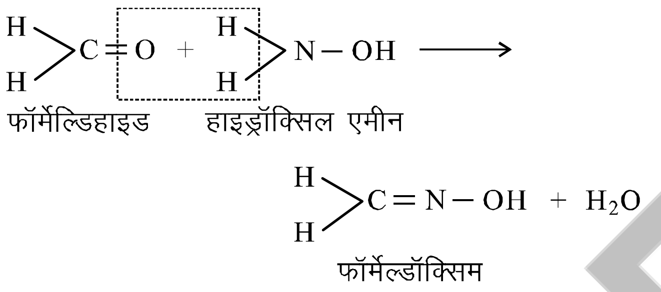
फॉर्मेल्डिहाइड   मेथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड (ग्रीन्यार अभिकर्मक)

BSER

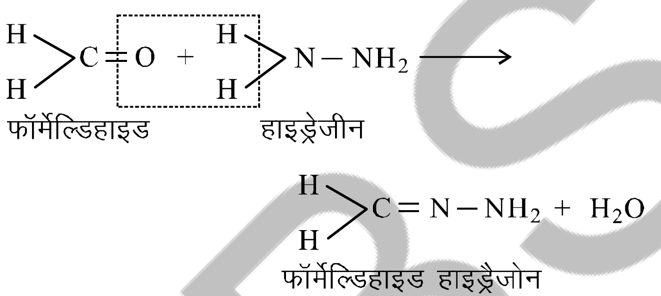


2. वे अभिक्रियाएं जिनमें कार्बोनिल समूह का ऑक्सीजन प्रतिस्थापित होता है –

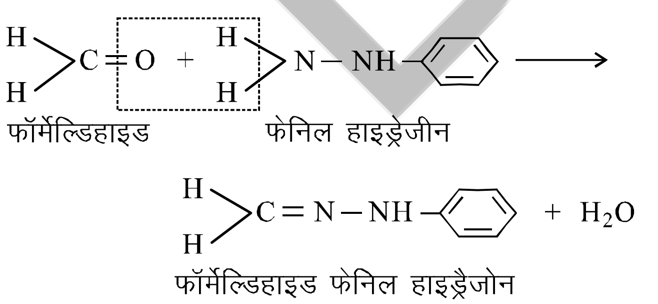
(i) हाइड्रॉक्सिल एमीन (NH_2OH) से : फॉर्मेल्डिहाइड हाइड्रॉक्सिल एमीन से अभिक्रिया करके फॉर्मेल्डॉक्सिम बनाता है।



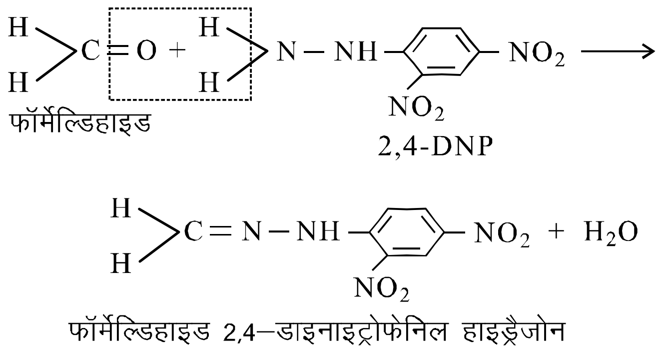
(ii) हाइड्रेजीन (NH_2-NH_2) से अभिक्रिया : उत्पाद फॉर्मेल्डिहाइड हाइड्रेजोन बनता है।



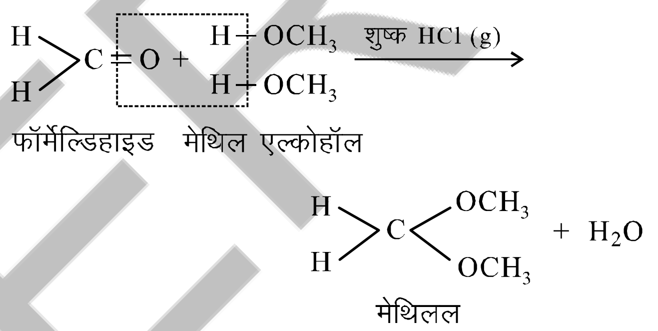
(iii) फेनिल हाइड्रेजीन से अभिक्रिया : उत्पाद फॉर्मेल्डिहाइड फेनिल हाइड्रेजोन बनता है।



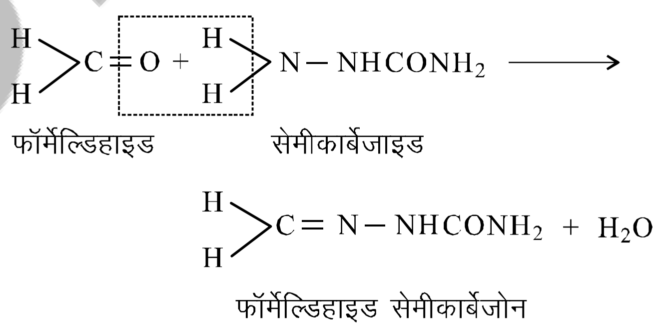
(iv) 2, 4–डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजीन से अभिक्रिया : फॉर्मेल्डिहाइड 2, 4–डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजोन नारंगी/पीले रंग का क्रिस्टलीय पदार्थ का अवक्षेप प्राप्त होता है। अतः इस अभिक्रिया का उपयोग कार्बोनिल यौगिकों के परीक्षण में किया जाता है।



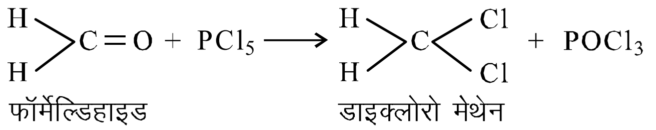
(v) मेथिल ऐल्कोहॉल (CH_3-OH) से अभिक्रिया : शुष्क HCl गैस की उपस्थिति में फॉर्मेल्डिहाइड मेथिल ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया करके मेथिलल उत्पाद बनाता है।



(vi) सेमी कार्बेजाइड (NH_2CONH-NH_2) से अभिक्रिया : फॉर्मेल्डिहाइड सेमीकार्बेजोन उत्पाद बनता है।



(vii) फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड (PCl_5) से अभिक्रिया : फॉर्मेल्डिहाइड PCl_5 से अभिक्रिया करके डाइक्लोरो मेथेन बनाता है। इस अभिक्रिया में ऑक्सीजन परमाणु दो क्लोरीन परमाणुओं से विस्थापित होता है।



3. ऑक्सीकरण – ऐल्डिहाइड में कार्बोनिल समूह पर H परमाणु जुड़ा होने के कारण ऐल्डिहाइड सुगमता से संगत अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं। इसलिए ऐल्डिहाइड सामान्य ऑक्सीकारक (अम्लीय $K_2Cr_2O_7$) से ही नहीं अपितु दुर्बल ऑक्सीकारकों टॉलेन अभिकर्मक (अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट)

BSER

व फेहलिंग अभिकर्मक द्वारा भी ऑक्सीकृत हो जाते हैं। जबकि कीटोन दुर्बल ऑक्सीकारकों द्वारा ऑक्सीकृत नहीं होते। अतः इन अभिकर्मकों का उपयोग ऐल्डिहाइडों को कीटोनों से विभेद के परीक्षण में किया जाता है।

(i) टॉलेन परीक्षण : अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट विलयन को टॉलेन अभिकर्मक कहते हैं। फॉर्मेल्डिहाइड को ताजा बने टॉलेन अभिकर्मक के साथ गर्म करने पर फॉर्मेल्डिहाइड टॉलेन अभिकर्मक को सिल्वर धातु में अपचयित कर देता है जो परखनली की दीवार पर जमा होकर चमकदार सिल्वर दर्पण (Silver Mirror) बनाती है और फॉर्मेल्डिहाइड फॉर्मिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है।

$$\underset{\text{फॉर्मेल्डिहाइड}}{H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O} + \underset{\text{टॉलेन अभिकर्मक से}}{Ag_2O} \longrightarrow H-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH + \underset{\text{सिल्वर दर्पण}}{2Ag\downarrow}$$

Note : यह परीक्षण क्षारकीय माध्यम में होता है अतः फॉर्मेल्डिहाइड संगत फॉर्मेट $\left(H-\overset{O}{\overset{||}{C}}-\overset{\ominus}{O}\right)$ में ऑक्सीकृत होता है।

$$H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + \underset{\text{टॉलेन अभिकर्मक}}{2\,[Ag(NH_3)_2]^+} + 3\,OH^- \longrightarrow$$

$$H-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O^- + 2Ag\downarrow + 2\,H_2O + 4\,NH_3$$

(ii) फेहलिंग परीक्षण : फेहलिंग परीक्षण में दो विलयन, फेहलिंग विलयन A व फेहलिंग विलयन B होते हैं। फेहलिंग विलयन A कॉपर सल्फेट का जलीय विलयन व फेहलिंग विलयन B रोशेल लवण (सोडियम पोटैशियम टार्ट्रेट) होता है। दोनों विलयनों को समान मात्रा में मिलाकर फॉर्मेल्डिहाइड के साथ गर्म करने पर क्यूप्रस ऑक्साइड (Cu_2O) बनने के कारण लाल भूरा अवक्षेप प्राप्त होता है। फॉर्मेल्डिहाइड संगत फॉर्मिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है।

$$\underset{\text{फॉर्मेल्डिहाइड}}{H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O} + \underset{\text{फेहलिंग विलयन}}{2\,CuO} \longrightarrow \underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{H-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH} + \underset{\text{लाल–भूरा अवक्षेप}}{Cu_2O}$$

4. अपचयन (Reduction) –

(i) फॉर्मेल्डिहाइड $Ni + H_2$ द्वारा या $Na\text{-}Hg + C_2H_5OH$ या $LiAlH_4$ या $NaBH_4$ द्वारा अपचयित होकर मेथेनॉल बनाता है।

$$\underset{\text{मेथेनैल}}{H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O} + 2\,H \longrightarrow \underset{\text{मेथेनॉल}}{H-\overset{H}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-OH}$$

(ii) फॉर्मेल्डिहाइड का Zn-Hg + सान्द्र HCl द्वारा अपचयन कराने पर उत्पाद मैथेन बनती है। (क्लीमेंसन अपचयन)

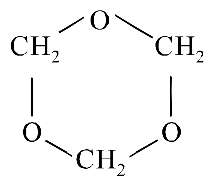
$$\underset{\text{मैथेनैल}}{H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O} + 4\,H \longrightarrow \underset{\text{मैथेन}}{CH_4} + H_2O$$

फॉर्मेल्डिहाइड की उपरोक्त अभिक्रियाओं के अलावा अन्य महत्वपूर्ण रासायनिक अभिक्रियाएं निम्नलिखित हैं –

1. बहुलकीकरण (Polymerisation) –

(i) जब फॉर्मेल्डिहाइड गैस को कमरे के ताप पर रखा जाता है तो वह धीरे–धीरे बहुलकीकृत होकर मेटाफॉर्मेल्डिहाइड बनाती है जिसे ट्राइऑक्सिमेथिलीन अथवा ट्राइऑक्सेन भी कहते हैं।

$$\underset{\text{फॉर्मेल्डिहाइड}}{3\,CH_2=O} \longrightarrow (CH_2O)_3 \text{ या}$$



(सफेद ठोस) मेटाफॉर्मेल्डिहाइड या ट्राइऑक्सिमेथिलीन या ट्राइऑक्सेन

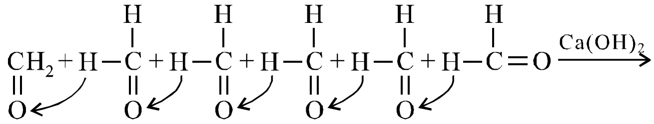
(ii) फॉर्मेल्डिहाइड के 40 प्रतिशत जलीय विलयन जिसे फॉर्मेलीन कहते हैं, को शुष्क अवस्था तक वाष्पित करने पर सफेद क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ प्राप्त होता है जिसे पैराफॉर्मेल्डिहाइड कहते हैं।

$$\underset{\text{फॉर्मेल्डिहाइड}}{nHCHO} \xrightarrow{\text{वाष्पन}} \underset{\text{पैराफॉर्मेल्डिहाइड}}{(HCHO)_n} \quad \text{जहां } n = 6 \text{ से } 100 \text{ तक}$$

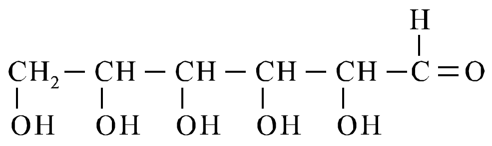
(iii) फॉर्मेल्डिहाइड विलयन की अभिक्रिया सान्द्र H_2SO_4 से कराने पर पॉलिऑक्सिमैथिलीन बनती है जो सफेद ठोस पदार्थ है, जल में अविलेय तथा गर्म करने पर फॉर्मेल्डिहाइड देते हैं।

$$\underset{\text{फॉर्मेल्डिहाइड}}{nHCHO} \xrightarrow{\text{वाष्पन}} \underset{\text{पॉलिऑक्सिमैथिलीन}}{(HCHO)_n} \quad \text{जहां } n > 100$$

(iv) दुर्बल क्षारक जैसे $Ca(OH)_2$ की उपस्थिति में फॉर्मेल्डिहाइड के 6 अणु षट्लकीकृत होकर शर्करा का मिश्रण बनाता है। जिसे फार्मोस अथवा –एक्रोस कहते हैं।



BSER



फार्मोस (शर्करा मिश्रण)

2. कैनिजारो अभिक्रिया (Cannizaro's Reaction) – वे ऐल्डिहाइड जिनमें –हाइड्रोजन परमाणु नहीं होते जैसे फॉर्मेल्डिहाइड को क्षारक जैसे KOH या NaOH के साथ गर्म करने पर स्वऑक्सीकरण व अपचयन (असमानुपातन) अभिक्रिया दर्शाते हैं, जिसे कैनिजारो अभिक्रिया कहते हैं। इस अभिक्रिया में ऐल्डिहाइड के दो अणुओं में से एक अणु ऐल्कोहॉल में अपचयित होता है जबकि दूसरा अणु कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है जो क्षारकीय माध्यम में लवण के रूप में प्राप्त होता है।

$$2H-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O + \underset{(50\%)}{NaOH} \xrightarrow{\text{गर्म}} H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-OH + H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-ONa$$

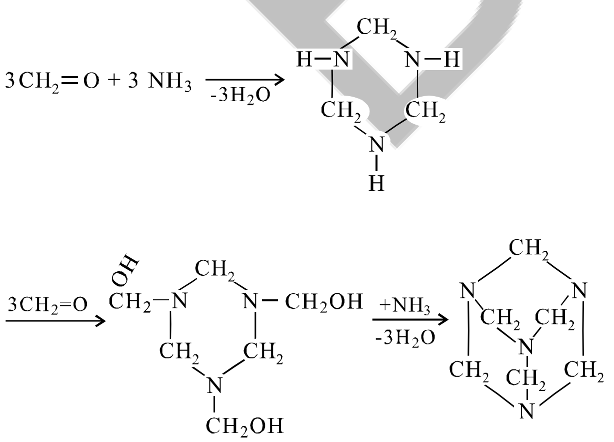
फॉर्मेल्डिहाइड — मेथेनॉल — सोडियम फॉर्मेट

3. अमोनिया के साथ अभिक्रिया (Reaction with Ammonia) – फॉर्मेल्डिहाइड अमोनिया के साथ अभिक्रिया करके हैक्सा मेथिलीन टेट्रा एमीन बनाता है जिसे यूरोट्रोपिन भी कहते हैं। इसे मूत्र रोग औषधि के रूप में उपयोग किया जाता है।

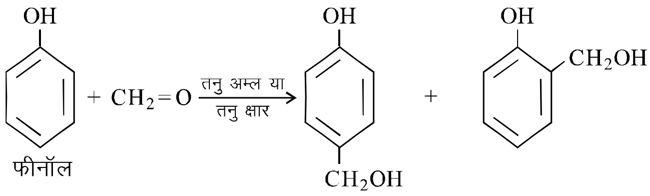
$$6\,CH_2O + 4\,NH_3 \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O$$

फॉर्मेल्डिहाइड — यूरोट्रोपिन

यूरोट्रोपिन का संरचना सूत्र – ये अभिक्रिया निम्नलिखित पदों में होती है :



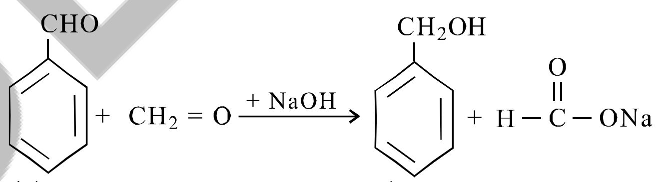
4. लैडेरर–मानेसे अभिक्रिया (Leaderer-Manasse Reaction) – फॉर्मेल्डिहाइड फीनॉल के साथ तनु अम्ल या तनु क्षारक की उपस्थिति में अभिक्रिया करके o-हाइड्रॉक्सी बेंजिल ऐल्कोहॉल व p-हाइड्रॉक्सी बेंजिल ऐल्कोहॉल बनाता है। किन्तु मुख्य उत्पाद p-हाइड्रॉक्सी बेंजिल ऐल्कोहॉल होता है।



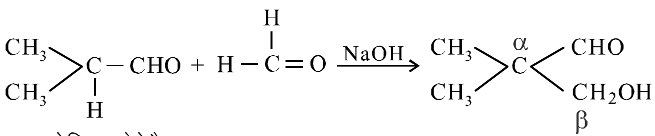
o- व p-हाइड्रॉक्सी बेंजिल एल्कोहॉल तनु NaOH की उपस्थिति में परस्पर संघनित होकर बेकेलाइट (Bakelite) बनाते हैं जो एक त्रिर्यकबद्ध बहुलक है जिसका उपयोग कंघियों, विद्युत स्विचों आदि में किया जाता है।

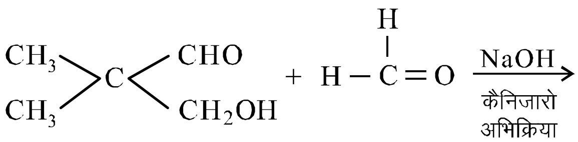
5. संघनन अभिक्रियाएं (Condensation Reaction) – फॉर्मेल्डिहाइड सान्द्र क्षारक की उपस्थिति में विभिन्न ऐल्डिहाइडों के साथ अभिक्रिया देता है। उत्पाद लिए गए ऐल्डिहाइड की प्रकृति पर निर्भर करता है।

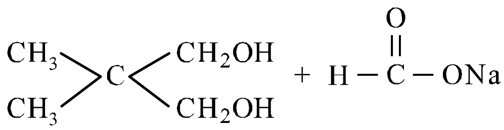
(i) –H रहित एल्डिहाइडों के साथ – फॉर्मेल्डिहाइड सान्द्र क्षारक विलयन की उपस्थिति में –H रहित ऐल्डिहाइडों से साथ मिश्रित कैनिजारो अभिक्रिया देता है।



(ii) एक –H वाले ऐल्डिहाइडों के साथ – सान्द्र क्षारक विलयन की उपस्थिति में फॉर्मेल्डिहाइड ऐसे ऐल्डिहाइड जिनमें –H परमाणु होता है, के साथ अभिक्रिया करके –हाइड्रॉक्सी ऐल्डिहाइड देते हैं। जिनमें –H अनुपस्थित होने के कारण ये फॉर्मेल्डिहाइड के साथ आगे मिश्रित कैनिजारो अभिक्रिया देते हैं और उत्पाद प्रतिस्थापित ट्राइमेथिलीन ग्लाइकॉल बनता है।

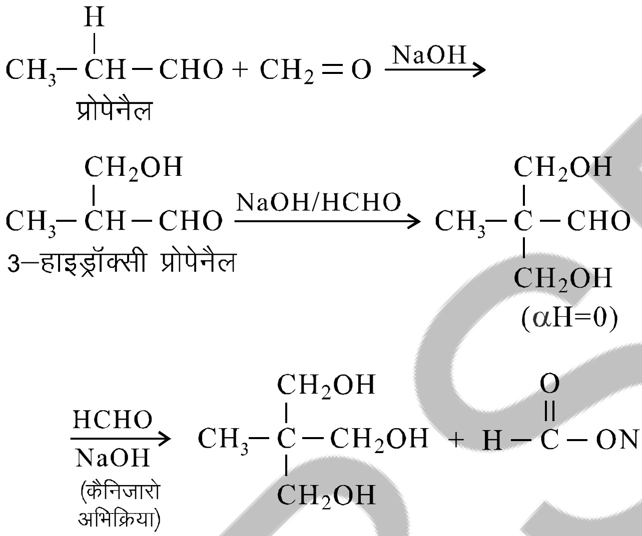




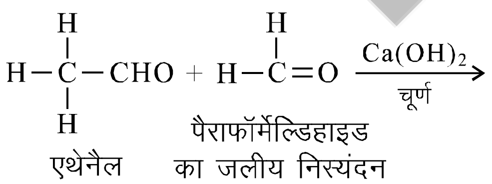


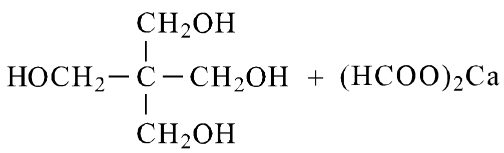
2,2–डाइ मेथिल प्रोपेन–1,3–डाइ ऑल
(प्रतिस्थापित ट्राइ मेथिलीन ग्लाइकॉल)

(iii) दो –H वाले ऐल्डिहाइडों के साथ – सान्द्र क्षारक विलयन की उपस्थिति में ऐसे ऐल्डिहाइड जिनमें दो –H परमाणु होते है, फॉर्मेल्डिहाइड की अधिकता में अभिक्रिया करके पहले हाइड्रॉक्सी मेथिल, फिर बिस हाइड्रॉक्सी मेथिल यौगिक बनाते हैं जिसमें –H अनुपस्थित होता है। ये फॉर्मेल्डिइहाइड के साथ मिश्रित कैनिजारो अभिक्रिया द्वारा अन्त में ट्रिस हाइड्रॉक्सी मेथिल यौगिकों में बदल जाते हैं।



(iv) तीन –H वाले ऐल्डिहाइडों के साथ – तीन –H वाला ऐल्डिहाइड एथेनैल (CH_3CHO) है, यह $Ca(OH)_2$ चूर्ण की उपस्थिति में पैरा फॉर्मेल्डिहाइड के जलीय निस्यंदन से अभिक्रिया करके टैट्राकिस हाइड्रॉक्सी मेथिल मेथेन बनाता है। इसे पेन्टाएरीथ्रिटॉल कहते हैं।





पेन्टाएरिथ्रिटॉल

नोट :– पेन्टाएरिथ्रिटॉल का टेट्रानाइट्रो व्युत्पन्न एक शक्तिशाली विस्फोटक होता है।

12.1.3 उपयोग (Uses) -

फॉर्मेलिन का उपयोग मृत जीव–जन्तुओं (जैविक) व शरीरकीय प्रतिरूपों (Biological and anatomical specimens) के परिरक्षक (preservative) के रूप में होता है। अन्य उपयोग इस प्रकार हैं –

1. चमड़ा उद्योग में टैनिन (Tanin) के स्थान पर।
2. रोगाणुनाशी (antiseptic) व कीटनाशी के रूप में।
3. बैकेलाइट, यूरिया फॉर्मेल्डिहाइड जैसे प्लास्टिक बनाने में।
4. यूरोट्रोपिन (Urotripine) बनाने में, जिसका उपयोग मूत्र रोगों में किया जाता है।
5. पेन्टाएरिथ्रिटॉल बनाने में, जिसका टेट्रा नाइट्रो व्युत्पन्न एक शक्तिशाली विस्फोटक होता है।
6. रंजक निर्माण में (रोजेनिलीन)
7. फॉर्मेमिन्ट (लैक्टोस + फॉर्मेल्डिहाइड) बनाने में, यह गला रोग निवारण औषधि है।
8. फॉर्मेल्डिहाइड विषाणुओं (Viruses) को निष्क्रिय कर देता है तथा बैक्टीरिया के विषैले प्रभाव को भी नष्ट कर देता है। इसलिए यह टीकाकरण (Vaccine) में प्रयोग किया जाता है। (मुख्यत: पोलियो टीकाकरण)

परीक्षण –

1. टॉलेन अभिकर्मक के साथ गर्म करने पर सिल्वर दर्पण बनाता है।
2. फेहलिंग विलयन के साथ गर्म करने पर लाल–भूरे रंग का अवक्षेप देता है।
3. शिफ अभिकर्मक के साथ गुलाबी रंग देता है।

12.2 ऐसीटिक अम्ल (Acetic Acid)

कार्बोनिल समूह की एक मुक्त संयोजकता से -OH समूह जोड़ने पर प्राप्त होने वाला समूह कार्बोक्सिल (Carboxyl) समूह कहलाता है। वे कार्बनिक यौगिक जिनमें कार्बोक्सिल (-COOH) समूह पाया जाता है उन्हें कार्बोक्सिलिक अम्ल कहते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल में कार्बोक्सिल समूहों की संख्या क्रमशः एक, दो, तीन होने पर उन्हें क्रमशः मोनो, डाइ, ट्राइ कार्बोक्सिलिक अम्ल कहते हैं।

मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल –

$H-COOH$
फॉर्मिक अम्ल

CH_3-COOH
ऐसिटिक अम्ल

BSER

डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल –

COOH | COOH	CH_2-COOH | CH_2-COOH
ऑक्सैलिक अम्ल	सक्सीनिक अम्ल

ट्राइ कार्बोक्सिलिक अम्ल –

CH_2-COOH
|
C(OH)COOH
|
CH_2-COOH

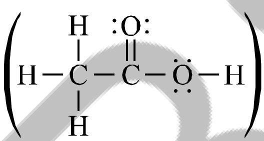
सिट्रिक अम्ल

वे मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल जिनमें COOH समूह H परमाणु या किसी ऐल्किल समूह से जुड़ा हो, ऐल्केनोइक अम्ल (Alkanoic Acid) कहलाते हैं। इस श्रेणी का द्वितीय सदस्य ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH) है जो -COOH समूह पर मेथिल (-CH_3) समूह जोड़ने पर प्राप्त होता है।

$$-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-OH \xrightarrow{+CH_3} CH_3-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-OH$$

कार्बोक्सिलिक समूह ऐसिटिक अम्ल

ऐसीटिक अम्ल प्राचीन काल से ही सिरके के मुख्य अवयव के रूप में ज्ञात है। इसका IUPAC नाम एथेनॉइक अम्ल (Ethanoic Acid) तथा संरचना निम्नलिखित है –



12.2.1 भौतिक गुण (Physical Properties) – यह रंगहीन, तीक्ष्ण सिरके की गन्ध वाला संक्षारक (Corrosive) द्रव है। ऐसीटिक अम्ल की उपस्थिति के कारण ही सिरके में तीक्ष्ण गन्ध आती है। इसका गलनांक 289.5 K तथा क्वथनांक 391 K है। शुद्ध व निर्जल ऐसीटिक अम्ल ठोस अवस्था में बर्फ के समान प्रतीत होता है इसलिए इसे ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल (Glacial Acetic Acid) भी कहते हैं। यह स्वाद में खट्टा व जल से भारी होता है। यह जल, ऐल्कोहॉल व ईथर में विलेय है।

12.2.2 रासायनिक गुण (Chemical Properties) – ऐसीटिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाओं को निम्नलिखित भागों में विभक्त कर सकते हैं –

(क) O-H आबन्ध विदलन की अभिक्रियाएं (अम्लीय H की अभिक्रियाएं)

(ख) C-OH आबन्ध विदलन की अभिक्रियाएं (हाइड्रॉक्सी समूह के प्रतिस्थापन की)

(ग) कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाएं।

(घ) सम्पूर्ण कार्बोक्सिलिक समूह (-COOH) की अभिक्रियाएं।

(च) मेथिल समूह की अभिक्रियाएं।

(क) O-H आबन्ध विदलन की अभिक्रियाएं (अम्लीय H की अभिक्रियाएं) –

(i) धातुओं के साथ – ऐसीटिक अम्ल प्रबल विद्युत धनात्मक धातु जैसे Na, Al, Zn आदि से अभिक्रिया करके ऐसीटेट लवण बनाता है व हाइड्रोजन मुक्त होती है।

$$2\,CH_3COOH + 2\,Na \rightarrow 2\,CH_3CHOONa + H_2\uparrow$$

(ii) क्षारकों के साथ – ऐसीटिक अम्ल जल में आयनित होकर CH_3COO^- (ऐसीटेट आयन) व H^+ धनायन देता है अतः क्षारकों के साथ अभिक्रिया द्वारा ऐसीटेट लवण बनाता है।

$$CH_3CO\overset{-\,+}{OH} + \overset{+\;\;-}{NaOH} \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$CH_3CO\overset{-\,+}{OH} + \overset{+\;\;-}{NaHCO_3} \rightarrow CH_3COONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$2CH_3CO\overset{-\,+}{OH} + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3COONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

नोट :– अम्ल का H^+ आयन $NaHCO_3$ या Na_2CO_3 के ऋणायनों HCO_3^- या CO_3^{2-} से संयुक्त होकर कार्बोनिक अम्ल H_2CO_3 बनाता है जो अम्लीय माध्यम में अपघटित होकर CO_2 व H_2O देता है।

(ख) C-OH आबन्ध विदलन की अभिक्रियाएं (हाइड्रॉक्सी समूह के प्रतिस्थापन की) – इन अभिक्रियाओं में अम्ल के -OH समूह का प्रतिस्थापन होकर अम्ल व्युत्पन्न यौगिक बनते हैं।

(1) PCl_5, PCl_3 या $SOCl_2$ के साथ – ऐसीटिक अम्ल फॉस्फोरस पेन्टा क्लोराइड, फॉस्फोरस ट्राइक्लोराइड या थायोनिल क्लोराइड ($SOCl_2$) के साथ अभिक्रिया कर ऐसीटिल क्लोराइड बनाता है। इन अभिक्रियाओं में -OH समूह का -Cl द्वारा प्रतिस्थापन होता है।

$$CH_3COOH + PCl_5 \rightarrow CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

$$3CH_3COOH + PCl_3 \rightarrow 3CH_3COCl + H_3PO_3$$

$$CH_3COOH + SOCl_2 \rightarrow CH_3COCl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$$

थायोनिल क्लोराइड ऐसिटिल क्लोराइड

(2) एस्टरीकरण (Esterification) – ऐसीटिक अम्ल को एथिल ऐल्कोहॉल के साथ सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में गर्म करने पर फलों जैसी मीठी गन्ध वाला यौगिक एस्टर (एथिल ऐसीटेट) व जल बनता है। यह अभिक्रिया **एस्टरीकरण** कहलाती है। यहां अम्ल का -OH समूह C_2H_5-O- समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है।

BSER

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-OC_2H_5 \xrightarrow[\text{गर्म}]{\text{सान्द्र } H_2SO_4} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 + H_2O$$

ऐसीटिक अम्ल　　एथिल एल्कोहॉल　　एथिल ऐसीटेट (एस्टर) (फलों जैसी गंध)

नोट :— इस अभिक्रिया में सान्द्र H_2SO_4 उत्प्रेरक व निर्जलीकारक दोनों के रूप में कार्य करता है।

(3) निर्जलीकरण (Dehydration) — ऐसीटिक अम्ल को निर्जलीकारक जैसे P_2O_5 या सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में गर्म करने पर ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड बनता है। यहां अम्ल के दो अणुओं में से एक अणु जल का निकलता है। इस अभिक्रिया में अम्ल के -OH समूह का CH_3COO^- द्वारा प्रतिस्थापन होता है।

$$\begin{matrix} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \\ + \\ CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-OH \end{matrix} \xrightarrow{P_2O_5} \begin{matrix} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}} \\ \qquad\quad \diagdown O + H_2O \\ CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}} \diagup \end{matrix}$$

ऐसीटिक अम्ल　　ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड

(4) अमोनिया (NH_3) के साथ — ऐसीटिक अम्ल की क्षारक अमोनिया के साथ अभिक्रिया में बने अमोनियम ऐसीटेट लवण को गर्म करने पर ऐसीटैमाइड बनता है और जल का एक अणु निकल जाता है। यहां अम्ल के -OH समूह का $-NH_2$ द्वारा प्रतिस्थापन होता है। ऐसीटैमाइड को निर्जलीकारक P_2O_5 की उपस्थिति में तीव्र गर्म करने पर एक अणु H_2O का निकल जाने से मेथिल सायनाइड प्राप्त होता है।

$$CH_3COOH + \ddot{N}H_3 \rightarrow CH_3COONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{\Delta}$$

अमोनियम ऐसीटेट

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow[\Delta]{P_2O_5} CH_3CN + H_2O$$

ऐसीटैमाइड　　मेथिल सायनाइड

(ग) कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाएं — अम्ल के कार्बोनिल समूह ($>C=O$) की अभिक्रिया में अम्ल का अपचयन है। ऐसीटिक अम्ल का अपचायक जैसे लीथियम ऐल्यूमिनियम हाइड्राइड ($LiAlH_4$) या डाइबोरेन (B_2H_6) द्वारा अपचयन करने पर एथेनॉल प्राप्त होता है।

$$CH_3COOH + 4H \xrightarrow[\text{(ii) } H_3O^+]{\text{(i) } LiAlH_4/\text{ईथर}} CH_3CH_2OH + H_2O$$

ऐसीटिक अम्ल　　एथेनॉल

(घ) सम्पूर्ण कार्बोक्सिलिक समूह (-COOH) की अभिक्रियाएं — इन अभिक्रियाओं में अम्ल के -COOH समूह का CO_2 या कार्बोनेट लवण के रूप में विस्थापन होता है —

(i) विकार्बोक्सिलीकरण — ऐसीटिक अम्ल के सोडियम लवण को सोडा लाइम (NaOH + CaO का 3 : 1 अनुपात) के साथ गर्म करने पर मेथेन बनती है।

$$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{CaO,\ \Delta} CH_4 + Na_2CO_3$$

सोडियम ऐसीटेट　　मेथेन

(ii) कोल्बे का वैद्युत अपघटनी संश्लेषण — ऐसीटिक अम्ल के सोडियम या पोटैशियम लवणों के सान्द्र जलीय विलयन का वैद्युत अपघटन करने पर एनोड पर एथेन व CO_2 गैस मुक्त होती है तथा कैथोड पर H_2 गैस मुक्त होती है। यह अभिक्रिया **कोल्बे संश्लेषण** कहलाती है।

$$\begin{matrix} CH_3COONa \\ + \\ CH_3COONa \end{matrix} + 2H-OH \xrightarrow{\text{वैद्युत अपघटन}} \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2CO_2}_{\text{एनोड पर}} + 2NaOH + \underbrace{H_2\uparrow}_{\text{कैथोड पर}}$$

क्रियाविधि :

$$2CH_3COONa \rightleftharpoons 2CH_3COO^- + 2Na^+$$

ऐनोड पर : $2CH_3COO^- - 2e^- \rightarrow 2CH_3COO^\bullet$ (मुक्त मूलक)

$$2CH_3COO^\bullet \longrightarrow 2\dot{C}H_3 + 2CO_2$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_3-CH_3$$

कैथोड पर : $2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$

$$2Na + 2H-OH \rightarrow 2NaOH + H_2$$

(iii) हुंसडीकर अभिक्रिया — सिल्वर ऐसीटेट (CH_3COOAg) का कार्बन टेट्रा क्लोराइड में विलयन लेकर ब्रोमीन डालकर गर्म करने पर ब्रोमो मेथेन बनती है। इस अभिक्रिया में अम्ल का कार्बोक्सिलिक समूह ब्रोमीन द्वारा विस्थापित होता है अतः यह विकार्बोक्सिलीकरण ब्रोमीनीकरण अभिक्रिया है।

$$CH_3COOAg + Br-Br \xrightarrow{CCl_4,\ \Delta} CH_3-Br + AgBr + CO_2$$

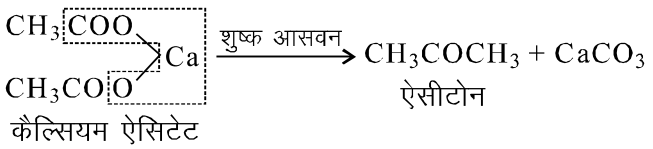
सिल्वर ऐसीटेट　　ब्रोमो मेथेन

BSER

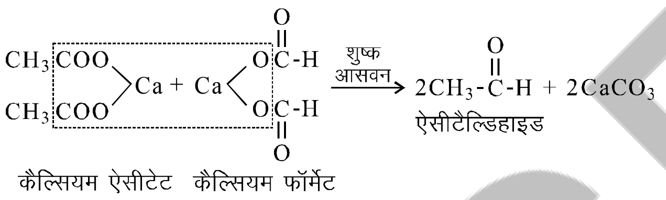
(iv) श्मिट अभिक्रिया – सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में ऐसीटिक अम्ल हाइड्रेजोइक अम्ल से अभिक्रिया करके मेथेन ऐमीन (CH_3NH_2) बनाता है, इसे श्मिट अभिक्रिया कहते हैं।

$$\underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH} + \underset{\text{हाइड्रेजोइक अम्ल}}{HN_3} \xrightarrow[\text{गर्म}]{\text{सान्द्र } H_2SO_4} \underset{\text{मेथेन एमीन}}{CH_3NH_2} + N_2 + CO_2$$

(v) कैल्सियम ऐसीटेट का शुष्क आसवन करने पर ऐसीटोन प्राप्त होती है।



(vi) कैल्सियम ऐसिटेट + कैल्सियम फॉर्मेट के मिश्रण का शुष्क आसवन कराने पर ऐसिटैल्डिहाइड प्राप्त होती है।



(च) मेथिल समूह के प्रतिस्थापन के कारण अभिक्रियाएं– ऐसीटिक अम्ल की अल्प मात्रा में लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में क्लोरीन से अभिक्रिया कराने पर मेथिल समूह के परमाणु क्लोरीन द्वारा प्रतिस्थापित होकर मोनोक्लोरो, डाइक्लोरो और अन्त में ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल बनाते हैं।

$$\underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_2(H)COOH} + Cl-Cl \xrightarrow[-HCl]{\text{लाल P}} \underset{\text{मोनोक्लोरो ऐसीटिक अम्ल}}{CH_2(Cl)COOH}$$

$$\xrightarrow[-HCl]{Cl_2/\text{लाल P}} \underset{\text{डाइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल}}{CHCl_2COOH} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2/\text{लाल P}} \underset{\text{ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल}}{CCl_3COOH}$$

12.2.3 उपयोग (Uses) –

1. कृत्रिम सिरका के निर्माण में।
2. प्रयोगशाला में अभिकर्मक के रूप में।
3. रबड़ के स्कन्दन में।
4. सफेदा (लैड ऐसीटेट), ऐसीटोन, एस्टरों के निर्माण में।
5. कृत्रिम रेशे जैसे सैल्युलोस ऐसीटेट, पॉलिवाइनिल ऐसीटेट के निर्माण में।
6. कपड़ा उद्योग में रंगाई हेतु।
7. लैड टेट्रा ऐसीटेट बनाने में जो एक ऑक्सीकारक है।
8. ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल का उपयोग विलायक के रूप में किया जाता है।
9. कृषि में इसका उपयोग खरपतवार नाशी (Herbicide) के रूप में किया जाता है।

परीक्षण –

1. इसमें सिरके जैसी गन्ध आती है।
2. **लिटमस परीक्षण** : इसका जलीय विलयन नीले लिटमस को लाल कर देता है।
3. **सोडियम बाइकार्बोनेट परीक्षण** : ऐसीटिक अम्ल में $NaHCO_3$ का जलीय विलयन डालने पर तीव्र बुदबुदाहट के साथ CO_2 गैस निकलती है। यह -COOH समूह का परीक्षण है।
4. **एस्टर परीक्षण** : एथेनॉल को ऐसीटिक अम्ल में मिलाकर कुछ बूंदें सान्द्र H_2SO_4 की डालकर गर्म करने पर एथिल ऐसीटेट (एस्टर) बनने के कारण फलों जैसी मीठी गन्ध आती है।
5. **उदासीन फैरिक क्लोराइड परीक्षण** : ऐसीटिक अम्ल में उदासीन फैरिक क्लोराइड ($FeCl_3$) विलयन की कुछ बूंदें डालने पर विलयन का रंग लाल हो जाता है।

12.3 क्लोरोफॉर्म (Chloroform) ($CHCl_3$)

ऐल्केन के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं का उतनी संख्या में हैलोजन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापन करने पर प्राप्त यौगिकों को **'ऐल्केन के हैलोजन व्युत्पन्न'** कहते हैं। हैलोजन व्युत्पन्न यौगिकों में उपस्थित हैलोजन परमाणुओं की संख्या एक, दो, तीन या अधिक होने पर उन्हें मोनो, डाइ या पॉलिहैलोजन (ट्राइ, टैट्रा आदि) व्युत्पन्नों में विभाजित किया जा सकता है।

मोनो हैलोजन व्युत्पन्न :

CH_3X	C_2H_5-X
मेथिल हैलाइड	एथिल हैलाइड

यहां X = Cl, Br, I

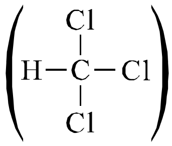
डाइ हैलोजन व्युत्पन्न :

CH_2-X_2	CH_3–CH–X_2	CH_2–X, CH_2–X
मेथीलीन हैलाइड	एथिलिडीन हैलाइड	एथिलीन डाइ हैलाइड

ट्राइ हैलोजन व्युत्पन्न : मेथेन के ट्राइहैलोजन व्युत्पन्नों को हैलोफॉर्म कहा जाता है। सामान्य सूत्र : CHX_3

$CHCl_3$	$CHBr_3$	CHI_3
क्लोरोफॉर्म	ब्रोमोफॉर्म	आयोडोफॉर्म

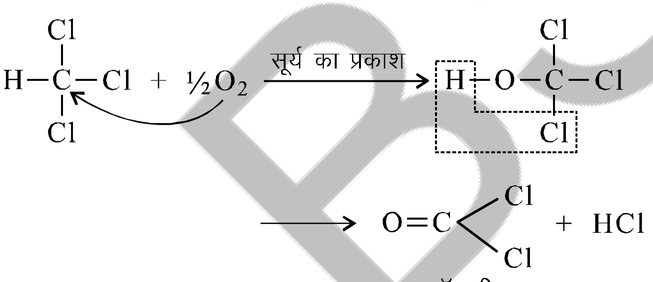
BSER

अतः CH_4 मेथेन के तीन H परमाणुओं का प्रतिस्थापन तीन क्लोरीन परमाणुओं द्वारा करने पर प्राप्त यौगिक को क्लोरोफॉर्म (ट्राइ क्लोरोमेथेन) कहते हैं। क्लोरोफॉर्म की खोज 1831 में लीबिग (Leibig) ने की थी। क्लोरोफॉर्म के निश्चेतक गुणों (Aneasthatic Properties) की खोज सन् 1848 में सिम्पसन (Simpson) ने की थी। इसका IUPAC नाम ट्राइ क्लोरो मेथेन (Trichloromethane) तथा संरचना  है।

12.3.1 भौतिक गुण (Physical Properties) – क्लोरोफॉर्म रंगहीन, विशिष्ट मीठी गंध वाला द्रव है। जल में अल्प अविलेय किन्तु ऐल्कोहॉल व ईथर में विलेय है। यह स्वयं तेल, वसा, मोम आदि के लिए विलायक का कार्य करता है। यह जल से भारी है। इसका क्वथनांक 334 K है। इसकी वाष्प से चेतना समाप्त हो जाती है। यह सामान्य परिस्थितियों में वायु में नहीं जलता है किन्तु इसकी वाष्प को प्रज्वलित करने पर हरे किनारे की ज्वाला के साथ जलता है।

12.3.2 रासायनिक गुण (Chemical Properties) –

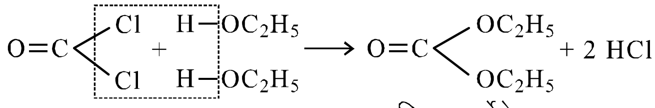
(1) ऑक्सीकरण (Oxidation) – वायु व प्रकाश में खुला छोड़ने पर यह धीरे–धीरे ऑक्सीकृत होकर विषाक्त गैस फॉस्जीन (कार्बोनिल क्लोराइड) बनाता है।



$$2\,CHCl_3 + O_2 \xrightarrow{\text{सूर्य का प्रकाश}} 2\,COCl_2 + 2\,HCl$$

फॉस्जीन

अतः क्लोरोफॉर्म के इस ऑक्सीकरण को रोकने के लिए इसे गहरे भूरे या नीले रंग की बोतलों में मुख तक भरकर डाट लगाकर अंधेरे में रखा जाता है क्योंकि रंगीन कांच सूर्य के प्रकाश को अवशोषित कर लेता है। इस प्रकार क्लोरोफॉर्म का वायु व प्रकाश से सम्पर्क कट जाता है। क्लोरोफॉर्म को और अधिक सुरक्षित रखने के लिए इसमें 2% ऐथेनॉल मिलाकर रखा जाता है जो सूक्ष्म मात्रा में बनी फॉस्जीन से अभिक्रिया करके एथिल कार्बोनेट बनाता है जो विषाक्त नहीं होता।



एथिल कार्बोनेट

क्लोरोफॉर्म की शुद्धता की जांच – शुद्ध क्लोरोफॉर्म सिल्वर नाइट्रेट ($AgNO_3$) विलयन से श्वेत अवक्षेप नहीं देता है। जबकि अशुद्ध क्लोरोफॉर्म सिल्वर क्लोराइड (AgCl) का श्वेत अवक्षेप देता है।

कारण– अशुद्ध क्लोरोफॉर्म में ऑक्सीकरण क्रिया से उत्पन्न HCl, $AgNO_3$ से अभिक्रिया कर AgCl बनाता है।

$$2\,CHCl_3 + O_2 \xrightarrow{\text{प्रकाश}} 2\,COCl_2 + 2\,HCl$$

$$AgNO_3 + HCl \longrightarrow AgCl(s) + HNO_3$$

श्वेत अवक्षेप

(2) अपचयन (Reduction) –

(i) क्लोरोफॉर्म द्वारा एथेनॉलिक विलयन में जिंक व हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा अपचयन कराने पर डाइक्लोरोमेथेन बनती है।

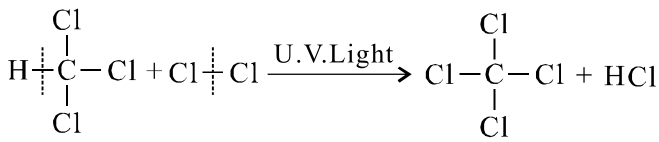
$$CHCl_3 + 2\,H \xrightarrow{Zn + HCl/Ethanol} CH_2Cl_2 + HCl$$

मेथिलीन क्लोराइड

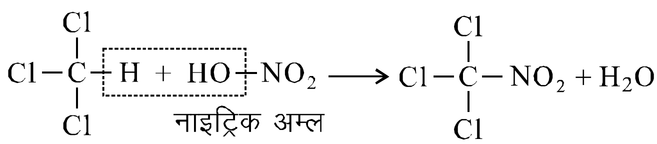
(ii) क्लोरोफॉर्म का अपचयन यशदरज व जल के द्वारा कराने पर मेथेन बनता है।

$$CHCl_3 + 6\,H \xrightarrow{Zn + H_2O/Boil} CH_4 + 3\,HCl$$

(3) क्लोरोनीकरण (Chlorination) – सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म क्लोरीन से अभिक्रिया कर कार्बन टैट्रा क्लोराइड बनाता है। इस क्रिया में क्लोरोफॉर्म का H परमाणु Cl परमाणु द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।



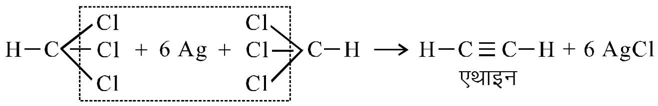
(4) नाइट्रीकरण (Nitration) – क्लोरोफॉर्म पर सान्द्र HNO_3 अम्ल की अभिक्रिया कराने पर नाइट्रोक्लोरोफॉर्म बनता है जिसे क्लोरोपिक्रिन (Chloropicrin) कहते हैं। इसका उपयोग युद्ध में विषैली गैस के रूप में तथा कृमिनाशी (insecticide) के रूप में किया जाता है।



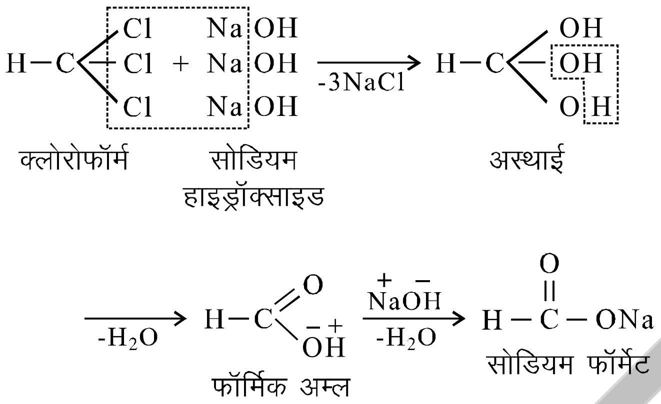
क्लोरोपिक्रिन

(5) सिल्वर चूर्ण के साथ – क्लोरोफॉर्म को सिल्वर चूर्ण के साथ गर्म करने पर ऐसीटिलीन गैस बनती है।

BSER



(6) जल अपघटन (Hydrolysis) – क्लोरोफॉर्म को प्रबल क्षारक जैसे NaOH या KOH के सान्द्र जलीय या ऐल्कोहॉलिक विलयन के साथ उबालने पर जल अपघटित होकर सोडियम या पोटैशियम फॉर्मेट बनाता है।

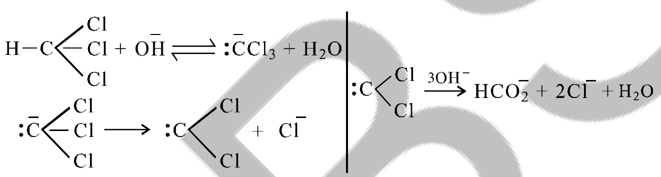


सम्पूर्ण अभिक्रिया –

$$CHCl_3 + 4\,NaOH \rightarrow HCOONa + 3\,NaCl + 2H_2O$$

क्लोरोफॉर्म सोडियम फॉर्मेट

क्रियाविधि – हाइन (Hine) ने निम्नलिखित क्रियाविधि प्रस्तावित की जो डाइक्लोरो मेथिलीन (डाइ क्लोरो कार्बीन) मध्यवर्ती बनाकर सम्पादित होती है। इसे –विलोपन क्रियाविधि कहते हैं।



(7) कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया या आइसोसायनाइड परीक्षण (Carbylamine Reaction or Isocyanide Test) – क्लोरोफॉर्म को ऐलिफेटिक या ऐरोमैटिक प्राथमिक एमीन व एथेनॉलिक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म किया जाता है तो अति दुर्गन्ध युक्त पदार्थ आइसोसायनाइड अथवा कार्बिल ऐमीन बनता है। इस अभिक्रिया को कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया अथवा आइसोसायनाइड परीक्षण कहते हैं तथा यह अभिक्रिया प्राथमिक ऐमीन तथा क्लोरोफॉर्म के परीक्षण में प्रयुक्त होती है।

$$C_6H_5-NH_2 + CHCl_3 + 3KOH\,(aq) \xrightarrow{\text{ताप}} C_6H_5-N \rightleftarrows C + 3KCl + 3H_2O$$

ऐनिलीन क्लोरोफॉर्म

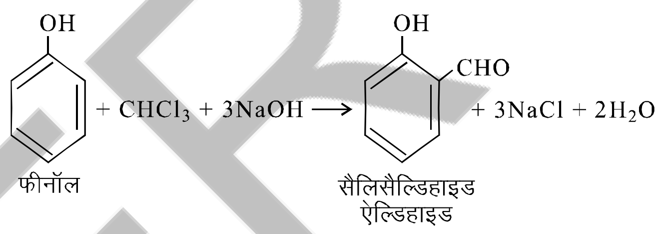
फेनिल आइसोसायनाइड (अति दुर्गन्ध युक्त पदार्थ)

$$C_2H_5-NH_2 + CHCl_3 + 3KOH\,(aq) \xrightarrow{\text{ताप}} C_2H_5-N \rightleftarrows C + 3KCl + 3H_2O$$

एथिल ऐमीन क्लोरोफॉर्म

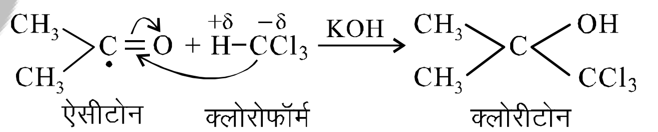
एथिल आइसोसायनाइड (अति दुर्गन्ध युक्त पदार्थ)

(8) राइमर–टीमन अभिक्रिया (Reimer-Tiemann Reaction) – जब क्लोरोफॉर्म को फीनॉल तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म किया जाता है तो -CHO समूह बेन्जीन वलय की ऑर्थो स्थिति पर प्रवेश कर जाता है और सैलिसैल्डिहाइड बनता है।



नोट– अभिक्रिया 7 व 8 की क्रियाविधि में 6 के समान ही मध्यवर्ती डाइक्लोरोमेथिलीन $\ddot{C}Cl_2$ बनती है।

(9) ऐसीटोन के साथ अभिक्रिया (Reaction with Acetone) – क्लोरोफॉर्म पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड (KOH) की उपस्थिति में ऐसीटोन के साथ संघनित होकर क्लोरीटोन बनाता है। यह एक निद्राकारी औषधि के रूप में प्रयुक्त की जाती है।



12.3.3 उपयोग (Uses) –

1. प्रयोगशाला में अभिकर्मक के रूप में, विशेषकर Br^-, I^- के परत परीक्षण में।
2. वसा, मोम, तेल, रबड़ आदि के विलायक के रूप में।
3. उपयोगी कार्बनिक यौगिक जैसे कार्बन टेट्रा क्लोराइड, क्लोरीटोन, क्लोरोपिक्रिन आदि के निर्माण में।
4. शरीर की रचना सम्बन्धी प्रादर्शों के (Anatomical Specimens) के परिरक्षण में।
5. कुछ समय पूर्व में (क्लोरोफॉर्म + ईथर) का उपयोग शल्य क्रिया (Surgery) में निश्चेतक के रूप में किया जाता था किन्तु हृदय पर दुष्प्रभाव के कारण आजकल नहीं करते हैं।
6. कीटनाशक के रूप में।
7. पीड़कनाशी बनाने में।

परीक्षण (Tests) –

BSER

1. **ऐनिलीन :** ऐनिलीन ($C_6H_5NH_2$) तथा पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड (एथेनॉलिक) को साथ गर्म करने पर अति दुर्गन्धयुक्त फेनिल आइसोसायनाइड बनाता है। (आइसोसायनाइड परीक्षण)
2. **फेलिंग परीक्षण :** क्लोरोफॉर्म को फेलिंग अभिकर्मक के साथ गर्म करने पर Cu_2O क्यूप्रस ऑक्साइड का लाल–भूरा अवक्षेप आता है।

   कारण : फेलिंग विलयन में उपस्थित क्षारक क्लोरोफॉर्म को जल अपघटित करके फॉर्मेट आयन जिसमें -CHO समूह उपस्थित होने के कारण फेलिंग अभिकर्मक के Cu^{2+} को अपचयित कर देता है।

$$CHCl_3 \xrightarrow{OH^-} H-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-\bar{O} \quad \text{(जल अपघटन)}$$

$$H-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-\bar{O} + \underset{\text{(F.R.)}}{2CuO} \longrightarrow HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-\bar{O} + \underset{\text{लाल–भूरा अवक्षेप}}{Cu_2O}$$

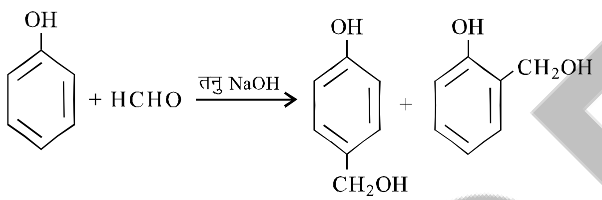
महत्त्वपूर्ण बिन्दु

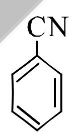
1. फॉर्मेल्डिहाइड ऐल्केनैल श्रेणी का प्रथम सदस्य है। यह सामान्य ताप पर गैस है। इसका 40% विलयन फॉर्मेलिन कहलाता है।
2. फॉर्मेल्डिहाइड पर 2, 4–डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजीन की अभिक्रिया कराने पर पीले या नारंगी रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है। यह अभिक्रिया कार्बोनिल समूह की उपस्थिति का परीक्षण है।
3. टॉलेन परीक्षण व फेलिंग परीक्षण ऐल्डिहाइड देते हैं, कीटोन नहीं देते अतः ऐल्डिहाइड व कीटोनों में विभेद करने में प्रयुक्त होते हैं।
4. फॉर्मेल्डिहाइड पर अमोनिया की अभिक्रिया से यूरोट्रोपिन (मूत्र रोग औषधि) तथा तनु क्षारक की उपस्थिति में फीनॉल के साथ अभिक्रिया से बैकेलाइट प्लास्टिक प्राप्त होती है। (लैडरर मानेसे अभिक्रिया)
5. मेटाफॉर्मेल्डिहाइड (ट्राइऑक्सेन), पैरा फॉर्मेल्डिहाइड, फॉर्मेल्डिहाइड के बहुलक हैं जो ठोस अवस्था में होते हैं।
6. फॉर्मेल्डिहाइड का उपयोग टीकाकरण मुख्यतः पोलियो टीका में, चमड़ा उद्योग में, कीटनाशी व रोगाणुनाशी के रूप में किया जाता है।
7. कार्बोक्सिलिक (-COOH) समूह युक्त कार्बनिक यौगिक कार्बोक्सिलिक अम्ल कहलाते हैं। ऐसीटिक अम्ल मोनो कार्बोक्सिलिक, ऑक्सेलिक अम्ल डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल व सिट्रिक अम्ल ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल है।
8. ऐसीटिक अम्ल में सिरके जैसी गन्ध आती है, ऐसिटिक अम्ल में सोडियम बाइकार्बोनेट ($NaHCO_3$) का जलीय विलयन मिलाने पर झाग के साथ CO_2 गैस निकलती है, यह -COOH समूह तथा फीनॉल में विभेद का परीक्षण है।
9. ऐसीटिक अम्ल पर थायोनिल क्लोराइड ($SOCl_2$), PCl_5 या PCl_3 की अभिक्रिया से ऐसीटिल क्लोराइड, CH_3COCl सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में, ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया से एस्टर (CH_3COOR), P_2O_5 द्वारा निर्जलीकरण से ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड $(CH_3CO)_2O$ प्राप्त होते हैं। इन अभिक्रियाओं में ऐसीटिक अम्ल का -OH समूह प्रतिस्थापित होता है।
10. अमोनियम ऐसीटेट (CH_3COONH_4) को गर्म करने पर ऐसीटैमाइड (CH_3CONH_2) प्राप्त होता है जबकि कैल्सियम ऐसीटेट $(CH_3COO)_2Ca$ को गर्म करने पर ऐसीटोन प्राप्त होता है।
11. ऐसीटिक अम्ल की लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में या सूर्य के प्रकाश में क्लोरीन से अभिक्रिया में मेथिल समूह के हाइड्रोजन परमाणु क्लोरीन द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं।
12. ऐसीटिक अम्ल का मुख्यतः उपयोग खरपतवारनाशी (Herbicide), कृत्रिम सिरका निर्माण में, कृत्रिम रेशे निर्माण में किया जाता है।
13. ऐल्केन के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं का हैलोजन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापन करने पर प्राप्त यौगिकों को ऐल्केनों के हैलोजन व्युत्पन्न कहते हैं। जैसे – CH_3X, $\begin{matrix} CH_2-X \\ | \\ CH_2-X \end{matrix}$, CHX_3
14. मेथेन के ट्राइहैलो व्युत्पन्न (CHX_3) हैलोफॉर्म कहलाते हैं।
15. क्लोरोफॉर्म की सान्द्र HNO_3 से अभिक्रिया द्वारा क्लोरोपिक्रिन (युद्ध गैस व कीटनाशी) तथा ऐसीटोन के साथ संघनन से क्लोरीटोन (निद्राकारी औषधि) प्राप्त होते हैं।
16. आइसोसायनाइड परीक्षण द्वारा क्लोरोफॉर्म की पहचान की जाती है। यह फेलिंग अभिकर्मक के साथ गर्म करने पर Cu_2O का लाल अवक्षेप देता है।
17. क्लोरोफॉर्म के जल अपघटन, राइमर टीमन अभिक्रिया तथा कार्बिल ऐमीन अभिक्रियाओं से डाइक्लोरोमेथिलीन ($:CCl_2$) मध्यवर्ती स्पीशीज बनती हैं। (–विलोपन अभिक्रिया)
18. क्लोरोफॉर्म का उपयोग कीटनाशी (Insecticide), कृषि पीड़कनाशी (Agriculture Pesticides) बनाने व विलायक के रूप में किया जाता है।

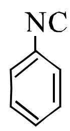
BSER

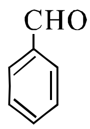
अभ्यासार्थ प्रश्न

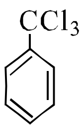
वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. कमरे के ताप पर फॉर्मेल्डिहाइड है –
   (अ) गैस (ब) द्रव
   (स) ठोस (द) इनमें से कोई नहीं
2. किसके प्रयोग द्वारा ऐल्डिहाइडों और कीटोनों में विभेद किया जा सकता है –
   (अ) टॉलेन अभिकर्मक (ब) सान्द्र H_2SO_4
   (स) ऐसिड ऐनहाइड्राइड (द) कार्बोक्सिलिक अम्ल
3. फॉर्मेल्डिहाइड की अमोनिया से अभिक्रिया का उत्पाद है –
   (अ) फॉर्मेल्डिहाइड अमोनिया
   (ब) हैक्सा–मेथिलीन–टेट्रा ऐमीन (यूरोट्रॉपिन)
   (स) फॉर्मेल्डिहाइड
   (द) मेथिल ऐमीन
4. 

   यह अभिक्रिया कहलाती है –
   (अ) फ्रीस पुनर्विन्यास
   (ब) लेडरर मानेसे अभिक्रिया
   (स) कैनिजारो अभिक्रिया
   (द) ऐल्डोल संघनन
5. जब फॉर्मेल्डिहाइड को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रित किया जाता है तो मेथेनॉल और सोडियम फॉर्मेट बनते हैं। यह अभिक्रिया कहलाती है –
   (अ) पर्किन अभिक्रिया (ब) क्लेजन अभिक्रिया
   (स) कैनिजारो अभिक्रिया (द) ऐल्डोल संघनन
6. थायोनिल क्लोराइड है –
   (अ) $SOCl_2$ (ब) S_2Cl_2
   (स) SO_2Cl_2 (द) $ClSO_3H$
7. ऐसीटिक अम्ल की किसके साथ अभिक्रिया कराने से ऐसीटिल क्लोराइड प्राप्त नहीं होता है –
   (अ) $CHCl_3$ (ब) $SOCl_2$
   (स) PCl_3 (द) PCl_5
8. $LiAlH_4$ द्वारा ऐसीटिक अम्ल को निम्न में परिवर्तित किया जाता है –
   (अ) मेथेन (ब) मेथिल ऐल्कोहॉल
   (स) ऐसीटेल्डिहाइड (द) एथिल ऐल्कोहॉल
9. ऐसीटिक अम्ल के कैल्सियम लवण के शुष्क आसवन से प्राप्त होता है –
   (अ) ऐसीटोन (ब) ऐसीटेल्डिहाइड
   (स) एथेन (द) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड
10. $CH_3COOAg + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_3-Br + CO_2 + AgBr$
    यह अभिक्रिया कहलाती है –
    (अ) हुंसडीकर अभिक्रिया (ब) क्लीमेन्सन ऑक्सीकरण
    (स) कैनिजारो अभिक्रिया (द) कोल्बे अभिक्रिया
11. हैलोफॉर्म किसके ट्राइ हैलोजन व्युत्पन्न हैं –
    (अ) एथेन के (ब) मेथेन के
    (स) प्रोपेन के (द) बैंजीन के
12. प्रकाश की उपस्थिति में वायु द्वारा क्लोरोफॉर्म के धीमे ऑक्सीकरण से निम्नलिखित यौगिक बनता है –
    (अ) फॉर्मिल क्लोराइड (ब) फॉस्जीन
    (स) ट्राइ क्लोरो ऐसीटिक अम्ल (द) फॉर्मिक अम्ल
13. क्लोरोफॉर्म के एक नमूने को निश्चेतक के रूप में प्रयोग करने से पहले किससे परीक्षण किया जाता है –
    (अ) $AgNO_3$ विलयन (ब) अमोनिकल $CuCl$
    (स) शिफ अभिकर्मक (द) ल्यूकास अभिकर्मक
14. जब ऐनिलीन विलायक के रूप में ऐल्कोहॉल का प्रयोग करने पर KOH की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म के साथ अभिक्रिया करती है तब एक कौनसा दुर्गन्धयुक्त यौगिक प्राप्त होता है –
    (अ) 

    (ब) 

    (स) 

    (द) 

15. क्लोरोफॉर्म को सिल्वर चूर्ण के साथ गर्म करने पर प्राप्त होता है –
    (अ) CH_4 (ब) CO_2
    (स) C_2H_4 (द) C_2H_2

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

16. फॉर्मेल्डिहाइड का IUPAC नाम एवं संरचना सूत्र लिखिए।
17. फॉर्मेल्डिहाइड की PCl_5 से अभिक्रिया के उत्पाद का नाम लिखिए।
18. मेटा फॉर्मेल्डिहाइड का संरचना सूत्र लिखिए।
19. चिकित्सा के क्षेत्र में फॉर्मेल्डिहाइड के दो उपयोग लिखिए।
20. $H-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O + 2H \xrightarrow[\text{सान्द्र HCl}]{ZnHg+} X + H_2O$ अभिक्रिया का नाम एवं उत्पाद X का सूत्र लिखिए।

BSER

21. ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल किसे कहते हैं?
22. ऐसीटिक अम्ल का IUPAC नाम एवं संरचना सूत्र लिखिए।
23. ऐसीटिक अम्ल को $NaHCO_3$ से अभिक्रिया कराने पर कौनसी गैस निष्कासित होती है?
24. ऐसीटिक अम्ल का कृषि के क्षेत्र में उपयोग लिखिए।
25. ऐसीटिक अम्ल के निर्जलीकरण के उत्पाद का नाम एवं सूत्र लिखिए।
26. क्लोरोफॉर्म का IUPAC नाम एवं संरचना सूत्र लिखिए।
27. क्लोरोफॉर्म की शुद्धता की जांच कैसे की जाती है?
28. क्लोरोफॉर्म का रासायनिक सूत्र व उपयोग लिखिए।
29. क्लोरोफॉर्म का कृषि के क्षेत्र में उपयोग लिखिए।
30. क्लोरोफॉर्म की क्लोरीन से अभिक्रिया के उत्पाद का सूत्र व नाम लिखिए।
31. क्लोरीटोन का संरचना सूत्र एवं उपयोग लिखिए।

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

32. फॉर्मेल्डिहाइड के भौतिक गुण लिखिए।
33. फॉर्मेल्डिहाइड का टॉलेन परीक्षण क्या है? समझाइए।
34. फॉर्मेल्डिहाइड की निम्नलिखित के साथ अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए – (1) HCN (2) मेथिल ऐल्कोहॉल
35. फॉर्मेल्डिहाइड की अमोनिया से अभिक्रिया का समीकरण लिखकर उत्पाद का संरचना सूत्र लिखिए।
36. कैनिजारो अभिक्रिया को समझाइए।
37. कोल्बे संश्लेषण को समझाइए।
38. ऐसिटिक अम्ल के भौतिक गुण एवं दो मुख्य उपयोग लिखिए।
39. हुंसडीकर अभिक्रिया समझाइए।
40. एस्टरीकरण को उपयुक्त उदाहरण सहित समझाइए।
41. श्मिट अभिक्रिया समझाइए।
42. विकार्बोक्सिलीकरण क्रिया को प्रदर्शित करने के लिए उपयुक्त समीकरण लिखिए।
43. क्लोरोफॉर्म के भौतिक गुणधर्म लिखिए।
44. क्लोरोफॉर्म को गहरे रंग की बोतलों में क्यों रखा जाता है?
45. क्लोरोफॉर्म के जल अपघटन की अभिक्रिया को समझाइए।
46. कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया लिखिए।
47. राइमर–टीमन अभिक्रिया समझाइए।
48. क्लोरोफॉर्म की निम्नलिखित से अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए –
    (1) सान्द्र HNO_3 (2) सूर्य के प्रकाश में Cl_2 से।
49. क्लोरोफॉर्म के मुख्य उपयोग लिखिए।

निबन्धात्मक प्रश्न :–

50. फॉर्मेल्डिहाइड की निम्नलिखित के साथ अभिक्रियाएं लिखिए–
    (1) CH_3MgBr (2) NH_2OH (3) 2, 4–डाइ नाइट्रो फेनिल हाइड्रेजीन (4) फेलिंग अभिकर्मक से (5) PCl_5 (6) सेमीकार्बेजाइड
51. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को समझाइए –
    (1) फॉर्मेल्डिहाइड का बहुलकीकरण (2) मिश्रित कैनिजारो (3) लेडरर मानेसे अभिक्रिया (4) दो –H वाले ऐल्डिहाइडों के साथ संघनन अभिक्रिया।
52. ऐसीटिक अम्ल की निम्न के साथ अभिक्रियाएं लिखिए –
    (1) $SOCl_2$ (2) NH_3 (3) PCl_5 (4) $NaHCO_3$ (5) Cl_2
53. निम्नलिखित को कैसे प्राप्त करेंगे –
    (1) ऐसीटिक अम्ल से ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड (2) कैल्सियम ऐसीटेट से ऐसीटोन (3) ऐसीटिक अम्ल से एथेनॉल (4) ऐसीटिक अम्ल से मेथिल ऐसीटेट
54. क्लोरोफॉर्म की निम्नलिखित के साथ अभिक्रियाऐ दीजिए –
    (1) ऐसीटोन (2) सिल्वर चूर्ण (3) सूर्य के प्रकाश में Cl_2 (4) क्षारक की उपस्थिति में फीनॉल से।
55. (a) क्लोरोफॉर्म की निम्नलिखित अभिक्रियाओं को समझाइए–
    (1) ऑक्सीकरण (2) अपचयन
    (b) क्लोरोफॉर्म के उपयोग तथा परीक्षण लिखिए।

उत्तरमाला

1. (अ) 2. (अ) 3. (ब) 4. (ब) 5. (स) 6. (अ) 7. (अ) 8. (द) 9. (अ) 10. (अ) 11. (ब) 12. (ब) 13. (अ) 14. (ब) 15. (द)

अध्याय–13
बेन्जीन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न
BENZENE AND DERIVATIVES OF CARBOXYLIC ACID

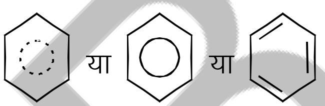
BSER

13.1 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन (Aromatic Hydrocarbons) –

ऐसे यौगिक जिनमें बेन्जीन वलय उपस्थित हो, ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन कहलाते हैं। इन्हें ऐरीन भी कहा जाता है। बेन्जीन वलय में छः कार्बन परमाणु चक्रीय संरचना में रहते है। ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन श्रृंखला का पैतृक हाइड्रोकार्बन बेन्जीन होती है। बेन्जीन को सर्वप्रथम सन् 1825 में माइकेल फैराडे ने प्राप्त किया था। सन् 1845 में हॉफमान ने बेन्जीन को कोलतार से पृथक किया।

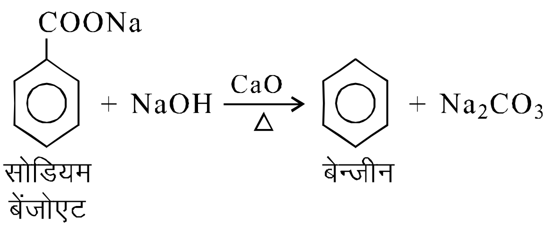
13.2 बेन्जीन (Benzene) –

बेन्जीन का अणुसूत्र C_6H_6 होता है। बेन्जीन की संरचना को निम्नानुसार से व्यक्त करते हैं –

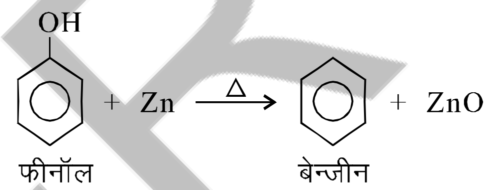


बेन्जीन बनाने की विधियां –

(1) सोडियम बेंजोएट से – प्रयोगशाला में सोडियम बेंजोएट पर सोडालाइम (NaOH + CaO) की अभिक्रिया द्वारा बेन्जीन बनायी जाती है।



(2) फीनॉल से – फीनॉल को जिंक चूर्ण के साथ गरम करने पर बेन्जीन प्राप्त होती है।



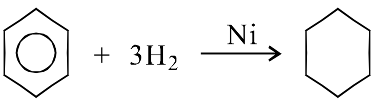
13.3 भौतिक गुण (Physical Properties) –

1. बेन्जीन एक रंगहीन विशिष्ट गंध युक्त द्रव है।
2. बेन्जीन के गलनांक व क्वथनांक क्रमशः 5.5° C तथा 80°C होते है।
3. बेन्जीन जल से हल्की तथा जल में अविलेय है।
4. बेन्जीन ऐल्कोहॉल, ईथर में शीघ्रता से घुल जाती है।
5. बेन्जीन अत्यन्त ज्वलनशील है।

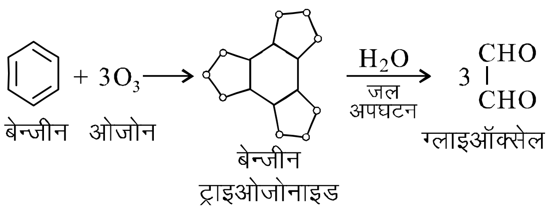
13.4 रासायनिक गुण (Chemical Properties)–

(अ) योगात्मक अभिक्रियाएं –

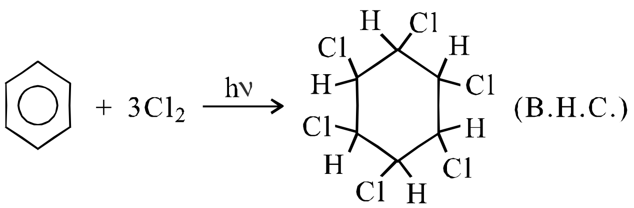
(1) हाइड्रोजन का योग – बेन्जीन निकैल उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन से अभिक्रिया कर साइक्लोहेक्सेन बनाती है। इसे **हाइड्रोजनीकरण** कहते है।



(2) ओजोन का योग – बेन्जीन का एक अणु ओजोन के तीन अणु के साथ योग कर बेन्जीन ट्राइओजोनाइड बनाता है, जो जल अपघटन पर तीन अणु ग्लाइऑक्सेल के बनाता है।



(3) क्लोरीन का योग – पराबैंगनी प्रकाश की उपस्थिति में बेन्जीन क्लोरीन के तीन अणु के साथ क्रिया कर बेन्जीन हेक्साक्लोराइड (B.H.C.) बनाती है।

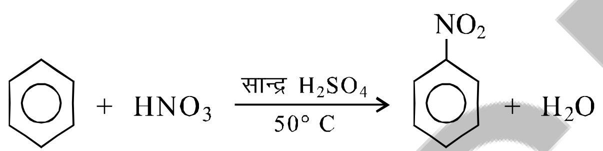


B.H.C. एक शक्तिशाली कीटनाशक होता है। इसका व्यावसायिक नाम गैमेक्सेन, लिंडेन अथवा 666 है।

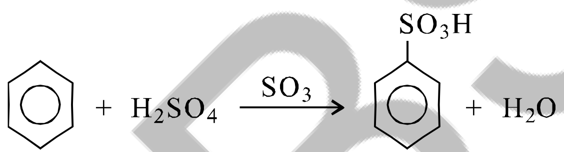
नोट : B.H.C. एक प्रतिबंधित कीटनाशक है।

(ब) इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं –

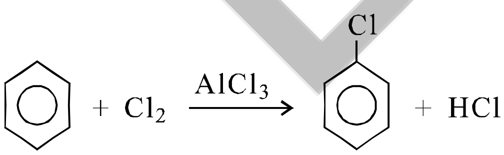
(1) नाइट्रीकरण – बेन्जीन को सान्द्र HNO_3 और सान्द्र H_2SO_4 के मिश्रण के साथ गरम करने पर बेन्जीन वलय का हाइड्रोजन परमाणु नाइट्रो समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है तथा नाइट्रो बेन्जीन बनती है।



(2) सल्फोनीकरण – बेन्जीन को सान्द्र H_2SO_4 या सधूम H_2SO_4 (ओलियम) के साथ गरम करने पर बेन्जीन सल्फोनिक अम्ल बनता है।

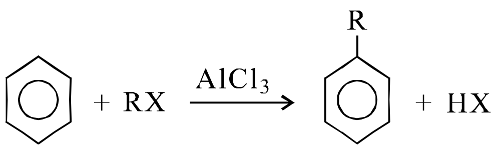


(3) क्लोरीनीकरण – बेन्जीन $AlCl_3$ की उपस्थिति में क्लोरीन से अभिक्रिया करके क्लोरोबेन्जीन बनाती है।

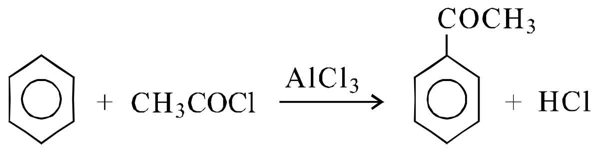


(स) फ्रीडेल–क्राफ्ट् अभिक्रिया –

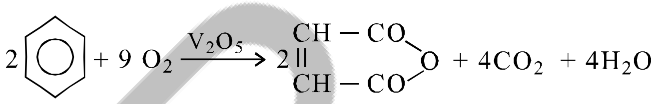
(1) फ्रीडेल–क्राफ्ट् ऐल्किलीकरण – बेन्जीन ऐल्किल हैलाइड के साथ निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में ऐल्किल बेन्जीन बनाती है।



(2) फ्रीडेल–क्राफ्ट् ऐसीटिलीकरण – बेन्जीन ऐसीटिल क्लोराइड के साथ निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में ऐसीटोफीनॉन बनाती है।



(द) ऑक्सीकरण – बेन्जीन का वैनेडियम पेन्टॉक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में वायु द्वारा ऑक्सीकरण करने पर मैलेइक एनहाइड्राइड प्राप्त होता है।



13.5 उपयोग (Uses) –

1. प्रयोगशाला में अभिकर्मक के रूप में बेन्जीन प्रयुक्त होती है।
2. ऊनी कपड़ों की शुष्क धुलाई में बेन्जीन का उपयोग होता है।
3. पॉवर ऐल्कोहॉल बनाने में काम आती है।
4. वसा, रेजिन और गन्धक आदि के विलायक के रूप में बेन्जीन उपयोगी हैं।
5. बेन्जीन का रंजकों, औषधियों तथा अनेक महत्वपूर्ण ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण में उपयोग होता है।

13.6 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न –

कार्बनिक यौगिक जिनमें – COOH समूह उपस्थित होता है कार्बोक्सिलिक अम्ल कहलाते है। कार्बोक्सिलिक अम्लों का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+1}COOH$ या RCOOH या $C_nH_{2n}O_2$ होता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल समूह में कार्बन परमाणु अपनी उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में होता है।

कार्बोक्सिलिक अम्लों में उपस्थित – OH के स्थान पर – X, –COOR, $-NH_2$, $-O\,C_2H_5$ इत्यादि लगा दिया जाये तो बनने वाले यौगिकों को अम्ल व्युत्पन्न कहते है।

1. ऐसीटिल क्लोराइड CH_3COCl (यदि –OH को –Cl से प्रतिस्थापित कर दिया जाय)
2. ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड $CH_3COOCOCH_3$ (यदि –OH को – $OCOCH_3$ से प्रतिस्थापित कर दिया जाए)
3. एथिल ऐसीटेट (एस्टर) $CH_3COOC_2H_5$ (यदि –OH को $-O-C_2H_5$ से प्रतिस्थापित कर दिया जाए)
4. ऐसीटेमाइड CH_3CONH_2 (यदि –OH को $-NH_2$ से प्रतिस्थापित कर दिया जाए)

BSER

13.7 नामकरण

(अ) किसी अम्ल हैलाइड का IUPAC नाम उनके संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल के जनक हाइड्रोकार्बन के IUPAC नाम में –e के स्थान पर –Oylhalide अनुलग्न लगाकर प्राप्त किया जाता है। जैसे –

CH_3-COCl एथेनॉयल क्लोराइड

(ब) अम्ल ऐनहाइड्राइड़ के IUPAC नाम हेतु उनके संगत अम्ल का IUPAC नाम में अम्ल के स्थान पर ऐनहाइड्राइड लिखते है। जैसे –

$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ एथेनोइक ऐनहाइड्राइड

(स) एस्टर का IUPAC नाम "ऐल्किल ऐल्केनोएट" होता है।

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O \vdots CH_2-CH_3$ एथिल एथेनोएट

($CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O$ → ऐल्केनोएट; CH_2-CH_3 → ऐल्किल)

(द) अम्ल एमाइड़ के IUPACनाम संगत अम्ल के IUPAC नाम में –oic acid के स्थान पर amide अनुलग्न लगाकर करते है।

CH_3-CONH_2 एथेनेमाइड

13.8 विरचन की विधियां –

(अ) ऐसीटिल क्लोराइड (CH_3COCl) –

(i) ऐसीटिक अम्ल की PCl_3, PCl_5 या $SOCl_2$ के साथ क्रिया कराने पर ऐसीटिल क्लोराइड प्राप्त होता है।

$$CH_3COOH + SOCl_2 \xrightarrow{\text{गर्म}} CH_3COCl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$$

भौतिक गुण – यह तीखी गंध का रंगहीन सधूम द्रव है। इसका क्वथनांक 325 K होता है। यह कार्बनिक विलायक जैसे – क्लोरोफार्म, ईथर आदि में विलेय है।

(1) रासायनिक गुण – ऐसीटिल क्लोराइड का जल अपघटन करवाने पर ऐसीटिक अम्ल प्राप्त होता है।

$$CH_3COCl + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HCl$$

(2) अमोनिया से अभिक्रिया – ऐसीटिल क्लोराइड अमोनिया से अभिक्रिया करके ऐसीटैमाइड बनाता है।

$$CH_3COCl + 2NH_3 \rightarrow CH_3CONH_2 + NH_4Cl$$

इस अभिक्रिया को **अमीनो अपघटन (Ammonolysis)** कहते है।

(3) रोजनमुण्ड अभिक्रिया – Pd | $BaSO_4$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में उबलती हुई जाइलीन में ऐसीटिल क्लोराइड का हाइड्रोजन द्वारा अपचयन करने पर ऐसीटेल्डिहाइड बनता है।

$$CH_3COCl + H_2 \xrightarrow{Pd+BaSO_4} CH_3CHO + HCl$$

(4) ऐसीटिल क्लोराइड का $LiAlH_4$ या $NaBH_4$ द्वारा अपचयन करने पर ऐल्कोहल बनता है।

$$CH_3COCl + 2H_2 \xrightarrow{LiAlH_4/NaBH_4} CH_3CH_2OH + HCl$$

(5) सोडियम ऐसीटेट से क्रिया – ऐसीटिल क्लोराइड को निर्जल सोडियम ऐसीटेट के साथ गर्म करने पर ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड बनता है।

$$CH_3COCl + Na-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

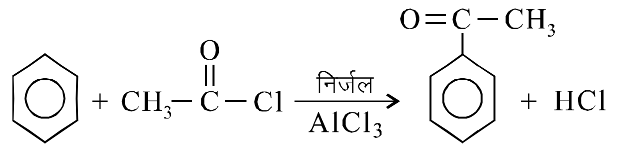
(6) ग्रीन्यार अभिकर्मक से अभिक्रिया – ऐसीटिल क्लोराइड ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करके कीटोन बनाता है।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + CH_3-MgBr \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OMgBr}{|}}{C}}-Cl$$

$$\xrightarrow[-Mg<^{Br}_{OH}]{H_2O} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-Cl \xrightarrow{-HCl} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

ऐसीटोन

(7) फ्रीडेल–क्राफ्ट अभिक्रिया – निर्जल $AlCl_3$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में बेंजीन को ऐसीटिल क्लोराइड से अभिक्रिया कराते है, तो ऐसीटिलीकरण होता है तथा ऐसीटोफीनॉन बनता है।

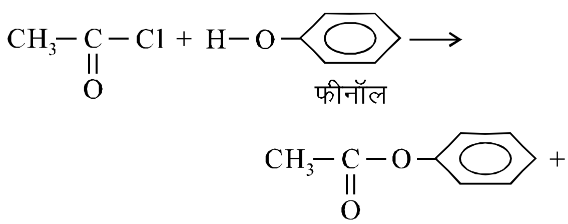


ऐसीटोफीनॉन

(8) सक्रिय हाइड्रोजन युक्त यौगिकों से अभिक्रिया – ऐसीटिल क्लोराइड सक्रिय हाइड्रोजन युक्त यौगिकों के साथ अभिक्रिया करके एमाइड बनाता है।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + H-NH_2 \longrightarrow CH_3CONH_2 + HCl$$

अमोनिया ऐसीटैमाइड



फेनिल ऐथेनोएट

ऐसीटिल क्लोराइड के उपयोग – यह एक महत्वपूर्ण

BSER

ऐसिटिलीकारक अभिकर्मक है जिसकी सहायता से ऐल्कोहॉलिक, फीनॉलिक तथा एमीनो समूहों की अणुओं में उपस्थिति एवं संख्या का मान ज्ञात किया जा सकता है। इसकी सहायता से ऐसीटैमाइड, ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड, एथिल ऐसीटेट आदि का संश्लेषण किया जाता है।

(ब) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड –

विरचन की विधियां –

(1) निर्जल सोडियम ऐसीटेट तथा ऐसीटिल क्लोराइड के मिश्रण को आसवित करने पर ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड बनाता है।

$$CH_3COCl + Na-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{\text{गर्म}} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + NaCl$$

ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड

भौतिक गुण – यह एक तीखी गंध वाला रंगहीन द्रव है। इसका क्वथनांक 412 K है। यह ईथर, बेन्जीन आदि कार्बनिक विलायकों में विलेय है।

रासायनिक गुण –

(1) जल अपघटन – ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड जल अपघटित होकर अम्ल बनाते है।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H-OH \longrightarrow 2\ CH_3COOH$$

ऐसीटिक अम्ल

(2) अमोनिया से अभिक्रिया – ऐसीटिक ऐन हाइड्राइड अमोनिया से अभिक्रिया करके ऐसीटेमाइड बनाता है।

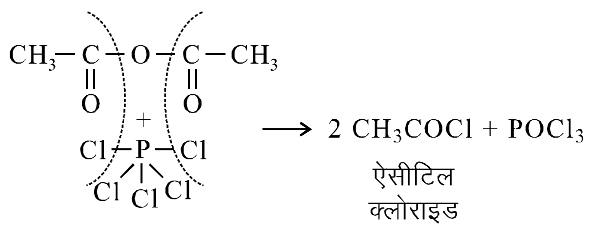
$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 2\,NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + CH_3COONH_4$$

ऐसीटेमाइड   अमोनियम ऐसीटेट

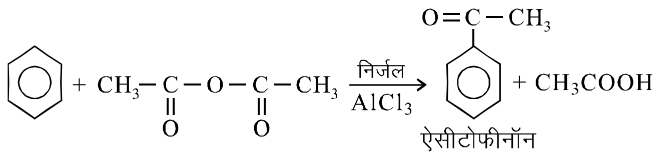
(3) हाइड्रोजन क्लोराइड से अभिक्रिया – यह शुष्क HCl से क्रिया करके ऐसीटिल क्लोराइड बनाता है।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + \underset{(\text{शुष्क})}{HCl} \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिल क्लोराइड}}{CH_3COCl} + \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

(4) PCl_5 से अभिक्रिया – ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड PCl_5 से अभिक्रिया करके ऐसीटिल क्लोराइड बनाता है।



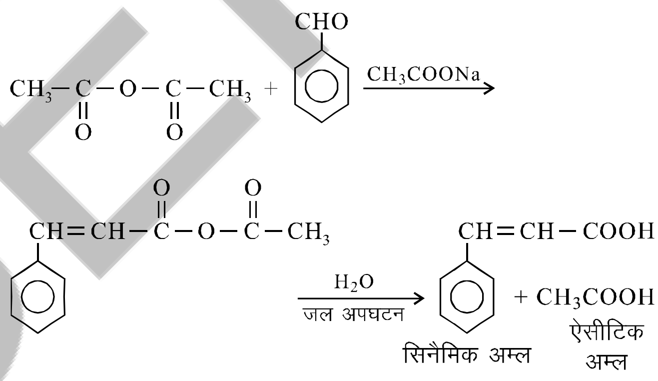
(5) फ्रीडेल क्राफ्ट अभिक्रिया – निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में बेंजीन ऐसीटिक एनहाइड्राइड से अभिक्रिया करके ऐसीटिलीकरण द्वारा ऐसीटोफीनॉन बनाता है।



(6) अपचयन – ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड का ईथर विलयन में $LiAlH_4$ द्वारा अपचयन करने पर एथेनॉल बनता है।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 8\,H \xrightarrow[\text{ईथर}]{LiAlH_4} 2\,\underset{\text{एथेनॉल}}{CH_3CH_2OH} + H_2O$$

(7) पर्किन अभिक्रिया – ऐसीटिक एनहाइड्राइड की ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड के साथ सोडियम ऐसीटेट की उपस्थिति में अभिक्रिया कराने पर प्राप्त उत्पाद का जल अपघटन करने पर सिनैमिक अम्ल प्राप्त होता है। इसे पर्किन अभिक्रिया कहते है।



ऐसीटिक एनहाइड्राइड के उपयोग –

(1) कार्बनिक यौगिकों में -OH व $-NH_2$ समूह की उपस्थिति व संख्या के निर्धारण में।

(2) रंजक व कृत्रिम रेशम के संश्लेषण में।

(3) ऐसीटिलीकारक के रूप में प्रयोगशाला अभिकर्मक में।

(4) एस्पिरिन, ऐसीटेनिलाइड, फेनिल ऐसीटेट आदि के औद्योगिक उत्पादन में।

(स) एथिल ऐसीटेट –

विरचन की विधियां –

(1) ऐल्कोहल पर कार्बोक्सिलिक अम्ल की क्रिया द्वारा – ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल को सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में एथिल ऐल्कोहल के साथ गर्म करने पर एथिल ऐसीटेट बनता है।

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{सान्द्र}} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$$

एथिल ऐसीटेट

इस अभिक्रिया को **एस्टरीकरण** भी कहते है।

BSER

भौतिक गुण – एथिल ऐसीटेट फलों जैसी मधुर गंध वाला रंगहीन द्रव है। इसका क्वथनांक 350 K होता है। यह जल में आंशिक विलेय तथा एक उदासीन द्रव है।

रासायनिक गुण –

(1) जल अपघटन – एथिल ऐसीटेट का जल अपघटन करवाने पर अम्ल या उनके लवण बनते है।

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{dil.H_2SO_4} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH} + \underset{\text{एथेनॉल}}{C_2H_5OH}$$

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

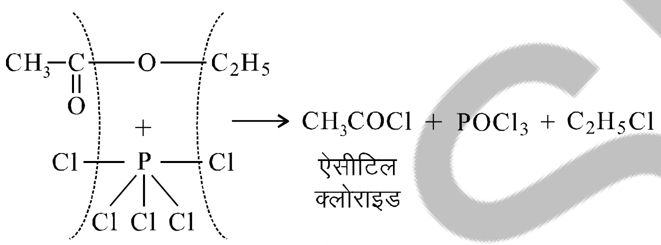
क्षारक के साथ जल अपघटन को **साबुनीकरण** भी कहते है।

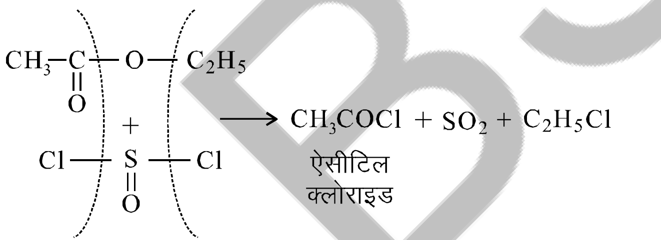
(2) अमोनिया के साथ अभिक्रिया – एथिल ऐसीटेट की अमोनिया के साथ अभिक्रिया कराने पर ऐसीटैमाइड बनता है।

$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 \rightarrow \underset{\text{ऐसीटैमाइड}}{CH_3CONH_2} + \underset{\text{एथेनॉल}}{C_2H_5OH}$$

यह क्रिया **अमीनो अपघटन** कहलाती है।

(3) PCl_5 या $SOCl_2$ के साथ अभिक्रिया – इस अभिक्रिया में ऐसीटिल क्लोराइड बनता है।





(4) अपचयन –

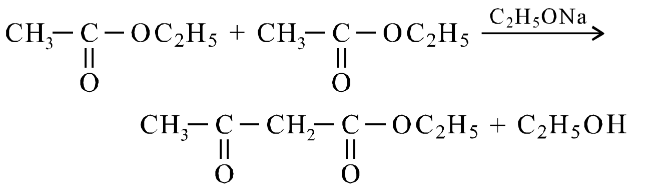
(i) Na + C_2H_5OH से अपचयित होकर एथिल ऐसीटेट, ऐल्कोहॉल बनाता है। इस अपचयन को **बूवो ब्लांक अपचयन** कहते हैं।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-OC_2H_5 + 4H \xrightarrow{Na+C_2H_5OH} \underset{\text{एथेनॉल}}{2CH_3CH_2OH}$$

(ii) एथिल ऐसीटेट, $LiAlH_4$ के साथ ईथर विलयन में अपचयित होकर ऐल्कोहॉल बनाता है।

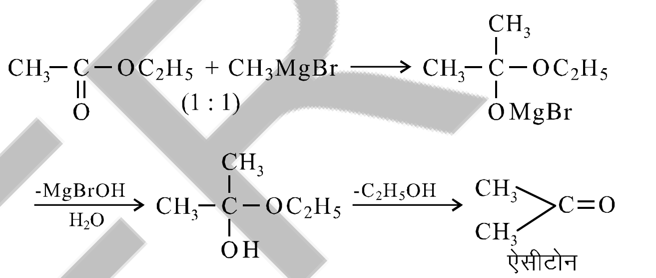
$$CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-OC_2H_5 + 4H \xrightarrow[\text{ईथर}]{LiAlH_4} \underset{\text{एथेनॉल}}{2CH_3CH_2OH}$$

(5) क्लेजन संघनन – सोडियम इथॉक्साइड की उपस्थिति में ऐथिल ऐसीटेट के दो अणु परस्पर संघनित होकर ऐसीटो ऐसीटिक एस्टर (एथिल एसीटो ऐसीटेट EAA) बनाते हैं।

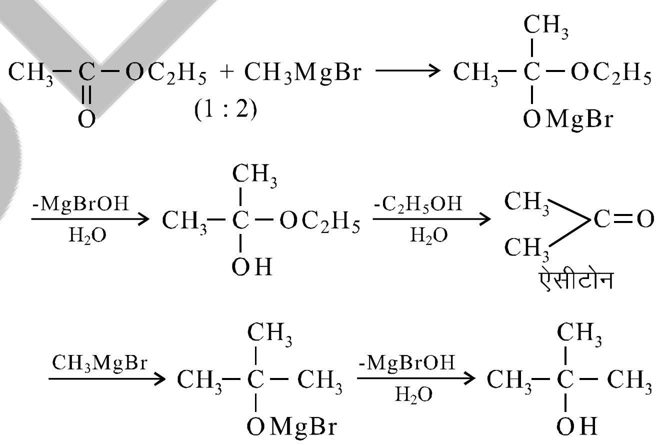


(6) ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया –

(i) अनुपात 1 : 1 (एस्टर : ग्रीन्यार अभिकर्मक) – एस्टर व ग्रीन्यार अभिकर्मक समान अनुपात में होने पर कीटोन बनता है।



(ii) अनुपात 1 : 2 (एस्टर : ग्रीन्यार अभिकर्मक) – इस अनुपात में क्रिया करके तृतीयक एल्कोहॉल बनाते है।



तृतीयक ऐल्कोहॉल

एथिल ऐसीटेट के उपयोग –

(1) कृत्रिम रेशम व प्लास्टिक निर्माण में।

(2) तेल, वसा, गोंद, रेजिन, सेलुलोज, पेन्ट, वार्निश आदि में विलायक के रूप में।

(3) ऐसीटोऐसीटिक एस्टर के निर्माण में।

(4) खाद्य पदार्थों में सुगन्धी के रूप में।

(द) ऐसीटैमाइड –

विरचन की विधियाँ –

(1) प्रयोगशाला विधि – अमोनियम ऐसीटेट को गर्म करके प्रयोगशाला में ऐसीटैमाइड बनाया जाता है।

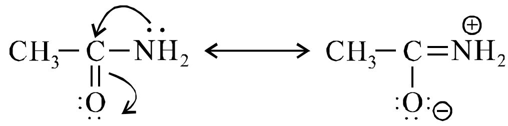
BSER

$$CH_3COONH_2 \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{ऐसीटैमाइड}}{CH_3CONH_2} + H_2O$$

भौतिक गुण – ऐसीटैमाइड रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस है। इसका गलनांक 355 K है तथा क्वथनांक 495 K है। यह जल एवं ऐल्कोहल में विलेय है। अशुद्ध ऐसीटैमाइड में सड़े चूहे जैसी गंध आती है।

रासायनिक गुण –

(1) उभयधर्मी प्रकृति – ऐसीटैमाइड अनुनाद के कारण उभयधर्मी प्रकृति दर्शाता है। यह एक दुर्बल अम्ल एवं दुर्बल क्षार की भांति व्यवहार करता है। इसको उभयधर्मी लवण कहते हैं। ऐसीटैमाइड में अनुनाद को निम्न प्रकार दर्शा सकते है।



(i) दुर्बल क्षारीय प्रकृति – यह प्रबल अकार्बनिक अम्लों के प्रति अति दुर्बल क्षार का व्यवहार करता है एवं उनके साथ लवण बनाता है।

$$CH_3-CONH_2 + HCl \rightarrow CH_3-CONH_2.HCl$$
$$\downarrow$$
$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N^{\oplus}H_3Cl^{\ominus}$$

(ii) दुर्बल अम्लीय प्रकृति – ऐसीटैमाइड मरक्यूरिक ऑक्साइड के साथ सहसंयोजक मर्क्यूरिक यौगिक बनाता है। यह क्रिया दुर्बल अम्लीय लक्षण प्रदर्शित करती है।

$$2CH_3CONH_2 + HgO \rightarrow (CH_3CONH)_2Hg + H_2O$$

(2) जल अपघटन – ऐसीटैमाइड का अम्ल, क्षार या उदासीन माध्यम में जल अपघटन करवाया जा सकता है।

$$CH_3CONH_2 + H_2O \xrightarrow[\text{माध्यम}]{\text{उदासीन}} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH} + NH_3$$

$$CH_3CONH_2 + H_2O + HCl \xrightarrow[\text{माध्यम}]{\text{अम्लीय}} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH} + NH_4Cl$$

$$CH_3CONH_2 + NaOH \xrightarrow[\text{माध्यम}]{\text{क्षारीय}} \underset{\text{सोडियम ऐसीटेट}}{CH_3COONa} + NH_3$$

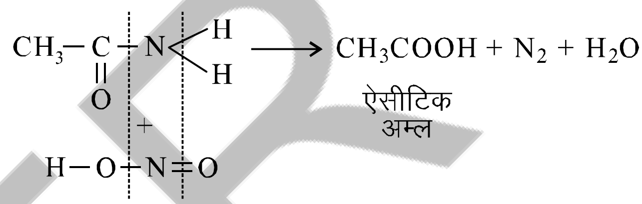
(3) अपचयन – Na + C_2H_5OH या $LiAlH_4$ द्वारा ऐसीटैमाइड का अपचयन करने पर यह प्राथमिक एमीन देता है।

$$CH_3CONH_2 + 4H \xrightarrow{Na+C_2H_5OH/LiAlH_4} \underset{\text{एथेनमीन}}{CH_3CH_2NH_2} + H_2O$$

(4) निर्जलीकरण – ऐसीटैमाइड को P_2O_5 के साथ गर्म करने पर निर्जलीकरण द्वारा मेथिल सायनाइड बनता है।

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5, \Delta} \underset{\text{मेथिल सायनाइड}}{CH_3CN} + H_2O$$

(5) नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया – ऐसीटैमाइड नाइट्रस अम्ल HNO_2 से क्रिया करके ऐसीटिक अम्ल देता है व N_2 गैस निकलती है।



(6) PCl_5 के साथ अभिक्रिया – PCl_5 के साथ गर्म करने पर अंतिम उत्पाद मेथिल सायनाइड बनता है।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + PCl_5 \rightarrow CH_3-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-NH_2 + POCl_3$$

$$\xrightarrow{\Delta} \underset{\text{मेथिल सायनाइड}}{CH_3CN} + 2\,HCl$$

(7) हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया – जब किसी एमाइड को ब्रोमीन व क्षारक के साथ गर्म किया जाता है तो एक प्राथमिक ऐमीन प्राप्त होता है। जिसमें एमाइड की तुलना में एक कार्बन परमाणु कम होता है। यह अभिक्रिया **हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया** कहलाती है।

$$\underset{\text{ऐसीटैमाइड}}{CH_3CONH_2} + Br_2 + 4KOH \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{मेथिल ऐमीन}}{CH_3NH_2} + 2KBr + K_2CO_3 + 2H_2O$$

$$\underset{\text{बैन्जामाइड}}{C_6H_5CONH_2} + Br_2 + 4KOH \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{ऐनिलीन}}{C_6H_5NH_2} + 2KBr + K_2CO_3 + 2H_2O$$

अम्ल व्युत्पन्नों की क्रियाशीलता का क्रम निम्न होता है।

ऐसीटिल क्लोराइड > ऐसीटिक एनहाइड्राइड > एथिल ऐसीटेट > ऐसीटैमाइड

ऐसीटैमाइड के उपयोग –

(1) प्रयोगशाला में मेथेनमीन बनाने में।

(2) उच्च ताप पर विलायक के रूप में।

(3) आर्द्रताग्राही होने के कारण चमड़े व कागज आदि को मुलायम करने में।

BSER

(य) यूरिया ($NH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2$) – कार्बोनिक अम्ल H_2CO_3 एक द्विभस्मीय अस्थाई अम्ल है जो दो प्रकार के एमाइड बनाता है –

$O=C\langle^{OH}_{OH}$	$O=C\langle^{OH}_{NH_2}$	$O=C\langle^{NH_2}_{NH_2}$
कार्बोनिक अम्ल (अस्थाई)	कार्बेमिक अम्ल (मोनोएमाइड) (अस्थाई)	कार्बेमाइड (यूरिया) (डाइ एमाइड) (स्थाई)

यूरिया को सर्वप्रथम रूले (Roulle) ने सन् 1773 में मूत्र (Urine) से पृथक किया जिससे इसका नाम यूरिया पड़ा। यह प्रोटीन उपापच्य का अन्तिम उत्पाद है। जो मनुष्य तथा अन्य स्तनधारी जीवों के शरीर से मूत्र के रूप में निकल जाता है। एक स्वस्थ वयस्क व्यक्ति प्रतिदिन लगभग 30 ग्राम यूरिया मूत्र के रूप में उत्सर्जित करता है। यह पहला कार्बनिक पदार्थ है जिसे व्होलर (Wohler) ने अमोनियम सायनेट से संश्लेषित किया था और जिससे जैव बल सिद्धान्त धराशायी हो गया था। यूरिया का IUPAC नाम एमिनो मेथेनैमाइड है।

विरचन की विधियाँ –

(1) मूत्र से – मूत्र को सान्द्र करने के बाद उसकी सान्द्र HNO_3 से क्रिया कराने पर यूरिया नाइट्रेट के क्रिस्टल पृथक हो जाते हैं, जिन्हें पानी में घोलकर बेरियम कार्बोनेट से विघटित कर देते हैं।

$$2H_2N-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2 + HNO_3 \xrightarrow[-Ba(NO_3)_2]{BaCO_3} H_2N-CO-NH_2 + H_2O + CO_2$$

यूरिया नाइट्रेट ... यूरिया

यूरिया को अभिक्रिया मिश्रण से एल्कोहॉल द्वारा निष्कर्षित कर लिया जाता है।

यूरिया बनाने की प्रयोगशाला विधि (व्होलर संश्लेषण)–

$$4KCN + Pb_3O_4 \rightarrow 4KCNO + 3Pb$$

पोटेशियम सायनेट

$$2KCNO + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4CNO + K_2SO_4$$

अमोनियम सल्फेट   अमोनियम सायनेट

$$NH_4CNO \xrightarrow[\text{पुनर्विन्यास}]{\triangle} NH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2$$

यूरिया

भौतिक गुण – यह एक श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है जिसका गलनांक 132° C है। यह जल एवं एल्कोहॉल में विलेय तथा ईथर में अविलेय है। इसका जलीय विलयन लिटमस के प्रति उदासीन होता है।

रासायनिक गुण –

(1) क्षारकीय प्रकृति –

$$2NH_2CONH_2 + H_2C_2O_4 \rightarrow (H_2NCONH_2)_2H_2C_2O_4$$

यूरिया   ऑक्सेलिक अम्ल   यूरिया ऑक्सेलेट (श्वेत अवक्षेप)

(2) जल अपघटन – तनु अम्ल या क्षारक के साथ उबालने पर ये जल अपघटित हो जाते हैं।

$$NH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2 + H_2O \xrightarrow[\text{या क्षार}]{\text{तनु अम्ल}} CO_2 + 2NH_3$$

सोयाबीन में विद्यमान एन्जाइम यूरिएस (Urease) भी यूरिया का जल अपघटन कर देता है। सार्वजनिक मूत्राशयों में जो दुर्गन्ध आती है वह अमोनिया के कारण ही होती है। वायुमण्डल में विद्यमान सूक्ष्म जीवाणु **माइक्रोकोकस यूरिएस** (Micrococus Urease) मूत्र में विद्यमान यूरिया को जल अपघटित करके अमोनिया मुक्त करते हैं।

(3) नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया – यूरिया नाइट्रस अम्ल से विघटित होकर N_2 गैस मुक्त करता है।

$$H_2N-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2 + 2\,O=N-OH \longrightarrow 2H_2O + 2N_2 + O=C\langle^{OH}_{OH}$$

नाइट्रस अम्ल   कार्बोनिक अम्ल (अस्थाई)

(4) क्षारकीय ब्रोमीन के साथ क्रिया –

$$Br_2 + 2NaOH \rightarrow NaBr + NaBrO + H_2O$$

$$H_2NCONH_2 + 3NaOBr + 2NaOH \rightarrow N_2 + Na_2CO_3 + 3NaBr + 3H_2O$$

इस विधि द्वारा N_2 का आयतन ज्ञात कर यूरिया का मात्रात्मक आकलन किया जाता है।

(5) ऐसीटिलीकरण –

$$NH_2CONH_2 + CH_3COCl \rightarrow NH_2CONHCOCH_3 + HCl$$

ऐसीटिल यूरिया (यूराइड)

(6) चक्रीय यूराइडों का निर्माण –

$$O=C\langle^{NH_2}_{NH_2} + \begin{matrix}HOOC\\|\\HOOC\end{matrix} \xrightarrow[-2H_2O]{POCl_3} O=C\langle^{NH-CO}_{NH-CO}$$

यूरिया   ऑक्सेलिक अम्ल   ऑक्सेलिल यूरिया (पैरा बेनिक अम्ल)

BSEB

$$O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}HOOC\\HOOC\end{matrix}{>}CH_2 \xrightarrow{-2C_2H_5OH} O{=}C\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}{>}CH_2$$

यूरिया मेलोनिक अम्ल मैलोनिल यूरिया (बार्बिट्यूरिक अम्ल)

(7) फॉमेल्डिहाइड से क्रिया –

$$NH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{NH} + \underset{\underset{O}{\|}}{CH_2} \longrightarrow H_2NCONH-CH_2-OH$$

यूरिया फॉर्मेल्डिहाइड मेथिलॉल यूरिया

$$\xrightarrow{HCHO} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-NHCONH-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

डाइ मेथिलॉल यूरिया

डाइ मेथिलॉल यूरिया के अणु परस्पर अथवा फॉर्मेल्डिहाइड यूरिया के अणुओं के साथ संघनन बहुलीकरण अभिक्रिया द्वारा बहुलक बनाते हैं जिन्हें यूरिया–फॉर्मेल्डिहाइड रेजिन कहा जाता है।

यूरिया के उपयोग –

(1) उर्वरक के रूप में।
(2) नाइट्रोसेलुलोज विस्फोटक के स्थाईकारक के रूप में।
(3) फॉर्मेल्डिहाइड यूरिया रेजिन बनाने में।
(4) हाइड्रेजीन अभिकर्मक तथा सेमीकार्बेजाइड के निर्माण में।
(5) निद्राकारी वीरोनल, काला आजार, ज्वर स्टिनैमीन जैसी औषधियों के निर्माण में।

13.9 तेल एवं वसा (Oils and Fats) –

ग्लिसरॉल व उच्च वसा अम्लों से बने ट्राइ–एस्टर तेल या वसा कहलाते हैं। इनको ग्लिसराइड या ग्लिसरिल एस्टर भी कहते हैं। वसा या तेल की संरचना निम्नलिखित सामान्य सूत्र द्वारा प्रदर्शित की जा सकती है।

$$\begin{matrix}CH_2O\cdot COR^1\\|\\CHO\cdot COR^2\\|\\CH_2O\cdot COR^3\end{matrix}$$ वसा या तेल का सामान्य सूत्र (ग्लिसराइड)

उपरोक्त सामान्य सूत्र में R^1CO, R^2CO, R^3CO समान या भिन्न प्रकार के ऐसिल समूह हो सकते हैं। यदि तीनों प्रकार के एसिल समूह समान हों तो ग्लिसराइड को सरल ग्लिसराइड कहते हैं। वसा या तेल में भिन्न प्रकार के ऐलिल समूह उपस्थित हों तो ग्लिसराइड को मिश्रित ग्लिसराइड कहते हैं। जैसे –

$$\begin{matrix}CH_2O\cdot COC_{17}H_{35}\\|\\CHO\cdot COC_{17}H_{35}\\|\\CH_2O\cdot COC_{17}H_{35}\end{matrix}$$ ग्लिसरिल ट्राइस्टिऐरेट (सरल ग्लिसराइड)

$$\begin{matrix}CH_2O\cdot COC_{17}H_{35}\\|\\CHO\cdot COC_{15}H_{31}\\|\\CH_2O\cdot COC_{17}H_{35}\end{matrix}$$ ग्लिसरिल ओलियोपामिटो स्टीऐरेट (मिश्रित ग्लिसराइड)

इस प्रकार तेल या वसा उच्च मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों (वसा अम्ल) के ग्लिसराइड होते हैं) ग्लिसराइड़ में उपस्थित कुछ संतृप्त व असंतृप्त वसा अम्ल निम्नलिखित हैं –

संतृप्त अम्ल : $C_{15}H_{31}COOH$ (पामिटिक अम्ल)
$C_{17}H_{35}COOH$ (स्टिऐरिक अम्ल)

असंतृप्त अम्ल : $C_{17}H_{33}COOH$ (ओलिक अम्ल)
$C_{17}H_{31}COOH$ (लिनोलीइक अम्ल)

तेल और वसा में अन्तर –

1. तेल और वसा में कोई रासायनिक अन्तर नहीं है, जो ग्लिसराइड साधारण ताप (20 से 25° C) पर ठोस है, उनको वसा कहते हैं और जो द्रव है उनको तेल कहते हैं।
2. तेल में असंतृप्त वसा अम्लों के ग्लिसराइड पाए जाते हैं जबकि वसा में संतृप्त वसा अम्लों के ग्लिसराइड्स की मात्रा अधिक होती है। साधारण ताप पर वसा – सूअर की चर्बी, पशु की चर्बी आदि । साधारण ताप पर तेल – मूंगफली का तेल, सरसों का तेल आदि।

तेल और वसा का विश्लेषण –

तेल और वसा में उपसिथत वसा अम्ल के प्रकार की जांच निम्नलिखित परीक्षणों के द्वारा की जाती है –

(i) अम्ल मान (Acid Value) – एक g तेल या वसा को उदासीन करने के लिए आवश्यक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड (KOH) के mg की संख्या उसका अम्ल मान कहलाती है। अम्ल मान पदार्थ में उपस्थित मुक्त अम्ल को दर्शाता है।

(ii) आयोडीन मान (Iodine Value) – आयोडीन के g की वह संख्या जो 100 g तेल या वसा से संयोग करती है, तेल या वसा का आयोडीन मान कहलाती है। यह तेल या वसा में उपस्थित अम्लों की असंतृप्ति की मात्रा को प्रदर्शित करता है।

(iii) साबुनीकरण (Saponification Value) – एक g वसा या तेल के पूर्ण जल –अपघटन से बने वसा अम्ल को उदासीन करने के लिए आवश्यक पाटैशियम हाइड्रॉक्साइड (KOH) के mg की संख्या तेल या वसा का साबुनीकरण मान कहलाता है। यह मान तेल या वसा के अणुभार का माप होता है।

(iv) राइकर्ट–माइसल मान (Reichert-Meissel Value)– जल अपघटित 5 g वसा या तेल से प्राप्त आसुत को

BSER

उदासीन करने के लिए 0.10 N KOH के आवश्यक mL वसा या तेल का राइकर्ट–माइसल मान कहलाता है। यह मान वसा या तेल में उपस्थित भाप में वाष्पशील मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों की मात्रा को दर्शाता है।

वसा या तेल प्राप्त करने की विधियाँ –

(i) गर्म करके – जीवों में उपस्थित ठोस वसा को गर्म करने पर द्रव रूप में बदल जाती है। इसे फिल्टर तथा अवलम्बित करके अलग किया जाता है।

(ii) यान्त्रिक विधि – मूंगफली, अलसी तथा सरसों आदि के बीजों को बेलनाकार रोलर या अन्य तरीकों से दबाकर वनस्पति तेल निकाला जाता है। तेल निकालने के बाद प्राप्त खली को जानवरों को खिलाने के लिए उपयोग में ली जाती है।

(iii) विलायकों द्वारा निष्कर्षण – तेल या वसा को कार्बनिक विलायकों द्वारा निष्कर्षण करके भी प्राप्त किया जा सकता है।

तेल एवं वसा के भौतिक गुण –

1. साधारण ताप पर तेल द्रव और वसा ठोस होते हैं।
2. ये जल में अविलेय होते हैं।
3. ये जल से हल्के होते हैं।
4. ये कार्बनिक विलायकों जैसे – ऐल्कोहॉल, ईथर, बेन्जीन आदि में विलेय होते हैं।
5. ये जल के साथ हिलाने पर कोलॉइडी विलयन (पायस) बनाते हैं।

तेल एवं वसा के रासायनिक गुण –

(1) जल अपघटन – तेल व वसा का उच्च ताप व उच्च दाब पर तनु H_2SO_4 की उपस्थिति में जल अपघटन करने पर ग्लिसरॉल और वसा अम्ल बनते हैं।

$$\begin{matrix} CH_2O\cdot COC_{17}H_{35} \\ | \\ CHO\cdot COC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2O\cdot COC_{17}H_{35} \\ \text{ट्राइस्टीएरीन} \end{matrix} + 3\,H_2O \xrightarrow[200^\circ C]{H_2SO_4} \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{ग्लिसरॉल} \end{matrix} + \underset{\text{स्टिऐरिक अम्ल}}{3\,C_{17}H_{35}COOH}$$

(2) साबुनीकरण – तेल या वसा का सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन द्वारा जल अपघटन करने पर साबुन और ग्लिसरॉल बनता है, इस अभिक्रिया को **साबुनीकरण** कहते है।

$$\begin{matrix} CH_2O\cdot COC_{17}H_{35} \\ | \\ CHO\cdot COC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2O\cdot COC_{17}H_{35} \\ \text{ट्राइस्टीएरीन} \end{matrix} + 3\,NaOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{ग्लिसरॉल} \end{matrix} + \underset{\text{सोडियम स्टिऐरेट (साबुन)}}{3\,C_{17}H_{35}COONa}$$

(3) तेलों का कठोरीकरण या हाइड्रोजनीकरण – तेलों में असंतृप्त वसा अम्ल के ग्लिसेराइड़ होते हैं। असंतृप्त अम्ल के ग्लिसेराइड़ को संतृप्त अम्ल के ग्लिसेराइड़ में बदलना तेलों का हाइड्रोजनीकरण कहलाता है। कठोरीकरण से द्रव तेल ठोस (या कठोर रूप) में बदल जाते हैं। हाइड्रोजनीकरण के लिए उच्च ताप पर Ni उत्प्रेरक की उपस्थिति में H_2 गैस प्रवाहित करते हैं।

$$\begin{matrix} CH_2O\cdot COC_{17}H_{33} \\ | \\ CHO\cdot COC_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2O\cdot COC_{17}H_{33} \\ \text{(ट्राइओलीन)} \end{matrix} + 3H_2 \xrightarrow[150\text{-}200^\circ C]{Ni} \begin{matrix} CH_2O\cdot COC_{17}H_{35} \\ | \\ CHO\cdot COC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2O\cdot COC_{17}H_{35} \\ \text{(ट्राइस्टीएरीन)} \end{matrix}$$

वनस्पति तेलों के हाइड्रोजनीकरण द्वारा वनस्पति घी बनाया जाता है।

(4) हाइड्रोजन अपघटन – यदि हाइड्रोजन को वसा या तेल में से अधिकता में प्रवाहित किया जाए तो ग्लिसरॉल तथा ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

$$\begin{matrix} CH_2O\cdot COC_{17}H_{35} \\ | \\ CHO\cdot COC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2O\cdot COC_{17}H_{35} \\ \text{(ट्राइस्टीएरीन)} \end{matrix} + 6H_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{ग्लिसरॉल} \end{matrix} + 3C_{17}H_{35}CH_2OH$$

तेल एवं वसा के उपयोग – 1. साबुन बनाने में। 2. औषधि के रूप में। 4. ग्लिसरॉल तथा मोमबत्तियाँ बनाने में। 5. अलसी का तेल पेन्ट्स बनाने में काम आता है।

13.10 साबुन (Soap) –

साधारण साबुन उच्च वसा अम्लों के सोडियम या पोटैशियम लवण होते हैं। साबुन बनाने में नारियल का तेल, बिनौला का तेल, महुआ का तेल, मूंगफली का तेल, तिल का तेल, अरण्डी का तेल आदि प्रयुक्त किए जाते हैं। इन तेलों को सोडियम हाइड्रॉक्साइड (लाई) से क्रिया करवाकर साबुन प्राप्त किया जाता है।

$$\begin{matrix} CH_2O\cdot COR \\ | \\ CHO\cdot COR \\ | \\ CH_2O\cdot COR \\ \text{वसा या तेल} \end{matrix} + \underset{\text{(लाई)}}{3NaOH} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{ग्लिसरॉल} \end{matrix} + \underset{\text{साबुन}}{3RCOONa}$$

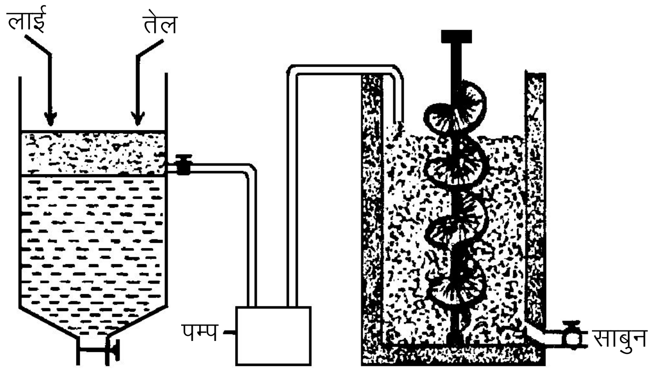
यह अभिक्रिया **साबुनीकरण** कहलाती है।

साबुन बनाने की विधियाँ – साबुन निम्नलिखित दो विधियों द्वारा बनाया जाता है –

(अ) गर्म विधि – वृहद् मात्रा में साबुन बनाने के लिए इस विधि का उपयोग किया जाता है क्योंकि इस विधि द्वारा प्राप्त साबुन सस्ता एवं उत्तम बनता है। इस विधि में प्रयुक्त उपकरण

BSER

चित्र में दर्शाया गया है। इस विधि में निम्नलिखित पद होते है।



(1) उबालना – पिघली हुई वसा या तेल को लोहे की बड़ी–बड़ी टंकियों में लेकर भाप द्वारा गर्म किया जाता हैं उबलते वसा या तेल में क्षारक का विलयन धीरे–धीरे डाला जाता है। इससे वसा या तेल का साबुनीकरण हो जाता है।

$$\begin{array}{l} CH_2O\cdot COC_{17}H_{35} \\ | \\ CHO\cdot COC_{17}H_{35} + 3\,NaOH \longrightarrow \\ | \\ CH_2O\cdot COC_{17}H_{35} \\ \text{ट्राइस्टीएरीन (वसा या तेल)} \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH + 3C_{17}H_{35}COONa \\ | \\ CH_2OH \quad \text{सोडियम स्टिऐरेट} \\ \text{ग्लिसरॉल} \quad\quad \text{(साबुन)} \end{array}$$

(2) लवण क्रिया – साबुनीकरण पूर्ण होने के पश्चात् नमक का विलयन डालकर साबुन को अवक्षेपित किया जाता है। गर्म करते रहने से दो सतह बन जाती है। ऊपर की सतह साबुन की तथा नीचे की सतह ग्लिसरॉल, नमक एवं शेष क्षारकीय विलयन की होती है। निचली सतह को टोंटी से निकालकर ग्लिसरीन (ग्लिसरॉल) प्राप्त कर लिया जाता है।

(3) समपूरक क्रिया – लोहे के कढ़ाह में शेष साबुन को जल के साथ उबाला जाता है और उसे ठण्डा होने दिया जाता है। साबुन की ऊपरी सतह नलों द्वारा निकाल ली जाती है और भाप से गर्म टंकी में भेज दी जाती है। यहाँ पर साबुन में भारवर्द्धक, रंग एवं सुगन्धित पदार्थ मिलाए जाते हैं। इसके पश्चात् साबुन को साँचों में डालकर ठोस होने दिया जाता है। फिर काटकर टिकिया पर कम्पनी की मोहर लगाकर आकर्षक पैकिंग करके बाजार में भेज दिया जाता है।

(ब) ठण्डी विधि – एक कढ़ाई में तेल या वसा को लगभग 50°C पर गर्म करके उसमें कॉस्टिक सोडा विलयन की उचित मात्रा मिला दी जाती है। मिश्रण को लकड़ी के डण्डे से लगातार हिलाते रहते हैं। साबुनीकरण क्रिया के फलस्वरूप साबुन और ग्लिसरॉल बनता है। अब इसमें आवश्यकतानुसार भारवर्द्धक, रंग एवं सुगन्धित पदार्थ मिला देते हैं। प्राप्त साबुन में क्षार, ग्लिसरॉल और वसा की अशुद्धियाँ होती हैं।

13.11 साबुन की कार्यविधि –

साबुन के अणु के दो सिरे होते हैं। पहला सिरा हाइड्रोकार्बन की लम्बी शृंखला है जो तेल में घुलनशील है और दूसरा कार्बोक्सिलेट लवण सिरा है जो कि पानी में घुलनशील है। जब साबुन को घोलते हैं जो इसके अणु मिलकर पानी की सतह पर एक अणु फिल्म बनाते हैं जिसमें कार्बोक्सिलेट सिरा तो पानी में घुला रहता है और हाइड्रोकार्बन सिरा अघुलनशील होने के कारण पानी से हटकर बाहर की ओर रहता है। इस तरह पानी के कई सारे अणु एक साथ कार्य करते हैं। जब कपड़े को हाथ से मसला या उबाला जाता है तो गन्दगी, जो कि वसा, तेल या मिट्टी के रूप में होती है, पानी में कोलाइडी कणों के रूप में आ जाती है। इस प्रकार कपड़ा गन्दगी से मुक्त हो जाता है।

$$\underbrace{C_{17}H_{35}}_{\text{हाइड्रोकार्बन शृंखला (तेल में घुलनशील सिरा)}} — \underbrace{COONa}_{\text{कार्बोक्सिलेट लवण (पानी में घुलनशील सिरा)}}$$

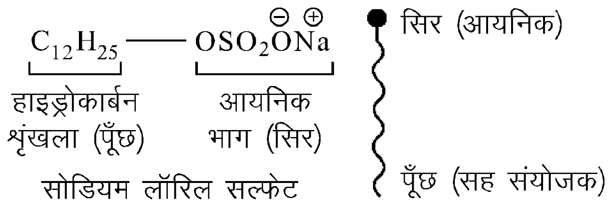
नहाने व कपड़े धोने के साबुन में अन्तर –

सारणी 1

नहाने का साबुन	कपड़े धोने का साबुन
1. ये अच्छी गुण वाली वसा या तेल से बनाए जाते हैं।	1. ये सस्ते वसा या तेल से बनाए जाते हैं।
2. इनमें बढ़िया सुगन्धित पदार्थ मिलाए जाते हैं।	2. इनमें भारवर्द्धक व आयतन बढ़ने के लिए सस्ते पदार्थ मिलाए जाते हैं।
3. ये त्वचा को नुकसान नहीं पहुँचाते हैं।	3. क्षारक की अशुद्धि उपस्थित होने के कारण त्वचा को नुकसान पहुँचा सकते हैं।

13.12 संश्लेषित अपमार्जक (डिटर्जेन्ट) –

साबुन कठोर जल में उपयोग नहीं आ सकते, अतः संश्लेषित अपमार्जकों का आविष्कार हुआ। संश्लेषित अपमार्जक साबुन के गुण रखने वाले ऐसे पदार्थ हैं जो कठोर तथा अम्लीय पानी में भी उपयोगी हैं। ये सल्फोनिक अम्ल या ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट के लवण होते हैं। अपमार्जकों में एक सिरा आयनिक होता है जो जल में घुलनशील होता है। यह सिरा अणु का सिर (Head) कहलाता है। अणु का बचा हुआ भाग जो कि हाइड्रोकार्बन की लम्बी शृंखला होती है, पूँछ (Tail) कहलाता है। यह भाग तेल में घुलनशील होता हैं। जैसे – सोडियम लॉरिल सल्फेट एक संश्लेषित अपमार्जक का उदाहरण है।



अन्य उदाहरण — सोडियम डोडेकाइल बेन्जीन सल्फोनेट, सेपामिन, एथॉक्सीलेट नोनिलफीनॉल आदि। सामान्य डिटर्जेन्ट में पाए जाने वाले अवयव यौगिक निम्नलिखित होते हैं– (1) सोडियम ऐल्किल बेन्जीन सल्फोनेट = 18% (2) मिट्टी हटाने वाला पदार्थ = 3% (3) झाग देने वाला पदार्थ = 3% (4) सोडियम ट्राइपॉलिफॉस्फेट=50% (5) संक्षारणरोधी=6% (6) प्रकाशीय चमकदार पदार्थ = 0.3% (7) पानी व अन्य = 19-7%।

साबुन और संश्लेषित अपमार्जक में अन्तर –

सारणी 2

साबुन	संश्लेषित अपमार्जक
1. ये उच्च वसा अम्लों के सोडियम या पोटैशियम लवण होते हैं।	1. ये उच्च मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल के सोडियम ऐल्किल सल्फेट होते हैं।
2. इनका सामान्य सूत्र RCOONa होता है।	2. इनका सामान्य सूत्र $ROSO_2O^-Na^+$ होता है।
3. साबुन का जलीय विलयन क्षारीय होता है।	3. अपमार्जक का जलीय विलयन उदासीन होता है।
4. साबुन कठोर जल में काम नहीं आते हैं क्योंकि साबुन कठोर जल में उपस्थित आयनों से क्रिया करके अविलेय लवणों में अवक्षेपित कर देता है।	4. अपमार्जक कठोर जल में भी उपयोगी है क्योंकि ये कठोर जल में उपस्थित आयनों से क्रिया करके अविलेय लवण नहीं बनाते हैं।
5. साबुन से कठोर जल को मृदु नहीं किया जा सकता है।	5. अपमार्जकों को पॉलिफॉस्फेट के साथ कठोर जल में मिलाने पर कठोर जल को मृदु किया जा सकता है।

13.13 मोम (Wax) —

उच्च वसा अम्लों और उच्च मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों के एस्टर मोम कहलाते हैं। ये तेल व वसा से भिन्न होते हैं। इनका सामान्य सूत्र RCOOR' होता है। जैसे – (i) मधु मोम (Bees Wax) and $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ (माइरिसिल पामिटेट)। (ii) कार्नोबा मोम (Carnauba Wax) – $C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$ (पाइरिसिल सिरोटेट)। (iii) स्पर्मेसेटी मोम (Spermaceti Wax) and $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ (सिरिल पामिटेट)। (iv) पैराफिन मोम (Paraffin Wax) – यह उच्च ऐल्केनों (C_{20} से C_{30}) का मिश्रण होता है। यह पेट्रोलियम का प्रभाजी आसवन करके प्राप्त किया जाता है। यह प्राकृतिक मोम से भिन्न होता है।

मोम के उपयोग –

(1) बूट पॉलिश, लकड़ी की पॉलिश बनाने में। (2) मोमबत्ती बनाने में। (3) वार्निश, स्याही, मॉडल आदि बनाने में। (4) मोमी कागज बनाने में।

महत्त्वपूर्ण बिन्दु

1. प्रयोगशाला में व्होलर द्वारा सर्वप्रथम निर्मित कार्बनिक पदार्थ यूरिया है।
2. यूरिया का IUPAC नाम एमीनो मेथेनेमाइड होता है।
3. यूरिया का सूक्ष्म जीवाणु (Micro Cocus Urease) द्वारा जल अपघटन से अमोनिया मुक्त होती है।
4. यूरिया की फॉर्मेल्डिहाइड से क्रिया द्वारा यूरिया फॉर्मेल्डिहाइड रेजिन का निर्माण होता है।
5. यूरिया की ऑक्सेलिक अम्ल एवं मेलोनिक अम्ल से क्रिया द्वारा चक्रीय यूराइड का निर्माण होता है जिनका उपयोग औषधीय रूप में किया जाता है।
6. यूरिया का उपयोग निद्राकारी वीरोनल, कालाआजार ज्वर स्टीवेमिन जैसी औषधियों के निर्माण में किया जाता है।
7. मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल (RCOOH) में –OH समूह को अन्य समूह (Z) से प्रतिस्थापित करने पर प्राप्त यौगिक कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न कहलाते हैं।
8. ग्लिसरॉल व उच्च वसा अम्लों में बने ट्राइ–एस्टर तेल या वसा कहलाते हैं। इनको ग्लिसराइड भी कहते हैं।
9. उच्च वसा अम्लों के सोडियम या पोटैशियम लवण साबुन कहलाते हैं। साबुन का सामान्य सूत्र RCOONa होता है जैसे – $C_{17}H_{35}COONa$ (सोडियम स्टीऐरेट)।
10. अपमार्जक (डिटर्जेन्ट) का कठोर व अम्लीय पानी में प्रयोग किया जा सकता है।
11. उच्च वसा अम्ल और उच्च मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल के एस्टर मोम कहलाते हैं। इनका सामान्य सूत्र RCOOR' होता है। जैसे – $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ (मधु मोम)।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. निम्नलिखित में से सर्वाधिक क्रियाशील है –
   (अ) CH_3COCl (ब) $(CH_3CO)_2O$
   (स) $CH_3COOC_2H_5$ (द) CH_3CONH_2
2. $C_6H_5CONH_2$ की हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया द्वारा बनने वाला उत्पाद है –

(अ) C_6H_5COOH (ब) $C_6H_5CH_2NH_2$
(स) C_6H_5COCl (द) $C_6H_5NH_2$

3. किसी ऐल्डिहाइड की $(C_2H_5O)_3Al$ से क्रिया करने पर बनता है –
(अ) एस्टर (ब) अम्ल
(स) अम्ल हैलाइड (द) एमाइड

4. तेल या वसा एस्टर है –
(अ) ग्लिसरॉल व उच्च वसा अम्लों के
(ब) ग्लिसरॉल व अम्लों के
(स) ऐल्कोहॉल व उच्च वसा अम्लों के
(द) ग्लाइकॉल व उच्च वसा अम्लों के

5. साबुनीकरण की क्रिया में जल अपघटन किया जाता है –
(अ) एस्टर का NaOH से
(ब) ऐसिड एनहाइड्राइड का NaOH से
(स) ऐसिड हैलाइड का अम्ल से
(द) ऐसिड हैलाइड का क्षारक से

6. ट्राइस्टीएरीन है –
(अ) ऐल्कोहॉल (ब) साधारण ग्लिसैराइड
(स) मिश्रित ग्लिसैराइड (द) ऐमीन

7. संश्लेषित डिटर्जेन्ट का उपयोग किया जा सकता है –
(अ) मृदु जल में (ब) बोरॉल युक्त जल में
(स) कठोर व अम्लीय जल में (द) उपरोक्त सभी में

8. संश्लेषित डिटर्जेन्ट में डिटर्जेन्ट की मात्रा होती है –
(अ) 18% (ब) 1.8%
(स) 8.1% (द) 80%

9. कृषि यूरिया का उपयोग होता है –
(अ) कीटनाशक में (ब) मृदा संरक्षण में
(स) उर्वरक के रूप में (द) उपरोक्त सभी में

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

10. विभिन्न अम्ल व्युत्पन्नों की क्रियाशीलता का क्रम लिखिए।
11. ऐसीटिल क्लोराइड की $Pd\text{-}BaSO_4$ की उपस्थिति में अपचयन से बनने वाले उत्पाद का नाम लिखिए।
12. तेल या वसा का सामान्य सूत्र लिखिए।
13. साबुन किसे कहते हैं?
14. संश्लेषित डिटर्जेन्ट किसे कहते हैं?
15. रासायनिक दृष्टि से मोम किसे कहते हैं?
16. पैराफिन मोम किसे कहते हैं?
17. 'आयोडीन मान' किसे कहते हैं?

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

18. निम्नलिखित समीकरणों को पूरा करके उत्पाद के नाम लिखिए –
(i) $CH_3COOH + NH_3 \rightarrow ?$
(ii) $(CH_3CO)_2O + C_6H_5CHO \xrightarrow{CH_3COONa} ?$
19. हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया को समझाइए।
20. साबुनीकरण किसे कहते हैं?
21. तेल और वसा का विश्लेषण कैसे किया जाता है?
22. तेल और वसा में अन्तर दीजिए।
23. नहाने व कपड़े धोने के साबुन में अन्तर दीजिए।
24. मधु मोम, कार्नोबा मोम तथा स्पर्मेसेटी मोम के सूत्र व रासायनिक नाम लिखिए।

निबन्धात्मक प्रश्न :–

25. निम्नलिखित पर टिप्पणी लिखिए –
(i) क्लेजन संघनन (ii) एस्टरीकरण
26. पर्किन अभिक्रिया को समझाइए।
27. तेल या वसा प्राप्त करने की विधियों का वर्णन कीजिए।
28. साबुन बनाने की गर्म विधि का सचित्र वर्णन कीजिए।
29. साबुन की कार्यविधि समझाइये। ये अपमार्जकों से किस प्रकार भिन्न है, अन्तर स्पष्ट कीजिए।

उत्तरमाला

1. (अ) 2. (द) 3. (अ) 4. (अ) 5. (अ) 6. (ब) 7. (स) 8. (अ) 9. (स)

BSER

अनुभाग–3 (प्रायोगिक)

अध्याय–14
प्रयोगशाला के उपकरण एवं अभिकर्मक
EQUIPMENTS AND REAGENTS USED IN LABORATORY

प्रयोगशाला में काम आने वाले आवश्यक उपकरणों एवं अभिकर्मकों की सामान्य जानकारी होना आवश्यक है।

14.1 प्रयोगशाला के आवश्यक उपकरण (Important Equipment of Laboratory) –

क्र.सं.	उपकरण	उपयोग
1.	लोहे की हथोड़ी	पदार्थो को पीटने के काम आती हैं।
2.	रासायनिक तुला	पदार्थो का भार ज्ञात करने के लिए
3.	भैतिक तुला	पदार्थो का भार ज्ञात करने के लिए
4.	चाकू	कठोर पदार्थो को काटने के लिए
5.	नपना जार	द्रव पदार्थो का आयतन मापने के लिए
6.	प्लास्टिक बाल्टी	विलयन बनाने हेतु
7.	इलेक्ट्रोड	चालकता ज्ञात करने में
8.	कॉपर तार	परिपथ बनाने के लिए
9.	बालू ऊष्मक	फ्लास्क या वाष्पन प्याली को गर्म करने में
10.	छैनी	ठोस पदार्थ (टीन पत्ती) में गड्ढे करने में
11.	बर्नर	पदार्थो को गरम करने में
12.	स्टैंड	ब्यूरेट, परखनली, फ्लास्क व जार रखने में
13.	वाष्पन प्याली	पदार्थो को वाष्पशील करने में
14.	कीप	विलयन डालने में एवं ऊर्ध्वपातन क्रिया में
15.	चिमटी	परखनली को पकड़ने में
16.	परखनली	पदार्थो के परीक्षण में
17.	ब्यूरेट	पदार्थो की नॉर्मलता, मोलरता एवं सांद्रता ज्ञात करने में
18.	ब्यूरेट स्टैंड	ब्यूरेट को स्थिर करने में
19.	बीकर	विलयन डालने में (50, 100, 250, 500 mL)
20.	कोनिकल फ्लास्क	विलयन डालने में (100, 250, 500 mL)
21.	थर्मामीटर	विलयन का तापमान ज्ञात करने में
22.	ब्यूरेट क्लेम्प	ब्यूरेट के विलयन को रोकने व निकालने में
23.	थिसेल कीप	विलयन फ्लास्क में डालने हेतु
24.	पिपेट	नॉर्मलता, मोलरता एवं सांद्रता ज्ञात करने के लिए विलयन की निर्धारित मात्रा डालने में (5, 10, 20, 25 mL)
25.	गैस जार	गैस भरने में

BSER

26.	रबर जेड (कॉर्क)	जार या फ्लास्क को बंद करने में
27.	निकास नली	गैस को जार में भरने व फ्लास्क में से निकालने में
28.	पृथक्कारी कीप	हल्के व भारी द्रव को अलग करने में
29.	संघनित्र	निकास नली को गर्म होने से बचाने के लिए, इसमे जल भरा रहता है
30.	आसवन फ्लास्क	पदार्थो के आसवन करने में
31.	फिल्टर पत्र	विलयन छानने में
32.	काँच की छड़	विलयन को मिलाने में
33.	पॉर्सिलेन प्याली	पदार्थों को गर्म करने में
34.	लोहे की जाली	बर्नर के ऊपर रखने के लिए
35.	ग्लास स्टॉपर	ब्यूरेट के पदार्थ को बहने से रोकने हेतु, आयतनी फ्लास्क पर ढक्कन लगाने हेतु
36.	आयतनी फ्लास्क	विलयन का आयतन ज्ञात करने में, निश्चित आयतन का विलयन बनाने में
37.	क्वथन नली	द्रव पदार्थो को उबालने में
38.	टौंग (Tong)	कैंचीनुमा उपकरण, गर्म उपकरणों व वस्तुओं को पकड़ने में
39.	काँच की नली	जिसमे आर–पार छिद्र होता है, प्रयोगो में काम लेते है
40.	फुकनी	शुष्क परीक्षण करने में
41.	अभिकर्मक बोतल	अभिकर्मक को भरने में
42.	धावन बोतल	अवक्षेप तथा अन्य उपकरणों को धोने में
43.	बुन्सन बर्नर	पदार्थो को गर्म करने में
44.	जल ऊष्मक	पदार्थो को कम ताप पर गर्म करने में
45.	पी.एच. (pH) मीटर	पी.एच. मान ज्ञात करने में
46.	चालकता मीटर	विद्युत चालकता ज्ञात करने में
47.	स्पेचुला	अभिकर्मक को तोलते समय उपयोग करने में
48.	निर्वात पंप	मृदा के संतृप्त पेस्ट को निकालने में
49.	बुकनर कीप	मृदा के संतृप्त पेस्ट को छानने में
50.	फिल्टरिंग फ्लास्क	बुकनर कीप एवं निर्वात पंप द्वारा मृदा के संतृप्त पेस्ट को छानने में

14.2 प्रयोगशाला में काम आने वाले आवश्यक अभिकर्मक (Important Reagents of Laboratory) –

क्र.सं.	सामान्य नाम	रासायनिक नाम	सूत्र
1.	अम्ल राज	1 भाग सान्द्र HNO_3 व 3 भाग HCl	$HNO_3 + 3\ HCl$
2.	ब्लीचिंग चूर्ण	कैल्सियम क्लोरो हाइपोक्लोराइट	$CaOCl_2$
3.	नीला थोथा	कॉपर सल्फेट	$CuSO_4.H_2O$
4.	कॉस्टिक पोटॉश	पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड	KOH
5.	कॉस्टिक सोडा	सोडियम हाइड्रॉक्साइड	$NaOH$
6.	चॉक, चूना, पत्थर, मार्बल खड़िया	कैल्सियम कार्बोनेट	$CaCO_3$
7.	चिली सॉल्ट पीटर	सोडियम नाइट्रेट	$NaNO_3$
8.	एप्सम सॉल्ट	मैग्नीशियम सल्फेट	$MgSO_4.7\ H_2O$
9.	फायर डेम्प (मार्श गैस)	मेथेन	CH_4
10.	गैलेना	लैड सल्फाइड	PbS
11.	ग्लेबर सॉल्ट	सोडियम सल्फेट	$Na_2SO_4.10\ H_2O$
12.	हरा कसीस	फैरस सल्फेट	$FeSO_4.7\ H_2O$
13.	आयरन पाइराइट्स	आयरन डाइसल्फाइड	FeS_2
14.	चूने का पानी, चूने का दूध, बुझा चूना	कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड	$Ca(OH)_2$

15.	लुनार कॉस्टिक	सिल्वर नाइट्रेट	$AgNO_3$
16.	मैग्नीशिया	मैग्नीशियम ऑक्साइड	MgO
17.	गंधक का तेजाब	सल्फ्यूरिक अम्ल	H_2SO_4
18.	प्लास्टर ऑफ पैरिस	हाइड्रेटेड कैल्सियम सल्फेट	$2CaSO_4.H_2O$
19.	क्वार्ट्ज (सिलिका)	सिलिकन ऑक्साइड	SiO_2
20.	पारा	मर्करी	Hg
21.	बिना बुझा चूना	कैल्सियम ऑक्साइड	CaO
22.	लाल सीसा	ट्राइप्लंबिक टेट्राक्साइड	Pb_3O_4
23.	साधारण नमक	सोडियम क्लोराइड	$NaCl$
24.	नौसादर	अमोनियम क्लोराइड	NH_4Cl
25.	सॉल्ट पीटर	पोटैशियम नाइट्रेट	KNO_3
26.	धोने का सोडा	सोडियम कार्बोनेट	$Na_2CO_3.10H_2O$
27.	खाने का सोडा	सोडियम बाइ कार्बोनेट	$NaHCO_3$
28.	नमक का तेजाब	हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	HCl
29.	शोरे का तेजाब	नाइट्रिक अम्ल	HNO_3
30.	ब्राइन घोल	सोडियम क्लोराइड	$NaCl$
31.	कपूर	–	$C_{10}H_{16}O$
32.	फिटकरी	–	$K_2SO_4Al_2\ (SO_4)_3.24H_2O$
33.	डच् मेटल	4 भाग तांबा, 1 भाग जस्ता	$Cu + Zn$

14.3 विश्लेषण हेतु परीक्षण पत्र (Testing Papers for Analysis) –

1. डाइक्रोमेट पेपर
2. लेड एसीटेट पेपर
3. स्टार्च पेपर
4. स्टार्च आयोडाइड पेपर
5. लिटमस पेपर
6. हल्दी पेपर (Turmeric Paper)

14.4 प्रयोगशाला में काम आने वाले अम्ल एवं क्षारक अभिकर्मक एवं उनकी सान्द्रता (Acid and Base Raegents used in Laboratory and their Concentration) –

क्र.सं.	अभिकर्मक का नाम	सूत्र	सान्द्रता (लगभग)
1.	**सान्द्र अम्ल :**		
	(i) सल्फ्यूरिक अम्ल	H_2SO_4	36 N
	(ii) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	HCl	12 N
	(iii) नाइट्रिक अम्ल	HNO_3	16 N
	(iv) ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल	CH_3COOH	17 N
2.	**तनु अम्ल :**		
	(i) सल्फ्यूरिक अम्ल	H_2SO_4	5 N
	(ii) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	HCl	5 N
	(iii) नाइट्रिक अम्ल	HNO_3	5 N
	(iv) ऐसीटिक अम्ल	CH_3COOH	5 N
3.	**क्षारक :**		
	(i) अमोनियम हाइड्रॉक्साइड	NH_4OH	5 N
	(ii) सोडियम हाइड्रॉक्साइड	$NaOH$	5 N

BSER

14.5 अन्य अभिकर्मकों की जानकारी –

क्र.सं.	अभिकर्मक	सूत्र
1.	अमोनियम ऐसीटेट	CH_3COONH_4
2.	अमोनियम कार्बोनेट	$(NH_4)_2CO_3$
3.	अमोनियम ऑक्सेलेट	$(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$
4.	अमोनियम सल्फेट	$(NH_4)_2SO_4$
5.	अमोनियम मोलिब्डेट	$(NH_4)_6MO_7O_{24}.4H_2O$
6.	बेरियम क्लोराइड	$BaCl_2.2H_2O$
7.	ब्रोमीन जल	Br_2 जलीय
8.	कैल्सियम क्लोराइड	$CaCl_2.2H_2O$
9.	क्लोरीन जल	Cl_2 जलीय
10.	कोबाल्ट नाइट्रेट	$Co\ (NO_3)_2.6H_2O$
11.	कॉपर सल्फेट	$CuSO_4.5H_2O$
12.	फेरिक क्लोराइड	$FeCl_3.6H_2O$
13.	लेड ऐसीटेट	$(CH_3COO)_2Pb.3H_2O$
14.	मर्क्यूरिक क्लोराइड	$HgCl_2$
15.	पोटैशियम क्रोमेट	K_2CrO_4
16.	पोटैशियम फेरोसायनाइड	$K_4Fe(CN)_6$
17.	पोटैशियम परमैंग्नेट	$KMnO_4$
18.	फीनॉलफ्थेलिन	---
19.	सिल्वर नाइट्रेट	$AgNO_3$
20.	डाइसोडियम हाइड्रोजन फॉस्फेट	$Na_2HPO_4.12H_2O$
21.	सोडियम ऐसीटेट	CH_3COONa
22.	सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड	$Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$
23.	टाइटन येलो	---
24.	स्टार्च का विलयन	---
25.	एलुमिनोन	---
26.	मेग्नेसोन	---
27.	टॉलेन अभिकर्मक	---
28.	मेथिल रेड	---
29.	N-फेनिल एन्थ्रेनिलिक अम्ल	---
30.	पाटैशियम नाइट्राइट	KNO_2
31.	यूनिवर्सल सूचक	---

BSER

14.6 प्रयोगशाला में आवश्यक सावधानियाँ –

रसायन प्रयोगशाला में कार्य करते समय आपको विभिन्न रसायनों, काँच के सामान, उपकरणों आदि को उपयोग करते समय कुछ बातों का विशेष ध्यान रखना चाहिऐ, जिससे प्रयोगशाला में किसी भी प्रकार की अप्रिय घटना से बचा जा सकता है।

प्रयोगशाला में रखी जाने वाली आवश्यक सावधानियाँ –

1. सर्वप्रथम आपको ज्ञात होना चाहिए कि आज प्रयोगशाला में क्या कार्य करना है। उससे सम्बन्धित निर्देशों को ध्यान से पढ़े एवं दोहरा लें।
2. प्रयोगशाला में अनुशासनहीनता एवं आपस में बातचीत नहीं करें।
3. अभ्यास करते समय प्रायोगिक पुस्तिका साथ रखें।
4. प्रयोगशाला सहायक या मार्गदर्शक द्वारा दिये गये निर्देशों का अनुसरण करें।
5. किसी प्रकार की समस्या के समाधान के लिए शिक्षक से परामर्श करें।
6. कार्यस्थल की स्वच्छता का विशेष ध्यान रखें।

7. प्रयोगशाला में रखे अनावश्यक सामान/रसायन को न छुए, न चखें, न सूंघे, आवश्यक हो तो शिक्षक या प्रयोगशाला सहायक से जानकारी लेवें।
8. प्रयोग संबंधी आवश्यक उपकरण या काँच के सामान या रसायन को लेते समय अच्छी प्रकार से जाँच कर लें।
9. किसी भी रसायन को गर्म करते समय परखनली/फ्लास्क/ बीकर का मुँह दीवार की तरफ तिरछा रखना चाहिए।
10. निकास नली या कार्क को अपने निर्दिष्ट उपकरण पर सही तरह से लगाना चाहिए।
11. अभिकर्मक का उपयोग करते समय बोतल पर लिखे नाम को अवश्य देखें। उपयोग के पश्चात बोतल पुनः अपने स्थान पर ही रखें।
12. काँच के टूटे सामान को फर्श पर न डालकर कचरा पात्र में डालें।
13. किसी भी रसायन का विलयन अधिक मात्रा में नहीं बनाना चाहिए। इससे रसायन की बर्बादी को रोका जा सकता है।
14. प्रयोगशाला में अधिक टाइट या ढीले—ढाले कपड़े नहीं पहनने चाहिए। हमेशा एप्रन का उपयोग करना चाहिए।
15. प्रयोगशाला में आपस में बातचीत नहीं करना चाहिए बल्कि एकाग्रचित हो कर काम करना चाहिए।
16. नमक का तेजाब (HCl) या गंधक का तेजाब (H_2SO_4) यदि शरीर के किसी भाग पर गिर जाये तो उस जगह को बार—बार ठण्डे पानी से धोना चाहिए।
17. पिपेट को सावधानीपूर्वक भरें और उसके विलयन को एक साथ नहीं खींचे। पिपेट को हवा से खाली नहीं करना चाहिए।
18. तेजाब का विलयन प्लास्टिक के बर्तन/पात्र में बनाना चाहिये।
19. विलयन को लकड़ी के विलोडक द्वारा मिलाना चाहिए।
20. प्रयोगशाला में एक—दूसरे छात्र से न्यूनतम दूरी बनाकर काम करना चाहिए।
21. अमोनिया बोतल को खोलते समय उसका मुँह दीवार की तरफ रखना चाहिए तथा बोतल को ज्यादा हिलाना नहीं चाहिए।
22. कभी भी अम्ल में पानी नहीं डालना चाहिए।
23. हाइड्रोजन फ्लोराइड अम्ल को काँच के बर्तन में नहीं डालना चाहिए अन्यथा यह अम्ल बोरो सिलिकेट काँच को घोल देती है।
24. प्रयोगशाला में उपयोग होने वाले विभिन्न उपकरणों को दिये गये निर्देशों के अनुसार ही उपयोग करना चाहिए।
25. वाष्पशील गैस या कार्बनिक रसायन विलयनों को ज्यादा गहरी—गहरी सांस से सूंघना नहीं चाहिए।

BSER

अध्याय–15

रासायनिक विलयन बनाना

PREPARATION OF CHEMICAL SOLUTION

BSER

गुणात्मक विश्लेषण में यौगिकों के तत्वों और मूलकों को उनके विशेष गुणों अथवा विशेष अभिक्रियाओं के प्रेक्षण द्वारा ज्ञात किया जाता है। इस प्रकार के विश्लेषणों में अम्लमिति और क्षारमिति अनुमापन एवं ऑक्सीकरण–अपचयन अनुमापन के दौरान विभिन्न रासायनिक विलयनों की आवश्यकता पड़ती हैं। कुछ रासायनिक विलयनों की सान्द्रता ज्ञात रहती है, साथ ही कुछ की सान्द्रता, ज्ञात सान्द्रता के विलयन से अनुमापन द्वारा ज्ञात करते है। इस अध्याय में हम विभिन्न रासायनिक विलयन बनाने के बारे में जानकारी प्राप्त करेंगे। साथ ही यह भी जानेंगे कि विलयन कितने प्रकार के होते हैं।

15.1 प्रामाणिक विलयन (Standard Solution) – वह विलयन जिसकी सान्द्रता ज्ञात होती है, प्रामाणिक या मानक विलयन कहलाता है। ऐसे विलयन से किसी आयतन में विलेय पदार्थ की मात्रा की गणना की जा सकती है। ऐसे विलयन को ज्ञात विलयन भी कहते हैं।

15.1.1 मानक विलयन बनाना – मानक विलयन के एक निश्चित आयतन को पिपेट की सहायता से शंकुरूपी (कोनिकल) फ्लास्क में भर कर, अज्ञात सान्द्रता के विलयन का ब्यूरेट की सहायता से अनुमापन करते हैं।

अम्ल और क्षारकों के लिए प्रारम्भिक मानक पदार्थ निम्नलिखित है:

(अ) अम्लीय विलयनों के प्रमाणीकरण के लिए प्रारम्भिक मानक पदार्थ (जल में विलेय) –

(1) निर्जल सोडियम कार्बोनेट (A.R)

(2) सोडियम टेट्राबोरेट : शुद्ध बोरेक्स (A.R)

(ब) क्षारकीय विलयनों के लिए प्रारम्भिक मानक पदार्थ –

(1) ऑक्सेलिक अम्ल (A.R)

(2) सक्सिनिक अम्ल (A.R)

साधारणतः प्रबल अम्ल (हाइड्रॉक्लोरिक, सल्फ्यूरिक अम्ल आदि) या प्रबल क्षारक (सोडियम एवं पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड) पूर्ण शुद्धता में प्राप्त नहीं होते। अतः इनका प्रमाणिक विलयन सरलता से नहीं बनाया जा सकता। इसलिए पहले इनका लगभग सान्द्रता का विलयन बनाकर उसका प्रमाणीकरण कर लेतें है।

अम्लों या क्षारकों के विलयनों की सान्द्रता प्रकट करने के लिए कुछ इकाई शब्दों का प्रयोग किया जाता है।

15.1.2 नॉर्मल विलयन (Normal Solution) – यदि एक लीटर विलयन में पदार्थ का एक ग्राम तुल्यांकी भार विलेय हो तब यह पदार्थ का नार्मल विलयन या N कहलाता है। इस विलयन की नार्मलता 1N कहलाती है।

15.1.3 मोलर विलयन (Molar Solution) – जब किसी विलयन के एक लीटर में पदार्थ का एक ग्राम अणु भार विलेय होता है तब वह पदार्थ का मोलर विलयन या M कहलाता है। **इस विलयन की** मोलरता 1M कहलाती है।

15.2 ग्राम तुल्यांकी भार (Gram Equivalent Weight)–

15.2.1 अम्ल का ग्राम तुल्यांकी भार (Gram Equivalent Weight of Acid) – किसी अम्ल का g तुल्यांकी भार उस का वह भार है जिसमें उदासीनीकरण के लिये एक ग्राम मोल हाइड्रोजन आयन प्राप्त होते है। अतः यह वह संख्या है जो कि अम्ल के मोलर द्रव्यमान को प्रतिस्थापनीय हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या से विभाजित करने से प्राप्त होती है। अर्थात्

अम्ल का ग्राम तुल्यांकी भार =

$$\frac{\text{अम्ल का मोलर द्रव्यमान}}{\text{अम्ल से प्राप्त प्रतिस्थापनीय हाइड्रोजन परमाणु की संख्या}}$$

अथवा

अम्ल में उपस्थित प्रतिस्थानीय हाइड्रोजन परमाणु की संख्या

उदाहरणार्थ –

HCl और H_2SO_4 का ग्राम तुल्यांकी भार

HCl का तुल्यांकी भार =

$$\frac{\text{HCl का मोलर द्रव्यमान}}{\text{अम्ल में उपस्थित प्रतिस्थापनीय हाइड्रोजन परमाणु की संख्या}}$$

$$= \frac{36.5}{1} = 36.5$$

H_2SO_4 का ग्राम तुल्यांकी भार =

$$\frac{H_2SO_4 \text{ का मोलर द्रव्यमान}}{\text{अम्ल में उपस्थित प्रतिस्थापनीय हाइड्रोजन परमाणु की संख्या}}$$

$$= \frac{98}{2} = 49$$

15.2.2 क्षारक का ग्राम तुल्यांकी भार (Gram Equivalent Weight of Base)

15.2.2 क्षारक का ग्राम तुल्यांकी भार (Gram Equivalent Weight of Base) – किसी क्षारक का g तुल्यांकी भार वह भार है जो एक g mol हाइड्रोजन आयन के साथ संयोग करती है। **उदाहरणार्थ –**

$$\text{NaOH का g तुल्यांकी भार} = \frac{\text{NaOH का मोलर द्रव्यमान}}{1}$$

15.2.3 ऑक्सीकारक का तुल्यांकी भार (Equivalent Weight of Oxidising Agent) – ऑक्सीकारक पदार्थ वह है जो इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर अपचयित हो जाता है।

ऑक्सीकारक का तुल्यांकी भार =

$$\frac{\text{आयन भार या मोलर द्रव्यमान}}{\text{ग्रहण किये गए इलेक्ट्रोनों की संख्या}}$$

उदाहरण – अम्लीय माध्यम में पोटैशियम परमेंगनेट का तुल्यांकी भार ज्ञात करना

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5[O]$$

या

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Mn (+7) Mn (+2)

$KMnO_4$ का मोलर द्रव्यमान = 39.1+54.93+(4×16) = 158.03

ग्रहण किये गये इलेक्ट्रोन = 5

अतः $KMnO_4$ का तुल्यांकी भार $= \frac{158.03}{5} = 31.6$

15.2.4 अपचायक का तुल्यांकी भार (Gram Equivalent Weight of Reducing Agent) – वह पदार्थ जो इलेक्ट्रॉन का परित्याग कर ऑक्सीकृत हो जाता है, अपचायक कहलाता है।

अपचायक का तुल्यांकी भार =

$$\frac{\text{मोलर द्रव्यमान या आयन भार}}{\text{परित्याग किए गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या}}$$

उदाहरण – फैरस सल्फेट या फैरस अमोनियम सल्फेट का ऑक्सीकरण फैरिक सल्फेट में होता है।

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

इस प्रकार एक इलेक्ट्रॉन का परित्याग होता है।

(i) फैरस सल्फेट ($FeSO_4.7H_2O$) का मोलर द्रव्यमान

$= 55.88 + 32.06 + (4\times16) + 7\,(18.016)$

$= 278.052 \simeq 278$

परित्याग किए गए इलेक्ट्रॉन = 1

अतः फैरस सल्फेट का तुल्यांकी भार $= \frac{278}{1}$

$= 278$

(ii) फैरस अमोनियम सल्फेट ($FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$) का मोलर द्रव्यमान

$FeSO_4 = 151.94$

$(NH_4)_2SO_4 = 132.124$

$6H_2O = 108.096$

कुल मोलर द्रव्यमान = 392.16

परित्याग किए गए इलेक्ट्रॉन = 1

अतः फैरस अमोनियम सल्फेट का तुल्यांकी भार $= \frac{392.16}{1}$

$= 392.16$

अम्ल–क्षारक अनुमापन में अन्तिम बिन्दु पर मिलाये गये अम्ल और क्षारक की ग्राम तुल्यांकी संख्या बराबर होती है। इन अनुमापनों में सान्द्रता की गणना इसी सिद्धान्त पर आधारित है। इस सिद्धान्त को तुल्य अनुपात का सिद्धान्त कहते हैं।

15.3 सान्द्रता की गणना – तुल्य अनुपात के नियमानुसार "जब पदार्थ अभिक्रिया करते हैं तब यह अभिक्रिया उनके तुल्यांकी भारों के अनुपात में होती है।" अतः समान आयतन एक – दूसरे से पूर्ण रूप से अभिक्रिया करेंगे। यदि एक विलयन की नार्मलता ज्ञात हो तो अनुमापन करके दूसरे विलयन की नॉर्मलता ज्ञात की जा सकती है। अर्थात्

ज्ञात विलयन का आयतन × इसकी नॉर्मलता =

अज्ञात विलयन का आयतन × इसकी नॉर्मलता

या $V_1 \times N_1 = V_2 \times N_2$

BSER

यहां V_1 और N_1 ज्ञात है और अनुमापन द्वारा V_2 ज्ञात हो जाता है। इस प्रकार चार संख्याओं मे से तीन ज्ञात हैं और चौथी संख्या की गणना की जा सकती है।

$$N_2 = \frac{V_1 \times N_1}{V_2}$$

gL^{-1} में सान्द्रता ज्ञात करने के लिए नॉर्मलता को अज्ञात विलयन में विलेय पदार्थ के तुल्यांकी भार से गुणा किया जाता हैं।

$$gL^{-1} \text{ में सान्द्रता } = \frac{V_1 \times N_1}{V_2} \times \text{ तुल्यांकी भार}$$

15.4 सूचक (Indicator) – अम्ल–क्षारक अनुमापन में कई प्रकार के सूचक प्रयोग में लिए जाते हैं परन्तु साधारणतः दो सूचकों का प्रयोग अधिकतर किया जाता है। सूचक की उपस्थिति में विलयन का रंग उसकी अम्लीयता या क्षारकीयता पर निर्भर करता है, क्योंकि इन सूचकों की निम्नलिखित विशेषतायें हैं –

1. ये सूचक अम्लीय तथा क्षारकीय विलयन में अलग – अलग रंग देते हैं।
2. अम्लीय या क्षारकीय माध्यम से क्षारकीय या अम्लीय माध्यम परिवर्तन होने पर सूचक का रंग बदल जाता है।

अम्ल और क्षारक की दो श्रेणियां हैं, जो उनकी अम्लीय या क्षारकीय सामर्थ्य पर निर्भर करती हैं। हाइड्रॉक्लोरिक, नाइट्रिक और सल्फ्यूरिक अम्ल प्रबल अम्ल कहलाते हैं। इनकी तुलना में ऐसीटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल हैं। NaOH और KOH प्रबल क्षारक हैं। इनकी तुलना में धावन सोडा ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) एक दुर्बल क्षारक है।

अम्ल–क्षारक अनुमापनों में सारणी के प्रथम स्तम्भ में ऊपर (पहले) की ओर लिखे पदार्थ पिपेट में और नीचे की ओर लिखे पदार्थ ब्यूरेट में लेने चाहिए नहीं तो अन्तिम बिन्दु को ज्ञात करने के प्रयास में कठिनाई होगी।

अम्ल–क्षारक अनुमापन के प्रकार	प्रयुक्त सूचक	अनुमापन के प्रारम्भ में सूचक का रंग	अनुमापन के अन्त में सूचक का रंग	अनुमापन के अन्त में विलयन की प्रकृति
प्रबल अम्ल – प्रबल क्षारक	फीनॉलफ्थेलिन	रंगहीन	गुलाबी	क्षारकीय
प्रबल अम्ल दुर्बल क्षारक–	मेथिल ओरेंज	पीला	गुलाबी	अम्लीय
दुर्बल अम्ल– प्रबल क्षारक	फीनॉलफ्थेलिन	रंगहीन	गुलाबी	क्षारकीय
दुर्बल अम्ल– दुर्बल क्षारक	फीनॉल रेड	पीला	लाल	क्षारकीय/ अम्लीय

1. प्रयोग – नॉर्मल सोडियम हाइड्रॉक्साइड का विलयन बनाना।

सामग्री –

1. सोडियम हाइड्रॉक्साइड (NaOH)
2. भौतिक तुला।
3. आयतनी फ्लास्क।
4. आसुत जल।

विधि –

1. सोडियम हाइड्रॉक्साइड एक प्रबल क्षारक है, जिसका नॉर्मल विलयन बनाने के लिए उसका तुल्यांकी भार ज्ञात करते हैं।

NaOH का तुल्यांकी भार = मोलर द्रव्यमान / 1 $= \frac{40}{1} = 40$ mL

2. 40 g NaOH को तोलकर उसको एक L के आयतनी फ्लास्क में डालकर फ्लास्क में 900 mL आसुत जल डालकर NaOH को घोल लेते हैं।
3. NaOH के पूर्ण रूप से घुल जाने के बाद आसुत जल द्वारा आयतनी फ्लास्क में लगे 1 L के चिन्ह तक आयतन पूर्ण कर देते है।
4. इस प्रकार बना विलयन नॉर्मल (लगभग) विलयन होता है।
5. नॉर्मल विलयन के प्रमाणीकरण को नॉर्मल ऑक्सेलिक अम्ल के विलयन से अनुमापन द्वारा (फीनॉलफ्थेलिन सूचक की उपस्थिति में) पता किया जा सकता हैं।

2. प्रयोग – नॉर्मल ऑक्सेलिक अम्ल एवं सोडियम कार्बोनेट का विलयन बनाना।

सामग्री –

1. ऑक्सेलिक अम्ल (A.R.)
2. सोडियम कार्बोनेट (A.R.)
3. भौतिक तुला।
4. आयतनी फ्लास्क।
5. आसुत जल।
6. काँच की छड़।

विधि –

(अ) नॉर्मल ऑक्सेलिक अम्ल का विलयन बनाना –

1. सर्वप्रथम ऑक्सेलिक अम्ल का तुल्यांकी भार ज्ञात करते हैं।
2. ऑक्सेलिक अम्ल का मोलर द्रव्यमान

$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$

$(2 \times 12) + (2 \times 1) + (4 \times 16) + 2\,(18)$

$= 24 + 2 + 64 + 36 = 126$

3. ऑक्सेलिक अम्ल का तुल्यांकी भार $= \frac{126}{2} = 63$

4. ऑक्सेलिक अम्ल ($C_2H_2O_4.2H_2O$) के 63 g को तोलकर 1 L के आयतनी फ्लास्क में डाल देते हैं।

5. इसमें 900 mL आसुत जल डालकर ऑक्सेलिक अम्ल को घोल लेते हैं।

6. पदार्थ के घुलने पर 1 L के चिन्ह तक आसुत जल द्वारा आयतन पूर्ण कर देते हैं।

7. इस प्रकार बना विलयन ऑक्सेलिक अम्ल का नॉर्मल विलयन बन जाएगा। यह एक मानक विलयन होता हैं।

(ब) नॉर्मल सोडियम कार्बोनेट का विलयन बनाना –

1. सोडियम कार्बोनेट का तुल्यांकी भार ज्ञात करते हैं।
   Na_2CO_3 का मोलर द्रव्यमान $= (2 \times 23) + 12 + (3 \times 16) = 106$

   तुल्यांकी भार $= \frac{106}{2} = 53$

2. सोडियम कॉर्बोनेट (Na_2CO_3) के 53 g को तोलकर 1 L आयतनी फ्लास्क में डाल देते हैं।

3. इसमें 900 mL आसुत जल डालकर सोडियम कार्बोनेट को घोल लेते हैं। अगर गर्म आसुत जल का उपयोग करते हैं तो सोडियम कार्बोनेट से कार्बन डाइ ऑक्साइड (CO_2) निकल जाती है, तथा स्थायी विलयन बन जाता हैं।

4. सोडियम कार्बोनेट के घुल जाने पर 1 L के चिन्ह तक आसुत जल द्वारा भर कर आयतन पूर्ण कर देते हैं।

5. इस प्रकार बना विलयन सोडियम कार्बोनेट का नॉर्मल विलयन बन जाता हैं। यह एक मानक विलयन कहलाता है।

3. प्रयोग – नॉर्मल पोटैशियम डाइक्रोमेट का विलयन बनाना।

सामग्री –

1. पोटैशियम डाइक्रोमेट (A.R.)
2. तुला।
3. आयतनी फ्लास्क।
4. आसुत जल।
5. कांच की छड़।

विधि –

1. पोटैशियम डाइक्रोमेट ($K_2Cr_2O_7$) एक ऑक्सीकारक है। सर्वप्रथम इसका तुल्यांकी भार ज्ञात करते हैं।

2. $K_2Cr_2O_7 + 4\ H_2SO_4 \longrightarrow K_2CO_4 + Cr_2(SO_4) + 4\ H_2O + 3[O] \times 2$

   $2Cr\ (+6) + 6\ e^-$

   ग्रहण किये गए इलेक्ट्रॉन = 6

   $K_2Cr_2O_7$ का मोलर द्रव्यमान = 294.24

   $K_2Cr_2O_7$ का तुल्यांकी भार $= \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{\text{ग्रहण किये गए इलेक्ट्रॉन}}$

   = 49.04

3. पोटैशियम डाइक्रोमेट के 49.04 g को तोलकर 1 L आयतनी फ्लास्क में डाल देते हैं।

4. इसमें 900 mL आसुत जल डालकर पोटैशियम डाइक्रोमेट को घोल लेते हैं।

5. पोटैशियम डाइक्रोमेट के घुल जाने पर 1 L के चिन्ह तक आसुत जल डालकर आयतन पूर्ण कर लेते हैं।

6. इस प्रकार बना विलयन पोटैशियम डाइक्रोमेट का नॉर्मल विलयन बन जाता है, यह मानक विलयन होता है।

4. प्रयोग – नॉर्मल पोटैशियम परमेंगनेट का विलयन बनाना।

सामग्री –

1. पोटैशियम परमेंगनेट (A.R.)
2. तुला।
3. आयतनी फ्लास्क।
4. आसुत जल।
5. काँच की छड़।

विधि –

1. सर्वप्रथम पोटैशियम परमेंगनेट का तुल्यांकी भार ज्ञात करते हैं, पोटैशियम परमेंगनेट एक ऑक्सीकारक है।
अम्लीय माध्यम में $KMnO_4$ का तुल्यांकी भार –

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5[0]$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Mn (+7) Mn (+2)

$KMnO_4$ का मोलर द्रव्यमान $= 39.1 + 54.93 + (4 \times 16)$
$= 158.03$

ग्रहण किये गये इलेक्ट्रॉन = 5

$KMnO_4$ का तुल्यांकी भार $= \frac{158}{5} = 31.6$

2. पोटैशियम परमेंगनेट के 31.6 g को तोलकर 1 L आयतनी फ्लास्क में डाल देते हैं।
3. इसमें 900 mL आसुत जल डालकर अच्छी तरह घोल लेते हैं।
4. पदार्थ के घुल जाने पर इसका आयतन 1 L के चिन्ह तक आसुत जल से पूर्ण कर लेते हैं।
5. इस प्रकार $KMnO_4$ का नॉर्मल विलयन बन जाता है।

BSER

अध्याय–16
pH आधारित प्रयोग
pH BASED EXPERIMENTS

हाइड्रोजन आयन की सक्रियता का ऋणात्मक लघुगुणक (Negative Logarithm) को pH कहा जाता है, जिसे संकेत द्वारा इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता हैं :

$$pH = -\log [H^+] = \frac{1}{\log [H^+]}$$

यहाँ $[H^+]$ हाइड्रोजन आयनों की सान्द्रता और log प्राकृतिक लघुगुणक है। ऋणात्मक लघुगुणक का यहाँ प्रयोग इसलिए किया गया है, क्योंकि हम भिन्न (Fraction) नहीं चाहते। pH स्केल 0 से 14 तक विचरित होता है। अलग–अलग द्रवों का pH मान अलग होता है। यहाँ हम फलों के रस, दूध, जल एवं प्रदुषित अपवाह का pH मान ज्ञात करेंगे।

16.1 प्रयोग – pH मीटर द्वारा फलों के रस/दूध/जल/प्रदूषित अपवाह का pH मान ज्ञात करना।

सामग्री –

1. बीकर 50 mL क्षमता
2. बीकर 250 mL क्षमता
3. काँच की छड़
4. pH मीटर
5. आसुत जल
6. वह द्रव जिसका pH मान ज्ञात करना है।

विधि –

1. सर्वप्रथम वह द्रव (फलों का रस/दूध/जल/प्रदूषित अपवाह) जिसका pH मान ज्ञात करना है, उसे 50 mL क्षमता वाले बीकर में भर लेते है।
2. बीकर में काँच की छड़ द्वारा द्रव को अच्छी तरह से मिला लेते हैं।
3. pH इलेक्ट्रोड को उपरोक्त में से किसी द्रव में डुबोकर pH मान ज्ञात करते हैं, पाठ्यांक प्रेक्षण सारणी में लिख लेते हैं।

प्रेक्षण सारणी –

क्र.सं.	द्रव का विवरण	pH मान	निष्कर्ष (अम्लीय/क्षारकीय/उदासीन)
1.			
2.			
3.			
4.			

परिणाम एवं विवेचन – द्रव (फलों का रस/दूध/जल/प्रदूषित अपवाह) का pH मान .... है।

16.2 प्रयोग – यूनिवर्सल सूचक द्वारा फलों के रस/दूध/जल/प्रदूषित अपवाह का pH मान ज्ञात करना।

सामग्री –

1. बीकर 50 mL क्षमता या पॉर्सिलेन प्लेट।
2. यूनिवर्सल सूचक।
3. द्रव जिसका pH मान ज्ञात करना है।
4. ड्रॉपर।

विधि –

1. सर्वप्रथम बीकर या पॉर्सिलेन प्लेट में द्रव (फलों का रस/दूध/जल/प्रदूषित अपवाह) की 3–4 बूंद लेते है।
2. एक बूंद यूनिवर्सल सूचक को उपरोक्त द्रव की बूंदों पर डाल देते हैं।
3. इस विलयन का जो रंग प्राप्त होता है, उसको यूनिवर्सल रंग चार्ट के माध्यम से तुलना कर उसका pH मान प्रेक्षण सारणी में लिख लेते हैं।

BSER

प्रेक्षण सारणी –

क्र.सं.	द्रव का विवरण	यूनिवर्सल सूचक द्वारा प्राप्त रंग	निष्कर्ष (अम्लीय/क्षारकीय/उदासीन)
1.			
2.			
3.			
4.			

परिणाम एवं विवेचन – द्रव (फलों का रस/दूध/जल/प्रदूषित अपवाह) का pH मान ....है।

16.3 प्रयोग – प्रबल एवं दुर्बल अम्लों का तुलनात्मक अध्ययन।

सामग्री –

1. प्रबल अम्ल (HCl, H_2SO_4, HNO_3)
2. दुर्बल अम्ल (ऐसीटिक अम्ल/सिट्रिक अम्ल)
3. यूनिर्वसल सूचक/pH मीटर
3. बीकर/पॉर्सिलेन प्याली।
4. कांच की छड़।
5. ड्रॉपर।

विधि –

1. यूनिवर्सल सूचक द्वारा pH मान ज्ञात करने के लिए प्रबल अम्ल एवं दुर्बल अम्ल को अलग–अलग बीकर या पॉर्सिलेन प्लेट में 3–4 बूंद डाल लेते है।
2. फिर उपरोक्त अम्लों के ऊपर ड्रॉपर की सहायता से एक बूंद यूनिर्वसल सूचक की डालकर प्राप्त रंग का निरीक्षण यूनिवर्सल रंग चार्ट द्वारा करते हैं।
3. प्रबल अम्ल लाल रंग (pH –1) तथा दुर्बल अम्ल नारंगी रंग (pH 3-4)देते है।
4. इसी प्रकार pH मीटर द्वारा pH मान ज्ञात करने के लिए उपरोक्त द्रवों को बीकर (50 mL क्षमता) में लेते है।
5. कांच की छड़ द्वारा द्रव को अच्छी तरह से मिला लेते हैं।
6. pH मीटर इलेक्ट्रोड को उपरोक्त द्रव वाले बीकर में डुबोकर pH मान ज्ञात कर लेते हैं।
7. पाठ्यांक प्रेक्षण सारणी में लिख लेते हैं।

प्रेक्षण सारणी –

क्र.सं.	द्रव का विवरण	pH मान या यूनिवर्सल सूचक द्वारा प्राप्त रंग	निष्कर्ष (अत्यधिक अम्लीय या कम अम्लीय)
1.			
2.			
3.			
4.			

परिणाम एवं विवेचन – दिये गये प्रबल अम्ल का pH......... है तथा दुर्बल अम्ल का pH......... हैं।

यूनिवर्सल सूचक रसायनों का मिश्रण है, जो विभिन्न रंगों द्वारा pH मान के बारे में बताता हैं।

प्रबल अम्ल	लाल रंग
दुर्बल अम्ल	नारंगी रंग
वर्षा जल	पीला
उदासीन या आसुत जल	हरा
दुर्बल क्षारक	नीला
प्रबल क्षारक	बैंगनी

BSER

अध्याय–17
आयतनात्मक अनुमापन
VOLUMETRIC TITRATION

BSER

अम्लमिति एवं क्षारकमिति द्वि अनुमापन (Acidimetry and Alkalimetry Double Titration) –

गुणात्मक विश्लेषण में यौगिकों के तत्वों और मूलकों को उनके विशेष गुणों अथवा विशेष अभिक्रियाओं के प्रेक्षण द्वारा ज्ञात किया जाता है। आयतनी आकलन परिमाणात्मक विश्लेषण की एक मुख्य शाखा है। इसमें पदार्थों की मात्रा का, उनके या उनके विलयनों के आयतन के सही मापन द्वारा परिकलन किया जाता है।

17.1 अम्लमिति –

मुक्त क्षारक अथवा दुर्बल अम्लों के लवणों के जल अपघटन द्वारा बने क्षारकों का मानक अम्ल विलयन से अनुमापन को **अम्लमिति** कहते हैं।

17.2 क्षारकमिति –

मुक्त अम्ल अथवा क्षारकों के लवणों के जल अपघटन द्वारा बने अम्लों का मानक क्षारक विलयन से अनुमापन को **क्षारकमिति** कहते हैं।

17.3 अम्ल–क्षारक अनुमापन (Acid-Base Titration) –

तुल्य अनुपात के नियमानुसार जब पदार्थ अभिक्रिया करते हैं तब यह अभिक्रिया उनके तुल्यांकी भारों के अनुपात में होती है। अतः समान सान्द्रता वाले विलयनों के समान आयतन एक दूसरे से पूर्ण रूप से अभिक्रिया करेंगे अर्थात् एक ग्राम तुल्यांकी भार HCl + एक ग्राम तुल्यांकी भार NaOH $\rightarrow$ एक ग्राम तुल्यांकी भार NaCl + एक ग्राम तुल्यांकी भार H_2O

अर्थात् यदि अभिक्रिया में प्रयुक्त अभिकर्मक की सान्द्रता समान हो तो

$HCl(\ell)$ +	$NaOH(\ell)$ $\rightarrow$	$NaCl(\ell)$ +	$H_2O(\ell)$
1 आयतन	1 आयतन	1 आयतन	1 आयतन
1 L	1 L	1 L	1 L
(V mL)	(V mL)	(V mL)	(V mL)

अतः यदि उपर्युक्त अभिक्रिया में प्रयुक्त दो विलयनों में से एक की सान्द्रता ज्ञात हो तो उसके आयतनों का अनुमापन कर दूसरे की सान्द्रता अर्थात् निश्चित आयतन में मात्रा ज्ञात की जा सकती है। अतः पदार्थों के विलयनों के अनुमापन द्वारा पदार्थ की मात्रा के आंकलन को **आयतनी परिमापन** कहते हैं।

अन्तिम बिन्दु – अम्ल तथा क्षारकों के विलयन की सान्द्रता ज्ञात करने के लिए अन्तिम बिन्दु का सही–सही ज्ञात होना परम आवश्यक है। अतः अम्ल और क्षारक के अनुमापन में अभिक्रिया के अन्तिम बिन्दु को ज्ञात करने के लिए फीनॉलफ्थेलिन या मेथिल ओरेंज के विलयन का प्रयोग किया जाता है। इन पदार्थों का रंग, पदार्थ के अम्लीय या क्षारकीय गुणों पर निर्भर करता है अर्थात् –

फीनॉलफ्थेलिन + अम्ल $\rightarrow$ रंगहीन

फीनॉलफ्थेलिन + क्षारक $\rightarrow$ गुलाबी

मेथिल ओरेंज + अम्ल $\rightarrow$ गुलाबी

मेथिल ओरेंज + क्षारक $\rightarrow$ पीला

अतः इन पदार्थों की उपस्थिति से अभिक्रिया के प्रारम्भ में विलयन अम्लीय या क्षारकीय है, ज्ञात किया जा सकता है। इसी प्रकार अभिक्रिया के अन्त में विलयन की प्रकृति का अनुमान इन सूचकों के रंग परिवर्तन के आधार पर किया जा सकता है। अतः इनको **अम्ल–क्षारक सूचक** कहते हैं।

17.3.1 आयतनी विश्लेषण में उपयोग में आने वाले उपकरण (Apparatuses used in Volumetric Analysis) –

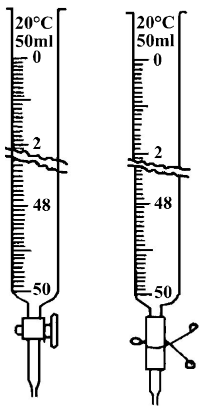
अनुमापन के लिए मुख्यतः निम्नलिखित उपकरणों का उपयोग होता है– (1) ब्यूरेट (2) पिपेट (3) बीकर या शंकुरूपी फ्लास्क

(4) कीप (5) ड्रॉपर (6) आयतनी फ्लास्क और (7) कुछ बोतलें।

कांच के उपकरणों को स्वच्छ करना – कांच के प्रत्येक उपकरण को पुर्णतः स्वच्छ करना चाहिए और चिकनाई या अन्य किसी प्रकार के धब्बे हटा देने चाहिए। ऐसा करने के लिए उन्हें सोडियम कार्बोनेट विलयन से धोते हैं। क्रोमिक अम्ल ($K_2Cr_2O_7$ + सान्द्र H_2SO_4) से भी कांच के उपकरण साफ किए जाते हैं। जिस उपकरण को साफ करना हो तो उसे क्रोमिक अम्ल के सान्द्र विलयन से भर दो और कुछ समय (यदि सम्भव हो सके तो रात भर) तक क्रोमिक अम्ल को उसी उपकरण में रहने दो। अब क्रोमिक अम्ल को वापस निकाल दो और उपकरण को पहले कई बार साफ जल से धो लो और अन्त में दो–तीन बार आसुत जल से भी साफ कर लो।

प्रक्षालन या खंगालना – ब्यूरेट, पिपेट और बोतलों में विलयन लेने से पहले उनकी अन्दर की सतह को उन विलयनों से, जो उनमें लेने हों, पूर्णतः भिगो लेना चाहिए। इस क्रिया को प्रक्षालन या खंगालना कहते हैं। इसके लिए उपकरण में 2–3 mL विलयन लेकर इस प्रकार ऊपर–नीचे, आड़ा–तिरछा घुमाओ कि भीतर की पूरी सतह उस विलयन से भीग जाए। अब इस विलयन को सिंक में फेंक दो। इस क्रिया को कम से कम दो बार दोहराना चाहिए। ऐसा कर लेने से उपकरण की भीतरी सतह पर जल की लगी हुई बूंदों के कारण विलयन की सान्द्रता में कोई अन्तर नहीं पड़ेगा और हमारे मापे हुए आयतन से परिकलन करने में अशुद्धि नहीं होगी। जिस बीकर या शंकुरूपी फ्लास्क में अनुमापन करते हैं उसे कभी भी विलयन से मत खंगालो। उसे केवल आसुत जल से ही धो लेना पर्याप्त होगा।

ब्यूरेट – यह एक लम्बी और समान व्यास वाली कांच की नली होती है जिसके निचले सिरे पर कांच की टोंटी लगी होती है। कांच की टोंटी के स्थान पर एक छोटी सी रबड़ की नली लगाकर उस पर पिंच कॉक भी लगा देते हैं। (चित्र 17.1)



चित्र 17.1 : ब्यूरेट

नली पर ऊपर से नीचे की ओर mL और उसके दसवें भाग तक के चिह्न अंकित रहते हैं। साधारणतः 50 mL के ब्यूरेट काम में लाए जाते हैं। ब्यूरेट की सहायता से किसी ज्ञात आयतन का द्रव बाहर निकाला जाता है। द्रव निकालने से पहले और बाद में दोनों ही बार नली पर अंकित चिह्न पढ़ लिए जाते हैं। इन दो चिह्नों का अन्तर ही निकाले हुए द्रव के आयतन के बराबर होता है।

सावधानियां – ब्यूरेट का सही प्रयोग करने के लिए निम्नलिखित सावधानियां बरतनी चाहिए –

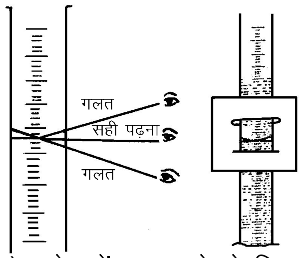
(1) ब्यूरेट अन्दर और बाहर से साफ होनी चाहिए। सफाई उसी प्रकार करते हैं जैसा कि ऊपर बताया जा चुका है। यदि आवश्यक हो तो सोडियम कार्बोनेट के घोल को डालकर एक लम्बे हैंडिल वाले ब्रुश से भी साफ किया जाता है। इसके खंगालने के लिए इसमें 5–10 mL विलयन लो और इसका मुंह अंगूठे से बन्द करके इस तरह घुमाओ कि भीतर की पूर्ण सतह उस विलयन से भीग जाए। अब ब्यूरेट को सीधा करके टोंटी या पिंच कॉक को खोलकर विलयन बाहर निकाल दो। ऐसा एक–दो बार करो और फिर स्टैण्ड में सीधा लगा दो।

(2) ब्यूरेट में जल भरकर देख लो कि जल टपक तो नहीं रहा है। यह भी देखो कि उसकी टोंटी भी अच्छी तरह बिना जल टपकाए हुए घूमती है या नहीं, यदि अच्छी तरह न घूमती हो तो निकालकर उसमें कुछ ग्रीस या वैसलीन लगा लो। ग्रीस इतना और इस प्रकार लगाओ कि टोंटी का छेद रुकने न पाए।

(3) कभी–कभी ब्यूरेट की जेट में वायु के बुलबुले रह जाते हैं। इन्हें निकालने के लिए कांच की टोंटी या पिंच कॉक को हल्के झटके से खोलते हैं। वायु के बुलबुले हटाए बिना ब्यूरेट को उपयोग नहीं करना चाहिए।

(4) ब्यूरेट से बीकर या फ्लास्क में द्रव डालते समय अन्त में जब टोंटी बन्द कर दी जाती है तो कभी–कभी एक बूंद ब्यूरेट की जेट से लटकी रहती है। इसको बीकर या फ्लास्क में लेने के लिए बूंद को उनकी भीतरी सतह से जेट को छुआ दो।

(5) ब्यूरेट को पढ़ते समय आंखों को ठीक द्रव की सतह के सामने रखो। ऊपर–नीचे आंख रखने से पाठ्यांक त्रुटिपूर्ण आते हैं (चित्र 17.2)। यदि आवश्यकता हो तो ब्यूरेट पढ़ते समय ब्यूरेट के पीछे कागज रख लो। इससे द्रव की सतह, अंकित चिह्न एवं मेनिस्कस और भी स्पष्ट लगेंगे।



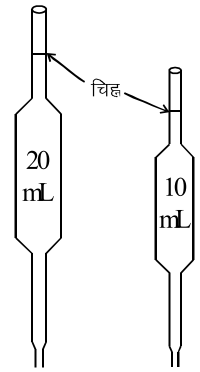
चित्र 17.2 : ब्यूरेट से सही पाठ्यांक पढ़ने का तरीका

(6) ब्यूरेट में द्रव भरने के लिए कीप (जिसे विलयन से पहले ही खंगाल लिया जाता है) का भी उपयोग करते हैं परन्तु अनुमापन करते समय कीप को हटा देना चाहिए।

(7) कार्य समाप्त करने के तुरन्त पश्चात् ब्यूरेट को जल से कई बार धोकर साफ कर लेना चाहिए और स्टैण्ड में उल्टा लगाकर

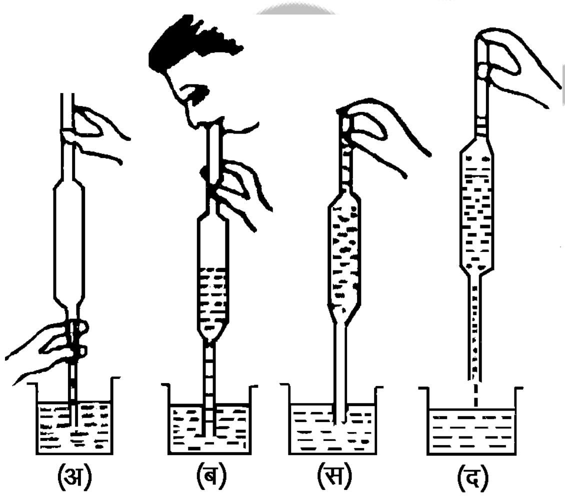
रख देना चाहिए (अर्थात् जेट ऊपर और मुंह नीचे) ऐसा करने से कोई गन्दगी, रेत आदि उसके अन्दर नहीं गिर पाती। कुछ वस्तुएँ विशेषकर क्षारक (जैसे NaOH, KOH आदि) कांच से बहुत समय तक सम्पर्क में रहने से क्रिया करते हैं जिससे कभी–कभी ब्यूरेट की टोंटी का घूमना बन्द हो जाता है और ब्यूरेट खराब हो जाता है।

पिपेट – यह एक कांच की पतली एवं लम्बी नली होती है जिसके मध्य भाग में फूला हुआ बल्ब और नीचे के भाग में जेट या तुण्ड होता है। बल्ब के ऊपर की नली पर एक गोल चिह्न खुदा रहता है (चित्र 17.3)। एक निश्चित् आयतन निकालने के लिए द्रव को इस चिह्न तक भरना होता है। बल्ब पर इस चिह्न तक का आयतन अंकित रहता है। साधारणतः 10, 20 या 25 mL आयतन के पिपेट काम में लाए जाते हैं।



चित्र 17.3 : पिपेट

पिपेट का उपयोग द्रव के निश्चित् आयतन को एक पात्र से दूसरे पात्र में निकालने के लिए किया जाता है।

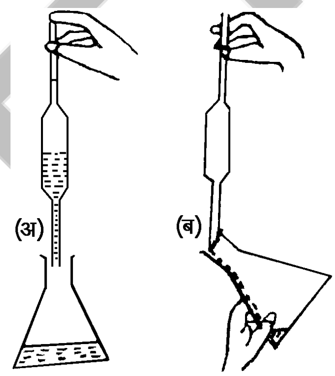


चित्र 17.4 : पिपेट से विलयन निकालना

प्रयोग में लाने से पहले पिपेट को स्वच्छ करके उस द्रव से खंगालो जिसको इसकी सहायता से एक से दूसरे पात्र में लाना है। अब पिपेट के तुण्ड को द्रव में डुबाकर दूसरे सिरे से धीरे–धीरे खींचो। जब द्रव चिह्न के ऊपर आ जाए तब मुंह हटाकर तुरन्त पिपेट के ऊपरी सिरे को तर्जनी उंगली से बन्द कर लो। अब उंगली को धीरे–धीरे ढीला करो और द्रव को बूंद–बूंद कर निकलने दो। जब द्रव का मेनिस्कस चिह्न से छूने लगे तो उंगली को जोर से दबाकर द्रव का निकलना बन्द कर दो (चित्र 17.4)।

अब इसको इसी अवस्था में बीकर या अनुमापन फ्लास्क के ऊपर ले जाओ और उंगली हटा लो। पिपेट के जेट को अनुमापन फ्लास्क की दीवार पर लगा कर द्रव को धीरे–धीरे निकलने दो (चित्र 17.5) जब सारा द्रव निकल जाए तो लगभग 15 s और रूको जिससे पिपेट के अन्दर की दीवार पर लगा द्रव भी अनुमापन फ्लास्क में निकल आये। यदि अब भी तुण्ड में कोई बूंद रह जाये तो उसको रहने दो। उस को किसी भी प्रकार जैसे फूंक कर या झटका देकर न निकालो।

सावधानियां– (1) द्रव को पिपेट में से निकालते समय बीकर या फ्लास्क की तली से बहुत ऊंचे नहीं रखना चाहिये नहीं तो नीचे गिरने वाले द्रव के छींटे उछलेंगे और द्रव का आयतन कम हो जायेगा। इसलिए जैसा ऊपर बताया जा चुका है, बर्तन को टेढ़ा करके (चित्र 17.5) पिपेट से फ्लास्क में द्रव निकाल लेना चाहिये।



चित्र 17.5 : पिपेट द्वारा विलयन को अनुमापन फ्लास्क में निकालना

(2) पिपेट से कभी भी गर्म द्रव, तीव्र अम्ल या विषैले पदार्थ नहीं निकालने चाहिये क्योंकि कभी–कभी मुँह से खींचते समय द्रव मुँह में जा सकता है जिससे दुर्घटना हो सकती है।

(3) पिपेट से द्रव निकालते समय कभी भी इधर–उधर मत देखो।

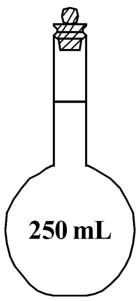
(4) पिपेट में द्रव की सतह चिन्ह के निकट देखने के लिये पिपेट को सीधा (ऊर्ध्वाधर) अवस्था में इस प्रकार पकड़ो की चिन्ह आँख के सामने रहे।

(5) मुँह से द्रव खींचते समय ध्यान रखो कि द्रव खिंचकर मुँह में न चला जाये।

मापक फ्लास्क – यह अंशाकित फ्लास्क या आयतनी फ्लास्क भी कहलाता है यह एक चपटी पेंदी और पतली लम्बी गर्दन का फ्लास्क होता है। इसको बन्द करने के लिये घिसे हुए काँच की खोखली या ठोस 'डाट' काम में लाई जाती है। इसकी गर्दन पर एक गोल चिन्ह खुदा हुआ होता है। जब कोई द्रव इस चिन्ह तक भर दिया जाता है तो उसका आयतन फ्लास्क पर अंकित आयतन के बराबर होता है (चित्र 17.6)। साधारणतः 100 mL, 250 mL,

500 mL, और 1000 mL आयतन वाले फ्लास्क प्रयोग में लाये जाते हैं। इन फ्लास्कों में प्रयोगशाला में प्रामाणिक विलयन बनाया जाता है।

सावधानियां– (1) काम में लाने से पहले यह देख लेना चाहिये कि मापक फ्लास्क का डाट ठीक प्रकार से लगा हुआ है या नहीं। इसमें रखे हुये द्रव को हिलाने से वह बाहर तो नहीं निकलता।



चित्र 17.6 : मापक फ्लास्क

(2) मापक फ्लास्क को कभी भी गर्म मत करो। जिस पदार्थ का विलयन कठिनाई से बनता है उसे बीकर में बाहर ही गर्म करके हिलाकर घोल लो। विलयन ठण्डा होने के बाद ही मापक फ्लास्क में डालों।

(3) जब द्रव चिन्ह तक भर जाये तो उसे बाहर निकालने से पूर्व फ्लास्क की डाट पकड़ कर, अच्छी प्रकार से हिलाओ ताकि विलयन समांग हो जाये।

अन्य काँच के उपकरणों को साफ करने की विधि उसी प्रकार है जैसा कि ब्यूरेट, पिपेट आदि की। यह पहले ही बताया जा चुका है कि बीकर या अनुमापन फ्लास्क को विलयन से खंगालने की आवश्यकता नहीं है, उन्हें केवल जल से ही बार–बार धो लेते हैं। जिन बोतलों में अम्ल या क्षारक के विलयन दिये जाते हैं, उनको खंगालना आवश्यक है। इस प्रकार काँच को भी खंगालना चाहिए। ड्रॉपर आदि को केवल जल से धोकर सुखा लेना ही पर्याप्त होगा।

17.4 सूचक (Indicator) –

अम्ल–क्षारक अनुमापन के लिए बहुत संख्या में सूचक ज्ञात हैं परन्तु साधारणतः दो पदार्थों का प्रयोग किया जाता है। सूचक की उपस्थिति में विलयन का रंग उसकी अम्लीयता या क्षारकीयता पर निर्भर करता है क्योंकि इन सूचकों की निम्नलिखित विशेषतायें हैं –

(1) ये सूचक अम्लीय तथा क्षारकीयता विलयन में अलग–अलग रंग देते हैं।

(2) अम्लीय या क्षारकीयता माध्यम से क्रमशः क्षारकीयता या अम्लीय माध्यम परिवर्तन होने पर सूचक का रंग बदल जाता है।

17.4.1 : अम्ल और क्षारक की दो श्रेणियां हैं, जो उनकी अम्लीय या क्षारकीय सामर्थ्य पर निर्भर करती है। हाइड्रोक्लोरिक, नाइट्रिक और सल्फ्यूरिक अम्ल प्रबल अम्ल कहलाते हैं। इनकी तुलना में ऐसीटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है। NaOH और KOH प्रबल क्षारक हैं। इनकी तुलना में धोवन सोडा ($Na_2CO_3.10H_2O$) एक दुर्बल क्षारक है।

17.4.2 : अम्ल क्षारक अनुमापनों में सारणी 17.1 के प्रथम स्तम्भ में ऊपर की ओर लिखे पदार्थ पिपेट में और नीचे की ओर लिखे पदार्थ ब्यूरेट में लेने चाहिए नहीं तो अन्तिम बिन्दु को ज्ञात करने के प्रयास में कठिनाई होगी।

सारणी 17.1

अम्ल–क्षारक अनुमापन के प्रकार	प्रयुक्त सूचक	अनुमापन के प्रारम्भ में सूचक का रंग	अनुमापन के अन्त में सूचक का रंग	अनुमापन के अन्त में विलयन की प्रकृति
प्रबल अम्ल–प्रबल क्षारक	फीनॉलफ्थेलिन	रंगहीन	गुलाबी	क्षारकीय
दुर्बल क्षारक–प्रबल अम्ल	मेथिल ओरेंज	पीला	गुलाबी	अम्लीय
दुर्बल अम्ल–प्रबल क्षारक	फीनॉलफ्थेलिन	रंगहीन	गुलाबी	क्षारकीय
दुर्बल अम्ल–दुर्बल क्षारक	लिटमस	लाल	नीला	क्षारकीय

17.5 आयतनी परिमापन में निम्नलिखित निर्देशों का अनुसरण करना चाहिए –

1. कार्य करने वाली मेज को स्वच्छ एवं शुष्क रखना चाहिए।
2. ब्यूरेट, पिपेट और बोतलों को उनमें भरे जाने वाले विलयनों से दो बार खंगालो। खंगालने से पूर्व पात्र की स्वच्छता की जांच कर लो। खंगालने के लिए केवल 3–4 mL विलयन काम में लो तथा खंगालने के पश्चात् उस विलयन को फेंक दो।
3. ब्यूरेट और बोतलों में विलयन कीप की सहायता से डालो तथा ब्यूरेट में विलयन भरने के पश्चात् कीप को हटा लो। अनुमापन करते समय ब्यूरेट में कीप लगा हुआ नहीं रहना चाहिए।
4. ब्यूरेट में शून्य के चिह्न तक विलयन भरना आवश्यक नहीं है। आपको ब्यूरेट रीडिंग पढ़ने में आसानी हो, ऐसे किसी भी चिह्न तक विलयन भरा जा सकता है परन्तु ब्यूरेट में भरा विलयन अनुमापन हेतु पर्याप्त होना चाहिए।
5. पिपेट के खुले सिरे को तर्जनी उंगली से बन्द करो।
6. प्रत्येक अनुमापन के पश्चात् बीकर को आसुत जल से धोना चाहिए। बीकर को किसी भी विलयन से खंगालना नहीं चाहिए। धोने के पश्चात् बीकर को रुमाल आदि से पोंछना या सुखाना नहीं चाहिए। यदि बीकर में आसुत जल की बूंदें हैं तो रहने दो। बीकर में किसी विलयन का निश्चित आयतन डालने के पश्चात् जल मिलाने से कोई प्रभाव नहीं होगा।

7. बीकर की दीवार की भीतरी सतह पर विलयन की बूंदें लगी हुई नहीं रहनी चाहिए। ब्यूरेट से द्रव निकलने के पश्चात् ब्यूरेट की जेट से लटकी हुई बूंदे भी नहीं छोड़नी चाहिए।
8. ब्यूरेट, पिपेट और बोतलों में भरने से पूर्व विलयन को अच्छी तरह से हिलाना चाहिए जिससे विलयन समांगी हो जाए।
9. अनुमापन करते समय बीकर के विलयन को निरन्तर हिलाते रहना चाहिए। इसके लिए बीकर को लगातार गोल चक्कर में घुमाना चाहिए तथा जहां तक सम्भव हो सके, बीकर को मेज पर से उठाना नहीं चाहिए।
10. अन्तिम बिन्दु पर विलयन को तीव्रता से हिलाओ तथा कुछ क्षणों के लिए उसका निरीक्षण करो। रंग परिवर्तन स्थाई होना चाहिए।
11. प्रथम अनुमापन हमेशा अनुमानित पाठ्यांक बताता है। मान लो कि रंग परिवर्तन 10 और 11 mL के मध्य होता है। द्वितीय अनुमापन में ब्यूरेट से बीकर में लगभग 10 mL विलयन डालो। इसके पश्चात् बूंद–बूंद करके विलयन डालो और प्रत्येक बूंद मिलाने से जो अभिक्रिया हो, उसकी जांच करो। इस प्रकार वह स्थिति ज्ञात करो जहां एक बूंद मिलाने से बीकर के विलयन का स्थिर रंग–परिवर्तन हो जाता है।
12. अन्तिम बिन्दु पर सूचक का रंग परिवर्तन होता है। अन्तिम बिन्दु ज्ञात करने के लिए रंग की तीव्रता पर ध्यान नहीं देना चाहिए।
13. जब तक दो सुसंगत पाठ्यांक न आ जाएं, अनुमापन अपूर्ण होता है। अतः त्रुटि का पता लगाकर अनुमापन दोहराओ।
14. सब पाठ्यांकों को प्रायोगिक कॉपी में लिखो। कागज के टुकड़ों पर पाठ्यांक मत लिखो।
15. मापों की इकाइयां लिखो।
16. यदि कोई पाठ्यांक गलत आ जाए तो कोई हानि नहीं। उसे क्रॉस लगाकर छोड़ सकते हो पर किसी भी स्थिति में उसे बदलने या उसके ऊपर अविलेखन नहीं करना चाहिए। इससे परीक्षक के मन में संदेह उत्पन्न हो सकता है।
17. परिणाम का परिकलन दशमलव तीन अंक तक करना चाहिए। लॉग सारणी से भी सही परिकलना की जा सकती है तथा समय की बचत भी होती है।
18. गणनाएं कॉपी में ही करनी चाहिए तथा कागज के टुकड़ों आदि पर नहीं करनी चाहिए। पाठ्यक्रम में निर्देशित प्रयोगों में प्रयुक्त अम्लों और क्षारकों के विभिन्न नॉर्मलता का विलयन बनाने के लिए उसकी मात्रा या आयतन का विवरण सारणी संख्या 17.2 में दिया गया है –

सारणी 17.2

पदार्थ	पदार्थ की मात्रा प्रति लीटर विलयन के लिए	पदार्थ का आयतन प्रति लीटर विलयन के लिए	नॉर्मलता
ठोस –			
ऑक्सेलिक अम्ल	63 g		
$(COOH)_2\,2H_2O$			N
सोडियम कार्बोनेट (निर्जल)	53 g		
Anhydrous Na_2CO_3 A.R.			N
सोडियम हाइड्रॉक्साइड	40 g		N
बोरेक्स (सोडियम टैट्राबोरेट)	180.72 g		
$Na_2B_4O_3 . 10H_2O$: A.R.			N
हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (आ.घ.1.19)		430 mL	5N
सल्फ्यूरिक अम्ल (आ.घ.1.84)		140 mL	5N
नाइट्रिक अम्ल (आ.घ.1.40)		85 mL	5N

ऐसी अनुमापन क्रिया जिसमें एक पदार्थ का ऑक्सीकरण तथा दूसरे पदार्थ का अपचयन होता है, रेडॉक्स अनुमापन कहते हैं। उदाहरणार्थ – पोटैशियम परमैंग्नेट तथा फैरस अमोनियम सल्फेट का अनुमापन रेडॉक्स अनुमापन है। इसमें पोटैशियम परमैंग्नेट का अपचयन तथा फैरस अमोनियम सल्फेट का ऑक्सीकरण होता है –

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O + 8H_2SO_4 \rightarrow$$
$$K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 10(NH_4)_2SO_4 + 68H_2O$$

या

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

17.6 द्विअनुमापन (Double Titration) –

अनुमापन की वह प्रक्रिया जो दो भागों में पूर्ण की जाती है, **द्विअनुमापन** कहलाती है। इस विधि में पहले मानक विलयन द्वारा माध्यमिक विलयन का मानकीकरण किया जाता है। तत्पश्चात् इस मानक माध्यमिक विलयन द्वारा अज्ञात सान्द्रता वाले विलयन की सान्द्रता ज्ञात की जाती है।

17.7 पोटैशियम परमैंग्नेट द्वारा Fe (II) का अनुमापन–

अम्लीकरण (Acidification) – पोटैशियम परमैंग्नेट प्रबल ऑक्सीकारक है। Fe (II) जैसे अपचायकों के अनुपामन हेतु इसे अम्लीय माध्यम में लेते हैं। अम्लीय माध्यम के लिए केवल सल्फ्यूरिक अम्ल का ही प्रयोग किया जाता है। नाइट्रिक अम्ल स्वयं प्रबल ऑक्सीकारक होने के कारण प्रयुक्त नहीं किया जाता

तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल निम्नलिखित प्रकार अभिक्रिया कर लेता है –

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

सूचक (Indicator) – पोटैशियम परमैंग्नेट का जलीय विलयन बैंगनी होता है तथा अन्तिम बिन्दु पर गुलाबी हो जाता है अतः इसके अनुमापन में किसी अन्य सूचक की आवश्यकता नहीं रहती। यह स्वयंसूचक (Self Indicator) का कार्य करता है।

प्रयोग–1

उद्देश्य – बोतल 'B' में दिए गए विलयन में क्रिस्टलीय फैरस अमोनियम सल्फेट की सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में ज्ञात कीजिये। इसके लिए आपको बोतल 'A' में 6.4245 g प्रति 500 mL सान्द्रता का क्रिस्टलीय फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन दिया गया है। आपको पोटैशियम परमैंग्नेट का माध्यमिक विलयन भी दिया गया है।

(i) आवश्यक सामग्री – अनुमापन सेट, $KMnO_4$ का माध्यमिक विलयन, फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन (बोतल A) तथा अज्ञात विलयन (बोतल B), तनु H_2SO_4।

(ii) सिद्धान्त – तनु H_2SO_4 से अम्लीकृत फैरस अमोनियम सल्फेट का अनुमापन पोटैशियम परमैंग्नेट के विलयन से सामान्य कमरे के ताप पर किया जाता है। अन्तिम बिन्दु पर अनुमापन फ्लास्क में गुलाबी रंग आ जाता है। सम्पन्न होने वाली आयनिक अभिक्रिया निम्नलिखित है –

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(iii) विधि –

(1) ब्यूरेट को माध्यमिक विलयन ($KMnO_4$) से खंगालकर भर लें।

(2) 20 mL के पिपेट से फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन (बोतल A) फ्लास्क में लें। इसमें लगभग 10 mL तनु H_2SO_4 डालें।

(3) फ्लास्क के विलयन में ब्यूरेट से तब तक $KMnO_4$ विलयन मिलायें जब तक कि हल्का गुलाबी रंग न आ जाए। पाठ्यांक को सारणी में लिखें तथा सुसंगत पाठ्यांक आने तक अनुमापन को दोहराते रहें।

(4) द्वितीय अनुमापन अज्ञात विलयन (बोतल B) तथा माध्यमिक विलयन ($KMnO_4$) के मध्य उपरोक्त प्रथम अनुमापन के समान ही सुसंगत पाठ्यांक आने तक दोहराएं।

(iv) प्रेक्षण सारणी – (अ) फैरस अमोनियम सल्फेट के मानक विलयन तथा पोटैशियम परमैंग्नेट के माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन –

क्र. सं.	पिपेट द्वारा लिए गए फैरस अमोनियम सल्फेट विलयन का आयतन (mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		प्रयुक्त $KMnO_4$ का आयतन (B - A) (mL)	$KMnO_4$ का सुसंगत आयतन (mL)
		प्रारंभिक (A)	अंतिम (B)		
1.	20	0.0	19.5	19.5	
2.	20	0.0	19.4	19.4	19.4
3.	20	0.0	19.4	19.4	

(ब) अज्ञात फैरस अमोनियम सल्फेट विलयन तथा माध्यमिक (पोटेशियम परमैंग्नेट) के मध्य अनुमापन –

क्र. सं.	पिपेट द्वारा लिए गए फैरस अमोनियम सल्फेट विलयन का आयतन (mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		प्रयुक्त $KMnO_4$ का आयतन (B - A) (mL)	$KMnO_4$ का सुसंगत आयतन (mL)
		प्रारंभिक (A)	अंतिम (B)		
1.	20	0.0	19.9	19.9	
2.	20	0.0	18.8	18.8	18.8
3.	20	0.0	18.8	18.8	

(v) गणना – (अ) फैरस अमोनियम सल्फेट (FAS) के मानक विलयन की नॉर्मलता –

$$\text{नॉर्मलता} = \frac{\text{सान्द्रता } gL^{-1}}{\text{तुल्यांकी भार}}$$

FAS की सान्द्रता = 6.4245 g / 500 mL या

2 x 6.4245 g/L

FAS का तुल्यांकी भार = 392

अतः FAS के मानक विलयन की नॉर्मलता = $\frac{2 \times 6.4245}{392}$ N

(ब) मानक FAS विलयन तथा माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन –

सूत्र – $N_1V_1 = N_2V_2$

जहां N_1 = मानक FAS विलयन की नॉर्मलता = $\frac{2 \times 6.4245}{392}$ N

V_1 = मानक FAS विलयन का प्रयुक्त आयतन = 20 mL

N_2 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन की नॉर्मलता = ?

V_2 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन = 19.4 mL

$$N_2 = \frac{N_1V_1}{V_2} = \frac{2 \times 6.4245}{392.16} \times \frac{20}{19.4} N$$

(स) अज्ञात FAS विलयन तथा माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन के मध्य अनुमापन –

सूत्र – $N_3V_3 = N_4V_4$

जहां N_3= अज्ञात FAS विलयन की नॉर्मलता = ?

V_3 = अज्ञात FAS विलयन का प्रयुक्त आयतन = 20 mL

N_4 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन की नॉर्मलता = N_2

V_4 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन = 18.8 mL

$$N_3 = \frac{N_4V_4}{V_3} = \frac{2.64245}{392.16} \times \frac{20}{19.4} \times \frac{18.8}{20} N$$

$$= \frac{2.64245}{392.16} \times \frac{18.8}{19.4} N$$

(द) अज्ञात FAS विलयन की सान्द्रता –

सूत्र – सान्द्रता (g/L) = नॉर्मलता x तुल्यांकी भार

यहां, अज्ञात FAS विलयन की नॉर्मलता = N_3

FAS का तुल्यांकी भार = 392.16

अतः अज्ञात FAS विलयन की सान्द्रता =

$$\frac{2 \times 6.4245}{392.16} \times \frac{18.8}{19.4} \times 392.16 = \frac{2 \times 6.4245 \times 18.8}{19.4} N$$

= 12.4516 g/L

(vi) परिणाम – बोतल 'B' में दिए गए अज्ञात फैरस अमोनियम सल्फेट की सान्द्रता 12.4516 g/L है।

प्रयोग–2

उद्देश्य – बोतल 'B' में दिए गए विलयन में क्रिस्टलीय फैरस अमोनियम सल्फेट की सान्द्रता g / 500 mL में ज्ञात कीजिये। इसके लिए आपको बोतल 'A' में 0.033 N नॉर्मलता का क्रिस्टलीय फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन दिया गया है। आपको पोटैशियम परमैंगनेट का माध्यमिक विलयन भी दिया गया है जो 1.06 g/L घोलकर बनाया गया है।

(i) आवश्यक सामग्री – अनुमापन सेट, $KMnO_4$ का माध्यमिक विलयन, फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन (बोतल A) तथा अज्ञात विलयन (बोतल B), तनु H_2SO_4।

(ii) सिद्धान्त – तनु H_2SO_4 से अम्लीकृत फैरस अमोनियम सल्फेट का अनुमापन पोटैशियम परमैंग्नेट के विलयन से कक्ष के ताप पर किया जाता है। अन्तिम बिन्दु पर अनुमापन फ्लास्क में गुलाबी रंग आ जाता है। सम्पन्न होने वाली आयनिक अभिक्रिया निम्नलिखित है –

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(iii) विधि –

(1) ब्यूरेट को माध्यमिक विलयन ($KMnO_4$) से खंगालकर भर लें।

(2) 20 mL के पिपेट से फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन (बोतल A) फ्लास्क में लें। इसमें लगभग 10 mL तनु H_2SO_4 डालें।

(3) फ्लास्क के विलयन में ब्यूरेट से तब तक $KMnO_4$ विलयन मिलायें जब तक कि हल्का गुलाबी रंग न आ जाए। पाठ्यांक को सारणी में लिखें तथा सुसंगत पाठ्यांक आने तक अनुमापन को दोहराते रहें।

(4) द्वितीय अनुमापन अज्ञात विलयन (बोतल B) तथा माध्यमिक विलयन ($KMnO_4$) के मध्य उपरोक्त प्रथम अनुमापन के समान ही सुसंगत पाठ्यांक आने तक दोहराएं।

(iv) प्रेक्षण सारणी – (अ) मानक विलयन तथा माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन –

क्र. सं.	मानक FAS विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	$KMnO_4$ का सुसंगत आयतन (mL)
		प्रारंभिक (A)	अंतिम (B)		
1.	20	0.0	19.9	19.9	
2.	20	0.0	19.7	19.7	19.7
3.	20	0.0	19.7	19.7	

(ब) अज्ञात फैरस अमोनियम सल्फेट विलयन तथा माध्यमिक (पोटैशियम परमैंग्नेट) के मध्य अनुमापन –

क्र. सं.	अज्ञात FAS विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	$KMnO_4$ का सुसंगत आयतन (mL)
		प्रारंभिक (A)	अंतिम (B)		
1.	20	0.0	19.1	19.1	
2.	20	0.0	18.8	18.8	18.8
3.	20	0.0	18.8	18.8	

(v) गणना – (अ) मानक FAS विलयन तथा माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन के मध्य अनुमापन –

सूत्र – $N_1V_1 = N_2V_2$ जहां,

N_1= मानक FAS विलयन की नॉर्मलता = 0.033 N

V_1 = मानक FAS विलयन का आयतन = 20 mL

N_2 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन की नॉर्मलता = ?

V_2 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन = 19.7 mL

$$N_2 = \frac{N_1V_1}{V_2} = \frac{0.033 \times 20}{19.7} N$$

(ब) अज्ञात FAS विलयन तथा माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन के

BSER

मध्य अनुमापन –

सूत्र – $N_3V_3 = N_4V_4$ जहां,

N_3= अज्ञात FAS विलयन की नॉर्मलता = ?

V_3 = अज्ञात FAS विलयन का प्रयुक्त आयतन = 20 mL

N_4 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन की नॉर्मलता = N_2

V_4 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन = 18.8 mL

$$N_3 = \frac{N_4V_4}{V_3} = \frac{0.033\times 20}{19.7}\times\frac{18.8}{20}N = \frac{0.033\times 18.8}{19.7}N$$

(स) अज्ञात FAS विलयन की सान्द्रता –

सूत्र – सान्द्रता (g/L) = नॉर्मलता x तुल्यांकी भार

$$\frac{0.033\times 18.8}{19.7}\times 392 = 12.3500 \text{ g/L}$$

(द) अज्ञात FAS विलयन की सान्द्रता g / 500 mL में –

$$= \frac{\text{सान्द्रता g/L}}{2}$$

$$= \frac{12.3500}{2} = 6.1750 \text{ g / 500 mL}$$

(vi) परिणाम – बोतल 'B' में दिए गए अज्ञात फैरस अमोनियम सल्फेट विलयन की सान्द्रता 6.1750 g / 500 mL है।

प्रयोग–3

उद्देश्य – हरा कसीस के एक नमूने में क्रिस्टलीय फैरस सल्फेट की प्रतिशतता ज्ञात कीजिये जिसका विलयन बोतल B में 12.0 g/L नमूने को घोलकर बनाया गया है। इसके लिए आपको बोतल A में 6.3245 g / 500 mL सान्द्रता का क्रिस्टलीय फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन दिया गया है। आपको $KMnO_4$ का माध्यमिक विलयन भी दिया गया है जो लगभग N/30 सान्द्रता का है।

(i) आवश्यक सामग्री – अनुमापन सेट, तनु H_2SO_4, $KMnO_4$ का माध्यमिक विलयन, फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन (बोतल A) तथा अज्ञात विलयन (बोतल B)।

(ii) सिद्धान्त – तनु H_2SO_4 से अम्लीकृत फैरस अमोनियम सल्फेट का अनुमापन पोटैशियम परमैंग्नेट के विलयन से कक्ष के ताप पर किया जाता है। अन्तिम बिन्दु पर अनुमापन फ्लास्क में गुलाबी रंग आ जाता है। सम्पन्न होने वाली आयनिक अभिक्रिया निम्नलिखित है –

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(iii) विधि –

(1) ब्यूरेट को माध्यमिक विलयन ($KMnO_4$) से खंगालकर भर लें।

(2) 20 mL के पिपेट से फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन (बोतल A) फ्लास्क में लें। इसमें लगभग 10 mL तनु H_2SO_4 डालें।

(3) फ्लास्क के विलयन में ब्यूरेट से तब तक $KMnO_4$ विलयन मिलायें जब तक कि हल्का गुलाबी रंग न आ जाए। पाठ्यांक को सारणी में लिखें तथा सुसंगत पाठ्यांक आने तक अनुमापन को दोहराते रहें।

(4) द्वितीय अनुमापन अज्ञात विलयन (बोतल B) तथा माध्यमिक विलयन ($KMnO_4$) के मध्य उपरोक्त प्रथम अनुमापन के समान ही सुसंगत पाठ्यांक आने तक दोहराएं।

(iv) प्रेक्षण सारणी – (अ) मानक विलयन तथा माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन –

क्र. सं.	मानक FAS विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	$KMnO_4$ का सुसंगत आयतन (mL)
		प्रारंभिक (A)	अंतिम (B)		
1.	20	0.0	20.0	20.0	
2.	20	0.0	19.5	19.5	19.5
3.	20	0.0	19.5	19.5	

(ब) अज्ञात फैरस अमोनियम सल्फेट विलयन तथा माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन –

क्र. सं.	अज्ञात फैरस सल्फेट FS विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	$KMnO_4$ का सुसंगत आयतन (mL)
		प्रारंभिक (A)	अंतिम (B)		
1.	20	0.0	19.0	19.0	
2.	20	0.0	18.5	18.5	18.5
3.	20	0.0	18.5	18.5	

(v) गणना – (अ) मानक FAS विलयन तथा माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन के मध्य अनुमापन –

सूत्र – $N_1V_1 = N_2V_2$ जहां,

N_1= मानक FAS विलयन की नॉर्मलता = $\frac{2\times 6.3245}{392}$

V_1 = मानक FAS विलयन का आयतन = 20 mL

N_2 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन की नॉर्मलता = ?

V_2 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन = 19.5 mL

BSER

$$N_2 = \frac{N_1V_1}{V_2} = \frac{2\times6.3245}{392} \times \frac{20}{19.5} N$$

(ब) अज्ञात फैरस सल्फेट (FS) विलयन तथा माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन के मध्य अनुमापन –

सूत्र – $N_3V_3 = N_4V_4$ जहां,

N_3= अज्ञात FS विलयन की नॉर्मलता = ?

V_3 = अज्ञात FS विलयन का प्रयुक्त आयतन = 20 mL

N_4 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन की नॉर्मलता = N_2

V_4 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन = 18.5 mL

$$N_3 = \frac{N_4V_4}{V_3} = \frac{2\times6.3245}{392} \times \frac{20}{19.5} \times \frac{18.5}{20} N$$

$$= \frac{2\times6.3245}{392} \times \frac{18.5}{19.5} N$$

(स) फैरस सल्फेट की सान्द्रता –

सूत्र – सान्द्रता (g/L) = नॉर्मलता x तुल्यांकी भार

$$= \frac{2\times6.3245}{392} \times \frac{18.5}{19.5} \times 278 = 8.5069 \text{ g/L}$$

(द) हरा कसीस के नमूने में क्रिस्टलीय फैरस सल्फेट की प्रतिशतता–

$$\text{FS की प्रतिशतता} = \frac{\text{FS की सान्द्रता g/L}}{\text{हरा कसीस नमूने की मात्रा}} \times 100$$

$$= \frac{8.5069}{12} \times 100 = 70.89\%$$

(vi) परिणाम – बोतल 'B' में दिए गए हरा कसीस नमूने के विलयन में क्रिस्टलीय फैरस सल्फेट 70.89% प्रतिशत है।

BSER

अध्याय—18

कार्बनिक यौगिक में क्रियात्मक समूह की पहचान

DETECTION OF FUNCTIONAL GROUP IN ORGANIC COMPOUND

प्रमुख क्रियात्मक समूह हैं — कार्बोक्सिलिक, ऐल्कोहॉलिक, फीनॉलिक, ऐल्डिहाइड, कीटोन, एमीनो, असंतृप्तता आदि। दिए गए कार्बोनिक यौगिक में उपस्थित क्रियात्मक समूह की पहचान करने के लिए प्रारम्भिक परीक्षण, यौगिक की प्रकृति और यौगिक में उपस्थित तत्त्वों की जानकारी की जाती है। इस आधार पर संभावित समूह का अनुमान लगाया जाता है।

प्रारम्भिक परीक्षण — ये परीक्षण हैं : (1) भौतिक अवस्था (2) रंग (3) गन्ध (4) विलेयता और (5) ज्वलन परीक्षण।

(1) भौतिक अवस्था — दिए गए यौगिक की भौतिक अवस्था देखकर निम्नानुसार समूह का अनुमान लगाया जाता है :

ठोस : कार्बोक्सिलिक, ऐमीनो तथा फीनॉल।

द्रव : ऐल्कोहॉलिक, ऐल्डिहाइड, कीटोन, ऐमीन, कार्बोक्सिलिक, फीनॉलिक तथा असंतृप्तता।

(2) रंग — कार्बनिक यौगिक का रंग उसकी संरचना, क्रियात्मक समूह तथा उपस्थित तत्त्वों पर निर्भर करता है। ये यौगिक, जिनमें केवल कार्बन, हाइड्रोजन एवं ऑक्सीजन होते हैं प्रायः रंगहीन होते हैं। क्रोमोफोरिक समूह वाले यौगिक प्रायः रंगीन होते हैं। कुछ कार्बनिक यौगिक अशुद्धियों के कारण भी रंगीन हो जाते हैं। जैसे फीनॉल, ऐमीन, ऐनिलीन, क्रीसॉल आदि हवा में पड़े रहने पर रंगीन हो जाते हैं।

(3) गन्ध — विशिष्ट गन्ध के कारण यौगिक और समूह की पहचान का अनुमान लगाया जाता है —

गन्ध	यौगिक
कार्बोलिक	फीनॉल
तीखी	फॉर्मिक एवं ऐसीटिक अम्ल
कड़वे बादाम जैसी	बेन्जैल्डिहाइड
मछली जैसी	ऐरोमैटिक एमीन
मदिरा जैसी	ऐल्कोहॉल
चूहे जैसी	ऐसिटैमाइड

(4) विलेयता — कार्बनिक यौगिक में उपस्थित क्रियात्मक समूह की पहचान यौगिक की विलेयता के आधार पर निम्नानुसार की जाती है —

जल तथा ईथर में विलेय : ऐल्कोहॉल, ऐल्डिहाइड, कीटोन, फीनॉल, कार्बोक्सिलिक अम्ल, ऐमीन।

जल में विलेय परन्तु ईथर में अविलेय : कार्बोहाइड्रेट ऐमीन।

5% सोडियम बाइकार्बोनेट विलयन में विलेय : कार्बोक्सिलिक अम्ल।

5% सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में विलेय : कार्बोक्सिलिक अम्ल, फीनॉल।

5% हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में विलेय : ऐमीन।

(5) ज्वलन परीक्षण — सामान्यतः निकल या कॉपर की पन्नी पर थोड़ा सा कार्बनिक यौगिक लेकर गर्म करते हैं परन्तु कॉपर की पन्नी को पहले इतना गर्म करते हैं कि वह हरे रंग की ज्वाला देना बन्द कर दे, फिर उस पर यौगिक लेकर गर्म करते हैं।

अगर धुंए रहित ज्वाला है तो कार्बन के कम प्रतिशत वाला, धुएं सहित चमकदार ज्वाला है तो यौगिक में कार्बन का प्रतिशत अधिक और काली धुएं वाली ज्वाला है तो ऐरोमैटिक यौगिक है।

हरी ज्वाला होने पर यूरिया हो सकता है। यौगिक को जलाने पर अमोनिया गैस की गन्ध आती है तो एमाइड हो सकता है।

तत्त्वों की पहचान — यहां दिए गए कार्बनिक यौगिक में कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन की उपस्थिति ज्ञात

BSER

करने के बारे में चर्चा की गई है। अन्य तत्वों की चर्चा इसलिए नहीं की गई है क्योंकि वे पाठ्यक्रम में शामिल नहीं किए गए हैं।

कार्बन, हाइड्रोजन व ऑक्सीजन के लिए परीक्षण करना यद्यपि आवश्यक नहीं है पर आपकी जानकारी के लिए यहां दिया गया है। इस परीक्षण का सिद्धान्त यह है कि कार्बनिक यौगिक में उपस्थित कार्बन से कार्बनडाइ ऑक्साइड तथा हाइड्रोजन से जल बनता है जिनकी पहचान आसानी से की जा सकती है। ऑक्सीजन के लिए परीक्षण यहां देना अनुपयुक्त है।

लगभग एक g कार्बनिक यौगिक को थोड़े शुष्क क्यूप्रिक ऑक्साइड के साथ कठोर कांच की नली में गर्म करते हैं। जिससे CO_2 तथा H_2O बनते हैं। जल परखनली के मुंह के पास नन्ही बूंदों के रूप में दिखाई देता है। जल से हाइड्रोजन की उपस्थिति निश्चित होती है।

$$2CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$$

उक्त परखनली से निकलने वाली गैस को चूने के पानी में से गुजारते हैं तो वह दूधिया हो जाता है जो कार्बन की उपस्थिति दर्शाता है।

$$2CuO + C \rightarrow 2Cu + CO_2$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

नाइट्रोजन का परीक्षण – कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन की उपस्थिति लैसें परीक्षण (Lassaigne's Test) से की जाती है। इसका कारण यह है कि कार्बनिक यौगिक सह–संयोजी होते हैं जो विलयन में आयनित नहीं होते हैं, जबकि हम आयनों का ही परीक्षण कर सकते हैं।

लैसें परीक्षण में यौगिक में उपस्थित नाइट्रोजन आदि तत्वों को आयनित होने वाले यौगिकों में बदला जाता है ताकि वांछित परीक्षण किए जा सकें। इसके लिए यौगिक का सोडियम धातु के साथ संगलन (Fusion) करते हैं।

लैसें विलयन : ज्वार के एक दाने जितना सोडियम का टुकड़ा फिल्टर पत्र में दबाकर शुष्क करें। इस टुकड़े को शुष्क ज्वलन नली (Ignition Tube) में तब तक गर्म करें कि वह चमकते हुए दाने का रूप ग्रहण कर ले। ठण्डा करके अब इसमें 8–10 mg या 5–7 बूंदें कार्बनिक यौगिक डालकर ज्वलन नली को थोड़ी देर रक्त तप्त होने तक गर्म करें। अब इसे एक बीकर अथवा कठोर कांच की परखनली जिसमें लगभग 10 mL आसुत जल हो, डालकर उबालें। ठण्डा करके छान लें। यह छनित **लैसें विलयन** कहलाता है।

इस विलयन में उपस्थित नाइट्रोजन अब सोडियम साइनाइड बन जाता है। जिसका आयनन Na^+ व CN^- में हो जाता है।

$$Na + C + N \rightarrow NaCN$$

नाइट्रोजन का परीक्षण

प्रयोग	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(1) एक mL लैसें विलयन+1 बूंद NaOH विलयन (कभी–कभी नहीं डालते हैं) + एक mL ताजा बनाया हुआ $FeSO_4$ का संतृप्त विलयन।	हरा अवक्षेप /विलयन	नाइट्रोजन उपस्थित हो सकता है।
अवक्षेप/विलयन को उबालकर सान्द्र H_2SO_4/सान्द्र HCl मिलाऐं।	नीला या हरा विलयन	नाइट्रोजन निश्चित
(2) उपर्युक्त (1) का नीला या हरा अवक्षेप/विलयन+$FeCl_3$ विलयन	प्रशियन नीला/हरा अवक्षेप	नाइट्रोजन निश्चित

अभिक्रियाएं –

$$2NaOH + FeSO_4 \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

$$6NaCN + Fe(OH)_2 \rightarrow Na_4[Fe(CN)_6] + 2NaOH$$

$$Na_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12NaCl$$

नाइट्रोजन के लिए मिडलटन परीक्षण – मिडलटन परीक्षण विशेष परिस्थितियों में किया जाता है। इस परीक्षण में पदार्थ को जिंक सायनाइड में परिवर्तित करते हैं। लैसें विलयन बनाना कई बार कठिन हो जाता है क्योंकि कई वाष्पशील यौगिक परीक्षण करते समय ज्वलन नली के मुंह पर जलने लगते हैं। कई बार सोडियम का टुकड़ा तीव्रता से जलता हुआ ज्वलन नली से बाहर आ जाता है। तब मिडलटन परीक्षण आसान हो जाता है।

एक शुष्क ज्वलन नली में थोड़ा सा कार्बनिक यौगिक तथा इससे लगभग दो गुना निर्जल सोडियम कार्बोनेट और लगभग पांच गुना जिंक पाउडर लेकर पहले धीरे–धीरे तथा बाद में तेज रक्त तप्त होने तक गर्म करते हैं जिससे जिंक साइनाइड बन जाता है।

रक्त तप्त ज्वलन नली को 10 mL आसुत जल युक्त बीकर या क्वथन नली में डालकर उबालते हैं। ठण्डा करके छान लेते हैं और छनित में ताजा बना फैरस सल्फेट विलयन मिलाते हैं। इस अवक्षेप युक्त विलयन को उबालकर ठण्डा करते हैं। इसमें कुछ बूंदें सान्द्र H_2SO_4 की डालने पर विलयन हरा या नीला हो जाने पर नाइट्रोजन की उपस्थिति दर्शाता है।

कार्बनिक यौगिकों की प्रकृति

(Nature of Organic Compounds) – किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित क्रियात्मक समूह की पहचान करने से पूर्व प्रारम्भिक परीक्षण, तत्वों की उपस्थिति के साथ उसकी प्रकृति की जानकारी लेना लाभप्रद होता है। निम्नलिखित परीक्षणों द्वारा यह पता लगाया जाता है कि यौगिक अम्लीय, क्षारकीय,

फीनॉलिक या उदासीन है।

(1) अम्लीय प्रकृति के लिए –
(क) एक परखनली में थोड़ी मात्रा या 2–3 बूंद (द्रव होने पर) यौगिक लेकर 1 mL आसुत जल मिलाकर हिलाएं और देखें कि यह विलेय, अल्प विलेय या अविलेय है। विलेय होने पर यदि नीला लिटमस पत्र लाल कर देता है तो यह यौगिक अम्लीय या फीनॉल हो सकता है।
(ख) यौगिक की उपर्युक्त मात्रा में सोडियम बाइकार्बोनेट विलयन मिलाने पर बुदबुदाहट (Effervescence) होती है। छानकर छनित में तनु HCl मिलाकर अम्लीय करें। कोई अवक्षेप नहीं आने पर यह एलिफैटिक अम्ल यथा सक्सिनिक अम्ल या ऑक्सेलिक अम्ल हो सकता है। अवक्षेप आने पर यह एरोमैटिक अम्ल जैसे बेन्जोइक अम्ल, सिनेमिक अम्ल या थैलिक अम्ल हो सकता है।

(2) क्षारकीय प्रकृति के लिए – दिए गए यौगिक की थोड़ी सी मात्रा में 10 प्रतिशत तनु HCl विलयन मिलाने पर विलेय हो जाता है। अब NaOH विलयन बूंद–बूंद करके डालें ताकि विलयन क्षारकीय हो जाए। अवक्षेप या तेल जैसी सतह बनती है। यौगिक क्षारकीय प्रकृति का हो सकता है। जैसे ऐरोमैटिक ऐमीन यथा ऐनिलीन, टॉलूडीन, नैफ्थैल ऐमीन आदि।

(3) फीनॉलिक प्रकृति के लिए – ये यौगिक नीले लिटमस पत्र को लाल कर देते हैं परन्तु सोडियम बाइकार्बोनेट विलयन के साथ बुदबुदाहट नहीं देते हैं। यौगिक की उपर्युक्त मात्रा में NaOH विलयन मिलाकर हिलाएं। यदि यौगिक विलेय हो जाता है या थोड़ा विलेय होता है या तेल जैसी सतह बनती है और तनु HCl से पुनः अवक्षेपित हो जाता है तो यह फीनॉल है। जैसे α–नैफ्थॉल, β–नैफ्थॉल, क्रीसॉल आदि।

(4) उदासीन प्रकृति के लिए – यदि दिया गया यौगिक उपर्युक्त तीन परीक्षण नहीं देता है तो यह उदासीन प्रकृति का हो सकता है। जो हाइड्रोकार्बन, ऐल्कोहॉल, ऐल्डिहाइड, कीटोन, ईथर आदि में से एक है।

क्रियात्मक समूह का परीक्षण – आपको निम्नांकित दो श्रेणियों के यौगिकों में से एक यौगिक में उपस्थित क्रियात्मक समूह की पहचान करना है। विशिष्ट समूह की पहचान करने से पूर्व आपको इस अध्याय में पहले दिए गए परीक्षण करके परिणाम नोट करने हैं जिससे सही क्रियात्मक समूह की पहचान करने में सहायता मिलेगी। ये श्रेणियां हैं –

प्रथम श्रेणी – कार्बन, हाइड्रोजन एवं ऑक्सीजन युक्त यौगिकः कार्बोक्सिलिक अम्ल (कार्बोक्सिलिक समूह), फीनॉल या ऐल्कोहॉल (हाइड्रॉक्सिल समूह), ऐल्डिहाइड या कीटोन।

द्वितीय श्रेणी – कार्बन, हाइड्रोजन एवं नाइट्रोजन युक्त यौगिकः ऐमाइड, ऐमीन।

1. ऐमीडो समूह $\left(-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2\right)$ – यूरिया में ऐमीडो समूह उपस्थित होता है।

$$NH_2-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2$$

यूरिया

(1) सोडियम हाइड्रॉक्साइड (NaOH) के साथ परीक्षण – पदार्थ की अल्प मात्रा को NaOH विलयन के साथ गर्म किया जाता है। अमोनिया की गन्ध ऐमीडो समूह की उपस्थिति दर्शाती है।

$$RCONH_2 + NaOH \rightarrow RCOONa + NH_3\uparrow$$

(2) सोडियम नाइट्राइट ($NaNO_2$) के साथ परीक्षण – पदार्थ की अल्प मात्रा में तनु HCl के 2 mL तथा $NaNO_2$ विलयन के 2 mL डालकर हिलाते हैं। तेजी से नाइट्रोजन गैस निकलती है तो ऐमीडो समूह उपस्थित होता है।

$$RCONH_2 + HNO_2 \xrightarrow{NaNO_2/HCl} RCOOH + N_2\uparrow + H_2O$$

2. ऐल्डिहाइड (-CHO) समूह – ऐल्डिहाइडों में कार्बोनिल समूह ($>C=O$) पाया जाता है। फॉर्मेल्डिहाइड को छोड़कर शेष सभी ऐल्डिहाइडों में कार्बोनिल समूह हाइड्रोजन और ऐलिफैटिक या ऐरोमैटिक समूह से जुड़ा होता है।

$$H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}=O \qquad CH_3-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}=O \qquad C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}=O$$

फॉर्मेल्डिहाइड — ऐसीटेल्डिहाइड — बेन्जैल्डिहाइड

(1) शिफ् अभिकर्मक परीक्षण – परखनली में यौगिक की 5–6 बूंद या थोड़ा सा यौगिक लेकर शिफ अभिकर्मक के 1–2 mL मिलाइये। अच्छी तरह हिलाकर 2 मिनट तक पड़ा रहने दें। गर्म न करें। गुलाबी रंग आने पर ऐल्डिहाइड समूह उपस्थित।

यदि बेन्जऐल्डिहाइड दिया गया है तो गुलाबी रंग धीरे–धीरे आएगा। जबकि डाइमेथिल कीटोन भी इस परीक्षण में गुलाबी रंग देता है।

शिफ् अभिकर्मक क्षारक विलयन के सम्पर्क में आने पर ऐल्डिहाइड की अनुपस्थिति में भी गुलाबी रंग देता है।

(2) टॉलेन अभिकर्मक परीक्षण – परखनली में 2 mL अभिकर्मक (अमोनियम हाइड्रॉक्साइड युक्त $AgNO_3$ विलयन) में दिए गए यौगिक की 4–5 बूंदें या थोड़ा सा यौगिक मिलाएं। हिलाकर गर्म

BSER

करें। काला अवक्षेप या रजत दर्पण आता है। एल्डिहाइड समूह उपस्थित है।

$$2\,Ag(NH_3)_2^+ \;+\; RCHO \;+\; 3\,OH^- \;\rightarrow$$
$$RCOO^- \;+\; 2\,Ag\downarrow \;+\; 4\,NH_3 \;+\; 2\,H_2O$$

(3) फेहलिंग विलयन परीक्षण – 2 mL फेहलिंग विलयन A और B अथवा बेनेडिक्ट विलयन में 0.5 g या 0.5 mL यौगिक मिलाकर 2–3 मिनट तक उबालें। धीरे–धीरे नीले रंग के स्थान पर लाल अवक्षेप आ जाता है जो ऐल्डिहाइड की उपस्थिति दर्शाता है।

बेन्जैल्डिहाइड और सैलिसिल ऐल्डिहाइड उक्त परीक्षण नहीं देते हैं। परन्तु फॉर्मिक अम्ल यह परीक्षण देता है।

$$\underset{\text{एल्डिहाइड}}{R-CHO} + \underbrace{2Cu^{2+} + 5OH^-}_{\text{फेहलिंग विलयन}} \longrightarrow \underset{\text{लाल अवक्षेप}}{Cu_2O\downarrow} + RCOO^- + 3H_2O$$

3. ऐल्कोहॉलिक (-OH) समूह – वे यौगिक जिनमें हाइड्रॉक्सिल समूह (-OH) ऐलिफेटिक कार्बन परमाणु श्रृंखला या कार्बन श्रृंखला के पार्श्व में जुड़ा है, ऐल्कोहॉल कहलाते हैं।

CH_3-OH — मेथिल ऐल्कोहॉल

CH_3-CH_2-OH — एथिल ऐल्कोहॉल

$CH_3-CH(CH_3)-OH$ — आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल

$CH_3-C(CH_3)_2-OH$ — तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

ऐल्कोहॉल लिटमस के प्रति उदासीन होते हैं।

(1) सोडियम धातु द्वारा परीक्षण – शुष्क परखनली में 1 mL दिया गया यौगिक लेकर लगभग एक g निर्जल कैल्सियम सल्फेट मिलाकर अच्छी तरह हिलाएं ताकि कुछ जल की मात्रा होने पर अवशोषित हो जाए। इसे छान कर निथार लें। अब छनित में शुष्क सोडियम का छोटा टुकड़ा डालें। H_2 निकलने के कारण बुदबुदाहट होती है तो एल्कोहॉलिक समूह की उपस्थिति दर्शाती है।

$$2\,R-OH \;+\; 2\,Na \;\rightarrow\; 2\,R-ONa \;+\; H_2\uparrow$$

(2) एस्टर परीक्षण – ऐल्कोहॉल कार्बोक्सिलिक अम्ल के साथ क्रिया करके मधुर गंध वाले एस्टर बनाते हैं। इस क्रिया को एस्टरीकरण कहते हैं। यह क्रिया सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में होती है।

स्वच्छ व शुष्क परख नली में एक mL दिया गया यौगिक लेकर 1 mL ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल और 2–3 बूंदें सान्द्र H_2SO_4 मिलाएं और लगभग 10 मिनट तक जल ऊष्मक पर गर्म करें। लगभग 20 mL जल एक बीकर में लेकर परख नली का मिश्रण इसमें उंडेल दें। सूंघने पर फलों जैसी मधुर गंध ऐल्कोहॉलिक समूह की उपस्थिति दर्शाती है।

$$\underset{\text{मेथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-OH} + \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH} \xrightarrow{H^+} \underset{\text{मेथिल ऐसीटेट}}{CH_3COOCH_3} + H_2O$$

(3) सेरिक अमोनियम नाइट्रेट परीक्षण – स्वच्छ व शुष्क परखनली में एक mL यौगिक लेकर 2–3 बूंदें सेरिक अमोनियम नाइट्रेट अभिकर्मक की मिलाकर हिलाएं। गुलाबी या लाल रंग ऐल्कोहॉलिक समूह की उपस्थिति दर्शाता है।

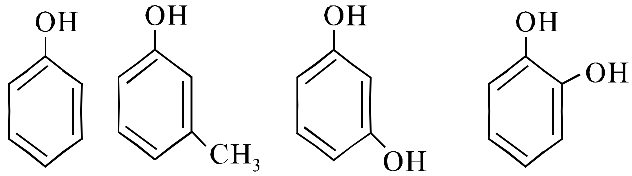
$$2CH_3-OH + (NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \rightarrow (CH_3OH)_2Ce(NO_3)_4 + 2NH_4NO_3$$

(4) ऐसीटिल क्लोराइड परीक्षण – ऐल्कोहॉल ऐसीटिल क्लोराइड के साथ क्रिया करके एस्टर तथा हाइड्रोजन क्लोराइड गैस बनाता है। यह HCl गैस NH_4OH विलयन के साथ क्रिया करके अमोनियम क्लोराइड का श्वेत धुंआ देता है।

इसके लिए स्वच्छ व शुष्क परखनली में लगभग 2 mL यौगिक लेकर 1 g निर्जल कैल्सियम सल्फेट मिलाकर अच्छी तरह हिलाएं व छान लें। छनित में 2 या 3 बूंदें ऐसीटिल क्लोराइड की मिलाकर हिलाएं। अब अमोनियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में डूबी कांच की एक छड़ परख नली के मुंह पर रखें। छड़ पर श्वेत धूम बनते हैं जो ऐल्कोहॉलिक समूह की उपस्थिति दर्शाते हैं।

$$R-OH \;+\; CH_3COCl \;\rightarrow\; CH_3COOR \;+\; HCl$$
$$HCl \;+\; NH_4OH \;\rightarrow\; NH_4Cl \;+\; H_2O$$

4. फीनॉलिक (Ar-OH) समूह – जिन यौगिकों में बेन्जीन वलय पर एक या अधिक हाइड्रॉक्सिल समूह जुड़े होते हैं वे फीनॉल कहलाते हैं।



फीनॉल मेटा–क्रीसॉल कैटेकोल रिसोर्सिनॉल

अन्य यौगिक ठोस होते हैं लेकिन फीनॉल सर्दी में ठोस व गर्मी में द्रव अवस्था में पाया जाता है। ये सभी रंगहीन होते हैं किन्तु पड़े रहने पर ऑक्सीकृत हो जाते हैं जिससे रंगीन बन जाते

BSER

हैं। फीनॉल जल में कम किन्तु ऐल्कोहॉल में अधिक विलेय होते हैं। ये विशिष्ट गन्ध वाले यौगिक हैं।

(1) लिटमस परीक्षण – नम नीले लिटमस पत्र पर दिए गए यौगिक की एक बूंद या एक क्रिस्टल (ठोस होने पर) रखें। यदि लिटमस पत्र का रंग नीले से लाल हो जाए तो फीनॉलिक समूह उपस्थित हो सकता है।

नोट : यह परीक्षण कार्बोक्सिलिक अम्ल भी देते हैं क्योंकि फीनॉल दुर्बल अम्ल होते हैं इसलिए सोडियम बाइकार्बोनेट विलयन के साथ बुदबुदाहट (CO_2) की क्रिया नहीं देते हैं।

(2) फेरिक क्लोराइड परीक्षण – यौगिक के एक mL ठण्डे जलीय या ऐल्कोहॉलिक विलयन में 2–3 बूंदें उदासीन $FeCl_3$ (थोड़ा $FeCl_3$ विलयन लेकर उसमें तनु NH_4OH विलयन बूंद–बूंद करके हल्का गंदलापन आने तक मिलाते हैं। उबालकर ठण्डा करके छान लेते हैं। छनित उदासीन $FeCl_3$ का विलयन कहलाता है।) का जलीय विलयन मिलाएं। नीला, बैंगनी, लाल या गहरा भूरा रंग फीनॉलिक समूह की उपस्थिति दर्शाता है।

$$FeCl_3 + C_6H_5OH \rightarrow (C_6H_5O)_3Fe\downarrow + 3HCl$$

(3) लीबरमैन परीक्षण (Liberamann's Test) – वे सभी फीनॉल जिनमें पैरा–स्थिति रिक्त होती है, यह परीक्षण देते हैं।

शुष्क परखनली में थोड़ा सा यौगिक (दो या तीन बूंद) लेकर $NaNO_2$ के कुछ कण मिलाकर पहले गर्म करें और फिर ठण्डा करें। एक mL सान्द्र H_2SO_4 मिलाएं। गहरा नीला या काला रंग उत्पन्न होता है जो जल मिलाने पर लाल हो जाता है।

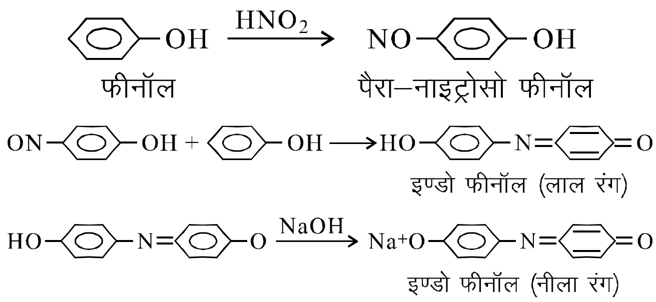
अब तनु NaOH का विलयन आधिक्य में मिलाने पर गहरा हरा या नीला रंग बनता है जो फीनॉल समूह की उपस्थिति दर्शाता है। इस परीक्षण के विस्तृत परिणाम निम्नांकित सारणी में दिए गए हैं –

यौगिक	$NaNO_2+H_2SO_4$ मिलाने पर रंग	जल मिलाने पर रंग	NaOH मिलाने पर रंग
फीनॉल	गहरा नीला या हरा	लाल	गहरा नीला या हरा
ऑर्थो क्रीसॉल	गहरा नीला या हरा	लाल	गहरा नीला या हरा
मेटा क्रीसॉल	गहरा नीला या हरा	भूरा	गन्दला हरा
पैरा क्रीसॉल	लाल या गन्दला भूरा	–	–
α–नैफ्थॉल	गहरा हरा	–	–
β–नैफ्थॉल	भूरा काला	–	–
रिसोर्सिनॉल	गहरा नीला	लाल	भूरा लाल

अभिक्रियाएं –

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_2 + Na_2SO_4$$

सोडियम नाइट्राइट नाइट्रस अम्ल



(4) सेरिक अमोनियम नाइट्रेट परीक्षण – इस अभिकर्मक के साथ फीनॉल हरा या भूरा रंग देते हैं जबकि ऐल्कोहॉल लाल रंग देते हैं। रंग परिवर्तन जटिल उपसहसंयोजी यौगिक के नाइट्रेट समूह के ऐल्कोहॉल या फीनॉल द्वारा प्रतिस्थापन के कारण होता है। जैसे –

$$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6] + 2ROH \rightarrow [Ce(NO_3)_4(ROH)_2] + 2NH_4NO_3$$

(यह परीक्षण ऐरोमैटिक एमीन भी देते हैं इसलिए कभी–कभी कठिनाई उत्पन्न हो सकती है।)

इस परीक्षण के लिए दिए गए यौगिक अथवा इसके जलीय विलयन में 3–4 बूंदें अभिकर्मक की (0.5 mL सेरिक अमोनियम नाइट्रेट + 3 mL जल में) मिलाकर हिलाएं। हरा, भूरा अथवा नीला अवक्षेप फीनॉल की उपस्थिति दर्शाता है।

5. कार्बनिक यौगिक में उपस्थित तत्त्वों का ज्ञान होने पर उसके क्रियात्मक समूह का कुछ अंश तक अनुमान लगाया जा सकता है तथा उसके अनुसार क्रियात्मक समूहों का परीक्षण किया जाता है।

उद्देश्य : दिए गए कार्बनिक यौगिक में उपस्थित क्रियात्मक समूह का परीक्षण करना।

प्रारम्भिक परीक्षण –

(i) भौतिक अवस्था

(ii) रंग

(ii) गंध

(iv) विलेयता

(v) ज्वलन परीक्षण

प्रेक्षण सारणी

क्र.सं.	प्रयोग	प्रेक्षण	निष्कर्ष

परिणाम : दिए गए कार्बनिक यौगिक में .... क्रियात्मक समूह उपस्थित है।

BSER

अध्याय–19

उर्वरकों में अम्लीय एवं क्षारकीय मूलकों का परीक्षण

TEST OF ACIDIC AND BASIC RADICALS IN FERTILIZERS

गुणात्मक विश्लेषण में प्रयुक्त अभिक्रियाएं अधिकतर अकार्बनिक अम्लों, क्षारकों और लवणों की अनेक जलीय विलयनों में पारस्परिक अभिक्रियाएं हैं। कृषि में उपयोग होने वाले उर्वरकों में विभिन्न प्रकार के धनायन (NH_4^+, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} एवं Zn^{2+}) एवं ऋणायन (CO_3^{2-}, NO_3^-, Cl^- एवं CH_3COO^-) पाये जाते हैं, जिनका गुणात्मक विश्लेषण के द्वारा अध्ययन करके हम उपरोक्त धनायनों एवं ऋणायनों अर्थात क्षारकीय एवं अम्लीय मूलकों का पता लगा सकते हैं।

19.1 अम्लीय मूलकों का गुणात्मक विश्लेषण (Qualitative test of Acidic Redicals) –

(1) तनु H_2SO_4 से गुणात्मक परीक्षण (Qualitative test by dilute H_2SO_4)–

प्रयोग	प्रेक्षण	अनुमान
एक परखनली में थोड़ा सा उर्वरक लेकर उसमें तनु H_2SO_4 डालो। यदि कोई अभिक्रिया न हो तो धीरे–धीरे गर्म करो।	1. ठण्डे विलयन में तेजी से झाग का निकलना और रंगहीन व गंधहीन गैस का निकलना। उत्पन्न गैस को चूने के पानी में प्रवाहित करने पर वह दूधिया हो जाता हैं।	कार्बोनेट (CO_3^{2-})
	2. सिरके जैसी गंध आती है। लवण के जलीय विलयन में धीरे–धीरे $FeCl_3$ का उदासीन विलय डालें। विलयन का रंग गहरा लाल हो जाता है।	ऐसीटेट (CH_3COO^-)

निश्चयात्मक परीक्षण और उनकी रासायनिक अभिक्रियायें (Confermative Test and Chemical Reactions)–

1. कार्बोनेट – सभी कार्बोनेट अम्ल की क्रिया से अपघटित होकर कार्बन डाइ आक्साइड देते हैं, जिसको स्वच्छ चूने के पानी में से प्रवाहित करने पर वह (कैल्सियम कार्बोनेट के कारण) दूधिया हो जाता है। गैस को अधिक समय तक प्रवाहित करने से चूने का पानी पुनः रंगहीन हो जाता है, क्योंकि अब $Ca(HCO_3)_2$ (कैल्सियम बाइकार्बोनेट) बन जाता हैं जो जल में विलेय हैं।

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

2. ऐसीटेट –

(i) सभी ऐसीटेट अम्लों के साथ क्रिया कर ऐसीटिक अम्ल बनाते हैं, जिसमें सिरक जैसी गंधी होती हैं।

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$

(ii) लवण जलीय विलयन में $FeCl_3$ का उदासीन विलयन मिलाने में (फेरिक ऐसीटेट बनने के कारण) लाल अवक्षेप प्राप्त होता है। इसको उबालने से भास्मिक फेरिक ऐसीटेट बनने के कारण भूरा अवक्षेप प्राप्त होता है।

$$3CH_3COONa + FeCl_3 \longrightarrow (CH_3COO)_3Fe + 3NaCl$$

(iii) अपनी हथेली पर ठोस लवण और ऑक्सेलिक अम्ल 1 : 2 के अनुपात में मिश्रण लो और एक या दो बूंद जल मिलाकर गीला करके रगडों। सिरके जैसी गंधी आती है, जो ऐसीटिक अम्ल के समान है।

(iv) एक परखनली में ठोस पदार्थ लो। इसमें थोड़ा सान्द्र H_2SO_4 और एथिल एल्कोहल मिलाकर गर्म करो। फलों के समान मनमोहक गंध आती है। यह सुहावनी गंध एथिल ऐसीटेट बनने के कारण आती हैं।

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

नोट : कार्बोनेट का परीक्षण करते समय ताजा तैयार किया हुआ चूने का पानी प्रयोग में लाना चाहिए। CO_2 गैस एक मुड़ी हुई नली द्वारा प्रवाहित करनी चाहिए।

(2) सान्द्र H_2SO_4 से गुणात्मक परीक्षण (Qualitative Test by concentreated H_2SO_4)–

प्रयोग	प्रेक्षण	अनुमान
1. एक परखनली में थोड़ा सा उर्वरक लेकर उसमें सान्द्र H_2SO_4 डालो और गर्म करो।	1. रंगहीन गैस HCl जैसी तीव्र गंध निकलती हैं।	क्लोराइड (Cl^-) हो सकता है।
2. एक परखनली में थोड़ा सा उर्वरक लेकर उसमें MnO_2 और सान्द्र H_2SO_4 डालो और गर्म करो।	2. हल्के पीले–हरे रंग की गैस निकलती हैं।	क्लोराइड (Cl^-) हो सकता है।
3. परखनली में थोड़ा सा उर्वरक लेकर उसमें सान्द्र H_2SO_4 डालो और गर्म करो।	1. भूरे रंग के धूम्र निकलते है। 2. नली में कॉपर की छीलन डालकर गर्म करने से और अधिक धूम्र निकलते है।	नाइट्रेट (NO_3^-) हो सकता है।

निश्चयात्मक परीक्षण और उनकी रासायनिक अभिक्रियायें (Confermative Test and Chemical Reactions) –

1. क्लोराइड –

(i) एक परखनली में थोड़ा सा उर्वरक और सान्द्र H_2SO_4 डालकर गर्म करने से एक रंगहीन धूम्रयुक्त गैस HCl निकलती है, जिसकी तीव्र गंध होती है।

(ii) एक परखनली में थोड़ा सा उर्वरक लेकर उसके मुँह के पास NH_4OH (अमोनिया विलयन) में डुबोकर एक कांच की छड़ लाने पर NH_4Cl के गहरे श्वेत धूम्र बनते हैं।

(iii) एक परखनली में थोड़ा सा उर्वरक, ठोस $K_2Cr_2O_7$ और सान्द्र H_2SO_4 लेकर गर्म करने में क्रोमिल क्लोराइड CrO_2Cl_2 के भूरे–लाल वाष्प निकलते हैं। उनको जल में विलेय करने पर क्रोमिक अम्ल (H_2CrO_4) का पीला सा विलयन बनता है। इस विलयन में NH_4OH, ऐसीटिक अम्ल और लैड ऐसीटेट डालने से लैड क्रोमेट ($PbCrO_4$) का पीला अवक्षेप बनता है।

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 5H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_2Cl_2 + 4NaHSO_4 + 3H_2O + K_2SO_4$$

$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2CrO_4 + 2HCl$$

$$H_2CrO_4 + (CH_3COO)_2Pb \longrightarrow PbCrO_4 + 2CH_3COOH$$

(iv) लवण के जलीय विलयन (या सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष) में तनु HNO_3 डालकर $AgNO_3$विलयन मिलाने पर श्वेत गाढ़ा अवक्षेप प्राप्त होता है। यह अवक्षेप NH_4OH में पूर्णतया विलेय है और इसमें सान्द्र HNO_3 डालने से अवक्षेप पुनः प्राप्त होता है।

$$KCl + AgNO_3 \longrightarrow KNO_3 + AgCl$$

$$AgCl + 2NH_4OH \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + H_2O$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \longrightarrow AgCl + 2NH_4NO_3$$

2. नाइट्रेट –

(i) एक परखनली में थोड़ा सा उर्वरक और सान्द्र H_2SO_4 डालकर गर्म करने से हल्के लाल–भूरे धूम्र निकलते हैं। परखनली में थोड़ी–सी कॉपर की छीलन डालकर गर्म करने से भूरे धूम्र अधिक वेग के साथ निकलते हैं।

$$KNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4 + HNO_3$$

$$4HNO_3 \longrightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

$$Cu + 4HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO + 2H_2O$$

$$2NO + O \longrightarrow 2NO_2$$

19.2 क्षारकीय मूलकों का गुणात्मक विश्लेषण (Qualitative test of Basic Redicals) –

गुणात्मक विश्लेषण में क्षारकीय मूलकों को विभिन्न प्रकार के अविलेय यौगिक बनाने की क्षमता के आधार पर छः समूहों में विभाजित किया गया हैं।

समूह 0	NH_4^+
समूह I	Pb^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+}
समूह II (A)	Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}
समूह II (B)	As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}
समूह III	Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}
समूह IV	Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}
समूह V	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}
समूह VI	Mg^{2+}

समस्त अभिक्रियाएं विलयन में सम्पन्न होती हैं, अतः क्षारकीय मूलकों का परीक्षण करने के लिए लवण का विलयन बनाना बहुत महत्वपूर्ण है। इसके लिए लवण बारीक चूर्ण के रूप में होना चाहिए। यदि चूर्ण के रूप में न हो तो लवण को स्वच्छ खरल में पीसकर बारीक चूर्ण बना लेना चाहिए। लवण जल में अविलेय हो तो तनु HCl में विलयन बनाना चाहिए।

विलयन बनाने के लिए एक परखनली में लगभग 0.5 g लवण (उर्वरक) का बारीक चूर्ण लेकर उसमें 2 mL जल मिलाओ, उबालो और बूंद–बूंद करके सान्द्र HCl मिलाओ तथा लागातार हिलाते हुए इतना गर्म करो कि लवण (उर्वरक) पूर्ण रूप से विलेय हो जाये। यदि लवण (उर्वरक) विलेय न हो तो दूसरी परखनली में 0.5 g लवण (उर्वरक) लेकर दो mL सान्द्र HCl मिलाकर गर्म करो। इस प्रकार लवण (उर्वरक) विलेय हो जायेगा। किसी भी स्थिति में नाइट्रिक या सल्फ्यूरिक अम्ल में विलयन नहीं बनायें।

किसी भी एक समूह के सभी मूलकों को एक सामान्य अभिकर्मक, जिसे समूह अभिकर्मक कहते हैं, द्वारा अवक्षेपित किया जाता है। विलयन में समूह अभिकर्मक का आधिक्य मिलाया जाता है, जिससे कि उस समूह के सभी सदस्य अवक्षेपित हो जाते है, अब विलयन को छान लिया जाता है। अब विलयन में उस समूह के मूलक विद्यमान रहते हैं। यदि पहला समूह अनुपस्थित हो तब ही दूसरे समूह का परीक्षण करना चाहिए। अग्रिम सारणी के अनुसार एक समूह के पश्चात क्रम के अनुसार आगे समूह में बढ़ना चाहिए।

हम यहाँ पर NH_4^+, Cu^{2+}, Zn^{2+} , Ca^{2+} एवं Mg^{2+} क्षारकीय मूलकों जो कि क्रमश : 0, II, II (A), II (B), III, IV, V, एवं VI समूह के सदस्य हैं।

समूह संख्या	लवण/उर्वरक का विलयन+अभिकर्मक	समूह
0	लवण में NH_4^+ का अलग परीक्षण	NH_4^+
I	विलयन + तनु HCl	अवक्षेप I समूह Pb, Ag तथा Hg (अस) के श्वेत अवक्षेप।
II	विलयन + तनु $HCl + H_2S$	अवक्षेप II समूह i. काला – Hg (इक), Bi, Pb, Cu ii. नारंगी – Sb iii. पीला – Cd तथा As iv. गंदा पीला – Sn (इक) v. भूरा – Sn (अस) के सल्फाइड
III	विलयन + तनु HNO_3 (एक या दो बूंदें) + ठोस NH_4Cl + NH_4OH आधिक्य में	अवक्षेप III समूह i. लाल–भूरा – Fe ii. हरा – Cr iii. श्वेत – Al के हाइड्रॉक्साइड
IV	क्षारकीय विलयन + सान्द्र H_2S	अवक्षेप IV समूह i. गन्दा श्वेत – Zn ii. बादामी रंग या हल्का भूरा – Mn iii. काला – Co, Ni के सल्फाइड
V	क्षारकीय विलयन + $(NH_4)_2CO_3$	अवक्षेप V समूह श्वेत अवक्षेप – Ba, Sr, Ca के कार्बोनेट
VI	क्षारकीय विलयन + NaH_2PO_4	अवक्षेप VI समूह श्वेत – Mg

अमोनियम आयन (समूह शून्य) –

अमोनियम आयन की (NH_4^+) अभिक्रिया –

अमोनियम आयन की उपस्थिति का प्रारम्भ में ही परीक्षण कीजिए।

0.2 g प्रारम्भिक पदार्थ में 2 mL सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन मिलाओं और गर्म करो। अमोनिया गैस निकलती है– NH_4^+ निश्चित

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$$

कॉपर समूह (समूह II - A) –

क्यूप्रिक आयन (Cu^{2+}) की अभिक्रियायें –

1. हाइड्रोजन सल्फाइड के साथ क्यूप्रिक सल्फाइड CuS का काला अवक्षेप प्राप्त होता है, जो गर्म तनु नाइट्रिक अम्ल में विलेय हैं।

$$CuSO_4 + H_2S \longrightarrow CuS + H_2SO_4$$

$$3CuS + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2NO + 3S$$

2. अमोनियम हाइड्रॉक्साइड के साथ बेसिक कॉपर सल्फेट $[CuSO_4Cu(OH)_2]$ का हल्के नीले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है जो अमोनियय हाइड्रॉक्साइड के आधिक्य में विलेयशील संकर यौगिक में परिणित हो जाता है। इस विलयन का रंग गहरा नीला होता है।

BSER

$$2CuSO_4 + 2HN_4OH \longrightarrow CuSO_4.Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

$$CuSO_4 + Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_4OH \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_4]\,SO_4 + 8H_2O$$

3. पोटैशियम फैरोसायनाइड विलयन के साथ क्यूप्रिक फैरोसायनाइड का गहरा भूरा (चॉकलेटी) अवक्षेप प्राप्त होता है।

$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4$$

4. क्यूप्रिक लवण के विलयन में लोहे की कील, ब्लेड या लोह चूर्ण डालने पर धात्विक कॉपर का अवक्षेपण हो जाता है।

$$CuSO_4 + Fe \longrightarrow FeSO_4 + Cu\downarrow$$

जिंक समूह (समूह IV) –

इस समूह के आयनों का, क्षारकीय माध्यम में H_2S गैस प्रवाहित करने से, उनके सल्फाइडों का अवक्षेपण हो जाता हैं।

जिंक आयन (Zn^{2+}) की अभिक्रियाएं –

1. हाइड्रोजन सल्फाइड के साथ क्षारकीय विलयन में जिंक सल्फाइड (ZnS) का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है, जो तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में विलेय है। उदासीन विलयन में आंशिक अवक्षेप होता है।

$$ZnSO_4 + H_2S \longrightarrow ZnS + H_2SO_4$$

2. सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ जिंक हाइड्रॉक्साइड विलयन का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता और अभिकर्मक के आधिक्य में विलयनशील सोडियम जिंकेट बन जाता है।

$$ZnCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2NaCl$$
$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2(ZnO_2) + 3H_2O$$

3. पोटैशियम फैरोसायनाइड के साथ जिंक फैरोसायनाइड का श्वेत अवेक्षप प्राप्त होता है।

कैल्सियम समूह (समूह V) –

कैल्सियम आयन (Ca^{2+}) की अभिक्रियाएं –

1. अमोनियम कार्बोनेट विलयन के साथ कैल्शियम कार्बोनेट का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है जो ऐसीटिक अम्ल, तनु अम्ल और कार्बोनिक अम्ल युक्त जल में विलेय है।

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2NH_4Cl$$
$$CaCO_3 + 2CH_3COOH \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + CO_2 + H_2O$$
$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

2. अमोनियम ऑक्सेलेट विलयन के साथ कैल्शियम ऑक्सेलेट (CaC_2O_4) का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है।

$$Ca(CH_3COO)_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow CaC_2O_4 + 2CH_3COONH_4$$

नोट : इस समूह के परीक्षण में समूह अभिकर्मक डालने से पहले विलयन क्षारकीय होना चाहिए।

मैग्नीशियम समूह (समूह VI) –

मैग्नीशियम आयन (Mg^{2+}) की अभिक्रियाएं –

1. डाइसोडियम हाइड्रोजन फॉस्फेट विलयन के साथ अमोनियम हाइड्रॉक्साइड (NH_4OH) की उपस्थिति में मैग्नीशियम अमोनियम फॉस्फेट का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है। विलयन के अति संतृप्त हो जाने की प्रवृत्ति के कारण तनु विलयन में अवक्षेपण धीरे–धीरे होता है।

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH \rightarrow Mg(NH_4)PO_4 + 2NaCl + H_2O$$

2. मैग्नीशियम आयन के तनु क्षारकीय विलयन में टाइटन यैलो अभिकर्मक (एक रंजक है) मिलाने पर गहरा लाल विलयन या अवक्षेप प्राप्त होता है।

3. **शुष्क परीक्षण –** चारकोल–कोबाल्ट नाइट्रेट परीक्षण में गुलाबी अवक्षेप बनता हैं।

$$MgO + CoO \longrightarrow CoO.MgO$$

नोट – अघुलनशील और बाधाकारी मूलक नहीं दिए जायें तथा एक समूह के दो धनायन एवं दो ऋणायन साथ नहीं दिये जायें।

19.3 साधारण उर्वरकों में ऋणायन एवं धनायन की पहचान (Identification of Cations and Anions in Fertilizer) –

उर्वरक विभिन्न धनायनों एवं ऋणायनों से मिलकर बने होते हैं। इन उर्वरकों को मृदा में मिलाने पर ये अपने धनायन एवं ऋणायन में मुक्त होते हैं। कुछ धनायनों एवं ऋणायनों को पौधे सीधे ग्रहण करते हैं लेकिन कुछ पर विभिन्न सूक्ष्म जीवों की क्रिया द्वारा पौधों का उपलब्ध रूप (Available Form) बनता हैं। अतः उनकी पहचान करना आवश्यक है।

BSER

यहां उर्वरकों के उन धनायनों एवं ऋणायनों की पहचान दी जा रही हैं जिनका प्रयोगशाला में आसानी से विश्लेषण किया जा सकता है। उदारणार्थ –

क्र.सं.	उर्वरक का नाम	सूत्र	धनायन	ऋणायन
1.	अमोनियम सल्फेट	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4^+	SO_4^{2-}
2.	अमोनियम क्लोराइड	NH_4Cl	NH_4^+	Cl^-
3.	अमोनियम डाइहाइड्रोजन फॉस्फेट	$NH_4H_2PO_4$	NH_4^+	$H_2PO_4^-$
4.	डाइ अमोनियम हाइड्रोजन फॉस्फेट	$(NH_4)_2HPO_4$	NH_4^+	HPO_4^{2-}
5.	सोडियम नाइट्रेट	$NaNO_3$	Na^+	NO_3^-
6.	कैल्सियम नाइट्रेट	$Ca(NO_3)_2$	Ca^{2+}	NO_3^-
7.	पोटैशियम नाइट्रेट	KNO_3	K^+	NO_3^-
8.	अमोनियम नाइट्रेट	NH_4NO_3	NH_4^+	NO_3^-
9.	कैल्सियम कार्बोनेट, अमोनियम नाइट्रेट	$NH_4NO_3 + CaCO_3$	NH_4^+ व Ca^{2+}	NO_3^- व CO_3^{2-}
10.	अमोनियम सल्फेट, नाइट्रेट	$(NH_4)_2SO_4 + NH_4NO_3$	NH_4^+	NO_3^- व SO_4^{2-}
11.	सिंगल सुपर फॉस्फेट	$Ca(H_2PO_4)_2$	Ca^{2+}	$H_2PO_4^-$
12.	पोटैशियम क्लोराइड	KCl	K^+	Cl^-
13.	पोटैशियम सल्फेट	K_2SO_4	K^+	SO_4^{2-}
14.	पोटैशियम कार्बोनेट	K_2CO_3	K^+	CO_3^{2-}

उपर्युक्त सरणी का अध्ययन करने पर पता चलता है कि उर्वरको में उपस्थित ऋणायनों एवं धनायनों को निम्नानुसार वर्गीकृत किया जा सकता है –

आयन

- ऋणायन
  - तनु समूह
    - CO_3^{2-} कार्बोनेट
  - सान्द्र समूह
    - Cl^- क्लोराइड
    - NO_3^- नाइट्रेट
  - अभिकर्मक
    - SO_4^{2-} सल्फेट
    - $H_2PO_4^-$, HPO_4^- फॉस्फेट
- धनायन
  - NH_4^+ अमोनियम
  - Na^+ सोडियम
  - Ca^{++} कैल्सियम
  - K^+ पाटैशियम

BSER

प्रयोग –

उद्देश्य – दिए गए उर्वरक में उपस्थित एक ऋणायन एवं धनायन की पहचान करना।

(1) आवश्यक सामग्री –

(अ) उपकरण –

(क) परखनली। (ख) परखनली स्टैण्ड। (ग) परखनली होल्डर।

(ब) विभिन्न अभिकर्मक

(2) प्रेक्षण सारणी –

ऋणायनों की पहचान करना –

क्र.सं.	प्रयोग	प्रेक्षण	निष्कर्ष
	प्रारम्भिक परीक्षण (तनु समूह)		
(i)	एक परखनली में उर्वरक का थोड़ा सा चूर्ण लेकर उसमें तनु H_2SO_4 डालिये। आवश्यक हो तो धीरे–धीरे गर्म कीजिए	तेजी से झाग के साथ रंगहीन, गंधहीन गैस निकलती हैं।	CO_3^{2-} हो सकता हैं।
	निश्चयात्मक परीक्षण		
(ii)	उत्पन्न गैस को चूने के पानी में प्रवाहित करने पर।	दूधिया हो जाता है।	CO_3^{2-} निश्चित है।
(iii)	गैस को अधिक देर तक चूने के पानी में प्रवाहित करने पर।	दूधिया रंग गायब हो जाता है।	CO_3^{2-} निश्चित है।
	प्रारम्भिक परीक्षण (सान्द्र समूह)		
(i)	एक परखनली में उर्वरक का थोड़ा सा चूर्ण लेकर उसमें सान्द्र H_2SO_4 डालिये। आवश्यक हो तो गर्म कीजिये।	रंगहीन, धूम्रयुक्त, तीव्र गंध वाली गैस निकलती हैं।	Cl^- हो सकता हैं।
	निश्चयात्मक परीक्षण		
(ii)	परखनली के मुंह पर गैस निकलते समय NH_4OH से भीगी छड़ लाने पर।	श्वेत धूम्र बनते हैं।	Cl^- निश्चित है।
(iii)	(अ) उर्वरक का चूर्ण + तनु HNO_3 + $AgNO_3$ का विलयन मिलाने पर।	दही जैसा श्वेत अवक्षेप बनता हैं।	Cl^- निश्चित है।
	(ब) अवक्षेप में NH_4OH का विलयन तथा HNO_3 डालने पर।	अवक्षेप पूर्णतया घुल जाता है तथा HNO_3 से वापस अवक्षेप आता हैं।	Cl^- निश्चित है।
(iv)	क्रोमाइल क्लोराइड परीक्षण करने पर।	लाल रंग के वाष्प निकलते हैं।	Cl^- निश्चित है।
	प्रारम्भिक परीक्षण		
(i)	एक परखनली में उर्वरक का थोड़ा सा चूर्ण लेकर उसमें सान्द्र H_2SO_4 डालकर गर्म करने पर।	भूरे रंग के धूम्र निकलते हैं।	NO_3^- हो सकता हैं।
	निश्चयात्मक परीक्षण		
(ii)	उक्त परखनली के विलयन में तांबे की छीलन डालकर गर्म करने पर।	गहरे भूरे रंग के अधिक धूम्र निकलते हैं।	NO_3^- निश्चित है।
(iii)	वलय परीक्षण (Ring Test)– उर्वरक के चूर्ण का जलीय विलयन + ताजा बना हुआ $FeSO_4$ का विलयन डालकर परखनली की दीवार के सहारे धीरे–धीरे सान्द्र H_2SO_4 को बूंद–बूंद कर डालने पर।	दोनों द्रव के मिलने की सतह पर काले भूरे रंग का छल्ला बनता हैं।	NO_3^- निश्चित है।

BSER

	प्रारम्भिक परीक्षण (अभिकर्मक समूह)		
(i)	उर्वरक के चूर्ण का जलीय विलयन + कुछ बूंदें तनु HNO_3 मिलाकर थोड़ी सी मात्रा $BaCl_2$ का विलयन मिलाने पर।	दही जैसा श्वेत अवक्षेप आता हैं।	SO_4^{2-} हो सकता हैं।
	निश्चयात्मक परीक्षण –		
	अवक्षेप के दो भाग करें–		
(ii)	(अ) एक भाग में सान्द्र HNO_3 मिलाकर उबालने पर।	अवक्षेप अविलेय रहता हैं।	SO_4^{2-} निश्चित है।
	(ब) दूसरे भाग में सान्द्र HCl मिलाकर उबालने पर।	अवक्षेप अविलेय रहता है।	SO_4^{2-} निश्चित है।
	निश्चयात्मक परीक्षण :–		
(i)	उर्वरक का चूर्ण + 2 mL सान्द्र HNO_3 अम्ल + 2 mL अमोनियम मोलिब्डेट का विलयन मिलाकर गर्म करने पर।	पीले रंग का अवक्षेप बनता है।	PO_4^{3-} निश्चित है।
(ii)	परखनली में उर्वरक का चूर्ण + 10 mL आसुत जल डालकर हिलायें। इसमें से 2 mL छनित लेकर + 1 mL का घोल डालें।	पीले रंग का अवेक्षप बनता हैं।	
(iii)	अवक्षेप में तनु डालने पर	अवक्षेप घुल जाता है या दूधिया घोल बनता हैं।	PO_4^{3-} निश्चित है। (SSP के फॉस्फेट निश्चित है)

धनायनों की पहचान करना

क्र.सं.	प्रयोग	प्रेक्षण	निष्कर्ष
	हथेली परीक्षण		
(i)	उर्वरक का थोड़ा सा चूर्ण + खाने का चूना मिलाकर हथेली पर रगड़कर सूंघने पर।	अमोनिया की गंध आती हैं।	NH_4^+ हो सकता है।
	प्रारम्भिक परीक्षण		
(ii)	परखनली में लगभग 1 g उर्वरक का चूर्ण लें तथा इसमें लगभग 2 mL 40% NaOH का घोल डालकर सूंघने पर।	अमोनिया की गंध आती है।	NH_4^+ निश्चित हैं।
	निश्चयात्मक परीक्षण		
(iii)	परखनली के मुंह पर गैस निकलते समय लाल लिटमस पत्र लाने पर।	लाल लिटमस पत्र नीला हो जाता है।	NH_4^+ निश्चित है।
(iv)	गैस को नैसलर अभिकर्मक में प्रवाहित करने पर।	भूरा अवक्षेप आता है।	NH_4^+ निश्चित है।
	निश्चयात्मक परीक्षण		
(i)	परखनली में लगभग 1 g उर्वरक का चूर्ण लेकर उसमें लगभग 10 mL आसुत जल मिलायें। इसे अच्छी तरह हिलाकर छानें। दूसरी परखनली में 2 mL छनित लेकर उसमें कुछ मात्रा कोबाल्ट नाइट्रेट अभिकर्मक की डालने पर।	पीला अवक्षेप आता है।	K^+ निश्चित है।
(ii)	उपर्युक्त बिन्दू (i) में से परखनली में लगभग 1 mL छनित लेकर इसमें 2 mL फार्मेल्डिहाइड (40%)	पीला अवक्षेप आता है।	K^+ निश्चित है।

BSER

	डालकर कुछ मिनट रख दें तथा इसे उदासीन करने हेतु NaOH का घोल तब तक डालें जब तक कि विलयन का रंग पीला न हो जाये। अब इसमें लगभग 1 mL कोबाल्ट नाइट्रेट अभिकर्मक डालने पर।		
	निश्चयात्मक परीक्षण		
(i)	परखनली में लगभग 2 g उर्वरक का चूर्ण लेकर उसमें लगभग 5 mL आसुत जल मिलायें। इसे अच्छी तरह हिलाकर छानें। 1 mL छनित परखनली में लेकर इसमें पोटेशियम पायरोएन्टीमोनेट डालकर अच्छी तरह हिलायें तथा कुछ मिनट के लिए इसे स्थिर रख दें।	परखनली के पेंदे तथा सतह पर श्वेत क्रिस्टलीय अवक्षेप जम जाता है।	Na^{+} निश्चित है।
	प्रारम्भिक परीक्षण		
(i)	उर्वरक का विलयन + NH_4Cl मिलाकर गर्म करें तथा ठण्डा होने पर NH_4OH आधिक्य में मिलाकर गर्म करें। इसमें अमोनियम कार्बोनेट का विलयन अवक्षेपण पूर्ण होने पर मिलाये।	श्वेत अवक्षेप आता है।	Ca^{2+} उपस्थित है।
	निश्चयात्मक परीक्षण		
(ii)	अवक्षेप को गर्म जल से धोकर तनु CH_3COOH में घोलकर दो भागों में बांट लें।		
	(अ) विलयन में अमोनियम ऑक्जलेट मिलाकर गर्म करने पर।	श्वेत अवक्षेप आता है।	Ca^{2+} निश्चित है।
	(ब) विलयन में तनु $H_2SO_4 + KMnO_4$ का विलयन मिलाकर गर्म करने पर।	गुलाबी बैंगनी रंग आता हैं।	Ca^{2+} निश्चित है।
	(स) श्वेत अवक्षेप से ज्वाला परीक्षण करने परं।	ईंट जैसा लाल रंग आता हैं।	Ca^{2+} निश्चित है।

(3) परिणाम

दिए गए उर्वरक के नमूने सं. .... में एक ऋणायन तथा एक धनायन निम्नलिखित है –

ऋणायन .... धनायन..

(4) सावधानियाँ

1. **अमोनियम** आयन को गर्म करके हटाया जा सकता है।
2. उपकरण, अभिकर्मक एवं आसुत जल किसी प्रकार से प्रदूषित न हों।

नोट : मूलकों के अन्य परीक्षण प्रयोगशाला में उपलब्ध अभिकर्मकों के आधार पर किये जा सकते हैं।

BSER