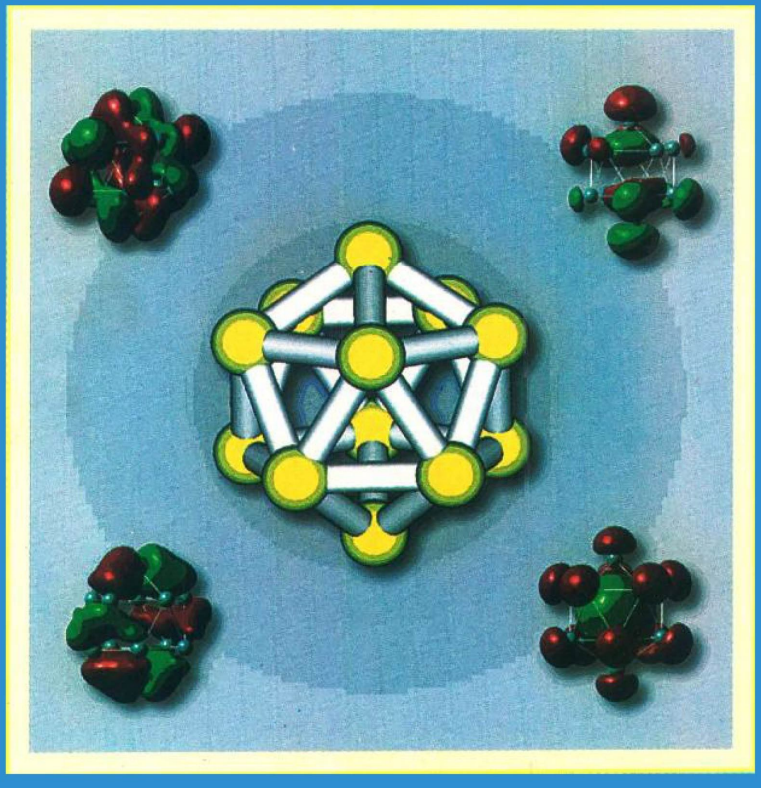
CH - 03

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा



भौतिक रसायन

2

CH-03

रसायन विज्ञान

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

भौतिक रसायन 2

इकाई सं.	इकाई	पृष्ठ सं.
1.	द्रव अवस्था	5–29
2.	ठोस अवस्था	30–52
3.	क्रिस्टल द्वारा X-किरणों का विवर्तन	53–70
4.	कोलायाडी अवस्था	71–95
5.	ठोसों में द्रव-जेल	96–114
6.	रासायनिक बलगतिकी भाग - I	115–140
7.	रासायनिक बलगतिकी भाग - II	141–154
8.	रासायनिक बलगतिकी भाग - III	155–168
9.	रासायनिक बलगतिकी भाग - IV	169–189
	पारिशिष्ट - 1	190
	पारिशिष्ट - 2	191–194

पाठ्यक्रम अभिकल्प समिति

अध्यक्ष

प्रो. (डॉ.) नरेश दाधीच
कुलपति
वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय,
कोटा(राजस्थान)

संयोजक/ समन्वयक एवं सदस्य

विषय समन्वयक
प्रो. सी. के. ओझा
निदेशक अकादमिक
महात्मा गांधी इंस्टीट्यूट ऑफ एप्लाइड साइंसेज, जयपुर (राज.)

सदस्य सचिव / समन्वयक
डॉ. अशोक शर्मा
सह आचार्य, राजनीति विज्ञान
वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

सदस्य

1. **प्रो. पी.एन. कपूर**
   रसायन विज्ञान विभाग
   दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली
2. **प्रो. रेणुका जैन**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
3. **प्रो. आर.सी. श्रीवास्तव**
   रसायन विज्ञान विभाग
   लखनऊ विश्वविद्यालय, लखनऊ
4. **प्रो. वी.एन. पाठक**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
5. **प्रो. पी.एस. वर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
6. **डॉ. आई. के. शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
7. **डॉ. रोमिला करनावत**
   रसायन विज्ञान विभाग
   वैदिक कन्या स्नातकोत्तर महाविद्यालय, जयपुर
8. **डॉ. के.के. शर्मा**
   सेवानिवृत्त, उपप्राचार्य
   (कॉलेज शिक्षा, राज. सरकार) अजमेर

सम्पादन तथा पाठ लेखन

सम्पादक

प्रो. पी.एस. वर्मा
डीन, विज्ञान संकाय
विभागाध्यक्ष, रसायन विज्ञान विभाग
राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

लेखक

1. **डॉ. डी.एस. जैन**
   पूर्व सह आचार्य
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
2. **डॉ. आर.एन. जाट**
   सह आचार्य गणित विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
3. **डॉ. रोमिला करनावत**
   विभागाध्यक्ष, रसायन विज्ञान विभाग
   वैदिक कन्या स्नातकोत्तर महाविद्यालय, जयपुर
4. **डॉ. सपना शर्मा**
   विभागाध्यक्ष, रसायन विज्ञान विभाग
   महात्मा गांधी इंस्टीट्यूट ऑफ एप्लाइड साइंसेज, जयपुर

अकादमिक एवं प्रशासनिक व्यवस्था

प्रो. नरेश दाधीच	**प्रो. अनाम जेटली**	**प्रो. पी. के. शर्मा**
कुलपति	निदेशक	निदेशक
वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय,कोटा	संकाय विभाग	पाठ्य सामग्री उत्पादन एवं वितरण विभाग

पाठ्यक्रम उत्पादन

योगेन्द्र गोयल
सहायक उत्पादन अधिकारी
वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

उत्पादन दिसम्बर 2007

इस सामग्री के किसी भी अंश को व.म.खु.वि. कोटा की लिखित अनुमति के बिना किसी भी रूप में अथवा मिमियोग्राफी(चक्रमुद्रण) द्वारा या अन्यत्र पुनः प्रस्तुत करने की अनुमति नहीं है।

व.म.खु.वि. कोटा के लिये कुलसचिव व.म.खु.वि. कोटा (राज.) द्वारा मुद्रित एवं प्रकाशित

प्रस्तावना

यह पुस्तक वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय कोटा द्वारा निर्धारित पाठ्यक्रमानुसार स्नातक स्तर प्रथम वर्ष के विद्यार्थियो के उपयोग हेतु प्रस्तुत है।

इस पुस्तक में भौतिक रसायन के मूलभूत सिद्धान्तों को सुग्राह्य रूप में तथा व्यावहारिक उदाहरणों द्वारा समझाने का प्रयास किया गया है ताकि विषयवस्तु को सरलता से समझ कर ज्ञानार्जन किया जा सके । विभिन्न इकाइयों में यथास्थान समुचित चित्रों एवम् सरणियों का समावेश किया गया है जिससे विषय की रोचकता बनी रहे । महत्त्वपूर्ण शीर्षक एवम् पदों के अंग्रेजी समानान्तर शब्दों को उपयुक्त स्थान पर कोष्ठक व शब्दावली में प्रदर्शित किया गया है ताकि संदर्भ ग्रन्थों से सहायता लेने में सुविधा रहे ।

गणितीय व्युत्पन्न एवम् संख्यात्मक प्रश्नों का समुचित हल सरलतापूर्ण समावेशित किया है जिससे विषय की उचित व्याख्या की जा सके ।

प्रत्येक इकाई में बोध प्रश्न, अभ्यासार्थ प्रश्न, आंकिक प्रश्न तथा इनके हल संकेत और उत्तर भी दिये गये है।

संख्यात्मक मानों तथा लघुगुणक सारिणी की उपयोगिता के महत्व को ध्यान में रखते हुए पुस्तक के अन्त में इनका समावेश किया गया है।

पुस्तक के परिवर्धन के लिए शिक्षकों व विद्यार्थियों के सुझाव आमंत्रित है।

लेखकगण

इकाई-7

द्रव अवस्था

LIQUID STATE

इकाई की रूपरेखा

7.1 उद्देश्य

7.2 प्रस्तावना

7.3 अन्तराण्विक बल

- 7.3.1 आयन-आयन बल
- 7.3.2 आयन-द्विध्रुव बल
- 7.3.3 द्विध्रुक-द्विध्रुव बल
- 7.3.4 बल
- 7.3.5 प्रतिकर्षण बल

7.4 द्रवों का वर्गीकरण

7.5 द्रवों की संरचना

- 7.5.1 द्रव गैस का विस्तारित रूप
- 7.5.2 द्रव अवस्था में अव्यवस्था-बर्नेल का सिद्धान्त
- 7.5.3 द्रवों का आइरिंग सिद्धान्त

7.6 द्रव जल की संरचना

7.7 ठोस, द्रव और गैसों में संरचनात्मक भेद

7.8 द्रव क्रिस्टल

7.9 ठोस, द्रव क्रिस्टल और द्रव अवस्था में अन्तर

7.10 द्रव क्रिस्टलों का वर्गीकरण

- 7.10.1 स्मेक्टिक क्रिस्टल
- 7.10.2 नेमैटिक क्रिस्टल
- 7.10.3 मिश्रित द्रव क्रिस्टल
- 7.10.4 कोलेस्टीरिक द्रव क्रिस्टल
- 7.10.5 स्मेक्टिक, नेमैटिक व कोलेस्टीरिक प्रावस्था की संरचना

7.11 द्रव क्रिस्टलों का सिद्धान्त

7.12 द्रव क्रिस्टलों के अनुप्रयोग

7.13 सारांश

7.14 शब्दावली

7.15 संदर्भ ग्रन्थ

7.16 बोध प्रश्नों के उत्तर

7.17 अभ्यासार्थ प्रश्न

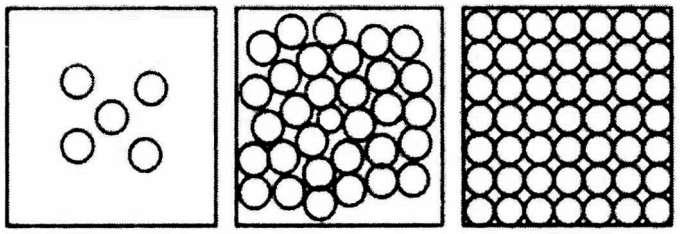
7.1 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पाएगें-

1. गैस व ठोस के मध्य की अवस्था, द्रव अवस्था के अभिलाक्षणिक गुण ।
2. द्रव अवस्था में पाये जाने वाले अन्तराण्विक बल ।
3. द्रव की संरचना के लिए विभिन्न सिद्धान्त ।
4. ठोस, द्रव व गैस में संरचनात्मक अन्तर ।
5. ठोस, द्रव क्रिस्टल व द्रव अवस्था में अन्तर ।
6. द्रव क्रिस्टलों का वर्गीकरण एवम् इनके अनुप्रयोग ।

7.2 प्रस्तावना (Introduction)

जैसा कि पूर्व अध्याय में अध्ययन कर चुके हैं कि द्रव्य की गैसीय अवस्था में अणुओं के मध्य दूरी बहुत अधिक होती है तथा इनमें परस्पर आकर्षण बल नगण्य होता है । ठोस अवस्था में अणु पूर्ण रूप से व्यवस्थित होते हैं, ये परस्पर प्रबल आकर्षण बल से बंधे हुए रहते हैं । द्रव को गैसीय व ठोस अवस्था के मध्य का माना जा सकता है जिसमें अणुओं के मध्य न तो इतनी दूरी होती है कि वे स्वतन्त्र रूप से विचरण कर सके और न ही ठोसों की तरह इनका आकार निश्चित होता है । द्रव के अणुओं में परस्पर इतना ही आकर्षण बल होता है कि द्रव एक निश्चित आयतन में रह सके (चित्र 7.1) ।



(अ) गैस (ब) द्रव (स) ठोस

चित्र 7.1 पदार्थ की अवस्थाओं का चित्रण

द्रव अवस्था, ठोस तथा गैस दोनों ही अवस्थाओं के साथ साम्यावस्था में रहती है । ठोस के गलनांक (Melting Point) अथवा द्रव के हिमांक (freezing point) पर द्रव व ठोस साम्यावस्था में रहते हैं । इसी प्रकार द्रव के वाष्पन अथवा क्वथन के समय द्रव और गैस दोनों अवस्थाएं परस्पर साम्य में रहती हैं । अत: द्रवों को हम संघनित गैस अथवा गलित ठोस मान सकते है । द्रव गैस की तरह बहने की प्रवृति रखते हैं इसी कारण दोनों का वर्गीकरण तरल (fluid) के अन्तर्गत किया जाता है किन्तु द्रव, गैस की तुलना में ठोस से गुणधर्मो में अधिक समानता दर्शाते हैं । द्रव के गुणों को निम्नलिखित तथ्यों के आधार पर समझाया जा सकता है -

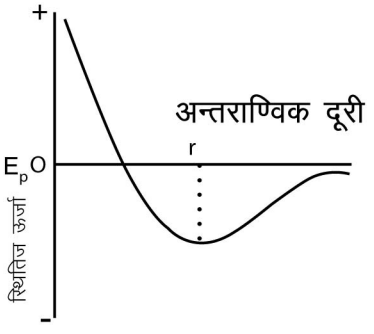
1. **घनत्व** (density) - सामान्यतया द्रव व ठोस अवस्था के घनत्व लगभग समान होते हैं लेकिन गैसीय अवस्था के घनत्व ठोस व द्रव की तुलना में बहुत कम होते है । उदाहरण के लिए 0^0C पर जल व बर्फ का घनत्व क्रमश 1.0 व 0.92 g cm^{-3} होता है जबकि 100 0^0C पर जल व

जलवाष्प का घनत्व 0.89 व 0.0008 g cm^{-3} होता है । इस प्रकार हम कह सकते हैं कि द्रवों व ठोसों की तुलना में गैसों में बहुत दुर्बल वान्डर वाल्स बल होता है ।

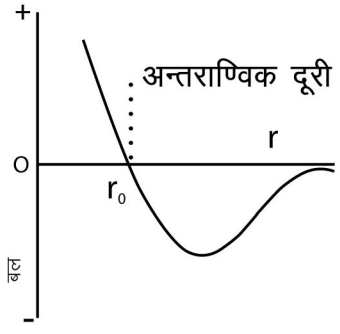
2. **विशिष्ट ऊष्मा** (Specific heat) - द्रवों व ठोसों की विशिष्ट ऊष्माओं के मान लगभग समान होते हैं किन्तु ये गैसीय अवस्था के मान से बहुत भिन्न होते हैं ।
3. **गलन और वाष्पन की ऊष्मा** (Heat of fusion and vaporisation) - सामान्यतया गलन की ऊष्मा का मान वाष्पन की ऊष्मा से बहुत कम होता है । उदाहरण के लिए बर्फ की गलन ऊष्मा 80 कैलोरी प्रति ग्राम है जबकि जल की वाष्पन ऊष्मा 540 कैलोरी प्रति ग्राम है ।
4. **आकार व आयतन** (Shape & Volume) - ठोस की तुलना में प्राय: द्रव के अणुओं में परस्पर आकर्षण बल कम होता है अत: इनका ठोस की भांति आकार निश्चित नहीं होता है । लेकिन गैस की तुलना में द्रव में आकर्षण बल अधिक होने के कारण इनका आयतन निश्चित रहता है ।
5. **संपीड्यता** (Compressibility) - ठोसों व द्रवों में अन्तराण्विक अथवा अन्तरपरमाण्विक दूरियाँ अधिक नहीं होती है, अत: इनमें संपीड्यता नगण्य होती है अर्थात् इनके आयतन पर दाब का प्रभाव अधिक नहीं पडता है ।
6. **विसरण** (Diffusion) - चूंकि द्रवों और ठोसों में अन्तराकर्षण बल गैसों की तुलना में प्रबल होता है अत: ठोसों में विसरण का गुण नहीं पाया जाता है तथा द्रवों में यह गुण होता तो है परन्तु अपेक्षाकृत कम होता है ।

7.3 द्रवों में अन्तराण्विक बल (Intermolecular forces in liquids)

उदासीन अणुओं के मध्य पाये जाने वाले आकर्षण बल को अन्तराण्विक बल कहते हैं । इस बल को वान्डर वाल्स बल अथवा संसजन बल (Cohesive force) भी कहते हैं ।
द्रवों में यह बल आप निम्न प्रकार से समझ सकते हैं ।



चित्र 7.2 (अ) अभिक्रिया करने वाले अणुओं की स्थितिज ऊर्जा का दूरी के साथ परिवर्तन



चित्र 7.2 (ब) अभिक्रिया करने वाले अणुओं के बल का दूरी के साथ परिवर्तन

यदि दो अणुओं के मध्य बल को हम F से व्यक्त करें तो

$$F = \frac{dE_p}{dr} \qquad \text{.....(7.1)}$$

यहाँ E_p स्थितिज ऊर्जा व r अन्तराण्विक दूरी है जब वे अनन्त दूरी पर स्थित हैं । यहाँ E_p लगभग शून्य है । जैसा कि आप चित्र 7.2 (अ व ब) में देख सकते हैं यहाँ कई प्रकार के अन्तराविण्वक बल है जो दूरी के साथ ऊर्जा में परिवर्तन दर्शाते हैं ।

इसके आधार पर ऊर्जा को दो भागों में विभाजित किया गया है - (i) लघु परास व (ii) दीर्घ परास । ये दोनों ही अणुओं के मध्य अन्तरक्रिया के परिणामस्वरूप है । लघु परास में दूरी के साथ ज्यादा परिवर्तन होता है (r^{-2} तक निर्भरता) जबकि दीर्घ परास में दूरी के साथ परिवर्तन बहुत कम होता है (r^{-2} तक निर्भरता) । अत: अणुओं में पायी जाने वाली विभिन्न विकीर्णित ऊर्जाएँ - आयन-द्विध्रुव (Ion-dipole), आयन प्रेरित द्विध्रुव (ion-induced dipole) तथा द्विध्रुव प्रेरित द्विध्रुव (dipole induced dipole) आदि इसी श्रेणी में आती है जिन्हें लघु व दीर्घ परास अन्तरक्रिया के आधार पर समझाया जा सकता है ।

7.3.1 आयन-आयन बल (Ion-Ion forces)

यदि r दूरी पर स्थिर दो आयन A व B जिनके आवेश क्रमश: $Z_A e$ व $Z_B e$ है तो इनमें उत्पन्न आकर्षण या प्रतिकर्षण बल निम्नलिखित व्युत्क्रम वर्ग नियम (Inverse square law) के आधार पर दिया जा सकता है -

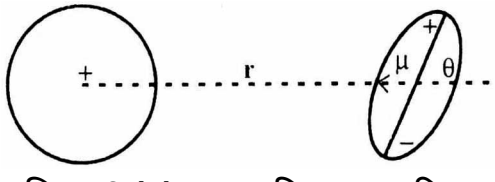
$$7F = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \qquad .....(7.2)$$

$$E_{p=} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r} \qquad .....(7.3)$$

यहाँ ε_0 निर्वात की पारगम्यता ε व विलायक का परावैद्युतांक स्थिरांक है । ε का मान निर्वात में उपस्थित आयनों के लिए शून्य तथा विलयन में उपस्थित आयनों के लिए कुछ संख्यात्मक मान होता हैं ।

7.3.2 आयन-द्विध्रुव बल (Ion-dipole force)

किसी आयन व द्विध्रुव की अन्तर्क्रिया को हम चित्रानुसार 73 (अ) में समझ सकते हैं ।



चित्र 7.3 (अ) आयन-द्विध्रुव अन्तरक्रिया

यदि आवेश व आयन के मध्य दूरी r हो और यह आवेश की लम्बाई से अधिक हो तो इनमें अन्तर्क्रिया के फलस्वरूप उत्पन्न बल, कोण θ पर निर्भर करता है जिसे हम निम्न सूत्रों द्वारा व्यक्त कर सकते हैं

$$F = \frac{Z_A e\mu\cos\theta Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} \qquad .....(7.4)$$

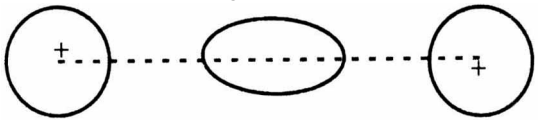
$$E_p = \frac{Z_A e \mu \cos\theta}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^2} \qquad \text{.....(7.5)}$$

यहाँ $Z_A e\ \mu$ द्विध्रुव आघूर्ण है ।

चूंकि कोई भी अणु में स्थिर द्विध्रुव नहीं होता है, अत: यदि इसे वैद्युत क्षेत्र की उपस्थिति में लाया जाये तो द्विध्रुव आघूर्ण पैदा किया जा सकता है । यदि विद्युत क्षेत्र की तीव्रता E, अणु की वैद्युत ध्रुवणता α हो तो प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण αE ग्रह होगा । इस प्रकार अब प्रेरित द्विध्रुव व आयन के मध्य आकर्षण होगा और इस स्थिति में स्थितिज ऊर्जा को निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त किया जाता है (चित्र 7.3 (ब) ।

$$E_p = \frac{\alpha (Z_A e)^2}{8\pi\varepsilon_\circ \varepsilon r^4} \qquad \text{.....(7.6)}$$

यहाँ r प्रेरित द्विध्रुव व अणु के मध्य दूरी है । किसी अणु के दोनों ओर समान आवेश वाले आयन उपस्थित होने पर प्रेरित द्विध्रुव उत्पन्न नहीं किया जा सकता है ।

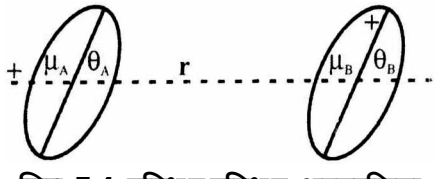


चित्र 7.3 (b) समान आवेशित आयन का प्रभाव

आयन-प्रेरित द्विध्रुव बल कमजोर व लघु परास आकर्षण बल होते हैं ।

7.3.3 द्विध्रुव-द्विध्रुव बल (Dipole-Dipole force) - यद्यपि ध्रुवीय अणु उदासीन होते हैं किन्तु फिर भी इनमें स्थायी द्विध्रुव रहता है और इनमें अन्तराकर्षण बल पाया जाता है । अणुओं की इस पारस्परिक अन्तर्क्रिया को द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्तर्क्रिया कहते हैं जिसकी ऊर्जा का परिमाण द्विध्रुवों के आपेक्षिक अभिविन्यास पर निर्भर करता है ।

यदि चित्रानुसार (चित्र 7.4) दो द्विध्रुव एक ही तल में r दूरी पर उपस्थित हों तथा r का मान द्विध्रुव की लम्बाई की तुलना में अधिक हो तो इनकी स्थितिज ऊर्जा निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त की जा सकती है -



चित्र 7.4 द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्तरक्रिया

$$E_{p=} \frac{\mu_A \mu_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^3} 2\cos\upsilon\theta_B - Sin\theta_A Sing\theta_B \qquad \text{.....(7.7)}$$

दोनों द्विध्रुवों के एक ही दिशा में विन्यासित होने पर आकर्षण बल अधिकतम होगा अत:

स्थितिज ऊर्जा $E_{p=}$ $\frac{\mu_A \mu_B}{2\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^3}$ .....(7.8)

सामान्यतया गैसीय व द्रव अवस्था में μ_A व μ_B प्राप्त द्विध्रुव आघूर्ण वाले अणुओं के मध्य अन्तरक्रिया की औसत स्थितिज ऊर्जा को निम्नलिखित सूत्र के द्वारा दिया जा सकता है -

$$E_{p=}\frac{\mu_A^{\,2}\mu_B^{\,2}}{2\pi^2\varepsilon_0^{\,2}\varepsilon^2 kTr^6} \qquad \text{.....(7.9)}$$

यहाँ बोल्टजमान स्थिरांक व T परम ताप है ।

चित्र 75. द्विध्रुव का उदासीन अणु पर प्रभाव

इसी प्रकार यदि द्विध्रुव अणु के सम्पर्क में कोई उदासीन अणु आता है तो वह भी प्रेरित होकर ध्रुवीय बन जाता है जिसके परिणामस्वरूप इनमें पारस्परिक अन्तरक्रिया से आकर्षण बल उत्पन्न हो जाता है (चित्र 7.5) अत: द्विध्रुव प्रेरित द्विध्रुव में परिणामी स्थितिज ऊर्जा E_p निम्न सूत्र द्वारा दी जाती है -

$$E_{p=}\frac{\alpha\mu^2}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon r^6} \qquad \text{.....(7.10)}$$

यहाँ α ध्रुवणता है जिसका मान आघूर्णित अणुओं हेतु $\mu^2/3KT$ से कम होता है । ऐसा ध्रुवीय व अध्रुवीय द्रवों के परस्पर मिश्रित नहीं होने के कारण होता है ।

7.3.4 प्रकीर्णन बल (Dispersion force) - कुछ उदासीन अणु ऐसे होते है जिनका द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होते हुए भी आकर्षण बल अनुभव करते हैं । इस बल को प्रकीर्णन बल कहते हैं । यदि दो अध्रुवीय अणु के मध्य एक औसत दूरी मान लें तो इलेक्ट्रॉन अस सममित होता है परन्तु किसी भी समय यह असमामित हो सकता है । अत: एक स्थिति में अणु एक दूसरे को आकर्षित कर द्विध्रुव की तरह कार्य कर सकते है । इस स्थिति में स्थितिज ऊर्जा को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते है

$$E_{p=}\frac{3h\upsilon_0\alpha^2}{4r^6} \qquad \text{.....(7.11)}$$

यहाँ h व υ_0 क्रमश प्लांक नियतांक व द्विध्रुव के लिए दोलन आवृति है । अत: ये बल भी वान्डर वाल्स बल को ही दर्शाते हैं ।

7.3.5 प्रतिकर्षण बल (Repulsion force) - सामान्यतया अन्तराण्विक आकर्षण बल लघु परास के होते है लेकिन अन्तरनाभिकीय दूरी कम होने पर अणुओं में प्रतिकर्षण बढ़ जाता है इसके परिणामस्वरूप उत्पन्न स्थितिज ऊर्जा निम्न समीकरण से प्राप्त करते हैं -

$$E_{p=}\frac{B}{r^n} \qquad \text{.....(7.12 अ)}$$

यहाँ B एक स्थिरांक है तथा n का मान 9 से 12 तक हो सकता है ।

अणुओं की कुल अन्तराण्विक ऊर्जा में आकर्षण व प्रतिकर्षण दोनों ही बलों का योगदान होता है अत: कुल ऊर्जा

$$E = Ar^{-6}+Br^{-n} \qquad \text{.....7.12ब}$$

यहाँ A व B स्थिरांक है । इस समीकरण (7.12ब) में प्रथम पद आकर्षण बल व दूसरा पद प्रतिकर्षण बल से सम्बन्धित है ।

बोध प्रश्न

1. द्रव अवस्था में अणुओं की अन्तरक्रिया के फलस्वरूप उत्पन्न ऊर्जा कितने प्रकार की होती है?

   .....

2. द्रवों में पाए जाने वाले मुख्य अन्तराण्विक बल दीजिए ।

   .....

3. द्विध्रुव प्रेरित द्विध्रुव की परिणामी स्थितिज ऊर्जा का सूत्र दीजिए ।

   .....

4. अणुओं की कुल अन्तराण्विक ऊर्जा का सूत्र दीजिए ।

   .....

नोट : आप अपने उत्तरों की जाँच इस इकाई के भाग 7.16 में दिए गए उत्तरों से मिलान कर करें।

7.4 द्रवों का वर्गीकरण (Classification of Liquids)

द्रवों को उनके अणुओं अथवा परमाणुओं के मध्य आश्रित कथन की प्रकृति के आधार पर चार भागों में वर्गीकृत किया गया है -

(i) आयनिक द्रव (Ionic Liquids) - इन द्रवों में कण आयन के रूप विद्यमान होते हैं । जैसे-गलित सोडियम क्लोराइड।

(ii) धात्विक द्रव (Metallic liquids) - इन द्रवों में गतिशील इलेक्ट्रॉनों के मध्य धनायन होते हैं जैसे- मर्करी, गलित धातु आदि ।

(iii) सगुणित द्रव (Associated liquids) - इनमें सहसंयोजी अणुओं की बड़ी संख्या हाइड्रोजन बंध द्वारा जुड़ी रहती है । जैसे जल, एल्कोहल आदि ।

(iv) सहसयोजी द्रव (Covalent liquids) - इनके अणुओं के मध्य संयोजन मुख्यत: वान्डर वाल्स बलों के द्वारा होता है । जैसे-ईथर, बेन्जीन व अन्य कार्बनिक द्रव ।

बोध प्रश्न

5. द्रव के कणों के मध्य उपस्थित बन्ध को प्रकृति के आधार पर कितने वर्गों में विभाजित किया गया?

नोट : आप अपने उत्तरों की जाँच इस इकाई के भाग 7.16 में दिए गए उत्तरों से मिलान कर करें।

7.5 द्रवों की संरचना (Structure of Liquids)

पदार्थ की गैसीय व ठोस अवस्था की संरचना का विस्तृत अध्ययन किया जा चुका है तथा इसके पक्ष में कोई सिद्धान्त भी दिए गए हैं किन्तु द्रव अवस्था का विस्तार से अध्ययन नहीं हुआ । इसीलिए इस अवस्था के लिए विकसित सिद्धान्त उपलब्ध नहीं है । डिबाई व शरर के अनुसार द्रवों के

X-किरण विवर्तन रो प्राप्त प्रारूप में ठोसों के समान काले व सफेद विसरित वलय प्राप्त होते है । अत: इससे यह सिद्ध होता है कि द्रव में अणुओं की कुछ व्यवस्था अर्थात् लघु परास नियमितता (Short range orderness) पायी जाती है जबकि ठोस में लघु व दीर्घ परास दोनों ही नियमितता पायी जाती है । आप जानते है कि द्रव में अन्तराण्विक दूरियाँ अधिक होती है जिसके फलस्वरूप इनके अणुओं की विचरण करने की क्षमता बढ जाती है । यह गुण ताप बढ़ाने के साथ-साथ बढ़ता है और अन्तत ये गैसीय अवस्था में परिवर्तित होने लगते हैं । इन्हीं तथ्यों के आधार पर द्रव की संरचना को समझने के लिए कुछ सिद्धान्त दिये गये जो निम्न हैं -

7.5.1 द्रव गैस का विस्तरित रूप (Liquids as an extension of the gas)

जब द्रव को किसी पात्र में रखा जाता है तो गैसों के समान यह पात्र की दीवारों पर दाब लगाता है तथा इसका परिणामी दाब शून्य हो जाता है अत: द्रव का केवल द्रव स्थैतिक दाब (hydrostatic pressure) ही होता है । इसी कारण द्रव में किसी बिन्दु पर हर दिशा से लगने वाला दाब समान होता है और द्रव को गैस के समान माना जा सकता है ।

जैसा कि आप पढ़ चुके है कि क्रान्तिक ताप पर द्रव व गैस अवस्थाओं के घनत्व समान हो जाते हैं अर्थात् द्रव का व्यवहार गैस के समान ही हो जाता है ।

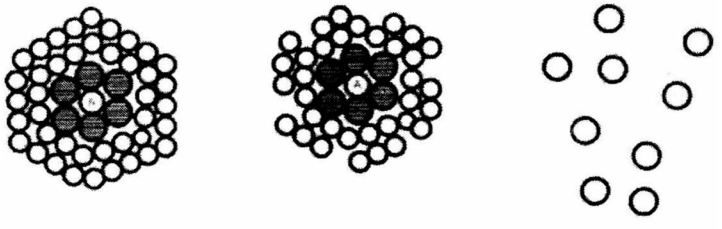
अत: वान्डर वाल्स समानीत अवस्था समीकरण

$$\pi + \frac{3}{\varphi^2}(3\varphi - 1) = 8\theta \qquad \text{...(7.13)}$$

जिसमें π समानीत दाब (reduced pressure), φ समानीत आयतन (reduced volume) और θ समानीत ताप (reduced pressure) है, गैसों के समान द्रवों के लिए भी लागू होती है । इस प्रकार द्रव को गैस का विस्तारित रूप माना जा सकता है ।

7.5.2 द्रव अवस्था में अव्यवस्था - बर्नेल का सिद्धान्त (Disorder in Liquid State-Bernal Theory)

यह सिद्धान्त द्रव के अणुओं की अव्यवस्था पर आधारित है । द्रवों के विवर्तन प्रारूप से हमें यह ज्ञात होता है कि द्रव अवस्था में कणों की व्यवस्था प्राय: ठोसों के समान होती है किन्तु द्रव में संकुलन ढीला होता है । इसमें कुछ ही न्यून कोण विवर्तन महत्तम पाये जाते हैं अर्थात् द्रव अवस्था में लघु परास (short range) व्यवस्था व दीर्घ परास (long range) अव्यवस्था पायी जाती है । ठोस, द्रव व गैस अवस्था के लिए जे.डी.बर्नल (J.D. Bernal) ने द्विविमीय मॉडल दिये जैसा कि चित्र 7.6 में दर्शाया गया है ।



(a) गैस (b) ठोस (a) द्रव

चित्र 7.6 बर्नेल सिद्धान्त पर आधारित पदार्थ की अवस्थाओं के द्विविमीय मॉडल

इस चित्र में ठोस अवस्था में केन्द्रीय कण A के चारों ओर छः कण व्यवस्थित है जबकि द्रव अवस्था में केवल पाँच कण ही व्यवस्थित होते है । इसे व्यवस्थित करने का कितना भी प्रयास किया जाय, यह क्रिस्टलीय ठोस जैसी व्यवस्थित नहीं हो सकती है । इस प्रकार आप समझ सकते हैं कि एक कण की अव्यवस्था दीर्घ परास में अव्यवस्था उत्पन्न करने के लिए पर्याप्त है । जैसा कि आप जानते है क्रिस्टलीय ठोस के गलनांक तीक्ष्ण (Sharp) व स्थिर होते हैं अर्थात् ठोस के गुणों में धीरे-धीरे परिवर्तन होकर द्रव अवस्था नहीं बनती है अपितु एक ही बिन्दु यह अव्यवस्था कणों द्वारा गतिज ऊर्जा पाकर तेजी से फैल कर द्रव अवस्था बना लेती है । इसी प्रकार गैस व्यवस्था में कोई निश्चित व्यवस्था नहीं होती है । अतः गैस अवस्था की एन्ट्रॉपी का मान द्रवों की तुलना में अधिक तथा द्रवों की एन्ट्रॉपी का मान ठोसों की तुलना में अधिक होता है ।

$S_s < S_l < S_g$

यहाँ S_s, S_l क्रमशः ठोस, द्रव व गैस अवस्था की एन्ट्रॉपी है ।

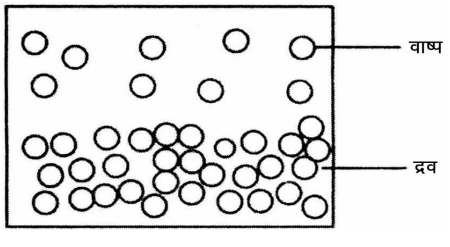
7.5.3 द्रवों का आइरिंग सिद्धान्त (Eyring theory of liquids)

आयरिंग (Eyring) ने सन् 1993 में द्रवों की संरचना के सम्बन्ध में एक मॉडल (चित्र 7.7) दिया जिसके अनुसार द्रवों के अणुओं के मध्य रिक्त स्थान होता है । इस रिक्त स्थान को मुक्त आयतन (free volume) कहते हैं । किसी द्रव में सामान्य ताप व दाब पर द्रव के कुल आयतन का लगभग 3 प्रतिशत मुक्त आयतन होता है ।

आयंरिग के अनुसार मुक्त आयतन आण्विक आकार के होते है तथा सम्पूर्ण द्रव में अनियमित रूप से वितरित होते हैं । रिक्त स्थान के निकटतम अणुओं का आचरण गैस के समान होता है जबकि रिक्त स्थान से पर्याप्त दूरी वाले अणु (ठोस के समान) व्यवस्थित संरचना प्रदर्शित करते हैं ।

यदि द्रव व ठोस अवस्था का मोलर आयतन क्रमशः V_l व V_s हो तो गैस के समान आचरण करने वाले अणुओं का अंश $\frac{V_l - V_s}{V_l}$ के बराबर होगा और शेष रहे अणुओं का अंश $\frac{V_s}{V_l}$ का व्यवहार ठोस के समान होगा।

इस प्रकार द्रव अवस्था गैस व ठोस अवस्था के मध्य की अवस्था होती है । द्रव का ताप बढाने पर, इसके अणु वाष्प में परिवर्तित हो जाते हैं जिससे वाष्प की सान्द्रता अर्थात् घनत्व बढ़ता जाता है और द्रव अवस्था में मुक्त आयतन बढ़ता जाता है । यह क्रम इस प्रकार तब तक चलता रहता है जब तक क्रान्तिक ताप जहाँ



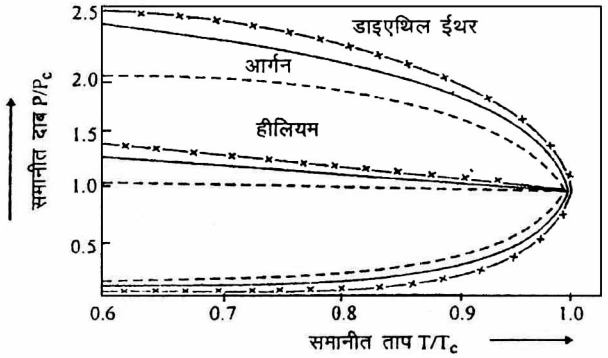
चित्र 7.7 आयरिंग के अनुसार द्रव सरचना का मॉडल

द्रव ओर वाष्प का घनत्व समान हो जाता है प्राप्त नहीं हो जाता । साम्यावस्था में द्रव और वाष्प का औसत घनत्व ρ_{av} लगभग स्थिर रहना चाहिए लेकिन वास्तव में ताप की वृद्धि के

साथ इसमें कमी आती है जिसे हम निम्नलिखित समीकरण 7.14 की सहायता से व्यक्त कर सकते हैं

$$\rho_{av} = \rho_0 - \alpha T \qquad .....(7.14)$$

जहाँ ρ_0 व α स्थिरांक हैं जो पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करते हैं । इस नियम को सर्वप्रथम कैलीटेट और मैथियास (L. Calletet & E. Mathias) ने सन् 1886 में दिया था । इसे रेखीय व्यास का नियम (Law of rectilinear diameter) कहते हैं । समानीत ताप व समानीत दाब पर कुछ गैसो व उनके द्रवों के लिए इस नियम को चित्र 7.8 के अनुसार दर्शाया जा सकता है ।



चित्र 7.8 रेखीय व्यास का नियम

आयरिंग और री (Eyring and Ree) के अनुसार किसी द्रव अवस्था की ऊष्माधारिता (C_v) निम्न समीकरण (7.15) के द्वारा दी जा सकती है ।

$$Cv = (\frac{Vs}{Vl})3R + (\frac{Vl - Vs}{Vl})\frac{3}{2}R \qquad .....(7.15)$$

यहाँ R गैस नियतांक है । इस समीकरण द्वारा परिकलित मान प्रायोगिक मानों के लगभग समान आते हैं जिससे इस सिद्धान्त की पुष्टि होती है ।

बोध प्रश्न

6. निम्नलिखित कथनों के लिए सत्य / असत्य बताएं-

(i) वान्डर वाल्स अवस्था समीकरण गैसों पर तो लागू होता है किन्तु द्रव पर नहीं ( )

(ii) द्रवों में लघु परिसर में कणों की क्रमिक अवस्था होती है । ()

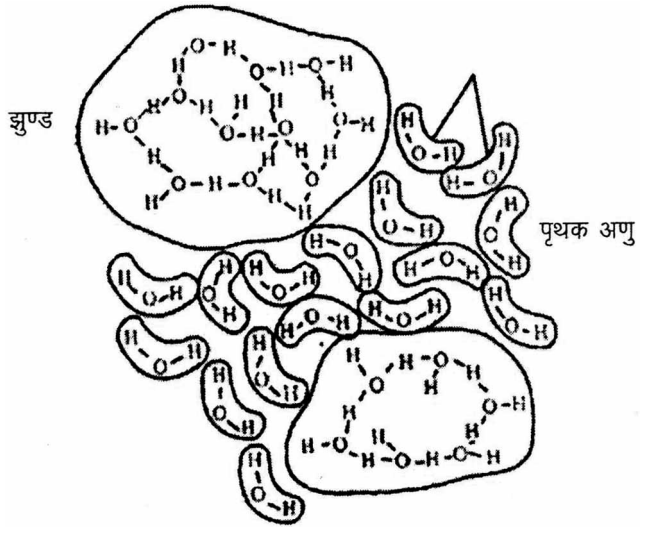
(iii) सामान्य ताप व दाब पर द्रव के कुल आयतन का लगभग 15% मुक्त आयतन होता है ()

(iv) क्रिस्टलीय ठोस को गरम करने पर अव्यवस्था तेजी से पूरे क्रिस्टल में फैल जाती है। जिससे एक ही बिन्दु पर गुणों में परिवर्तन आ जाता है।

नोट : आप अपने उत्तरों की जाँच इस इकाई के भाग 7.16 में दिए गए उत्तरों से मिलान कर करें।

7.6 द्रव की संरचना (Structure of Liquid Water)

सन् 1938 में द्रव जल की संरचना का सर्वप्रथम अध्ययन X-किरण विवर्तन विधि द्वारा विभिन्न तापमानों पर मॉर्गन तथा वारेन (Morgan and Warren) ने किया । इस अध्ययन के अनुसार द्रव के अणु



चित्र -7.9 द्रव जल की संरचना

लघु क्षेत्रीय क्रम में व्यवस्थित होते हैं । बर्फ की भांति जल के प्रत्येक अणु के चारों ओर अन्य जल के अणु चतुष्फलकीय क्रम में व्यवस्थित होते हैं । विभिन्न तापमानों पर जल में अणु के चारों ओर के अणुओं की समन्वय संख्या चार और पाँच के मध्य पायी जाती है (सारिणी 7.1) ।

सारिणी 7.1: विभिन्न तापमानों पर जल की समन्वयी संख्या

ताप ^{0}C में	1.5	1.3	3.4	6.3	8.3
समन्वयी संख्या	4.4	4.4	4.6	4.9	4.9

अत: बर्फ के पिघलने पर इसका नियमित चतुष्फलकीय ढाँचा टूट जाता है तथा इनके मध्य ओर जल के अणु प्रवेश कर जाते है । यद्यपि ताप बढ़ने के साथ-साथ अन्तराण्विक दूरी में वृद्धि होती है किन्तु समन्वयी संख्या बढ़ने के साथ-साथ घनत्व बढ़ जाता है । लगभग 4^0C के बाद, ताप में ओर वृद्धि करने पर अन्तराण्विक दूरी ज्यादा बढने के कारण घनत्व में कमी आ जाती है तथा साथ ही इसके अणुओं के मध्य हाइड्रोजन बन्ध टूट जाते है । अब जल, सामान्य द्रव की भांति व्यवहार दर्शाने लगता है । जल की संरचना को सर्वमान्य झुण्ड मॉडल द्वारा चित्र 7.9 में दर्शाया गया है ।

इसके अनुसार झुण्ड और एकाकी अणु व्यवस्था परस्पर अन्तर्परिवर्तित होती रहती है । अणुओं के झुण्ड के मध्य रिक्त स्थान में एकाकी अणु उपस्थित रहते है । अत: झुण्ड लगातार बनते व टूटते रहते हैं ।

7.7 ठोस. द्रव व गैसीय अवस्था में संरचनात्मक भेद (Structural differences between solid, liquid and gaseous state)

ठोस अवस्था में अवयवी कण नियमित रूप से व्यवस्थित होने के कारण गति के लिए स्वतन्त्र नहीं होते हैं जबकि द्रव के अणु कम्पन व घूर्णन गति तथा गैस के अणु स्थानान्तरण, कम्पन व घूर्णन गति के लिए स्वतन्त्र होते है । सामान्यतया संपीड्यता को संपीड्यता गुणांक द्वारा व्यक्त किया जाता है ।

एक निश्चित ताप पर दाब में इकाई वृद्धि के साथ किसी पदार्थ के आयतन में हुई कमी और उसके प्रारम्भिक आयतन के अनुपात को संपीड्यता गुणांक कहते है । यदि किसी ताप पर एक व P वायुमण्डल दाब पर द्रव का आयतन क्रमश: V_0 और V_p है तो संपीड्यता गुणांक

$$k = \frac{V_0 - V_p}{V_o(P-1)} \qquad \text{.....(7.16)}$$

$$V_p = V_p\ [1- k\ (P-1) \qquad \text{...(7.17)}$$

द्रवों में दाब में 10 से 20 गुना वृद्धि करने पर भी आयतन में कमी बहुत कम होती है और ठोस में तो यह नगण्य होती है ।

ताप बढ़ाने पर अन्तराण्विक दूरी में वृद्धि के कारण आयतन में वृद्धि होती है । इस तापीय प्रसार को तापीय प्रसार गुणांक के रूप में व्यक्त किया जाता है ।

एक निश्चित दाब पर 1^0C ताप बढ़ाने पर द्रव के आयतन में हुई वृद्धि और वास्तविक आयतन का अनुपात तापीय प्रसार गुणांक (α) कहलाता है । यदि स्थिर दाब पर 0^0C व t^0C ताप पर आयतन क्रमश V_0 व V_t हो तो

$$V_t = V_{0\ +}(1+\ \alpha\ t) \qquad \text{...(7.18)}$$

द्रवों में तापीय प्रसार गुणांक सामान्यतया धनात्मक होता है किन्तु कुछ द्रवों के लिए ताप की बहुत कम परास में α का मान ऋणात्मक भी होता है । उदाहरणार्थ जल के लिए 0^0C तक यह मान ऋणात्मक होता है ।

गैसों के लिए तापीय प्रसार गुणांक का मान, द्रवों की अपेक्षा बहुत अधिक होता है और ठोस में यह तापीय प्रसार गुणांक बहुत ही कम होता है ।

इस प्रकार आप द्रवों की संरचना, ठोस तथा द्रव के साथ तुलनात्मक रूप से समझ ही चुके हैं । इनकी संरचनाओं की विभिन्नताएं निम्न प्रकार से सारणीबद्ध है -

सारणी 7.2 ठोस द्रव और गैस में अन्तर क्रस. ठोस द्रव गैस

क्र.सं.	गुण	ठोस	द्रव	गैस
1.	आयतन व आकृति (Volume & Shape)	ठोस के कणों में प्रबल आकर्षण बल के कारण ये नियमित रूप से व्यवस्थित रहते हैं । अत: इनका	द्रव के कणों में ठोस की तुलना में आकर्षण बल कम होने के कारण आयतन तो निश्चित	गैस के कणों में अत्यन्त आकृति दुर्बल आकर्षण बल होने के कारण आयतन आकृति

		आयतन निश्चित होता है।	होता है किन्तु आकार निश्चित नहीं होता है ।	दोनों ही निश्चित नहीं होती है ।
2.	घनत्व (density)	ठोस के कणों के मध्य रिक्त स्थान नहीं होता है, ये पास-पास व्यवस्थित होते है। अत: इनका घनत्व अधिक होता है।	द्रव के कणों में ठोस की तुलना में कुछ रिक्त स्थान होता है । अत: इनके मध्य घनत्व कम होता है ।	गैस के कणों के मध्य रिक्त स्थान नहीं होता है अत: इनके मध्य घनत्व अपेक्षाकृत कम होता है ।
3.	संपीड्यता (Compressibillity)	ठोस के कणों में रिक्त स्थान नहीं होने के कारण संपीड्यता का गुण नहीं होता है	द्रवों में भी संपीड्यता का गुण गैसों के अपेक्षाकृत कम होता है ।	गैसों के मध्य रिक्त स्थान अधिक होने के कारण संपीड्यता का गुण अधिक होता है.
4.	विसरण (Diffusion)	ठोस के कणों के मध्य रिक्त स्थान नहीं होने के कारण विसरण का गुण नहीं पाया जाता है	द्रव के कणों में कुछ रिक्त स्थान होने के कारण एक द्रव का दूसरे द्रव में विसरण हो जाता है ।	गैस के कणों में अधिक रिक्त स्थान होने के कारण विसरण का गुण अधिक पाया जाता है ।
5.	श्यानता (Viscosity)	ठोस के कणों में श्यानता का गुण बिल्कुल नहीं पाया जाता हैं ।	द्रव के कणों में श्यानता का गुण सामान्यतया ऊपर से नीचे की ओर प्रवाह का पाया जाता है ।	गैस के कणों में श्यानता का गुण बहुत अधिक पाया जाता है । ये सभी दिशाओं में बह सकती है ।
6.	तापीय प्रसार और संकुचन (Thermal expansion and contraction)	सामान्यतया ठोस में तापीय प्रसार संकुचन बहुत कम होता है ।	द्रव में तापीय प्रसार एवम् संकुचन, गैसों से कम व ठोस से अधिक होता है ।	गैस में तापीय प्रसार व संकुचन अधिक होता है।
7.	पृष्ठ तनाव (Surface tension)	ठोस में पृष्ठ तनाव नहीं पाया जाता है ।	द्रव की सतह पर पृष्ठ तनाव होता है ।	गैस में पात्र की सभी दीवारों पर समान दाब होता है ।
8.	समदैशिक अथवा विषमदैशिक (Isotropy	क्रिस्टलीय ठोसों में कणों नियमित	द्रव में कणों की व्यवस्था नियमित	गैस में कणों की अनियमित

	or Anisotropy)	व्यवस्था के कारण ये विषमदैशिकता दर्शाते हैं ।	नहीं होने के कारण समदैशिकता दर्शाते है।	व्यवस्था के कारण समदैशिकता पायी जाती है ।

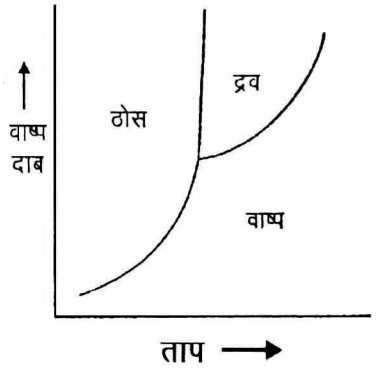
7.8 द्रव क्रिस्टल (Liquid Crystals)

सामान्यतया ठोस पदार्थ गरम करने पर एक निश्चित ताप (गलनांक) पर, द्रव अवस्था में परिवर्तित हो जाते हैं किन्तु कुछ ठोस पदार्थ ऐरने भी हैं जो गरम करने पर एक के बाद एक दो प्रावस्थाओं मे परिवर्तित होते हैं । सर्वप्रथम वे निश्चित ताप पर अपारदर्शी गाढ़ा (trubid) द्रव बनाते हैं जो गरम करने पर निश्चित ताप पर स्वच्छ द्रव अवस्था में परिवर्तित हो जाता है । इस प्रक्रम को विपरीत दिशा में चलाने पर अर्थात् ठण्डा करने पर समान निश्चित ताप पर पुन: दोनों अवस्थाएं प्राप्त हो जाती है । यह अपारदर्शी द्रव, प्रकाशिक गुणों में विषमदैशिकता दर्शाता हैं जबकि वास्तव में द्रव समदैशिक होते हैं अत: इसी आधार पर इन्हें द्रव क्रिस्टल (liquid crystal) कहा जाता है ।

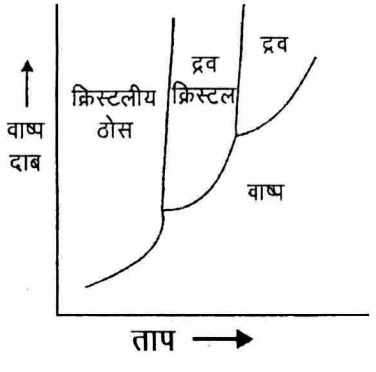
चूंकि द्रव क्रिस्टल में अधिकांश गुण जैसे श्यानता, पृष्ठ तनाव, गतिशीलता द्रवों के समान पाये जाते हैं न कि क्रिस्टलीय ठोस पदार्थो की तरह, अत: यह नाम इनके लिए उपयुक्त नहीं है और फिर इन्हें मीसोमॉर्फिक अवस्था (mesomorphic state जिसका तात्पर्य ग्रीक भाषा में मध्यवर्ती अवस्था से है) कहा जाने लगा । इस प्रकार पदार्थ की चार अवस्थाओं में साम्य निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है -

ठोस अवस्था $\rightleftharpoons$ मीसोमॉर्फिक अवस्था $\rightleftharpoons$ द्रव अवस्था $\rightleftharpoons$ गैसीय अवस्था
(द्रव क्रिस्टल)

इस प्रकार हम साधारण ठोस पदार्थो तथा उन ठोस पदार्थो के जो मीसोमॉर्फिक अवस्था को प्रदर्शित करते हैं के प्रावस्था परिवर्तन दाब-ताप वक्र द्वारा चित्रानुसार (7.10) दर्शा सकते हैं?



चित्र 7.10 (अ) साधारण पदार्थ के लिए प्रावस्था आरेख



चित्र 7.10 (ब) द्रव क्रिस्टलीय पदार्थो के लिए प्रावस्था आरेख

मीसोमॉर्फिक अवस्था प्रदर्शित करने वाले सामान्यतया लम्बी श्रृंखला वाले कार्बनिक यौगिक होते हैं जिनके सिरे पर - -OR, -COOR जैसे समूह तथा मध्य में -C = C-, -N , -N = NO - आदि हो । इस प्रकार के गुण को प्रदर्शित करने वाला प्रथम ठोस पदार्थ कोलेस्टिराइल

बेन्जोएट C_6 H_6 $COOH_{27}$ H_{45} था जिसकी खोज सन् 1888 में की गयी थी । यह 145 ^{0}C (संक्रमण ताप) पर मीसोमॉर्फिक अवस्था तथा 178^{0}C (गलनांक) पर द्रव अवस्था में परिवर्तित हो जाता है ।

$$\underset{(p\text{-कोलेस्टिराइल बेन्जोएट})}{A} \xrightleftharpoons[(145°C)]{\text{संक्रमण ताप}} \underset{\text{(मीसोमॉर्फिक अवस्था)}}{B} \xrightleftharpoons[(178°C)]{\text{गलनांक}} \underset{\text{(स्वच्छ द्रव)}}{C}$$

मीसोमॉर्फिक अवस्था दर्शाने वाले कुछ यौगिक सारणी (7.3) में दिये गये है ।

सारणी 7.3 मीसोमाफर्फिक अवस्था दर्शाने वाले यौगिक

क्र.स.	यौगिक	संक्रमण ताप (^{0}C)	गलनांक (^{0}C)
1.	ऐनोसैल्डेजीन ($CH_3OC_6H_6H_4CH{:}NNCH{:}C_6$ H_4 OCH_3)	165	180
2.	p-एजोक्सीएनिसॉल ($CH_3OC_6H_6H_4NO{:}NC_6$ H_4 OCH_3)	116	135
3.	p-मेथॉकरी सिनेमिक एसिड ($CH_3OC_6H_4CH{:}CH$ OOH)	170	186
4.	डाइएथिल बेन्जीडीन ($C_2H_5NHC_6H_4NC_6$ H_4 NHC_2H_5)	115	120
5.	मर्करी डाई (p-एथॉक्सी बेन्जल एमीनोफेनिल) $Hg(C_6H_4N{:}CHC_6H_4OC_2$ $H_{5)2}$	204	272
6.	p-एजोक्सी फेनिटॉल C_2H_5O C_6H_4NON C_6H_4O C_2H_5	137	167

7.9 ठोस. द्रव क्रिस्टल और द्रव अवस्था में अन्तर (Difference between solid liquid crystal and liquid state)

सामान्यतया द्रव क्रिस्टल अर्थात् मिसोमार्फिक अवस्था, ठोस व द्रव दोनों ही अवस्थाओं से कुछ गुणों में समानता दर्शाते है। ठोस, द्रव क्रिस्टल व द्रव की अवस्थाओं के गुणों में अन्तर को निम्न प्रकार से सारिणीबद्ध किया गया है -

सारिणी 74 : ठोस. द्रव क्रिस्टल तथा द्रव अवस्थाओं के गुणों की तुलना

क्र.स	गुण	ठोस	द्रव क्रिस्टल	द्रव
1.	आण्विक गतिशीलता (Molecular mobility)	प्रदर्शित नहीं करते हैं ।	प्रदर्शित करते हैं ।	प्रदर्शित करते हैं।
2.	तरलता (fluidity)	तरल नहीं होते हैं ।	तरल होते हैं ।	तरल होते हैं ।
3.	श्यानता (Viscosity)	प्रदर्शित नहीं करते हैं ।	प्रदर्शित करते हैं ।	प्रदर्शित करते हैं ।

4.	पृष्ठ तनाव (Surface tension)	नहीं होता है ।	होता है ।	होता है ।
5.	विषमदैशिकता या विषमदैशिकता (Anisotropy or isotropy)	विषमदैशिकता दर्शाते है ।	विषमदैशिकता दर्शाते है ।	समदैशिकता दर्शाते हैं ।
6.	द्वि-विवर्तन (Double refraction)	प्रदर्शित करते है ।	प्रदर्शित करते है ।	प्रदर्शित नहीं करते है ।
7.	व्यतिकरण पैटर्न (Interference)	दर्शाते है ।	दर्शाते है ।	नहीं दर्शाते हैं

बोध प्रश्न

7. मीसोमॉर्फिक अवस्था किस प्रकार के यौगिकों में पायी जाती है?

   .....

8. मीसोमॉर्फिक अवस्था को प्रदर्शित करने वाला प्रथम ठोस प्रदार्थ कौनसा था?

   .....

9. निम्नलिखित गलत कथनों को सही कर लिखिए

(i) द्रव क्रिस्टल और द्रव दोनों ही विषमदैशिकता दर्शाते हैं ।

(ii) ठोस व द्रव क्रिस्टल दोनों ही व्यक्तिकरण पैटर्न नहीं दर्शाते हैं ।

(iii) ठोस और द्रव क्रिस्टल दोनों में ही पृष्ठ तनाव का गुण नहीं पाया जाता है ।

(iv) ठोस और द्रव क्रिस्टल दोनों में ही तरलता का गुण पाया जाता है ।

नोट : आप अपने उत्तरों की जाँच इस इकाई के भाग 7.16 में दिए गए उत्तरों से मिलान कर करें ।

7.10 द्रव क्रिस्टलों का वर्गीकरण (Classification of liquid crystals)

द्रव क्रिस्टलों के अध्ययन द्वारा, अवयवी कणों की व्यवस्था के आधार पर इन्हें दो वर्गो में विभाजित किया गया है

(i) स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टल

(ii) नेमैटिक द्रव क्रिस्टल

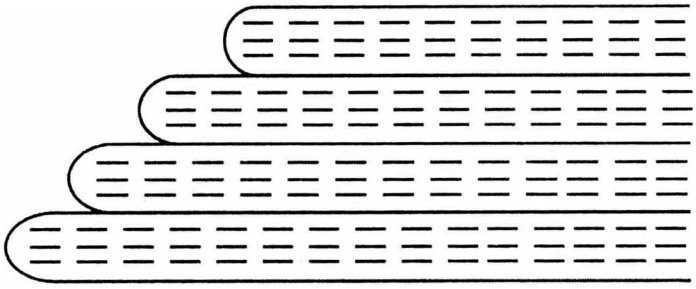
कुछ पदार्थो में दोनों प्रकार के गुण पाये जाते हैं ।

7.10.1 स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टल (Smectic liquid crystal)

स्मेक्टिक एक ग्रीक शब्द है जिसका अर्थ है साबुन जैसा । इस प्रकार के द्रव क्रिस्टलों के मुख्य लक्षण निम्नलिखित है-

1. इस प्रकार के द्रव क्रिस्टलों का प्रवाह, साधारण द्रवों के समान नहीं होता है बल्कि इनका प्रवाह परतों के रूप में होता है ।
2. इनकी विभिन्न परतों के प्रवाह का वेग सामान्य द्रव से भिन्न होता है ।

3. इनमें न्यूटनी प्रवाह नहीं होता है अत: यह श्यानता के नियम की पालना नहीं करते हैं ।
4. इस प्रकार के द्रवों को काँच की सतह पर रखने पर ये सीढीनुमा संरचना बना लेते है (चित्र 7.11)



चित्र 7.11 स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टलों की सीढ़ीनुमा संरचना

5. ये विषमदैशिकता का गुण प्रदर्शित करते हैं ।
6. इनमें अणु एक अक्षीय होते है जिन पर चुम्बकीय क्षेत्र का प्रभाव नहीं पडता है ।
7. ये X-किरण विवर्तन प्रारूप एक ही दिशा में बनाते है ।
8. ध्रुवित प्रकाश में देखने पर ये पंखे के समान संरचना जैसे दिखाई देते है ।
9. ये प्रकाश का प्रकीर्णन करते है तथा अलग-अलग ताप पर प्रकीर्णित प्रकाश अलग-अलग तरंग दैर्ध्य अर्थात् भिन्न-भिन्न रंगों वाला होता है ।

सारिणी 7.5 स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टलों के उदाहरण

क्र.स.	यौगिक	संक्रमण ताप (^{0}C)	गलनांक (^{0}C)
1.	एथिल-p- एजॉक्सी बेन्जाएट	114	121
2.	एथिल-p-एजॉक्सी सिनैमेट	140	249
3.	n-ऑक्टिल-p-एजॉक्सी सिनैमेट	94	175

7.10.2 नेमैटिक द्रव क्रिस्टल (Nematic liquid crystal)

इस प्रकार के द्रव क्रिस्टलों की संरचना धागे के समान होती है । नेमेटिक शब्द ग्रीक भाषा के नेमेटॉस से लिया गया है जिसका अर्थ है धागा या सूत्र । इस प्रकार के पदार्थो के निम्नलिखित अभिलाक्षणिक गुण है -

1. इस प्रकार के द्रव क्रिस्टलों का प्रवाह सामान्य द्रवों के समान होता है ।
2. इनका प्रवाह न्यूटनी होता है अत: यह श्यानता के सामान्य नियमों का पालन करते है यद्यपि इनकी विस्कासिता अन्य द्रवों की तुलना में कम होती है ।
3. इस प्रावस्था के गुण द्रव के समान होते है फिर भी ये विषमदैशिकता दर्शाते है परन्तु स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टल की तुलना में यह गुण अपेक्षाकृत कम पाया जाता है ।
4. इस प्रकार के द्रव क्रिस्टलों के अणु एक अक्षीय होते हैं लेकिन स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टलों के विपरीत प्रबल चुम्बकीय क्षेत्र से प्रभावित होते है । अत: चुम्बकीय क्षेत्र की बल रेखाओं की दिशा से देखने पर यह आविल द्रव बिल्कुल स्वच्छ दिखाई देता है जबकि इस क्षेत्र को हटाते ही द्रव में पुन: आविलता आ जाती है ।
5. ध्रुवित प्रकाश में देखने पर ये धागे जैसी संरचनायुक्त दिखाई देते हैं ।
6. ये क्रिस्टलों के समान X-किरण विवर्तन प्रारूप दर्शाते हैं ।

सारिणी 7.6 : नेमैटिक द्रव क्रिस्टलों के उदाहरण

क्र. स.	यौगिक	संक्रमण ताप (^{0}C)	(गलनांक (^{0}C)
1.	p- एजॉक्सी एनीसॉल	116	135
2.	p-एजॉक्सी फेनीटॉल	137	167
3.	p-मेथॉक्सी सिनैमिक अम्ल	170	186
4.	एनीसैल्डेजीन	165	180
5.	डाइबेन्जल बेन्जीडीन	234	260

7.10.3 मिश्रित द्रव क्रिस्टल (Mixed liquid crystal)

कुछ यौगिक ऐसे भी होते हैं जो स्मेक्टिक व नेमैटिक दोनों प्रावस्थाओं के गुण प्रदर्शित करते है । इन यौगिकों को गरम करने पर पहले ये एक निश्चित ताप पर स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टल में परिवर्तित होते है तथा बाद में एक निश्चित उच्च ताप पर नेमैटिक द्रव क्रिस्टल में परिवर्तित होते है । इसे और अधिक गरम करने पर एक निश्चित ताप पर स्वच्छ द्रव में परिवर्तित हो जाते हैं । इस प्रकार इन यौगिकों के दो संक्रमण ताप व एक गलनांक होता है । उदाहरण के तौर पर उच्च कोलेस्टीइरिल एस्टर में माइरिस्टेट का अध्ययन करने पर दो संक्रमण ताप व गलनांक क्रमश: 72^{0}C, 78^{0}C और 83^{0}C प्राप्त होते है अर्थात्

$$\underset{\text{(ठोस)}}{\text{EAPAC}} \xrightleftharpoons{83^0\text{C}} \underset{\text{(स्मेक्टिक प्रावस्था I)}}{\text{EAPAC}} \xrightleftharpoons{91^0\text{C}} \underset{\text{(स्मेक्टिक प्रावस्था II)}}{\text{EAPAC}} \xrightleftharpoons{118^0\text{C}}$$

$$\underset{\text{(नैमेटिक प्रावस्था)}}{\text{EAPAC}} \xrightleftharpoons{139^0\text{C}} \underset{\text{(द्रव प्रावस्था)}}{\text{EAPAC}}$$

कुछ यौगिक एक से अधिक स्मेक्टिक प्रावस्थाएँ प्रदर्शित करते हैं जैसे एथिल एनिसेल p--एमीनो सिनैमेट (EAPAC) द्रव अवस्था में परिवर्तित होने से पहले दो स्मेक्टिक प्रावस्था व एक नेमैटिक प्रावस्था दर्शाता है ।

$$\text{EAPAC} \xrightleftharpoons{83^\circ C} \text{EAPAC} \xrightleftharpoons{91^\circ C} \text{EAPAC} \xrightleftharpoons{118^\circ C}$$

(ठोस) (स्मेक्टिक प्रावस्था I) (स्मेक्टिक प्रावस्था II)

$$EAPAC \xrightleftharpoons{139^0 C} EAPAC$$

(नैमेटिक (द्रव प्रावस्था)

(प्रावस्था) (प्रावस्था)

इस प्रकार यह यौगिक तीन संक्रमण ताप व एक गलनांक प्रदर्शित करता है ।

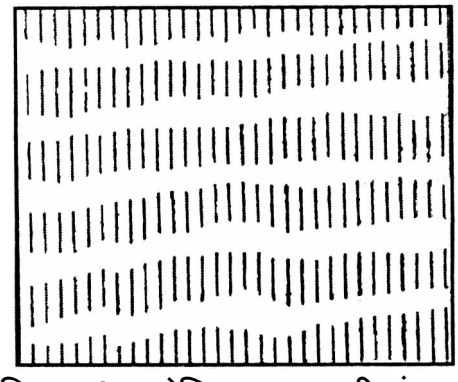
7.10.4 कोलेस्टीरिक द्रव क्रिस्टल (Cholesteric liquid crystal)

इस प्रकार के द्रव क्रिस्टल, नेमेटिक प्रावस्था के गुणों के साथ-2 कुछ गुण स्मेक्टिक प्रावस्था के भी दर्शाते है । इस व्यवहार को सर्वप्रथम कालेस्टीरॉल *l*-बेन्जोएट में देखा गया था । इसका संक्रमण ताप 145^0C व गलनांक 178^0C है । *l*-कोलेस्टीरॉल के एस्टर (फार्मेट से माइरीस्टेट तक) भी इस प्रकार के गुण दर्शाते हैं । ये नेमैटिक प्रावस्था की तरह पतले द्रव होते है किन्तु स्मेक्टिक प्रावस्था की तरह ध्रुवित प्रकाश में रंग दर्शाते है यानि इनकी सतही संरचना होती है । लेकिन इनकी सतह की मोटाई स्मेक्टिक प्रावस्था की तुलना में अधिक होती है । प्रत्येक परत में 500 से 5000 तक अणु हो सकते हैं ।

कोलेस्टीरॉल बेन्जोएट (ठोस क्रिस्टल) $\underset{}{\overset{145^0 C}{\rightleftharpoons}}$ कोलेस्टीरॉल बेन्जोएट (कोलेस्टीरिक द्रव प्रावस्था) $\underset{}{\overset{178^0 C}{\rightleftharpoons}}$ कोलेस्टीरॉल बेन्जोएट (द्रव प्रावस्था)

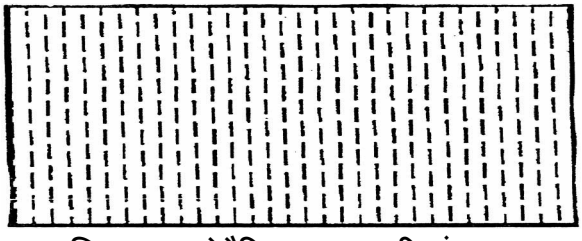
7.10.5 स्मेक्टिक नेमैटिक एवम् कोलेस्टीरिक प्राबस्थाओं की संरचना (Structure of Smectic, Nematic and Cholesteric phases)

जैसा कि आप जान चुके हैं कि द्रव क्रिस्टलों की इन स्मेक्टिक, नेमैटिक और कॉलेस्टीरिक प्रावस्थाओं में अणुओं की व्यवस्था भिन्न-भिन्न होने से इनकी संरचनाएं अलग-अलग होती हैं ।चित्र (7.12) के अनुसार स्मेक्टिक प्रावस्था में अणु समानान्तर सतही संरचना में व्यवस्थित रहते हैं । ये परते एक दूसरे से नियमित दूरी पर रहती हैं । इसमें दो परतों में अणुओं का एक दूसरे के समानान्तर होना आवश्यक नहीं होता है ।



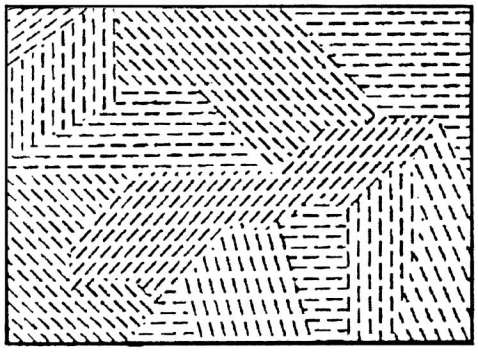
चित्र 7.12 : स्मेक्टिक प्रावस्था की संरचना

नेमैटिक प्रावस्था में अणु धागे की भांति समानान्तर लेकिन परतनुमा नहीं होते है इसीलिए इसमें अणु गति करने के लिए अधिक स्वतंत्र होते हैं (चित्र 7.13) ।



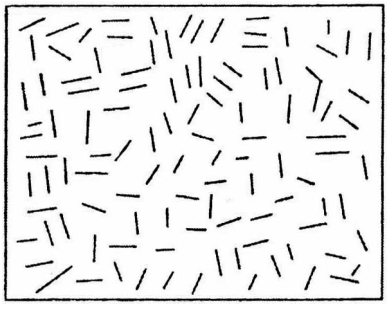
चित्र 7.13. नेमैटिक प्रावस्था की संरचना

कोलेस्टीरिक प्रावस्था में अणुओं की परतीय संरचना होती है किन्तु ये परते एक दूसरे के साथ कुछ कोण बनाती हैं जो स्थिर नहीं रहता है (चित्र 7. 14) इस प्रकार एक सर्पिलाकार संरचना बन जाती है । चूंकि इनके मध्य रिक्त स्थान होता है अत: ये प्रकाश का विवर्तन कर अलग-अलग ताप पर अलग-अलग रंग दर्शाते हैं ।



चित्र 7.14 कोलेस्टिरिक प्रावस्था की संरचना

इस प्रकार मीसोमॉफिक अवस्था की विभिन्न प्रावस्थाओं को गर्म करने पर निश्चित ताप पर ये द्रव अवस्था में परिवर्तित हो जाते है तथा अणु अव्यवस्थित रूप से इधर-उधर विचरित होने लगते है और समदैशिकता प्रदर्शित करते हैं (चित्र 7.15)।



चित्र 7.15 : समदैशिक गुणों युक्त द्रव प्रावस्था बोध प्रश्न

बोध प्रश्न

10. निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिये ।
सही शब्द का चयन दिये गये कोष्ठक से करें ।

(i) ..... द्रव क्रिस्टल कॉच की सतह पर रखने पर सीढ़ीनुमा संरचना बना लेते हैं । (स्मेक्टिक/नेमैटिक)

(ii) ..... द्रव क्रिस्टल का न्यूटनी प्रवाह होता है (स्मेक्टिक /नेमैटिक)

(iii) स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टल ..... के नियम की पालना नहीं करते हैं । (श्यानता/पृष्ठतनाव)

(iv) ..... द्रव क्रिस्टल दो या दो रो अधिक संक्रमण ताप प्रदर्शित करते हैं । (मिश्रित द्रव क्रिस्टल /कोलेस्टीरिक द्रव क्रिस्टल)

(v) .....चुम्बकीय क्षेत्र से प्रभावित होते हैं ।
(नेमैटिक/कोलेस्टीरीक द्रव क्रिस्टल)

नोट : आप अपने उत्तरों की जाँच इस इकाई के भाग 71.6 में दिए गए उत्तरों से मिलान कर करें ।

7.11द्रव क्रिस्टलों का सिद्धान्त (Theory of liquid crystal)

द्रव क्रिस्टल आविल द्रव होते हैं । आविलता के गुण की व्याख्या करने के लिए इसके पक्ष में अनेक सिद्धान्त दिए गए । सर्वप्रथम लेहमान (Lehmann) ने द्रव क्रिस्टलों का सूक्ष्मदर्शी द्वारा अध्ययन कर बताया कि इनमें कोई कण दिखाई नहीं देते हैं और न ही फिल्टर पत्र की सहायता से छान सकते हैं । इस आधार पर लेहमान ने बताया कि द्रव क्रिस्टल एक समांगी तंत्र के समान माना जा सकता है जिसमें आविलता का गुण प्रकाशिक प्रभाव के कारण होता है ।

द्रव क्रिस्टलों का समूह सिद्धान्त (The Swarm theory of liquid crystal)

सन् 1909 में सर्वप्रथम ई. बोस ने द्रव क्रिस्टलों के सम्बन्ध में एक सिद्धान्त प्रतिपादित किया जिसे समूह सिद्धान्त कहते है । इसके अनुसार द्रव क्रिस्टल में दीर्घ श्रृंखलाएँ समूह में एक दूसरे के समानान्तर व्यवस्थित रहती है किन्तु दूसरे समूह के अणुओं के समानान्तर नहीं होती है । इस प्रकार प्रत्येक समूह एक छोटे क्रिस्टल की भाँति व्यवहार करता है । सम्पूर्ण क्रिस्टल में ये समूह अव्यवस्थित रूप से वितरित रहते हैं । द्रव क्रिस्टल की आविलता का मुख्य कारण विभिन्न समूहों की सीमा में होने वाला प्रकाश का प्रकीर्णन ही है । इस प्रकार प्रत्येक समूह पारदर्शी होता है परन्तु सम्पूर्ण द्रव आविल द्रव प्रतीत होता है । यह विषमदैशिकता दर्शाता है । ताप बढ़ाने पर आण्विक गति बढ़ती जाती है तथा समूहों के अणु आपस में मिलने लगते हैं और एक निश्चित ताप पर समूह छोटे होकर प्रकाश का प्रकीर्णन बंद कर देते हैं इनकी आविलता समाप्त हो जाती है और ये स्वच्छ द्रव में परिवर्तित हो जाते है । यह समदैशिकता दर्शाता है । इसी प्रकार ताप कम करने पर विपरीत प्रक्रिया होने लगती है ।

समूह सिद्धांत की सीमाएँ (Limitation of the Swarm theory)

1. कुछ दीर्घ श्रृंखला वाले अणु ही द्रव क्रिस्टल अवस्था दर्शाते हैं । इसकी व्याख्या इस सिद्धान्त द्वारा नहीं दी जा सकी ।
2. द्रव क्रिस्टल का ताप बढ़ाने पर इनकी आविलता धीरे-धीरे समाप्त न होकर तुरन्त एक बिन्दु पर समाप्त हो जाती है और एक स्वच्छ द्रव बन जाता है । इसकी व्याख्या भी इस सिद्धान्त द्वारा नहीं की गयी ।
3. स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टल को कॉच की प्लेट पर रखने पर सीढीनुमा संरचना बना लेते है । इसकी व्याख्या भी इस सिद्धान्त के द्वारा नहीं की गयी ।

7.12 द्रव क्रिस्टलों के अनुप्रयोग (Applications of liquid crystals)

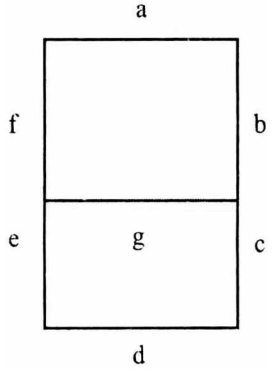
1. इनके गुण क्रिस्टलीय ठोस व समदैशिक द्रवों के मध्य के होते है । इसीलिए इनका उपयोग गैस-द्रव क्रोमेटोग्राफी में किया जाता है ।
2. नेमैटिक द्रव क्रिस्टलों के विशेष प्रकाशीय एवम् वैद्युत गुणों के आधार पर इनका उपयोग इलेक्ट्रोनिक यंत्रों जैसे केल्कुलेटर, डिजिटल यन्त्र, घडियाँ आदि में किया जाता है ।

3. विषमदैशिक गुणों वाले यौगिकों की संरचना के स्पेक्ट्रोस्कोपीय अध्ययन में इनका उपयोग विलायक की तरह किया जाता है ।
4. इनका उपयोग विभिन्न औद्योगिक इकाईयों में स्नेहक के रूप में किया जाता है ।
5. कोलेस्टीरिक द्रव क्रिस्टल का उपयोग थर्मोग्राफी विधि में किया जाता है जिसकी सहायता से शरीर में रसौली की स्थिति की जानकारी मिल सकती है ।
6. शरीर का ताप मापने के लिए सूचक में इन द्रव क्रिस्टलों का उपयोग किया जाता है ।

थर्मोग्राफी (Thermography) - किसी ठोस को मीसोमॉर्फिक प्रावस्था द्वारा द्रव में बदलने की प्रक्रिया को ताप-समय ग्राफ से प्रदर्शित किया जाता है । इसे थर्मोग्राफी कहते हैं । कोलेरटीरिक द्रव क्रिस्टलों के मध्य रिक्त स्थान ताप के साथ-साथ परिवर्तित होता है अत: परावर्तित प्रकाश की तरंग दैर्ध्य (रंग) भी बदलती रहती है और इसके आधार पर हम शरीर का अथवा इसके किसी भी भाग का ताप ज्ञात कर सकते हैं । इस विधि में कोलेस्टीरिक द्रव क्रिस्टल की थोडी सी मात्र इन्जेक्शन के द्वारा शरीर के कैन्सर पीड़ित क्षेत्र में प्रवेश करा कर प्रकाश विकिरणों पर प्रभाव का अत्यन्त सावधानीपूर्वक अध्ययन किया जाता है । चूंकि इस प्रभावित क्षेत्र से परावर्तित विकिरणों की तरंग दैर्ध्य भिन्न होती है अत: कैन्सर प्रभावित भाग की स्थिति की सही जानकारी प्राप्त कर, रोगी का उपचार किया जा सकता है ।

सात खण्ड सेल (Seven segment cell) - आप समझ गए होंगे कि नेमैटिक द्रव क्रिस्टल के प्रकाशिक गुणों पर विद्युत क्षेत्र का प्रभाव पड़ता है । इस गुण का उपयोग सात खण्ड सेल के निर्माण में किया जाता है जिसकी सहायता से विभिन्न डिजिटल यन्त्रों जैसे इलेक्ट्रॉनिक कैलकुलेटर, डिजिटल घडियाँ, पेट्रोल-डीजल मीटर आदि में 0 से 9 तक का अंक प्रदर्शन किया जाता है ।

इन सेलों के निर्माण हेतु कॉच की एक पट्टी पर नेमैटिक द्रव क्रिस्टल की पतली परत लगायी जाती है जिसके दोनों ओर पारदर्शी इलेक्ट्रॉडों की व्यवस्था होती है । अब किसी विशेष खण्ड को विद्युत ऊर्जा देने पर क्रिस्टलों का अभिविन्यास परिवर्तित हो जाता है और पदार्थ अपारदर्शी हो जाता है तथा विद्युत क्षेत्र के अभाव में तुरन्त पारदर्शी हो जाता है । इस सेल में कुल सात खण्ड a से g तक होते हैं । इन्हें बाइनरी कोड में बदल कर पुन: डीकोडिंग की जाती है ताकि स्क्रीन पर बने हुए 0 - 9 तक में उपर्युक्त अंक चमके और हम उन्हें पढ़ सके । ये सात खण्ड चित्र (7. 16) के अनुसार व्यवस्थित रहते है ।



चित्र 7.16 सात खण्ड सेल

7.13 सारांश (Summary)

- द्रव अवस्था का घनत्व, विशिष्ट ऊष्मा का मान तथा संपीड्यता लगभग ठोस अवस्था जैसा होता है लेकिन इनका आकार निश्चित नहीं होता है ।
- द्रव अवस्था में अन्तराण्विक बल, आयन-आयन, आयन द्विध्रुव, द्विध्रुव-द्विध्रुवीय, प्रकीर्णन व प्रतिकर्षण अन्तरक्रियाओ का परिणाम होता है ।
- द्रवों को बन्धन प्रकृति के आधार पर चार वर्गो में वर्गीकृत किया गया है - आयनिक द्रव, धात्विक द्रव, संगुणित द्रव और सहसंयोजी द्रव ।
- द्रवों. की संरचना को समझने के लिए बर्नेल व आयरिंग के सिद्धान्त दिये गये ।
- पदार्थ की चार अवस्थाओं - ठोस, मीसोमॉर्फिक द्रव व गैसीय अवस्थाओं में साम्य पाया जाता
- द्रव क्रिस्टलों को अवयवी कणों की व्यवस्था के आधार पर स्मेक्टिक, नेमैटिक मिश्रित व कोलेस्टीरिक द्रव क्रिस्टल में विभाजित किया गया है ।
- द्रव क्रिस्टलों का उपयोग इलेक्ट्रॉनिक प्रदर्शन यन्त्रों, ताप मापक सूचक पट्टिका में, तथा ट्यूमर आदि का पता लगाने में किया जाता है ।

7.14 शब्दावली (Glossary)

लघु परास	short range
दीर्घ परास	long range
अन्तरक्रिया	interaction
परावैद्युतांक	dieectric constant
पारगम्यता	permeability
सममित	Symmetric
संक्रमण ताप	transition tempreture
वलय	ring

7.15 संदर्भ ग्रंथ (Reference books)

1. Physical Chemistry - Puri, Sharma and Pathania
2. Physical Chemistry - P.C. Rakshit
3. Physical Chemistry - Tuli and Madam
4. Physical Chemistry - S Glasstone

7.16 बोध प्रश्नों के उत्तर

1. दो प्रकार - लघु परास व दीर्घ परास
2. द्रवों में पाए जाने वाले अन्तराण्विक बल
   (i) आयन-आयन

(ii) आयन द्विध्रुव
(iii) द्विध्रुव द्विध्रुव
(iv) प्रकीर्णन और
(v) प्रतिकर्षण बल

3. $E_p = \frac{\alpha\mu^2}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon^6}$
4. $E=Ar^{-6}+B_r^{-4}$
5. चार वर्ग - आयनिक द्रव, धात्विक द्रव, संगुणति द्रव और सहसंयोजी द्रव
6. (i) असत्य (ii) सत्य (iii) असत्य (iv) सत्य
7. मीसोमॉर्फिक अवस्था सामान्यतया लम्बी श्रृंखला वाले कार्बनिक यौगिक जिनके सिरे पर --OR, - COOR समूह तथा मध्य में -C = C-, -C = N, आदि हो, में पायी जाती है ।
8. कोलोस्टिराइल बेन्जोएट
9. (i) द्रव क्रिस्टल - विषमदैशिकता व द्रव समदैशिकता दर्शाते हैं ।
   (ii) ठोस व द्रव क्रिस्टल दोनों ही व्यतिकरण पैटर्न दर्शाते है ।
   (iii) ठोस में पृष्ठ तनाव का गुण नहीं पाया जाता है
   जबकि द्रव क्रिस्टल में पाया जाता है ।
   (iv) ठोस में तरलता का गुण नहीं पाया जाता जबकि द्रव क्रिस्टल में यह गुण पाया जाता है ।
10. (i) स्मेक्टिक (ii) नेमैटिक (iii) श्यानता (iv) मिश्रित द्रव क्रिस्टल (v) नेमैटिक

7.17 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise question)

1. द्रव अवस्था से क्या तात्पर्य है? द्रवों के प्रमुख गुणों का वर्णन कीजिए ।
2. अन्तराण्विक आकर्षण बल से आप क्या समझते हैं? द्रव अवस्था में कौन-कौन से अन्तराण्विक आकर्षण बल सम्भव है?
3. द्रव की संरचना के सम्बन्ध में आयरिंग सिद्धान्त की व्याख्या कीजिए ।
4. ठोस, द्रव व गैस अवस्था अ में संरचनात्मक भेद समझाइये ।
5. मीसोमॉर्फिक अवस्था से आप क्या समझते हैं? यह किस प्रकार के यौगिकों में पायी जाती है ?
6. ठोस, द्रव व द्रव क्रिस्टलों के गुणों की तुलना कीजिए ।
7. नेमैटिक व स्मेक्टिक द्रव क्रिस्टलों की संरचना की विवेचना कीजिए ।
8. कोलेस्टीरिक व मिश्रित द्रव क्रिस्टल से आप क्या समझते हैं? द्रव क्रिस्टलों के अनुप्रयोगों का संक्षिप्त वर्णन कीजिए ।
9. निम्नलिखित पर टिप्पणी लिखिए -
   (i) थर्मोग्राफी
   (ii) सात खण्ड सेल
10. द्रव जल की संरचना की व्याख्या कीजिए ।
11. द्रव क्रिस्टलों के समूह सिद्धान्त की व्याख्या कीजिये ।

12. निम्न पर टिप्पणी लिखिए

(i) बर्नेल का सिद्धान्त

(ii) द्रवों में संसजन बल

इकाई: - 8

ठोस अवस्था

SOLID STATE

इकाई की रूपरेखा

8.0 उद्देश्य

8.1 प्रस्तावना

8.2 क्रिस्टलीय संरचना

- 8.2.1 क्रिस्टलीय ठोस
- 8.2.2 अक्रिस्टलीय ठोस
- 8.2.3 क्रिस्टलीय तथा अक्रिस्टलीय ठोसों में अन्तर
- 8.2.4 समदैशिकता तथा विषददैशिकता

8.3 त्रिविम जालक तथा इकाई कोष्ठिका

8.4 क्रिस्टल विज्ञान के नियम

- 8.4.1 फलक, किनारे तथा घनकोण
- 8.4.2 फलक घनकोण तथा किनारों में सम्बन्ध
- 8.4.3 अन्तराफलक कोणों की स्थिरता का नियम
- 8.4.4 क्रिस्टलोग्राफिक अक्ष

8.5 क्रिस्टलीय प्रतीक प्रणालियाँ

- 8.5.1 परिमेय घातांक नियम
- 85.2 वाईस पैरामीटर पद्धति
- 8.5.3 मिलर सूचकांक पद्धति

8.5 जालक तंत्र

8.6 सममिति तत्व

- 8.6.1 सममिति तल
- 8.6.2 सममिति अक्ष
- 8.6.3 सममिति केन्द्र

8.7 क्रिस्टलों की आन्तरिक संरचना के आधार पर वर्गीकरण - ब्रेविस जालक

- 8.7.1 घनीय प्रकार के जालक
- 8.7.2 विषम लम्बाक्ष जालक
- 8.7.3 एकनताक्ष जालक
- 8.7.4 भिनताक्ष जालक

8.8 सारांश

8.9 शब्दावली

8.10 संदर्भ ग्रन्थ

8.11 बोध प्रश्नों के उत्तर

8.12 अभ्यासार्थ प्रश्न

8.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई का उद्देश्य

1. पदार्थ की ठोस अवस्था द्रव तथा गैस अवस्था से किस प्रकार भिन्न है इसकी व्याख्या करना ।
2. क्रिस्टलीय तथा अक्रिस्टलीय ठोस पदार्थ में अन्तर स्पष्ट करना ।
3. क्रिस्टलीय पदार्थो के नियमों का अध्ययन करना तथा क्रिस्टलीय पदार्थो का वर्गीकरण करना ।

8.1 प्रस्तावना (Introduction)

सामान्यतया पदार्थ गैसीय, द्रव एवं ठोस अवस्थाओं में पाया जाता है । अन्तर आणविक बल पदार्थ की भौतिक अवस्था निर्धारित करता है । गैसीय अवस्था में अणुओं के मध्य काफी दूरी होती है जिससे उनके मध्य अन्तर आणविक बल बहुत ही कम होता है अत: गैसीय अवस्था में अणु स्वतन्त्रतापूर्वक विचरण करते है । अत: उनका आकार तथा आयतन स्थिर नहीं होता है । द्रव अवस्था में अणु परस्पर तीव्र आकर्षण बल के कारण एक दूसरे से बंधे रहते है तथा उनके मध्य खाली स्थान में द्रवों के अणु गति करते है अत: उनका आकार स्थिर नहीं होता परन्तु आयतन स्थिर रहता है । पदार्थ की ठोस अवस्था में उनके अणु परस्पर प्रबल आकर्षण बल के कारण दृढ़ता से बंधे रहते है । अत: इस अवस्था में अणुगति नहीं कर सकते है और अत: उनका आकार तथा आयतन दोनों स्थिर रहता है ।

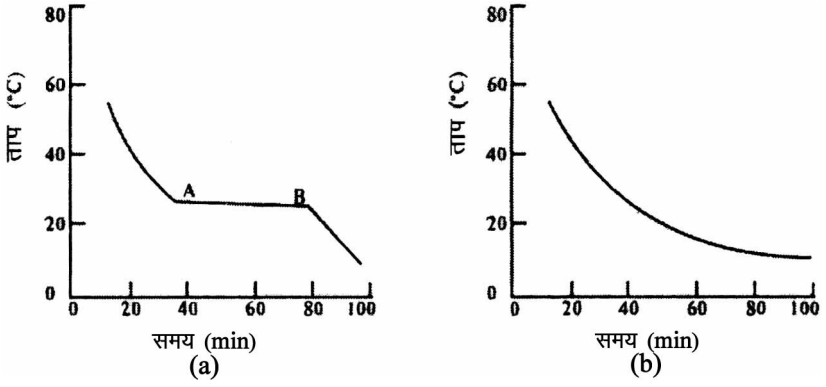
8.2 क्रिस्टलीय संरचना

8.2.1 क्रिस्टलीय ठोस (Crystalline solid) - इस प्रकार के ठोस पदार्थो की एक निश्चित ज्यामितीय आकृति होती हे । ये पदार्थ कठोर तथा अंसपीड्य होते है । उदाहरण नमक, नौसादर, नीला थोथा, शक्कर आदि । ग्रीक भाषा में क्रस्टलोज (Krustallos) का अर्थ है स्वच्छ बर्फ । सर्वप्रथम वह नाम क्वार्ट्ज खनिज को दिया गया था । X-किरण विश्लेषण से ज्ञात होता है कि क्रिस्टलीय पदार्थ के अणु, परमाणु अथवा आयन की आकृति ही निश्चित व्यवस्था की होती है परन्तु उनकी आन्तरिक संरचना में भी पदार्थ के अणु, परमाणु अथवा आयन भी निश्चित योजनाबद्ध व्यवस्था में एक दूसरे से बंधे रहते है ।

8.2.2 अक्रिस्टलीय ठोस (Amorphous solid) - कुछ ठोस पदार्थ कठोर और असम्पीड्य तो होते है परन्तु इनमें कोई निश्चित ज्यामितीय रूप नहीं पाया जाता है अक्रिस्टलीय ठोस कहलाते है । उदाहरण कॉच, रबड़, प्लास्टिक, मोम, रेजीन इत्यादि । अक्रिस्टलीय ठोसों में अवयवी कणों की कोई निश्चित व्यवस्थित संरचना नहीं होती है । इनके कण द्रव अवस्था की तरह अव्यवस्थित होते है । अत: इन ठोसों को अधिशीतित द्रव (Super cooled liquid) माना गया है । ये वास्तविक ठोस नहीं माने जाते है ।

8.2.3 क्रिस्टलीय तथा अक्रिस्टलीय ठोसों में अन्तर

क्रिस्टलीय ठोस	अक्रिस्टलीय ठोस
1. ऐसे पदार्थो में निश्चित ज्यामिति होती है । इनकी आंतरिक संरचना में कणों की व्यवस्था में वही ज्यामिति होती है जो क्रिस्टल की है।	इन पदार्थो की ज्यामिति निश्चित नहीं होती है । इन पदार्थो में कणों की व्यवस्था में कोई निश्चित क्रम या निश्चित ज्यामिति नहीं होती है
2. इनके गलनांक निश्चित होते हैं ।	इन पदार्थो का कोई निश्चित गलनांक नहीं होता है । ताप पाकर मृदु होकर द्रव की भांति बहते है । इनका कोई निश्चित ताप नहीं होता जिस पर द्रव अवस्था में परिवर्तन का ज्ञान हो सके ।
3. निश्चित गलनांक के कारण इन्हें वास्तविक ठोस कहा जाता है ।	निश्चित गलनांक नहीं होने से इन्हें अतिशीतित द्रव कहते जाता है ।
4. पिघले ठोस को ठंडा करने पर प्राप्त शीतलन वक्र असतत (discontinuous) होता है । चित्र 8.23 (ए) में बिन्दु A को B पर जाय क्योंकि शीतलन में क्रिस्टलीकरण की क्रिया निरन्तरता भंग होती है । बिन्दु A तथा B क्रमश: क्रिस्टलीकरण का प्रारम्भ व अन्तर बताते है । इस अवधि में ताप स्थिर रहता है क्योंकि क्रिस्टलीकरण ऊष्मा क्षेपी क्रिया है ।	पिघले अक्रिस्टलीय ठोस को ठंडा करने पर ऐसा कोई बिन्दु नहीं आता जिस पर ताप स्थिर हो जाय क्योंकि शीतलन में क्रिस्टलीकरण क्रिया नहीं होती है । अत: इनका शीतलन वक्र सतत होता है । जैसा कि 8.2.3 (बी) में दिखाया गया है।



चित्र 8.2.3 : शीतलन वक्र (a) क्रिस्टलीय पदार्थ (b) अक्रिस्टलीय पदार्थ

5. घनीय क्रिस्टल के अपवाद को छोड़कर अन्य सभी क्रिस्टलीय पदार्थ विषमदैशिक होते है । इन पदार्थो के कुछ भौतिक गुण भिन्न-भिन्न दिशा में मापन करके अलग-अलग मान देते हैं ।	ये समदैशिक होते है । इनके भौतिक गुण मापन की दिशा पर निर्भर नहीं रहते है ।

8.2.4 समदैशिकता तथा विषमदैशिकता (Isotropy and Anisotropy)

ऐसे पदार्थ जिनके भौतिक गुण जैसे कठोरता, अपवर्तनांक, अवशोषकता तनन, चुम्बकीय गुण वैद्युत तथा ऊष्मा चालकता आदि का मान मापन की सभी दिशाओं में समान रहता है समदैशिक कहलाते है । पदार्थ के इस गुण को समदैशिकता कहते है । यह गुण अक्रिस्टलीय तथा घनीय समुदाय के क्रिस्टलों में पाया जाता है । घनीय संरचना के पदार्थ इतने अधिक व्यवस्थित ढंग से होते है कि सभी दिशाओं में व्यवस्था एक जैसी हो जाती है अत: किसी भी दिशा में भौतिक गुणों का मापन करने पर मान एक जैसा ही प्राप्त होगा अर्थात् घनीय संरचना में उच्च कोटि की सममितता पायी जाती है ।

बोध प्रश्न

(1) निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दीजिए -

(i) क्रिस्टलीय ठोस तथा अक्रिस्टलीय ठोस के उदाहरण दीजिए ।

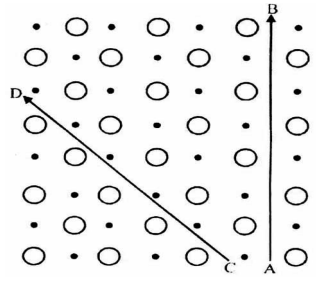
.....

(ii) क्रिस्टलीय ठोस के शीतल वक्र कैसे होते है ?

.....

नोट : अपने उत्तरों की जाँच इस इकाई के भाग 8.11 में दिये गये उत्तर से मिलान कर करें ।

इसके विपरीत ऐसे पदार्थ जिनके भौतिक गुणों का मान मापन की दिशा पर निर्भर करता है विषमदैशिक कहलाते है तथा इस गुण को विषमदैशिकता कहते है । उदाहरण के लिए कैल्साईट क्रिस्टल में मापन की दिशा के अनुसार अपवर्तनांक के कई मान होते है । इसी प्रकार अभ्रक (Mica) में तनन सामर्थ्य (Tensile strenght) के विभिन्न दिशाओं में पृथक पृथक मान प्राप्त होते है । इस विषमदैशिकता का कारण भौतिक गुण मापन के लिए भेजी गई प्रकाश किरण अथवा इलेक्ट्रॉन आदि को भिन्न भिन्न दिशाओं में अवयव कणों का एक समान वातावरण नहीं मिलता है । इसे चित्र 8.2.4 से समझा जा सकता है । इस चित्र में दो प्रकार के अवयव कणों जैसे धनायन तथा ऋणायन को एक द्विविमीय (Two dimensional) तंत्र में जमाया गया है । यदि हम किसी भौतिक गुण को CD दिशा में मापन करें तो भौतिक गुण का जो मान प्राप्त होगा वह AB दिशा में ज्ञात किए गये भौतिक गुण से भिन्न होगा क्योंकि CD दिशा में इनके दोनों ओर समान कण पंकिाबद्ध है जबकि AB दिशा में एकान्तर क्रम में दोनों प्रकार के कण पंक्तिबद्ध है, अत: इन दोनों स्थितियों में भौतिक गुण पर इन कणों की व्यवस्था का प्रभाव अलग होगा । AB दिशा में गुणों का मापन CD दिशा में मापन से अलग होगा अत: इस व्यवस्था से विषमदैशिकता प्राप्त होती है ।



चित्र 8.2.4 क्रिस्टलीय ठोस का विषमदैशिक आचरण

8.3.4 त्रिविम जालक तथा इकाई कोष्ठिका या एकल सेल

(Space lattice and unit cell)

सभी क्रिस्टलीय पदार्थ छोटी छोटी संरचनात्मक इकाइयों के विशेष क्रमबद्ध रूप से व्यवस्थित होने से बनता है । क्रिस्टलीय ठोस की इन इकाइयों की विशेष व्यवस्था से एक निश्चित ज्यामितीय आकृति बनती है । किसी भी क्रिस्टल में अणुओं, परमाणुओं अथवा आयनों के क्रमबद्ध रूप से व्यवस्थित होने से जो छोटी से छोटी इकाई बनती है वह क्रिस्टल की इकाई कोष्ठिका अथवा एकल सेल कहलाती है । इकाई कोष्ठिका किसी क्रिस्टल का वह न्यूनतम अंश है जिसकी तीनों विमाओं में बारम्बार पुनरावृति करने से क्रिस्टल का पूर्ण त्रिविम जालक बनता है ।

त्रिविम जालक: त्रिविम आकाश में किसी क्रिस्टल इकाइयों की नियमित व्यवस्था त्रिविम जालक कहलाती है । किसी क्रिस्टल जालक की सूक्ष्मतम संरचनात्मक इकाई को इकाई कोष्ठिका कहा जाता है । इसकी सरचना क्रिस्टल की संरचना का ही प्रतिरूप होती है और त्रिविम आकाश में पुनरावृति से क्रिस्टल की संरचना प्राप्त होती है ।

अत: इकाई कोष्ठिका को क्रिस्टल की नींव का पत्थर माना जाता है जिस पर पूरा क्रिस्टल बनता है । इस प्रकार आप कह सकते है कि असंख्य इकाई कोष्ठिकाओं को त्रिविम आकार में व्यवस्थित रूप से जमाने पर क्रिस्टल की संरचना प्राप्त होती है अथवा किसी भी क्रिस्टल को तोड़ने पर असंख्य इकाई कोष्ठिकाएँ प्राप्त होती है जिससे क्रिस्टल का पूर्ण परिचय प्राप्त होता है ।

बोध प्रश्न

(2) रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(i) इकाई कोष्ठिका क्रिस्टल संरचना की..... का पत्थर माना जाता है ।

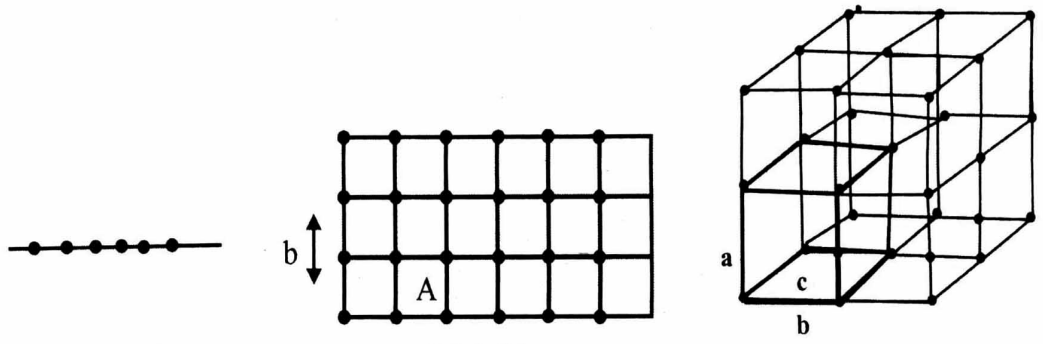
(ii) मछली पकड़ने का जाल..... जालक है ।

(iii) नमक एक..... का उदाहरण है ।

नोट : अपने उत्तरों की जाँच इस इकाई के भाग 8.11 में दिये गये उत्तर से मिलान कर करें ।

जब आप एक द्विविमीय जालक के स्थान पर त्रिविम जालक की कल्पना करें तो चित्र 8.3.5 प्राप्त होता है । इस चित्र में मोटी रेखाओं द्वारा प्रदर्शित इकाई कोष्ठिका है । इन जालक बिन्दुओं को मिलाने वाली रेखाएँ किसी रासायनिक बन्ध को नहीं बनाती है । इन बिन्दुओं को इकाई कोष्ठिका का ज्यामितीय आरेख प्राप्त करने के लिए मिलाया जाता है ।

यदि एक सरल रेखा में दूरी a पर समान बिन्दु बार-बार आएँ है तो यह एक विमीय जालक है (One dimensional lattice) । इसका उदाहरण एक सड़क के किनारे बराबर दूरी पर लगे बिजली के खम्भे का लगा होना है । चित्र 8.3.5(a) । इसी प्रकार बिन्दुओं का समूह किसी हाल में बार बार आता है तो इसे द्विविमीय जालक (Two dimensional lattice) कहते है । चित्र 8.3.5(b) उदाहरण के लिए मछली पकड़ने का जाल या मच्छरदानी । इस चित्र से स्पष्ट है कि प्रतिरूप A समतलीय आरेख में पुनरावृत हो रहा है ।



8.3.5 (a) 8.3.5 (b) 8.3.5 (c)

8.4 क्रिस्टल विज्ञान के नियम (Law of Crystallography)

विज्ञान की वह शाखा जिसमें क्रिस्टलीय पदार्थो के गुणों, उनकी संरचना व ज्यामिति का अध्ययन किया जाता है क्रिस्टल विज्ञान कहलाता है ।

ज्यामितीय क्रिस्टल विज्ञान मुख्य रूप से तीन नियमों पर आधारित है -

1. अन्तराफलक कोण की स्थिरता का नियम (Law of constancy of Interfacial angle)
2. परिमेय घातांक नियम (Law of Rational Indices)
3. सममितता का नियम (Law of Symmetry)

इन तीनों नियमों के अध्ययन से पहले हम कुछ पदों तथा प्रतीकों का अध्ययन करेगें जिनका उपयोग इन नियमों में होता है । क्रिस्टलों के बाह्य रूप का अध्ययन उनके निम्न लक्षणों पर आधारित है ।

8.4.1 **फलक :** वे पृष्ठ अथवा सतह जिनसे क्रिस्टल बंध कर निश्चित आकृति बनाता है फलक कहलाता है । ये पृष्ठ समतल होते है । उदाहरण के लिए घनीय आकृति के क्रिस्टल में कुल 6 (six) फलक होते है । क्रिस्टल में फलक दो प्रकार के होते है ।

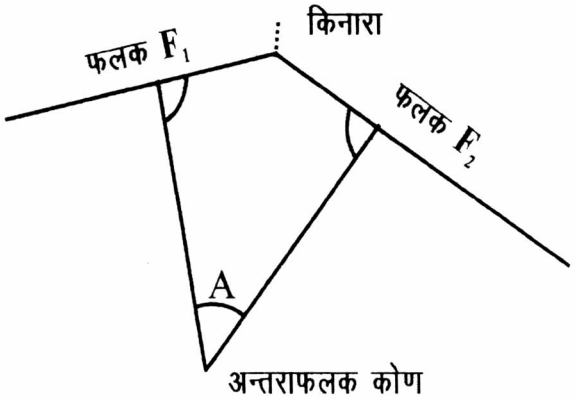
सदृश्य अथवा समान फलक (Like face): इस प्रकार के क्रिस्टलों के सभी फलक आपस में समान होते है । जैसे फिटकरी जिसके सभी फलक त्रिभुजीय होते है क्योंकि यह एक अष्टफलकीय आकृति का क्रिस्टल है । इसी प्रकार पलोस्पर के घनीय क्रिस्टल के सभी फलक वर्गाकार होते है ।

विजातीय (Unlike) **या असमान फलक:** ऐसे क्रिस्टलों में एक से अधिक प्रकार के फलक पाये जाते है जिन्हें विजातीय फलक कहते है । उदाहरण के लिए गेलेना क्रिस्टल में वर्गाकार एवं त्रिभुजाकार फलकों का मिश्रण होता है ।

किनारे : क्रिस्टल के दो फलक जिस रेखा पर काटते है उसे क्रिस्टल का किनारा कहते है । दूसरे शब्दों में दो निकटवर्ती फलकों के प्रतिच्छेदन से एक किनारा बनता है । एक घनीय क्रिस्टल में दो निकटवर्ती फलक कुल 12 रेखाओं पर काटते है अत: इसमें कुल 12 फलक होगें ।

अन्तराफलक कोण (Interfacial angle) दो प्रतिच्छेदी (Intersecting) फलकों पर खींची गई लम्बरूप रेखा के बीच कोण को अन्तराफलक कोण कहते है । निम्न चित्र 8.4.1 में अन्तराफलक

कोण, फलक एवम् किनारा दिखाया गया है । इन्हें गोनियोमीटर (Gonieometer) द्वारा नापते है ।



चित्र 8 .4. 1

घनकोण: वह कोण जहाँ दो से अधिक फलक मिलते है घन कोण कहलाता 'है । एक घन क्रिस्टल में कुल 8 घन कोण होते है तथा प्रत्येक घन कोण पर तीन फलक मिलते है ।

8.4.2 फलक. धन कोण तथा किनारों में सम्बन्ध

किसी भी क्रिस्टल के फलकों (F) एवं घन कोणों (S) की संख्या का योग उसके किनारों (E) की संख्या से 2 अधिक होता है । इसे हम निम्न समीकरण द्वारा दर्शाते है -

$$F+S=E+2$$

जैसे घनीय क्रिस्टल में कुल 6 फलक, 8 घन कोण होते है जिनका योग 14 होता है अत: इसके किनारों की संख्या 12 से 2 अधिक है ।

बोध प्रश्न

(3) निम्न प्रश्नों के उत्तर दीजिए

(i) घन में कितने फलक, घन कोण एवं किनारे होते है?

(ii) किसी घन में घन कोण, फलक तथा किनारों में क्या सम्बन्ध होता है, लिखिए ।

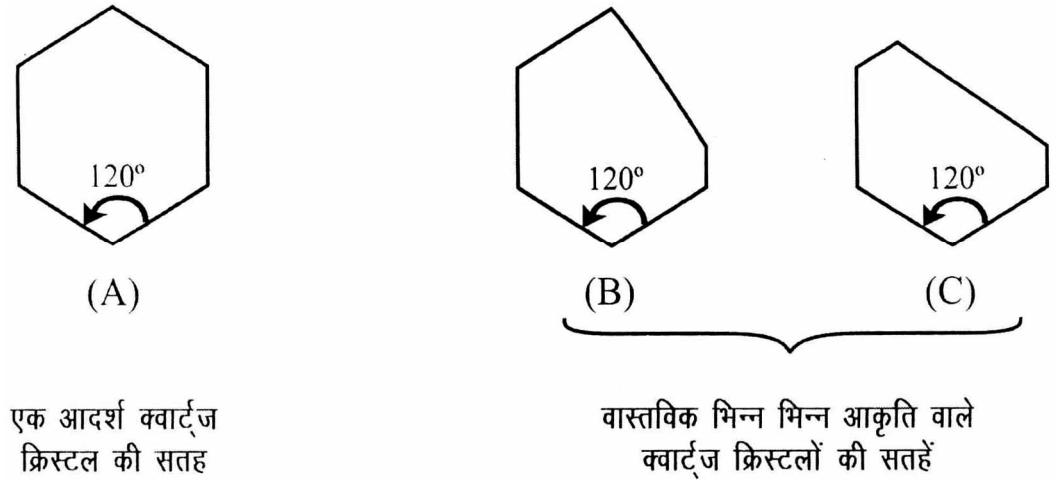
नोट : अपने उत्तरों की जाँच इस इकाई के भाग 8.11 में दिये गये उत्तर से मिलान कर करें ।

8.4.3 अन्तराफलक कोणों की स्थिरता का नियम

किसी भी क्रिस्टलीय पदार्थ के विभिन्न क्रिस्टलों में संगत फलकों के बीच का कोण सदैव स्थिर रहता है चाहे फलकों का विकास कैसे भी हुआ हो । अर्थात् बाह्य रूप से देखने पर किसी पदार्थ के क्रिस्टल का आधार भिन्न भिन्न प्रतीत होता है लेकिन उन सभी के अन्तराफलक कोणों के मान सदा समान रहते है ।

उदाहरण के लिए क्वार्टज़् के षटकोणीय क्रिस्टल द्वारा इसे समझा जा सकता है । अत: किसी भी क्वार्टज़् क्रिस्टल के लम्बवत यदि एक सतह काटी जाय तो उसका आकार षटकोणीय ही होना चाहिए अर्थात् उसका अन्तराफलक कोण 120^0C का होना चाहिए जैसा कि चित्र 8.4.3 में दिखाया गया है । अलग अलग परिरिथतियों में क्रिस्टलों की असमान वृद्धि के कारण अलग अलग आकृतियों के क्रिस्टल

प्राप्त होगे, जैसा कि चित्र 8.4.3 में B तथा C में दिखाया गया है । इस सभी आकृतियों में अन्तराफलक कोण या आन्तरिक कोण 120^0C ही है । इस उदाहरण से इस नियम की पुष्टि होती है ।



चित्र 8.4.3. अन्तराफलक कोणों की स्थिरता

बोध प्रश्न

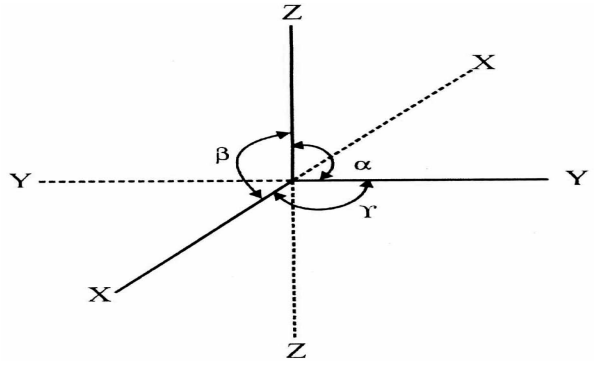
(4) रिक्त स्थान की पूर्ति कीजिए -

(i) क्वार्ट्ज क्रिस्टल का अन्तराफलक कोण ..... कितना होता है?

नोट : अपने उत्तरों की जाँच इस इकाई के भाग 8.11 में दिये गये उत्तर से मिलान कर करें ।

8.4.4 क्रिस्टलोग्राफिक अक्ष (Crysallographic axes)

किसी क्रिस्टल की ज्यामिति को पूर्णतया व्यक्त करने के लिए जिन तीन अक्षों की आवश्यकता होती है उन्हें क्रिस्टलीय अक्ष कहते है । ये सभी अक्ष जिस बिन्दु पर काटते है अथवा मिलते है उस बिन्दु को मूल बिन्दु (Origin) कहते है । ये तीनों अक्ष क्रिस्टल के सममिति अक्षों में से स्वेच्छा से चुने जाते है, परन्तु अक्षों तथा क्रिस्टल के लाक्षणिक गुणों में सम्बन्ध होना आवश्यक है । दो क्रिस्टलीय अक्षों के बीच बने कोण को **अन्तराअक्षीय कोण** (Inter-axial-angle) कहते है । चित्र 8.4.4 के अनुसार X तथा Y अक्षों के मध्य कोण को γ Y तथा Z अक्ष के मध्य का कोण α तथा Y तथा Y तथा X अक्ष के मध्य का कोण β कहलाता है जैसा कि चित्र 8.4.4 में दिखाया गया है ।



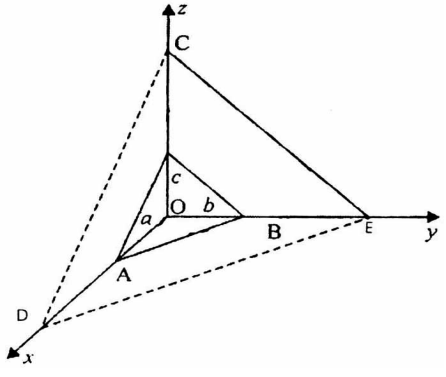
चित्र 8.4.4 क्रिस्टलोग्राफिक अक्ष

8.5 क्रिस्टलीय प्रतीक प्रणालियाँ (Crytallographic disignation)

किसी क्रिस्टल के फलक व क्रिस्टलीय अक्षों में सम्बन्ध बताने की संक्षिप्त प्रणाली को क्रिस्टलीय प्रतीक प्रणाली कहते है । अनेक वैज्ञानिकों ने अलग अलग प्रकारों से इन्हें विकसित किया है ।

8.5.1 परिमेय घातांक नियम (The law of rational indices):

इस नियम का प्रतिपादन आर. जे हॉय (R.J. Houy) ने 1784 में किया । इस नियम के अनुसार किसी क्रिस्टलीय अक्ष पर क्रिस्टल के किसी फलक के अन्त: खण्ड (Intercept) या तो इकाई अन्त: खण्ड (a,b,c) के बराबर होते है अथवा उनके सरल गुणक होते है । उदाहरण के लिए na, n'b, n"c आदि । जहां n, n' तथा n" आदि । सरल पूर्णांक है । चित्र 8.5.1 में OX, OY तथा OZ किस्टलीय अक्षों को दर्शाते है । माना ABC एक इकाई तल है । इस नियम के अनुसार इन्हीं तीनों अक्षों पर किसी फलक के अन्त: खण्ड, उदाहरणार्थ DFE के मान क्रमश: a, b तथा c के पूर्णांक गुणक होंगे । चित्र 8.5.1 से स्पष्ट है कि ये पूर्णांक 2, 2 तथा 1 है । इस प्रणाली के किसी भी फलक द्वारा क्रिस्टलीय अक्षों पर काटे गये अन्त: खण्डों के अनुपात को फलक के पैरामीटर कहते है । इस कार्य के चुनाव के लिए एक एकांक फलक का चुनाव करते है । इस फलक द्वारा काटे गये अन्त: खण्ड दूसरे अन्य फलकों द्वारा काटे गये अन्त: खण्डों को बताने के लिए एकांक लम्बाई के रूप में प्रयुक्त होते है । एकांक फलक द्वारा काटे गये अन्त: खण्डों के अनुपात को **अक्षानुपात** कहते हे । परिपाटी के अनुसार अक्षानुपात लिखने में Y अक्ष क अन्त: खण्ड b को 1 लिखा जाता है जैसा कि K_2SO_4 क्रिस्टल के अक्षानुपात है ।



चित्र 8.5.1 परिमेय घातांक का नियम

a: b : c: = 0.0527 : 1.0 : 0.7418

इसी प्रकार जिप्सम के लिए अक्षानुपात है

a : b : c: = 0.6899 : 1.0 : 0.4124

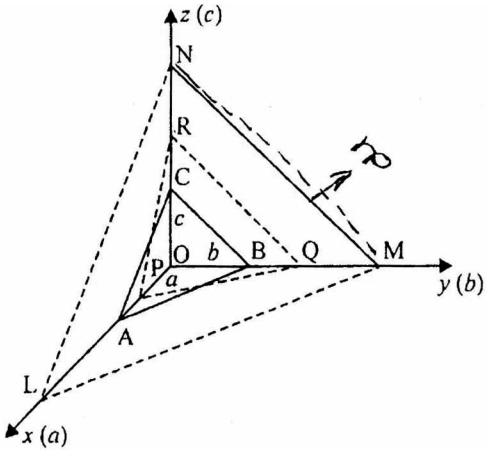
8.5.2 वाइस की पैरामीटर पद्धति (Parameter System Wiess):

इसके अनुसार किसी क्रिस्टल के फलक ABC का क्रिस्टल की अक्षों OX, OY तथा OZ से सम्बन्ध व्यक्त करने के लिए इस फलक द्वारा सम्बन्धित अक्ष पर काटी गई दूरी से करते है ।

उदाहरण के लिए चित्र 8.5.2 में चुने गये अन्त: खण्ड ABC के वाईस पैरामीटर a, b, c है । अत: इन्हें मानक पैरामीटर मानकर अन्त: खण्ड LMN के वाईस पैरामीटर 2a : 3b: 3c होंगे ।

यदि कोई फलक किसी अक्ष के समानान्तर होता है तो यह मानते है कि वह अक्ष को अनन्त पर काटेगा अत: उसके पैरामीटर के रूप में उस सम्बन्धित अक्ष के पैरामीटर a अथवा b अथवा c के पहले अनन्त ∞ लिखकर प्रदर्शित करते है । यदि फलक a और b अक्षों को एकांक फलक की तुलना क्रमश: 1 और 2 एकांक लम्बाई पर काटता है तो यह c अक्ष के समानान्तर है । इस फलक के वाईस पैरामीटर (a_1+2b: ∞ c) होगें ।

वाईस पैरामीटर को अंश या भिन्न (faction) में भी प्रकट किया जा सकता है । उदाहरण के लिए चित्र 8.5.2 में अन्त: खण्ड PQR के वाईस पैरामीटर निम्न होगें $\left(\frac{1}{2}a, 2b, 2c\right)$। a, b, c को सदा इसी क्रम में लिखते है । अत: वाइस प्रतीकों के गुणक अंक को बड़े कोष्ठक में लिखकर प्रकट करते है । इस प्रकार LMN के वाइस प्रतीक 233 होंगे ।



चित्र 8 .5.2 क्रिस्टलीय अक्ष तथा वाइस के पैरामीटर

इन प्रतीकों में a, b, c संकेतों को हटाने से सरल अंक प्राप्त होते है । अत: चित्र में P, Q R के वाईस पैरामीटर $\frac{1}{2}$, 2, 2 है । इनको दो से गुणा करने पर (1, 4, 4) प्राप्त होंगे जो इसके वाईस पैरामीटर होंगे । इस प्रणाली में वाईस पैरामीटर यही नहीं व्यक्त करते है कि फलकों के अन्त: खण्डों के अक्ष के धनात्मक भाग में है या ऋणात्मक भाग में है ।

उदाहरण 8.5. अगर किसी क्रिस्टल के फलकों के अन्त: खण्ड क्रमश: 2a $\frac{1}{2}$ b तथा 1 c हो तो उसके वाईस पैरामीटर क्या होगें?

हल. 2, formula 1 दो से गुणा करने पर (4 : 1 : 2) प्राप्त होगा । अत: इसके वाईस पैरामीटर (412) होगें ।

8.5.3 मिलर सूचकांक पद्धति (Miller's Index System)

इस पद्धति का विकास मिलर ने किया । इस प्रणाली में किसी भी फलक के वाईस पैरामीटर के व्युत्क्रमों के समूह को मिलर अंक कहते है । इस प्रणाली में किसी फलक के मिलर अंक ज्ञात करने के लिए पहले उसके वाईस पैरामीटर ज्ञात करते है । इन अंकों के समूह को व्युतक्रमित करने पर मिलर अंक प्राप्त होते है । यदि ये अंक भिन्न के रूप में प्राप्त होते है तो उन्हें उचित संख्या से गुणा करके पूर्णांक संख्याओं का समुच्चय प्राप्त होता है । उदाहरण के लिए हम चित्र 8.5.2 में फलक LMN के वाईस अंक (2, 3, 3) होगें । इनके मिलर अंक होंगे $(\frac{1}{2},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ इन्हें 6 से गुणा करने पर(3, 2,2) मिलर अंक होंगे ।

इसी प्रकार किसी फलक के वाईस पैरामीटर a: 3b: ∞c है तो इसके मिलर अंक होगें ($1:\frac{1}{3}:\frac{1}{\infty}$) इसे तीन से गुणा करने पर (3, 1, 0) प्राप्त होगा । यही मिलर अंक होगें ।

इस प्रणाली में ऋणात्मक अक्ष पर काटे गये अन्त: खण्ड को स्पष्ट करने के लिए उस अक्ष पर एक ऋण चिन्ह लगा दिया जाता है । यदि किसी फलक के मिलर अंक (II I) है तो इसका तात्पर्य वह फलक X अक्ष पर ऋणात्मक भाग पर अन्त: खण्ड काटता है ।

उदाहरण 8.5.3 उन क्रिस्टल तलों के मिलर सूचकांक ज्ञात करो जो क्रिस्टलीय अक्ष पर निम्न काटते है ।

(i) 6a, 3b, 3c (ii) 2a, -3b, -2c

हल (i) में वाईस पैरामीटर है 6,3,3

इनको व्युत्क्रम होगें $\frac{1}{6},\frac{1}{3},\frac{1}{3}$

6 से गुणा करने पर (1, 2, 2) अत: मिलर सूचकांक होगा (122)

(ii) में वाईस पैरामीटर hongen (2, -3, -2)

इनको व्युत्क्रम होगें $\frac{1}{2},-\frac{1}{3},-\frac{1}{3}$ इन्हें 6 से गुणा करने पर मिलर सूचकांक (3,2,3)होगा अर्थात (3,2,3)प्राप्त होगा।

8.5.4 जालक तल (Lattice plane): त्रिविम जालक में कणों की व्यवस्था समान्तर एवं समान्तराली में अनेक प्रकार से होते है इनको ही क्रिस्टल के जालक तल कहते है । सम्पूर्ण क्रिस्टल के फलक जालक तलों के समान्तर होते है तथा सबसे सामान्य फलक में सबसे ज्यादा बिन्दु होते है । जालक तलों के मध्य अन्तराल (separtion between lattice plan) को घनीय जालक में निम्न समीकरण से ज्ञात करते है ।

$$_{hkl}=\frac{1}{\frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{a^2+b^2+c^2}}$$

जहाँ a, b तथा c क्रमश: x, y तथा z अक्षों पर अन्त: खण्ड है । घनीय जालक में a=b=c होता है । अत:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

जहाँ h,k,l, घनीय जालक तलों के मध्य दूरी के सूचकांक है तथा d_{hkl} तलों के मध्य दूरी है। इस सूत्र द्वारा विभिन्न घनीय समुदाय के लिए जालक तलों में अन्तराल ज्ञात करते है । सरल घनीय जालक में एकांक कोष्ठिका के सभी कोनों पर एक जालक बिन्दु होता है । इस जालक में तल (100) x अक्ष को इकाई दूरी पर काटता है परन्तु z तथा 2 अक्षों के समान्तर होता है । तल (110) x तथा y अक्षों को समान दूरी पर काटता है तथा z अक्ष के समान्तर है । जालक (111) तीनों अक्षों को समान दूरी पर काटता है जैसा कि चित्र 8.5.4 में दिखाया गया है क्रमागत (100) तलों के बीच की लम्बवत् दूरी को d_{100} से प्रदर्शित करते है जिसका मान समीकरण से $= \frac{a}{\sqrt{2}}$

$$d_{100} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0}^2} = a(h-1, k=0, l=0$$

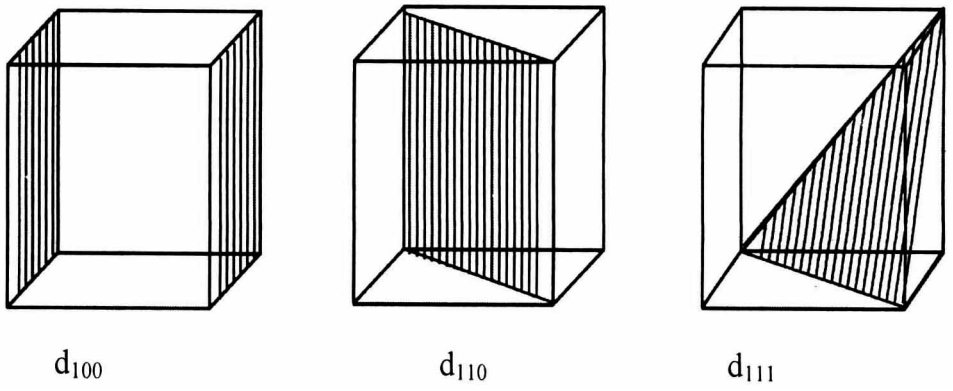
जबकि (110) तल के लिए h = 1, k = 1 तथा l = 0 है

$$d_{100} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

तथा (111) तल के लिए h-1,k=1 तथा l=1 है

$$d_{100} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

अत: $d_{100} : d_{110} : d_{111} = a : \frac{a}{\sqrt{2}} : \frac{a}{\sqrt{3}} = 1 : \frac{a}{\sqrt{2}} \frac{a}{\sqrt{3}}$



चित्र 8.54. सरल घनीय क्रिस्टल के तल

बोध प्रश्न

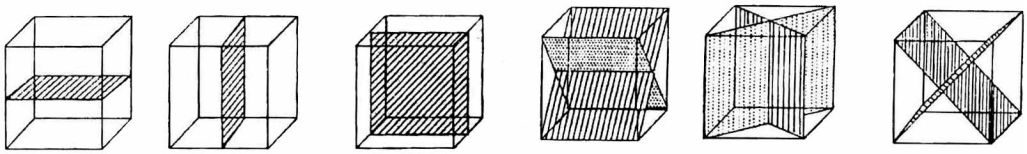
(5) सरल घनीय जालक के तलों 100,110 तथा 111 की बीच की दूरी का अनुपात लिखिए ।

नोट : अपने उत्तरों की जाँच इस इकाई के भाग 8.11 में दिये गये उत्तर से मिलान कर करें ।

8.6 सममिति के तत्व (Elements of Symmetry)

क्रिस्टलीय ठोस पदार्थो की एक निश्चित आकार एवं आकृति होती है । इनके कणों में एक विशेष प्रकार की नियमितता पायी जाती है । किसी पदार्थ की निश्चित आकृति, आकार एवं उसके कणों की नियमितता को उस पदार्थ की सममिति कहते है । क्रिस्टलीय पदार्थो में तीन प्रकार की सममितता पायी जाती है । सममिति को कुछ ज्यामितीय संक्रियाओं के किसी ठोस पदार्थ पर प्रयुक्त करने पर निश्चित अन्तराल के उपरांत वही आकृति पुन: प्रकट होती है तो हम कहेंगे की उस पदार्थ में सममिति है । सामान्य तथा किसी क्रिस्टल में सममिति की जानकारी के लिए तीन प्रकार की सममिति से क्रियाएँ की जाती है इन्हें सममिति तत्व कहते है ।

8.6.1 सममिति तल: (Plane of Symmetry) किसी भी क्रिस्टल के लिए सममिति तल एक ऐसा काल्पनिक तल होता है जो उस क्रिस्टल को ऐसे दो बराबर भागों में विभाजित करता है कि एक भाग दूसरे का दर्पण प्रतिबिम्ब होता है । एक क्रिस्टल में जिसने काल्पनिक तलों द्वारा उसका विभाजन होता है, उसके सममिति तल होते है । उदाहरण के लिए घनीय क्रिस्टलों में 9 सममिति तल होते है । जिनमें 6 विकर्ण तथा 3 समकोणीय होते है । ये सभी तल चित्र 8.6.1 में दिखाये गये है



चित्र 8.6.1 (a).घन के आयताकार समतिति तल चित्र 8.6.1(b). घन के विकर्ण सममित तल

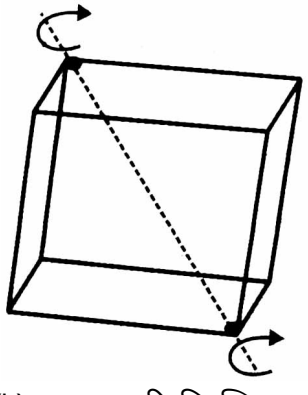
8.6.2 सममिति अक्ष (Axis of Symmetry): किसी क्रिस्टल के लिए कोई भी सममिति अक्ष क्रिस्टल की काया में गुजरती एक ऐसी काल्पनिक रेखा है जिसके चारों ओर उस क्रिस्टल को घुमाया जाय तो एक परिक्रम (360^0) को पूरा करने में क्रिस्टल की एक जैसी आकृति एक से अधिक बार प्रकट होती है । कोई वस्तु एक अक्ष पर पूर्ण घूर्णन के दौरान जितनी बार अपनी मूल संरचना को दोहराती है वह उस अक्ष की सममिति की कोटि कहलाती है । उदाहरण के लिए अंग्रेजी वर्णमाला के अक्षर S को अक्ष A पर एक पूर्ण घूर्णन करने पर दो बार अपनी मूल संरचना दोहराता है । अत: इसमें सममिति अक्ष की कोटि 2 है । अर्थात् $\frac{360^0}{2} = 180^0$ कोण घूर्णन पर आकृति को वही संरचना प्राप्त होती है । ऐसे अक्ष को हम द्विगुणित सममिति अक्ष (axis of two fold symmetry) कहते है जैसा कि चित्र 8.6.2 में दिखाया गया है ।

चित्र 8.6.2 अक्षर का द्विगुणित सममिति अक्ष

8.6.2(a) द्विगुणित सममिति अक्ष (Axis of two fold symmetry): यह वह काल्पनिक अक्ष होता है जिस पर यदि क्रिस्टल का एक पूर्ण घूर्णन कराने पर क्रिस्टल की वही आकृति दो बार प्रकट होती है अर्थात 180^0 पर घूर्णन करने पर वही आकृति प्राप्त होगी । एक घनीय क्रिस्टल में यह अक्ष दो सम्मुख किनारों (Opposite edges) के मध्य बिन्दुओं के मिलाने पर प्राप्त होता है । चूंकि एक धन में 12 किनारे होते है अत: इसमें कुल 6 द्विगुणित अक्ष होगें । जैसा कि चित्र 8.6.2(a) में दिखाया गया है ।

चित्र 8.6.2(a) एक घन की द्विगुणित सममिति अक्ष

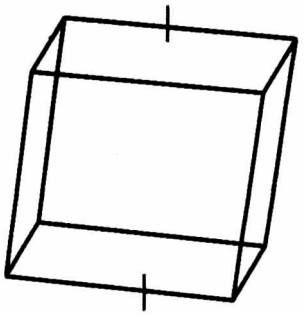
8.6.2(b) द्विगुणित या त्रिकसममिति अक्ष (Axis of three fold symmetry): इस अक्ष पर क्रिस्टल को पूर्ण घूर्णन करने पर एक जैसी आकृति तीन बार प्रकट होती है अर्थात् प्रत्येक $\frac{360^0}{3}$ $=120^0$ के घूर्णन पर वही आकृति पुन: प्रकट होती है । एक घनीय क्रिस्टल में यह अक्ष दो सम्मुख घन कोणों को मिलाने से बनती है । चूंकि एक घन में कुल 8 घन कोण होते है अत: उस घन के लिए चार त्रिगुणित अक्ष होगें जैसा कि चित्र 8.6.2(a) में दर्शाया गया हैं ।



चित्र 8.6.2(b) एक घन की त्रिगुणित सममिति अक्ष

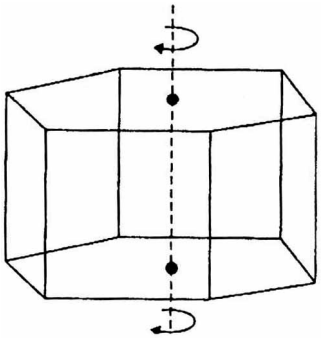
8.6.2(c) चतुर्गुणित सममिति अक्ष (Axis of four fold symmetry): यह क्रिस्टल का वह अक्ष है जिस पर क्रिस्टल का एक घूर्णन करने पर चार बार अपनी मूल संरचना को दोहराता है अर्थात् $\frac{360^0}{4}$ $=90^0$ के कोण पर घूर्णन से क्रिस्टल अपनी मूल संरचना को प्राप्त करता है । चूंकि

एक घन में 6 फलक होते है अत: चतुर्गुणित सममिति अक्ष 3 होगें जैसा कि चित्र 8.6.2(c) में दिखाया गया है ।



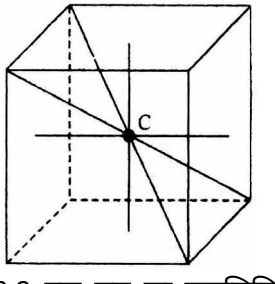
चित्र 8.6.2(c) : चतुर्गुणित सममिति अक्ष

8.6.2(d) इसके अतिरिक्त कोई क्रिस्टल अष्टफलकीय (Hexagonal) आकार का है तो उसमें षट्गुणिंत सममिति अक्ष भी पाया जाता है । इसके अक्ष पर पूर्ण घूर्णन से 6 बार अपनी मूल संरचना को प्राप्त होता है अर्थात् $\frac{360^0}{4} = 60^0$ कोण पर घूर्णन से क्रिस्टल अपनी पूर्व संरचना में आता है । चित्र 8.6.2(d)



चित्र 8.6.2(d): एक अष्टफलक की षट्गुणिंत सममिति केन्द्र

8.6.3 सममिति केन्द्र (Centre of Symmetry): किसी क्रिस्टल के लिए सममिति केन्द्र उसकी काया में एक ऐसा काल्पनिक बिन्दु होता है जिसमें यदि कोई सीधी रेखा खींची जाय तो वह दोनों फलकों को बराबर दूरी पर काटती है । किसी क्रिस्टल के इस काल्पनिक बिन्दु को **सममित केन्द्र** कहते है जिसमें गुजरने वाली रेखा आमने सामने के फलकों को समान दूरी पर काटती है । एक घन क्रिस्टल में चित्रानुसार 8.6.3 एक मात्र बिन्दु ही संम्भव है जिसे क्रिस्टल का सममिति केन्द्र कहते है ।



चित्र 8.6.3 एक घन का सममिति केन्द्र

उपरोक्त सममिति तत्वों में हमने पाया कि एक घनीय क्रिस्टल में कुल 23 सममिति तत्व होते है जिनका विवरण नीचे दिखाया गया है ।

सममिति तल	=	3 + 6	=	9
सममिति अक्ष	=	3 +4+	=	13
सममिति केन्द्र	=			1
कुल योग	=	9+13+1	=	23

बोध प्रश्न

(6) (a) घनीय क्रिस्टल के कितने सममिति अक्ष, सममिति तल तथा सममिति केन्द्र होंगे?

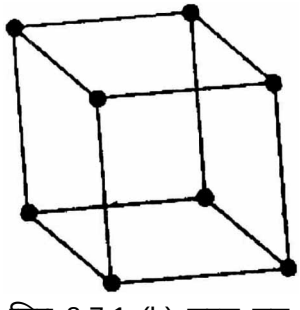
.....

नोट : अपने उत्तरों की जाँच इस इकाई के भाग 8.11 में दिये गये उत्तर से मिलान कर करें ।

8.7 क्रिस्टलों की आन्तरिक संरचना के आधार पर वर्गीकरण : ब्रेविस जालक (Classification on the basis of internal structure of crystal Bravias lattice)

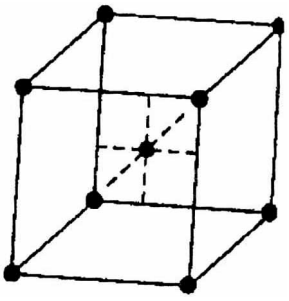
ब्रेविस (1848) के अनुसार विभिन्न अणुओं, परमाणुओं या आयनों की विशेष व्यवस्थाओं से क्रिस्टल की इकाई कोशिकाएँ बनती है जो 14 प्रकार से व्यवस्थित होकर त्रिविम जालक बनाती है । इन त्रिविम जालकों को ही ब्रेविस जालक कहते है । विभिन्न क्रिस्टलों में ब्रेविस जालक निम्न प्रकार से वितरित होती है ।

8.7.1 घनीय प्रकार (Cube type): घन क्रिस्टलों में तीन प्रकार के त्रिविम जालकों का होना संम्भव है सरल घनीय जालक (Simple cubic lattice) : इन जालकों में घन के हर कोने पर (8 कोनो पर) एक बिन्दु समूह होता है जो अणु, परमाणु अथवा आयन हो सकते है । एक सरल घनीय जालक में कणों की संख्या $\frac{1}{8}x=1$ होती है जैसा कि चित्र 8.7.1(a) में दिखाया गया है ।



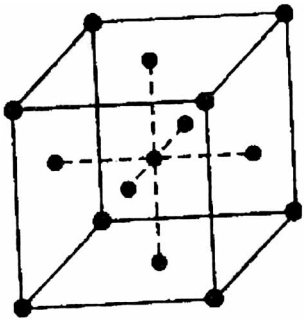
चित्र 8.7.1 (b) सरल घन

काय केन्द्रित घनीय जालक (Body centered cubic lattice) इन जालकों में कुल 9 बिन्दु होते है जिसमें 8 घन के आठ कोनों पर व एक घन के केन्द्र में रहता है । इसकी इकाई कोशिका में कणों की संख्या 1 $1+8x\frac{1}{8}=1+1=2$ होगी ।



चित्र 8.7.1(b) सरल घन

फलक केन्द्रित घनीय जालक (Face centered cubic lattice) : इस प्रकार के जालक में कुल 14 बिन्दु होते है । 8 घन के कोने पर व 6 हर फलक के केन्द्र पर स्थित है । क्रिस्टल की इकाई कोशिका में कणों की संख्या 8 x $\frac{1}{8}+6\frac{1}{2}+1+3=4$ होगी ।



चित्र 8.7.1(c) फलककेन्द्रित घन

8.7.2 विषम लम्बाक्ष क्रिस्टल समुदाय (Orhto rhombic crystal systms)

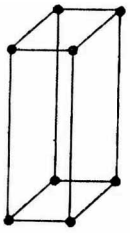
इसमें कुल चार प्रकार के क्रिस्टल जालक पाये जाते है ।

(a) सरल विषम लम्बाक्ष (Simple ortho rhombic lattice) यह जालक एक आयताकार आकृति का होता है जो आठ कणों से मिलकर बना है । ये आठों कण आयत के आठ कोणों पर स्थित है । चित्र 8.7.2(a)

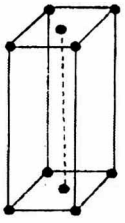
(b) सिरा केन्द्रित विषमलम्बाक्ष जालक (End centered ortho rhombic lattice) इन जालकों में कुल 10 बिन्दु होते है जिसमें 8 आयत के कोनों पर एवं 2 आमने सामने के दो फलकों के केन्द्र में स्थित होते है । चित्र 8.7.2(b)

(c) काय केन्द्रित विषमम्बाक्ष जालक (Face centered orhto rhombic lattice) इन क्रिस्टल जालकों में कुल 9 बिन्दु उपस्थित होते है जिसमें आठ तो आयत के हर कोने पर तथा एक कण आयत के केन्द्र में स्थित होता है । चित्र 8.7.2(c)

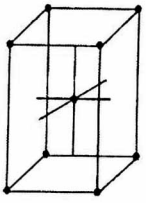
(d) फलक केन्द्रित विषमलम्बाक्ष जालक (Face centered ortho rhombic lattice) इन क्रिस्टलों जालकों में कुल 14 बिन्दु उपस्थित होते है जिनमें से 8 कण तो आयत के आठ कोनों पर तथा 6 आयत के 6 फलकों के केन्द्र में स्थित होते है । चित्र 8.7.2(d)



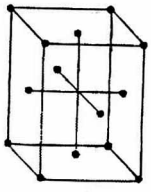
8.7.2(a) सरल विषमलम्बाक्ष



8.7.2(b) सिरा केन्द्रित विषमलम्बाक्ष



8.7.2(c) काय केन्द्रित विषमलम्बाक्ष

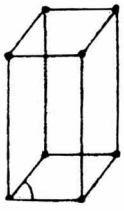


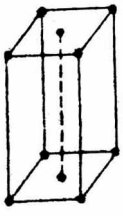
8.7.2(d) फलक केन्द्रित विषमलम्बाक्ष

8.7.3 एकनताक्ष क्रिस्टल जालक (Monoclinic crystal lattice) इसमें दो प्रकार के जालक पाये : जैसा कि चित्र 8.7.3 में दिखाया गया है ।

(a) सरल एकनताक्ष त्रिविम जालक (Simple monoclinic space lattice)

(b) सिरा केन्द्रित एकनताक्ष त्रिविम जालक (End centered monoclinic space lattice)





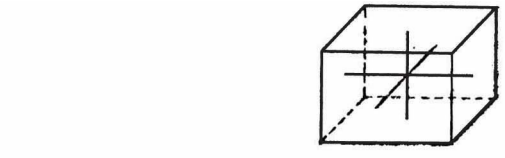
चित्र 8.7.3 (a) सरल एकनताक्ष त्रिविमीय जालक सिरा केन्द्रित एकनताक्ष त्रिविमीय जालक

8.7.4 (a) त्रिनताक्ष क्रिस्टल जालक (Triclinic crystal lattice)

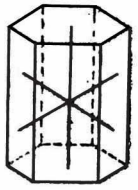
इन क्रिस्टल जालकों में केवल एक प्रकार का जालक पाया जाता है । चित्र 8.74(a)

8.7.4 (b) त्रिकोणीय क्रिस्टल जालक (Triangular crystal lattice) इस प्रकार के क्रिस्टलों में एक प्रकार का ही जालक होता है । चित्र 8.7.4(b)

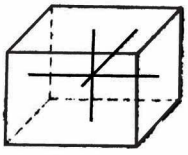
8.7.4 (c) षटकोणीय त्रिविम जालक (Hexagonal crystal lattice) यह भी एक ही प्रकार का जालक होता है । चित्र 8.7.4(c)



(Trigonal)
त्रिसमनतांक्ष
8.7.4(b)



(Hexagonal)
षटकोणीय
8.7.4(c)



(Triclinic)
त्रिनतांक्ष
8.7.4(a)

सारणी 8.7 में क्रिस्टल समूह एवम् विभिन्न त्रिविम जालक की संख्या

	क्रिस्टल समूह	विभिन्न त्रिविम जालक की संख्या	जालकों की संख्या
1.	घनीय	सरल, कायकेन्द्रित एवं फलक केन्द्रित	3
2.	चतुष्कोणीय	सरल एवं काय केन्द्रित	2
3.	समुचतुर्भुजीय अथवा विषमलम्बाक्ष	सरल, सिराकेन्द्रित, काय केन्द्रित तथा	4
4.	एकनताक्ष	फलक केन्द्रित	2
5.	भिनताक्ष	सरल एवं सिरा केन्द्रित जालक	1
6.	त्रिकोणीय	सरल क्रिस्टल जालक	1
7.	षट्कोणीय	सरल क्रिस्टल जालक	1
		कुल योग	14

बोध प्रश्न

(7) निम्न प्रश्नों के उत्तर दीजिए -

(i) क्रिस्टल समूह में ब्रेविस जालकों की कुल संख्या कितनी होती है?

(ii) घनीय समूह में त्रिविम जालक कितने प्रकार के होते है?

(ii) विषमलम्बाक्ष समूह में कितने त्रिविम जालक होगें?

(8) बहुवैकल्पिक प्रश्न

(i) निम्न में से कौनसा छद्म ठोस है?

(1) CaF_2 (2) कॉच (3) नमक (4) नौसादर

(ii) विषम दैशिक गुण अभिलाक्षणिक गुण है

(1) कोलॉइड का (2) अक्रिस्टलीय ठोस का

(3) क्रिस्टलीय ठोस का (4) अतिशीतित द्रव का

(i) निम्न में से कौनसा विषम दैशिकता दर्शाता है

(1) NaCl (2) रबर (3) एकनताक्ष क्रिस्टल (4) CsCl

(iv) सरल, कायकेन्द्रित तथा फलक केन्द्रित घनीय जालक में प्रतिशत आयतन का अनुपात है

(1) 52%, 68%, 74% (2) 74%, 68%, 52%,

(3) 68%, 52%, 74% (3) 52%, 74%, 68%

(v) एकक कोष्ठिका का d_{111} तल अक्षों पर काटता है

(1) X अक्ष पर (2) Y अक्ष पर (3) Z अक्ष पर (4) सभी तीनों अक्षों पर

(vi) किसी काल्पनिक अक्ष पर क्रिस्टल को 360^0 से घूर्णन पर वह अपनी संरचना चार बार दोहराता है तो उस क्रिस्टल में कौनसी सममिति अक्ष होगी?

(1) द्विगुणित (2) त्रिगुणित (3) चतुर्गुणित (4) षट्गुणित

(vii) किसी क्रिस्टल को 120^0 पर घूर्णन से मूल संरचना प्राप्त होती है । अत: क्रिस्टल में है

(1) द्विगुणित सममिति अक्ष (2) त्रिगुणित सममिति अक्ष

(3) चतुर्गणित सममिति अक्ष (4) अष्टफलकी षट्गुणित अक्ष

(viii) किसी घन में आठ कोने होते है अत: घन के त्रिगुणित अक्षों की संख्या कितनी है

(1) दो (2) तीन (3) चार (4) छ:

(ix) क्वार्ट्ज के क्रिस्टल में अन्तराफलक कोण कितने अंश का होगा '

(1)60^0 (2)90^0 (3) 120^0 (4) 180^0

(x) किसी फलक के वाईस प्रतीक a: 3b: c है इसके मिलर अंक होगें

(1) (1, 3, 0) (2) (3, 1, 0) (3) (1, 2, 0)

(4) (3, 2, 0)

(xi) एक सरल घनीय जालक के तीन तलों (100), (110), (111) के अन्तराल का अनुपात है

(1)$1:\sqrt{2}\ \frac{1}{\sqrt{3}}$ (2)$1:\frac{1}{\sqrt{2}}:\sqrt{3}$ (3)$1:\frac{1}{\sqrt{2}}:\frac{1}{\sqrt{3}}$

(4) $1:\frac{1}{\sqrt[2]{2}}:\frac{1}{\sqrt{3}}$

(xii) एक घनीय समुदाय में सममिति तल, सममिति अक्ष तथा सममिति केन्द्र के मान है

(1) 6,1,13 (2) 13, 1, 9 (3) 6,13,1 (4) 9,13,1

(xiii) किसी क्रिस्टल समुदाय में किनारे, फलक एवं घन कोणों में सम्बन्ध है

(1) s = e + z + f (2) s - e = z - f (3) s + e = z + f

(4) s = e - z + f

(xiv) अन्तराफलक कोण को किस उपकरण द्वारा नापते है

(1) ब्रेग स्पेक्ट्रोमीटर द्वारा (2) क्रस्टलोग्राफिक अक्ष द्वारा

(3) गोनियो मीटर द्वारा (4) सममिति अक्ष द्वारा

(xv) जिप्सम के क्रिस्टल में फलकों का अक्षानुपात कौनसा है

(1)0.6899:.4124:1.0 (2)10 : 4124 : 6899

(3) .6899 : 1 .4124 (4) .4124:1 : .6899

(xvi) एक तल के वाईस सूचकांक 2, -3, ∞ है इनके मिलर अंक होगे

(1) 2,3, 0 (2) 3, 2, 0 (3) 6,1, 0 (4) 6,2,0

(xvii) किसी घनीय जालक में कुल सममिति तलों का योग कितना होता है?

(1) 9 (2) 13 (3) 6 (4) 23

(xviii) किसी घनीय जालक में कितने प्रकार की कौनसी संरचनाएँ संभव है

(1) 1 (2)2 (3) 3 (4)4

(xix) हीरा, KICl, NaCl, CaF_2, किस प्रकार के जालक है

(1) चतुष्कोणीय क्रिस्टल समुदाय (2) विषमलम्बाक्ष क्रिस्टल समुदाय

(3) त्रिकोणीय क्रिस्टल समुदाय (4) घनीय क्रिस्टल समुदाय

(xx) फलक केन्द्रित घनीय जालक की इकाई कोष्ठिका में कणों का अनुपात है

(1) 1, 2, 3 (2) 1, 2, 6 (3) 1, 3, 2 (4) 1, 2, 4

नोट : अपने उत्तरों की जाँच इस इकाई के भाग 8.11 में दिये गये उत्तर से मिलान कर करें ।

8.8 सारांश (Summary)

- इस इकाई में क्रिस्टलीय ठोस एवम् अक्रिस्टीलय ठोस में अन्तर स्पष्ट किया गया है ।
- समदैशिकता तथा विषम दैशिकता का कारण सहित अन्तर बताया गया है ।
- क्रिस्टलीय संरचना के लिए विभिन्न नियमों की व्याख्या की गई है ।
  (अ) अन्तराफलक कोण की स्थिरता का नियम
  (ब) क्रिस्टलीय प्रतीक प्रणालियाँ:- वाई पैरामीटर तथा मिलर सूचकांक
- सममिति के विभिन्न तत्वों का विस्तार से सचित्र विवेचन किया गया है
  सममिति कल, सममिति अक्ष तथा सममिति केन्द्र
- क्रिस्टलों को आन्तरिक संरचना के आधार पर वर्गीकरण के लिए ब्रेविस जालकों की विस्तृत विवेचना की गई है ।

8.9 शब्दावली (Glossary)

फ़लक	Face
किनारा	Edge
घन कोण	Solid angle
एकांक फलक	unit face

एकांक लम्बाई	unit length
अनन्त	infinity
गुणांक	coefficient
संक्रिया	operation
सममिति की कोटि	order of symmetry
काल्पनिक अक्ष	imaginary axis

8.10 संदर्भ ग्रंथ (Reference books)

1. Principles of Physical Chemistry- Puri, Sharma, Pathania, S.Nagin & Co. Jalandhar
2. Text book of Physical Chemisrty- S. Glasstone, MacMillan (India)
3. Physical Chemistry Principles & Problems- D.V.S. Jain, S.P. Jauhar, Mc Graw Hill
4. Physical Chemistry- Kundu & Jain, S. Chand & Co.
5. Introduction of solid state- Azaroff I.L. Mc Graw Hill.
6. Physical Chemistry- S.H. Maron, C.F. Prutton Mac Millan.
7. Solid Physics- C.M. Kachhana, Tata Mc Graw Hill
8. आधुनिक भौतिक रसायन - एल.आर. शर्मा, रीमती लाल, शोभन लाल नगीन चन्द कम्पनी, जालन्धर
9. Crystal and Crystal Structure- Michaal Hudson- Longmann
10. Modern Physical Chemistry- G.F. Liptrop, J.J. Thompson ELBS
11. Physical Chemistry Noggle J.H., Scott Foresman & Co.

8.11 बोध प्रश्नों के उत्तर

(1) (i) क्रिस्टलीय ठोस के उदाहरण नमक, शक्कर, नौसादर
अक्रिस्टलीय ठोस के उदाहरण मोम, रबर, कॉच
(ii) असतत होते है

(2) विषम दैशिक गुणों के उदाहरण - अपवर्तनांक, वैद्युत एवं ऊष्मा चालकता, तनन सामर्थ्य, विलेयता आदि

(3) (i) नींव (ii) द्विविमीय (iii) त्रिविमीय जालक

(4) (i) घन कोण 8, फलक-6, किनारे - 12
(ii) F + S = E + 2

(5) (i) 120^0

$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$

(6) (a) 13, 9 तथा 1 होगें

(7) (i) कुल संख्या 14 होगी (ii) 3 (iii) 4

(8) बहु वैकल्पिक प्रश्नों के उत्तर

(i) 2 (ii) 3 (iii) 3 (iv) 1 (iv) 1 (v) 4 (vi) 3 (vii) 2 (viii) 3
(ix) 1 (x) 2 (xi) 3 (xii) 4 (xiii) 2 (xiv) 3 (xv) 3 (xvi) 4 (xvii) 4
(xviii) 3 (xix) 4 (xx) 4

8.12 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise question)

1. क्रिस्टलीय तथा अक्रिस्टलीय पदार्थो से आप क्या समझते है उदाहरण देकर समझाईए?
2. समदैशिकता तथा विषमदैशिकता को परिभाषित कीजिए तथा इसके कारण की व्याख्या कीजिए।
3. सममिति तत्व कितने प्रकार के होते है? घनीय समुदाय के सभी सममिति तत्वों को सचित्र समझाईए ।
4. अन्तरा फलक कोण, किनारा तथा फलक को समझाईए । इनमें क्या सम्बन्ध है? लिखिए ।
5. वाईस की पैरामीटर तथा मिलर की सूचकांक पद्धति उदाहरण देकर समझाईए । निम्न फलकों के वाईस पैरामीटर को मिलर अंकों में परिवर्तित कीजिए ।

   (i) (2a, b, ∞, c) उत्तर (i) (1 2 0)

   (ii) (9, 3b, 2c) (ii) (6 2 3)

   (iii) ($-\frac{3}{2}a$, 2b, c) (iii) (4 3, 6)

6. क्रिस्टलों की आंतरिक संरचना के आधार पर ब्रेविस के वर्गीकरण को सचित्र वर्णन कीजिए । विभिन्न क्रिस्टल समूह में जालकों की संख्या कितनी होगी?
7. जालकतल क्या है? सरल घनीय समुदाय में जालक तक (100), (110), (111) से आप क्या समझते है चित्र सहित समझाईए ।

   सिद्ध कीजिए की इन जालक तलों में दूरी का अनुपात $1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$ होगा।

8. किसी घन में सममिति तल एवं सममिति अक्ष तो एक से अधिक होते है परन्तु सममिति केन्द्र केवल एक ही होता है कारण बताईए ।

इकाई 9

क्रिस्टल द्वारा X-किरणों का विवर्तन

(X-rays diffraction by crystal)

इकाई की रूपरेखा

9.0 उद्देश्य

9.1 प्रस्तावना

9.2 X-किरणों द्वारा क्रिस्टल की आन्तरिक संरचना का अध्ययन

9.3 ब्रेग समीकरण का व्युत्पति

9.4 क्रिस्टल संरचना का प्रायोगिक निर्धारण

- 9.4.1 लाऊए विधि
- 9.4.2 ब्रेग विधि
- 9.4.3 घूर्णन विधि
- 9.4.4 चूर्णी विधि
- 9.5.1 Nacl की क्रिस्टल संरचना
- 9.5.2 KCl की क्रिस्टल संरचना
- 9.5.3 CsCl की क्रिस्टल संरचना

9.6 सारांश

9.7 शब्दावली

9.8 संदर्भ ग्रन्थों की सूची

9.9 बोध प्रश्नों के उत्तर

9.10 अभ्यासार्थ प्रश्न

9.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई का उद्देश्य

1. क्रिस्टलों की आन्तरिक संरचना का अध्ययन करना है ।
2. X-किरणों का क्रिस्टलों द्वारा विवर्तन के अध्ययन से क्रिस्टल की आन्तरिक संरचना का ज्ञान होता है ।
3. ब्रेग समीकरण के उपयोग से क्रिस्टलों की आन्तरिक संरचना का प्रायोगिक चारों विधियों का अध्ययन करना है ।
4. कुछ क्रिस्टलीय पदार्थो जैसे NaCl, KCl, CsCl की क्रिस्टल संरचना की विवेचना करना है ।

9.1 प्रस्तावना (Introduction)

इकाई 8 में हमने क्रिस्टल विज्ञान के सैद्धान्तिक पक्षों का अध्ययन किया । इस इकाई में हम क्रिस्टल संरचना की प्रायोगिक विधियों का वर्णन करेंगे । 1913 में लॉव (Laue) ने सुझाव दिया

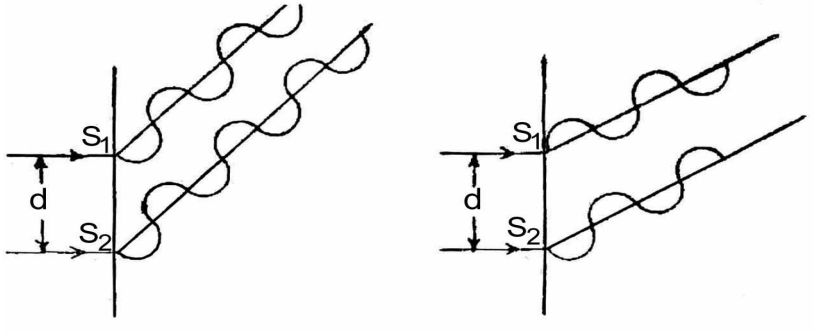
कि चूंकि एक्स-किरणों का तरंग दैर्ध्य तथा क्रिस्टल के निकटतम परमाणुओं के बीच दूरी लगभग बराबर रहती है इसलिए X-किरणों को क्रिस्टलों द्वारा विर्वतन किया जा सकता है । ब्रेग ने सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल द्वारा X-किरणों का सफलतापूर्वक विवर्तन किया तथा विवर्तन से सम्बन्धित समीकरण व्युत्पन्न किया । इसी समीकरण के आधार पर क्रिस्टल की संरचना का प्रायोगिक अध्ययन आधारित है ।

9.2 X-किरणों की सहायता से क्रिस्टल की आन्तरिक संरचना का अध्ययन करना (Study of the Crystal structure by X-ray)

क्रिस्टल में उपस्थित जालक तलों के मध्य की दूरी का अध्ययन करने की क्रिया को ही क्रिस्टल की आन्तरिक संरचना का अध्ययन कहते है । इसे X-किरणों का क्रिस्टलों द्वारा विवर्तन का अध्ययन करके ज्ञात कर सकते है । सर्वप्रथम 1912 में डबल्यू.एच. ब्रेग (W.H. Bragg) एवं डब्लू. एल. ब्रेग (W.L. Bragg) द्वारा प्रायोगिक तौर पर अध्ययन किया है ।

विवर्तन का मूल सिद्धान्त (Basic Principle of Diffraction)

विवर्तन का मूल सिद्धान्त तरंगों के व्यतिकरण पर आधारित है । इसे समझने के लिए हम दो पास-पास सटे हुए रेखा छिद्रों S_1 तथा S_2 में से एक वर्णी प्रकाश की किरणें गुजारे तो इनसे सभी दिशाओं में प्रकाश का प्रकीर्णन होता है । अब जैसा कि चित्र 9.2 (a), (b) में दिखाया गया कि इन छिद्रों से निकलने पर यदि दो किरणों में पथान्तर $n\lambda$ हो तो उनमें संपोषी व्यतिकरण होगा अर्थात् ये किरणें एक दूसरे को प्रवलित (Reinforce) करेगी । इसके विपरीत चित्र 9.2(b) के अनुसार विवर्तित किरणों में पथान्तर का मान $(2n+1)\frac{\lambda}{2}$ हो तो उसमें विनाशी व्यतिकरण होगा अर्थात् ये किरणें एक दूसरे को विभिन्न सीमाओं तक नष्ट करेंगी । जबकि λ प्रकाश का तरंग दैर्ध्य तथा n का मान 1, 2,3 .... हो सकता है । इसके साथ हमें यह भी ध्यान रखना चाहिए कि प्रकाश का विवर्तन तभी हो सकता है जबकि प्रकीर्णन केन्द्रों (यहाँ रेखा छिद्र S_1 व S_2 के बीच की दूरी (d) और संयुक्त) प्रकाश का तरंग दैर्ध्य एक ही कोटि के हो । इस आधार पर सर्वप्रथम लाऊए ने यह सुझाव दिया कि X-किरणों के विवर्तन के लिए किसी क्रिस्टल को त्रिविम ग्रेटिंग की तरह उपयोग में ला सकते है क्योंकि क्रिस्टल में जालक तलों के बीच की दूरी तथा X-किरणों की तरंग दैर्ध्य लगभग एक ही कोटि (10^{-8}cm) के हो सकते है ।



संपोषी व्यतिकरण विनाशी व्यतिकरण

चित्र 9.2(a) तथा 9.2 (b)

ब्रेग ने पाया कि क्रिस्टल द्वारा X - किरणों के प्रकीर्णन को क्रिस्टल के उतरोत्तर तलों के परमाणुओं द्वारा परावर्तित माना जा सकता है । साधारण प्रकाश के विपरीत X - किरणों का परावर्तन एक निश्चित कोण θ पर होता है जिसको X - किरणों के तरंग दैर्ध्य तथा क्रिस्टल तलों में बीच की दूरी d से ज्ञात किया जाता है अत : वह समीकरण जो इन पदों के मध्य सम्बन्ध प्रदान करता है उसे ब्रेग समीकरण कहते है।

बोध प्रश्न

(1) निम्नलिखित प्रश्नों के संक्षिप्त में उत्तर दीजिए -

(i) X- किरणों का क्रिस्टल से विवर्तन को सबसे पहले किसने और कब किया ?

.....

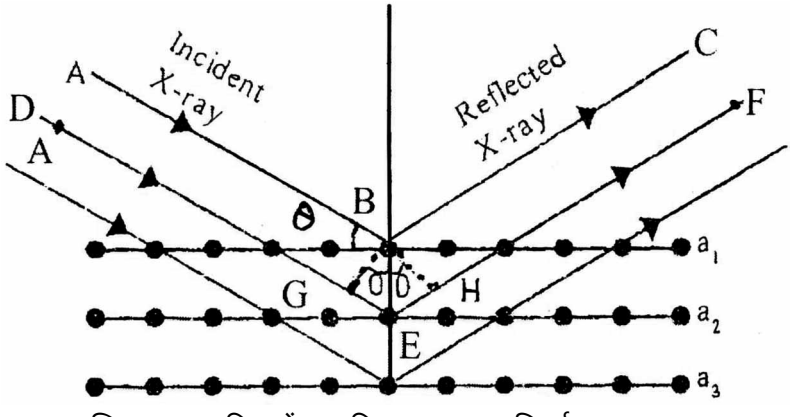
(ii) संपोषी व्यतिकरण तथा विनाशी व्यतिकरण में पथान्तर के क्या मान होने चाहिए?

.....

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 9.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए ।

9.3 ब्रेग समीकरण की व्युत्पति (Derivation of Bragg's equation)

चित्र 9. 3 में a_1, तथा a_2, अनेक क्षैतिज रेखा क्रिस्टल के समानान्तर तलों को दर्शाती है । इन समानान्तर तलों की अन्तर तलीय दूरी d के बराबर है । इन तलों पर समान दूरी पर जालक कण उपस्थित है जिन्हें बिन्दुओं द्वारा दिखाया गया है । ज्ञात तरंग दैर्ध्य X किरण इन जालक तलों पर समानान्तर आकर, θ कोण पर आपतित होती है । इस कोण को पृष्ठ सर्पी कोण (glancing angle) कहते है । समानान्तर एक वर्णी X-किरण AB तल a_1 तथा DE किरण तल a_2 पर आपतित है । BC तथा EF तथा EF पर डाले गये है । ये दोनों अभिलम्ब BE के साथ θ कोण बनाते है । दूरी BE को जालक तल दूरी d के बराबर है ।



चित्र 9.3 X-किरणों का क्रिस्टल द्वारा विवर्तन अध्ययन

चित्र 93 में X-किरण ABC की अपेक्षा X-किरण DEF अधिक दूरी तय करती है जिसका मान GE+EH के बराबर है । इस दूरी को पथान्तर Δ कहते है ।

चूंकि त्रिभुज BGE तथा BHE सर्वागंसम है

अत: GE = EH होगा,

त्रिभुज BEH में EH=BE Sin θ (कोण BHE=90^0

$\therefore$EH=d Sin θ .....(1)

इसी प्रकार त्रिभुज BGE में GE=BE Sinθ (कोण BGE = 90^0)

$\therefore$GE = d sin θ .....(2)

अत: उपरोक्त दोनों किरणों का पथान्तर का मान होगा ।

Δ=GE+EH= d Sin θ + d Sin θ = 2d Sin θ

या = Δ = 2d Sin θ .....(3)

संपोषी व्यतिकरण की शर्त के अनुसार यह पथान्तर nλ होता है

अत: Δ= nλ = 2d Sin θ ... (4)

इस समीकरण को ब्रेग समीकरण कहते है ।

n का मान पूर्णांक संख्या 1, 2,3,4 ..... हो सकते है । उपरोक्त समीकरण में λ के ज्ञात मान रखकर θ प्रयोग द्वारा ज्ञात करते है तथा इससे जालक तक दूरी d का निर्धारण करते है । अन्तरा जालक तक दूरी d के न्यूनतम मान के लिए Sinθ का मान उच्चतम होना चाहिए। अत: d न्यूनतम मान $\frac{n\lambda}{2}$ होगा क्योंकि Sin θ का उच्चतम मान एक होता है । अत: प्रथम कोटि के परावर्तन के लिए (n = 1) d न्यूनतम = होगा ।

चूंकि क्रिस्टल जालक में दो क्रमिक तलों के बीच की दूरी d का मान स्थिर रहता है अत: किरण का अधिकतम परार्वतन के θ मान पर निर्भर करता है ।

बोध प्रश्न

(2) ब्रेग समीकरण में n तथा d क्या प्रदर्शित करते है?

.....

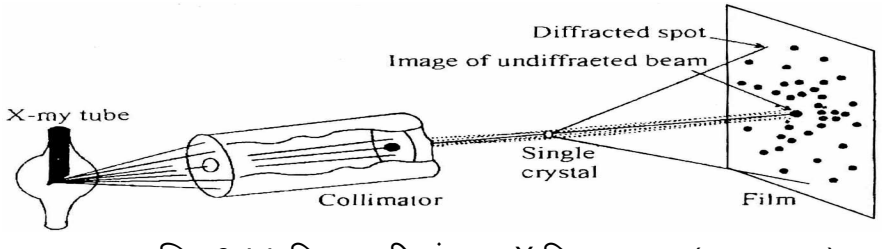
नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 9.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए ।

9.4 क्रिस्टल संरचना का प्रायोगिक निर्धारण

(Experimental determination of Crystal structure)

क्रिस्टल की आन्तरिक संरचना के लिए **अन्तरतलीय दूरी d का प्रायोगिक** निर्धारण करते है। इसके लिए चार विधियों का उपयोग करते है ।

9.4.1 लाउए विधि (Laue's methor), इस विधि में एक क्रिस्टल को दी गई क्रिस्टल अक्ष, जो X-किरणों के लम्बवत् रखा जाता है । इस उपकरण को चित्र 9.।.4 में दिखाया गया है ।



चित्र 9.4.1 क्रिस्टल की संरचना X-किरण द्वारा (लाउए प्रारूप)

करीब .5 मिमी व्यास की X- किरणों को कोलीमीटर के द्वारा क्रिस्टल पर गिराया जाता है । यह क्रिस्टल X- किरणों के लिए विवर्तन ग्रेटिंग का कार्य करता है । विवर्तन के पश्चात् X-किरणों को एक फोटोग्राफिक प्लेट पर गिराते है जो विर्वतित किरण की तीव्रता को नापते है । विभिन्न जालक तलों द्वारा विर्वतित प्रारूप फोटोग्राफिक प्लेट पर धब्बों के रूप में प्राप्त होता है जिसे लाउए प्रारूप (Laue pattern) कहते है । ये प्रारूप क्रिस्टल की आन्तरिक संरचना पर निर्भर करते है तथा प्रत्येक क्रिस्टल के लिए अलग-अलग प्राप्त होगें । यह प्रारूप क्रिस्टल का अभिलाक्षणिक गुण है । लाउए प्रारूप के केन्द्र में एक बड़ा बिन्दु होता है जो अप्रकीर्णित पुंज को दर्शाता है । क्रिस्टल में मित्र-भिन्न जालक तल आपतित किरणों के संदर्भ में भिन्न-भिन्न कोणों पर स्थित होते है अत: किरणे भी भिन्न-भिन्न कोणों पर स्थित होते है अत: किरणें भी भिन्न-भिन्न कोणों पर प्रकीर्णित होती है जिससे दूसरे बिन्दु प्राप्त होते है । फ्रीडरक तथा निपिंग ने लाउए के सुझाव का प्रायोगिक सत्यापन X-किरणों का एक किरण पुंज जिंक ब्लेंड (Zinc Blende) के क्रिस्टल में प्रवाहित कर किया तथा फोटोग्राफिक प्लेट पर धब्बों का प्रारूप प्राप्त हुआ जैसा कि चित्र 9.4.1 में दिखाया गया है । यह प्रारूप क्रिस्टल की सममिति पर निर्भर करता है जिससे क्रिस्टल की ज्यामितिय संरचना ज्ञात कर सकते है। उदाहरण 94 एक क्रिस्टल से प्रथम कोटि का विवर्तन 27^0 के कोण पर अधिकतम है । X-किरणों की तरंग लम्बाई 2.29 $x10^{-8}$ सेमी है । जालक तलों के बीच की दूरी की गणना कीजिए ।

हल : ब्रेग समीकरण के अनुसार $n\lambda = 2d \sin\theta$

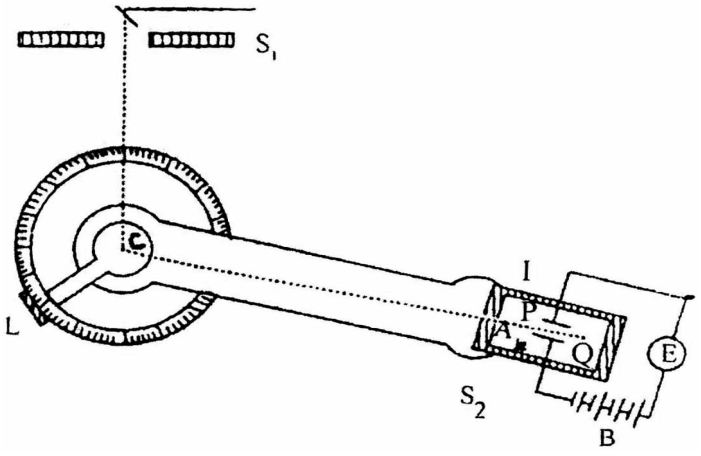
$$d = \frac{n\lambda}{2Sin\theta}(n=1)$$

$$\because = \frac{1x2.29x10-8}{2xSin\theta 27^0 8'} = 2.51x10^{-8} \text{ सेमी}$$

$$= 25.1^{*}A$$

9.4.2 ब्रेग विधि द्वारा क्रिस्टलों के अन्तराजालक दूरी का प्रायोगिक निर्धारण (Bragg's method for determination of interlattice distance in a crystal)

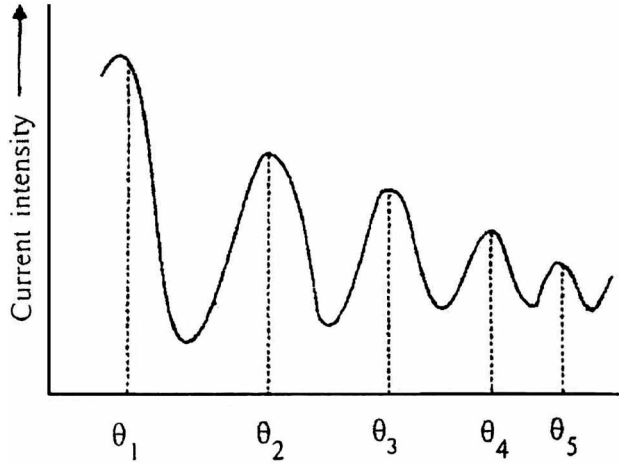
इस विधि में क्रिस्टल C में अन्तराजालक दूरी का प्रायोगिक सत्यापन करना है उसे एक आशांकित घूमने वाली टेबल के केन्द्र पर रखा जाता है । घूमने वाली टेबल की स्थिति में लगे स्केल से ज्ञात की जा सकती है । यह टेबल अपने केन्द्र पर स्वतन्त्रतापूर्वक 360^0 तक घूम सकती है । एक ज्ञात तरंग दैर्ध्य λ युक्त X-किरणें छिद्र S_1 में से गुजर कर क्रिस्टल C पर आपतित होती है जो विवर्तन के पश्चात् एक लम्बी नली में से गुजर कर अन्त में आयनन कक्ष । में प्रवेश करती है जिसमें आसानी से आयनित होने वाली गैस (उदाहरण के लिए SO_2) भरी गई है । आयनन कक्ष को दो इलेक्ट्रॉड P तथा Q से जोड़ा गया है तथा इसके परिपथ में एक धारामापी E तथा बैटरी B लगाई गई है X-किरण की क्रिस्टल C पर सही स्थिति को ज्ञात करने के लिए मुख्य पैमाने के साथ वर्नियर पैमाना L लगा रहता है । पूरी विधि को चित्र 9.4.2 में दिखाया गया है । विवर्तन के पश्चात् X-किरणों (a) की तीव्रता धारा की तीव्रता के समानुपाती होती है ।



चित्र 9.4.2 : ब्रेग का एक्स किरण स्पेक्ट्रोमीटर

सर्वप्रथम X-किरण एवं क्रिस्टल C की दिशा समान रखकर ($\theta = 0^0$) प्रयोग प्रारंभ करते है । धीरे-धीरे वृताकार टेबल को घुमाकर θ का मान शून्य से 360^0 तक ले जाते है तथा विवर्तन से आयनन कक्ष में उत्पन्न विद्युत धारा की तीव्रता का E द्वारा मापन करते है । संपोषी व्यतिकरण की स्थिति में उच्चतम मान युक्त एवं विनाशी व्यतिकरण की स्थिति में निम्नतम मान युक्त पायी गई है ।

प्राप्त धारा की मात्रा एवं आपतन कोण (glancing angle) के मध्य रेखा चित्र एक तरंग प्रवृति का होता है जो ब्रेग समीकरण को संतुष्ट करता है । चित्र 9.4.2(b)



चित्र 9.4.2(b) : ब्रैग विधि द्वारा विद्युत धारा तथा आपतित कोण के मध्य रेखा चित्र

अर्थात्

2d Sinθ_1 = 1λ

2d Sinθ_2 = 2λ

2d Sinθ_3 = 3λ

2d Sin θ_4 = 4λ

2d Sinθ_n =nλ में θ, n तथा λ के मान रखकर d की गणना करते है ।

इस प्रकार θ, θ तथा n उच्चिष्ठ परावर्तन की कोटि के मान ज्ञात होने पर d के मान की गणना ब्रेग समीकरण द्वारा की जाती है तथा समानान्तर तलों के बीच की दूरी ज्ञात करके क्रिस्टल की आन्तरिक संरचना ज्ञात की जा सकती है । इस विधि को क्रिस्टल के विभिन्न जालक तलों पर दोहराते है । इस विधि में अधिक परिश्रम करना पड़ता है ।

बोध प्रश्न

(3) आयनन कक्ष में भरने वाली गैस किस प्रकार की होनी चाहिए । उदाहरण दीजिए ।

.....

(4) क्रिस्टल की सही स्थिति कैसे ज्ञात करते है?

.....

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 9.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए ।

उदाहरण 9.4.2 एक काय केन्द्रिय घनीय क्रिस्टल पर 0.154 mm की X-किरणों से प्रथम कोटि का विवर्तन (200) तलों द्वारा $16^0 6$ के कोण पर होता है । इकाई सेल के किनारे की लम्बाई की गणना कीजिए ।

हल: $\lambda = 2d_{100}\sin\theta$ $\quad \therefore d_{200} = \dfrac{\lambda}{2Sin\theta} = \dfrac{0.154}{2Sin16^0 6} = 0.28mm$

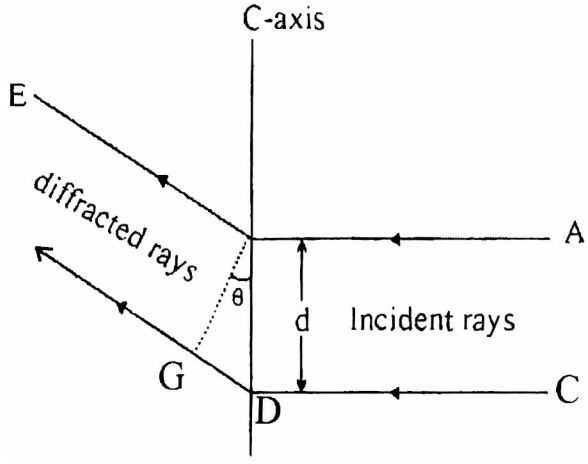
काय केन्द्रित घनीय जल के लिए $d_{200} = \dfrac{a}{\sqrt{2^2+0+0}} = \dfrac{a}{2}$

$\therefore a = 2x.28 = 0.56nm$

9.4.3 घूर्णी क्रिस्टल विधि (Roating Crystal metod) : इस विधि को सर्वप्रथम योलानी ने 1921 में फोटोग्राफी विवर्तन प्रारूप प्राप्त कर दिया । इस विधि में पूर्णरूप से विकसित क्रिस्टल का प्रयोग करते है । अधिकतर ऐसे क्रिस्टल सूई के आकार के होते है जो एक मिलीमीटर लम्बा तथा आधा मिलीमीटर चौड़े होते है । इस विधि में एकवर्णी X-किरणों को एक छोटे पूर्ण रूप से विकसित क्रिस्टल पर लम्बवत गिराया जाता है । इस क्रिस्टल को क्रिस्टलीय अक्षों में से किसी एक अक्ष पर 10-15 घूर्णन प्रति घण्टे के वेग से घुमाया जाता है । जैसे-जैसे क्रिस्टल पूर्णन करता है इसके विभिन्न जालक तल X-किरणों को विवर्तित करने की स्थिति में आते रहते है और क्रिस्टल C के चारों ओर रखी बेलनाकार फोटोग्राफिक फिल्म पर धब्बे बनते रहते है । ये धब्बे प्रकीर्णीत विकिरणों के संपोषी व्यतिकरण द्वारा सम्भव है । यह तभी संभव है जबकि विकरणों का पथान्तर का मान $n\lambda$ हो । यह पथान्तर क्रिस्टलीय तलों के बीच की दूरी d तथा घूर्णन अक्ष पर कोण θ से झुका हो चित्र 8.4.3(a) के अनुसार

$$n\lambda = dSom\theta$$

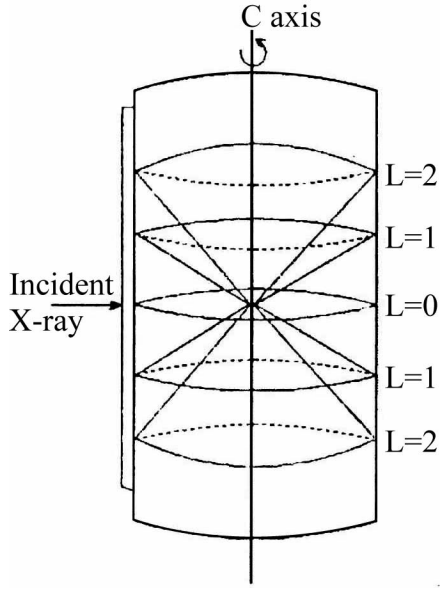
$$\because d = \frac{n\lambda}{Sin\theta} \qquad \text{.....(5)}$$



चित्र 9.4.3(a) घूर्णी क्रिस्टल विधि

चित्र 9.4(b) के अनुसार एक प्रकार के समानान्तर क्रिस्टलीय तल बेलनाकार फिल्म पर एक क्षैतिज रेखा में धब्बे बनाएगें । क्षैतिज रेखा केन्द्र से कितनी दूरी पर होगी सम्बन्धित समानान्तर तल के पृष्ठसर्पी कोण पर निर्भर करेगा जो कि घूर्णन अक्ष के साथ बनता है । माना कि कुछ तल घूर्णी अक्षों के समानान्तर है । चूंकि इस तल पर आपतित किरणें एवं परावर्तित किरणें लम्बवत् होगी अत: बनने वाले धब्बों की क्षैतिज रेखा केन्द्रीय धब्बे से गुजरेगी । यह रेखा शून्य स्तर रेखा कहलाती है । कुछ तल घूर्णी अक्ष से कुछ कोण बनाते है अत: इनके द्वारा बनाए गये धब्बे की क्षैतिज रेखाएं शून्य स्तर की रेखाओं के ऊपर व नीचे समान दूरी पर स्थित होगी । इन्हें प्रथम स्तर की रेखाएं कहेंगे । इसी प्रकार द्वितीय, तृतीय स्तर आदि की रेखाएं प्राप्त होती है ।

बेलनाकार फिल्म पर धब्बों द्वारा बनाई गई क्षैतिज रेखाएं चित्र 9.4.3(b) में दिखाई गई है।



चित्र 9.4.3(b) बेलनाकार फिल्म पर धब्बों द्वारा बनी क्षैतिज रेखाएँ

θ, λ तथा n के मान ज्ञात होने पर विभिन्न समानान्तर तलों के बीच की दूरी इमत कर सकते है तथा जिससे एकाकं सेल का आकार तथा क्रिस्टल जालक की दूरियाँ आदि का परिकलन कर क्रिस्टल की आन्तरिक संरचना की पूर्ण जानकारी प्राप्त कर सकते है । इसका विस्तृत विवरण निम्न प्रकार से दिखाया गया है ।

चित्र 9.4.3(a) में जहाँ AB तथा CD दो समानान्तर X-किरणें है जो d दूरी पर स्थित दो जालक तलों में विवर्तित होकर संपोषी व्यतिकरण प्रदान करती है । अत: पथान्तर CD होगा

Δ GBD में $\text{Sin}\theta_1 = \frac{GD}{BD} = \frac{n\lambda}{d}$ जहाँ n = 1 है

$$\text{Sin } \theta_1 = \frac{\lambda}{d}$$

चित्र 9.4.3(b) से $\tan \theta_1 = \frac{L_0L_1}{CL_0} = \frac{L0L_1}{r}$ -

जहाँ CL_0 बेलनाकार फोटोग्राफिक प्लेट की त्रिज्या r है ।

L_0L_1 तथा r के ज्ञात मानों से tan θ की गणना करके Sin θ की गणना की जाती है । इस मान को $\text{Sin } \theta_1 = \frac{X}{d}$ रखकर d की गणना करते है । इसी प्रकार $\text{Sin } \theta 2 = \frac{2\lambda}{d}$ तथा $\tan\theta_2 = \frac{L_0L_2}{r}$

अत: इस प्रकार d का मान ज्ञात करते हैं ।

बोध प्रश्न

(6) घूर्णी क्रिस्टल विधि में किस प्रकार का क्रिस्टल चाहिए?

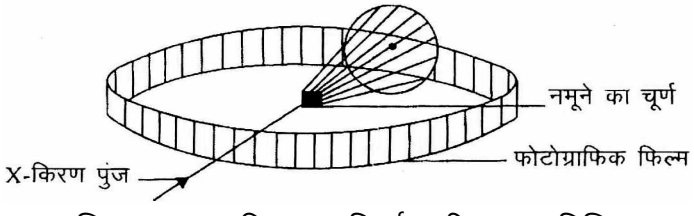
……

(7) $\tan\theta$ का मान कितना होगा?

……

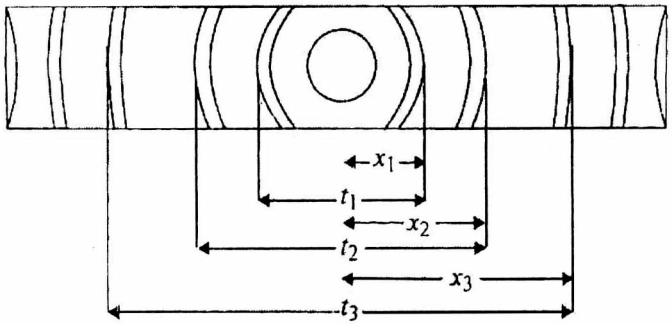
नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 9.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए ।

9.4.4 चूर्णी विधि - इस विधि को डेबाइ (Debye) तथा शेरर (Scherrer) ने विकसित किया । इस विधि में पदार्थ को चूर्ण के रूप में लिया जाता है जिसमें छोटे छोटे अव्यवस्थित ढग से अभिविन्यासित असंख्य क्रिस्टल होते है । जिस चूर्ण क्रिस्टल में अन्तराजालक दूरी d का निर्धारण करना है उसे पतले काँच की नली में भरकर एक r त्रिज्या की वृताकार फोटोग्राफिक प्लेट के केन्द्र पर रखा जाता है जिस पर एक ज्ञात तरंग दैर्ध्य की X-किरणें आपतित होती है जिसे चित्रानुसार 9.4.4(a) में दिखाया गया है ।



चित्र 9.4.4(a) किरण X विवर्तन की पाउडर विधि

उपयुक्त चूर्ण क्रिस्टल में सभी संभावित अभिविन्यास उपस्थित होते है । क्रिस्टल के जालक तलों के प्रत्येक सेट के लिए एक θ कोण होता है जो को समीकरण की अनुपालना करता है । अत: अंसख्य सूक्ष्म क्रिस्टलों में कुछ क्रिस्टल ऐसे होते है जो इस कोण के अभिविन्यास पर होते है विवर्तित X-किरणों के पुंज को बेलनाकार फोटोग्राफिक प्लेट पर गिराते है, यह एक शंकु (cone) के आकार में विवर्तित होकर फोटोग्राफिक प्लेट पर गिरते है । इस प्रकार चूर्ण का विवर्तन फोटोग्राफ प्राप्त होता है फोटोग्राफिक फिल्म को खोलकर सीधा करने पर धब्बों की रेखीय लम्बाई पैमाने से नापते है जो 2x के बराबर होती है इससे X का मान ज्ञात हो जाता है जैसा कि चित्र 9.4.4(b) में दिखाया गया है ।



चित्र 9.4.4(b) एक पाउडर फोटोग्राफ

फोटोग्राफ की प्रत्येक रेखा पर उस जालक तल के सेट का सूचकांक लगा देते है और फिर इन्हें नापकर X के सही मान ज्ञात कर लिए जाते है । यदि फिल्म की त्रिज्या r हो तो 360^0 के प्रकीर्णन कोण (Scattering angle) के संगत परिधि $2\pi r$ होगी अत:

$$\frac{X}{2\pi r} = \frac{2\theta}{360^0} \quad \therefore \theta = \frac{Xx360^0}{4\pi r} \qquad \text{.....(7)}$$

इस θ के मान को ब्रेग समीकरण में रखकर जालक तलों के अन्तराल d की गणना करते है और इस प्रकार d के विभिन्न मानों से क्रिस्टल की संरचना के बारे में महत्वपूर्ण निष्कर्ष निकाले जाते है । इस विधि का लाभ है कि इसमें को समीकरण अथवा घूर्णी क्रिस्टल विधि की भांति पदार्थ के एक बड़े क्रिस्टल की आवश्यकता नहीं होती है । पदार्थ के चूर्ण अर्थात् छोटे-छोटे क्रिस्टल से ही क्रिस्टल संरचना का अध्ययन सम्भव होता है ।

बोध प्रश्न

(8) प्रकीर्णन कोण को किस सूत्र द्वारा ज्ञात करते है?

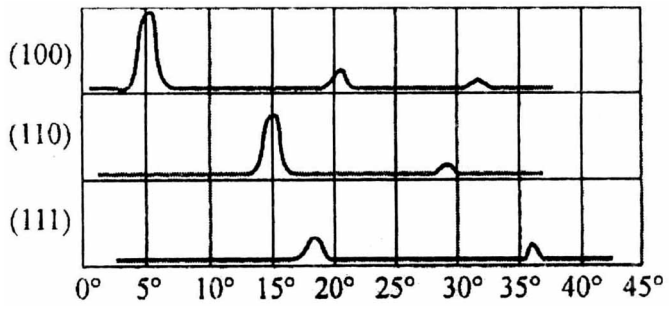
.....

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 9.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए ।

9.5.1 NaCl की क्रिस्टल संरचना का निर्धारण

ब्रेग स्पेक्ट्रोमीटर की सहायता से रॉकसाल्ट NaCl की क्रिस्टल संरचना का अध्ययन किया गया । NaCl के बड़े क्रिस्टल को मित्र भिन्न- भिन्न कोणों पर घूर्णन कर आयनीकरण द्वारा उत्पन्न विक्षत धारा की तीव्रता का मापन किया जाता है । इन कोणों को आपतित कोण कहते

है । भिन्न-भिन्न तलों (faces) के लिए इनके मान व धारा की तीव्रता के मध्य प्राप्त ग्राफ को चित्र 9.5.1(a) में दिखाया गया है



चित्र 9.5.1(a) NaCl के लिए 1 तथा 2θ के मध्य बैग स्पेक्ट्रोमीटर के आकड़े

ब्रेग समीकरण को NaCl के क्रिस्टल पर प्रयुक्त करने पर

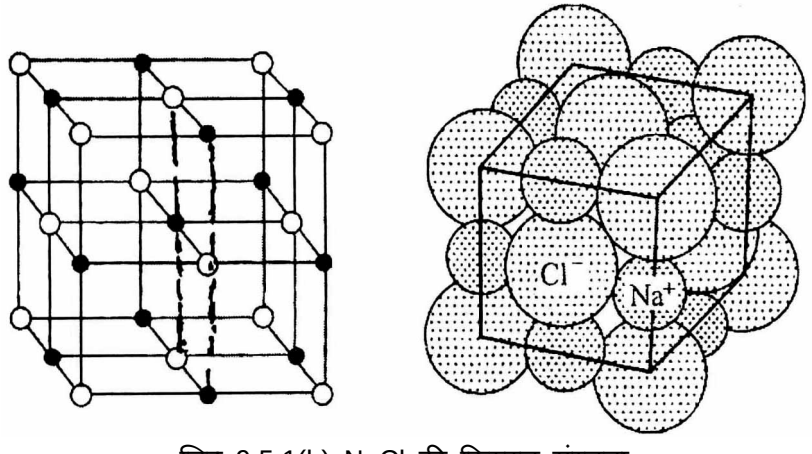
2d Sin θ = nλ or $\frac{2}{n\lambda}Sin\theta = \frac{1}{d}$

अत: परावर्तन के किसी क्रम के लिए $\frac{1}{d}\alpha Sin\theta$ or $d\alpha\frac{1}{Sin\theta}$ होगा

उदाहरण 9.5.1 NaCl क्रिस्टल के लिए प्रथम कोटि (First order) के आपतित कोण के मान तल (100), (110) तथा (111) के लिए क्रमश 59', 84' तथा 52' आते है । समीकरण $d\alpha\frac{1}{Sin\theta}$ का प्रयोग करते हुए उपयुक्त तीनों प्रकार के तलों के लिए अन्तराल (spacing) d के मान निम्न होगें

हल $d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)} = \frac{1}{Sin5.9'} : \frac{1}{Sin8.4'} : \frac{1}{Sin5.2}$

यह अनुपात फलक केन्द्रित घन (Face centred cube) के अनुरूप है अत: हम यह निष्कर्ष निकाल सकते है कि NaCl क्रिस्टल की संरचना फलक केन्द्रित घन के रूप में होती है जिसे हम निम्न चित्र 9.5.2(b) द्वारा प्रदर्शित करते है ।



चित्र 9.5.1(b) NaCl की क्रिस्टल संरचना

NaCl की क्रिस्टल संरचनात्मक इकाई के कण Na^+ तथा Cl^- (0) आयन है । इन तीनों तलों से विवर्तित X-किरणों के प्रारूप में भी अन्तर होगा Na^+ द्वारा विवर्तन किरणों की तीव्रता Na^+ के छोटे आकार के कारण Cl^- द्वारा विवर्तित किरणों से कम होगी । इन तलों से प्राप्त विवर्तन उच्चिष्ठों की तीव्रता का प्रेक्षण करने पर ज्ञात होता है कि तल 100 तथा तल 110 से सम्बन्धित तीव्रता विवर्तन की कोटि बढ़ने से घटती है जबकि 111 तल से सम्बन्धित तीव्रता क्रमश: बढ़ती तथा घटती हैं क्योंकि दो समान तलों के बीच में एक असमान तल उपस्थित है । 111 तल में या तो केवल Na^+ (0) या फिर Cl^- (0) आयन ही उपस्थित होते है । अत: इन तलों से विवर्तित X–किरणों के प्रारूप में अन्तर होगा । Na^+ द्वारा विवर्तित किरणों की तीव्रता छोटे आकार के कारण Cl^- द्वारा विवर्तित किरणों से कम होगी । यह तथ्य इस बात का प्रमाण है कि NaCl क्रिस्टल में संरचनात्मक इकाई Na^+ तथा Cl^- आयन है न कि NaCl अणु ।

इस प्रकार NaCl क्रिस्टल संरचना के बारे में हमें निम्न निष्कर्ष प्राप्त होते है

1. यह फलक केन्द्रित घनीय जालक होता है जिसमें Na^+ तथा Cl^- सभी दिशाओं में तीन अक्षों के समानान्तर एकान्तर क्रम में व्यवस्थित होते है ।
2. प्रत्येक Cl^- आयन 6 Na^+ आयनों द्वारा घिरा रहता है । इसी प्रकार प्रत्येक Na^+ आयन 6 Cl^- आयनों द्वारा घिरा रहता है जिसे समन्वयी संख्या कहते है ।
3. NaCl की प्रत्येक इकाई सेल में 4 क्लोराईड तथा 4 सोडियम आयन व्यवस्थित है ।

बोध प्रश्न

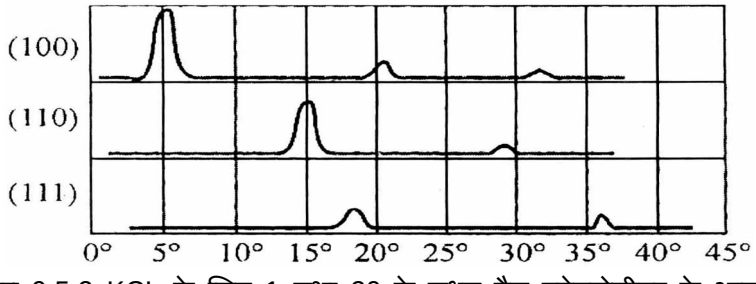
(9) NaCl जालक किस प्रकार का है तथा इसकी समन्वयी संख्या कितनी होगी'

……

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 9.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए ।

9.5.2 पोटेशियम क्लोराइड (KCL) की क्रिस्टल संरचना

इसकी सरचना NaCl के समान ही है । KCL के इकाई सेल में भी K^+ तथा Cl^-आयन से बने हुए दो फलक केन्द्रिय घनीय जालक होते है जो कि एक दूसरे में अन्तर्वेधित है । इसकी संरचना में भी प्रत्येक K^+ के चारों ओर 6 Cl^- तथा प्रत्येक Cl^- के चारों ओर 6 K आयन व्यवस्थित होते है । जब KCL के क्रिस्टल का अध्ययन (100), (110) तथा (111) तलों के लिए प्रथम कोटि के आपतित कोण θ के मान क्रमश: 5.28', 761' तथा 9.38' प्राप्त होते है जैसा कि चित्र 9.5.2 में दिखाया गया है



चित्र 9.5.2 KCL के लिए 1 तथा 20 के मध्य ब्रैग स्पेक्ट्रोमीटर के आकड़े

अत: $d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)} = \frac{1}{Sin5.38'} : \frac{1}{Sin7.61'} : \frac{1}{Sin9.38}$

तलों के लिए अनुपात

$$= \frac{1}{0.938} : \frac{1}{0.1326} : \frac{1}{0.1636} = 1:0.704:0.575$$

प्राप्त होता है यह अनुपात सरल घनीय जालक का है अत: KCL क्रिस्टल एक सरल घनीय जालक के रूप में होता है ।

जैसा कि हम जानते है कि किसी परमाणु या आयन की प्रकीर्णन क्षमता उसके बाह्य इलैक्ट्रॉनों की संख्या पर निर्भर करती है । K^+तथा Cl^- के बाह्य इलक्ट्रॉनों की संख्या समान (2, 6, 8) है और इनका आकार भी लगभग समान होता है अत: इनकी प्रकीर्णन क्षमता भी समान होती है । यह X-किरणों के प्रति समान व्यवहार करते है फलत: X-किरण विवर्तन में फलक केन्द्रित घनीय जालक एक सरल घनीय जालक (Simple cubic lattic) जैसा प्रतीत होता है । वास्तव में KCl की संरचना NaCl जैसी फलक केन्द्रित घनीय संरचना ही होती है पर प्रायोगिक रूप से सरल जालक का मान देती है।

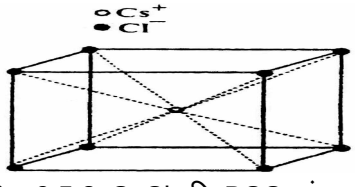
9.5.3 सीजियम क्लोराइड की क्रिस्टल संरचना (Crystal structure of CsCl) सीजियम क्लोराइड में सीजियम की आयनिक त्रिज्या का मान सोडियम एवं पोटेशियम की तुलना में अधिक होता है जिससे सोडियम क्लोराइडके त्रिज्या अनुपात के मान में वृद्धि होती है $R_r = \frac{r_{cs}^+}{r_{Cl}^-} = \frac{1.69*}{1.89*}$

इस कारण सीजियम की उपसहसंयोजकता की संख्या 6 से बढ़कर 8 हो जाती है । X-किरण विवर्तन प्रयोग से ज्ञात होता है कि CsCl में तीनों तलों के लिए d के निम्न मान प्राप्त होते है

$d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)} = 1 : \frac{\sqrt{2}}{} : \frac{\sqrt{3}}{3} = 1:414 : 0.577$

इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि लपुए। का क्रिस्टल काय केन्द्रित घन (Body Centred Cube) होता है । इसकी इकाई सेल की संरचना चित्र 9.5.3 में दिखाई गई है ।

इस संरचना में घनीय एकक कोष्ठिका के केन्द्र में एक आयन (Cs^+) होता है व शेष 8 विपरीत आवेशित. (Cl^-) आयन घन के आठ कोनों पर व्यवस्थित रहते है अर्थात समन्वय संख्या 8 युक्त आयनिक क्रिस्टल CsCl में BCC क्रिस्टल संरचना पायी जाती है । जैसे CsBr, CsI, TiCl, TiBr तथा TiI क्रिस्टलों में इसी प्रकार की संरचना होती है । CsCl के क्रिस्टल को 760 K तक गर्म करने पर यह NaCl के समान क्रिस्टल सरचना प्राप्त कर लेता है । समन्वय संख्या 8 से घटक 6 रह जाती है । ताप वृद्धि से समन्वय संख्या में कमी आने को दर्शाता है ।



चित्र 9.5.3 CsCl की BCC संरचना

बोध प्रश्न

(10) CsCl की क्रिस्टलीय संरचना किस प्रकार की है । इनकी समन्वयी संख्या कितनी होगी?

.....

(11) CsCl को 76 K पर गर्म करने पर क्या होगा?

.....

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 9.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए ।

9.6 सारांश (Summary)

- इस इकाई में क्रिस्टल संरचना के प्रायोगिक अध्ययन के बारे में बताया है ।
- X-किरणों का क्रिस्टलों द्वारा विवर्तन का अध्ययन शो ने किया तथा इस सम्बन्ध में शो समीकरण दिया ।
- X-किरणों के विवर्तन पर आधारित चार प्रायोगिक विधियों के सचित्र वर्णन का समावेश है । यदि क्रिस्टल बड़ा हो तो शो विधि या घूर्णन विधि काम में लेते 'है परन्तु अत्यन्त छोटे क्रिस्टलों के लिए चूर्णी विधि उपयुक्त है ।
- अन्त में NaCl तथा KCl क्रिस्टलों की सरचना को समझाया गया है ।
- सोडियम क्लोराइड एक फलक केन्द्रित घनीय जालक है तथा पोटेशियम क्लोराइड भी फलक केन्द्रित घनीय जालक है । पर X-किरणों के विवर्तन से यह सरल घनीय जालक पाया गया है इसका कारण दिया गया है । CsCl की संरचना काय केन्द्रित घनीय जालक होती है ।

बोध प्रश्न

(12) बहु वैकल्पिक प्रश्न

(i) X-किरणों की तरंग दैर्ध्य तथा जालक तलों के बीच की दूरी हैं ।

(1) 10^{-7} cm (2) 10^{-6} cm (3) 10^{-8} cm (4) 10^{-9} cm

(ii) पिता डबल्यू.एच. ब्रेग तथा पुत्र डब्लू.एल. ब्रेग का समीकरण कौनसे सिद्धान्त पर आधारित

(1) X-किरणों का परावर्तन (2) X-किरणों का अपवर्तन

(3) X-किरणों का विवर्तन (4) X-किरणों का प्रकीर्णन

(iii) ब्रेग समीकरण $n\lambda = 2dSin\theta$ में, n क्या दर्शाता है

(1) तरंग दैर्ध्य का मान (2) जालक तलों के बीच की दूरी

(3) आपतित कोण (4) परावर्तन की कोटि

(iv) घूर्णी विधि में किसी क्रिस्टलीय अक्ष पर किस गति से घूर्णन कराते है

(1) 1- 5 (2) 5-10 (3)10-15 (4) 20-30

(v) पाउडर विधि में बेलनाकार फोटोग्राफिक प्लेट पर X-किरणे गिराने पर θ का मान किस समीकरण द्वारा ज्ञात करते है

(1) $\frac{xx360}{2\pi r}$ (2) $\frac{xx180}{\pi r}$ (3) $\frac{xx360}{\pi r}$ (4) $\frac{xx180}{2\pi r}$

(vi) NaCl क्रिस्टल के प्रथम कोटि 100, 110,111 के आपतित कोण θ के मान क्रमश: 5.9', 8.4', तथा 5.2' है उनके तल अन्तराल के मान है ।

(1) 9.33: 6.84: 11.04 (2) 0.70: 1: 1.14

(3)1: 1.14: 0.7 (4) 9.33: 11.04 : 6.84

(vii) यदि पथान्तर तरंग दैर्ध्य का गुणांक हो तो परावर्तित किरण का होगा

(1) विनाशी व्यतिकरण (2) अपवर्तन

(3) अवशोषण (4) संपोषी व्यतिकरण

(viii) NaCl की क्रिस्टल संरचना से $d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)}$ तलों के लिए प्रायोगिक अनुपात है

(1) 1 : 0.70 : 1.14 (2)1 : 1.414 : 0.577

(3) 1 : 0.704 : 0.575 (4) 1 : 1.14 : 0.70

(ix) महीन चूर्ण की क्रिस्टल संरचना ज्ञात करने की विधि है

(1) लाउए (2) ब्रेग (3) घूर्णन (4) चूर्ण

(x) मछली पकड़ने के जाल किस प्रकार की जालक का उदाहरण है

(1) एक विमिय (2) द्वि विमिय

(3) त्रिविमिय (4) एकक कोष्ठिका

(xi) CsCl किस प्रकार का त्रिविम जालक है

(1) सरल घनीय (2) काय केन्द्रित

(3) फलक केंन्द्रित (4) षट्कोणीय जालक

(xii) CsCl क्रिस्टल संरचना में Cs^+ आयन कितने Cl^- आयनों से घिरा है?

(1) 4 (2) 6 (3) 8 (4) 12

(xiii) ब्रेग विधि में विद्युत धारा को नापने के लिए आयनन कक्ष में कौनसी गैस भरी जाती है

(1) Cl_2 (2) H_2 (3) SO_2 (4) CO

(xiv) एक फलक केन्द्रित घनीय जालक में इकाई कोष्ठिका में प्रत्येक फलक का योगदान है

(1) $\frac{1}{8}$ भाग (2) $\frac{1}{4}$ भाग (3) $\frac{1}{6}$ भाग (4) $\frac{1}{2}$ भाग

(xv) CsBr एक काय केन्द्रित घनीय जालक है । इकाई सेल की किनारा 400 pm है आयनों के बीच दूरी कितनी होगी

(1) 200 pm (2) 300 pm (3) 346.4 pm (4) 100 pm

(xvi) ब्रेग समीकरण में $\text{Sin}\theta$ का उच्चतम मान क्या होगा

(1) $\frac{1}{4}$ (2) $\frac{1}{3}$ (3) $\frac{1}{2}$ (4) 1

(xvii) संपोषी व्यतिकरण तथा विनाशी व्यतिकरण के कौनसे मान उपयुक्त है

(1) $(\frac{2n+1}{2})\lambda$ तथा $n\lambda$ (2) $n\lambda$ तथा $(\frac{2n+1}{2})\lambda$

(3) $(\frac{2n-1}{2})\lambda$ तथा $n\lambda$ (4) $(\frac{2n+1}{2})\lambda$ तथा $(\frac{2n-1}{2})\lambda$

(xviii) घूर्णी किस्टल विधि में d का मान किस सूत्र द्वारा ज्ञात करते है

(1) $\frac{n\lambda}{2Sin\theta}$ (2) $\frac{n\lambda}{Sin\theta}$ (3) $\frac{\lambda}{2Sin\theta}$ - (4) $\frac{n\lambda}{Sin2\theta}$

(xix) चूर्णी विधि में 9 का मान किस सूत्र द्वारा ज्ञात करते है

(1) $\frac{x}{\pi r}=\frac{2\theta}{360^0}$ (2) $\frac{x}{2\pi r}=\frac{\theta}{360^0}$

(3) $\frac{x}{2\pi r}=\frac{2\theta}{180^0}$ (4) $\frac{x}{2\pi r}=\frac{2\theta}{360^0}$

(xx) CsCl में Cs^+ आयन स्थित है

(1) घन के कोने पर (2) प्रत्येक फलक के केन्द्र में

(3) घन के काय केन्द्र में (4) घन के किनारे के बीच में

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान के भाग 9.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए ।

9.7 शब्दावली (Glossary)

विवर्तन	Diffraction
एकवर्णी	Monochromatic
तंरग दैर्ध्य	Wave length
प्रारूप	Pattern
पथान्तर	Path difference
प्रथम कोटि	First order
अप्रकीर्णितपुंज	Unscattered beam
छिद्र	Slit
आयनन कक्ष	Ionization chamber
उच्चतम मान	Maximum Value
निम्नतम मान	Minimum Value
तीव्रता	Intensity
प्रकीर्णीत	Scattered
क्षैतिज रेखा	Horizontal line
बेलनाकार	Cylidrical

चूर्ण	Powder
अभिविन्यास	Orientation
उच्चिष्ठ	Maxima
वृत्ताकार टेबल	Circular Table
समन्वयी संख्या	Coordination number
सरल घनीय जालक	Simple cubic lattice
काय केन्द्रित जालक	Body centred lattice
फलक केन्दित जालक	Face centred lattice
वनिर्यर पैमाना	Vernier Scale
ज्यामितिय	Geometrical

9.8 संर्दभ ग्रथों की सूची (Reference books)

1. Crystal & Crystal structure - M. Hudsan - Long mann
2. आधुनिक भौतिक रसायन - शर्मा, कीमती लाल - एरानगीन, जालन्धर
3. Barrow G.M. Physical Chemistry - Mac Graw Hill
4. Glasstone S. Text book of physical chemistry - Mac Millan India
5. Hanny N.B. Solid state chemistry Prentice Hall
6. Kittel C. Introduction to solid state Physics Wiley.
7. Atkins P.W. Physical chemistry Academic press
8. Noggle J.H. Physical chemistry

9.9 बोध प्रश्नों के उत्तर

(1) 1912 में डब्लू. एच. ब्रेग तथा डब्लू. एल. ब्रेग ने किया

(2) संपोषी व्यतिकरण के लिए पथान्तर $n\lambda$

(3) विनाशी व्यक्तिकरण के लिए पथान्तर $\left(\frac{2n+1}{2}\right)\lambda$

(4) ब्रेग समीकरण में n परावर्तन कोटि तथा d जालक तलों की बीच की दूरी

(5) आयनन कक्ष में भरने वाली गैस आसानी से आयनित होनी चाहिये जैसे SO_2 गैस

(6) क्रिस्टल की सही स्थिति वृत्ताकार टेबल पर लगे वर्नियर पैमाने की सहायता ।

(7) सूई का आकार का जिसकी लम्बाई एक मिलीमीटर तथा चौड़ाई आधा मिलीमीटर होनी चाहिए ।

(8) चूर्णी विधी से tan θ_1 का $\frac{L_0L_1}{r}$ होगा जहाँ r फोटोग्राफिक प्लेट की त्रिज्या तथा L_0L_1 shunya स्तर की रेखा तथा प्रथम स्तर की रेखा के बीच की दूरी है ।

(9) प्रकीर्णन कोण को $\theta = \frac{xx360}{4\pi r}$ द्वारा ज्ञात करते हैं ।

(10) फलक केन्द्रित जालक, समन्वयी संख्या 6 है ।

(11) CsCl काय केन्द्रित धन तथा समन्वयी संख्या 8 होती है ।

(12) 760 K par CsCl की समन्वयी संख्या 8 से घट कर 6 रह जायगी तथा यह फलक केन्द्रिय जालक बन जाता है ।

(13) बहु वैकल्पिक प्रश्न

(i) 3 (ii) 3 (iii) 4 (iv) 3 (v) 2 (vi) 1 (vii) 4 (viii) 3 (ix) 4 (x) 2 (xi) 2 (xii) 3 (xiii) 3 (xiv) 4 (xv) 3 (xvi) 4 (xvii) 2 (xviii) 2 (xix) 4 (xx) 3

9.10 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exrercise question)

1. X किरणों का क्रिस्टलो द्वारा विर्वतन क्यों होता है । विर्वतन के लिए ब्रेग समीकरण व्युत्पन्न कीजिए ।
2. ब्रेग स्पेक्ट्रोमीटर का सचित्र वर्णन करते हुए क्रिस्टल संरचना ज्ञात करने की विधि समझाइए ।
3. क्रिस्टल सरचना निर्धारण की चूर्णी विधी का विस्तार पूर्वक वर्णन कीजिए ।
4. घूर्णन विधि से किसी क्रिस्टल की आन्तरिक संरचना किस प्रकार ज्ञात करोगे सचित्र समझाइए ।
5. ब्रेग विधि द्वारा NaCl की क्रिस्टल संरचना किस प्रकार ज्ञात करोगे ?
6. KCl की फलक केन्द्रिय घनीय संरचना होती है जो NaCl के समान ही परन्तु वेग विधि द्वारा यह सरल घनीय जालक प्रतीत होता है कारण सहित समझाईए ।
7. X किरणों का प्रथम कोटि का परावर्तन एक क्रिस्टल के तल (100)ए से 6.1 " पर होता है । X किरणों की तंरग दैर्ध्य ज्ञात कीजिए यदि (100) जालक तलों के बीच की दूरी 2.82×10^{-8} सेमी. है ।

(Sin 6.1= 0.161)

Ans. 90×10^{-8} सेमी

8. NaC1 क्रिस्टल के (200) तल से परावर्तित सेमी.पैलेडियम की X- किरणों का प्रथम कोटि विर्वतन 5.9 के पृष्ठ स्पर्शी कोण पर होता है । यदि पैलेडियम का X- किरणों का तरंग दैर्ध्य 0.581 A हो तो NaCl क्रिस्टल के (200) तलों के अन्तराल की गणना कीजिए

(Sin 5.9 = 0.103)

उत्तर 2.82^0A

इकाई - 10

कोलायडी अवस्था

(Collodial State)

इकाई की रूपरेखा

10.0 उद्देश्य

10.1 प्रस्तावना

10.2 कोलॉइडी की परिभाषा

10.3 कोलॉइडो का वर्गीकरण

10.3.1 अवयवों की भौतिक अवस्था के आधार पर

10.3.2 वितरण माध्यम की प्रकृति के आधार पर

10.3.3 कणों की प्रकृति के आधार पर

10.4 द्रवों में ठोस कोलॉइडी-सॉल-कोलॉइडो के बनाने की विधियाँ

10.4.1 संघनन विधियाँ

(a) रासायनिक विधियाँ

(i) आक्सीकरण द्वारा

(ii) अपचयन द्वारा

(iii) जलअपघटन द्वारा

(b) विलायकों के बदलने से

10.4.1 परिक्षेपण विधियाँ

(a) यान्त्रिक परिक्षेपण

(b) विद्युत परिक्षेपण

(c) पेप्टीकरण

10.5 कोलॉइडी विलयनों का शुद्धिकरण

10.5.1 अपोहन

10.5.2 विद्युत अपोहन

10.5.3 अतिसूक्ष्म निस्पदंन

10.6 कोलॉइडी विलयनों के गुण

10.6.1 विषमांग प्रकृति

10.6.2 गतिकीय गुण

10.6.3 प्रकाशिक गुण

10.6.4 वैद्युतगुण

(a) विद्युत कण संचलन

(b) वैद्युत परासरण

10.7 कोलॉइडो का स्थायित्व
10.8 कोलॉइडी विलयनो का स्कंदन
10.8.1 हार्डी शुल्जे नियम
108.2 रक्षक कोलॉइड तथा स्वर्णीकं
10.9 सारांश
10.10 शब्दावली
10.11 संदर्भ ग्रन्थों की सूची
10.12 बोध प्रश्नों के उत्तर
10.13 अभ्यासार्थ प्रश्न

10.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई का उद्देश्य

1. पदार्थ की तीन अवस्था के अतिरिक्त कोलॉइडी अवस्था से परिचय कराना ।
2. कोलॉइडी अवस्था की परिभाषा तथा उनका वर्गीकरण करना ।
3. कोलॉइडी की विभिन्न गतिज, प्रकाशकीय तथा वैद्युत गुणों का अध्ययन करना ।
4. कोलॉइडी विलियन का स्थायित्व, रक्षात्मक क्रिया तथा स्वर्ण संख्या की विवेचना करना है ।
5. कोलॉइडी विलयनों के बनाने की विभिन्न विधियों का वर्णन करना है ।

10.1 प्रस्तावना (Introduction)

सामान्यतया पदार्थ की तीन अवस्थाएं होती है परन्तु उन्नीसवीं शताब्दी में पदार्थ की एक नई अवस्था के बारे में पता चला जिसे **कोलॉइडी अवस्था** कहते है । स्काटिश रसायनज्ञ थॉमस ग्राहम ने 1861 में विभिन्न प्रकार के विलयनों का वनस्पति और जांतव झिल्ली अथवा चर्म पत्र से विसरण गतियों का प्रायोगिक अध्ययन के पश्चात् यह निष्कर्ष निकाला कि कुछ पदार्थों के विलयन इन झिल्लियों से तेजी से विसरित हो जाते है जबकि अन्य पदार्थो के विलयन विसरित नहीं होते है । विसरण की क्षमता के आधार पर पदार्थो को दो वर्गों में बाँटा गया :-

1. **क्रिस्टलाभ तथा कोलॉइड-**जिन पदार्थो के विलयन जातंव झिल्ली अथवा पार्चमेंट पत्र में से शीघ्रता से विसरित हो जाते है उन्हें ग्राहम द्वारा **क्रिस्टलाय** कहा गया । उदाहरण के लिए जैसे शक्कर, यूरिया, नमक आदि के जलीय विलयन ।
   जबकि वे पदार्थ जो जातंव झिल्ली अथवा चर्म पत्र से नहीं छन पाते कोलॉइड कहलाते है । जैसे-स्टार्च, जिलेटिन, प्रोटीन, गोंद आदि के जलीय विलयन । ग्रीक भाषा में **ग्लू** (gule) को **कोला** (kolla) कहते है ।
2. **ग्राहम के अनुसार -** क्रिस्टलाय, विलयन में अणु अथवा आयनों के रूप में होते है जिनका आकार सूक्ष्म होने के कारण अर्धपारगम्य झिल्ली से सरलता से विसरित हो जाते है । जबकि कोलॉइडी कणों का आकार बड़ा होने से जातव झिल्ली के संरध्रों से विसरित नहीं होते है ।

ग्राम, ओस्टवाल्ड एवम् कई अन्य वैज्ञानिकों द्वारा कोलॉइडी विलयनों पर प्रयोगों से ज्ञात हुआ कि पदार्थो की क्रिस्टलाय तथा कोलॉइडी में वर्गीकृत करना उचित नहीं है क्योंकि भिन्न-भिन्न प्रायोगिक परिस्थितियों में एक ही पदार्थ क्रिस्टलाय और कोलॉइड के समान व्यवहार करता है । उदाहरणार्थ :

1. NaCl जल में क्रिस्टलॉइड है लेकिन बेन्जीन में कोलॉइड की भांति व्यवहार करता है ।
2. साबुन जल में तो कोलॉइड है परन्तु बेन्जीन में क्रिरटलॉईड हो जाता है ।
3. उचित परिरिथतियो में तांबा, चांदी, सोना, शीशा आदि धातुओं को कोलॉइड बनाया जा सकता है।

बोध प्रश्न

(1) रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(i) जिन पदार्थो का विलयन जातंव झिल्ली द्वारा..... होता है।

(ii) स्टार्च का जलीय विलयन..... कोलॉइड है जबकि शक्कर का जलीय विलयन..... है ।

(iii) कोलॉइड शब्द की उत्पत्ति..... भाषा से हुई ।

(iv) साबुन जल में तो..... है परन्तु..... में क्रिस्टलाइड होता है ।

(2) निम्नलिखित कथनों के लिए सत्य / असत्य बताईए -

(i) नमक का जलीय विलयन कोलॉइड है जबकि बेन्जीन में क्रिस्टलाय की तरह व्यवहार करता है । ()

(ii) ऑस्टवाल्ड के अनुसार पदार्थो का क्रिस्टलाय व कोलॉइडी में वर्गीकरण करना उचित है । ()

(iii) भिन्न - भिन्न प्रायोगिक परिस्थितियों में एक ही पदार्थ क्रिस्टलाय और कोलॉइडी की तरह व्यवहार करता है । ()

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 10.12 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

10.2 कोलॉइड की परिभाषा (Definition of Colloids)

वर्तमान में क्रिस्टलाय तथा कोलॉइडी पदों का उपयोग पदार्थों के लिए नहीं वरन् उनकी अवस्थाओं के लिए किया जाता है अत: हम पदार्थ की कोलॉइडी अवस्था की बात करते है । पदार्थ के कणीय आकार के आधार पर विलयनों को तीन भागों में विभाजित किया गया है

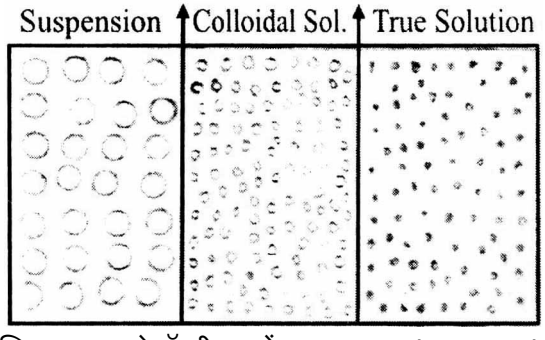
1. **वास्तविक विलयन :** इनमें विलेय कणों का आकार अत्यन्त कम (1-54 A^0) होता है । ये शीघ्रता से विसरित हो जाते है । इन कणों को सूक्ष्मदर्शी से नहीं देख सकते है । ऐसा विलयन संभागी होता है ।

2. **भारी निलम्बन -** इनके कणों का आकार बहुत बड़ा होता है । (200A^0 व इससे अधिक) गुरूत्व बल के कारण विलयन को रखने पर ये कण पेंदे में बैठ जाते है । ऐसा विलयन विषमांगी कहलाता है ।

3. **कोलॉइड अवस्था -** यह अवस्था उपरोक्त दोनों चरम स्थितियों की मध्यवर्ती अवस्था है । इसके कणों का आकर $5A^0$ से $100A^0$ के मध्य होता है ।

अत: यदि कोई पदार्थ किसी अन्य माध्यम में इस प्रकार वितरित हो कि उनके कणों का आकार (व्यास) $100A^0$ के मध्य हो तो यह पदार्थ की कोलॉइडी अवस्था कहलाती है ।

उपरोक्त तीनों स्थितियों को चित्र 10.2 में दिखाया गया है ।



चित्र 10.2 कोलॉइडी कणों का आकार (घटता क्रम)

बोध प्रश्न

(3) रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए

(i) कोलॉइडी अवस्था में कणों का आकार ..... होता है ।

(ii) निलम्बन अवस्था में कणों का आकार..... होता है ।

(iii) वास्तविक विलयन में कणों का आकार ..... होता है।

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 10.2 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

सारणी 10.2 में तीनों स्थितियों में अन्तर दिखाया गया है ।

क्र. सं	**गुण**	**वास्तविक विलयन**	**कोलॉइडी विलयन**	**भारी निलम्बन**
1.	**प्रावस्था**	एक	दो	दो
2.	**कणों का आकार**	$1x10^{-7}$'सेमी से कम	$1x10^{-7}$ से 10^{-5} सेमी के मध्य	10^{-5} सेमी से अधिक
3.	**विलयन की प्रकृति**	समांग	विषमांग	विषमांग
4.	**कणों की दृश्यता**	सूक्ष्मदर्शी से भी नहीं देख सकते है ।	सूक्ष्मदर्शी से देख जा सकते है ।	सामान्य आँखों से देखे जा सकते है ।
5.	**निस्पदनता**	कणों के छोटे आकार के कारण फिल्टर पत्र चर्म पत्र अथवा जातव झिल्ली से विसरित होते है ।	बड़े आकार के कारण फिल्टर पेपर में से तो गुजर जाते है लेकिन चर्म पत्र या जातंव झिल्ली में से नहीं गुजर सकते है ।	बड़े आकार के कारण कोलॉइडी विलयन साधारण फिल्टर पत्र से भी विसरित नहीं होते है ।

10.3 कोलॉइडों का वर्गीकरण (Classification of Colloids)

कोलॉइडी विलयनों का वर्गीकरण कई प्रकार से किया जाता है जिनमें से कुछ का वर्णन निम्न प्रकार है :-

10.3.1 अवयवों की भौतिक अवस्था के आधार पर: कोलॉइडी अवस्था के निम्न अवयव है

(a) वितरित या परिक्षिप्त प्रावस्था. इसे असतत अथवा आन्तरिक प्रावस्था कहते है । ये कण कोलॉइडी आकार के होते है ।

(b) वितरण या परिक्षेपण माध्यम. यह बाह्य प्रावस्था की रचना करता है जिसमें . वितरित प्रावस्था विद्यमान रहती है । यह वितरित प्रावस्था के लिए एक माध्यम है ।

बोध प्रश्न :

(4) रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(i) जिलेटिन के जलीय विलयन में ..... परिक्षिप्त अवस्था है तथा ..... परिक्षेपण माध्यम है ।

(ii) वितरित प्रावस्था तथा वितरण माध्यम दोनों द्रव है तो उसे ..... कहते है ।

(iii) वितरित प्रावस्था ठोस तथा वितरण माध्यम द्रव है तो उसे ..... कहते है ।

(iv) धुआँ या धूल में वितरित प्रावस्था ..... तथा वितरण माध्यम ..... अवस्था में है ।

(v) झाग या फोम में वितरण माध्यम ..... अवस्था में तथा वितरित प्रावस्था ..... अवस्था में है ।

(5) निम्न कथन में से सत्य /असत्य बताइएँ -

(i) कोलॉइडी अवस्था में दो प्रावस्था होती है । ()

(ii) यह संमागी मिश्रण है । ()

(iii) हीरा में वितरित प्रावस्था ठोस तथा वितरण माध्यम दोनों ही ठोस है । ()

(iv) जल में वितरित प्रावस्था ठोस तथा वितरण माध्यम द्रव है । ()

(v) कोलॉइडी एक विषमांगी तन्त्र है जिसमें दो प्रावस्थाए होती है । ()

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 10.12 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

इस प्रकार के वर्गीकरण वितरित प्रावस्था तथा वितरण प्रावस्था की भौतिक अवस्था पर आधारित है । पदार्थ की तीन भौतिक अवस्थाएँ ठोस, द्रव तथा गैस होती है । चूंकि सभी गैसें परस्पर प्रत्येक अनुपात में पूर्णतया विलयशील होती है अत: गैस-गैस का विलयन कोलॉइडी नहीं हो सकता है । शेष आठ प्रकार के कोलॉइडी विलयनों का समावेश सारणी 10.3 में किया गया है ।

10.3 कोलॉइडी विलयन

क्र.स.	वितरित प्रावस्था	वितरण माध्यम	कोलॉइडी तंत्र	उदाहरण
1.	गैस	द्रव	झाग या फोम	साबुन विलयन, कोकाकोला के झाग
2.	गैस	ठोस	ठोस झाग	प्यूमिक पत्थर, रबर, केक
3.	द्रव	गैस	द्रवों के वायुसॉल	कोहरा, बादल, धुंध
4.	द्रव	द्रव	पायस	दूध, तेल-जल मिश्रण, दवाईयाँ
5.	द्रव	ठोस	जेल	पनीर, मक्खन, बूट पॉलिश, मल्हम
6.	ठोस	गैस	ठोसों के वायु	धुंआ, धूल का तूफान, तंम्बा, कूका धुंआ
7.	ठोस	द्रव	सॉल	गोंद, स्टार्च आदि का जलीय विलयन
8.	ठोस	ठोस	ठोस सॉल	काँच, हीरा, खनिज

10.3.2 वितरण माध्यम की प्रकृति के आधार पर वर्गीकरण

(Classification based on the nature of dispersion medium)

इस आधार पर कोलॉइडों को दो भागों में बाटा गया है

(a) **द्रव स्नेही कोलॉइड**: जिन कोलॉइडी विलयनों में वितरित प्रावस्था तथा वितरण माध्यम के मध्य तीव्र आकर्षण हो उसे द्रव स्नेही कोलॉइड (Lyophillic, Lyo-solvent, philic-loving) कहते है । यदि वितरण माध्यम जल हो तो उसे जल स्नेही कोलॉइड कहते है । इनके लक्षण निम्न है:-

1. इन्हें वितरित प्रावस्था तथा वितरण माध्यम को आपस में मिलाकर बनाते है ।
2. ये स्थायी होते हैं ।
3. इनका शीघ्रता से स्कंदन नहीं होता है । स्कंदित करने के लिए विद्युत अपघट्य मिलाया जाता है या गर्म किया जाता है ।
4. ये उत्कमणीय होते है अर्थात् स्कंदित करने के बाद वाष्पीकरण से प्राप्त कर उसे वितरण माध्यम में घोलने से उन्हें पुन: प्राप्त किया जाता है । प्रोटिन, गोंद, जिलेटिन आदि का जल में कोलॉइडी विलयन या उच्च बहु लकों का कार्बनिक विलायकों में कोलॉइड द्रव स्नेही कोलॉइड के उदाहरण है ।

(b) द्रव विरोधी कोलॉइड जब वितरण माध्यम तथा वितरित प्रावस्था के मध्य आकर्षण नहीं हो अथवा प्रतिकर्षण हो उन्हें द्रव विरोधी (Lyophobic, lyo-solvent, phobic-heating) कोलॉइड कहते है । यदि वितरण माध्यम जल हो तो उसे जल विरोधी कोलॉइड कहते है । कई धातुओं तथा उनके सल्फाइड, ऑक्साइड जैसे अघुलनशील लवणों के कोलॉइड आदि इसके उदाहरण है । इनके निम्न लक्षण होते है -

1. वितरित प्रावस्था तथा वितरण माध्यम को मिलाने पर इनका कोलॉइडी विलयन प्राप्त नहीं हो सकता ।
2. ये अस्थाई है अत: इन्हें संग्रहित करने के लिए स्थायीकरण पदार्थ मिलाने की आवश्यकता पड़ती है ।
3. ये शीघ्रता से स्कंदित हो जाते हैं ।
4. ये अनुत्क्रमणीय है । स्कंदित करने के बाद उन्हें वितरण माध्यम के साथ मिलाने मात्र से इसे कोलॉइडी अवस्था में पुन: प्राप्त नहीं कर सकते है ।

बोध प्रश्न

(6) रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(i) द्रव स्नेही कोलॉइड में वितरित ..... तथा वितरण माध्यम के मध्य ..... आकर्षण होता है ।

(ii) द्रव स्नेही कोलॉइड को स्कंदित करने के लिए ..... मिलाया जाता है ।

(iii) द्रव विरोधी कोलॉइड में वितरित ..... तथा ..... प्रावस्था के मध्य ..... नहीं होता है ।

(iv) सोने का सॉल ..... कोलॉइड है ।

(7) निम्न में कौन सा कथन सत्य अथवा असत्य हैं ?

(i) द्रव विरोधी कोलॉइड अस्थाई है ।

(ii) द्रव विरोधी कोलॉइड उत्कमणीय होते है जबकि द्रव स्नेही कोलॉइड अनुत्कमणीय होते है ।

(iii) द्रव विरोधी कोलॉइड शीघ्रता से स्कंदित हो जाते है ।

(iv) सोने का सॉल द्रव विरोधी तथा गोंद का सॉल द्रव स्नेही है ।

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 10.12 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

10.3.3 बहु आण्विक वृहद् आण्विक तथा संगुणित कोलॉइड

(Multimolecular, Macromolecular and Associated Colloids)

कणों की प्रकृति के आधार पर कोलॉइडी विलयनों को तीन प्रकार से वर्गीकृत किया गया है-

(i) **बहु आण्विक कोलॉइड :** इस प्रकार के कोलॉइडी विलयनों में कोलॉइड कण ऐसे परमाणुओं या अणुओं से बना है जिनका आकार एक नेनोमीटर (1 nm) से कम हो । स्वर्ण सॉल इसका उदाहरण है । इसमें स्वर्ण परमाणुओं के विभिन्न आकार के गुच्छे होते है । सल्फर सॉल में कोलॉइड S_8 अणुओं के पुंज होते है जिसकी संख्या 1000 के लगभग होती है ।

(ii) **वृहद् आण्विक कोलॉइड :** इनमें कोलॉइड कण स्वयं ही कोलॉइडी आकार के अणु होते है । इनके अणुभार उच्च होते है उदाहरणार्थ प्राकृतिक वृहद् अणु स्टार्च, प्राटिन एवं सैलुलोस आदि तथा संश्लेषित अणु पॉलिथीन, नाईलॉन आदि ।

(iii) **संगुणित कोलॉइड**: इनके निम्न सान्द्रता के विलयन सामान्य विद्युत अपघट्य की तरह व्यवहार करते है परन्तु उच्च सान्द्रता पर वे कोलॉइडी विलयन की तरह व्यवहार करते है । इसका कारण इनके अणुओं का संगुणम है । संगुणित कणों को मिसेल कहते है । साबुन अथवा अपमार्जक इसके उदाहरण है ।

बोध प्रश्न

(8) रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए

(i) बहु आण्विक कोलॉइड में कणों का आकार ..... होता है ।

(ii) सल्फर सॉल में कोलॉइड ..... अणुओं के पुँज होते है जिनकी संख्या ..... के लगभग होती है ।

(iii) प्रोटिन तथा सैलुलोस पॉलिथीन ..... कोलॉइड है ।

(iv) संगुणित कोलॉइड निम्न सान्द्रता को सामान्य ..... की तरह व्यवहार करता परन्तु ..... सान्द्रता में ..... विलयन की तरह व्यवहार करते है ।

(v) साबुन का घोल ..... कोलॉइड का उदाहरण है ।

(9) निम्न में कौनसा कथन सत्य और असत्य है ?

(i) बहु आण्विक कोलॉइड में कणों का आकार 10^{-9} मीटर होता है । ()

(ii) अधिक सान्द्रता पर संगुणित कोलॉइड सामान्य विद्युत अपघट्य की तरह व्यवहार करते है । ()

(iii) संगुणित कणों को मिसेल कहते है । ()

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 10.10 में दिए गए उत्तरों से कीजिए ।

10.4 द्रवों में ठोस - सॉल (Solids in liquids- sols)

कोलॉइडों में सबसे महत्वपूर्ण और सामान्यतया कोलॉइडी पदार्थों के रूप में ज्ञात द्रवों में ठोस कोलॉइड को **सॉल** कहते है । इसमें वितरण माध्यम द्रव तथा वितरित प्रावस्था ठोस होती है । जैसे गोंद या जिलेटिन में जल में कोलॉइडी विलयन को सॉल कहते है ।

इन्हें बनाने की दो प्रकार की विधियाँ है ।

10.4.1 संघनन विधि (Condensation method)

इन विधियों में छोटे-छोटे आणविक कणों को प्रेरित कर एक दूसरे के निकट लाया जाता है जिससे वे संयुक्त होकर, कोलॉइडी कण जितना आकार प्राप्त कर लेते है । इसके लिए । विभिन्न भौतिक तथा रासायनिक विधियों का प्रयोग किया जाता है ।

(a) रासायनिक विधि (Chemical method)

(i) **ऑक्सीकरण द्वारा:** जब हाइड्रोजन सल्फाइड गैस को किसी ऑक्सीकारक विलयन, ब्रोमीन जल या नाइट्रिक अम्ल, सल्फरडाइऑक्साईड में प्रवाहित किया जाता है कोलॉइडी गंधक प्राप्त होता है ।

$$Br_2 + H_2S \rightarrow 2HBr + S \text{ (कोलॉइडी)}$$

(ii) **अपचयन द्वारा** : धातु लवणों के विलयन को हाइड्रोजन, फास्फोरस, कार्बन मोनोक्साइड, स्टेनसक्लोराईड आदि अपचायकों से अपचयन कराने पर धातुओं के कोलॉइडी विलयन प्राप्त होते है ।

जैसे औरिक क्लोराइड ($AuCl_3$) के विलयन में स्टेनस क्लोराइड ($SnCl_2$) का विलयन मिलाने पर सोने का कोलॉइडी विलयन बनता है ।

$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 \rightarrow 2Au + 2SnCl_4$$

(iii) **जल अपघटन द्वारा** : इस विधि द्वारा अनेक ऑक्साइड एवं हाइड्राक्साईडों के कोलॉइडी विलयन बनाए जाते है । यदि फेरिक क्लोराइड के विलयन को उबले आसुत जल में बूंद बूंद करके डाला जाय तो फेरिक हाइड्रॉक्साइड का कोलॉइडी विलयन बनता है ।

$$Fe\ Cl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3HCL$$

(b) **विलायकों के बदलने से :** जिस विलायक में प्रायोगिक पदार्थ उच्च विलेयता रखता है उसमें उसे विलेय कर लेते है । इस विलयन को एक ऐसे विलायक में मिलाया जाता है जिसमें पदार्थ बहुत कम विलेय हो, इससे प्रायोगिक पदार्थ का कोलॉइडी विलयन बन जाता है । जैसे-फिनोल्पथेलिन, जिलेटिन आदि को एल्कोहल में विलेय कर इस विलयन को जल में मिलाने पर इन पदार्थो का कोलॉइडी विलयन प्राप्त होता है । इसी प्रकार गंधक के एल्कोहल में बने संतृप्त विलयन को पानी में मिलाने पर गंधक कोलॉइडी अवस्था में आ जाता है ।

बोध प्रश्न

(10) रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(i) फैरिक क्लोराइड को उबलते आसुत जल में डालने से फैरिक हाइड्रॉक्साइड सॉल बनता, यह विधि ..... द्वारा होती है ।

(ii) गधक के ..... संतृप्त विलयन को पानी में मिलाने पर इसका ..... विलयन बनता है ।

(iii) सोने का सॉल बनाने में ..... की क्रिया होती है ।

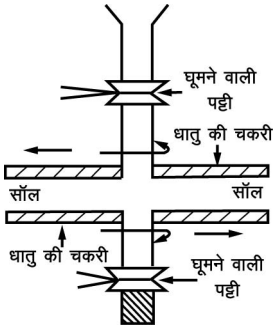
(iv) H_2S को Br_2 में प्रवाहित करने पर .....कोलॉइडी अवस्था में आती है इसमें .....आक्सीकारक कार्य करता है ।

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 10.12 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

10.4.2 परिक्षेपण विधि (Disperson method)

इन विधियों में पदार्थ के स्थूल कणों को परिक्षेपण माध्यम और उचित स्थायीकारक की उपस्थिति में निम्न विधियों द्वारा कोलॉइडी आकार के कणों में विघटित कर प्राप्त करते है।

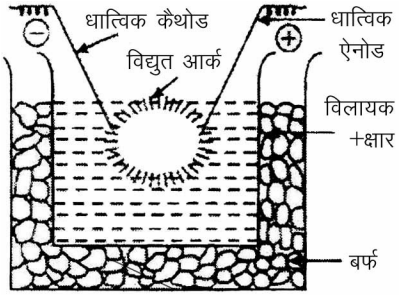
(a) **यॉंत्रिक परिक्षेपण** (Mechanical dispersion) वितरित किए जाने वाले पदार्थ को सामान्य विधियों द्वारा बारीक चूर्ण प्राप्त कर इसे वितरण माध्यम में निलम्बित कर कोलॉइडी आकार का बना लेते है । इस निलम्बन को कोलॉइडी चक्की में से गुजारते है । इस चक्की में धातु के दो पाट होते है जो एक दूसरे के निकटतम सम्पर्क में विपरित दिशाओं में तीव्र गति से घूमते है जैसा कि चित्र 10.3.2 (a) में दिखाया गया है ।



10.3.2(a) कोलॉइडी मिल
(यान्त्रिक वितरण विधि)

इन पाटों के बीच में गुजरने पर निलम्बन कण कोलॉइडी आकार के कणों में टूट जाते है तथा विलायक में मिलकर कोलॉइडी अवस्था में आ जाते है ।

(b) **विद्युत परिक्षेपण** (Electrical dispersion) : इसे **ब्रेडिग आर्क विधि** भी कहते है । इस विधि द्वारा धातुओं के कोलॉइडी विलयन प्राप्त करते है । जिस धातु का कोलॉइड बनाना हो उर्सके दो इलक्ट्रोडों के मध्य विद्युत आर्क उत्पन्न किया जाता। है । ये इलेक्ट्रॉड वितरण माध्यम जल में डूबे रहते है जैसा कि चित्र 10.3.2(b) में दिखाया गया है ।



चित्र 10.3.2(b) विद्युत विघटन विधि

विद्युत आर्क की ऊष्मा से धातु वाष्प में बदल जाती है । ये कण तुरंत हिमशीतित जल द्वारा संघनित होकर कोलॉइडी आकार के कणों में बदल जाते है और धातु का कोलॉइडी विलयन प्राप्त हो जाता है । सोना, चांदी, ताम्बा, प्लेटिनम आदि धातुओं के सॉल बनाये जाते है । इस विधि में पहले परिक्षेपण तथा बाद में संघनन दोनों क्रियाएँ होती है ।

(c) **पेप्टीकरण :** इस विधि में ताजा अवक्षेपित पदार्थ के अवक्षेपों में उपयुक्त विद्युत अपघट्य अभिकर्मक की थोड़ी सी मात्रा मिलाकर उसका सॉल प्राप्त करते है । उदाहरण के लिए फेरिक हाइड्रॉक्साईड के ताजा अवक्षेप को फेरिकक्लोराइड के विलयन के साथ हिलाने पर फेरिक हाइड्रॉक्साईड कोलॉइडी अवस्था में आ जाता है तथा गहरे लाल रंग का सॉल प्राप्त होता है ।

इसी प्रकार एलूमीनियम हाइड्रॉक्साइड के अवक्षेप में तनु HCL की थोड़ी मात्रा मिलाने पर उसका कोलॉइडी विलयन प्राप्त होगा ।

$Fe(OH)_3 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{-}(OH)_3 . Fe^{3+}$

$Al(OH)_3 + Cl \rightarrow Al(OH)_3 . Cl^{-}$

अवक्षेप वैद्युत अपघट्य कोलॉइडी सॉल

बोध प्रश्न

(11) रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(i) विद्युत परिक्षेपण से पहले ..... तथा बाद में ..... होता है ।

(ii) पेप्टीकरण द्वारा फेरिकहाइड्रोक्साइड में फेरिक क्लोराइड मिलाने पर..... रंग का सॉल बनता और ..... आवेश है ।

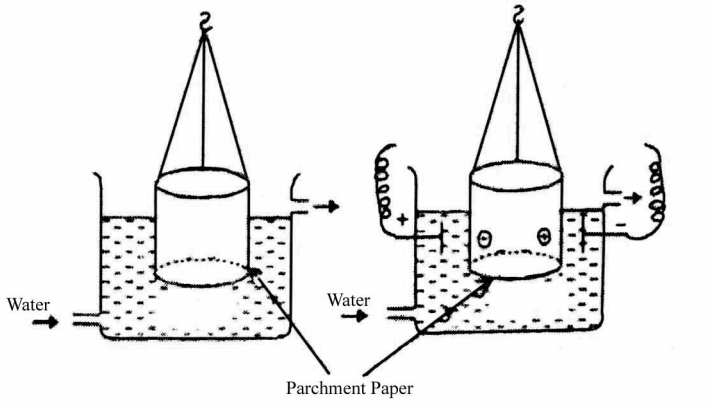
(ii) तांबे -का जल में सॉल ..... द्वारा बनाया जाता है ।

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 10.12 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

10.5 कोलॉइडी विलयनों का शुद्धिकरण (Purification of colloids)

कोलॉइडी विलयनों में कुछ विद्युत अपघट्य पदार्थ तथा विलेय, अशुद्धियों के रूप में होती है । इन अशुद्धियों के कारण कोलॉइडी विलयनों का अवक्षेपण हो जाता है अत: इन्हें पृथक कर शुद्ध कोलॉइडी विलयन प्राप्त करता है । इसके लिए निम्न विधियाँ काम में ली जाती है-

10.5.1 अपोहन: वास्तविक विलयन में कण चर्म पत्र अथवा जातंव झिल्ली से छानने पर निकल जाते है परन्तु कोलॉइडी कण कुछ बड़े आकार के कारण विसरित नहीं होते है । क्रिस्टलाय को झिल्ली या चर्म पत्र से विसरण द्वारा कोलॉइडी कणों से पृथक्करण को ग्राहम ने अपोहन का नाम दिया । इसमें अशुद्ध कोलॉइडी विलयन को जातंव झिल्ली के थैले में भरकर जल से भरे पात्र में डूबो कर रख देते है, आयनिक अशुद्धियाँ धीरे धीरे जल में विसरित हो जाती है और शुद्ध सॉल थैले में बच जाता है जैसा कि चित्र 10.51 (a) में दिखाया गया है ।



(b) विद्युत अपोहन (b) अपोहन

चित्र 10.5.1(a), 10.5.1(b)

10.5.2 विद्युत अपोहन: इस प्रक्रिया में अपोहन विद्युत क्षेत्र के प्रभाव में करते है । इसमें जल पात्र में जांतव झिल्ली वाले थैले के दोनों ओर दो इलेक्ट्रॉड ऋणाग्र तथा धनाग्र लगा देते है । दोनों इलेक्ट्रॉडों के मध्य विभवान्तर लगाते है । थैले में भरे कोलॉइडी विलयन में उपस्थित आयन विपरित आवेशी इलैक्ट्रॉडों की ओर तेजी से गमन करते है इसे विद्युत अपोहन कहते है । जैसाकि चित्र 10.51 (b) में दिखाया गया है ।

10.5.3 अतिसूक्ष्म निस्पदन: साधारण फिल्टर पत्र में छिद्रों के आकार बड़े होने के कारण फिल्टर पत्र से छानने पर कोलॉइडी कण निकल जाते है । यदि इस फिल्टर पत्र को कोलोडियन विलयन से संसेचित कर दे तो छिद्रों का आकार बहुत छोटा हो जाता है । ऐसे फिल्टर पत्र को अतिसूक्ष्म फिल्टर पत्र कहते है तथा इनसे कोलॉइडी विलयन का छानना अतिसूक्ष्म निस्पदंन कहलाता है ।

बोध प्रश्न

(12) रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(i) ..... द्वारा आयनिक अशुद्धियाँ ..... में विसरित हो जाते

(ii) विद्युत अपोहन में आयनिक अशुद्धियाँ ..... गति से ..... आवेश के इलेक्ट्रॉडों की तरफ विसरित होती है ।

(iii) कोलोडियन विलयन से ..... करने पर छिद्रों का आकार .....हो जाता है । इससे कोलॉइडी विलयन को छानना ..... निस्पदंन कहलाता है ।

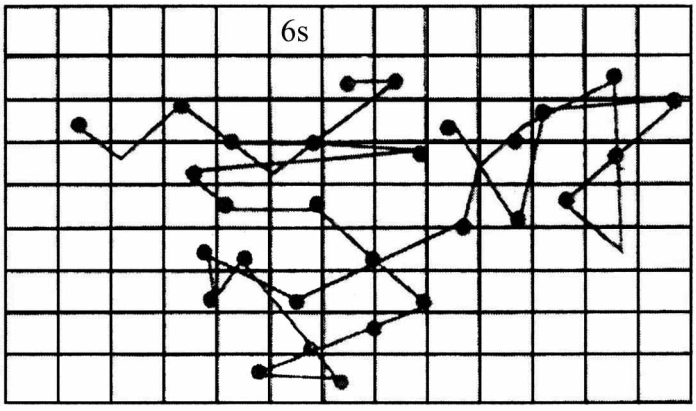
नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 10.12 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

10.6 कोलॉइडी विलयनों के गुण (Properties of colloids)

10.6.1 विषमांग प्रकृति: इनमें दो प्रावस्थाएँ होती है । परिक्षेपण माध्यम से परिक्षिप्त प्रावस्था के कण निलम्बित रहते है अत: यह द्विप्रावरथा तंत्र है अत: कोलॉइडी विलयन विषमांगी होते है ।

10.6.2 गतिकीय गुण: ब्राउनी गति (Kinetic properties - Brownian movement)

रार्बट ब्राउन ने अतिसूक्ष्मदर्शी द्वारा देखने पर पाया कि परिक्षिप्त कोलॉइडी कण परिक्षेपण माध्यम में अनियमित रूप से टेढ़े-मेढ़े मार्ग में गति करते है । परिक्षेपण माध्यम में कोलॉइडी कणों की अनियमित गति जो अतिसूक्ष्मदर्शी द्वारा देखी जाती है ब्राउनी गति कहलाती है । जैसा कि चित्र 10.6.2 में दिखाया गया है ।

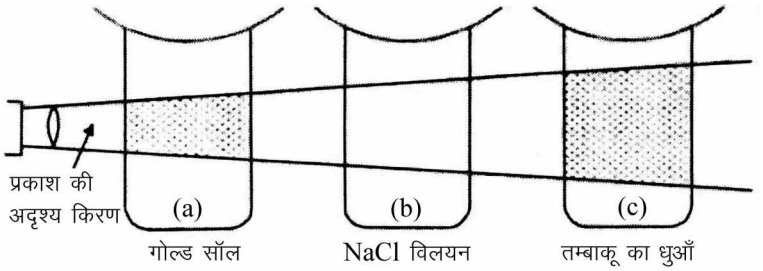


चित्र 10.6.2 ब्राउनी गति का प्रत्येक 30 सेकण्ड पर प्रेक्षित स्थिति का आरेख

आइंस्टीन ने इसकी व्याख्या अणुगति सिद्धान्त के आधार पर की । कोलॉइडी कणों पर परिक्षेपण माध्यम में गतिशील कणों की विपरीत दिशा में टक्कर होती है इससे कोलॉइडी कणों का पथ परिवर्तित हो जाता है और वे बेतरकीब ढंग से गति करते है । उदाहरणार्थ सिनेमा हॉल में प्रकाश की पुँज में धूल के कण ब्राउनी गति कर बेतरतीब रूप में घूमते है । साधारण निलम्बन के कण अपेक्षाकृत भारी होने से ब्राउनी गति नहीं कर पाते ।

10.6.3 प्रकाशिक गुण (Optical properties)

यदि प्रकाश की किसी किरण को वास्तविक विलयन में गुजारा जाये तो वह उसमें से प्रवाहित हो जाती है लेकिन हमें दिखाई नहीं देती । लेकिन यदि इसे कोलॉइडी विलयन में गजारा जाय तो बडे आकार के कोलॉइडीकण इसे विकीर्णित कर देते है जिससे हमें वह दिखाई देगा। जैसा की चित्र 10.6.3 में दिखाया गया है।



बीकर (a) व (c) में प्रकाश के विकर्णन के कारण कोलॉइडी कण नजर आते है
जबकि बीकर (b) में विकीर्णन के अभाव में कुछ नहीं दिखता

चित्र 10.6.3 टिण्डल प्रभाव

इस प्रभाव का अध्ययन सर्वप्रथम टिण्डल नाम के वैज्ञानिक ने किया जिस कारण इस प्रभाव को टिण्डल प्रभाव कहते है अंधेरे कमरे में वायु के साथ मिले कण भी कोलॉइडी तंत्र है जिसमें गुजरते प्रकाश पुंज का मार्ग प्रदीप हो उठा है यह टिण्डल प्रभाव का उदाहरण है
टिण्डल प्रभाव कोलॉइडी विलयनों तथा वास्तविक विलयनों में विभेद करने में सहायक है।

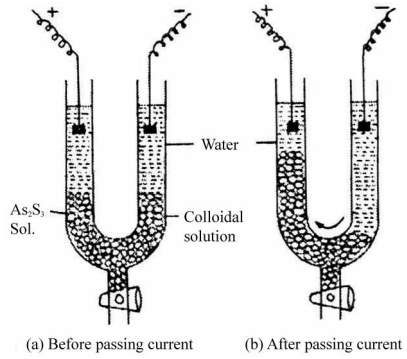
10.6.4 (a) विद्युत गुण: विद्युत कण संचलन

कोलॉइडी कणों पर आवेश के कारण विद्युत सैल की उपस्थिति में विपरीत इलेक्ट्रॉड की ओर चलते है अत: विद्युत धारा प्रवाहन पर कोलॉइडी कणों की विपरीत इलेक्ट्रॉड की ओर गति **विद्युतकण संचलन** कहलाती है।

उदाहरणार्थ : As_2S_3 स्वर्ण तथा चाँदी क सॉल ऋणावेशित होते हैं। विद्युत प्रवाह से इनके कोलॉइडी कण एनोड की ओर एकत्रित होते है।

जबकि $Fe(OH)_3$ या $Al(OH)_3$ के सॉल धनावेशित होने से विद्युत प्रवाह पर कोलॉइडीकण केथौड की तरफ एकत्रित होते है। विद्युत धारा के प्रवाह से धनावेशित कणों का केथौड की ओर संचलन धनकण संचलन कहलाता है और किसी भी विद्युत आवेशित कोलॉइडी कणों का विपरीत आवेशित इलेक्ट्रॉड की ओर गमन को विद्युत कण संचलन कहते है।

वैद्युतकण संचलन का प्रदर्शन एक U नली में कोलॉइडी विलयन भरकर उसमें प्लेटिनम इलेक्ट्रॉड डुबोकर विद्युत धरा प्रवाहित करते है आर्सेनियस सलफाइड का सॉल से कोलॉइडी कण एनोड की तरफ जाता है तथा वहां एकत्रित होकर स्कंदित हो जाते है व कैथोड पर स्वच्छ विलयन रह जाता है । इससे सिद्ध होता है कि As_2S_3 कण ऋण आवेशित है जैसा कि चित्र 10.6.4 (a) में दिखाया गया है ।



चित्र 10.6.4 (a) वैद्युत कण संचलन

बोध प्रश्न

(13) निम्न रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(i) कोलॉइडी एक..... तंत्र है जिसमें..... तथा..... प्रावस्थाएँ होती है।

(ii) सिनेमा हॉल में वायु में धूल के कण टेढ़े मेढ़े ढंग से गति करते है इसे..... कहते है ।

(iii) वास्तविक विलयन में प्रकाश का पथ..... दिखाई देता है पर कोलॉइडी विलयन में ..... दिखाई देता है इसे..... कहते है ।

(iv) As_2S_3 सॉल में विद्युत क्षेत्र लगाने पर इसके कण..... की ओर गति करते है इसे .....कहते है ।

(v) $Fe(OH)_3$ सॉल में विद्युत क्षेत्र लगाने पर इसके कण..... ..... की ओर गति करते है इसे ..... कहते है ।

(b) निम्न से कौनसा कथन सही है चिन्हित कीजिए -

(i) टिण्डल प्रभाव का कारण कोलॉइडी कण प्रकाश को विकीर्णित करना है । ()

(ii) टिण्डल प्रभाव से वास्तविक विलयन तथा कोलॉइडी विलयन में अन्तर नहीं कर सकते है । ()

(iii) $Fe(OH)_3$ का सॉल कैथोड की तरफ गति करता है । ()

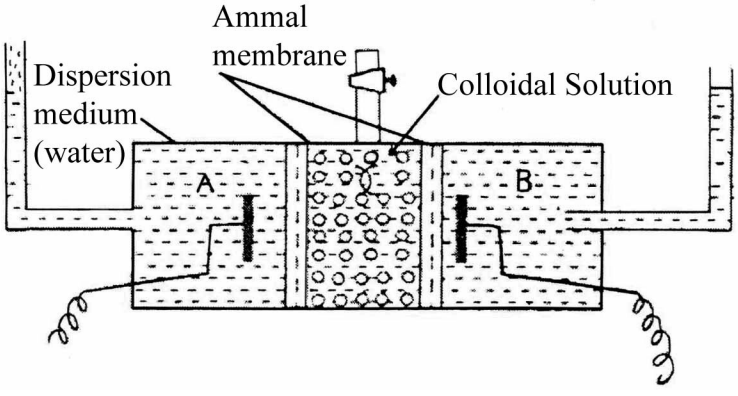
(iv) As_2S_3 सॉल के कण ऋणआवेशित होते है । ()

(v) वितरित प्रावस्था का किसी इलेक्ट्रॉड की ओर जांतव झिल्ली में से अभिगमन वैद्युत परासरण कहलाता है । ()

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 10.12 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

10.6.4 (b) वैद्युत परासरण

कोलॉइडी विलयनों में कोलॉइडी कणों पर आवेश के प्रेरण प्रभाव के कारण वितरण माध्यम के कणों पर आंशिक विपरीत आवेश उत्पन्न हो जाता है । यदि उपरोक्त प्रयोग में कोलॉइडी विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित करते समय जातंव झिल्ली रख कर कोलॉइडी कणों को विपरीत आवेशित इलेक्ट्रॉड पर जाने से रोक दिया जाय तो वितरण माध्यम जल झिल्ली पार करके उपयुक्त दिशा में गमन करने लगता है । वितरण माध्यम के अभिगमन की दिशा, कोलॉइडी कणों के संचालन की दिशा के विपरीत होती है क्योंकि उनके कणों को स्थिर रखने पर वितरण माध्यम का किसी इलेक्ट्रॉड की ओर जातंव झिल्ली अथवा चर्म पत्र में से अभिगमन वैद्युत परासरण कहलाता है जैसा कि चित्र 10.6.4 (b) में दिखाया गया है ।



चित्र 16.6.4(b) वैद्युत परासरण

10.7 कोलॉइडों का स्थायित्व (Stabality of Colloids)

कोलॉइडी विलयनों में समस्त कोलॉइडी कणों पर एक समान विद्युत आवेश होता है । समान आवेश के कारण कोलॉइडी कण एक दूसरे को प्रतिकर्षित करते है और इस प्रतिकर्षण बल के कारण वे पृथक रहते है मिलकर बड़े कण नहीं बना पाते है । यही विद्युत आवेश कोलॉइडों के स्थायित्व का कारण है यदि किसी प्रक्रिया के द्वारा इन कणों पर उपस्थित आवेश को समाप्त कर दिया जाय तो

कोलॉइडी विलयनों का स्थायित्व बहुत कम हो जाता है । इस प्रक्रिया में कणों पर आदेश समाप्त होने से विभिन्न कणों का परस्पर संयोजन हो जाता है और कोलॉइडी के कण अवक्षेपित हो जाते है । कोलॉइडों के स्थायित्व के प्रमुख दो कारण है । प्रथम तो कोलॉइडों पर समान विद्युत आवेश तथा दूसरा विलयन द्वारा रक्षक परत का बनना है । इन समान आवेशित अणुओं के चारों ओर विलायक अणुओं की एक परत द्वारा इनका विलायकन हो जाता है जो रक्षी परत की तरह कार्य करता है जिससे कोलॉइडी कणों के स्थायित्व में वृद्धि हो जाती है । यदि किसी विधि द्वारा विलायक की परत को दूर कर देते है तो इनका स्कंदन हो जाता है । उदाहरणार्थ एथेनॉल द्वारा निर्जलन करने पर सॉल का स्कदंन हो जाता है ।

10.8 कोलॉइडी विलयनों का स्कंदन या अवक्षेपण (Coagulation on precipataion of colloids)

10.8.1 कोलॉइडी विलयनों का स्कदंन या अवक्षेपण

किसी विधि द्वारा कोलॉइडी कणों के विद्युत आवेश को समाप्त कर दे तो कणों के मध्य प्रतिकर्षण बल समाप्त हो जायेगा और कोलॉइडी कण एक दूसरे के समीप आकर अवक्षेपित हो जायेगे तथा गुरूत्वाकर्षण बल के कारण पात्र के पेंदे में बैठ जाएंगे । कोलॉइडी कणों के इस अवक्षेपण को **स्कदंन** या **उर्णन** कहते है तथा प्राप्त अवक्षेप को **स्कन्द** कहते है ।

स्कंदन की प्रक्रिया कोलॉइडी विलयनों में किसी विद्युत अपघट्य के मिलाने पर होती है । चूंकि कोलॉइडी कण विपरीत आवेशित कणों का अवशोषण कर उदासीन हो जाते है जिससे विद्युत आवेश समाप्त होते ही अवक्षेपित हो जाते है । यदि आर्सेनियस सल्फाइड के ऋण आवेशित कोलॉइडी विलयन में थोडी मात्रा में बेरीयमक्लोराइड विलयन की कुछ बूंदे मिला दे तो कुछ देर में As_2S_3का अवक्षेपण हो जाता है । $BaCl_2$ विलयन मिलाने पर As_2S_3 के ऋण आवेशित कण को Ba^{2+} आयन अपनी ओर विपरीत आवेश के कारण आकर्षित करके अवशोषित कर विद्युत उदासीन हो जाते है तथा पास आकर बड़े समुच्चय बनाकर अवक्षेपित हो जाते है । इस प्रकार धन आवेशित कोलॉइडी विलयनों जैसे $Fe(OH)_3$ सॉल जो धनावेशित होता है ऋण आयनों जैसे Cl^-, SO_4^{-2}, PO_4^-आदि द्वारा स्कंदित हो जाता है ।

किसी विद्युत अपघट्य द्वारा किसी कोलॉइडी विलयन का स्कंदन विलयन की प्रकृति पर निर्भर करता है । द्रव स्नेही कोलॉइड का स्कंदन विद्युत अपघटन की अधिक मात्रा मिलाने पर कठिनता से होता है जबकि द्रव विरोधी कोलॉइड विद्युत अपघट्य की अल्प मात्रा द्वारा स्कंदित हो जाते है ।

यदि दो विपरीत आवेश वाले कोलॉइडी विलयनों का परस्पर मिलाने पर भी स्कंदन हो जाता है (क्योंकि दोनों पर उपस्थित विपरीत आवेश कोलॉइडी कणों को उदासीन कर देते है), तो इसे **पारस्परिक स्कन्दन** कहते है । उदाहरणार्थ आर्सेनियमस सल्फाइड तथा फेरिक हाइड्रॉक्साईड के कोलॉइडी विलयनों को मिलाने पर स्कंदन हो जाता है ।

10.8.2 हार्डी शुल्जे नियम (Hardy Schulze law):

कोलॉइडी विलयनों का स्कंदन उसमें मिलाये जाने वाले विद्युत अपघट्य के आयनों के आवेश द्वारा होता है । यदि किसी घनायन अथवा ऋणायन की अवक्षेपण क्षमता उसके उपर उपस्थित आवेश की संख्या अथवा उसकी संयोजकता पर निर्भर करती है जो आवेश या संयोजकता बढ़ने पर बढ़ जाती है । इस सम्बन्ध में हार्डी शुल्जे ने एक नियम दिया, जिसके अनुसार - "किसी आयन का विपरीत आवेशी परीक्षिप्त प्रावस्था पर अवक्षेपणकारी प्रभाव उस आयन की संयोजकता पर निर्भर करता है" । अर्थात जिस सक्रिय आयन की संयोजकता जितनी अधिक होती है उतनी अधिक उसकी अवक्षेपण की क्षमता होती है । दूसरे शब्दों में किसी कोलॉइडी की निश्चित मात्रा को स्कंदित करने वाले वैद्युत अपघट्य की मात्रा, कोलॉइड कण के विपरीत आवेश युक्त आयन की संयोजकता पर निर्भर करती है । अत: ऋण आवेशित कोलॉइडी कणों को धनायनों द्वारा स्कंदित करने की सामर्थ्य का निम्न क्रम होता है ।

$A1^{3+} > Ba^{2+} > Na^{+}$

तथा कुछ ऋणायनों द्वारा धनावेशित कोलॉइडी कणों को स्कंदित करने की क्षमता निम्न क्रम में होती है ।

$[Fe(CN)^{4-} > PO_4^{-3} > SO_4^{-2} > Cl^{-}$

दूध में फिटकरी डालकर पनीर बनाने की प्रक्रिया इसी सिद्धान्त पर आधारित है ।

कोलाइडी विलयन का स्कंदन जब तक नहीं हो पाता जब तक कि विद्युत अपघट्य की न्यूनतम मात्रा नहीं पहुँच जाती है । विद्युत अपघट्य की मिलीमोल प्रति लीटर में न्यूनतम सान्द्रता जो किसी कोलॉइडी विलयन के अवक्षेपण के लिए आवश्यक होती है उसे विद्युत अपघट्य का वर्णन मान या स्कंदन मान कहते है ।

यदि किसी विद्युत अपघट्य का स्कदनमान जितना कम होगा वह रकदन करने में उतना ही प्रभावशाली होगा । सारणी 10.8.2 से हार्डी शुल्जे नियम की पुष्टि होती है जिसमें As_2S_3 के ऋण आवेशित सॉल तथा $Fe(OH)_3$ में धनावेशित सॉल के लिए विभिन्न विद्युत अपघट्यों के उर्णन मान दिये गये है ।

सारणी 10.8.2 कुछ विद्युत उपघट्यों के उर्णन मान

आर्सिनियस सल्फाइड सॉल			**फेरिक हाइड्राक्साइड सॉल**		
विद्युत अपघट्य	**घनायन की संयोजकता**	**उर्णन मान**	**विद्युत अपघट्य**	**ऋणावय की संयोजकता**	**उर्णन मान**
NaCl	1	52	KCl	1	132
KNO_3	1	50	KNO_3	1	132
$MgSO_4$	2	0.72	K_2SO_4	2	0.216
$ZnCl_2$	2	0.68	K_2CrO_4	2	0.225
$AlCl_3$	3	0.093	$K3[Fe(CN)_6]_3$	3	0.096

10.8.3 रक्षक कोलॉइड तथा स्वर्णांक (Protection and Gold number)

यदि किसी द्रव विरोधी कोलॉइड में किसी द्रव स्नेही कोलॉइड की थोड़ी सी मात्रा मिला दी जाए तो द्रव विरोधी कोलॉइड के स्थायित्व में वृद्धि हो जाती है । इसका मूल कारण यह है कि इनमें द्रव विरोधी कोलॉइडी कणों के चारों ओर अधिशोषय द्वारा द्रव स्नेही कोलॉइडी कणों की एक रक्षक परत बन जाती है, जिससे उनका आसानी से अवक्षेपण नहीं हो पाता । इस प्रकार के द्रव स्नेही कोलॉइडी को रक्षी कोलॉइड कहते है । किसी द्रव स्नेही कोलॉइड के रक्षित करने की क्षमता को जिग्मॉण्डी द्वारा स्वर्ण संख्या कहा गया । उसने स्वर्ण संख्या को निम्न परिभाषा दी । "किसी रक्षी कोलॉइड की **स्वर्ण संख्या** उसकी मिलीग्रामों में वह मात्रा है जो गोल्ड हाइड्रोसॉल के 10 मिलि को 10 प्रतिशत सोडियम क्लोराइड के एक मिली विलयन के प्रभाव से गोल्ड के स्कंदन (लाल रंग से नीले रंग में परिवर्तन) को रोक देता है । "

उदाहरणार्थ : हीमोग्लोबिन की स्वर्ण संख्या का मान 0.93 है । इसका यह तात्पर्य है कि यदि गोल्ड सॉल के 10 मिलि में 0.93 मिग्रा हिमोग्लोबिन मिला हुआ हो तो एक मिली 10 प्रतिशत NaCl के विलयन द्वारा अपक्षेपित नहीं होगा । गोल्ड सॉल का रंग लाल है जो स्कंदन के पश्चात् नीला हो जाता है अर्थात् लाल से नीले रंग में परिवर्तन को रोक देता है । किसी पदार्थ का स्वर्णांक जितना कम होगा उस कोलॉइड की रक्षण क्षमता उतनी अधिक होगी । कुछ द्रव स्नेही कोलॉइडी की स्वर्ण संख्या सारणी 10.83 में संग्रहित है ।

सारणी 10.8.3

द्रव का स्नेही कोलॉइड	स्वर्णांक
जिलेटिन	0.005-0.01
अरबी गोंद	0.15-0.25
एल्बूमिन	0.15-0.25
कैसीन	.01-.02
डेक्सट्रिन	6.0-20.0
आलू का स्टार्च	20-25

बोध प्रश्न

(15) निम्न में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(i) कोलॉइडी विलयनों का ..... उसके मिलाए जाने वाले विद्युत अपघट्य के आयनों के ..... द्वारा होता है ।

(ii) अवक्षेपणकारी प्रभाव आयन की ..... पर निर्भर करता है । इस सम्बन्ध ने ..... नियम दिया।

(iii) किसी कोलॉइड की निश्चित मात्रा को ..... करने वाले वैद्युत अपघट्य की मात्रा कोलॉइडी कणों के विपरीत ..... आयन की संयोजकता पर निर्भर करती है ।

(iv) किसी द्रव-विरोधी कोलॉइडमें किसी ..... कोलॉइड को थोडी मात्रा में मिलाने पर द्रव-विरोधी कोलॉइड के ..... में वृद्धि हो जाती है ।

(v) द्रव विरोधी कोलॉइड के चारों ओर ..... कोलॉइड की एक ..... परत बन जाती है जिससे उसका आसानी से अवक्षेपण नहीं होता है ।

(vi) किसी द्रव स्नेही कोलॉइड के रक्षित करने की ..... को जिग्माण्डी द्वारा ..... कहा गया है ।

(vii) किसी कोलॉइड की स्वर्ण संख्या उसकी ..... में वह मात्रा है जो गोल्ड सॉल के ..... विलयन 10 प्रतिशत सोडियम क्लोराईड से गोल्ड सॉल का ..... रोक देता है ।

(vii) गोल्ड सॉल का रंग ..... है जो स्कंदन के पश्चात् ..... हो जाता है ।

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 10.10 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

(16) बहुवैकल्पिक प्रश्न -

(i) कोलॉइडी अवस्था में कणों के आकार

(a) $1x10^{-10}$ सेमी से $1x10^{-8}$ सेमी

(b) $1x10^{-7}$ सेमी से $1x10^{-5}$ सेमी

(c) $2x10^{-7}$ सेमी से $2x10^{-5}$ सेमी

(d) $2x10^{-2}$ सेमी से $1x10^{-1}$ सेमी

(ii) झाग में वितरण माध्यम तथा वितरित प्रावस्था है

(a) गैस तथा द्रव (b) द्रव तथा ठोस

(c) द्रव तथा गैस (d) ठोस तथा द्रव

(iii) धुआं कोलॉइडी विलयन है

(a) ठोस का द्रव में (b) ठोस का गैस में

(c) गैस का द्रव में (d) गैस का ठोस में

(iv) किसी कोलॉइडी विलयन में वैद्युत उपघट्य मिलाने पर होता है

(a) आयनन (b) स्कंदन

(c) स्थायीकण (d) पेप्टाईजेशन

(v) H_2S के जलीय विलयन से कोलॉइडी सेल्फर का बनना है

(a) आयनन (b) आक्सीकरण

(c) जल अपघटन (d) उदासीकरण

(vi) ऋण आवेशित कोलॉइडी है

(a) $Cr(OH)_3$ सॉल (b) $Fe(OH)_3$ सॉल

(c) $Al(OH)_3$ सॉल (d) सिल्वर सॉल

(vii) धन आवेशित कोलॉइडी है

(a) AS_2S_3 सॉल (b) स्टार्च

(c) $Fe(OH)_3$ सॉल (d) गोल्ड सॉल

(viii) ऋण आवेशित कोलॉइडी सॉल को वैद्युत अपघट्य की क्षमता का घटता क्रम है

(a) PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Cl^- (b) Na^+, Al^{3+}, Ba^{2+}

(c) Al^{3+}, Ba^{2+}, Na^+ (d) Cl^-, SO_4^{2-} PO_4^{3-}

(ix) कोलॉइडी कणों पर आवेश का पता चलता है

(a) परासरण द्वारा (b) अपोहन द्वारा

(c) वैद्युत कण संचलन (d) स्कंदन द्वारा

(x) कोलॉइडों के स्थायित्व का कारण है

(a) कणों के आकार में वृद्धि (b) कणों के आकार में कमी

(c) कणों पर आवेश (d) उपरोक्त में कोई नहीं

(xi) निम्न में से किसकी स्वर्ण संख्या का मन अधिकतम है

(a) जिलेटिन (b) एस्कूमीन (c) गोंद (d) स्टार्च

(xii) स्वर्ण सॉल किस विधि द्वारा बनाया जाता है?

(a) अपचयन (b) आक्सीकरण (c) ब्रेडिग आर्क विधि (d) पेप्टीकरण

(xiii) निम्न में से किस विद्युत अपघट्य को फेरिक हाइड्रोक्साइड सॉल के स्कंदन की क्षमता सबसे कम है ।

(a) K_4 Fe$(CN)_6$ (b) Mg SO_4 (c) KCL (d) Na_3PO_4

(xiv) कोलाइडी को क्रिस्टलाभ का जातंव झिल्ली द्वारा अलग करने की विधि है

(a) वैद्युत परासरण (b) वैद्युत अपघटन

(c) वैद्युत कण संचलन (d) वैद्युत अपोहन

(xv) कोलॉइडी कणों का टिण्डल प्रभाव दर्शाने का कारण है प्रकाश का

(a) प्रकीर्णन (b) परावर्तन (c) अपवर्तन (d) ध्रुवीकरण

(xvi) कोलॉइडी कणों की ब्राउनी गति का उपयोग किस कार्य के लिए करते है?

(a) कोलॉइडी कणों का आकार (b) आवोग्रादो संख्या

(c) कोलॉइडी कणों का आवेश (d) कोलॉइडी कणों का स्थायित्व

(xvii) द्रव स्नेही सॉल, द्रव विरोधी सॉल से अधिक स्थायित्व का कारण है

(a) कोलॉइडी कणों पर ऋण आवेश

(b) कोलॉइडी कणों पर धन आवेश

(c) कोलॉइडी कणों का विलायकन

(d) ऋण आवेश कोलॉइडी कणों में प्रबल प्रतिर्कणन

(xviii) कोलॉइड से क्रिस्टलाइड अलग करते है

(a) स्कंदन द्वारा (b) पेप्टीकरण द्वारा

(c) अपोहन द्वारा (d) विद्युत कण संचलन द्वारा

(xix) खून को शुद्ध करते है

(a) विद्युत परासरण द्वारा (b) स्कंदन द्वारा

(c) अपोहन द्वारा (d) विद्युत कण संचलन द्वारा

(xx) निम्न में किसके अपचयन सिल्वर नाइट्रेट से सिल्वर सॉल प्राप्त होता है '

(a) CH_3COOH (एसिटिक एसिड) (b) Fructose (फ्रक्टोस) (c) Glucose (ग्लूकोस) (d) Acetone (एसिटोन)

10.9 सारांश (Summary)

- द्रव्य की तीन अवस्थाओं-ठोस, द्रव गैस के अतिरिक्त एक प्रावस्था ओर होती है जिसे कोलॉइडी अवस्था कहते है ।
- पदार्थ के कणीय आकार के आधार पर विलयनों को तीन भागों में बांटा गया है वास्तविक विलयन, भारी निलम्बन तथा कोलॉइडी अवस्था । इन तीनों में अन्तर भी बताया गया है ।
- कोलॉइडों का वर्गीकरण तीन प्रकार से किया गया है ।

(i) वितरित प्रावस्था तथा वितरण प्रावस्था की भौतिक अवस्था के आधार पर

(ii) वितरण माध्यम की प्रकृति के आधार पर

(iii) कोलॉइडी कणों की प्रकृति के आधार पर

- द्रवों में ठोस को सॉल कहते है जिनके बनाने की महत्वपूर्ण विधियों का समावेश किया गया है तथा इन्हें शुद्ध करने की विधियों को समझाया गया है ।
- कोलॉइडी विलयनों के विधि गुणों गतिकीय, प्रकाशिक, वैद्युत कण संचलन, वैद्युत परासरण कोलॉइडों का स्थायित्व उन पर समान वैद्युत आवेश तथा रक्षक परत के कारण होता है । इसे स्कंदन करने के लिए इनको वैद्युत आवेश रहित करना है । इसके लिए विद्युत अपघट्य मिलाया जाता है ।
- हार्डी शुल्जे के अनुसार किसी कोलॉइड की निश्चित मात्रा को स्कंदित करने वाले वैद्युत अपघट्य की मात्रा कोलॉइडी कणों के विपरीत आवेश युक्त आयन की संयोजकता पर निर्भर करती है । अन्त में रक्षक कोलॉइडी एवम् स्वर्ण संख्या को विस्तार से समझाया गया है ।

10.10 शब्दावली (Glossary)

जातंव झिल्ली	Animal membrane
चर्म पत्र	Parchment paper
क्रिस्टलाभ	Crystalloids
अर्धपारगम्य झिल्ली	Semipermeable membrane
वास्तविक विलयन	True Solution
भारी निलम्बन	Coarse Suspension
परिक्षिप्त अवस्था	Dispersed phase
परिक्षेपण माध्यम झाग	Foam
वायु सॉल	Aero sol
पायस	Emulsion

जल स्नेही	Hydrophillic
जल विरोधी	Hydrophobic
पेप्टीकरण	Peptisation
अपोहन	Dialysis
विद्युत अपोहन	Electrodialys
अतिसुक्ष्म निस्पदंन	Utltra filtration
वैद्युत कण संचलन	Electrophoresis
घन कण संचलन	Cataphoresis
वैद्युत परासरण	Electro osmosis
रक्षी परत	Protective layer
स्कंदन	Coaglation
उर्णन	Flocculation

10.11 संदर्भ ग्रन्थ (Reference books)

1. Physical Chemisrty. Alberty R.A. and R.A. and R.S. Silbey Wiley.
2. Text book of Physical Chemisrty . Adamson A.W Academic Press
3. Physical Chemisrty, Barrow G.M. Mc Graw Hill
4. Physical Chemistry G.W. Castellan Addison Wesley.
5. Physical Chemistry -Maron S.H. & Prueuttono C.F. Mac Millan.
6. Priciples of Physical Chemistry , Puri, Sharma, & Pathania - S. Nagin & Co.
7. A text book of Physical Chemistry S. Glasston, Mac Millan.
8. Fundamentals of Calloid Science Hunter R.J. Vol. I & II Clarendon
9. Calloid Chemistry- Voyutsky J. Mir Publication, Moscow.
10. आधुनिक भौतिक रसायन, शर्मा, कीमतीलाल एस.नगीन एण्ड कम्पनी, जालन्धर
11. Text book of Physical Chemisrty A.K. Sharma, L.K. Sharma, Vikas Publishing House.
12. Physical Chemisrty by P.C. Rakshit, Sarat book House Calcutta.
13. Text book of Physical Chemisrty by A.S. Negi & S.C. Anand, New Age International.

10.12 बोध प्रश्नों के उत्तर

(1) (i) विसरित

(ii) कोलॉइड तथा वास्तविक

	विलयन है			
	(iii) ग्रीक			
	(iv) कोलॉइड तथा बेन्जीन			
(2)	(i) असत्य	(ii) असत्य	(iii) सत्य	
(3)	(i) 5-100A^0	(ii) 200A^0 से अधिक	(iii) 1-5 A^0	
(4)	(i) जिलेटिन जल	(ii) पायस	(iii) सॉल	(iv) द्रव, गैस
	(v) द्रव तथा गैस			
(5)	(i) सत्य	(ii) असत्य	(iii) सत्य	(iv) असत्य
	(v) सत्य			
(6)	(i) प्रावस्था, प्रबल	(ii) प्रावस्था, वितरण प्रबल आकर्षण बल		
	(iii) द्रव विरोधी			
(7)	(i) सत्य	(ii) असत्य	(iii) सत्य	(iv) सत्य
(8)	(i) 1 nm से कम	(ii) सल्फर	(iii) वृहद आणविक	
	(iv) विलयन, उच्च, कोलॉइडी	(v) संगुणित		
(9)	(i) सत्य	(ii) असत्य	(iii) सत्य	
(10)	(i) जल अपघटन	(ii) एल्कोहॉल कोलॉइडी		
	(iii) उपचयन	(iv) सल्फर, ब्रोमीन		
(11)	(i) परिक्षेपण, संघनन	(ii) लाल, घन	(iii) विद्युत परिक्षेपण	
(12)	(i) अपोहन जल	(ii) तीव्र, विपरीत		
	(iii) संसेचित, बहुत छोटा, अति सूक्ष्म	(iv)		
(13)	(i) विषमांगी परिक्षिप्त	(ii)		

परिक्षेपण

(iii) ब्राउनी गति (iv) नहीं दिखाई, टिण्डल

(v) एनोड, ऋण, वैद्युत संचलन

(vi) केथोड़ घन, वैद्युत संचलन

(14) (i) सत्य (ii) असत्य (iii) सत्य (iv) सत्य (v) असत्य

(15) (i) स्कंदन विपरीत आदेश (ii) संयोजकता, हार्डी शुल्जे

(iii) संकणित आवेश (iv) द्रव स्नेही, स्थायित्व

(v) प्रवस्नेही, रक्षी परत (vi) क्षमता, स्वर्ण संख्या

(vii) मिलीग्राम, एक मिली स्कंदन

(viii) लाल, नीला

(16) बहु वैकल्पिक प्रश्नों के उत्तर

(i) b (ii) c (iii) b (iv) b (v) b (vi) d

(vii) c (viii) c (ix) c (x) c (xi) d (xii) c

(xiii) c (xiv) d (xv) a (xvi) b (xvii) c (xviii) c

(xix) b (xx) c

10.13 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise question)

1. निम्नलिखित में अन्तर स्पष्ट कीजिए -
   (i) कोलॉइड तथा क्रिस्टलाभ
   (ii) द्रव स्नेही तथा द्रव विरोधी कोलॉइड
2. कोलॉइडी विलयन बनाने की विभिन्न विधियों का वर्णन कीजिए ।
3. कोलॉइडी विलयन की शुद्धिकरण करने की विभिन्न विधियों को समझाइए ।
4. कोलॉइडी विलयन के निम्न गुणों की व्याख्या कीजिए।
   (i) ब्राउनी गति (ii) टिण्डल प्रभाव (iii) वैद्युत कण संचलन
   (iv) वैद्युत परासरण

5. कोलॉइडी विलयनों का स्थायित्व किस प्रकार होता है? इसको स्कंदन किस प्रकार करते है।
6. हार्डी शुल्जे नियम की परिभाषा दीजिए तथा उदाहरण देकर समझाइए ।
7. रक्षी कोलॉइडी किस प्रकार कण विरोधी कोलॉइडों का स्थायित्व में वृद्धि करता है ? स्वर्णांक से आप क्या समझते है? जिलेटिन का स्वर्णांक 0.01 है इसका क्या तात्पर्य है ?
8. कोलॉइड से आप क्या समझते है, यह वास्तविक विलयन तथा निलम्बन से किस प्रकार भिन्न है?
9. कोलॉइडों के वर्गीकरण की विभिन्न विधियो का वर्णन कीजिए ।

इकाई - 11

ठोसों में द्रव-जेल

LIQUIDS IN SOLUTIONS -GEL

इकाई की रूपरेखा

11.1 उद्देश्य

11.1 प्रस्तावना

11.2 जेल का वर्गीकरण

11.2.1 (a) प्रत्यास्थ जेल

11.2.2 (b) अप्रत्यास्थ जेल

11.2.3 (c) उत्कमणीय जेल

11.3 जेल बनाने की विधियाँ

11.3.1 स्कंदन अथवा विलेयता घटाने से

11.3.2 सान्द्र विलयनों में रासायनिक अभिक्रिया द्वारा

11.3.3 कोलॉइडी विलयनों को ठंडा करके

11.3.4 द्विक विघटन की रासायनिक अभिक्रिया द्वारा

11.3.5 विलायक परिवर्तन द्वारा

11.4 जेलों के सामान्य गुण

11.4.1 जेलों का फूलना तथा सिकुड़ना

11.4.2 विद्युत चालकता

11.4.3 प्रवाहिकीय गुण

11.4.4 प्रकाशिक गुण

11.4.5 प्रत्यास्थता

11.4.6 अन्त: शोषण

11.4.7 कम्पानुवर्तिता

11.5 जेलों की संरचना

11.5.1 हनी कोम्ब सिद्धान्त

11.5.2 विलायकन सिद्धान्त

11.5.3 झिबरीलर सिद्धान्त

11.5.4 वान वेमरान सिद्धान्त

11.6 जेलों के उपयोग

11.7 द्रवों में द्रव - पायस

11.8 पायसों के प्रकार

11.8.1 (a) तेल में पानी पायस

(b) पानी में तेल पायस
11.9 पायस बनाने की विधियाँ
11.10 विपायसीकरण
11.11 कोलइडों का विभिन्न क्षेत्रों में उपयोग
11.11.1 कोलाइडों के सामान्य उपयोग
11.11.2 विभिन्न औद्योगिक क्षेत्र में उपयोग
11.11.3 दैनिक जीवन में कोलॉइडों का उपयोग
11.11.4 अन्य विविध क्षेत्रों का उपयोग
11.12 सारांश
11.13 शब्दावली
11.14 संदर्भ ग्रन्थ
11.15 बोध प्रश्नों के उत्तर
11.16 अभ्यासार्थ प्रश्न

11.0 उद्देश्य (Objective)

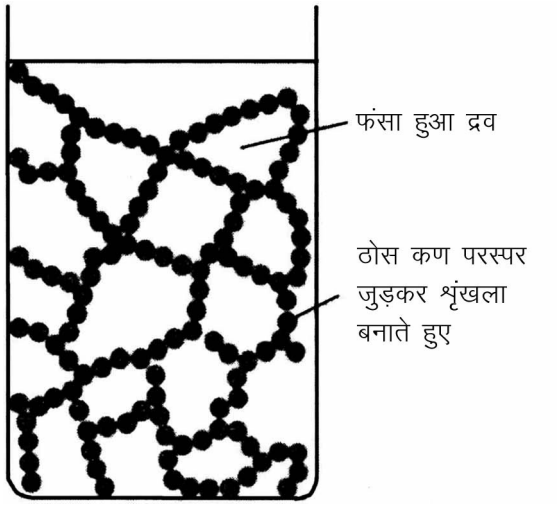
इस इकाई का उद्देश्य

1. कोलॉइड की इस अवस्था का ठोस वितरण माध्यम में द्रव वितरित अवस्था का परिचय कराना है ।
2. जेल का वर्गीकरण करना तथा उनके बनाने की विधियों का अध्ययन करना है ।
3. जेल अवस्था में कोलॉइडों के गुणों का अध्ययन करना है ।
4. द्रवों में द्रव अर्थात् पायस का परिचय प्राप्त करना है ।
5. पायसों के वर्गीकरण तथा अध्ययन तथा उसे पहचानने की विधियों का अध्ययन ।
6. पायस बनाने की विधियाँ तथा इनके प्रमुख गुणों से परिचित होना है ।
7. कोलॉइड अवस्था के विभिन्न क्षेत्रों में अनुप्रयोगों का अध्ययन करना है ।

11.1 प्रस्तावना (Introduction)

सॉल के अतिरिक्त जेल तथा पायस कोलॉइडी विलयनों के महत्वपूर्ण तन्त्र है । जब द्रव स्नेही एवं द्रव विरोधी सॉल को स्कंदित करते है तो अवक्षेप प्राप्त होता है जिसकी प्रकृति कभी कभी जिलेटिनी होती है इसकी परिक्षिप्त प्रावस्था सामान्यतया कठोर होती है जिसमें लगभग सम्पूर्णद्रव समायोजित रहता है इसे हम जेल कहते है । अत: ऐसे कोलॉइडी तन्त्र जिनमें ठोस पदार्थ वितरण माध्यम और द्रव वितिरित प्रावस्था का गठन करते है तो उन्हें जेल कहते है ।

उदाहरण के लिए जिलेटिन के 5 प्रतिशत जलीय विलयन को ठंडा करने पर अधिठोस प्राप्त होता है जो जिलेटिन का जल में जेल है । चित्र 11.1 में पदार्थ की जेल अवस्था को दिखाया गया है ।



चित्र 11.1 जेल का निर्माण

11.2 जेल का वर्गीकरण (Classfication of gels)

जेल में द्रव प्रावस्था ठोस में वितरित होती है । इनको निम्न आधार पर वर्गीकृत करते है ।

(i) इनकी प्रकृति अकार्बनिक अथवा कार्बनिक हो सकती है, जो इसके रासायनिक संघटन के अनुसार होती है ।

(ii) जेल में उपस्थित ठोस कणों की प्रकृति कोलॉइड अथवा बड़े कणों जैसी भी हो सकती है ।

(iii) जेल में उपस्थित द्रव पानी, एल्कोहॉल अथवा बेन्जीन हो तो इससे बनने वाली जेलों को क्रमश: हाइड्रोजेल ऐल्को जेल व बेन्जों जेल कहते है । यदि द्रव की प्रकृति अकार्बनिक है तो उसे अकार्बनिक जेल कहते है ।

(iv) विभिन्न जेलों को उनकी असमान यांत्रिक गुणों के कारण प्रत्यास्थ, अप्रत्यास्थ तथा उत्कमणीय जेल कहते है

11.2.1 (a) प्रत्यास्थ जेल: उन जेलों को प्रत्यास्थ अथवा ऊष्म उत्कमणीय जेल कहते है जो ठोस एवं द्रव को मिलाकर गर्म करके ठंडा करने पर प्राप्त होती है जैसे अगर एव जिलेटिन जेल । इनमें प्रत्यास्थता का गुण होता है । थोड़ा सा बल लगाने पर इनकी मूल आकृति बदल जाती है और बल हटाते ही पुन: अपनी मूल अवस्था में लौट जाती है । इनके अणु परस्पर स्थिर विद्युत आकर्षण बल के कारण बंधे रहते है जो इन प्रायनिक अवस्था ध्रुवी सिरों के मध्य कार्य करते है।

11.2.1 (b) अप्रत्यास्थ जेल: इन्हें कठोर जेल भी कहते है जिसमें रासायनिक बन्ध द्वारा एक जाल सा बन जाता है जो एक दृढ़ संरचना को निर्मित करता है इनमें सिलिका जेल प्रमुख है । इन्हें ठंडा करने पर कांच के समान ठोस अथवा पाउडर बन जाती है ।

11.2.1 (c) उत्कमणीय जेल या थिक्सोट्रौपिक जेल : इस प्रकार की जेल को गर्म करने पर अथवा हिलाने पर द्रव अवस्था में तथा ठंडा करने पर अर्धठोस अवस्था में बदल जाती है । इनका ठोस ढाँचा इतना कमजोर होता है कि हिलाने अथवा गर्म करने मात्र से द्रव में परिवर्तित हो जाता है । कीजेलगुहर (Kisselgahr) को जब पानी में धीरे धीरे मिलाया जाय तो पतला पेस्ट

बनता है । यह मिश्रण नहीं बहता है । यदि इस विलयन को तेजी से हिलाया जाय तो बहने लगता है । कुछ उच्च बहु लकों में ऐसे गुण पाये जाते है ।

इस अवस्था में अणु परस्पर दुर्बल आकर्षण बल से बंधे रहते है । वस्तुत: जेल शब्द उन पदार्थों के लिए प्रयुक्त किया जाता है जिनकी भौतिक अवस्था ठोस व द्रव के मध्य की हो तथा निम्न शर्तों का पालन करे-

(i) ये एक प्रकार के चिपके कोलॉइडी तन्त्र होते है जिनमें कम से कम दो अवयव होते है जेलीकारक व द्रव

(ii) इनमें यान्त्रिक गुण पाये जाते है जो ठोस पदार्थो के अभिलाक्षणिक गुण है

कई जैल ऐसे होते है जो द्रव के हट जाने पर सिकुड़ जाते है और द्रव के सम्पर्क में आने पर पुन: फूल जाते है, ऐसे जेल को जीरोजेल कहते है जिलेटिन, स्टार्च, चमडा आदि इसके उदाहरण है ।

11.3 जेल को बनाने की विधियाँ (Method for prepaaration of gels)

निम्न विधियों से इसका निर्माण किया जाता है -

11.3.1 स्कंदन अथवा विलेयता घटाने से (Coagulation or decrease in solubility) अनेक जेल इस विधि द्वारा बनाई जाती है जैसे सेलिसिक अप्ल का कोलॉइडी विलयन उच्च सान्द्रण से जेल रूप प्राप्त करता है ।

11.3.2 सान्द्र विलयनों में रासायिनक अभिक्रिया द्वारा जब बेरियम थायोसाइनेट के सान्द्र विलयन को मैग्नेशियम सल्फेट विलयन के साथ मिलाने पर बेरियम सल्फेट की जेल प्राप्त होती है ।

11.3.3 कोलाईडी विलयनों को ठंडा करके अगर, जिलेटिन साबुन आदि को जल के साथ गर्म करने पर विलेय होते है । जब इन विलयनों को ठंडा करते है तो इनके जेल प्राप्त होते है ।

11.3.4 द्विक विघटन की रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा इस विधि द्वारा जल विरोधी जेल बनाए जाते है । उदाहरणार्थ सिलिसिक अप्ल (सिलिका जेल) एवम ऐलुमीनियम हाइड्रॉक्साईड (ऐलुमीना जेल) इस विधि से प्राप्त करते है ।

$$Na_2SiO_3 \text{ (जलीय)} + 2HCl \rightarrow H_2SiO_3 \; H_2O \downarrow + 2HCl$$

जल योजित सिलिसिक अम्ल

↓

रखने पर जेल रूप में जम जाएगा

इसी प्रकार $AlCl_3 + 3\,NaOH \rightarrow Al(OH)_3 \; nH_2O + 3\,NaCl$

↓

रखा रहने पर जमकर जैल बनाएगा

11.3.5 विलायक परिवर्तन द्वारा कैल्शियम ऐसीटेट जैल को इस विधि द्वारा प्राप्त करते है । जब कैल्शियम ऐसीटेट के जलीय विलयन में एल्कोहॉल मिलाया जाय तो सम्पूर्ण कैल्शियम ऐसीटेट एल्कोहॉल में चला जाता है और जैल बन जाता है ।

बोध प्रश्न

(1) निम्न में से सत्य / कथन कौनसा हैं?

(i) एल्कोहल से बनने वाली जेल को हाइड्रोजेल कहते है ()

(ii) जिलेटिन जेल प्रत्यास्थ जेल है ()

(iii) सिलिका जेल उत्कमणीय जेल है ()

(iv) स्टार्च या जिलेटिन को जीरो जेल कहते है ()

(v) सेलिसिक अप्ल का कोलॉइडी विलयन उच्च दाब से जेलरूप में आ जाता है।

(vi) बेरियम थायोसाइनेट के सान्द्र विलयन में मैग्नेशियम सल्फेट का विलयन मिलाने पर बेरियम सल्फेट की जेल प्राप्त होती है । ()

नोट : आप अपने आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 11.15 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

11.4 जेलों के सामान्य गुण (General properties of gesl)

11.4.1 जेल का फूलना व सिकुडना अर्थात् संकोच पार्थक्य रूदन : द्रव स्नेही जेलों का एक प्रमुख गुण उनके द्वारा विलायक का अवशोषण करके आयतन में वृद्धि करना -है अर्थात जब इन जेलों को विलायक में रखा जाता है तो ये निश्चित मात्रा तक विलायक का शोषण करके फूल जाती है । कुछ जेल अपने आप पड़ा रहने पर संकुचित हो जाते है और उनमें भरा द्रव स्वत: बाहर आ जाता है और ऐसे लगता है जैसे आसुंओ की बूंदे निकल रही हो इस गुण को संकोच पार्थक्ययया रूदन कहते है । संकुचन जेलीकारक की सान्द्रता पर निर्भर करता है । जितनी अधिक सान्द्रता होगी उतना अधिक संकुचन होगा और उतना अधिक द्रव बाहर आ जाएगा । रक्त का थक्का बनना इस प्रक्रम का उदाहरण है ।

11.4.2 विद्युत चालकता : जब एक सॉल को जेल में परिवर्तित किया जाता है तो इसकी विद्युत चालकता में कोई परिवर्तन नहीं होता है । यह एक अवस्था परिवर्तन है ।

11.4.3 प्रबाहिकीय गुण : जेल में दृढ़ता, तनन सामर्थ्य तथा प्रत्यास्थता के गुण पाये जाते है जो ठोसों के अभिलाक्षणिक गुण है ।

11.4.4 प्रकाशिक गुण: लैक ने पाया कि जेल द्वि-अपवर्तक का गुण रखती है । जो इनमें आन्तरिक तनाव के कारण सम्भव है । जैल प्रकाश का घुवण भी दर्शाती है ।

11.4.5 प्रत्यास्थ्यता : अनेक ठोसों की भांति जैल में भी प्रत्याख्यता का गुण पाया जाता है । यदि किसी जेल पर W भार लगाया जाय और उसके परिणामस्वरूप 1 लम्बाई व r त्रिज्या की जैल यंत्र के प्रत्यास्थता गुणांक γ का निम्न सम्बन्ध पाया जाता है ।

$$\gamma = \frac{W.ldl}{\pi r^2}$$ जहाँ dl लम्बाई में वृद्धि है

11.4.6 अन्त: शोषण : यदि किसी जीरो जेल को ऐसे द्रव सम्पर्क में रखा जाये जो इसका विलायकन कर सके. तो जीरो जेल बहुत अधिक फूल जाता है और उसके आयतन में बहुत वृद्धि हो जाती है । यह वृद्धि दो बातों पर निर्भर करती है (1) जेलीकारक के अणुओं और द्रव अणुओं के मध्य बने हुए बन्धों की संख्या (2) जेलीकारक विलायक अणुओं के महण बने बन्धों की प्रबलता । बन्धों की संख्या और प्रबलता जितनी अधिक होगी उसके आयतन में उतनी ही अधिक वृद्धि होगी । उदाहरणार्थ समविभव बिन्दु पर प्रोटीन जीरोजेल के अणुओं के मध्य अन्तराण्विक बल की प्रबलता होने से ये द्रव के साथ बन्ध नहीं बना पाते, इस कारण समविभव बिन्दु पर प्रोटीन जीरोजेल के आयतन में वृद्धि न्यूनतम होती है । इस प्रकार की जलयोजन क्रिया को अन्त: शोषण कहते है । इन कोलॉइडों का जल के प्रति प्रबल आकर्षण होता है जिससे अधिक दाब के विरूद्ध भी अन्त: शोषण होता रहता है । अत: वह दाब जो जल स्नेही कोलॉइडी के लिए अन्त: शोषण द्वारा फूलने को रोके उसे अन्त:शोषण दाब कहते है । यह दाब परासरण दाब से काफी अधिक होता है ।

11.4.7 कम्पानुवर्तिता: कुछ जेल अर्द्ध ठोस होते है लेकिन हिलाने पर सॉल बन जाता है अत: यह उत्कमणीय सॉल जेल परिवर्तन कम्पानुवर्तिता कहलाती है आयरन ऑक्साइड जेल और सिल्वर ऑक्साइड जेल इसके उदाहरण है । सामान्य कोलॉइडी विलयन में किसी विद्युत अपघट्य की निश्चित मात्रा मिलाकर कम्पानुवर्तित जेल प्राप्त कर सकते है ।

बोध प्रश्न

(2) निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(i) संकुचन..... की सान्द्रता पर निर्भर करता है

(ii) जब सोल की जेल में परिवर्तन करने पर इसकी विद्युत चालकता में..... नहीं होता ।

(iii) जेल..... उनके आन्तरिक..... के कारण होता है ।

(iv) जेल को पड़ा रहने पर उसमें भरा द्रव बाहर आ जाता है इसे..... -कहते है ।

(v) वह दाब जो..... कोलॉइडी के लिए अन्त शोषण द्वारा फूलने से रोकता है उसे ..... दाब कहते है ।

(vi) उत्कमणीय सोल जेल परिवर्तन..... कहलाती है..... ऑक्साइड जेल इसका उदाहरण है ।

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग व 11.5 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

11.5 जेल की संरचना (Structure of es)

इसकी संरचना पर अनेक. वैज्ञानिकों के अलग अलग मत है । इनमें से कुछ का वर्णन संक्षिप्त में दिया गया है

11.5.1 हनी-कोम्ब सिद्धान्त:1900 में सर्वप्रथम जेल की संरचना को सूक्ष्मदर्शी की सहायता से देख गया । यह सिद्धान्त बशली द्वारा दिया गया है । इस सिद्धान्त से पाया गया कि जब जिलेटिन

जेल को फार्मेल्डिहाइड द्वारा कठोर कर दिया जाता है तब इस प्रकार की संरचना प्राप्त होती है ।

11.5.2 विलायकन सिद्धान्त: मार्टिल फिश्चर के अनुसार जेल को द्वि-घटकीय तन्त्र माना गया है जिसका एक घटक द्रव विलेय है जबकि दूसरा ठोस विलायक है कर्ज ने जेल का X - किरण स्पेक्ट्रम से अध्ययन करके पाया कि जल के फूलने के दौरान उसके X -किरण स्पेक्ट्रम में कोई अन्तर नहीं आता है ।

11.5.3 फिबरीलर सिद्धान्त: इसके अनुसार जेल में उपस्थित कण विशेष प्रकार से व्यवस्थित होकर धागे जैसी संरचना प्राप्त करते है । इन धागों के कारण ही जेल फूलने के दौरान उसके X-किरण स्पेक्ट्रम में कोई अन्तर नहीं आता है ।

11.5.4 वान वेमरान सिद्धान्त : यह जेल के प्रकाश विद्युत अध्ययन पर आधारित है जैसे हाइड्रेटेड स्ट्रान्शियम सल्फेट में बारीक क्रिस्टलीय सुइयों के बण्डल होते है । प्रत्येक बण्डल की ये बारीक क्रिस्ट्रलीय सुइयाँ फैल कर अन्य बण्डलों की सुइयों से जुड जाती है । अलग अलग प्रकार के जैल सूक्ष्म क्रिस्टलीय, बड़े क्रिस्टलीय रूपों में पाये जाते है ।

11.5.5 विभिन्न जेलों की इन संरचनाओं को तीन प्रकार से बांटा गया है

(i) **अस्थायी संरचना युक्त जेल**: ग्रेफाइट जेल, फेरिक हाइड्रॉक्साईड जेल इस श्रेणी में है ।

(ii) **मितस्थायी संरचना युक्त जेल**: प्रोटीनजिलेटिन इस श्रेणी में आते है ।

(iii) **स्थायी संरचना युक्त जेल :** सान्द्र सेलिसिक अम्ल स्थायी संरचना युक्त जेल है । क्रॉस बधों के कारण इस संरचना की जेल स्थायी होती है ।

11.6 जेल के उपयोग (Appliation of Gels)

(1) सिलिका जेल को अनेक औद्योगिक कार्यों में एवं प्रयोगशालाओं में प्रयुक्त करते है । H_2SO_4 के औद्योगिक निर्माण में सम्पर्क विधि में प्लेटिनम उगेरक के साथ सिलिका जेल को प्रयुक्त करना उचित है ।

(2) जिलेटिन या अगर से निर्मित जेल को प्रयोगशाला में द्रव जक्शन बनाने में काम में लाया जाता है ।

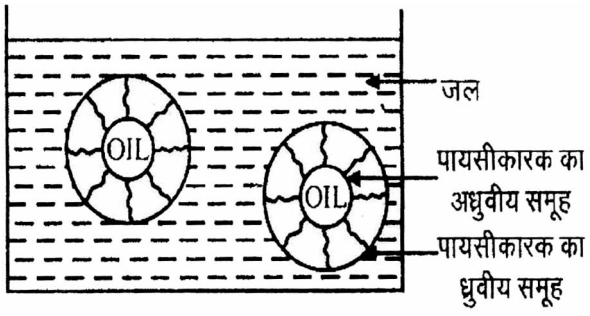
(3) गैस एल्कोहल मुक्त जेल जिसे एल्कोहल एवं केल्शियम एसीटेट द्वारा निर्मित करते है, स्टोव के ईंधन के रूप में काम लिया जाता है ।

(4) सूक्ष्म जीव विज्ञान के अध्ययन में जेलों का महत्वपूर्ण योगदान है विशेषरूप से सूक्ष्म जीवों के कल्चर में, जिलेटिन का एक ठोस माध्यम के रूप में व्यापक उपयोग होता है ।

11.7 द्रवों में द्रव-पायस (Liquids in Liquids- Embulsions)

जब दो अमिश्रणीय द्रवों (जैसे तेल और पानी) को मिलाकर हिलाया जाय तो एक द्रव दूसरे द्रव में विलोपित हो जाता है । इससे बने तन्त्र को पायस कहते है । "पायस ऐसे कोलॉइडी विलयनों को कहते है जिनमें वितरित प्रावस्था तथा वितरण माध्यम दोनों ही द्रव अवस्था में होते है । " इस पायस की बून्दों का आकार द्रव विरोधी सॉल से बड़ा होता है तथा इन्हें सूक्ष्मदर्शी एवम् कभी कभी

खुली आँखों से देखा जा सकता है । जिस द्रव की सान्द्रता उच्च होती है वह वितरण माध्यम का कार्य करता है । जैसे दूध एक ऐसा पायस है जिसमें द्रव वसा पानी में वितरित रहती है जबकि मछली का तेल के जलीय पायस में पानी तेल में वितरित रहता है ।



चित्र 11 .7 पायसीकरण

11.8 पायसों के प्रकार (Types of Emulsions)

पायसों के प्रकार - पायस दो प्रकार के होते है जिन्हें चित्र 11 .8 में दिखाया गया है ।

(a) तेल का पानी में पायस-इनमें परिक्षिप्त अवस्था तेल तथा परिक्षेपण माध्यम पानी होता है जैसे दूध, कोल्डक्रीम आदि।

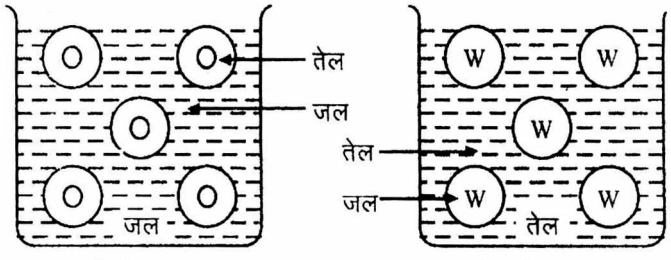
(b) पानी का तेल में पायस-इनमें परिक्षिप्त अवरथा पानी तथा परिक्षेपण माध्यम तेल होता है जैसे मक्खन, आईसक्रीम आदि ।

कोई पायस तेल में पानी है या पानी में तेल, इसे ज्ञात करने की तीन विधियाँ है ।

(1) **सूचक विधि :-** पायस में कोई ऐसा रंजक मिलाते जो तेल में घुलता हो । अब यदि विलयन रंगीन हो जाए तो वह तेल में जल होगा क्योंकि इसका मुख्य भाग तेल है जिसमें रंजक घुलकर रंगीन हो जाता है ।

(2) **चालकता विधि :-** पानी में तेल के पायसों की विद्युत चालकता अधिक होती जबकि तेल में जल पायसों की चालकता कम होती है ।

(3) **तनुता विधि :-** यदि पायस में जल मिलाने पर सतह पृथक न हो तो इसका तात्पर्य कि वह जल में तेल है । इसके विपरित यदि जल मिलाने पर सतह पृथक हो तो ज्ञात होता है कि वह पायस तेल में जल है ।

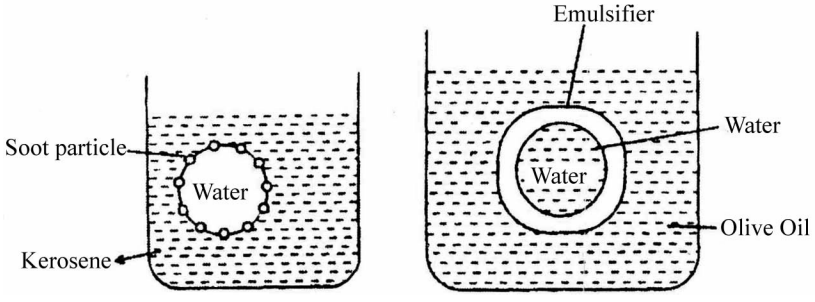


(a) जल में तेल (O/W) (b) तेल में जल (W/O)

चित्र 11.8 पायस

11.9 पायस बनाने की विधियाँ (Method of Preparation emulsion)

सामान्यतया पायस अस्थायी होते है अत: स्थायीकरण के लिए कुछ पदार्थो का प्रयोग होता है किसी पायस को बनाने के लिए इसके अवयव द्रवों के अतिरिक्त एक अन्य द्रव को थोड़ी मात्रा में मिलाते है जिसे पायसीकारक अभिकर्मक या पायसीकारक कहते है । यह तीसरा द्रव पायसीकारक इन द्रवों के मध्य उपस्थित रहता है । जिस अवयव द्रव का पृष्ठ तनाव पायसीकारक से अधिक होता है वह आन्तरिक सतह बनाता है जबकि वह द्रव जिसका पृष्ठ तनाव कम होता है वह बाहरी सतह निर्मित करता है जैसे सोडियम युक्त साबुन (सोडियम ओलिएट) पानी में तेल पायस बनाता है जबकि कैत्यियम अथवा मैगनेशियम युक्त साबुन तेल में पानी युक्त पायस बनाता है । पायसीकारक द्रव की सूक्ष्म बूंदों के बीच में निश्चित दूरी को बनाए रखते है जिससे वे एक दूसरे के साथ मिलकर द्रव की सतह के रूप में पृथक न हो सके । केरोसीन में जल का पायस बनाने के लिए काजल के कण पायसीकारक का कार्य करते है । चित्र 11 .9(a) तथा (b)



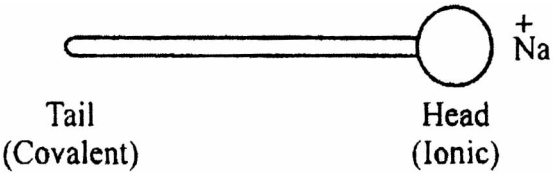
चित्र 11 .9 (a) व (b). पायसीकरण (O/W)

सामान्य पायसीकारक के रूप में साबुन, अपमार्जक, प्रोटीन, गम, आदि का प्रयोग होता है । साबुन तथा अपमार्जकों के पायसीकारक गुणों के कारण इनका उपयोग कपड़े व बर्तन आदि धोने में काम लिया जाता है ।

साबुन अथवा अपमार्जक में एक लम्बी डाइड्रोकार्बनर्बन मृंखला के सिरे पर एक आयनिक लवण समूह होता है । सोडियम स्टीयरेट C_{17} H_{35} COO^- Na^+ में 17 कार्बन परमाणुओं की एक संतप्त सहसंयोजक हाइड्रोकार्बन श्रृंखला होती है । साबुन या अपमार्जक की सरचना को चित्र 11.10 में दिखाया गया है ।

साबुन या अपमार्जक का आयनिक सिरा ध्रुवीय विलायक जल में घुलनशील होता है जिसे जलस्नेही कहते है जबकि शेष अणु अध्रुवीय होने के कारण चिकनाई व धूल में घुलनशील होता है । जल में यह सिरा जल विरोधी होता है ।

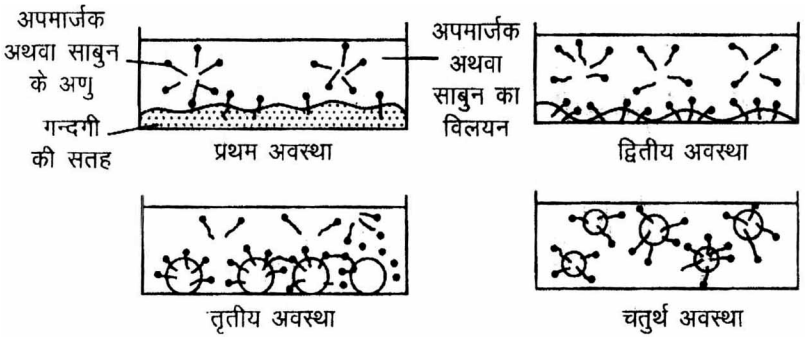
किसी साबुन या अपमार्जक की अपमार्जक क्रिया में चिकनाई व धूल के कण में अपमार्जक का जल विरोधी सिरा मिल जाता है लेकिन उसका दूसरा सिरा जलस्नेही होने के कारण जल में घुला रहता



चित्र 11.10 साबुन व अपमार्जक की संरचना

है । इस प्रकार धूल सहित तेल का जल में पायसीकरण हो जाता है। यदि हाथ से मलने, ब्रुश से रगड़ने, गरम जल में उबालने अथवा कपड़े धोने की मशीन से हिलाने की क्रिया होगी तो गन्दगी जिस सतह

पर चिपकी हुई है वहीं से छोटी छोटी बूंदों के रूप में हटकर जल में फैल जाती है और वह सतह गंदगी से मुक्त हो जाएगी । अपमार्जक की इस क्रिया को चित्र 11.11 में स्पष्ट किया गया है ।



चित्र 11.11 अपमार्जन क्रिया की विभिन्न अवस्थाएँ

बोध प्रश्न

(3) निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(i) अपमार्जक में एक लम्बी..... पूंछ तथा आयनिक को..... कहते है ।

(ii) अपमार्जक का आयनिक सिरा..... घुलनशील जबकि शेष अधुवीय अणु होने के कारण..... में घुलनशील होता है ।

(iii) धूल सहित..... का जल में..... हो जाता है ।

(iv) ..... द्वारा दूध से क्रीम को पृथक करना..... कहलाता है।

नोट: आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 11.15 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

11.10 विपायसीकरण (De-emulsification)

विपायसीकरण :- पायस को दो प्रावस्थाओं में विभक्त करने की प्रक्रिया को विपायसीकरण कहते है । यदि किसी पायस में कोई ऐसा विद्युत अपघट्य मिला दिया जाए तो पायसीकारक को नष्ट करके पायस का स्कंदन कर देता है यह क्रिया विपायसीकरण कहलाती है । दूध अथवा दही की मलाई को मथकर उससे मक्खन प्राप्त करने की प्रक्रिया इसका उदाहरण है । अपकेन्द्रण द्वारा दूध से क्रीम को पृथक करना भी विपायसीकरण का उदाहरण है । कुछ तेल कुओं से पट्रोलियम भी पायस के रूप में मिलता है जिसे विभिन्न भौतिक अथवा रासायनिक विधियों द्वारा विपायसीकृत किया जाता है ।

11.11 कोलाइडों का विभिन्न क्षेत्रों में उपयोग

(Application of colloids in various field)

11.11.1 कोलाइड के सामान्य उपयोग: कोलॉइड का हमारे दैनिक जीवन में उद्योग, कृषि, औषधि तथा जीव विज्ञान आदि में बहुत महत्व है जिसका विस्तार पूर्वक वर्णन नीचे किया गया है ।

(a) **भोजन :-** हमारा अधिकांश भोजन कोलॉइडी प्रकृति का होता है । दूध, जल में परिक्षिप्त वसा का पायस है । यह पायस दूध में उपस्थित केसीन द्वारा स्थाई रहता है । आईसक्रीम में जिलेटिन

सरक्षीकारक के रूप में मिलाया जाता है जिससे उसका मुलायमपन बना रहे । पनीर, मक्खन, रोटी सभी कोलॉइडी पदार्थ है ।

(b) **कोलॉइडी औषधियाँ :-** इनका सरलता से स्वर्णीकरण तथा अधिशोषण हो जाने के कारण अधिक प्रभावशाली होती है ।

(i) ऑर्जिरॉल प्रोटॉर्जिटॉल चाँदी के रक्षित कोलॉइडी विलयन है जो आँखों की पलकों में हुए रोगों के उपचार में प्रयुक्त होता है ।

(ii) कोलॉइडी स्वर्ण, मेंगनीज कैल्सियम, लोहा, ताँबा आदि स्वास्थ्य वर्धक टॉनिक के रूप में काम में आते है । ये क्षय रोग व रिकेट के उपचार में प्रभावी है । कोलॉइडी एन्टीमनी द्वारा कालाजार रोग का उपचार किया जाता है ।

(iii) अनेक प्रकार की मुँह पर लगाने वाली दवाईयां, बच्चों की अधिकांश दवाईयां, लोशन, सिरप आदि पायस है जो द्रव औषधियों की तुलना में अधिक तेजी से शरीर में विसरित होकर प्रभावी होती है।

(c) **औद्योगिक सामग्री :-** साबुन तथा अपमार्जक, पेंट, वार्निश, एनैमल, सेल्यूलोस, रेजिन, गोंद, सरेस, रेयान, नाईलॉन, टेरालीन चमड़ा आदि कोलॉइडी प्रकृति के होते है । लेटैक्स में रबर के क्ला आवेशित कण निलम्बित होते है।

(d) **चमड़ा शोधन :-** चमड़े में प्रोटीन कोलॉइडी कणों के रूप में होता है जिन पर घन आवेश होता है । इसकी संरचना जेल जैसी होती है । चर्म शोधन के लिए इसको टेनिक अम्ल के विलयन में डुबोया जाता है जो ऋणावेशित कोलॉइडी विलयन है । विपरीत आवेश के कारण अशुद्धियाँ स्कंदित हो जाती है और चमड़े पर स्कंदन के कठोर ठोस की परत जम जाती है जिससे चमड़ा सड़ने से बच जाता है तथा लम्बे समय तक रखा जा सकता है ।

(e) **रबर उद्योग :-** हैवा पेड़ से प्राप्त दूध से प्राकृतिक रबर बनाया जाता है जिसको लेटेक्स कहते है इसमें अनेक ऋणआवेशित कणों का पायस होता है जिसमें प्रोटीन रक्षी कोलॉइडी होने से स्थायित्व होता है । उबालने पर इसकी रक्षीपरत टूट जाती है जिससे लेटेक्स का स्कंदन हो जाता है । इसका सल्फर द्वारा वल्कनीकरण करके रबर के समान कठोर पदार्थ बनाते है ।

(f) **शर्करा उद्योग में -** चीनी को गन्ने या चुकन्दर के रस से बनाते है । इस रस को सान्द्रित करने पर काला भूरा विलयन प्राप्त होता है जिसका कारण अणुक्रिया है जिसे अधिशोषण विधि द्वारा चूर्णित हड्डी के कोयले के साथ गर्म करके हटाते है । इस रंगहीन सान्द्र विलयन के क्रिस्टलीकरण से शर्करा प्राप्त होती है ।

(g) **फोटोग्राफिक फिल्में :-** इनमें प्लास्टिक की प्लेट पर जिलेटिन में सिल्वर ब्रोमाइड की तह होती है । पोटेशियम ब्रोमाइड और जिलेटिन के विलयन में सिल्वर नाइट्रेट का विलयन मिलाने पर सिल्वर ब्रोमाइड बनता है जो सूक्ष्म निलम्बन के रूप में रहता है, जिलेटिन रक्षक कोलॉइडी का कार्य करता है ।

(h) **धातुकर्म :-** धातु अयस्कों के सान्द्रण में प्रयुक्त) की जाने वाली झाग उत्प्लावन विधि में भी तैलीय पायस का प्रयोग होता है । धातु अयस्क के महीन चूर्ण को जल में डालकर तैलीय पायस डालते है और वायु के बुलबुलों से झाग उत्पन्न करते है जिसमें इच्छित धात्विक यौगिक के कण तैर कर सतह पर आ जाते है जिन्हें एकत्रित कर लेते है ।

(i) प्राकृतिक तेलों में कच्चे तेल के कुल उत्पादन का एक चौथाई कच्चा तेल जमीन में पानी का तेल में पायस के रूप में प्राप्त करते है । इस तेल में 50 -70 प्रतिशत तक पानी होता है जिसे बाद में हटाकर कच्चा तेल प्राप्त करते है ।

बोध प्रश्न

(4) निम्न का संक्षेप में उत्तर दीजिए

(i) चाँदी के रक्षित कोलॉइडी किस रोग के उपचार के काम आता है ?

.....

(ii) चमड़ा शोधन में इसे किस विलयन में डुबाया जाता है?

(iii) शर्करा के काले भूरे विलयन से रंगहीन शर्करा प्राप्त करने के लिए किसके साथ गरम करते है?

(iv) धातु कर्म के सान्द्रण में किस विधि का उपयोग होता है?

(v) कारखाने से धुएँ व धूल से वायुमण्डल को प्रदूषित होने से बचाने में किस गुण पर आधारित है इसे क्या कहते है?

(vi) डेल्टा की उत्पत्ति का क्या कारण है ?

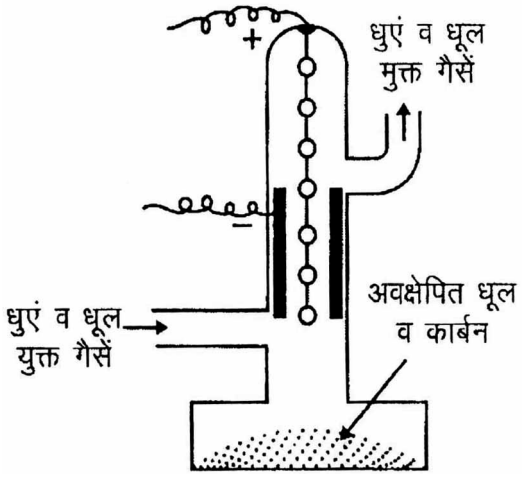
नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 11.15 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

11.11.2 विभिन्न औद्योगिक क्षेत्र में

(a) **रबन लेपन :-** वैद्युत कण संचलन द्वारा तारों एवं अनेक औजारों की हत्थियों पर ऋण आवेशित रबर कणों का लेपन किया जाता है । जिस वस्तु पर लेपन करना होता है उसे ऐनोड बना दिया जाता है । चूंकि रबर के कण क्ला आवेशित होते है अत: ये विद्युत क्षेत्र में ऐनोड पर विक्षेपित हो जाते है । इस क्रिया को रबर लेपन कहते है ।

(b) **क्रोम चर्म शोधन :-** चमड़े का क्रोम चर्म शोधन करते समय चमड़े में जल योजित क्रोमियम ऑक्साइड के धन आवेशित कणों को प्रवेश कराया जाता है । इसके वेग में वृद्धि के लिए वैद्युत कण संचलन विधि का सहारा लेते है ।

(c) **कॉट्रेल अवक्षेपण -** औद्योगिक क्षेत्रों में धुएँ तथा धूल के कण स्वास्थ्य सम्बन्धी समस्याएँ उत्पन्न करते है वास्तव में ये धुएँ या धूल के कणों का वायु में कोलॉइडी परिक्षेपण होता है । इन पर ऋणात्मक आवेश होता है । कारखाने से निकलने वाले धुएँ व धूल से वायुमण्डल को प्रदूषित होने से बचाने के लिए वैद्युत कण संचलन का उपयोग किया जाता है । फैक्टरी की चिमनी को कॉट्रेल अवक्षेपक से गुजारते है जिसमें उच्च विभवयुक्त इलेक्ट्रॉड लगे रहते है । जिसके फलस्वरूप ये कण इन इलेक्ट्रॉडों पर निक्षेपित हो जाते है जिसमें चिमनी से निकलने वाली गैस धूल व धुएँसे मुक्त हो जाती है और ऊपर से निकल कर वायुमण्डल में मिल जाती है । इसे चित्र 11. 12 में दिखाया गया है ।



चित्र 11.12: कॉट्रेल अवक्षेपक

11.11.3 दैनिक जीवन में कोलॉइडी का उपयोग

(a) **पानी का शुद्धिकरण: -** नदी, तालाब एवं अन्य स्थानों से प्राप्त पानी में मिट्टी एवम् अनेक ऋण आवेशित कोलॉइडी कणों की अशुद्धियाँ उपस्थित रहती है । ऐसे पानी में फिटकरी मिलाने पर Al^{3+} एवं Fe^{3+} अपने उच्च धन आवेश के कारण पानी की अशुद्धियों का स्कंदन कर देते है जिससे अशुद्धियाँ पानी के तल में बैठ जाती है और शुद्ध पानी प्राप्त हो जाता है ।

(b) **साबुन व अपमार्जक की प्रक्षालन क्रिया:** - साबुन जल में विलेय होकर झाग देता है जो कोलॉइडी प्रकृति के होते है । इन पर कपड़े की चिकनाहट एवं धूल के कण गन्दगी का अधिशोषण हो जाने से गंदगी कपड़े से हट जाती है । इसे विस्तार से पायस में समझाया गया है ।

(c) **रक्त का थक्का :-** रक्त एक ऋण आवेशित कोलॉइडी विलयन है । चोट लगे भाग से बहते हुए रक्त पर यदि $FeCl_3$ अथवा फिटकरी का ताजा विलयन डाला जावे तो उच्च आवेशित धन आयनों से रक्त के कण स्कंदित हो जाते है और थक्का बनने से रक्त का बहना रूक जाता है ।

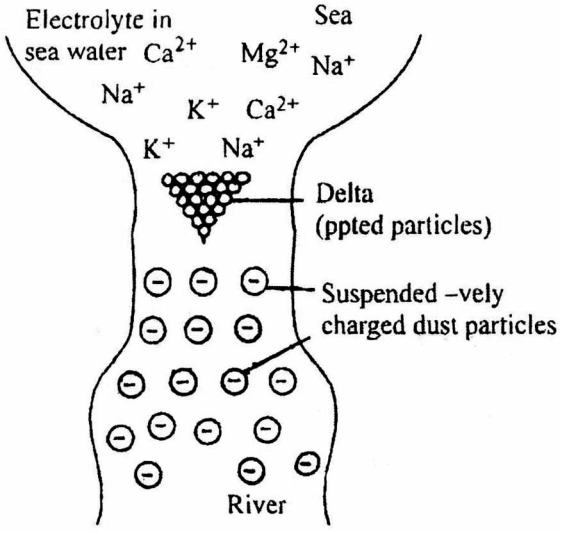
(d) **वाहित मल निष्कासन:** वाहितमल में रेत, धूल आदि के कण कोलॉइडी अवस्था में रहते है जिन पर ऋण आवेश होता है । इस मल को धातु के इलेक्ट्रॉड लगे बड़े- बड़े टैंकों में एकत्रित करते है । विद्युत धारा प्रवाहित करने पर रेत धूल आदि के कोलॉइडी कण विपरीत आवेशित इलैक्ट्रोड की ओर आकर्षित होकर स्कंदित हो जाते है । बचे पानी को सिंचाई के लिए तथा वाहित जल को खाद के रूप में काम लेते है ।

(e) **कृषि के क्षेत्र में:** अच्छी भूमि की प्रकृति भी कोलॉइडी होनी आवश्यक है ताकि वह पेड़ पौधों के लिए आवश्यक खाद्य सामग्री खाद, दवा, पानी का अधिशोषण ज्यादा कर सके । कोलॉइडी विज्ञान से ही कृत्रिम वर्षा करवाना संभव है बादल एक ऐसा एयरो सॉल है जिसमें जल के छोटे छोटे कण निलम्बित होते है, यदि विपरीत आवेश युक्त रेत तथा अन्य पदार्थों के कण का हवाई जहाज द्वारा बादलों पर गिराने पर ये कण आवेश रहित

हो जाते है और छोटे छोटे जल के कण मिलकर मोटी बूँद का रूप ग्रहण कर लेते है जो गुरूत्वाकर्षण के प्रभाव के कारण वर्षा के रूप में नीचे धरती पर गिर जाती है ।

11.11.4 अन्य विविध क्षेत्र मै कोलॉइडों का उपयोग

(a) **नदियों में डेल्टा की उत्पति :-** नदी का जल अपने साथ रेत के महीन कण तथा अन्य कई पदार्थ निलम्बित अवस्था में अपने साथ ले जाता है । जब नदी का जल समुद्र के जल के सम्पर्क में आता है तो समुद्र के जल में विद्यमान अनेक विद्युत अपघट्य जिनमें Ns^{+}, K^{+},Mg^{2+}, हैं, नही आदि आयन होते है जिससे नदी के जल के कोलॉइडी कण स्कंदित हो जाते है और वहाँ एकत्रित हो जाते है तथा धीरे धीरे करके वहां डेल्टा बन जाता है जैसा कि चित्र 11.13 में दिखाया गया है । सुन्दर वन का डेल्टा इसका प्रमुख उदाहरण है ।



चित्र 11 .13 : डेल्टा का बनना

(b) **आसमान का नीला दिखाई देना :-** वायुमण्डल में धूल के कण आपतित किरण का प्रकीर्णन करते है जिससे आसमान का रंग नीला दिखाई देता है क्योंकि धूल के कण कोलॉइडी प्रकृति के होते है जो प्रकीर्णन प्रकाश की तरंग दैर्ध्य के अनुसार आसमान कई स्थानों पर लाल नजर आता है ।

(c) **पुच्छल तारों का दिखाई देना :-** यह भी धूल के कोलॉइडी कणों द्वारा प्रकाश किरणों के प्रकीर्णन के कारण होता है ।

(d) **धूम पट :-** इनका उपयोग युद्ध के समय छिपने तथा छलावरण में किया जाता है साधारणतया वे धूम पट वायु में TiO_2 के अति सूक्ष्म कणों द्वारा बनते है । वायुयानों द्वारा इन कणों को युद्ध स्थल पर छोड़ा जाता है । चूंकि TiO_2 कणों का घनत्व अधिक होने से चकाचौंध कर देने वाले घूम पट के रूप में नीचे आ जाते है ।

बोध प्रश्न

(5) बहुविकल्प प्रश्न

(i) मक्खन है

(1) पायस (2) सॉल (3) जेल (4) द्रव विरोधी कोलॉइड

(ii) आसमान नीला दिखने का कारण है प्रकाश का

(1) परावर्तन (2) प्रकीर्णन (3) अपवर्तन (4) विवर्तन

(iii) निम्न में से कौनसा कोलॉइड आँखों के उपचार में काम आता है?

(1) कोलॉइडी सल्फर (2) कोलॉइडी एन्टीमनी

(3) कोलॉइडी गोल्ड (4) कोलॉइडी सिल्वर

(iv) कृत्रिम वर्षा के लिए बादलों पर क्या छिड़का जाता है?

(1) KI (2) $AgNO_3$ (3) AgI (4) Ag_2SO_4

(v) दूध उदाहरण है

(1) वास्तविक विलयन का (2) जेल का

(3) निलम्बन का (4) पायस का

(vi) जब किसी द्रव की छोटी बूंदे दूसरे द्रव में वितरित होती है तो उसे कहते है

(1) निलम्बन (2) जेल (3) पायस (4) सॉल

(vii) फिटकरी मटमैले पानी को साफ करने के काम आती है इसका कारण है

(1) अवशोषण (2) स्कंदन (3) पायस (4) सॉल

(viii) खून को बहने से रोकने के लिए $FeCl_3$काम में लेते है क्योंकि Fe^{3+}

(1) खून का स्कंदन करते है। (2)खून में हीमोग्लोबिन की मात्रा में वृद्धि करते है

(3) खून का पेप्टीकरण करते है । (4) खून में Cl^- की सान्द्रता में वृद्धि करते है।

(ix) समुद्र के मुहाने पर डेल्टा बनने का कारण है

(1) पेप्टीकरण (2) जल अपघटन (3) स्कंदन (4) अवक्षेपण

(x) जब द्रव का ठोस का कोलॉइडी कहलाता है ।

(1) पायस (2) सॉल (3) जेल (4) एरो सोल

(xi) निम्न में से कौनसी प्रत्यास्थ जेल है

(1) बूट पॉलिश(2) स्टार्च (3) ठोस ऐल्कोहॉल (4) पनीर

(xii) निम्न में से कौनसी जीरो जेल नहीं है

(1) जिलेटिन (2) स्टार्च (3) चमड़ा (4) बूट पॉलिश

(xiii) कीजेल गुहर (Kieselgahr) कौनसी प्रकार की जेल है

(1) प्रत्यास्थ (2) उत्कमणीय

(3) थिक्सोट्रोपिक (4) अप्रत्यास्थ

(xiv) कई जेलों में द्रव हट जाने पर सिकुड जाते है और द्रव के सम्पर्क में आने पर पुन: फूल जाते है । ऐसे जेल को क्या कहते है?

(1) दृढ़ जेल (2) थिक्सोट्रोपिक जेल

(3) जीरो जेल (4) जेलीकारक

(xv) सामान्य पायसी कारक है

(1) तेल (2) जल (3) ऐगार (4) ऐल्कॉहल

(xvi) धातु अयस्कों के सान्द्रण में झाग उत्प्लावन विधि में कौनसे पायस का प्रयोग होता है ।

(1) जलीय पायस (2) वायु के बुलबुले

(3) सोडियम साबुन (4) तैलीय पायस

(xvii) दिया गया पायस जल में तेल अथवा तेल में जल है इसे ज्ञात किस विधि से करते है?

(1) सूचक विधि (2) चालकता विधि

(3) तनुता विधि (4) उपरोक्त सभी विधियाँ

(xviii) क्रीम, लोशन है

(1) जेल (2) पायस (3) सॉल (4) झाग

(xix) अपकेन्द्रण द्वारा दूध से क्रीम पृथक करने की किया को क्या कहते है ?

(1) पायसीकरण (2) अपमार्जन

(3) रक्षक परत (4) विपायसीकरण

(xx) कॉट्रेल अवक्षेपक किस गुण पर आधारित है?

(1) वैद्युत अपोहन (2) वैद्युत कण संचलन

(3) वैद्युत परासरण (4) वैद्युत विघटन

11.12 सारांश (Summary)

- प्रस्तुत इकाई में ठोस में द्रव का कोलॉइडी विलयन जिसे जेल कहते है के बारे में वर्णन किया गया है ।
- विभिन्न प्रकार के जेलों का वर्गीकरण किया गया है ।
- जेल बनाने की विधियों को विस्तार पूर्वक समझाया गया है ।
- जेलों के सामान्य गुण जैसे जेलों का फूलना सिकुड़ना, वैद्युत चालकता, प्रवाहिकीय प्रकाशिक, प्रत्यास्थता, अन्त: शोषण तथा कम्पानुवर्तिता का वर्णन किया गया है ।
- जेलों की विभिन्न संरचनाओं का संक्षिप्त में परिचय कराया गया है ।
- जेलों के उपयोग का विवेचन भी किया गया है ।
- द्रवों में द्रव के कोलॉइडी विलयन जिसे पायस. कहते है, उनके प्रकार का सचित्र वर्णन किया गया है ।
- पायस बनाने की विधियाँ तथा पायसीकारक के बारे में विस्तार से समझाया गया है ।
- पायस के तोड़ने की क्रिया को विपायसीकरण का वर्णन भी किया गया है ।
- अन्त में कोलॉइडो का विभिन्न क्षेत्र जैसे सामान्य जीवन, औद्योगिक क्षेत्र कृषि के क्षेत्र तथा अन्य क्षेत्रों में विस्तार से समझाया गया है ।

11.13 शब्दावली (Glossary)

प्रत्यास्थ जेल	Elastic gel
अप्रत्यास्थ जेल	Rigid gel /Nonelastic gel
उत्कमणीय जेल	Reversible gel
कम्पानुवर्ति जेल	Thixotropic gel
जेलीकारक	Gelling agent
फलना	Swelling
सिकुड़ना	Syneresis
अन्तःशोषण	Imbibition
हनी कोम्ब सिद्धान्त	Honey Comb Theory
विलायकन सिद्धान्त	Solvation Theory
फिबरीला सिद्धान्त	Fibrillar Theory
वान वेमरॉन सिद्धान्त	Van Wimron Theory
तेल का पानी में पायस	Emulsion of oil in water
पानी का तेल में पायस	Emulsion of water in oil
पायसीकारक	Emulsifier
अपमार्जक	Detergent
जलस्नेही	Water loving
जलविरोधी	Water hating
अध्रुवीय	Non polar
ध्रुवीय	Polar
विपायसीकरण	Deemulsifiation
संरक्षीकारक	Protective colloid
अधिशोषण	Adsorption
धातुकर्म	Metullargy
झाग उत्कलावन विधि	Forth floation process
कॉट्रेल अवक्षेपण	Cottrell precipitator
चर्म शोधन	Tanning
वाहित मल निष्कासन	Seawage disposal
डेल्टा की उत्पति	Formation of delta
प्रकीर्णन	Scattering
धूम पट	Smoke screen
कृत्रिम वर्ष	Artificial rain
सूक्ष्म विज्ञान	Micro biology
सूक्ष्म जीव	Microorganism
समविभव बिन्दु	Isoelectric point

जीरोजेल	Zerogel
मितस्थायी	Metastable

11.14 संदर्भ ग्रंथ (Reference books)

1. A text book of physical chemistry. Adamson A. W. Academic Press.
2. Physical Chemistry Atkins P.W. Oxford University Press.
3. Physical Chemistry Berry R.S., Rice S.A. and J. Rose Willey.
4. Text book of Physical Chemistry Glasstone Mac Millan India
5. Physical Chemistry Kundu N Jain S.K., S Chand & Co.
6. Advanced Physical Chemistry Gurdeep Raj, Goel Publishing House.
7. Basic Priciples of Colloid Science Everett D.H. Royal Society of Chemistry.
8. Fundamentals of Colloid Science, Hunter R.J., Claredon.
9. Colloid Chemistry, Voyutsky J. Mir Publications Moscow.
10. आधुनिक भौतिक रसायन : शर्मा एल.आर. तथा कीमतीलाल शोभन लाल, नगीन दास जालधर
11. Physical Chemistry -Rakshit, P.C. Sarad Publishing House Calcutta
12. Text book of Physical Chemistry -A.S. Neg S.C. Anand, New Age International.
13. Text book of Physical Chemistry - K.K. Sharma, L.K. Sharma, Vikas Publishing House.

11.15 बोध प्रश्नों के उत्तर

(1) (i) असत्य (ii) सत्य (iii) असत्य (iv)सत्य (v) असत्य

(vi) सत्य

(2) (i) जेलकारक (ii) कोई परिवर्तन (iii) द्वि अपवर्तनाक संरचना

(iv) स्वतः, संकोच पार्थवरथ रूदन

(v) द्रवस्नेही, अन्तः शोषण

(vi) कम्पानवर्तिता, सिल्वर

(3) (i) हाडड्रोकार्बन श्रृंखला, सिरा

(ii) जल में, चिकनाई धूल

(iii) तेल, पायसीकरण

(iv) अपकेन्द्रण, विपायसीकरण

कहलाता है ।

(4) (i) आँखों की पलकों का रोग

(ii) टेनिक एसिड

(iii) चूर्णित हड्डी के कोयले

(iv) झाग उत्प्लावन विधि

(v) वैद्युतकण संचलन, कॉट्रेल अवक्षेपण

(vi) समुद्र के जल में विद्यमान विद्युत अपघट्य नदी के जल के स्कंदन कर देते है।

(5) बहु वैकल्पिक प्रश्नों के उत्तर

(i) 3	(ii) 2	(iii) 4	(iv) 3	(v)4
(vi) 3	(vii) 2	(viii) 1	(ix) 3	(x) 3
(xi) 2	(xii) 4	(xiii) 3	(xiv) 3	(xv) 3
(xvi) 4	(xvii) 4	(xviii) 2	(xix) 4	(xx) 2

11.16 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise question)

1. जेल क्या है? जेलों के वर्गीकरण किस आधार पर किया गया है समझाइए ?
2. जेल बनाने की विधियों का वर्णन कीजिए तथा इनके प्रमुख गुणों का विवेचन कीजिए । जेलों के उपयोग पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखे ।
3. पायस क्या है? पायसीकारक किस काम में आता है? इनके प्रमुख उपयोग पर प्रकाश डालिए ।
4. निम्न का कारण दीजिए
   1. जल को शुद्ध करने में फिटकरी का उपयोग करते है ।
   2. नदियां जहां समुद्र में गिरती है वही डेल्टा बनता है ।
   3. कारखाने के धुएँ को चिमनी के बाहर निकालने से पूर्व उसे धातु की प्लेटों से बने इलेक्ट्रॉड से गुजारते है । इस उपकरण का क्या नाम है?
   4. आकाश नीला एवं कभी-कभी लाल दिखाई देता है ।
   5. शरीर के कटे स्थान पर बहते खून को रोकने के लिए $FeCl_3$ का जेलीय विलयन घाव पर लगाते है ।
   6. साबुन द्वारा कपड़ों की चिकनाई व गंदगी हट जाती है ।
   7. कोलॉइडी औषधियाँ ज्यादा प्रभावी होती है ।
   8. आसमान नीला क्यों दिखाई देता है ?
   9. धूम पट किस प्रकार बनते है?
   10. वाहित मल निष्कासन किस गुण पर आधारित है?
5. कोलॉइडों का औद्योगिक क्षेत्र में विभिन्न उपयोगों का वर्णन कीजिए ।
6. दैनिक जीवन में कोलॉइडों के उपयोग की विवेचना कीजिए ।
7. साबुन व अपमार्जक की प्रक्षालन क्रिया का सचित्र वर्णन कीजिए ।

इकाई - 12

रासायनिक बलगतिकी भाग- 1

Chemical Kinetics Part-I

इकाई की रूपरेखा

12.0 उद्देश्य

12.1 प्रस्तावना

12.2 अभिक्रिया का वेग

12.2.1 तात्क्षणिक वेग

12.2.2 प्रारम्भिक वेग

12.2.3 विशिष्ट अभिक्रिया वेग

12.3 अभिक्रिया दर को प्रभावित करने वाले कारक

12.3.1 वेग की सान्द्रता निर्भरता

12.3.2 कोटि

12.3.3 अणु संख्यता

12.4 सरल रासायनिक अभिक्रियाओं के गणितीय लक्षण

12.4.1 शून्य कोटि की अभिक्रिया

12.4.2 प्रथम कोटि की अभिक्रिया

12.4.3 द्वितीय कोटि की अभिक्रिया

12.4.4 छद्म कोटि कीं अभिक्रिया

12.5 सारांश

12.6 शब्दावली

12.7 संदर्भ ग्रन्थ

12.8 बोध प्रश्नों के उत्तर

12.0 अभ्यासार्थ प्रश्न

12.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप यह जानने योग्य हो जाऐंगे कि-

1. पदार्थो के मध्य रासायनिक अभिक्रिया सम्भव है या नहीं ?
2. अभिक्रिया के होने का कारण क्या हैं?
3. रासायनिक अभिक्रिया किस सीमा तक होती है?
4. रासायनिक अभिक्रिया किस गति से होती है ?

12.1 प्रस्तावना (Introduction)

रासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन में अनेक बिन्दु महत्त्वपूर्ण होते हैं । रासायनिक बलगतिकी (Chemical Kinetics) रसायन विज्ञान की वह शाखा है जिसमें विभिन्न अभिक्रियाओं के वेगों का अध्ययन किया जाता है । इसके आधार पर यह ज्ञात किया जा सकता है कि कोई अभिक्रिया कितने पदों में सम्पन्न होती है, इसके माध्यमिक उत्पाद क्या है और उसका स्थायित्व क्या है? कुछ अभिक्रियाएँ तो तात्क्षणिक होती हैं, जैसे किसी विस्फोटक का विस्फोट होना, आयनिक अभिक्रियाएँ, उदासीनीकरण अभिक्रियाएँ आदि । इनके विपरीत कुछ अभिक्रियाएँ ऐसी भी हैं जो अत्यन्त मन्द वेग से होती है और कई वर्षो तक निरन्तर होती रहती हैं । जैसे H_2 व O_2 का उत्पेरक की अनुपस्थिति में संयोग करके H_2O का बनना एवं लोहे पर जंग का लगना आदि ।

इन दोनों अभिक्रियाओं के मध्य बहुत सी ऐसी अभिक्रियाएँ हैं, जिनका वेग कमरे के ताप पर ज्ञात किया जाता हैं । अभिक्रियाओं की दरें अभिकारकों या अन्य पदार्थो पर निर्भर होने के साथ-साथ ताप, दाब, माध्यम, सान्द्रता, आदि कारकों पर भी निर्भर होती हैं । अत: यह ज्ञात करना अनिवार्य हो जाता है कि किसी अभिक्रिया का वेग कितना है

रासायनिक बलगतिकीय अध्ययन से यह भी ज्ञात किया जा सकता है कि किसी रासायनिक अभिक्रिया में बने हुए उत्पाद के प्रकाशिक गुण किस प्रकार के होंगे । बने हुए उत्पाद का विन्यास वही होगा जो क्रियाक्रम का हैं अथवा उससे विपरीत होगा या रैसीमिक मिश्रण प्राप्त होगा, इन सबकी जानकारी रासायनिक बलगतिकी के अध्ययन से मिल जाती है । अत: कहा जा सकता है कि रासायनिक बलगतिकी एक ऐसा प्रकाश है जिसमें रासायनिक अभिक्रियाएँ साफ साफ दिखायी देती हैं ।

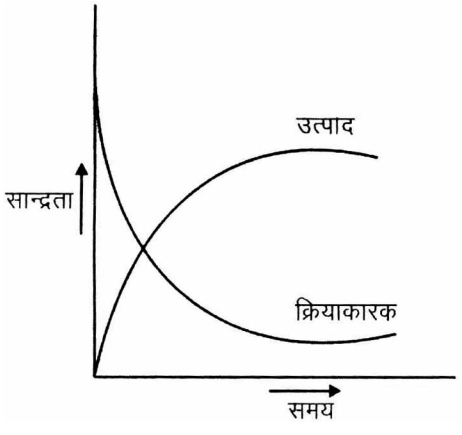
12.2 अभिक्रिया का वेग (Rate of Reaction)

एक सामान्य अभिक्रिया को निम्न प्रकार से प्रदर्शित कर सकते हैं -

$$A + B \rightarrow C + D$$

(क्रिया कारक) (उत्पाद)

जैसे जैसे अभिक्रिया होती जाऐगी क्रियाकारकों की सान्द्रता कम होती जायेगी और उत्पाद की सान्द्रता बढती जायेगी (चित्र 12.1)



चित्र 12.1 रासायनिक अभिक्रियाओं में अभिकारकों तथा उत्पादों की सान्द्रता का समय के साथ ग्राफ समय के साथ किसी अभिक्रिया के क्रियाकारकों अथवा उत्पादों की सान्द्रता में परिवर्तन को **अभिक्रिया वेग** (Speed of reactino) अथवा **अभिक्रिया की गति** (Reaction rate) कहते हैं ।

अत: अभिक्रिया की गति = $\frac{\text{A अथवा B की सान्द्रता की कमी}}{\text{अभिक्रिया अवधि}}$

$= \frac{\text{C अथवा D की सान्द्रता में वृद्धि}}{\text{अभिक्रिया अवधि}}$

चूंकि अभिकारकों की सान्द्रता समय के साथ घटती जाती है अत: ऋण चिन्ह (-) लगता है जबकि उत्पादों की सान्द्रता समय के साथ बढ़ती जाती है अत: उनमें धन चिन्ह (s) लगता है । इन चारो के आंकिक मान (numerical) एक दूसरे के समान होते हैं ।

अभिक्रिया की गति = $\frac{-dc_A}{dt} = \frac{-dc_B}{dt} = \frac{+dc_C}{dt} = \frac{+D_{C_D}}{dt}$ .....(12.1)

यदि अभिक्रिया निम्न प्रकार से प्रदर्शित होती हैं :-

$2A + B \rightarrow 3C + D$

तो इस अवस्था में अभिक्रिया का वेग = $\frac{-1dc_A}{2dt} = \frac{-1dc_B}{dt}$

$= \frac{+1dc_C}{3dt} = \frac{+dc_d}{dt}$ .....(12.3)

अत: एक विस्तृत अभिक्रिया के लिए =

$mA + nB \rightarrow pC + qD$

अभिक्रिया = $\frac{-1}{m}\frac{-dc_A}{dt} = \frac{-1}{n}\frac{dc_B}{dt} = \frac{+1}{p}\frac{dc_C}{dt} = \frac{+1}{q}\frac{dc_D}{dt}$ .....(12.3)

12.2.1 Tatkshnik वेग (Instantaneous rate)

यह किसी क्षण विशेष पर अभिक्रिया का वेग होता है जो सान्द्रता व समय वक्र पर उस क्षण पर स्पर्श रेखा के ढाल के तुल्य होता हैं । उदाहरणार्थ निम्नलिखित अभिक्रिया से -

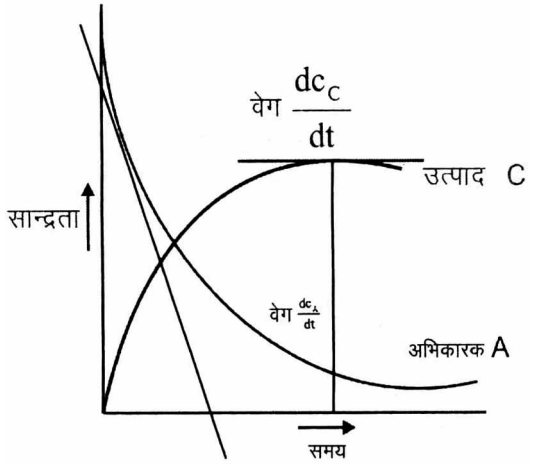
$N_2 + 3H_2 \rightarrow = 2NH_3$

अभिक्रिया का वेग $\frac{-d[N_2]}{dt} = \frac{-1}{3}\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{-1}{2}\frac{d[NH_3]}{dt}$ .....(12.4)

इस प्रकार अभिक्रिया का वेग किसी समय पर किसी एक अभिकारक या एक उत्पाद की सान्द्रता में परिवर्तन को माप कर ज्ञात किया जा सकता है । यदि किसी अभिकारक अथवा उत्पाद की सान्द्रता को समय के विपरीत आलेखित किया जाए तो किसी समय विशेष पर वक्र के बिन्दु पर स्पर्श रेखा खींचकर उसका ढाल ज्ञात कर लिया जाता है, यही उस क्षण अभिक्रिया का वेग होता है ।

यदि एक ही आलेख में अभिकारक A (वक्र a) व उत्पाद C (वक्र b) के दो वक्र खीचें जाये तो किसी समय विशेष t पर वक्र a का ढाल $\frac{dc_A}{dt}$ तथा वक्र b का ढाल $\frac{dc_c}{dt}$ - का मान एक

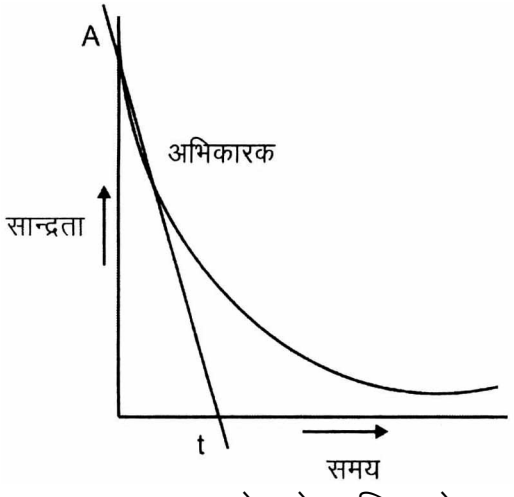
ही होगा तथा वह अभिक्रिया का तात्क्षणिक वेग कहलायेगा । $\frac{dx}{dt}\alpha C_A$ मान ऋणात्मक होगा, किन्तु उसका मान भी वेग के लिए धनात्मक लिया जाता है । (चित्र 12.2)



चित्र 12.2 अभिक्रिया वेग निर्धारण के लिए सान्द्रता व समय के बीच आलेख

12.2.2 प्रारम्भिक वेग (Initial rate)

किसी अभिक्रिया के लिए अभिकारक की सान्द्रता एवं समय के मध्य वक्र पर t = 0 क्षण पर स्पर्श रेखा का ढाल उसका **प्रारम्भिक वेग** होता है । अत: प्रारम्भिक वेग $\frac{OA}{Ot} mol/L/Sec$ (चित्र 12.3)



चित्र 12.3 : सान्द्रता समय आलेख से प्रारम्भिक वेग का निर्धारण

12.2.3 विशिष्ट अभिक्रिया वेग (Specific reaction rate)

यदि किसी क्षण A की आण्विक सान्द्रता C_A हो और उस क्षण dt समय अन्तराल में A के dx ग्राम अणुओं की संख्या क्रियाफल B में परिवर्तित हो रही हो, तो

A $\rightarrow$ B (उत्पाद)

द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम के अनुसार, निश्चित ताप पर रासायनिक अभिक्रिया का वेग अभिकारकों की सान्द्रता का समानुपाती होता है । अर्थात्

$$\frac{dx}{dt} \alpha C_A \text{ और}$$

$$\frac{dx}{dt} KC_A \Rightarrow \boxed{\frac{dx}{dt} k[A]} \quad \text{....(12.5)}$$

समीकरण (12.5) में K एक समानुपाती स्थिरांक है, जो पदार्थ की प्रकृति तथा ताप पर निर्भर करता है । इसे **विशिष्ट अभिक्रिया वेग** (Specific reaction rate), **वेग नियतांक** (Velocity constant) या **वेग गुणांक** (Velocity coefficient) कहा जाता है ।

यदि [A] = 1 हो तो विशिष्ट अभिक्रिया वेग होगा

$$\frac{dx}{dt} = K[1] \Rightarrow \boxed{\frac{dx}{dt} k[A]} \quad \text{....(12.6)}$$

अर्थात् यह अभिक्रिया वेग के बराबर होगा । इसको इस तरह भी पारिभाषित किया जा सकता कि यह वह अभिक्रिया वेग है जब प्रत्येक अभिकारक की सान्द्रता इकाई हो । उपरोक्त बिन्दु को निम्नलिखित उदाहरण से समझा जा सकता है ।

उदाहरण 12.1 एक सामान्य अभिक्रिया में -

$$2A + B \rightarrow = 2\ C$$

अभिक्रिया के वेगों को निम्न रूपों में लिखिए -

(i) C के बनने का वेग (ii) A और B के लुप्त होने का वेग

हल - क्योंकि (C) उत्पाद बनता है अत: समय के साथ इसकी सान्द्रता बढती है । A और B क्रिया करते है अत: समय के साथ इन दोनों की सान्द्रता कम होती जाऐगी अत:

(i) C के बनने का वेग = $+\frac{1}{2}\frac{dC}{dt}$

(ii) A के लुप्त होने का वेग = $\frac{dB}{dt}$

B के लुप्त होने का वेग = $-\frac{dB}{dt}$

उदाहरण 12.2 : N_2O_5 का अपघटन निम्न समीकरण द्वारा दर्शाया जा सकता है -

$$2\ N_2\ O_5 \rightarrow = 4NO_2 + O_2$$

यदि किसी समयावधि में अभिक्रिया का वेग 2.8×10^{-3} मोल प्रति लीटर प्रति मिनट हो तो - इस अवधि में NO_2 व O_2, के बनने के वेग की गणना कीजिए ।

हल:- O_2 के बनने का वेग $= \frac{d[O_2]}{dt} = +\frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt}$

$$= \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{2d[N_2O_5]}{dt} = 2 \times 2.8 \times 10^{-3}$$

$= 5.6 \times 10^{-3}$ मोल प्रति लीटर प्रति मिनट

बोध प्रश्न

1. निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिएँ -

(i) रासायनिक बलगतिकी में विभिन्न अभिक्रियाओं के ..... का अध्ययन किया जाता हैं ।

(ii) किसी अभिक्रिया में क्रियाकारकों की सान्द्रता..... और उत्पाद की सान्द्रता ..... होती है ।

(iii) सान्द्रता व समय के मध्य वक्र पर t= 0 क्षण पर स्पर्श रेखा का ढाल ..... कहलाता है ।

(iv) विशिष्ट अभिक्रिया वेग को ..... या ..... भी कहते है ।

नोट- आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 12.8 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

12.3 अभिक्रिया दर को प्रभावित करने वाले कारक (Factors affecting rate of reaction)

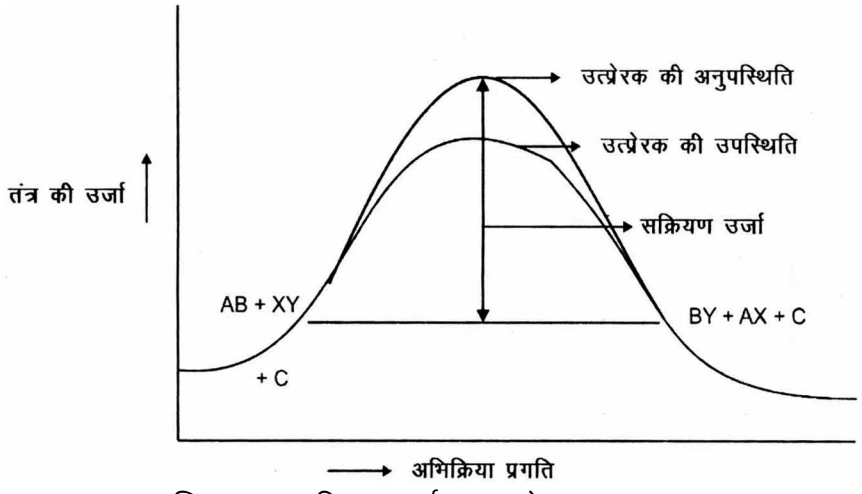
1) **अभिकारकों की सान्द्रता** (Concentration of Reactant) - द्रव्य अनुपाती नियम के अनुसार अभिकारकों की सान्द्रता जितनी अधिक होगी, अभिक्रिया उतनी ही तीव्र वेग से होगी । आण्विक सिद्धान्त के अनुसार रासायनिक अभिक्रियाओं का वेग अभिकारक अणुओं के प्रति सेकण्ड होने वाली टक्करों की संख्या पर निर्भर करता है ।

2) **अभिकारकों की प्रकृति (Nature of Reactants)**

क्रियाकारकों की प्रकृति का भी अभिक्रिया वेग पर बडा प्रभाव पड़ता है । चूँकि इन अभिक्रियाओं में रासायनिक बन्ध टूटते है तथा नए बन्ध बनते है अत: जितने सरल होंगे (आयनिक व मुक्त मूलक) उसमें उतने कम बन्ध टूटेगें और अभिक्रिया की गति उतनी ही तेज हो जाएँगी । इसके विपरीत जटिल अणुओं में (सहसंयोजक) अधिक बन्ध टूटेगें, अत: उनका वेग कम हो जाएगा।

3) **उत्प्रेरक की उपस्थिति (Presence of Catalyst)**

उत्प्रेरक वे पदार्थ होते हैं जो अभिक्रिया मिश्रण में मिला देने से अभिक्रिया के वेग को तो प्रभावित करते हैं किन्तु स्वयं रासायनिक दृष्टि से अपरिवर्तित रहते है । यह धनात्मक (positive catalyst) व **अवप्रेरक (मंदक)** (inhbitor) होते हैं । यह अभिक्रिया की गति को बढ़ा व घटा सकते हैं । उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा का मान कम हो जाता है, अत: अभिक्रिया तेजी से सम्पन्न होती हैं । जैसे-यदि AB की अभिक्रिया XY से उत्प्रेरक C की उपस्थिति. व अनुपस्थिति में करवायी जाये तो सक्रियण उर्जा का प्रभाव चित्र (12.4) के द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है ।



चित्र 12.4 सक्रियण उर्जा पर उत्प्रेरक का प्रभाव

4) **अभिक्रिया माध्यम (Reaction Medium)**

आयनिक या ध्रुवीय क्रियाकारक ध्रुवीय विलायकों में तेज गति से अभिक्रिया करते है जबकि अध्रुवीय विलायकों में ये क्रियाकारक मन्दगति से अभिक्रिया करते है । अभिक्रिया में पदार्थो की भौतिक अवस्था भी अभिक्रिया दर को प्रभावित करती है । जलीय माध्यम में होने वाली अभिक्रियाओं का वेग माध्यम के pH पर निर्भर करता हैं ।

5) **अभिक्रिया का दाब (Pressure of the reaction)**

अभिक्रिया वेग पर दाब का प्रभाव केवल गैसीय अभिक्रियाओं पर ही पड़ता है । दाब बढ़ाने पर सान्द्रतायें बढ़ती है अत: दाब परिवर्तन से गैसीय अभिक्रिया की दर परिवर्तित होती है ।

जैसे $N_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3$

इस अभिक्रिया में क्रियाकारक के चार अणु मिलकर उत्पाद के दो अणु बना रहे है अर्थात् अभिक्रिया की प्रगति के साथ अभिक्रिया मिश्रण में अणुओं की संख्या में कमी होती जा रही हैं । स्वाभाविक है कि अणुओं की कमी के साथ दाब में कमी होती जाएगी अत: ऐसी अभिक्रियाएँ अधिक दाब पर तेजी से सम्पन्न होती है ।

6) **क्रियाकारक की सतह का पृष्ठ क्षेत्रफल (Surfae area of the reactants)**

ठोस अभिकारकों के पृष्ठ क्षेत्रफल के बढने से अभिक्रिया दर में वृद्धि होती है । इसी प्रकार उत्पेरक के पृष्ठ क्षेत्रफल के बढ़ने से भी अभिक्रिया दर में वृद्धि होती है । विषमांगी अभिक्रिया की गति क्रियाकारक की सतह के सम्पर्क में आने पर निर्भर करती है । अभिकारक के कणों का जितना आकार छोटा होगा, सतह का क्षेत्रफल उतना बढ़ेगा और अभिक्रिया की गति बढ़ेगी।

7) **अभिक्रिया का ताप (Tempreture of the reaction)**

सामान्यत: ताप के बढ़ने से आाभेक्रिया का वेग बढ़ता हे । ताप के बढ़ने से अणुओं की गतिज उर्जा का मान बढ जाता है जिससे अभिक्रिया के वेग में वृद्धि हो जाती है । एक अनुमानिक निष्कर्ष के अनुसार, 100^0 ताप बढ़ाने पर अभिक्रिया वेग लगभग दुगना या तिगुना हो जाता है । यदि t^0c पर विशिष्ट अभिक्रिया वेग K_1 है और $(t+10)^0$ पर $K_t + 10$ है तो -

$$\frac{K_t + 10}{K_t} \approx$$

- 2 से 3 तक .....(12.7)

$10C^0$ ताप के अन्तर पर वेग नियताको (विशिष्ट अभिक्रिया वेग) का अनुपात ताप गुणांक (Tempreture Coefficient) कहलाता है । ताप के प्रभाव का विस्तृत अध्ययन आगे दिया गया है ।

8) **विकिरणों का प्रभाव (Effect of Radiation)**

कुछ अभिक्रियायें अंधेरे में नहीं होती परन्तु वे प्रकाश की उपस्थिति में हो सकती हैं । ऐसी अभिक्रियाओं को प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाएँ (Photo chemical reactio) कहते है । ऐसी अभिक्रियाएँ अधिकतर ऊष्मीय अभिक्रियाओं की तुलना में अधिक तेजी से सम्पन्न होती है।

12.3.1 वेग की सान्द्रता निर्भरता (Concentration dependence of Rates)

सामान्यत: यह माना जाता है कि कोई भी रासायनिक क्रिया अभिकारक, अणुओं, परमाणुओं अथवा आयनों के आपस में टकराने से होती है । यदि अभिकारक अणु या परमाणु दो या तीन ही हो, तो वे सब एक साथ आपस में टकरा सकते है, फलस्वरूप अभिक्रिया एक पद में हो सकती हैं ।

किन्तु यदि अभिकारकों के परमाणुओं व अणुओं की संख्या ज्यादा हो तो इतने सारे परमाणुओं अणुओं व आयनों के मध्य एक ही समय पर परस्पर टक्कर होना असम्भव होती है । ऐसा माना जाता है कि अभिक्रिया एक पद में न होकर कई पदों में होती है । ऐसे प्रत्येक पद को **मूल अभिक्रिया** कहते है । उन सभी अभिक्रियाओं के पद क्रम को, जिनके द्वारा अभिक्रिया पूर्ण होती है, **अभिक्रिया की क्रियाविधि** (Reaction mechanisms) कहते हैं । हम जानते है कि किसी भी अभिक्रिया का वेग उसके क्रियाकारकों की सान्द्रता के समानुपाती होता हैं । अत: किसी भी अभिक्रिया के वेग को बनाए रखने के लिए उसके क्रियाकारकों की सान्द्रता को बढ़ाते जाते है ।

12.3.2 अभिक्रिया की कोटि (Order of reaction)

अभिक्रिया की कोटि पूर्णरूप से एक प्रायोगिक राशि है । अभिक्रिया का वेग अभिकारकों की सान्द्रता पर किस प्रकार निर्भर करता है, इसे ज्ञात किया जा सकता है । किसी रासायनिक **अभिक्रिया की कोटि** (Order of reaction) का तात्पर्य उस अभिक्रिया में भाग लेने वाले क्रियाकारकों के अणुओं तथा परमाणुओं की उस संख्या से हैं जिससे अभिक्रिया का वेग निर्धारित होता है ।

यदि किसी रासायनिक अभिक्रिया का वेग किसी अभिकारक की सान्द्रता की प्रथम घात के समानुपाती है तो उसे **प्रथम कोटि** (First order) की अभिक्रिया कहा जाता है । जैसे

$$A \rightarrow B \qquad .....(12.8)$$

अभिक्रिया का वेग $r = K[A]$

यदि अभिक्रिया निम्न प्रकार की हो -

$2A \rightarrow$ उत्पाद अथवा

$A + B \rightarrow$ उत्पाद

उपर्युक्त दोनों अभिक्रियाओं में अभिक्रिया वेग निम्न होगा -

$r = K[A]^2$ अथवा

$r = K [A] [B]$ .....(12.9)

अर्थात् अभिक्रिया का वेग एक अभिकारक की सान्द्रता के द्वितीय घातांक पर अथवा दो अभिकारकों की सान्द्रता के प्रथम घातांकों पर निर्भर करता है । ऐसी अभिक्रियाओं को हम **द्वितीय कोटि** (Second order) की अभिक्रियाएँ कहते है ।

12.3.3 अणु संख्यता (Molecularity)

यह एक सैद्धान्तिक पद है । यदि कोई अभिक्रिया मूल अभिक्रिया हो तो उसमें भाग लेने वाले अभिकारक अणुओं की संख्या उसकी अणु संख्या (Molecularity) कहलाती है । प्रत्येक मूल अभिक्रिया का वर्णन करने के लिए अणुसंख्यता पद का प्रयोग किया जाता है । यदि मूल अभिक्रिया में एक अणु, दो अणु, तीन अणु या उससे अधिक अणु भाग लेते हैं तो उसके अनुसार अभिक्रिया **एकाणुक, द्विअणुक, त्रिअणुक** आदि कहलाती है । प्रत्येक पद के लिए अणुसंख्यता भिन्न भिन्न होती है । जैसे -

$2A + B + 2C \rightarrow$ उत्पाद

अभिक्रिया क्रियाविधि के अनुसार

$2A + B \rightarrow$ उत्पाद-1 .....(12.10)

उत्पाद-1 + B + C $\rightarrow$ उत्पाद-2 .....(12.11)

उत्पाद -2 +C $\rightarrow$ उत्पाद ....(12.12)

उपरोक्त अभिक्रियाओं में प्रत्येक पद की अणुसंख्यता निम्न होगी -

समीकरण (12.10) की अणुसंख्यता दो,

समीकरण (12.11) की अणुसंख्यता तीन और

समीकरण (12.12) की अणुसंख्यता दो ।

बोध प्रश्न

2. निम्नलिखित प्रश्नों का संक्षिप्त में उत्तर दीजिए -

(i) अभिक्रिया की कोटि से आप क्या समझते हैं?

……..

(ii) अभिक्रिया की अणुसंख्यता से क्या अभिप्राय है?

……..

(ii) ताप गुणांक से आप क्या समझते हैं?

……..

(ii) प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाएँ क्या होती हैं?

……

नोट - आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 12.8 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

12.4 सरल रासायनिक अभिक्रियाओं के गणितीय लक्षण (Mathematical characteristics of simple chemical reactions)

अभिक्रियाओं के बलगतिकी अध्ययन से ये सहायता मिलती हैं कि किस प्रकार क्रियाकारक अणु/कण क्रियाफलों में परिवर्तित होते हैं । अभी तक जिस अभिक्रिया वेग का उल्लेख किया गया है वह **औसत वेग** (Average rate) कहलाता हैं । जो वेग होते है उनके औसत d[A] के रूप में परिकलित किए जाते हैं । यदि dt का मान अनन्त न्यूनतम या लगभग शून्य की ओर हो (dt==0) तब यह **तात्क्षणिक वेग** (instantaneous) कहलाता हैं । यह उस क्षण के वेग के बराबर होता है । इसे **अवकलित** (Differential) **वेग समीकरण** कहते है ।

12.4.1 शून्य कोटि की अभिक्रिया (Zero order reaction)

वह अभिक्रिया जिसका वेग उसके क्रियाकारक की सान्द्रता की शून्य घातांक पर निर्भर करता है वह **शून्य कोटि की अभिक्रिया** कहलाती है । जैसे

$A \rightarrow$ उत्पाद

शून्य कोटि के लिए वेग समीकरण निम्न होगा -

वेग α $[A]^0$

अथवा वेग = k_0 $[A]^0$

(जहाँ k_0 = शून्य कोटि का वेग स्थिरांक)

अथवा $\frac{-d[A]}{dt} = k_0$ $[\because [A]^0 = 1]$

अथवा.. $\boxed{\frac{dx}{dt} = k_0}$ .....(12.13)

उपर्युक्त समीकरणों को वेग का **अवकलित समीकरण** कहा जाता है । यह दर्शाती है कि अभिक्रिया का वेग क्रियाकारक की सान्द्रता पर किस प्रकार निर्भर करता है ।

लक्षण (Characterstics)

(1) शून्य कोटि अभिक्रियाओं की **समाकलित वेग समीकरण** (Integrated rate equation of zero order reaction)

समीकरण (12. 3) के अनुसार

$$\frac{dx}{dt} = k_0$$

अथवा $dx = k_0 dt$

समीकरण का समाकलन करने पर

$\boxed{x = k_0 dt + C}$ .....(12.14)

(जहाँ C= समाकलन स्थिरांक)

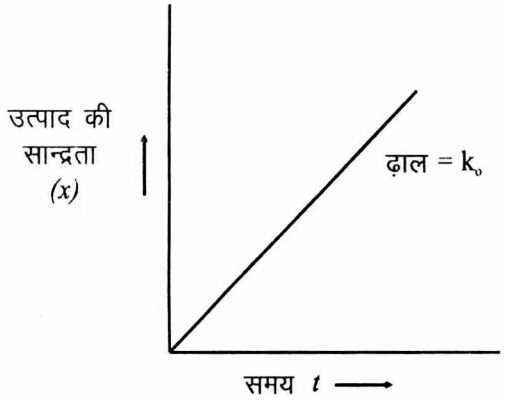
जब t=0 हो तो x का मान शून्य होगा क्योंकि उस समय उत्पाद (x) बना ही नहीं होगा । उस स्थिति में (12.14) समीकरण में -

C=O हो जाएगा और इसका मान रखने पर x = k_0t..... (12.15) हो जाएगा ।

अथवा $k_0=\frac{a}{2}=k_0t^{1/2}\rightarrow$ अत: वेग स्थिरांक k_0 के मात्रक होगें सान्द्रता/समय

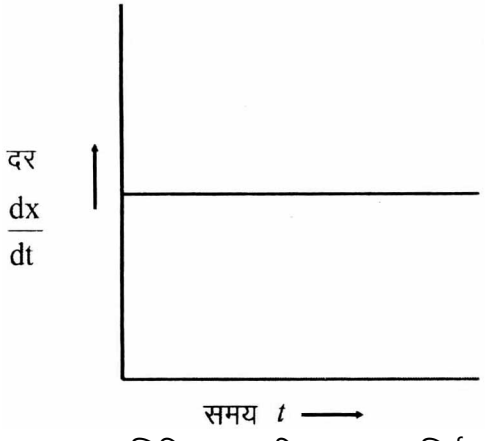
इकाई =mol/L/Sec

(2) चूँकि x α t होता है अर्थात् समय के साथ उत्पाद की सान्द्रता (x) का मान बढ़ता जाता है । x व t के मध्य ग्राफ एक सरल रेखा होती है जो मूल बिन्दु से गुजरती है तथा जिसका ढाल धनात्मक होता है । (चित्र 12.5)



चित्र 12.5 उत्पाद की सान्द्रता की समय पर निर्भरता

(3) ऐसी अभिक्रियाओं का वेग प्रारम्भ से अन्त तक समान रहता हैं जैसा कि चित्र 12.6 में दिखाया गया है



चित्र 12.6: अभिक्रिया दर की समय पर निर्भरता

(4) शून्य अभिक्रिया की अर्धायु (Half life of zero order reactio)

अर्धायु उस समय को कहा जाता है जिस समय में किसी क्रियाकारक की सान्द्रता का मान आधा रह जाए । अत: समीकरण (12.15) में यदि x= $\frac{a}{2}$ व t = $t^{½}$ हो तो -

$$\frac{a}{2} = k_0 t^{1/2}$$ अथवा ..... (12.16)

$$\boxed{t^{1/2} \alpha a}$$

अर्थात् एक शून्य कोटि की अभिक्रिया की अर्धायु उसके क्रियाकारक की सान्द्रता के समानुपाती होती है । इसकी अर्धायु क्रियाकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता पर निर्भर करती हैं । उदाहरण 12.3 - एक अभिक्रिया 100 मिनट में 50 प्रतिशत पूर्ण होती है । यदि अभिक्रिया शून्य कोटि की गतिकी की पालन करती हो तो 200 मिनट बाद क्रियाकारक की कितनी मात्रा बची रहेगी?

हल - शून्य कोटि अभिक्रिया समीकरण है -

$k_0 = \frac{x}{2}$

माना क्रियाकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता

a= 100 mol/L है

200 मिनट में अभिक्रिया 50 प्रतिशत पूर्ण होती है अर्थात्

(a-x) = 50 mol/L

x= 100-50= 50 mol/L

$k_0 = \frac{x}{2}$ =0.5 mol/L/min

जब t = 200 min तब

$x = k_0 t$=0.5x200=100 mol/L

क्रियाकारक की बची हुई सान्द्रता = (a - x) = 100 - 100

= 0

अर्थात् 200 मिनट बाद क्रियाकारक बिल्कुल नहीं बचा रहेगा ।

12.4.2 प्रथम कोटि की अभिक्रिया (First order reaction)

वह अभिक्रिया जिसका वेग केवल एक क्रियाकारक की सान्द्रता के प्रथम घातांक के समानुपाती होता है वह **प्रथम कोटि की अभिक्रिया** कहलाती है । ऐसी अभिक्रियाओं में यदि कोई दूसरा क्रियाकारक हो तो उसकी सान्द्रता पर अभिक्रिया का वेग निर्भर नहीं करता । जैसे -

$A \rightarrow$ उत्पाद

समय t=0 पर a==0 (सान्द्रता मोल प्रति लीटर)

समय t=t पर (a - x) $\rightarrow$ x

अभिक्रिया का वेग $= \frac{-d[a-x]}{dt} \alpha (a-x)$ .....(12.17)

अथवा $\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)$ ...(12.18)

$\frac{dx}{dt} = k_1 dt$ .....(12.19)

समीकरण (12.19) का समाकलन करने पर

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = \int k_1 dt \qquad \text{.....(12. 19)}$$

अथवा In (a-x)= k_1 t + C= समाकलन स्थिर). ....(12.20)

जब a = 0 हो, तो x =0 होगा अत:

- In a = 0 + C (12.21)

अत: -In a=C

समीकरण (12.21) को (12. 20) में रखने पर

- In (a-x) + In a =k_1t +

अथवा $In\frac{a}{(a-x)} = k_1 t$

या $2.303 In\frac{a}{(a-x)} = k_1 t$

या $\boxed{k_1 = \frac{2.303}{t}\log = \frac{a}{a-x}}$ .....(12. 23)

समीकरण (12.23) प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए गतिक समीकरण (Kinetic equation) का समाकलित रूप है । इसे समाकलित वेग समीकरण (integrated rate equation) भी कहते है ।

चूँकि प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए

वेग α सान्द्रता

अथवा वेग= k_1 सान्द्रता

$$k_1 = \frac{\text{वेग}}{\text{सान्द्रता}} \frac{mol/L/Sec}{mol/L}$$

लक्षण (Characterstic)

(1) **विल्हेल्मी समीकरण** (Willhelmigs equation)

यदि अभिक्रिया में -

A $\rightarrow$ उत्पाद

t = 0 समय पर C_0 (सान्द्रता)

t = t समय पर C_1 है तो समीकरण (12.22) को निम्न प्रकार से लिख सकते है

$$In\frac{C_0}{C_1} = k_1 t$$

अथवा - $\frac{C_1}{C_0} = e^{-k_1 t}$ अथवा $\boxed{C_t = C_0 e^{-k1t}}$ .....(12.24)

समीकरण (12.23) को विल्हेल्मी समीकरण भी कहते है ।

(2) समीकरण (12.23) के अनुसार

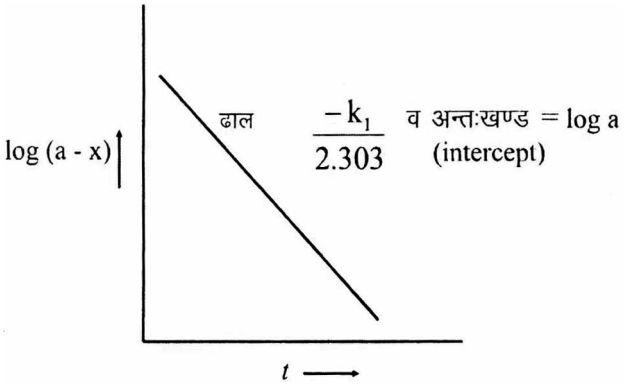
$$k_1 = \frac{2.303}{t} = \log \frac{a}{a-x}$$

या $$\log \frac{a}{a-x} = \frac{k_1 t}{2.303}$$

या $$\log a - \log(a-x) = \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t$$

या $$\log(a-x) = \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t + \log a$$

यह समीकरण एक सीधी रेखा की समीकरण y = m x + C के समरूप है । यदि log (a - x) को t के विपरीत आलेखित किया जाए तो एक सरल रेखा प्राप्त होगी । (चित्र 12.7)



चित्र 12.7 log (a - x) (त - 8) तथा t के मध्य आरेख

(3) प्रथम कोटि की अर्थ आयु

समीकरण (12.23) के अनुसार

$$k_1 = \log \frac{2.303}{t} \log = \frac{a}{a-x} \text{-}$$

समय t = $t^{1/2}$

$$k_1 = \frac{2.303}{t^{1/2}} \log = \frac{a}{(a-a_{/2})}$$

अथवा $t_{1/2} = k_1 = \frac{2.303}{k_1} \log = \frac{a}{a_{/2}} = \frac{2.303}{k_1} \log 2$

अथवा $$\boxed{t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}}$$ .....(12.26)

क्योंकि समीकरण (12.26) में a पद नहीं है अत: प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए $t_{1/2}$ का मान क्रियाकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता है ।

नोट उपरोक्त बिन्दुओं को आप निम्न उदाहरणों की सहायता से समझ सकते है ।

उदाहरण 12.4 :N_2O_5 का अपघटन, प्रथम कोटि की अभिक्रिया है जिसका वेग स्थिरांक 6.2 Sec^{-1} है । अभिक्रिया की गति ज्ञात कीजिए जब N_2O_5 की सान्द्रता 1.5 mol/L हो ।

हल- चूँकि अभिक्रिया प्रथम कोटि की है अत:

अभिक्रिया का वेग= $K[N_2O_5]$

$[N_2O_5]$ = 1.5 mol/L तथा K = 6.2 Sec^{-1}

= 6.2 x 1.5

= 9.3 mol/L/S

उदाहरण 125 : 276 k पर N_2O_5 के प्रथम कोटि के अपघटन के लिए वेग स्थिरांक का मान 4 $x10^{-2}min^{-1}$ है तो अभिक्रिया की अर्धायु का परिकलन करो ।

हल $\rightarrow$ हमें ज्ञात है कि $t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$ होता है

दिया गया है k_1 = 4 x 10^{-2} min^{-1}

$$t_{1/2} = k_1 = \frac{0.693}{4x10^{-2}} = 17.3\,\text{min}$$

उदाहरण 12.6 60 मिनट में SO_2Cl_2 की प्रारम्भिक मात्रा आधी रह जाती है । यदि विघटन की क्रिया प्रथम कोटि की अभिक्रिया हो तो वेग स्थिरांक का परिकलन कीजिए ।

हल - प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए

$k_1 = \frac{0.693}{4x10^{-2}}$ दिया गया है $t_{1/2}$ = 60 min = 60x60=3600 sec

तो $k_1 = \frac{0.693}{3600\,\text{sec}} = 1.925x10^{-4}\,\text{sec}^{-1}$

उदाहरण 127. 40^0 ताप पर बेंजीन डाईजोनियम क्लोराइड विघटित होकर 1 मोल N_2 देता है । N_2 का आयतन समय के फलन के रूप में मापा जाता है । निम्नलिखित आकड़ों से प्रदर्शित कीजिए की अभिक्रिया प्रथम कोटि की है

t (मिनट)	0	40	100	160	200	300	∞
v (सेमी)	0.00	6.59	14.43	23.57	28.17	37.76	69.84

हल: प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए

$k_1 = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}\log\frac{v\infty}{(v\infty - vt)}$ होता है ।

समय	(a-x)= $(v\infty - vt)$ (सेमी)^3	$\log\frac{a}{a-x}\log\frac{v\infty}{(v\infty - vt)}$	$k_1 = \frac{2.303}{t}\log\frac{v\infty}{(v\infty - vt)}\,\text{sec}^{-1}$
0	69.84-0=69.84	$\log\frac{69.84}{69.84} = 0$	$k_1 = \frac{2.303}{0x60}x0 = 0$
40	69.84-6.59=63.25	$\log\frac{69.84}{63.25} = 0.0431$	$k_1 = \frac{2.303}{40x60}x0.0431 = 4.13x10^5$
100	69.84-14.43=55.41	$\log\frac{69.84}{55.41} = 0.1005$	$k_1 = \frac{2.303}{100x60}x0.1005 = 3.9x10^{-5}$

160	69.84-23.57=46.27	$\log \frac{69.84}{46.27} = 0.1788$	$4.3x10^{-5}$
200	69.84-28.17=41.67	$\log \frac{69.84}{41.67} = 0.2243$	$4.3x10^{-5}$
300	69.84-37.76=32.07	$\log \frac{69.84}{32.07} = 0.3379$	$4.3x10^{-5}$

चूंकि k_1 का मान लगभग स्थिर है, अत: यह विघटन एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया है ।

12.4.3 द्वितीय कोटि की अभिक्रिया (Second order reaction)

यह अभिक्रिया दो प्रकार की हो सकती है -

(1) वे जिनका वेग एक ही क्रियाकारक की सान्द्रता के वर्ग पर निर्भर करता हो और

(2) वे जिनका वेग दो क्रियाकारको की सान्द्रता के गुणनफल पर निर्भर करता हो ।

इन दोनों को निम्न सामान्य समीकरणों द्वारा प्रकट किया जा सकता है -

(1) जब केवल एक अभिकारक हो

$$2A \rightarrow \text{उत्पाद}$$

समय t = 0 पर

समय t = t पर (a-x) $\rightarrow$ x

अभिक्रिया दर $\frac{dx}{dt} \alpha [A]^2$

$$\frac{dx}{dt} k_2 (a-x)^2 \qquad \text{.....(12.27)}$$

(k_2 द्वितीय कोटि की अभिक्रिया का वेग नियतांक है)

अथवा $= \frac{dx}{(a-x)^2} k_2 dt$

उपरोक्त समीकरण का समाकलन करने पर -

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} \int k_2 dt$$

समाकलित रूप $\frac{1}{a-x} k_2 t + C$ .....(12.28)

जब t = 0 होगा तो x = 0 होगा अत:

$$\frac{1}{a} = C \qquad \text{.....(12.29)}$$

समीकरण (12.29) को (12.28) में रखने पर

$$\frac{1}{a-x} = k_2 t + \frac{1}{a}$$

$$k_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

अथवा $$\boxed{k_2 = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right]}$$ .....(12.30)

समीकरण (12.30) **द्वितीय कोटि की समाकलित वेग समीकरण** (integrated rate equation) है ।

(2) जब दो अभिकारक हो, प्रत्येक के सन्दर्भ में कोटि एक हो एवं प्रारम्भिक सान्द्रतायें भिन्न हो-

A + B $\rightarrow$ उत्पाद

समय t पर a b $\rightarrow$ (सान्द्रता)

समय t = t (a-x) (b-x) $\rightarrow$ x

अभिक्रिया दर $\frac{dx}{dt} \alpha [A][B]'$

अथवा $$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)(b-x)$$ .....(12.31)

समाकलन करने पर - $$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt$$

समाकलित रूप $$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int k_2 dt$$

$$\frac{1}{(a-b)} = \left[\frac{-dx}{(a-x)} + \frac{dx}{b-x}\right] k_2 d$$

$$\frac{1}{(a-b)} = [In(a-x) - In(b-x)] k_2 dt + C$$ .....(12.32)

जब t =0 हो तो x = 0 होगा तब समीकरण (12.32) में रखने पर

$$C = \frac{1}{(a-b)} = In\frac{a}{b}$$ प्राप्त होगा .....(12.33)

समीकरण (12.33) को (12 .32) में रखने पर

$$\frac{1}{(a-b)} = In(a-x) - In(b-x) = k_2 dt + \frac{1}{(a-b)} In\frac{a}{b}$$

$$[\frac{1}{a-b} In\frac{(a-x)}{(b-x)} - [\frac{1}{a-b} In\frac{a}{b}] = k_2 t$$

अथवा $$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} In\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

अथवा $$\boxed{k_2 = \frac{2.303}{t(a-b)} \log\frac{b(a-x)}{a(b-x)}}$$ .....(12.34)

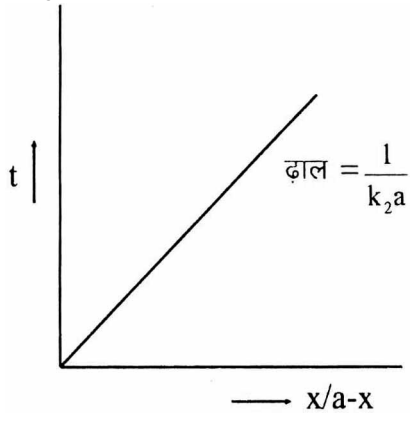
समीकरण (12.34) द्वितीय प्रकार की **द्वितीय कोटि की अभिक्रियाओं** के लिए समाकलन वेग समीकरण (integrated rate equation) है जिसमें A व B की भिन्न भिन्न प्रारम्भिक सान्द्रताएँ ली गई है।

लक्षण: (Characteristics)

(1) k_2 की इकाई= $\frac{1}{\text{समय की इकाई} \times \text{सक्रिय द्रव्यमान की इकाई}}$

= लीटर मोल$^{-1}$ सेकण्ड$^{-1}$

(2) दोनों प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए समय व $\frac{x}{(a-x)}$ के मध्य ग्राफ एक सरल रेखा होती है जो कि मूल बिन्दु से गुजरती है तथा जिसका ढाल धनात्क होता है । (चित्र 12.8)



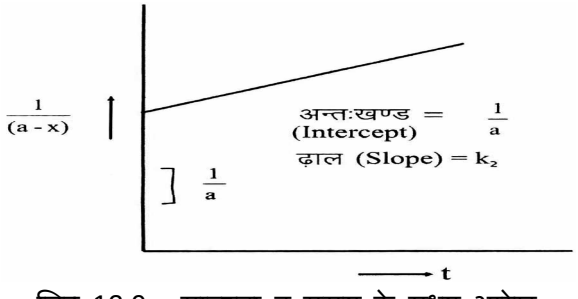
चित्र 1.28 समय $\frac{x}{(a-x)}$ के मध्य आरेख

(3) एक ही क्रियाकारक वाली अथवा समान प्रारम्भिक सान्द्रता वाले क्रियाकारको युक्त द्वितीय कोटि की अभिक्रियाएँ समीकरण (12.30) का पालन करती हैं ।

$$k_2 = \frac{1}{t}[\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a}$$ अथवा

$$k_2 = \frac{1}{t}\frac{1}{a(a-x)}$$

अत: यदि $\frac{1}{(a-x)}$ को t के विरूद्ध आलेखित किया जाएँ तो एक सीधी रेखा आती है । (चित्र 12.9)



चित्र 12.9 : सान्द्रता व समय के मध्य आरेख

(4) द्वितीय कोटि की अर्धायु काल

$$k_2 = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$$

जब $t=t_{1/2}$ होगा तब $x = \frac{a}{2}$

$$k_2 = \frac{1}{t_{1/2}}\frac{a/2}{a(a-a/2)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a} \quad \text{अथवा} \quad \boxed{t_{1/2}\alpha = \frac{1}{a}} \qquad \text{....(12.35)}$$

द्वितीय कोटि की अभिक्रिया की अर्धायु उसके क्रियाकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता के समानुपाती होती है ।

उपरोक्त बिन्दु को आप निम्नलिखित उदाहरण से अच्छी तरह समझ सकते है ।

उदाहरण : 12.8 एक द्वितीय कोटि की अभिक्रिया जिसमें a=b है, 50 सेकण्ड में 20 प्रतिशत पूर्ण होती है । इस अभिक्रिया की 60 प्रतिशत पूर्णता में लगे समय को परिकलित कीजिए ।

हल - $k_2 = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$

दिया गया है t = 50 सेकण्ड, x = 20, a =100 तो उपरोक्त समीकरण में -

$$k_2 = \frac{1}{50}x\frac{20}{100(100-20)} = \frac{1}{2000}$$

60 प्रतिशत पूर्ण होने में लगा समय निम्न से ज्ञात करेंगे -

$$t = \frac{1}{k_2}\frac{x}{a(a-x)}$$

$$t = \frac{2000}{1}\frac{60}{100(100-60)}$$

t= 300 सेकण्ड

उदाहरण 12.9. मैथिल एसीटेट का NaOH द्वारा साबुनीकरण क्षार के लिए विभिन्न समयों पर अध्ययन किया गया है । 35^0 में निम्न आँकड़े प्राप्त हुए है -

t (समय) (सेकण्ड में)	0	178	273	531	866	1510
NaOH सान्द्रता (mol dm^{-3} x 10^3)	9.8	8.92	8.64	7.92	7.24	6.45

एस्टर की प्रारम्भिक सान्द्रता 4.86 x 10^3 मोल प्रति लीटर है । सिद्ध कीजिए कि यह अभिक्रिया द्वितीय कोटि की है।

हल- द्वितीय अभिक्रिया के लिए

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)}\log\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$ का मान लगभग स्थिर होता है।

समय (सेकण्ड)	$(a-x)$ $[NaOH]x10^3$	$(a-x)=xx10^3$	(b-x) [ester x 10^3]	$k=\frac{2.303}{t(a-b)}\log\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ (lit/mol/sec)
0	9.8	9.8-9.8=0	4.86-0 = 4.86	-
178	8.92	9.8-8.92=0.88	4.86-0.88=3.98	0.117
273	8.64	9.8-8.64=1.16	4.86-1.16=3.70	0.107
531	7.92	9.8-7.92=1.88	4.86-1.88=2.98	0.105
866	7.24	9.7-7.24=2.56	4.86-2.56=2.30	0.107
1510	6.45	98-6.45=3.35	4.86-6.45=1.51	0.101

चूँकि k_2 का मान लगभग स्थिर है अत: यह विघटन एक द्वितीय कोटि की अभिक्रिया है।

12.4.4 छदम कोटि की अभिक्रिया (Pseudo first order reaction)

वह अभिक्रियाएँ जो प्रथम कोटि के वेग समीकरण का पालन करती है परन्तु वास्तव में वे द्विअणुक या त्रिअणुक होंती हैं वह छद्म कोटि की अभिक्रिया कहलाती है ।

जैसे A +B $\rightarrow$ उत्पाद

यदि इसका दर नियम देखा जाएँ तो

दर α [A]

यानि यदि अभिक्रिया में यह माना जाए कि अभिकारक B भाग नहीं लेता है तो यह अभिक्रिया प्रथम कोटि की तरह व्यवहार करती है ।

दर = K[A] जहाँ K $\rightarrow$ - छद्म प्रथम कोटि वेग नियतांक है । ...(12.36)

वह अभिक्रियाएँ जिनमें एक अभिकारक की सान्द्रता बहुत अधिक होती है तथा अभिक्रिया में उसकी सान्द्रता में परिवर्तन बहुत कम होता है तो अभिक्रिया प्रथम कोटि की अभिक्रिया की तरह व्यवहार करती है तब उसे **छद्म कोटि की अभिक्रिया** कहते है ।

निम्न दो परिस्थितियों में छद्म कोटि की अभिक्रिया होगी -

(1) यदि अभिक्रिया मैं एक या अधिक अभिकारक की सान्द्रता अन्य अभिकारकों की अपेक्षा बहुत अधिक (कम से कम 10 गुना) हो तो अभिक्रिया के दौरान उसकी सान्द्रता में नगण्य परिवर्तन होगा । उदाहरण के लिए एथिल ऐसीटेट का अप्ल उत्पेरित या अम्लीय जल अपघटन निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है -

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H+} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

इस अभिक्रिया में अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में क्रियाकारक के दो अणु भाग ले रहे है, अत: इसकी अणुसंख्यता दो है, परन्तु वेग समीकरण निम्न है -

वेग $= K[CH_3COOC_2H_5]$

अभिक्रिया में जल की बहुत अधिक मात्रा विद्यमान है, अत इसकी सान्द्रता में हुआ सूक्ष्म परिवर्तन मापने योग्य नहीं होता । ऐसी अभिक्रियाओं को हम छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रियाएँ कहते है।

(2) किसी उत्पेरित अभिक्रिया में उत्पेरक की सान्द्रता स्थिर रहती है इसलिए अभिक्रिया के मध्य उसका वेग उत्प्रेरक की सान्द्रता पर निर्भर नहीं करेगा ।

$A + B \longrightarrow$ उत्पाद (B = उत्प्रेरक)

तो दर = K[A] पर स्थिर रहती है ।

दोनों परिस्थितियों में अभिक्रिया छद्म प्रथम कोटि की होती है ।

विभिन्न कोटि की अभिक्रियाओं के उदाहरण

(1) शून्य कोटि की अभिक्रिया (Zero order reaction)

अभिक्रिया	दर नियम
$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{H\delta} 2HCL$ (g) (g) (g)	$\frac{dx}{dt}\alpha[H_2]^0[Cl_2]^0$
$2NH_3 \xrightarrow{W} 3H_2 + N_2$	$\frac{dx}{dt}\alpha[NH_3]^0$
$2N_2O \xrightarrow{hotPt} 2N_2 + O_2$	$\frac{dx}{dt}\alpha[N_2O]^0$
$2HI \xrightarrow{Au} H_2 + I2$	$\frac{dx}{dt}\alpha[HI]^0$

(2) प्रथम कोटि की अभिक्रिया (First order reaction)

अभिक्रिया	दर नियम
$2N_2O \longrightarrow 2N_2O4 + O_2$	$\frac{dx}{dt}\alpha[N_2O_5]$
$C_6H_4N_2Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCL$	$\frac{dx}{dt}\alpha[C_6H_4N_2Cl]^0$
$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$	$\frac{dx}{dt}\alpha[NH_4NO_2]$
$\begin{matrix}COOH\\ \vert \\ COOH\end{matrix} \xrightarrow{\text{dehydration}} CO + CO_2 + H_2O$	$\frac{dx}{dt}\alpha \begin{matrix}COOH\\ \vert \\ COOH\end{matrix}$

$SO_2CI_2 \longrightarrow SO_2 + CI_2(g)$ $\quad \frac{dx}{dt}\alpha[SO_2Cl_2]$

(g) (g)

(3) द्वितीय कोटि की अभिक्रिया (Second order reaction)

अभिक्रिया	दर नियम
$2O_3 \xrightarrow{200^0 C} 3O_2$	$\frac{dx}{dt}\alpha[O_3]^2$
$CH_3COOC_2H_5 + NAOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$	$\frac{dx}{dt}\alpha[CH_3COOC_2H_5]^0[OH^-]$
$2NH_4CNO \longrightarrow 2NH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - NH_2$	$\frac{dx}{dt}\alpha[NH_4CNO]^2$
$C_6H_5NH_2 + ArCl \longrightarrow C_6H_5NHAr + HCL$	$\frac{dx}{dt}\alpha[C_6H_5NH_2][Ar^-]$
$HCL + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5N^+H_3CL^-$	$\frac{dx}{dt}\alpha[C_6H_5NH_2][Cl^-]$

(4) छद्म कोटि की अभिक्रिया (Pseudo first order reactigion)

अभिक्रिया	दर नियम
$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H+} CH_3COOH + C_2H_5OH + 2H_2O$	$\frac{dx}{dt}a[CH_3COOC_2H_5]$
$COS + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2S$	$\frac{dx}{dt}a[COS]$

बोध प्रश्न

3 निम्नलिखित में सही () अथवा गलत (x) का चिन्ह लगाइएँ -

(i) शून्य कोटि की अभिक्रिया में उसका वेग क्रियाकारक की सान्द्रता की शून्य घातांक पर निर्भर करता है । ()

(ii) शून्य कोटि की अभिक्रिया में वेग प्रारम्भ से अंत तक बराबर नहीं रहता । ()

(iii) प्रथम कोटि की अभिक्रिया की इकाई समय होती है । ()

(iv) द्वितीय कोटि की अभिक्रिया की इकाई लीटर मोल $^{-1}$ सेकण्ड$^{-1}$ होती है । ()

(v) द्वितीय कोटि की अर्धायु उसके क्रियाकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता के समानुपाती होती है । ()

(vi) उत्पेरित अभिक्रियाओं में उत्प्रेरक की सान्द्रता स्थिर नहीं रहती है । ()

4. निम्नलिखित में सूत्र /समीकरण द्वारा सम्बन्ध बताइएँ -

(i) शून्य कोटि की अर्धायु व प्रारम्भिक सान्द्रता

(ii) प्रथम कोटि अभिक्रिया का गतिकी समीकरण

(iii) विल्हेल्मी समीकरण

(iv) प्रथम कोटि का स्थिरांक व अर्धायु

(v) एक अभिकारक के लिए द्वितीय कोटि का समाकलित वेग समीकरण

(vi) द्वितीय कोटि की अर्धायु व प्रारम्भिक सान्द्रता

नोट - आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 12.8 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

12.5 सारांश (Summary)

- रासायनिक बलगतिकी रसायन विज्ञान की एक बहुत महत्वपूर्ण शाखा है । इसके आधार पर अभिक्रिया का वेग, उसकी सीमा, उसके माध्यमिक उत्पाद, उसके कारक आदि का पता चलता है ।
- अभिक्रियाओं का ताप पर प्रभाव भी पता चलता है । अभिक्रिया में कई तरह के वेग होते है जैसे तात्क्षणिक वेग, प्रारम्भिक वेग, विशिष्ट अभिक्रिया वेग आदि ।
- अभिक्रिया कई कारकों से प्रभावित होती है, जैसे सान्द्रता, दाब, प्रकृति, उत्पेरक, माध्यम, पृष्ठ क्षेत्रफल आदि ।
- अभिक्रिया में भाग लेने वाले क्रियाकारको के अणुओं और परमाणुओं की संख्या जिससे अभिक्रिया का वेग निर्धारित होता है, वह उसकी कोटि कहलाती है । अभिक्रिया कई कोटि की होती है ।
- अभिक्रिया में प्रत्येक पद की अणुसंख्यता निकाली जाती है । अणुसंख्यता एक सैद्धान्तिक पद है ।
- शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए उसका वेग उसके क्रियाकारक की सान्द्रता की शून्य घातांक पर निर्भर करता है ।
- 'प्रथम कोटि के लिए उसका वेग एक क्रियाकारक की सान्द्रता के प्रथम घातांक के समानुपाती होती है । प्रथम कोटि की अभिक्रिया की ईकाई (समय)$^{-1}$ होती है ।
- द्वितीय कोटि की अभिक्रिया की अर्धायु उसे क्रियाकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता के समानुपाती होती है ।
- छद्म कोटि की अभिक्रिया प्रथम कोटि के वेग समीकरण का पालन करती है परन्तु वास्तव में वे द्विअणुक व त्रिअणुक होती है ।

12.6 शब्दावली (Glossary)

रासायनिक बलगतिकी	Chemical Kinetics
सान्द्रता	Concentration
नियतांक	Constant or Coefficient
अवप्रेरक	Inhibitor
प्रकाश रासायनिक	Photo Chemical
क्रियाविधि	Mechanism
अणुसंख्यता	Molecularity

वेग स्थिरांक	Rate Constant
समाकलन स्थिरांक	Integration constant
अन्त: खण्ड	Intercept
ढाल	Slope
परिकलित	Determination
जल अपघटन	Water hydorolysis
उत्पेरक	Catalyst
उदाहरण	Example
अर्धायु	Half life

12.7 संदर्भ ग्रन्थ (Reference books)

1. Elements of Physical Chemistry - Puri Sharma, Pathania
2. Advanced Modern Physical Chemistry- Gurdeep Raj
3. Text book of Physical Chemistry- Bahel Tuli
4. भौतिक रसायन - डॉ. पी.डी शर्मा, ए.पी. गोयल व दिनेश गुप्ता
5. भौतिक रसायन - डॉ. पी. भागचन्दानी
6. भौतिक रसायन - डॉ. गोरसी डी. कलवानियाँ
7. भौतिक रसायन - डॉ. बघेल, के.सी. गुप्ता व पृथ्वी सिंह

12.8 बोध प्रश्नों के उत्तर

1. (i) वेग (ii) कम, ज्यादा
   (iii) प्रारम्भिक वेग (iv) वेग नियतांक या वेग गुणांक

2. (i) अभिक्रियाओं में भाग लेने वाले क्रियाकारको के अणुओं तथा परमाणुओं की संख्या कोटि कहलाती है
   (ii) मूल अभिक्रिया में भाग लेने वाले अभिकारक अणुओं की संख्या अणुसंख्यता कहलाती है ।
   (iii) 10^0c ताप पर अन्तर के वेग नियतांकों का अनुपात ताप गुणांक कहलाता है।
   (iv) वह अभिक्रियाएँ जो कि प्रकाश की उपस्थिति में होती है उन्हें प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाएँ कहते है ।

3. (i) (✓) (ii) (x) (iii) (x) (iv) (✓)
   (v) (✓) (vi) (x)

4. सूत्र / समीकरण

(i) $t_{1/2} \alpha a$

(ii) $k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$

(iii) $C_1 = C_0 e^{-k_1 t}$

(iv) $t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$

(v) $k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$

(vi) $t_{1/2} \alpha \frac{1}{a}$

12.9 अभ्यासार्थ प्रश्न (Excercise question)

1. रासायनिक अभिक्रिया के लिए वेग, प्रारम्भिक वेग एवं विशिष्ट अभिक्रिया वेग को परिभाषित कीजिए ।
2. किसी अभिक्रिया की अणुसंख्यता और कोटि से आप क्या समझते हैं ?
3. शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए वेग नियम लिखिएँ ।
4. शून्य कोटि व छद्म कोटि की अभिक्रियाओं में क्या अन्तर हैं ?
5. द्वितीय कोटि की अभिक्रिया के वेग स्थिरांक का समीकरण लिखिए ।
6. अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारकों की विवेचना कीजिऐ ।
7. nवें कोटि की किसी अभिक्रिया के लिए वेग व वेग नियतांक की इकाइयाँ लिखिऐ ।
8. हाइड्रोजन परॉक्साइड के अपघटन का अध्ययन करने के लिए समय पर अभिक्रिया मिश्रण के नियत आयतन का KM_nO_4 के साथ अनुपात करने पर निम्न ऑकड़े प्राप्त हुए -

समय (मिनिट)	0	45	10	20
KM_nO_4 (mL)	46.1	37.1	39.8	19.6
			145	

सिद्ध कीजिए ये अभिक्रिया प्रथम कोटि की हैं । इसका वेग नियतांक का मान ज्ञात कीजिए ।

($K=4.34 \times 10^{-2} min$)

9. एक अभिक्रिया की प्रारम्भिक दर क्या होगी यदि उसका दर नियतांक 10^{-3} मिनट$^{-1}$ है और सान्द्रता 0.2 m हैं?

($2 \times 10^{-}4 mol/min$)

10. एथिल ब्रोमाइड व पोटेशियम हाइड्राक्साइड की समान सान्द्रताएँ (N/10) लेकर अभिक्रिया कराई गई । इस विलयन के 20 ml समय समय पर निकाल कर $\frac{N}{10}$ विलयन से अनुमापित किया। अम्ल का आयतन निम्न है

समय (मिनट)	0	21	46	97	164
आयतन (ml)	20.0	14.71	11.14	7.42	2.92

उपरोक्त आकड़ों से अभिक्रिया की कोटि व दर नियतांक ज्ञात कीजिए ।

(कोटि - 2)

(दर - 2.88 $x10^{-3}$ ')

इकाई-13

रासायनिक बलगतिकी भाग-II

Chemical Kinetics Part-II

इकाई की रूपरेखा

13.0 उद्देश्य

13.1 प्रस्तावना

13.2 रेडियो ऐक्टिव विघटन

13.2.1 अर्धायु और औसत आयु

13.3 अवकलन विधि

13.3.1 प्रारम्भिक वेग परिकलन

13.3.2 कोटि का निर्धारण

13.4 समाकलन विधि

13.5 अर्धायु विधि

13.5.1 अभिकारक की अलग-अलग सान्द्रता

13.5.2 अभिकारक की समान सान्द्रता

13.6 पार्थक्य विधि

13.7 सारांश

13.8 शब्दावली

13.9 संदर्भ ग्रन्थ

13.10 बोध प्रश्नों के उत्तर

13.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

13.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई को पढने के बाद आप यह जानने योग्य हो जाएंगे कि -

1) रेडियोऐक्टिव पदार्थ का क्षय पदार्थ में उपस्थित रेडियोऐक्टिव नाभिकों की संख्या पर निर्भर करता है।

2) किसी भी अभिक्रिया की क्रियाविधि क्या हैं?

3) किसी भी अभिक्रिया के लिए अर्धायु एवं औसत आयु कैसे ज्ञात की जा सकती है ?

13.1 प्रस्तावना (Introduction)

प्रत्येक रेडियोसक्रिय क्षय प्रथम कोटि की रासायनिक अभिक्रिया के समान सम्पन्न होता है । कुछ अभिक्रियाओं के अध्ययन में यह पाया गया कि केवल अभिकारकों का होना ही उनके लिए पर्याप्त नहीं हैं । ऐसी बहुत सी अभिक्रियाएँ है जिन्हें किन्हीं विशेष परिस्थितियों में प्रारम्भ किया जा सकता है और उसके बाद वे स्वतः होती रहती हैं । पिछली इकाई में आप किसी भी रासायनिक अभिक्रिया

की कोटि व अणुसंख्यता के बारे में पढ़ चुके हैं । प्रथम, द्वितीय, शून्य व छद्म कोटि की अभिक्रियाओं के बारे में भी आप पढ चुके है । इस इकाई में हम विभिन्न विधियाँ जिनसे अभिक्रिया की कोटि का निर्धारण किया जाता है, उनका अध्ययन करेगें ।

अभिक्रियाओं के गतिकीय अध्ययन में एक और पद का उपयोग किया जाता है और वह है औसत आयु । किसी अभिक्रिया में सम्पन्न -होने में लगा औसत समय उसकी औसत आयु कहलाता है । इस इकाई में हम अर्धायु और औसत आयु में सम्बन्ध भी ज्ञात करेगें । वह प्रमुख विधियाँ जिनसे अभिक्रिया की कोटि का निर्धारण होता है वह है अवकलन विधि, समाकलन विधि, अर्धायु विधि व प्रार्थक्य विधि ।

13.2 रेडियोऐक्टिव विघटन (Radio active decay or disintegration)

रेडियोऐक्टिव विघटन एक **प्रथम कोटि** का प्रक्रम होता है । किसी भी रडियोऐक्टिव पदार्थ का क्षय पदार्थ में उपस्थित रेडियोऐक्टिव नाभिकों की संख्या पर निर्भर करता है । इस प्रकार से सभी विघटन प्रथम कोटि के होते हैं । रेडियोऐक्टिव विघटन और रासायनिक अभिक्रिया एक दूसरे से बहुत भिन्न है ।

रेडियोऐक्टिव विघटन नाभिकीय अभिक्रिया है जबकि रासायनिक अभिक्रियाएँ नाभिकीय प्रकृति की नही होती है । नाभिकीय अभिक्रियाएँ प्रथम कोटि अभिक्रियाओं के समान व्यवहार करती है रेडियोऐक्टिव विघटन की क्रियाविधि भी भिन्न होती है अत: इसे रासायनिक अभिक्रियाओं से सम्बन्धित नहीं किया जाना चाहिए ।

यदि नाभिकों की प्रारम्भिक संख्या N_0 है और 't' समय के पश्चात् यह संख्या N हो, तो प्रथम कोटि अभिक्रिया हेतु निम्न वेग समीकरण होगा -

$$= \frac{-dN}{dt} \alpha[N]$$

अथवा $$\frac{-dN}{dt} K[N] \qquad \text{... (13.1)}$$

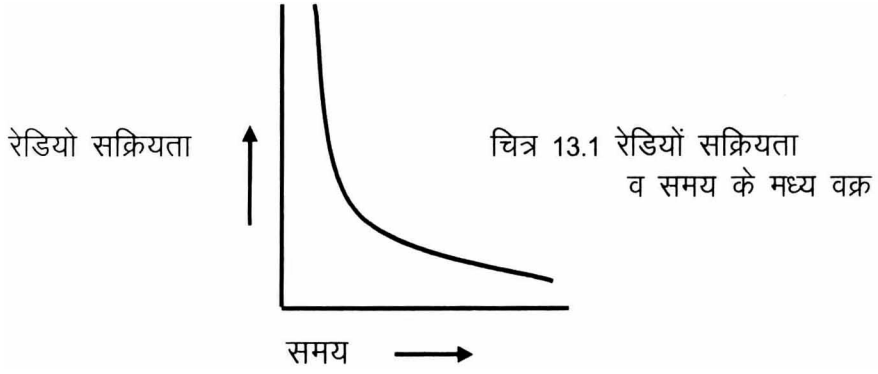
(K = विघटन स्थिरांक disintegration constant)

समाकलन करने पर

$$-\int_{No}^{n} \frac{dN}{N} = K \int_{\delta}^{t} dt \qquad \text{.....(13.2)}$$

यदि विघटन की मात्रा को समय के साथ आलेखित किया जाए तो वक्र से स्पष्ट होता है रेडियोऐक्टिव तत्वों के विघटन की प्रक्रिया एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया है (चित्र 13.1) । अत: विघटन स्थिरांक होगा -

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{N_0}{N}$$



चित्र 13.1 रेडियों सक्रियता व समय के मध्य वक्र

प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं की भांति रेडियोऐक्टिव विघटन भी अनन्त काल तक चलता है। विघटन की अर्धायु ज्ञात करने के लिए जब $N = \frac{N_0}{2}$ होगा तो समीकरण (13.3) निम्न होगा-

जब t = $t_{1/2}$ होगा,

$$K = \frac{2.303}{t}\log\frac{N_0}{N_0/2} = \frac{2.303}{t_{1/2}}\log 2 \quad \text{.....(13.4)}$$

अथवा $K = \frac{0.693}{t1/2}$

अथवा $$\boxed{t_{1/2} = \frac{0.693}{K}} \quad \text{.....(13.5)}$$

समीकरण (13.3) और (13.4) की तुलना करने पर -

$$K = \frac{2.303}{t}\log\frac{N_0}{N} = \frac{2.303}{t_{1/2}}\log 2 \text{ .....(13.6)}$$

$$\boxed{\log\frac{N_0}{N} = \frac{t}{t_{1/2}}\log 2}$$

13.2.1 अर्धायु और औसत आयु (Half life and mean life)

किसी अभिक्रिया में क्रियाकारक की सान्द्रता आधी होने में लिया गया समय अर्धायु (Half life) कहलाता है । इसे $t_{1/2}$ से प्रदर्शित करते है । प्रत्येक कोटि की अभिक्रिया के साथ उनकी अर्धायु भिन्न भिन्न होती हे । प्रत्येक कोटि की अभिक्रिया की अर्धायु के मान इकाई 12 में निकाल चुके है। वह निम्न है -

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए -

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K_1}$$

द्वितीय कोटि की अभिक्रिया के लिए -

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_2 a}$$

किसी अभिक्रिया के सम्पन्न होने में लगा औसत समय उसकी औसत आयु कहलाता है । इसे ' τ ' टाउ (Tau) द्वारा प्रदर्शित करते है । इसे माध्य आयु (Average life) भी कहते है ।

किसी अभिक्रिया की औसत आयु उसके वेग स्थिरांक का व्युत्क्रम होती है ।

अर्थात् $\tau = \frac{1}{K}$ .....(13.7)

प्रथम कोटि अभिक्रिया के अर्धायु तथा औसत आयु में निम्न सम्बन्ध होता है-

$$\tau = \frac{1}{k}\frac{t_{1/2}}{0.693}$$

$$\boxed{\tau = 1.44 t_{1/2}} \quad \text{.....(13.8)}$$

बोध प्रश्न

1. निम्नलिखित रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

(i) रेडियोऐक्टिव विघटन एक? ..... कोटि का प्रक्रम होता है ।

(ii) रेडियोऐक्टिव विघटन ..... अभिक्रिया है ।

(iii) क्रियाकारक की सान्द्रता आधी होने में लिये गये समय को ..... कहते है।

(iv) अभिक्रिया की औसत आयु उसके वेग स्थिरांक के ..... होती है । औसत आयु को ..... से प्रदर्शित करते है ।

नोट: आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 13.10 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

13.3 अभिक्रिया की कोटि का निर्धारण करने की विधियाँ (Different methods to determne order of Reaction)

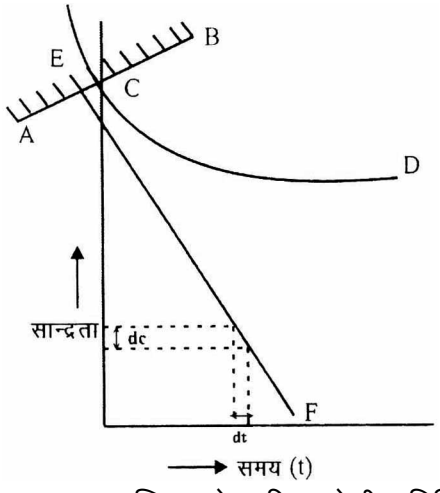
अभिक्रिया की कोटि का निर्धारण करने के लिए निम्न विधियाँ है -

अवकलन विधि (Differential method)

यह विधि उन अभिक्रियाओं में अधिक महत्वपूर्ण है जहाँ अभिक्रिया में उपस्थित उत्पाद अथवा कोई अन्य प्रदार्थ कुछ सीमा तक अभिक्रिया होने के बाद बाधा उत्पन्न करने लग जाता है। इस विधि में सबसे पहले प्रारम्भिक वेग (initial rate) का परिकलन (calculation) करना पडता है । फिर एक क्रियाकारक की भिन्न-भिन्न प्रारम्भिक सान्द्रता लेकर दो बार प्रयोग करते है और कोटि का निर्धारण निम्न दो पदों में करते है -

13.3.1 प्रारम्भिक वेग परिकलन (Initial rae calculatio)

प्रारम्भिक वेग को समतल दर्पण विधि की सहायता से ज्ञात करते है । सान्द्रता व समय के विरूद्ध आरेख खींचा जाता है। (चित्र 13.2)



चित्र 13.2 प्रारम्भिक वेग की आलेखीय विधि

एक दर्पण की पट्टिका को वक्र के प्रारम्भिक बिन्दु पर रखकर इस प्रकार घुमाते है कि वक्र CD का दर्पण में प्रतिरूप ग्राफ पेपर के ऊपर एक समांगीय वृत बने । इस स्थिति में दर्पण को घुमाना बन्द करके उसकी आधार रेखा पर एक लम्ब EF खींचते है जो वक्र CD की स्पर्श रेखा (tangent) कहलाती है । इस स्पर्श रेखा पर कोई भी दो बिन्दु लेकर सान्द्रता अक्ष व समय अक्ष पर अन्तर का परिकलन करते है । सान्द्रता व समय के अन्तर का अनुपात $\frac{-dc}{dt}$ ही प्रारम्भिक वेग के रूप में माना जाता है । अत: क्रियाकारको की विभिन्न सान्द्रता लेकर प्रारम्भिक सान्द्रता ज्ञात की जाती है और दूसरे पद से कोटि का निर्धारण होता है ।

13.3.2 कोटि का निर्धारण (Determination of order)

माना किसी अभिक्रिया में

$nA \rightarrow$ उत्पाद

A की दो भिन्न सान्द्रता C_1 व C_2 पर अवकलन समीकरण निम्न प्रकार होगा -

$$\frac{-dc_1}{dt} = K_n(C_1)^n$$

व $$\frac{-dc_2}{dt} = K_n(C_1)^n \qquad ...(13.9)$$

अत: $$\frac{-\frac{-dC_1}{dt}}{\frac{-dC_2}{dt}} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n$$

अथवा $$\log\left(\frac{-dc_1}{dt}\right) - \log\left(\frac{-dc_2}{dt}\right) = n(\log C_1 - \log C_2)$$

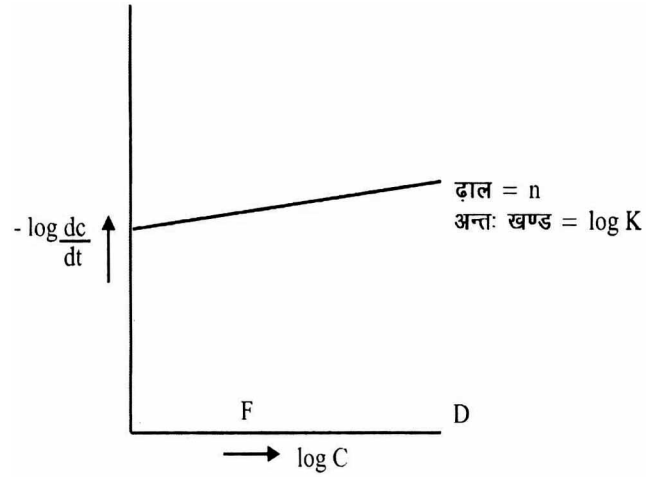
अत:

$$\boxed{n = \frac{\log\left(\frac{-dc}{dt}\right) - \log\left(\frac{-dc_2}{dt}\right)}{\log C_1 - \log C_2}} \qquad \text{.....(13.10)}$$

जहाँ n → अभिक्रिया कोटि

$\frac{dc}{dt}$ → प्रारम्भिक वेग (सान्द्रता C_1 व C_2 पर)

यदि । $\log\frac{-dc}{dt}$ तथा log C के मध्य आरेख खींचा जाएँ तो एक सरल रेखा y=mx + c) प्राप्त होगी । (चित्र 1 33)'



चित्र 13.3 n^{th} कोटि अभिक्रिया के लिए log C व $\log\frac{-dc}{dt}$ के मध्य आरेख

वान्टहांफ द्वारा किसी भी' n^{th} कोटि की अभिक्रिया वेग व अभिक्रिया सान्द्रता को निम्न से व्यक्त किया जा सकता है।

$$\frac{-dc}{dt} = K_n C^n$$

लघु गणक करने पर -

$$-\log\frac{-dc}{dt} = \log K_n + n\log C \qquad \text{.....(13.11)}$$

चूंकि इसमें $\log\frac{-dc}{dt}$ के मध्य log C आरेख खींचा जाता है अत: इससे प्राप्त ग्राफ को log - log आरेख कहते है ।

13.4 समाकलन विधि (Intergration method)

विभिन्न कोटि की अभिक्रियाओं के लिए अलग अलग समाकलित समीकरण है । इस विधि में प्रायोगिक मानों को उन समीकरणों में रखकर अलग अलग परिस्थितियों में K के मान

को ज्ञात करते है । चूंकि प्रत्येक समाकलित वेग समीकरण को बारी बारी से प्रयोग करते है अत: इसे तीर तुक्का (Hit and Trial) विधि भी कहते हैं ।

यदि अभिक्रिया प्रथम कोटि की है तो

$$K_t = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x} \qquad \text{.....(13.12)}$$

समीकरण (13.12) का प्रयोग करते हुए वेग स्थिरांक का मान स्थिर ज्ञात होगा । परन्तु यदि वेग नियम प्रथम कोटि **में फिट** नहीं होता है तो द्वितीय कोटि के लिए इसको समीकरण (I3.13) से ज्ञात करते है ।

$$K_2 = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$$

इस प्रकार भिन्न भिन्न अभिक्रियाओं के लिए उनके समीकरणों का प्रयोग करके वेग स्थिरांक का मान **स्थिर ज्ञात** करते है । इस प्रकार या तो वेग नियतांकों की स्थिरांक प्रवृति या सैद्धान्तिक आलेख में सीधी रेखा प्राप्त होगी तो अभिक्रिया की कोटि का निर्धारण करेंगे ।

उदाहरण 13.1 N_2O_5 के विघटन के लिए निम्न प्रेक्षण प्राप्त हुए -

	N_2O_5 की प्रारम्भिक सान्द्रता	अभिक्रिया दर
1.	0.5 M	7.5×10^{-4} मोल / लीटर/सेकण्ड
2.	1.0 M	3.0×10^{-3} मोल / लीटर/सेकण्ड

इस अभिक्रिया की क्या कोटि है ?

हल - प्रारम्भिक सान्द्रता की कोटि निर्धारित करने के लिए समीकरण (13.10) के अनुसार

$$n = \frac{\left(\frac{-dc}{dt}\right) - \log\left(\frac{-dc_2}{dt}\right)}{\log C_1 - \log C_2}$$

दिया गया है C_1 = 1.0 M C_2 = 0.5 M

$$\frac{-dc}{dt} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ मोल / लीटर/सेकण्ड}$$

$$\frac{-dc_2}{dt} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ मोल / लीटर/सेकण्ड}$$

तो

$$n = \log\frac{(3\times10^{-3}) - \log(7.5^{-4}\times10^{-4}}{\log 1 - \log 0.5}$$

हल करने पर n = 2

अर्थात् इस अभिक्रिया की कोटि 2 है ।

उदाहरण 13.2 पर 77^0 के PCl_5 विघटन के निम्न आकड़े प्राप्त हुए । सिद्ध कीजिए कि यह अभिक्रिया प्रथम कोटि .की है तथा वेग स्थिरांक का मान ज्ञात कीजिए ।

समय (मिनिट)	0	1	2	3	4
PCl_5 (मोल /लिटर)	0.160	0.113	0.080	0.056	0.040

हल - प्रथम कोटि के समाकलित वेग समीकरण के अनुसार -

$$K_t = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{(a-x)}$$

यदि विभिन्न मानों के लिए K_1 का मान लगभग समान आए तो अभिक्रिया प्रथम कोटि की होगी।

1) $K_1 = \frac{2.303}{0}\log\frac{0.160}{(0.160)} = 0$ मिनट$^{-1}$

2) $K_1 = \frac{2.303}{1}\log\frac{0.160}{(0.113)} = 0.3478$ मिनट$^{-1}$

3) $K_1 = \frac{2.303}{2}\log\frac{0.160}{(0.080)} = 0.3466$ मिनट$^{-1}$

4) $K_1 = \frac{2.303}{3}\log\frac{0.160}{(0.050)} = 0.3499$ मिनट$^{-1}$

5) $K_1 = \frac{2.303}{4}\log\frac{0.160}{(0.040)} = 0.3466$ मिनट$^{-1}$

चूँकि चारों प्रयोगों में K का मान लगभग समान है अत: यह अभिक्रिया प्रथम कोटि के वेग समीकरण की सूचक है ।

K_1 का औसत मान= 0.3477 मिनट$^{-1}$

बोध प्रश्न

(2) निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर संक्षिप्त में दीजिए -

(i) औसत आयु से आप क्या समझते है?

(ii) प्रारम्भिक वेग का परिकलन किस विधि से किया जाता हैं?

(iii) औसत आयु व अर्धायु एक दूसरे से कैसे सम्बन्धित हैं?

(iv) समाकलन विधि को और क्या कहते हैं?

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 13.10 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

13.5 अर्धायु विधि (Method of Half life)

किसी n कोटि की अभिक्रिया का अर्धआयु काल अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता से निम्न सम्बन्ध रखता है -

$$t_{1/2}\alpha\frac{1}{a^{n-1}} \qquad \text{....(13.14)}$$

13.5.1 हम क्रियाकारक की अलग अलग सान्द्रता लेकर प्रयोग करते है अत:

$$t_{1/2}\alpha\frac{1}{a_1^{n-1}} \text{ व } t_{1/2}\alpha\frac{1}{a_2^{n-1}}$$

अथवा $\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$

अथवा $\log \frac{t_1}{t_2} = n-1 \log \frac{a_2}{a_1}$

अथवा $n-1 = \frac{\log \frac{t_1}{t_2}}{\log \frac{a_2}{a_1}}$

अथवा $\boxed{n = \frac{\log t_1 - \log t_2}{\log a_2 - \log a_1} + 1}$

प्रारम्भिक सान्द्रता a_1 व a_2 तथा समय t_1 व t_2 रखने पर हमें अभिक्रिया की कोटि n प्राप्त हो जाती है ।

13.5.2 हम क्रियाकारक की समान सान्द्रता लेकर प्रयोग करते हैं । चूँकि

शून्य कोटि के लिए $t_{1/2} \alpha [a]$

प्रथम कोटि के लिए $t_{1/2} \alpha [a]^0$

द्वितीय कोटि के लिए $t_{1/2} \alpha [a]^{-1}$

तृतीय कोटि के लिए $t_{1/2} \alpha [a]^{-2}$

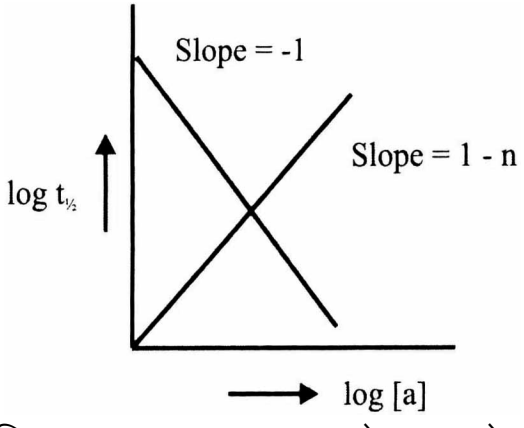
अर्थात् n कोटि के लिए -

$t_{1/2} \alpha [a]^{1-n}$ .....(13.16)

अथवा $t_{1/2} = p [a]^{1-n}$ (p - स्थिरांक).....(13.17)

अथवा $\log t_{1/2} = p [a]^{1-n} + (1-n) \log (a)$

समीकरण (13.18) में $\log t_{1/2}$ व log (a) के मध्य आरेख एक सीधी रेखा देता हैं । चित्र (13.4)



चित्र (13.4) $\log t_{1/2}$ व log (a) के मध्य आरेख

यदि ढाल 1 है तो n = 0 (शून्य कोटि)

ढाल 0 है तो n = 1 (प्रथम कोटि)

ढाल -1 है तो n = 2 (द्वितीय कोटि)

अत: अर्धायु विधि अभिक्रिया की सम्पूर्ण कोटि बतलाती है ।

13.6 पार्थक्य या विलगन विधि (Isolation Method)

इस विधि में किसी अभिक्रिया के एक क्रियाकारक को छोड़कर अन्य सभी की अत्याधिक मात्रा ली जाती है । इस स्थिति में अभिक्रिया की गति का अध्ययन उस क्रियाकारक के संदर्भ में कर लिया जाता है और उसकी कोटि किसी विधि से ज्ञात कर ली जाती है । इस प्रकार विभिन्न क्रियाकारको के संदर्भ में ज्ञात की गई कोटियों का योग सम्पूर्ण अभिक्रिया की कोटि होती है।

उदाहरण -

$n_1A + n_2B + n_3C$== उत्पाद

इसका वेग नियम निम्न प्रकार होगा -

$$\frac{dx}{dt} = K[A]^{n_1}[B]^{n_2}[C]^{n_3} \quad \text{.....(13.19)}$$

अभिक्रिया की कुल कोटि का मान -

$$n = n_1 + n_2 + n_3 \quad \text{.....(13.20)}$$

यदि इस अभिक्रिया में [A] की सीमित मात्रा लेकर B व C की अधिक मात्रा ले ले तो उसका वेग नियम निम्न होगा -

$$\frac{dx}{dt} = K[A]^{n_1} \quad \text{..... (13.21)}$$

[चूँकि [B] व [C] स्थिरांक है]

इसी प्रकार [A] व [C] की अत्यधिक मात्रा व [B] की सीमित मात्रा लेकर अभिक्रिया का अध्ययन करें तो वेग नियम होगा-

$$\frac{dx}{dt} = K[B]^{n_2} \quad \text{.....(13.22)}$$

[A] व [C] स्थिरांक है]

यदि [C] की सीमित मात्रा व [A] और [B] की अधिक मात्रा लेकर अभिक्रिया का अध्ययन करें तो वेग समीकरण निम्न होगा -

$$\frac{dx}{dt} = K[C]^{n_3} \quad \text{.....(13.23)}$$

[A] व [B] स्थिरांक है]

समीकरण. (13.21) (13.22) व (13.23) में किसी विधि द्वारा विभिन्न कोटि निर्धारित करते है व उन सब को जोड़ने पर सम्पूर्ण अभिक्रिया की कोटि समीकरण (13.20) से प्राप्त करते है ।

उदाहरण 13.3 $\rightarrow$ 20 मिनिट में किसी अभिकारक की सान्द्रता 0.80 mol/dm^3 से 0.04 mol/dm^3 रह जाती है तो उसकी सान्द्रता 0.20 mol/dm^3 evm 0.01 mol/dm^3 होने में कितना समय लगेगा यदि अभिक्रिया कोटि दो हो तो ?

हल- जब अभिक्रिया को कोटि दो हो तो -

$$K_t = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)} \quad \text{.....(13.24)}$$

1) अर्धायु काल व K में निम्न सम्बन्ध है -

$$K_2 = \frac{1}{t_{1/2}a} = \frac{1}{20} x \frac{1}{0.08} = 0.625 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

समीकरण (13.24) के अनुसार -

$$t = \frac{1}{K_2} \frac{x}{a(a-x)}$$

दिया गया है a = 0.08 mol/dm^3

$$= \frac{1}{0.625} \times \frac{0.06}{0.08(0.02)}$$

(a - x) = 0.02 mol/dm^3

(a-(a - x) = x)

0.008-0.02=0.06

=60 min

2) जब (a-x) = 0.01 mol/dm^3 है तो -

$$t = \frac{1}{K_2} \frac{x}{a(a-x)}$$

(a = 0.08

a - x = 0.01)

$$\frac{1}{0.625} x \frac{0.07}{0.08(0.01)}$$

=140 min

उदाहरण 13.4 हाइपोफस्फ़ाइट का विघटन निम्न विधि से होता है- -

$$H_2PO_2^- + OH^- \longrightarrow H PO_3^{2-} + H_2$$

अभिकारक की विभिन्न प्रारम्भिक सान्द्रताऐं निम्न है-

	$[H_2PO_2^-]$	$[OH^-]$	Time	H_2 Cm^3
1)	0.5	1.28	20	19.5
2)	0.25	1.28	50	25
3)	0.25	3.84	30	135

इन ऑकड़ो की सहायता से $H_2PO_2^-$ और OH^- लिए अभिक्रिया कोटि ज्ञात करो ।

हल- माना कि वेग व्यंजक निम्न है-

$$\frac{d[H_2]}{dt} = K [H_2PO_2]^n [OH]^m \quad \text{.....(13.24)}$$

n = $[H_2PO_2]$ की कोटि

m = $[OH]^m$ की कोटि

उपरोक्त आँकड़ों से अभिक्रिया वेग लिखा जा सकता है

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta x}\right) = \frac{19.5}{20} = K [0.5]^n [1.28]^m \quad \text{.....(13.25)}$$

$\left(\frac{\Delta x}{\Delta x}\right) = \frac{25}{50}$ = K $[0.25]^n$ $[1.28]^m$.....(13.26)

समीकरण (13.25) को (13.26) से भाग देने पर -

$$\frac{19.5}{20} x \frac{50}{25} = \frac{K[0.25]^n[1.28]^m}{K[0.25]^n[1.28]^m}$$

$2=2^n$

$\boxed{n=1}$ हाइपोफास्फ़ाइट की कोटी 1 है।

इसी तरह $\left(\frac{\Delta x}{\Delta x}\right) = \frac{135}{30}$ = K $[0.25]^n$ $[1.28]^m$ $(3.84)^m$ .....(13.27)

समीकरण (13.27) को (13.26) से भाग देने पर -

$$\frac{135}{30} x \frac{50}{25} = \frac{K[0.25]^n[3.84]^m}{K[0.25]^n[1.28]^m}$$

$9 = 3^m$ $\Rightarrow$ $(3)^2 = 3^m$

$\boxed{m=2}$ अतः $[OH^-]$ की कोटी दो है।

बोध प्रश्न

(3) निम्नलिखित में सही (✓) गलत (x) का चिन्ह लगाइऐ-

(i) पार्थक्य विधि में एक क्रियाकारक की मात्रा अधिक ली जाती है व अन्य की मात्रा काफी कम ली जाती है । ()

(ii) द्वितीय कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्धायु व उसकी सान्द्रता मे निम्न सम्बन्ध है- $t_{1/2}$ ()

(iii) अवकलन विधि को तीर तुक्का विधि भी कहते है । ()

(iv) रासायनिक अभिक्रियाएँ नाभिकीय प्रकृति को नहीं होती है । ()

नोट:- आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 13.10 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

13.7 सारांश (Summary)

- रेडियोऐक्टिव विघटन एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया होती है । प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं की भाँति रेडियोऐक्टिव विघटन भी अनन्तकाल तक चलता है ।
- किसी भी अभिक्रिया की कोटि निर्धारित करने की कई विधियाँ है ।
- अवकलन विधि में प्रारम्भिक वेग का परिकलन किया जाता है और फिर कोटि का निर्धारण किया जाता है । इस विधि से प्राप्त ग्राफ को लोग-लोग आरेख कहते है ।
- समाकलन विधि को तीर तुक्का विधि भी कहते है । इसमें भिन्न-भिन्न अभिक्रियाओं के लिए उनके समीकरणों का प्रयोग करके वेग स्थिरांक का मान स्थिर ज्ञात करते है
- किसी कोटि भी अभिक्रिया का अर्धायु काल अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता से सम्बन्ध रखता है और यही अर्धायु विधि का सिद्धान्त हैं ।

- पार्थक्य विधि में किसी अभिक्रिया के एक क्रियाकारक को छोडकर अन्य सभी की अत्यधिक मात्रा ली जाती है । विभिन्न क्रियाकारको के संदर्भ में ज्ञात की गई कोटियों का योग सम्पूर्ण अभिक्रिया की कोटि होती है ।

13.8 शब्दावली (Glossary)

इस इकाई में निम्न शब्दों का प्रयोग किया जाता है-

विघट	-	Decay or disintegration
निर्धारण	-	Determination
प्रारम्भिक सान्द्रता	-	Initial concentration
समतल दर्पण विधि	-	Plane miror method
वक्र	-	curve
अनुपात	-	Ratio
लघुगणक	-	Log
समीकरण	-	Equation
ऑकड़े	-	Data
सूचक	-	Indicator
संदर्भ	-	Reference
सिद्धान्त	-	Principle
व्युत्क्रम	-	Reciprocal (Reverse)

13.9 संदर्भ ग्रन्थ (Reference books)

1) Elements of Physical chemistry - Puri, Sharma, Pathania
2) Advanced physical chemistry - Gurdeep Raj
3) भौतिक रसायन विज्ञान - डॉ. पी. भागचन्दानी
4) भौतिक रसायन - डॉ. गोरसी, डी. कलवानियाँ
5) भौतिक रसायन- डॉ. पी.डी शर्मा, ए.पी. गोयल व दिनेश गुप्ता
6) Physical chemistry - Adamson
7) Physical chemistry - Kundo and Jain
8) Physical chemistry- K.L. Kapoor

13.10 बोध प्रश्नों के उत्तर

1. (i) प्रथम (ii) नाभिकीय (iii) अर्धायु
   (iv) व्युत्क्रम (v) τ (Tau)

2. (i) किसी अभिक्रिया के सम्पन्न होने में लगा औसत समय उसकी औसत आयु कहलाता

है ।

(ii) प्रारम्भिक वेग का परिकलन समतल दर्पण विधि से करते है।

(iii) औसत आयु व अर्धायु में सम्बन्ध

$\tau = 1.44 t_{1/2}$ (जहाँ C= औसत आयु

$t_{1/2}$ = अर्धायु)

(iv) समाकलन विधि को तीर तुक्का विधि भी कहते है ।

3. (i) गलत (x) (ii) सही (✓)

(iii) गलत (x) (iv) सही (✓)

13.11 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise question)

1) अभिक्रिया की अर्धायु से आप क्या समझते है? प्रथम, द्वितीय व तृतीय कोटि की अर्धायु किस तरह से अभिकारको की प्रारम्भिक सान्द्रता से सम्बन्धित है?

2) अभिक्रिया की कोटि निर्धारण की विभिन्न विधियो के नाम बताइएँ?

3) अभिक्रिया की कोटि निर्धारण की दो विधियो का वर्णन कीजिए'

4) एक ग्राम रेडियम एक सेकण्ड में 37×10^{10} कण उत्सर्जित करता है । रेडियम का अर्द्धआयु काल परिकलित करिए । रेडियम का परमाणु भार 226 है ।

(उत्तर 15826 वर्ष)

5) मौलिबिडिनम के क्षय में β उत्सर्जन होता है और 200 घण्टे में उसका एक ग्राम 0.125 रह जाता है । M_0 की अर्द्ध आयु परिकलित करिए ।

(उत्तर 66.6 घण्टे)

6) औसत आयु से आप क्या समझते है? औसत आयु किस प्रकार अर्धायु से सम्बन्धित है?

7) निम्न पर टिप्पणी कीजिए

(a) रेडियोऐक्टिव विघटन

(b) समतल दर्पण विधि

(c) अवकलन विधि

8) जब क्रियाकारक की समान सान्द्रता होती है तो अर्धायु विधि से अभिक्रिया की कोटि का निर्धारण कैसे होता हैं?

9) पार्थक्य विधि से किसी अभिक्रिया की कोटि कैसे ज्ञात करते है?

10) सिद्ध कीजिए कि रेडियोऐक्टिव विघटन एक प्रथम कोटि का प्रक्रम होता हैं ।

इकाई -14

रासायनिक बलगतिकी भाग-III

Chemical Kinetics Part -III

इकाई की रूपरेखा

14.0 उद्देश्य

14.1 प्रस्तावना

14.2 चालकतामितीय विधि

14.2.1 चालकता की परिभाषा

14.2.2 सिद्धान्त

14.2.3 विधि

14.3 विभवमितीय विधि

14.3.1 सिद्धान्त

14.3.2 विधि

14.3.3 वेग स्थिरांक की गणना

14.4 धुवणमापी विधि

14.4.1 सिद्धान्त

14.4.2 विधि

14.4.3 प्रायोगिक विधि

14.5 स्पेक्ट्रोफोटोमीट्रिक विधि

14.5.1 सिद्धान्त

14.5.2 विधि

14.6 सारांश

14.7 शब्दावली

14.8 संदर्भ ग्रंथ

14.9 बोध प्रश्नों के उत्तर

14.10 अभ्यासार्थ प्रश्न

14.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पायेंगे-

1. रासायनिक गतिकी में उत्पन्न प्रायोगिक समस्याएँ ।
2. विश्लेषणात्मक तकनीक का विकास ।
3. अभिक्रिया के दौरान अभिकारकों की सान्द्रता में परिवर्तन ।

4. रासायनिक बलगतिकी को अध्ययन करने के लिए विभिन्न प्रायोगिक विधियाँ ।

14.1 प्रस्तावना (Introduction)

इकाई 12 व 13 में आप रासायनिक बलगतिकी के महत्वपूर्ण पद पढ़ चुके हैं । आपने विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं के बारे में भी पढ़ लिया हैं । इकाई 12 में विभिन्न प्रकार की कोटि की अभिक्रियाओं के बारे में विस्तृत जानकारी दी गई है । कोटि के निर्धारण की विभिन्न विधियाँ आप ईकाई 13 में पढ़ चुके है । इस इकाई में आप उन प्रायोगिक विधियों का अध्ययन करेगें जिससे रासायनिक बलगतिकी का ज्ञान होता है । किसी भी अभिक्रिया का वेग उसके उत्पाद बनाने की मात्रा को प्रभावित करता हैं । पिछली इकाई में आपने अवकलन विधि, समाकलन विधि, अर्धायु विधि व प्रारम्भिक दर विधि का विस्तृत रूप से अध्ययन किया हैं ।

इस इकाई में रासायनिक बल गतिकी के अध्ययन के लिए चालकता मितीय विधि, विभवमितीय विधि, धुवणमापी विधि व स्पेक्ट्रोफोटोमितीय प्रयोगिक विधि का विस्तृत रूप से अध्ययन करेगें ।

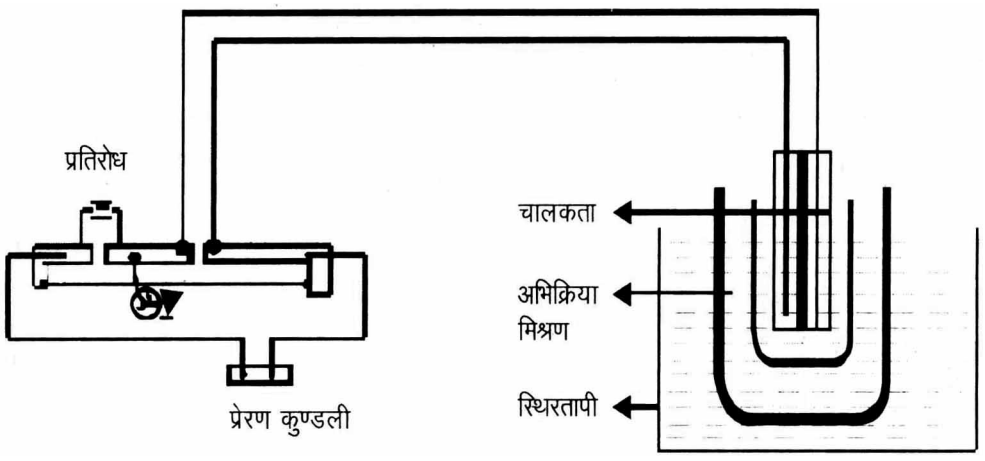
किसी भी विधि में प्रतिचयन (Sampling) इस प्रकार किया जाता है कि अभिक्रिया को अचानक रोका जाता है ताकि विश्लेषण के दौरान लगे समय में कोई अभिक्रिया ना हो । कई विधियाँ ऐसी भी हैं जो अभिक्रिया के दौरान हुए भौतिक गुणों में परिवर्तन के मापन पर आधारित हैं । निम्नलिखित विधियाँ क्रियाकारक व उत्पादों की सान्द्रता व अन्य गुणों को मापने पर आधारित हैं ।

14.2 चालकतामितीय विधि (Conductometric method)

14.2.1 चालकता की परिभाषा: किसी भी अभिक्रिया मिश्रण की चालकता उसमें उपस्थित आयनों की संख्या पर निर्भर करती है । यह विधि उन अभिक्रियाओं में प्रयुक्त। होती है, जहाँ आयनों की संख्या बढ़ती या घटती है । वह पदार्थ जिनमें विद्युत धारा का प्रवाह सुगमता से हो सके तो वो पदार्थ चालक (conductor) कहलाता है तथा यह गुण **चालकता** कहलाता है ।

विद्युत अपघट्य के वियोजन (dissociation) के परिणाम स्वरूप उत्पन्न आयनों के अभिगमन (mobility) से विद्युत का प्रवाह विद्युत चालकता कहलाती है ।

14.2.2 सिद्धान्त: यह विधि इस सिद्धान्त पर आधारित है कि किसी भी अभिक्रिया में आयनों के घटने एवं बढने से अभिक्रिया मिश्रण की चालकता में परिवर्तन आता है । अभिक्रिया की प्रगति के समय यदि अभिक्रिया मिश्रण में आयनों की संख्या में कमी हो रही होगी तो उसकी चालकता का मान कम होता जाएगा और इसके विपरीत यदि अभिक्रिया मिश्रण में आयनों की संख्या में वृद्धि हो रही होगी तो उसकी विद्युत चालकता का मान बढ़ता जाएगा । अभिक्रिया मिश्रण को किसी स्थिरतापी (Thermostat) द्वारा इच्छित ताप पर स्थिर करके समय के विभिन्न अन्तरालों पर चालकता ब्रिज (Conducticity bridge) की सहायता से उसकी चालकता का मान ज्ञात कर लेते हैं । (चित्र 14.1)



चित्र 14.1 चालकता ब्रिज

उदाहरणार्थ निम्न अभिक्रियाओं की बलगतिकी का अध्ययन चालकतामितीय विधि से किया जा सकता हैं ।

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + CH_3COONa \quad .....(14.1)$$

इस अभिक्रिया में OH^- आयन CH_3COO^- आयनों द्वारा प्रतिस्थापित हो रहे है । अत: जैसे जैसे अभिक्रिया की प्रगति होती जाएगी अभिक्रिया मिश्रण की चालकता का मान कम होता जाएगा ।

$$C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2Br + C_2H_5N \longrightarrow C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-N^+C_2H_5 + Br^- \quad .....(14.2)$$

अभिक्रिया (14.2) में अभिक्रिया के आगे बढ़ने से उदासीन अणु आयनों में परिवर्तित होते जाते हैं जिसके कारण चालकता में वृद्धि होती है ।

14.2.3 विधि

इस विधि में विलायक हमेशा उच्च पैरा वैद्युतांक का लिया जाता है, जिससे चालकता एवं सान्द्रता में रेखीय सम्बन्ध बना रहे ।

माना शून्य समय में चालकता C_0 तथा t समय के बाद C_t है तथा अनन्त समय के बाद अर्थात अभिक्रिया के पूर्ण होने पर चालकता एक है । माना कि चालकता मेंपरिवर्तन अभिक्रिया की प्रतिशतता के समानुपाती होता है । प्रथम कोटि अभिक्रिया हेतु वेग नियतांक निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है -

$$K = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x} \quad .....(14.3)$$

a = प्रारम्भिक सान्द्रता

चूंकि इस विधि में विभिन्न अन्तरालों पर चालकता मापी जाती है अत:

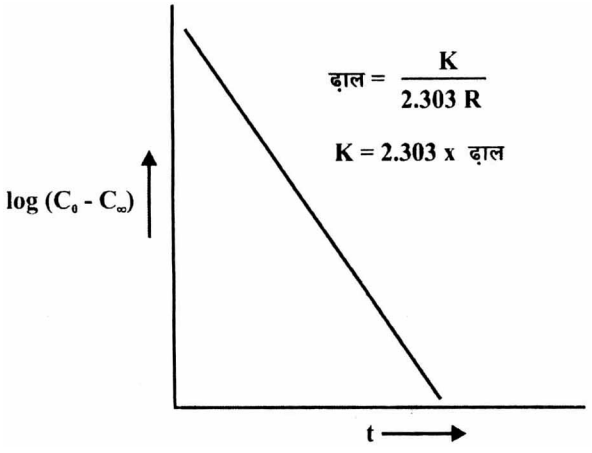
और $a\alpha(C_0 - C_\infty)$ .....(14.4)

$(a-x)\alpha(C_t - C_\infty)$ .....(14.5)

इस प्रकार ध तथा (a -x) के मान मूल समीकरण (14.3) में रखने पर -

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{(C_0 - C_\infty)}{(C_t - C_\infty)} \quad \text{..... (14.6)}$$

वेग स्थिरांक K का मान ज्ञात किया जाता है । यदि $\log(C_0 - C_\infty)$ एवं समय (t) के मध्य आलेख खींचा जाएँ तो सीधी रेखा प्राप्त होगी । (चित्र 14.2)



चित्र 14.2 : प्रथम कोटि का आलेख

यह स्मरण रखने योग्य है कि इस विधि में अभिकारक की सान्द्रता का गणनाओं में कहीं भी उपयोग नहीं होता है ।

द्वितीय कोटि अभिक्रिया के व्यंजक में जिसमें दोनों अभिकारकों की समान सान्द्रता है, में मान रखने पर -

$$K = \frac{1}{at} \frac{x}{a-x} \quad \text{.....(14.7)}$$

इस विधि के अनुसार

तथा $x\alpha(C_0 - C_\infty)$ .....(14.8)

$$(a-x)\alpha(C_0 - C_\infty) \quad \text{.....(14.9)}$$

(14.8) व (14.9) सूत्र को (14.7) में उपयोग में लाने पर -

$$K = \frac{1}{at} \frac{(C_0 - C_\infty)}{(C_t - C_\infty)} \quad \text{.....(14.10)}$$

प्राप्त होगा । समीकरण (14.10) के अनुसार $\frac{(C_0 - C_\infty)}{(C_t - C_\infty)}$ एवं t के मध्य ग्राफ खींचने पर एक सरल रेखा आती हैं जिसका ढाल (slope) अभिक्रिया का वेग स्थिरांक है होता है ।

बोध प्रश्न

(1) निम्नलिखित कथनों के लिए सत्य/असत्य बताइये-

(i) अभिक्रिया मिश्रण की चालकता उसमें उपस्थित आयनों की संख्या पर निर्भर करती है । ()

(ii) आयनों के घटने-बढ़ने से चालकता में परिवर्तन नहीं आता है । ()

(iii) चालकता मितीय विधि में विलायक उच्च पैरावैद्युतांक का लिया जाता है । ()

(iv) चालकता मापी सैल के द्वारा विभिन्न समयान्तरालों पर चालकता मापी जाती है । ()

नोट- अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 14.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए ।

14.3 विभवमितीय विधि (Potentiometric method)

इस विधि को तेज अभिक्रियाओं की बलगतिकी के अध्ययन करने हेतु प्रयोग में लिया जाता है । जैसे फिनोलन का ब्रोमीनीकरण आदि । यह विधि सान्द्रता को न मापकर सान्द्रता के लॉग को मापती है ।

14.3.1 सिद्धान्त

इस विधि में अभिक्रिया मिश्रण के सैल का समय के साथ विभव (emf) E^0 को मापा जाता है । इसमें एक विद्युत सैल में अभिक्रिया मिश्रण डालकर उसमें दो इलेक्ट्रॉड डाले जाते हैं । इनमें से एक इलेक्ट्रॉड ऐसा होता है, जिसका विभव सान्द्रता से परिवर्तित होता है, इसे सूबक इलेक्ट्रॉड (Indicator electorde) कहते है । सैल के दूसरे इलेक्ट्रॉड का विभव स्थिर रहता है जिसे सन्दर्भ इलेक्ट्रॉड (Reference electrode) कहते है । सूचक इलेक्ट्रॉड का विभग आयनों की सान्द्रता के साथ परिवर्तित होता रहता है । इसके साथ संदर्भ इलेक्ट्रॉड जोड़ा जाता है, जिसका विभव अभिक्रिया के दौरान स्थिर रहता है । अत: सैल का विभव अभिक्रिया मिश्रण में आयनों की सान्द्रता पर निर्भर करता है ।

14.3.2 विधि

विभवमितीय विधि में समय के विभिन्न अन्तराल पर सैल का विभव (emf) ज्ञात किया जाता है । इस विभव व समय के मध्य आलेख खीचतें है । आलेख की ढाल उसके वेग स्थिरांक (K) के बराबर होती है । अब आप निम्नलिखित उदाहरण द्वारा इस विधि की उपयोगिता समझ सकेंगे -

उदाहरण - फिनोल का ब्रोमीनीकरण

संतृप्त कैलोमल इलेक्ट्रॉड (संदर्भ इलेक्ट्रॉड) के साथ चमकीले प्लेटिनम छड़ (सूचक इलेक्ट्रॉड) को फिनोल और ब्रोमीन के अभिक्रिया मिश्रण में डुबोया जाता है और फिर विभिन्न समयान्तरालों पर विभव के मापन हेतु इन दोनों को जोड़ा जाता है । चूंकि मिश्रण में ब्रोमाइड आयन की मात्रा अधिक है, अत: प्लेटिनम इलेक्ट्रॉड का रेडॉक्स विभव (E) ब्रोमीन की सान्द्रता के लॉग (log) के साथ परिवर्तित होता है । इस तन्त्र का इलेक्ट्रॉड विभव नेन्सर्ट (Nernst) समीकरण द्वारा निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जाता सकता है -

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} In \frac{[Br_2]}{[Br^-]^2} \qquad .....(14.11)$$

यहाँ n = 2 है अत:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} In \frac{[Br_2]}{[Br^-]^2}$$

अथवा $E = \left[E^0 - \frac{RT}{2F} \right] In[Br^-]x2[Br_2]$

$$E = \left[E^0 - \frac{RT}{2F} In[Br^-] \right] + \frac{RT}{2F} In[Br_2]$$

$$\boxed{E = E' + \frac{RT}{2F} In[Br_2]} \quad \text{.....(14.12)}$$

E = स्थिरांक (ब्रोमाइड आयन की सान्द्रता व ताप पर निर्भर करता है)

समीकरण (14.12) यह प्रदर्शित करता है कि विभव E का मान ब्रोमीन की सान्द्रता के लघुगणक के समानुपाती होता है ।

14.3.3 वेग स्थिरांक की गणना (Calculation of rate constant)

माना कि उपर्युक्त अभिक्रिया को निम्न प्रकार रो प्रदर्शित किया जाता है -

फीनोल ($H.C_6H_4.OH$) को माना (Ar.H) से प्रदर्शित किया जाए और' इसके एक अणु को ब्रोमीन के एक अणु से क्रिया कराई जाएँ तो -

$ArH + Br_2 \rightarrow Ar\ Br + H\ Br$ ....(14.13)

यदि यह अभिक्रिया द्‌वितीय कोटि की है तो अभिक्रिया वेग नियम के अनुसार -

$$\frac{-d[Br_2]}{dt} = K[ArH][Br_2]$$

अथवा $\frac{-1}{[Br_2]} \frac{d[Br_2]}{dt} = K[ArH]$

अथवा $\frac{-dIn[Br_2]}{dt} = K[ArH]$ .....(14.14)

समीकरण (14.14) का अवकलन करने पर -

$$\frac{dE}{dt} = \frac{RT}{2F} In \frac{[Br_2]}{dt} \quad \text{.....(14.15)}$$

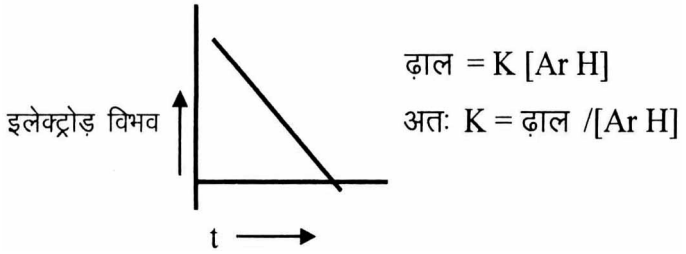
समीकरण (14.14) को (14.15) में प्रयोग में लाने से -

$$\frac{dE}{dt} = \frac{RT}{2F} \{-K[ArH]\}$$

अथवा $\frac{dE}{dt} = -K[ArH] \frac{RT}{2F}$

अथवा $k[ArH] = -\frac{2F}{RT} \frac{dE}{dt}$ .....(14.16)

समीकरण (14.16) में $\frac{dE}{dt}, [ArH]$ की स्थिर सान्द्रता पर स्थिर रहता है । अत: इलेक्ट्रॉड विभव एवं समय के मध्य आलेख से एक सीधी रेखा प्राप्त होती है तथा इस आलेख का ढलान/ढ़ाल वेग स्थिरांक देता है । (चित्र 14.3)



चित्र 14.3 इलेक्ट्रॉड विभव व समय के मध्य आलेख

समीकरण (14.16) की सहायता से K का मान ज्ञात किया जाता है ।

बोध प्रश्न

(2) निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए-

(i) ..... इलेक्ट्रॉड की विभव सान्द्रता में परिवर्तन होता है ।

(ii) सैल के जिस इलेक्ट्रॉड का विभव स्थिर रहता है उसे ..... इलेक्ट्रॉड कहते हैं।

(iii) विभवमितीय विधि में समय के विभिन्न अन्तराल में सेल का ..... ज्ञात किया जाता है ।

(iv) विभव के मापन हेतु दोनों इलेक्ट्रॉडों को ..... जाता है ।

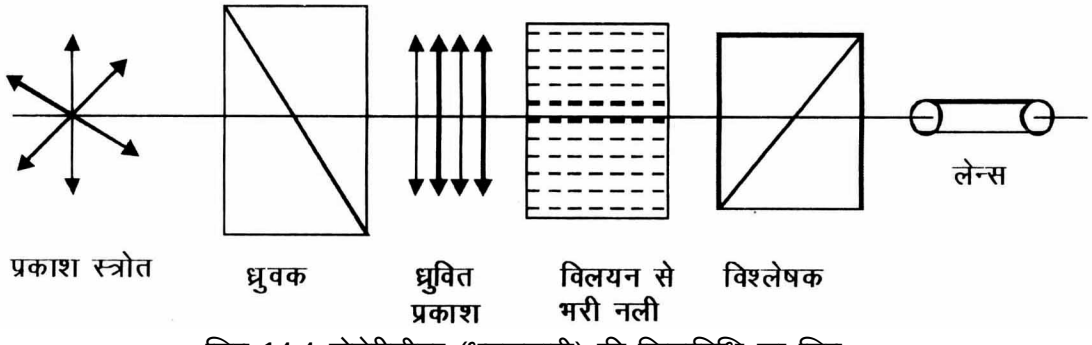
नोट- आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 149 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

14.4 ध्रुवणमापी विधि (Polarimetric method)

14.4.1 सिद्धान्त

जब अभिकारक प्रकाश सक्रिय होते है तब उनके वेग का अध्ययन ध्रुवण विधि से करते है । वह पदार्थ जो कि ध्रुवित प्रकाश के तल को दायाँ या बायाँ घुमाने की प्रकृति रखते हैं उन्हें प्रकाश सक्रिय पदार्थ कहते है । प्रकाश सक्रिय यौगिकों को ध्रुवित प्रकाश की किरण में से गुजारने पर इसके संचरण के तल का घूर्णन हो जाता है । वास्तव में यह एक कोण है जिस पर प्रकाश का ध्रुवण तल घूम जाता है । इस गुण को **प्रकाशीय सक्रियता** (optical activity) कहा जाता है ।

वह उपकरण जो इस अध्ययन हेतु काम में आता है, उसे ध्रुवणमापी (Polarimeter) कहते है । (चित्र 14.4)



चित्र 14.4 पोलेरीमीटर (ध्रुतणमापी) की क्रियाविधि का चित्र

किसी यौगिक का विशिष्ट घूर्णन निम्न सूत्र द्वारा परिकलित किया जा सकता है -

$$[\alpha]^t_\lambda = \frac{\theta}{c}$$

समीकरण (14.17) में $\rightarrow$ $[\alpha]^t_\lambda$ पदार्थ का t^0c ताप पर एवं λ तरंग दैर्ध्य पर विशिष्ट घूर्णन

l = विलयन में प्रकाश द्वारा तय की गई दूरी (dm)

c = पदार्थ के विलयन की सान्द्रता (gm/ml)

θ = घूर्णन का प्रेक्षित कोण

कुछ प्रकाश सक्रिय पदार्थ ध्रुवित प्रकाश को दाएं घुमाते है और कुछ बाएं घुमाते है । दाएं घुमाने वाले यौगिक दक्षिण घुवण घूर्णक (+) (dextro rotator) होते है जबकि बाई ओर घुमाने वाले यौगिक वाम ध्रुवण घूर्णक (levo rotatory) कहलाते है ।

14.4.2 विधि

ध्रुवणमापी में दो निकोल प्रिज्म होते है ध्रुवक तथा विशलेषक तथा उनके मध्य ldm की लम्बी सैम्पल ट्यूब (विलयन से भरी नली) होती है । (चित्र 14.4) प्रकाश स्त्रोत से एकवर्णी प्रकाश ध्रुवक से गुजरकर ध्रुवित हो जाता है । प्रकाशीय सक्रिय पदार्थ के विलयन से गुजरने पर ध्रुवित प्रकाश का तल दाएं या बाएं घूम जाता है । प्रकाश का तल किस दिशा में तथा कितने डिग्री कोण पर घूमा, यह बात उससे इमत होती है कि लेन्स से प्रकाश स्त्रोत देखने के लिए विश्लेषक को किस दिशा में और कितने डिग्री घुमाया हैं ?

पदार्थ के इस गुण के द्वारा विभिन्न समय अन्तराल पर अभिक्रिया का प्रकाशकीय घूर्णन नाप लिया जाता है ।

स्मरणीय - यही यह बात ध्यान देने योग्य है कि इस विधि के लिए एक अभिकर्मक प्रकाशकीय सक्रिय होना चाहिए ।

14.4.3 प्रायोगिक विधि

विल्हेमी ने सर्वप्रथम इस विधि का उपयोग सूक्रोज के प्रतीपन के वेग का अध्ययन घुवणमापी से किया ।

$$\underset{\text{स्यूक्रोस}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{HC\ell} \underset{\text{ग्लूकोज}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रकटोज}}{C_6H_{12}O_6}$$

(+) (+) (-)

सूक्रोज, ग्लूकोज व फ्रक्टोज प्रकाश सक्रिय हैं । हम एक शर्करा का विलयन लेते हैं जो कि HCL के साथ मिश्रित है और प्रकाश के स्त्रोत के रूप में लैम्प से समतल ध्रुवित प्रकाश को गुजारते है । ध्रुवित प्रकाश के तल को एक निश्चित कोण 'θ' से 't' समयान्तराल में घुमाते है । चूँकि फ्रक्टोज उच्च वाम ध्रुवणघूर्णक (Laevorotatory)(-) है और ग्लूकोज निम्न दक्षिण ध्रुवणघूर्णक (dextro rotatory) (+) है अत: सूक्रोज के धनात्मक घूर्णन में परिवर्तन होता है । विभिन्न समय अन्तरालों पर अभिक्रिया मिश्रण का घूर्णन कोण ज्ञात करके उन्हें मानक वैग समीकरण में लिख सकते है ।

माना $\theta_0 \rightarrow$ प्रारम्भ में घूर्णन कोण

$\theta_t \rightarrow$ समय t में घूर्णन कोण

$\theta_\infty \rightarrow$ अभिक्रिया पूर्ण होने पर घूर्णन कोण

तो प्रथम कोटि वेग अभिक्रिया के लिए -

$$K = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x} \qquad \text{.....(14.18)}$$

(a) तथा (a -x) का निम्न मान रखने पर -

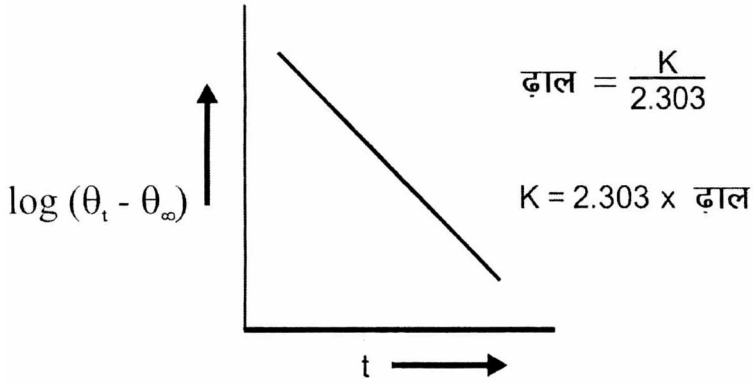
$$a\alpha(\theta_t - \theta_\infty) \qquad \text{.....(14.19)}$$

$$a - x\alpha(\theta_t - \theta_\infty) \qquad \text{.....(14.20)}$$

उपरोक्त (14.19) व (14.20) को ()14.8 समीकरण में प्रयोग में लाने पर -

$$\boxed{K = \frac{2.303}{t}\log\frac{(\theta_0 - \theta_\infty)}{(\theta_0 - \theta_\infty)}} \qquad \text{.....(14.21)}$$

समीकरण (14.21) की सहायता से वेगस्थिरांक का मान ज्ञात किया जा सकता है । $\log(\theta_t - \theta_\infty)$ व समय t के मध्य आलेख एक सरल सीधी रेखा देता है । (चित्र 14.5)



चित्र 14.5 प्रथम कोटि का आलेख

ढलान की सहायता से प्रथम कोटि वेग नियंताक का मान ज्ञात किया जाता है ।

अब आप निम्न उदाहरण द्वारा सूत्र की उपयोगिता समझ सकेंगे ।

उदाहरण 14.1 273 K पर 0.5 N HCL सुक्रोस के प्रकाशिक घूर्णन विभिन्न समयों पर निम्नलिखित पाये गए ।

समय (मिनिट)	0	20	40	60	∞
घूर्णन (डिग्री)	+32.4	+28.8	+ 25.5	+19.6	-11.1

उपरोक्त अभिक्रिया की कोटि बताइऐ ।

हल - प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए -

$$K = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}$$

चूंकि $a\alpha(\theta_0 - \theta_\infty)$ तथा (a - x) $\alpha(\theta_t - \theta_\infty)$ है तो

$$K = \frac{2.303}{t}\log\frac{\theta_0 - \theta_\infty}{\theta_t - \theta_\infty}$$

1) यदि t = 20 मिनिट तो $K = \frac{2.303}{20}\log\frac{(32.4-(-11.1))}{(28.8-(-11.1))}$

$$K = \frac{2.303}{20}\log\frac{13.5}{39.9} = 4.325 \times 10^{-3} \text{ मिनिट}^{-1}$$

2) यदि t = 40 मिनिट तो $K = \frac{2.303}{40}\log\frac{43.5}{36.6} = 4.325 \times 10^{-3}$ मिनिट$^{-1}$

3) यदि t= 60 मिनिट तो $K = \frac{2.303}{60}\log\frac{43.5}{30.6} = 4.325 \times 10^{-3}$ मिनिट$^{-1}$

चूँकि K का मान समान है, अत: ये अभिक्रिया प्रथम कोटि की है ।

बोध प्रश्न

(3) निम्नलिखित दिए गए स्तम्म I के कथन को स्तम्भ II से मिलान कीजिए -

स्तम्भ I	स्तम्भ II
i) बाई ओर घूमने वाले यौगिक	क) ध्रुवणमापी
ii) प्रकाश सक्रियता	ख) ध्रुवक
iii) प्रिज्य	ग) वामध्रुवण घूर्णक

नोट - आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 14.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

14.5 स्पेक्ट्रोफोटोमीट्रिक विधि (Spectrophotometric method)

14.5.1 सिद्धान्त

इस विधि में किसी क्रियाकारक अथवा क्रियाफल के विलयन में विभिन्न तरंग दैर्ध्यों पर अवशोषित प्रकाश की तीव्रता मापी जाती है । जब किसी माध्यम पर प्रकाश डाला जाता है तो प्रकाश का कुछ भाग माध्यम के द्वारा अवशोषित हो जाता है, जबकि शेष भाग **पारगम्य** (Transmit), **प्रकीर्णन** (Scattered) तथा **अपवर्तित** (Refraction) हो जाता है । प्रकाश का कितना भाग अवशोषित होता है यह पदार्थ में विद्यमान संरचना और सान्द्रता पर निर्भर करता है । यदि क्रियाकारक एवं क्रियाफल की किसी एक तरंग दैर्ध्य पर अवशोषित प्रकाश की तीव्रतायें भिन्न हो तो उस अभिक्रिया की बलगतिकी का अध्ययन स्पेक्ट्रोफोटोमीट्रिक विधि से किया जा सकता है ।

लेम्बर्ट एवं बियर नियम के अनुसार

$$I = I_0 e^{-\varepsilon Cl} \qquad \text{.....(14.22)}$$

जहाँ I = निर्गमित प्रकाश की तीव्रता

I_0 =आपतित प्रकाश की तीव्रता

C= पदार्थ की मोलर सान्द्रता

ε = मोलर विलोप गुणांक

l = cm में पदार्थ की मोटाई

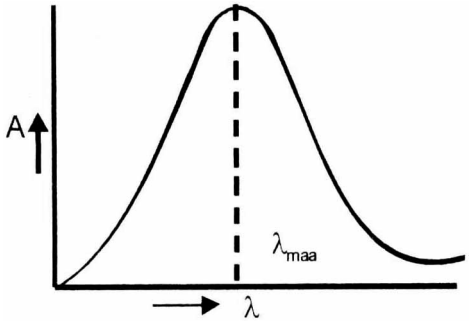
अवशोषकता (A) निम्नलिखित समीकरण द्वारा सीधे सम्बन्धित होती है -

$$\boxed{A = \log_{10}(I_0 / I) = \varepsilon Cl} \qquad \text{.....(14.23)}$$

$\log\frac{I_0}{I}$ को प्रकाशिक घनत्व (optical densit) या एक्सटिंमान (E) कहते है ।

5.2 विधि

इस विधि में किसी विशेष तरंग दैर्ध्य के प्रकाशिक घनत्व को समय के विभिन्न अन्तरालों के साथ ज्ञात किया जाता है । लेम्बर्ट बियर नियम को पहले अवशोषित करने वाली स्पीशीज के तनु सान्द्रता वाले विलयनों की श्रेणी पर प्रयोग किया जाता है । इसके लिए अवशोषकता को प्रत्येक तरंग दैर्ध्य पर नोट कर इनमें किसी एक विलयन की λ अधिकतम (λ_{max}) निर्धारित की जाती है । (चित्र 14.6) इस λ_{max} पर पहले से बनाऐ हुए विलयनों की श्रेणी की अवशोषकता स्पैक्ट्रोफोटोमीटर पर ज्ञात की जाती है । । जैसे जैसे अभिक्रिया बढ़ती है, अभिकारक स्पीशीज की सान्द्रता घटती है।



चित्र (14.6) अवशोषकीय स्पीशीज का स्पैक्ट्रम

माना प्रारंभिक अवशोषकता = A_0

समयान्तराल t पर अवशोषकता = A_t

अभिक्रिया के समाप्त होने पर अवशोषकता = A_∞

अत-: कहा जा सकता है कि

प्रारम्भिक सान्द्रता $a\alpha(A_0 - A_\infty)$ .....(14.24)

तथा समय t पर सान्द्रता (a - x) $\alpha(A_0 - A_\infty)$ .....(14.25)

प्रथम कोटि वेग नियम से-

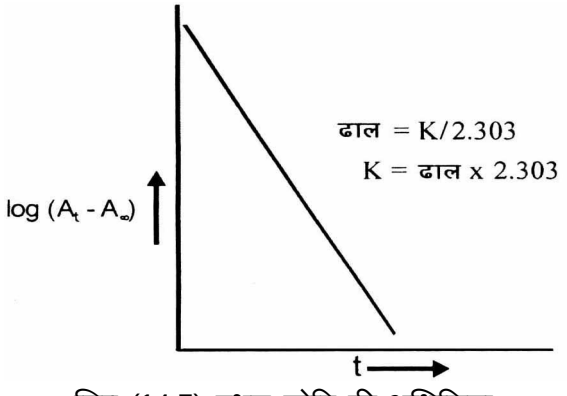
$$K = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x} \qquad .....(14.26)$$

(a) तथा (a- x) का मान मापित अवशोषकता के रूप में लिखने पर -

$$\boxed{K = \frac{2.303}{t}\log\frac{(A_0 - A_\infty)}{(A_t - A_\infty)}} \qquad .....(14.27)$$

समीकरण (14.27) के अनुसार $\log(A_0 - A_\infty$ तथा समय t के मध्य आलेख एक सीधी रेखा देता है।

(चित्र 14.7)



चित्र (14.7) प्रथम कोटि की अभिक्रिया

आलेख के ढाल से प्रथम कोटि वेग नियतांक (K) की गणना की जाती है ।

बोध प्रश्न

(4) निम्नलिखित वाक्यों में सही शब्द / शब्दों का चयन दिए गए कोष्ठक से करते हुए रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिऐ -

(i) स्पैक्ट्रोफोटोमीट्रिक विधि में... ..... प्रकाश की तीव्रता मापी जाती है ।
(अपवर्तित / अवशोषित)

(ii) तरंग दैर्ध्य के प्रकाशिक घनत्व को..... के विभिन्न अन्तरालों के साथ ज्ञात किया जाता है ।
(समय / सान्द्रता)

(iii) जैसे जैसे अभिक्रिया होती है अभिकारक की सान्द्रता .... होती जाती है ।
(बढती / घटती)

(iv) अवशोषकता को..... भी कहते है । (घनत्व / प्रकाशिक घनत्व)

नोट- आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग व 14.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

14.6 सारांश (Summary)

- इस इकाई में आपने रासायनिक बलगतिकी के अध्ययन के लिए विभिन्न विधियों का विस्तृत रूप से अध्ययन किया । चालकतामितीय विधि किसी अभिक्रिया मिश्रण की चालकता का निर्धारण करती है । मिश्रण की चालकता उसमें उपस्थित आयनों की संख्या पर निर्भर करती है । चालकता प्रतिरोध का व्युत्क्रम होती है । इस इकाई में दी गई विभिन्न विधियों में उनके गुण को आरंभ में, समय अन्तरालों में तथा अभिक्रिया के अंत में मापा जाता है । जैसे चालकतामितीय विधि में चालकता मापी जाती है ।
- विभवमितीय विधि में समय के विभिन्न अन्तरालों पर सैल का विभव ज्ञात किया जाता है ।
- संतृप्त इलेक्ट्रॉड का विभव स्थिर रहता है तथा सूचक इलैक्ट्रोड का विभव सान्द्रता के साथ परिवर्तित होता है।
- प्रकाश सक्रिय पदार्थ ध्रुवित प्रकाश के तल को दाँय या बायें घुमाने की प्रवृति रखते है ।
- ध्रुवित प्रकाश के तल को दाई ओर घुमाने वाले यौगिकों को दक्षिण ध्रुवण घूर्णक कहते है तथा बांई ओर घुमाने वाले यौगिको को वामध्रुवण घूर्णक कहते है ।
- स्पेक्ट्रोफोटोमीट्रिक विधि में क्रियाफल के विलयन में विभिन्न तरंग दैर्ध्यों पर अवशोषित प्रकाश की तीव्रता मापी जाती है ।
- अवशोषकता को प्रत्येक तरंग दैर्ध्य पर नोट कर इनमें किसी एक विलयन की λ_{max} निर्धारित की जाती है ।

14.7 शब्दावली (Glossary)

विद्युत धारा	Electricity (electric current)

प्रवाह	Flow
चालकता	Conductance
विद्युत अपघट्य	Electrolyte
अभिगमन	Mobility, transportation, movement
विद्युत चालकता	Electrical conductance
प्रतिरोध	Resistance
व्युतत्क्रम	Opposite
अभिक्रिया मिश्रण	Reaction mixture
पैरा विद्युतांक	Dielectric constant
व्यंजक	Formula
विद्युत वाहक बल	Electromotive force
समयान्तराल	Time interval
तन्त्र	System
लघुगणक	log
प्रकाश सक्रिय पदार्थ	Optically active compound
संचरण	Movement (inparticular direction)
प्रतीपन	Inversion
अवशोषित	Absorbance
मोलर विलोप गुणांक	Molar extinction coefficient
प्रयोग	Test

14.8 संदर्भ ग्रन्थ (Reference books)

1. Elements of Physical Chemistry - Puri, Sharma, Pathania
2. Advanced Physical Chemistry- Gurdeep Raj
3. भौतिक रसायन - डॉ. पी.डी शर्मा, ए.पी. गोयल, दिनेश गुप्ता
4. भौतिक रसायन - डॉ. पी. भागचन्दानी
5. भौतिक रसायन - डॉ. गोरसी डी. कलवानियॉ
6. भौतिक रसायन - डॉ. बघेल, के. सी. गुप्ता, पृथ्वी सिंह
7. Physical Chemistry-Kundu Jain
8. Physical Chemistry-K.L. Kapoor
9. Physical Chemistry- D.V.S. Jain - John
10. Physical Chemistry- Moore
11. Physical Chemistry-G.M. Barrow

14.9 बोध प्रश्नों के उत्तर

(1)	(i) सत्य	(ii) असत्य	(iii) सत्य	(iv) सत्य
(2)	(i) सूचक	(ii) संदर्भ	(iii) विभव	(iv) जोड़ा
(3)	(i) (ग)	(ii) (क)	(iii) (ख)	
(4)	(i) अवशोषित	(ii) समय	(iii) घटती	(iv)प्रकाशिक घनत्व

14.10 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise question)

1. चालकतामिति से आप क्या समझते हैं? चित्र बनाकर विधि का वर्णन कीजिए और बताइऐ कि यह विधि रासायनिक बलगतिकी के अध्ययन में किस प्रकार उपयोगी है?
2. रासायनिक बलगतिकी के अध्ययन हेतु स्पेक्ट्रोमितीय विधि का वर्णन कीजिए ।
3. विभवमिति विधि से रासायनिक बलगतिकी के प्रायोगिक विधि का वर्णन कीजिए ।
4. ध्रुवणमापी विधि की सहायता से प्रथम कोटि वेग स्थिरांक का मान कैसे ज्ञात किया जाता है ?
5. अवशोषकता से आप क्या समझते हैं? लेम्बर्ट बियर नियम द्वारा अवशोषकता एवं पदार्थ की मोलर सान्द्रता में सम्बन्ध स्थापित कीजिए ।
6. ध्रुवणमापी की व्याख्या कीजिए ।
7. दक्षिण घुवण घूर्णक यौगिक व वामध्रुवण घूर्णक यौगिक से आप क्या समझते है?
8. सूचक व संदर्भ इलेक्ट्रॉड में अन्तर स्पष्ट कीजिए ।
9. चालकता से आप क्या समझते हैं? चालकता व सान्द्रता में रेखीय सम्बन्ध रथापित कीजिए ।
10. फीनोल के ब्रोमीनीकरण को विभमितीय विधि द्वारा समझाइऐ ।

इकाई - 15

रासायनिक बलगतिकी भाग-IV

Chemical Kinetics Part-IV

इकाई की रूपरेखा

15.0 उद्देश्य

15.1 प्रस्तावना

15.2 अभिक्रिया वेग पर ताप का प्रभाव

15.2.1 आर्हीनियस सिद्धान्त की परिकल्पनाएँ

15.2.2 आर्हीनियस समीकरण

15.2.3 सक्रियण ऊर्जा व सक्रियत संकर

15.2.4 सक्रियत संकर के लक्षण

15.3 दृढ़ गोले मॉडल के आधार पर सरल संघट्टन सिद्धान्त

15.3.1 आधारभूत सिद्धान्त

15.3.2 सिद्धान्त का गणितीय रूप

15.3.3 संघट्टवाद की सीमाएँ

15.4 संक्रमण अवस्था का सिद्धान्त

15.4.1 सिद्धान्त के मूलभूत अभिगृहीत

15.4.2 सिंद्धान्त का गणितीय रूप

15.4.3 संघट्टवाद व परम अभिक्रिया वेग सिद्धान्त की तुलना

15.5 साम्य स्थिरांक व ऊष्मागतिकीय पहलू पर आधारित वेग स्थिरांक का व्यंजक

15.6 सारांश

15.7 शब्दावली

15.8 संदर्भ मथ

15.9 बोध प्रश्नों के उत्तर

15.10 अभ्यासार्थ प्रश्न

15.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पायेंगे-

(1) अभिक्रिया वेग पर ताप का प्रभाव ।

(2) आर्हीनियस सिद्धान्त की संकल्पनाएँ ।

(3) रासायनिक अभिक्रियाओं के सिद्धान्त व सीमाएँ ।

(4) विभिन्न तापों पर अणुओं का ऊर्जा विभाजन ।

(5) सक्रियण ऊर्जा व देहली ऊर्जा में अन्तर ।

15.1 प्रस्तावना (Introduction)

पिछली इकाइयों में आप रासायनिक बलगतिकी के विभिन्न पदों का विस्तृत रूप से अध्ययन कर चुके है । अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले विभिन्न कारक आप इकाई 12 में पढ चुके है । बलगतिकी का मुख्य उद्देश्य विभिन्न परिस्थितियों में अभिक्रिया के वेग का मापन करना है । वेग से हमें अभिक्रिया के पथ का ज्ञान होता है और इससे हम अभिक्रिया की क्रियाविधि को समझा सकते हैं ।

अभिक्रिया में विभिन्न प्रकार के वेग होते है जैसे तात्क्षणिक वेग, प्रारम्भिक वेग तथा विशिष्ट अभिक्रिया वेग । जैसे जैसे अभिक्रिया आगे बढती है अभिकारक की सान्द्रता कम होती जाती है तथा उत्पाद की सान्द्रता बढती जाती है । वेग को प्रभावित करने वाले विभिन्न कारकों में एक बहुतमहत्वपूर्ण कारक है ताप । इस इकाई में आप ताप किस प्रकार अभिक्रिया वेग को प्रभावित करता है यह अध्ययन करेंगे । अभिक्रिया के वेग पर ताप का अत्यधिक प्रभाव पड़ता है । इकाई 12 में आप पढ चुके है कि यदि किसी अभिक्रिया में 10^0 ताप की वृद्धि की जाएँ तो अभिक्रिया वेग 2-3 गुना अधिक हो जाता है । ताप के इस प्रभाव को तापमान गुणांक कहते है । इस इकाई में आप इस प्रभाव के कारण को आर्हीनियस सिद्धान्त द्वारा विस्तृत रूप से समझ सकेंगे । अभिक्रिया के वेग क्रियाकारकों की प्रकृति, सान्द्रता, ताप आदि पर किस प्रकार निर्भर करते है, इसकी व्याख्या टक्करों के सिद्धान्त द्वारा इस इकाई में दी गई है ।

15.2 अभिक्रिया वेग पर ताप का प्रभाव (Effect of temprature on reaction rate)

सामान्यत: यह देखा गया है कि अभिक्रिया दर ताप के बढने से बढ़ती है । एक अनुमानिक निष्कर्ष के अनुसार 10^0ताप बढ़ने पर अभिक्रिया वेग या विशिष्ट अभिक्रिया वेग लगभग दुगुना या तिगुना हो जाता है । यदि t^0 ताप पर किसी अभिक्रिया का वेग स्थिरांक K_t हो और उससे 10^0अधिक ताप अर्थात् $(t + 10^0)$ पर उसका वेग स्थिरांक K_{t+10} हो तो उस अभिक्रिया के लिए-

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} \approx 2 \text{ से } 3 \text{ गुना} = \text{ताप गुणांक} \qquad \text{....(151)}$$

(Temprature Coefficient)

10^0 ताप के अन्तर पर वेग स्थिरांकों के अनुपात को तापमान गुणांक कहा जाता है । अधिकतर रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए ताप गुणांक का मान 2 व 3 के मध्य होता है ।

तापमान गुणांक का मान सदैव 2-3 नहीं होता है, कभी इसका मान काफी उच्च होता है, जैसे $(COOK)_2 + Br_2 \rightarrow 2CO_2 + 2K\ Br$; तापगुणांक =6 और कभी ताप गुणांक का मान 1 से भी कम होता है जैसे $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$: ताप गुणांक < 1

ऐसे कुछ अपवादों को छोड़कर सामान्यतया तापमान गुणांक का मान 2-3 के बीच होता है । यह एक आश्चर्यजनक तथ्य है । अभिक्रिया के वेग नियतांक की ताप पर निर्भरता को सर्वप्रथम वान्ट

हॉफ ने सन् 1887 में दिया जिसका आर्हीनियस ने सन् 1889 में विस्तार किया और एक मात्रात्मक सिद्धान्त विकसित किया ।

आर्हीनियस ने प्रायोगिक आधार के द्वारा वेग नियतांक तथा परमताप के मध्य एक सम्बन्ध बताया की-

$$\frac{dInkc}{dt} = \frac{\Delta E}{RT^2} \qquad \text{.....(15.2)}$$

अर्थात् किसी अभिक्रिया का ताप बढ़ाने पर उसके वेग में चिरद्यातांकी वृद्धि (exponential increase) होती है । समीकरण (15.2) को हल करके निम्न समीकरण दिया -

$$\boxed{K = Ae^{-Ea/RT}} \qquad \text{.....(15.3)}$$

उपरोक्त समीकरण (15.3) को आर्हीनियस समीकरण करते है । जहाँ

K = 1 परम ताप पर अभिक्रिया वेग नियतांक

A = आवृत्ति गुणांक (Frequenency factor)

Ea = सक्रियण ऊर्जा (Energy of activation)

T = परम ताप

R = गैस नियतांक

आर्हीनियस का यह सिद्धान्त कुछ संकल्पनाओं पर आधारित है ।

15.2.1 आर्हीनियस सिद्धान्त की संकल्पनाएँ

(Postulates of Arrhenius theory)

आर्हीनियस सिद्धान्त की प्रमुख संकल्पनाएँ निम्न है -

i) अभिकारकों के सभी अणुओं की ऊर्जा समान नहीं होती है । कुछ अणु कम ऊर्जा वाले होते है तो कुछ अणु उच्च ऊर्जा वाले होते है ।

ii) केवल उन्हीं अणुओं की टक्करों से उत्पाद बनते है जो ऊर्जा की निश्चित मात्रा से उच्च ऊर्जा वाले होते है । उन अणुओं को **सक्रिय अणु** (active molecules) कहते है ।

iii) वह न्यूनतम अतिरिक्त ऊर्जा जो अभिकारक अणुओं को क्रिया करने के लिए आवश्यक होती है **सक्रियण ऊर्जा** (energy of activation - Ea) कहलाती है । वे अणु जो इस न्यूनतम सक्रियण ऊर्जा को रखते है वह **सक्रियत अणु** (active molecules) कहलाते है ।

iv) अणु परस्पर टकराकर ऊर्जा प्राप्त करते है और सक्रियण ऊर्जा के स्तर तक पहुँचते है ।

v) किसी अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा का मान जितना कम होगा, उसमें सक्रिय अणुओं की संख्या उतनी ही अधिक होगी ।

vi) सक्रिय अणुओं की संख्या जितनी अधिक होगी अभिक्रिया का वेग उतना ही अधिक होगा ।

vii) ताप के बढ़ाने से सक्रिय अणुओं के अनुपात में महत्वपूर्ण वृद्धि होती है ।

viii) सक्रिय अणु परस्पर टकराकर उच्च ऊर्जा युक्त सक्रियत संकुल बनाते है, जो ऊर्जा युक्त करके उत्पाद में परिवर्तित हो जाता है ।

ix) अभिकारकों के सामान्य अणुओं एवं सक्रिय अणुओं के मध्य साम्य स्थापित होता है ।

बोल्टजमान के अनुसार, किसी तंत्र में सक्रियत अणुओं की संख्या तथा अभिकारक के कुल अणुओं की संख्या का अनुपात निम्न समीकरण द्वारा दिया जा सकता है -

$$\frac{\text{सक्रियत अणुओं की संख्या}}{\text{अभिकारक के कुल अणुओं की संख्या}} = e - Ea/RT \qquad .....(15.4)$$

अभिक्रिया का वेग α सक्रियत अणुओं की संख्या या सान्द्रता

अत: अभिक्रिया का वेग=Ax सक्रियत अणुओं की संख्या या सान्द्रता ...(15.5)

द्रव्यानुपाती नियम के अनुसार -

अभिक्रिया वेग= Kx अभिकारक के कुल अणुओं की संख्या या सान्द्रता ...(15.6)

अत: समीकरण (15.5) व (15.6) के अनुसार -

A x सक्रियत अणुओं की संख्या = Kx अभिकारक के कुल अणुओं की संख्या सक्रियत अणुओं की संख्या

अथवा $\frac{\text{सक्रियत अणुओं की संख्या}}{\text{अभिकारक के कुल अणुओं की संख्या}} = \frac{K}{A}$ .....(15.7)

समीकरण (15.7) का मान (15.4) में रखने पर -

$$\frac{K}{A} = e^{Ea/RT}$$

अथवा $\boxed{K = Ae^{-Ea/RT}}$ यह आर्हीनियस का समीकरण है ।

15.2.2 आर्हीनियस समीकरण (Arrhenius eqation,)

ताप का अभिक्रिया के वेग पर प्रभाव आर्हीनियस समीकरण द्वारा निम्न प्रकार बताया जा सकता है-

माना कि एक उत्कमणीय अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है -

$$A + B \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

($K_1 \rightarrow$ अग्र अभिक्रिया का वेग नियतांक)

($K_2 \rightarrow$ प्रतीप अभिक्रिया का वेग नियतांक)

अग्रभिक्रिया का वेग = $K_1[A][B]$

प्रतीप अभिक्रिया का वेग = $K_2[A][B]$

साम्यावस्था पर अग्र अभिक्रिया का वेग प्रतीप अभिक्रिया द्वारा संतुलित कर लिया जाता है, अत:

$$K_1[A][B] = K_2[A][B] \qquad .....(15.8)$$

अथवा $\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$ .....(15.9)

वान्ट हॉफ समीकरण के अनुसार -

$$\frac{dInK}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \qquad (E \rightarrow \text{सक्रियण ऊर्जा}) \qquad .....(15.10)$$

समीकरण (15.9) को (1510) में रखने पर -

$$\frac{dInK_1 / K_2}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}$$

$$\frac{dInK_1}{dT} - \frac{dInK_2}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad \text{.....(15.11)}$$

समीकरण (15.11) को दो समीकरणों में विभाजित करने पर

$$\frac{dInK_1}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} + X \quad \text{.....(15.12)}$$

$$\frac{dInK_2}{dT} = \frac{\Delta E_2}{RT^2} + X \quad \text{.....(15.13)}$$

(ΔE = ऊर्जा में परिवर्तन)

(X= स्थिरांक)

चूंकि X एक स्थिरांक है जो ताप पर निर्भर नहीं करता अत: उपरोक्त समीकरण (15.12) व (15.13) निम्न प्रकार से लिख सकते है -

$$\frac{dInK_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \text{.....(15.14)}$$

$$\frac{dInK_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} \quad \text{.....(15.15)}$$

समाकलन करने पर -

$$InK_1 = \frac{-E_1}{RT} + C \quad \text{.....(15.16)}$$

(C $\rightarrow$ - समाकलन स्थिरांक)

$$InK_1 = \frac{-E_1}{RT} + C \quad \text{.....(15.17)}$$

समीकरण (15.16) व (15.17) को चिरघातांकी रूप में लिखने से निम्न समीकरण प्राप्त होगा -

$$K_1 = Ae^{-Ea_1/RT}$$

$$K_2 = Ae^{-Ea_2/RT}$$

सामान्य समीकरण निम्न है

$$\boxed{K = Ae^{-E/RT}} \quad \text{.....(15.18)}$$

समीकरण (15.18) ही आर्हीनियस समीकरण कहलाती है ।

जहाँ A $\rightarrow$ -5 आवृत्ति गुणांक

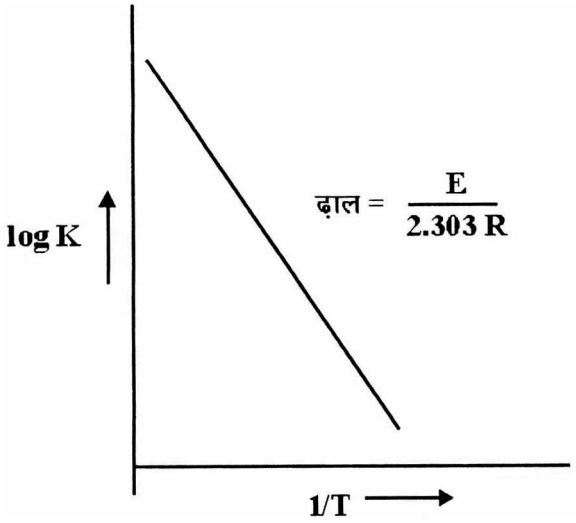
E $\rightarrow$ सक्रियण ऊर्जा

समीकरण (15.18) का लॉग लेने पर -

$$InK = InA = \frac{E}{RT}$$

अथवा $\log K = \log A = \frac{E}{2.303RT}$ .....(15.19)

यदि log K और 1/T के बीच वक्र खींचा जाय तो अधिकांश अभिक्रियाओं के लिए सीधी रेखा प्राप्त होती है । (चित्र 151)



चित्र 15.1 आर्हीनियस वक्र

समीकरण (15.19) से सक्रियण ऊर्जा की गणना की जा सकती है । माना K_1 और K_2 विभिन्न ताप T_1 v T_2 पर वेग स्थिरांक है । समीकरण (15.19) को निम्न रूप से लिखा जा सकता है -

$$\log K_1 = \log A = \frac{E}{2.303RT_1} \qquad \text{.....(15.20)}$$

$$\log K_2 = \log A = \frac{E}{2.303RT_2} \qquad \text{.....(15.21)}$$

समीकरण (15.21) को समीकरण (15.20) में से घटाने पर -

$$\log K_1 - \log A = \frac{E}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1}\frac{-1}{T_2}\right]$$

अथवा $$\boxed{\text{og}\frac{K_1}{K_2} = \frac{-E}{2.303R}\left[\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}\right]} \qquad \text{.....(15.22)}$$

इस प्रकार समीकरण (15.22) की सहायता से K_1 व K_2 का मान दो तापों T_1 व T_2 पर पता होने से, सक्रियण ऊर्जा (E) की गणना की जा सकती हैं ।

15.2.3 सक्रिण ऊर्जा व सक्रियत संकर (Activation energy and activated complex)

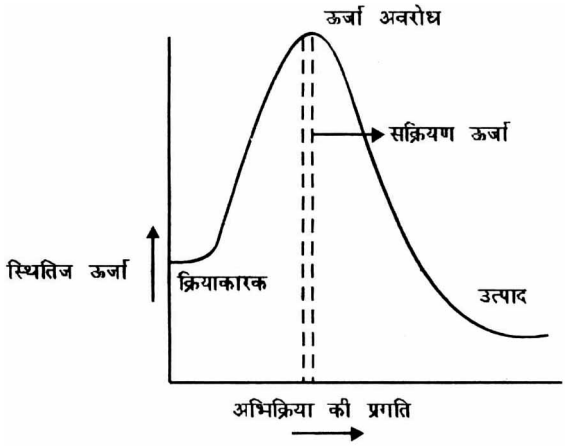
आर्हीनियस ने कहा कि कोई भी क्रियाकारक तब तक उत्पाद में परिवर्तित नहीं हो पाता जब तक कि वह एक ऊर्जा अवरोध को पार न कर ले । किसी भी रासायनिक अभिक्रिया को होने के लिए यह आवश्यक हैं कि अभिकारकों के अणु आपस में टकराकर एक निश्चित न्यूनतम ऊर्जा को प्राप्त करें । वह न्यूनतम ऊर्जा जो अणुओं के साथ होने पर रासायनिक क्रिया को फलीभूत कर देती है, **देहली ऊर्जा** (Threshold energy) कहलाती है । वे अणु जो देहली ऊर्जा से कम ऊर्जा रखते हैं उन्हें अभिक्रिया

करने हेतु अतिरिक्त ऊर्जा प्राप्त करनी होती है और यह अतिरिक्त ऊर्जा **सक्रियण ऊर्जा** कहलाती है । इसको निम्न प्रकार परिभाषित किया जा सकता है -

"उस न्यूनतम ऊर्जा को **सक्रियण ऊर्जा** (Activation energy) कहते है जो क्रियाकारक अणुओं को क्रिया करने के लिए आवश्यक हो और जो इन्हें पारस्परिक टक्करों से प्राप्त होती हो ।" अत:

सक्रियण ऊर्जा = देहली ऊर्जा - सामान्य अणुओं की ऊर्जा

इसका तात्पर्य यह है कि अभिकारकों को उत्पाद में परिवर्तित होने के लिए उनके बीच के ऊर्जा रोधी को पार करना होता है । इन ऊर्जारोध को पार करने के लिए अणुओं की ऊर्जा तापक्रम में वृद्धि करके बढ़ायी जा सकती है और ये अणु ऊर्जा अवरोध के शिखर पर पहुँच जाते है और उत्पाद बनाकर ऊर्जा को मुक्त करते है । (चित्र 15.2)



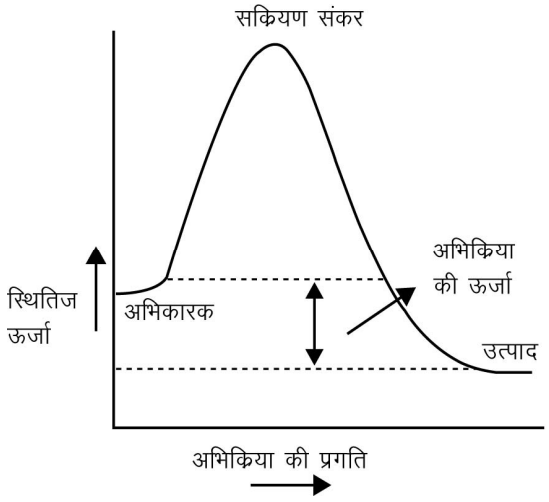
चित्र 15.2 अभिक्रिया ऊर्जा चित्र

चित्र में स्पष्ट है कि ऊर्जा अवरोध को पार किए बिना कोई क्रियाकारक उत्पाद में परिवर्तित नहीं हो सकता । यह भी कह सकते है कि सक्रियण ऊर्जा के बराबर ऊर्जा उपलब्ध कराए बिना कोई अभिक्रिया सम्पन्न नहीं हो सकती है ।

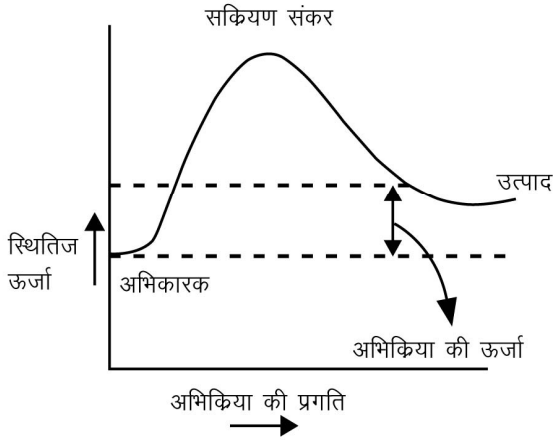
जब अभिकारकों की ऊर्जा अवरोध शिखर पर पहुँच जाती है तो उत्पाद बनने एवं सक्रियत अणुओं के मध्य एक ऐसी अवस्था आती है जिसमें सभी परमाणुओं के मध्य केवल आशिक बन्ध होता है । इस अवस्था को **संक्रमण अवस्था** (Transition Stage) कहते है तथा तंत्र को **सक्रियत संकर** (activated complex) कहते है । यही यह ध्यान देने योग्य है कि सक्रियत संकर और सक्रियत अणुओं की ऊर्जा समान होती है ।

क्रियाकारक $\rightarrow$ (सक्रियत संकुल) $\rightarrow$ उत्पाद

जिन अभिक्रियाओं में उत्पादों की रान्थैल्पी का मान क्रियाकारकों की एन्थैल्पी से अधिक हो, ऐसी अभिक्रिया के सम्पन्न होने में पारिपार्शिविक (Surrounding) से ऊष्मा का शोषण होता है । अत: इन्हें **ऊष्माशोषी** (endothermic) अभिक्रिया कहते है । इसके विपरीत जिस अभिक्रिया के उत्पादों की रान्थैल्पी क्रियाकारकों की एन्थैल्पी से कम होती है, उनके सम्पन्न होने में ऊष्मा मुक्त होती है उन्हें **ऊष्माक्षेपी** (exothermic) अभिक्रिया कहते है । चित्र (15.3) व (15.4)



चित्र 15.3 ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया

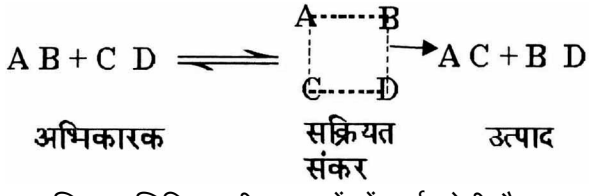


चित्र 15.4 ऊष्माशोषी अभिक्रिया

ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए Ea (उत्पाद) < Ea (अभिकारक)

ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए Ea (अभिकारक) < Ea(उत्पाद)

उपरोक्त क्रिया को निम्न उदाहरण द्वारा समझा जा सकता है -



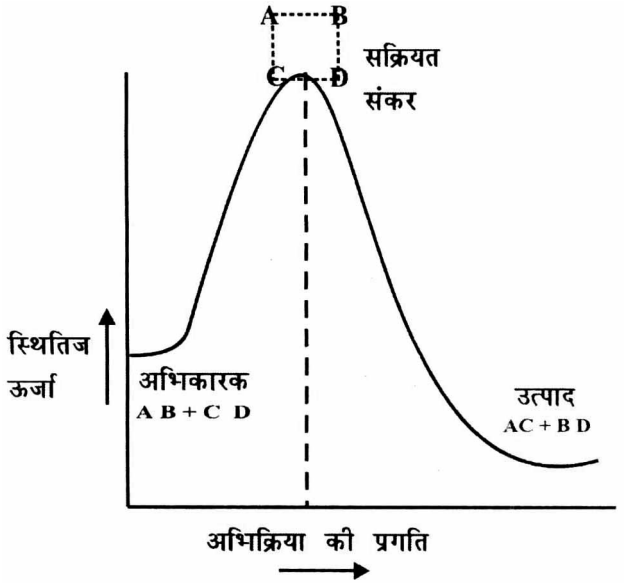
सम्पूर्ण रासायनिक अभिक्रिया तीन चरणों में पूर्ण होती है -

(1) अभिकारक के अणु सक्रियत होने के लिए ऊर्जा का अवशोषण करते है ।

(2) सक्रियत अणु मिलकर सक्रियत संकर का निर्माण करते है ।

(3) सक्रियत संकर उत्पादों में टूट जाता है ।

ऊर्जा परिवर्तन की दृष्टि से हम कह सकते है कि जब AB और CD पास आते है तो तन्त्र की स्थितिज ऊर्जा में वृद्धि होती है । अभिकारक एक ऐसी अवस्था में परिवर्तित हो जाते है जिसकी ऊर्जा अभिकारक और उत्पाद दोनों से अधिक होती है । ऐसी अवस्था को **संक्रमण अवस्था** कहते है । इस अवस्था में AB व CD के मध्य अणुओं का बल निर्बल हो जाता है । इसके साथ ही A और C, तथा B और D के मध्य आशिक बन्ध बनने की प्रवृत्ति जागृत होती है । इस प्रकार इन निर्बल बंधों से बंधा यौगिक **"सक्रियत संकर"** प्राप्त होता है । चूंकि इसकी सक्रियण ऊर्जा बहुत अधिक होती है तो यह जल्द ही उत्पाद में परिवर्तित होना चाहता है । सक्रियत संकर का विन्यास अस्थाई होता है तथा यह तुरन्त ही अभिकारक या उत्पाद में विघटित हो जाता है । (चित्र 15.5)



चित्र 15.5 रासायनिक अभिक्रिया के लिए त्रिपदीय प्रक्रम व सक्रियत संकर

15.2.4 सक्रियत संकर के लक्षण (Features of activated complex)

इस इकाई के भाग (15.2.3) में आप सक्रियण ऊर्जा व सक्रियत संकर के बारे में विस्तृत रूप से जानकारी ले चुके है । सक्रियत संकर के मुख्य लक्षण निम्न है -

1) कोई भी अभिकारक जब उत्पाद में परिवर्तित होता है तब वह एक माध्यमिक अवस्था से गुजरता है । इस अवस्था का एक विशेष संरूपण होता है और तन्त्र को इस अवस्था में सक्रियत संकर कहते है ।
2) यह एक उच्चतम स्थितिज ऊर्जा वाली अवस्था होती है । (चित्र 155)
3) यह स्वयं एक न्यूनतम ऊर्जा की स्थिति में होता है ।
4) इसकी ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर या अधिक होती है ।
5) इसमें अदृश्य बन्ध होते है और उसका वियोजन एकाणुक प्रक्रम होता है ।
6) इसका जीवन अल्पकालिक अल्पकालीन होता है और इससे उत्पाद अथवा वापस अभिकारक एक निश्चित वेग से बनते है ।

नोट:- इकाई के भाग (15.2.2) में दिए गए आर्हीनियस समीकरण की उपयोगिता को आप निम्न उदाहरण द्वारा समझ सकते है

उदाहरण 15.1 हेक्साएक्वोक्रोमियम आयन (III) तथा थायोसायनेट आयनों की क्रिया संकुल आयन का बनना निम्न वेग द्वारा संचालित होता है -

$[Cr\ (H_2O)_6]^{+3} + SCN^- \rightarrow [Cr\ (H_2O)_5\ (SCN)]^{+2}$

वेग = $K\ [Cr(H_2O_6)]^{+3}\ [SCN]$

24^0 पर वेग स्थिरांक का मान 2.0×10^{-6} Lit mol^{-1} S^{-1} तथा 40^0 C par 2.2×10^{-6} Lit mol^{-1} S^{-1} है। E_a (सक्रियण ऊर्जा) का मान परिकलित कीजिए । (R= 1.98 cal/mol deg)

हल - दिया गया है -

$K_1 = 2.0 \times 10^{-6}$ Lit mol^{-1} S^{-1}

$K_2 = 2.0 \times 10^{-5}$ Lit mol^{-1} S^{-1}

$T_1 = 24 + 273 = 297$ K

$T_2 = 40 + 273 = 313$ K

$$\log\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{-E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log\left(\frac{2.0x10^{-6}}{202x10^{-5}}\right) = \frac{-E_a}{2.303x1.98}\left[\frac{1}{297} - \frac{1}{313}\right]$$

$$\log\left(\frac{2.2\times10}{2.0}\right) = \frac{Ea}{2.303\times1.98}\left(\frac{313-297}{297\times313}\right)$$

$$\log 11 = \frac{Ea}{2.303\times1.98}\left(\frac{16}{92961}\right)$$

$$1.0414 = \frac{Ea}{4.56}\left(\frac{16}{92961}\right)$$

$$Ea = \frac{1.0414x4.56x92961}{16}$$

$$Ea = 27.59 \text{ KCal/mol}$$

उदाहरण 15.2 एक अभिक्रिया के लिए 20^0C तथा 40^0C पर वेग स्थिरांकों का मान क्रमश 1.6 x 10^{-3} lit/mol/S तथा 1.625 x 10^{-2} lit/mol/S हैं । सक्रियण ऊर्जा का परिकलन कीजिए । (R = 1 .98 cal/mol/deg)

हल : दिया गया है -

$K_1 = 1.6 \times 10^{-3}$ lit/mol/sec

$K_1 = 1.625 \times 10^{-2}$ lit/mol/sec

$T_1 = 20 + 273 = 293$ K

$T_2 = 40 + 273 = 313$ K

$$\log\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{-E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log\left(\frac{1.6x10^{-3}}{1.625x10^{-2}}\right) = \frac{-Ea}{2.303x1.98}\left[\frac{1}{293} - \frac{1}{313}\right]$$

अथवा

$$\log\left(\frac{1.625\times10}{1.6}\right) = \frac{Ea}{2.30\times1.98}\left(\frac{313-293}{293\times313}\right)$$

$$1.0068 = \frac{Ea}{4.56}\left(\frac{20}{91709}\right)$$

$$Ea = \frac{1.0068x4.56x91709}{20}$$

Ea= 21.05 cal/mol.

बोध प्रश्न

(1) यही कुछ शब्द दिए जा रहे है । इन शब्दों की सहायता से आगे दिए गए वाक्यों के रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए

(i) 10^0 ताप के अन्तर पर वेग स्थिरांकों के अनुपात को ..... कहते है । (व्यंजक/तापमान गुणांक)

(ii) वह न्यूनतम ऊर्जा जो क्रियाकारक को क्रिया करने के लिए आवश्यक होती है ऊर्जा कहलाती है । (देहली / सक्रियण)

(iii) जिन अभिक्रियाओं के सम्पन्न होने में ऊर्जा मुक्त होती है उन्हें ..... अभिक्रिया कहते है । (ऊष्माक्षेपी/ऊष्माशोषी)

(iv) संक्रमण अवस्था में क्रियाकारकों की ऊर्जा उत्पाद व अभिकारक दोनों से..... होती है । (कम/अधिक)

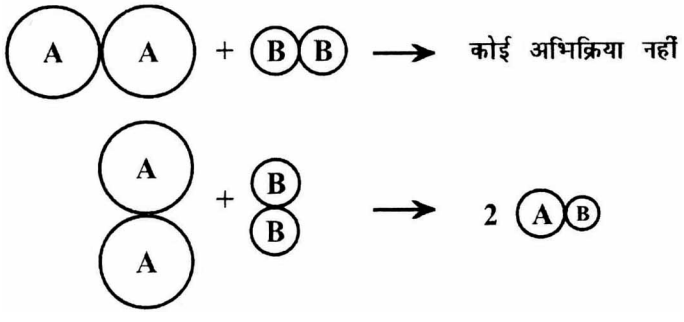
नोट:- आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 15.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

15.3 "दृढ़ गोले" मॉडल के आधार पर सरल संघट्टन सिद्धान्त

(Simple collision theory based on “Hard Sphere" model)

जैसा कि पहले बताया जा चुका है कि आर्हीनियस समीकरण ताप के साथ अभिक्रिया के वेग मे परिवर्तन को बताता है परन्तु इसका कोई सैद्धान्तिक आधार नहीं दिया गया । इसी कारण वैज्ञानिकों ने पहला प्रतिरूप विकसित किया । वह पहला सिद्धान्त संघट्टवाद है ।

15.3.1 आधारभूत सिद्धान्त - अभिक्रिया के वेग क्रियाकारकों की प्रकृति, सान्द्रता दाब व ताप पर किस प्रकार निर्भर करते है इसकी व्याख्या टक्करों के सिद्धान्त द्वारा की जा सकती है । यह सबसे पुराना सिद्धान्त है जिसके अनुसार क्रियाकारक के अणु जब तक परस्पर उपयुक्त दिशा में ना टकराएँ तब तक अभिक्रिया सम्पन्न नहीं हो सकती । चित्र (15.6)



चित्र (15.6) टक्करों की उपयुक्त दिशा का अभिक्रिया वेग पर प्रभाव

अणुओं की उपयुक्त दिशा की टक्कर के साथ साथ यह भी जरूरी है कि अणुओं में इतनी ऊर्जा होनी चाहिए कि वे सक्रियत संकर बना सके । (चित्र 157)

चित्र (15.7) पर्याप्त ऊर्जा वाले अणुओं का उत्पाद में बनना

अत: इस सिद्धान्त के अनुसार द्वि अणुक अभिक्रियाओं के सम्पन्न होने के लिए निम्न परिस्थितियाँ आवश्यक है -

1) क्रियाकारको के मध्य प्रत्यास्थ टक्करें ।

2) क्रियाकारक अणुओं का उपयुक्त अभिविन्यास ।

3) टक्करों के समय अणुओं की ऊर्जा पर्याप्त होनी चाहिए ताकि वह सक्रिय अवस्था में हो क्योंकि सक्रिय अणुओं के मध्य टक्करों के परिणामस्वरूप ही क्रियाफल बनते है ।

15.3.2 सिद्धान्त का गणितीय रूप (Mathematical form of the principle)

एक सामान्य अभिक्रिया में

$$A + B \rightarrow C + D$$

अभिक्रिया में अभिकारक A के भाग लेने वाले अणु = N_A

अभिक्रिया में अभिकारक 8 के भाग लेने वाले अणु = N_B

टक्करों की कुल सम्भावना= (N_A N_B) प्रति cm^{-3}

यदि माना जाय कि अभिक्रिया पात्र का आयतन स्थिर है तो मिश्रण में A व B की परस्पर होने वाली टक्करों की संख्या को निम्न समीकरण द्वारा समझाया जा सकता है -

$$Z_{AB} = N_A N_B \sigma^2_{AB} \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \quad \text{.....(15.23)}$$

जहाँ Z_{AB} = टक्करों की संख्या

σ_{AB} = औसत व्यास

m_A व m_B = अणु A व B के क्रमश: आणविक द्रव्यमान

टक्कर सिद्धान्त के अनुसार -

किसी अभिक्रिया का वेग= [प्रति सेकण्ड प्रति cm^3 टकराने वाले अणुओं की संख्या] x

[प्रभावी टक्करों का अंश]

अथवा $$\frac{-dn}{dt} = Z_{AB} x e^{-E/RT} \quad \text{.....(15.24)}$$

$$\frac{-dn}{dt} = N_A N_B \sigma_{AB}{}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} .e^{-E/RT}$$

अथवा .....(15.25)

एक सामान्य अभिक्रिया के लिए वेग का मान होता है -

$$\frac{-dn}{dt} = K[A][B]$$ (K= विशिष्ट अभिक्रिया वेग)

अथवा $$\frac{-dn}{dt} = N_A N$$ (A व B की सान्द्रतायें ओर N_A व N_B) .....(15.26)

समीकरण (15.25) थे (15.26) से

$$K = \sigma_{AB} \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} .e^{-E/RT}$$

अथवा $$K = A' T^{1/2} e^{-E/RT}$$ .....(15.27)

जहाँ $$A' = \sigma^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2}$$

समीकरण (1527) का लघुगणक लेने पर -

$$InK = InA' + \frac{1}{2} InT - \frac{E}{RT}$$ .....(15.28)

उपरोक्त समीकरण को के सापेक्ष अवकलित करने पर -

$$\frac{dInK}{dT} = \frac{E +_{1/2} RT}{RT^2} = \frac{E}{RT^2} + \frac{1}{RT}$$

चूंकि अधिकांशतः $\frac{1}{RT}$ का मान $\frac{E}{RT^2}$ की तुलना में बहुत कम होता है अत

$$\boxed{\frac{dnK}{dt} = \frac{E}{RT^2}}$$ .....(15.29)

यह वही समीकरण है जो मूलरूप में आर्हीनियस द्वारा सुझायी गई थी ।

यदि क्रियाकारक पदार्थ में एक ही प्रकार के अणु विद्यमान हो तो -

A + B $\rightarrow$ उत्पाद

वेग - $$\frac{-dn}{dt} = K[A][A] = KN_A{}^2$$

प्रति सेकण्ड प्रति cm^3 टक्करों की संख्या = Z_{AA}

$$Z_{AA} = N_A^2 \sigma^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2}$$ ..... (15.30)

अथवा $$Z_{AA} = 4N_A^2 \sigma^2 \left\{ \frac{\pi kT}{m_A} \right\}^{1/2}$$

इसी अभिक्रिया के लिए हम लिख सकते है कि

$$K = 4\sigma^2 \left\{ \frac{\pi kT}{m_A} \right\}^{1/2} .e^{-ERT}$$

$$\boxed{K = Ze^{-E/RT}} \quad \text{.....(15.31)}$$

उपरोक्त समीकरण आर्हीनियस समीकरण ही है जहाँ Z =A है । इस प्रकार टक्करों के सिद्धान्त से आर्हीनियस सिद्धान्त को अच्छी तरीके से समझा जा सकता है ।

15.3.3 संघट्टवाद की सीमाएँ (Limitation of Collision theory)

1) संघट्टवाद सिद्धान्त के आधार पर की गई गणना द्वारा ज्ञात किया गया k का मान कई अभिक्रियाओं में प्रायोगिक मानों से काफी भिन्न पाया गया ।
2) वह इसीलिए क्योंकि सभी अणुओं का व्यवहार दृढ़ गोलों जैसा नहीं होता है । कई सरल अणु तो इस प्रकार का व्यवहार कर लेते है परन्तु जटिल अणुओं इस प्रकार का व्यवहार नहीं करते ।
3) कई अणुआं में स्थानान्तरीय ऊर्जा के साथ साथ कम्पन व घूर्णन ऊर्जा भी होती है ।
4) k का मान निकालते समय हमें सभी ऊर्जाओं का ध्यान रखना पड़ेगा ।

इसी कारण संघट्टवाद के समीकरण में संशोधन किया गया - =

$$\boxed{k = PZe^{-E/RT}} \quad \text{....(15.32)}$$

(जहाँ P = प्रायिकता गुणांक
Probality factor
या त्रिविम गुणांक Steric factor)

यह त्रिविम गुणांक अणुओं की त्रिविमीय ज्यामिति व सक्रियण की एण्ट्रॉपी से सम्बन्धित होता है । इस समीकरण को प्रयोग में लाने से परिकलित मान प्रायोगिक मानों से बहुत मेल खाने लगे । समीकरण (15.32) को संशोधित संघट्टवाद का रामीकरण (Modified equation for collision theory) कहते है ।

बोध प्रश्न

(2) निम्नलिखित कथनों के लिए सत्य/असत्य बताइएं

(i) अभिकारकों को उत्पाद में परिवर्तित होने के लिए उचित दिशा में ..... जरूरी है ।

(ii) ताप का अभिक्रिया वेग पर प्रभाव..... समीकरण द्वारा समझा जा सकता है।

(iii) त्रिविम गुणांक अणुओं की ज्यामिति व ..... से सम्बन्धित होता है ।

(iv) स्थानान्तरीय ऊर्जा के साथ अणुओं में कम्पन व ..... ऊर्जा भी होती है ।

नोट :- आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 15.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

15.4 सक्रमण अवस्था का सिद्धान्त (साम्य परिकल्पना)

(Transition state theory) (equilibrium hyposthesis)

सन् 1935 में आयंरिग इवान्स व पोलाइनी द्वारा निरपेक्ष अभिक्रिया वेग को निर्धारित करने के लिए संक्रमण अवस्था की परिकल्पना दी गई । संक्रमण अवस्था में अभिकारक व उत्पाद को अलग अलग मानते हुए, इस सिद्धान्त के अनुसार ऊष्मीय वेग नियतांक का मान दिया गया ।

15.4.1 सिद्धान्त के मूल अभिगृहीत (Postulates of principls)

1) नाभिकीय व इलेक्ट्रॉनीय गति के बीच का अन्तर क्वाण्टम यांत्रिकी के बॉर्न ऑपेनर सन्निकट (Born openheimer approximation) के बराबर होता है ।
2) अभिकारक अणु बोल्जमान वितरण नियम के अनुसार अपनी अपनी अवस्थाओं में वितरित हो जाते है ।
3) क्रियाकारक अणुओं को उत्पाद में परिवर्तित होने के पहले सक्रियत संकुल बनाना आवश्यक होता है ।
4) सक्रियत संकुल बनने की संभावना तब बनती है जब क्रियाकारक अणु परस्पर उपयुक्त दिशा में टकराते है ।
5) क्रियाकारक व सक्रियत संकुल के मध्य एक साम्य स्थापित होता है ।
6) संक्रमण अवस्था में टूटने वाला बन्ध पूर्णत: टूटा हुआ नहीं होता है वरन् टूटने की प्रक्रिया में होता है जबकि नया बनने वाला बन्ध पूर्णत: बना हुआ नहीं होता वरन् बनने की प्रक्रिया में होता है । अत: दोनों ही बन्ध दुर्बल अवस्था में होते है ।
7) सक्रियत संकुल की ऊर्जा वह ऊर्जा अवरोध है जिसे पार करके कोई क्रियाकारक उत्पाद में परिवर्तित होता. है।
8) अभिकारक व उत्पाद अणुओं के बीच साम्यावस्था न होने के बावजूद संक्रमण अवस्था में अणुओं का मैक्सवैल वितरण नियम के अनुसार उनकी अवस्थाओं में वितरीत किया जा सकता है ।

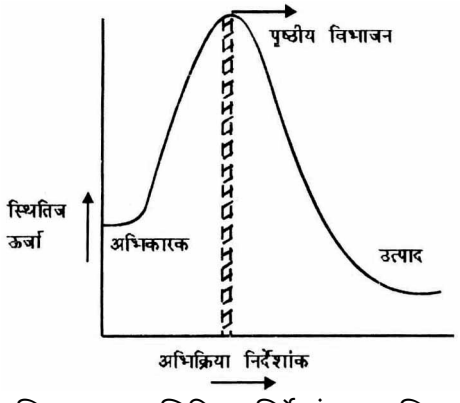
15.4.2 सिद्धान्त का गणितीय रूप (Mathematical form of the principle)

इस सिद्धान्त में प्रयोग की गई **कल्प साम्य परिकल्पना** (quasi-equilibrium hypothisis) एक सामान्य भौतिक परिकल्पना पर आधारित है । एक सक्रियित संकुल या संक्रमण को सामान्यतया "*" अथवा "#" द्वारा व्यक्त किया जाता है । एक सामान्य अभिक्रिया को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है -

$$A + B \rightleftharpoons [A.....B]^{\neq} \rightarrow C$$

क्रियाकारक — सक्रियत संकर — उत्पाद

माना कि स्थितिज ऊर्जा अवरोध के शीर्ष पर एक छोटा सा स्थान है जिसके बाई ओर से आने वाले निकाय वापस पीछे जाने की अपेक्षा उत्पाद में परिवर्तित हो जाते है । इसी प्रकार उत्पाद की ओर से आने वाले निकाय अभिकारक में परिवर्तित हो जाते है । यह बीच का स्थान **पृष्ठीय विभाजन** (dividing surface) कहलाता है । (चित्र 15.8)



चित्र 15.8 अभिक्रिया निर्देशांक का चित्र

वह अभिक्रियाएँ जहाँ अभिकारकों व उत्पादों के बीच साम्य रहता है, वहाँ दो प्रकार की संक्रमण अवस्थाएँ रहती हैं । साम्य पर अग्र व प्रतीप अभिक्रियाओं का वेग बराबर रहता है तब जब अग्र व प्रतीय अभिक्रियाओं की संक्रमण अवस्थाओं की सान्द्रता भी बराबर हो ।

$$N_F^{\neq} + N_B^{\neq} = N^{\neq} = K^{\neq}[A][B] \qquad \text{.....(15.33)}$$

(जहाँ $N_F^{\neq} \rightarrow$ अग्र अभिक्रिया वेग व $N_B^{\neq} \rightarrow$ प्रतीप अभिक्रिया वेग)

यदि उत्पाद को अचानक साम्य से हटा लिया जाए तो -

$$N_B^{\neq} = 0 \qquad \text{.....(15.34)}$$

इस अवस्था में अग्र अभिक्रिया का वेग अप्रभावित रहेगा अर्थात् अग्र दिशा में संक्रमण अवस्था की सान्द्रता वही रहती है जो'कि साम्यावस्था होने पर होती है । अत:

$$\boxed{N_F^{\neq} = K^{\neq}\frac{[A][B]}{2}} \qquad \text{.....(15.35)}$$

उपरोक्त समीकरण (15.35) संक्रमण अवस्था सिद्धान्त के लिए कल्प साम्य परिकल्पना (quasi equilibrium hypothesis) हैं ।

अभिक्रिया का वेग संक्रियत संकुल की सान्द्रता व उत्पाद में विघटन की आवृत्ति पर निर्भर करता है ।

अर्थात् अभिक्रिया ([AB]*x (सक्रियत संकुल के विघटन की आवृत्ति)

$$\frac{-d[A]}{dt} = [AB]^{\neq} \text{ x (सक्रियत संकुल के विघटन की आवृत्ति).....(15.36)}$$

हमें ज्ञात है कि

$$K^{\neq} = \frac{[AB]^{\neq}}{[A][B]} \text{ (साम्य अवस्था)}$$

अथवा $[AB]^{\neq} = K^{\neq}[A][B]$ .....(15.37)

($K^{\neq} \rightarrow$ सक्रियत संकुल बनने का साम्य स्थिरांक)

सक्रियत संकुल की विघटन की आवृत्ति को निम्न समीकरण द्वारा ज्ञात किया जा सकता है-

विघटन की आवृत्ति = $v = \frac{kT}{h}$ .....(15.38)

(जहाँ $K^{\neq}$ बोलट्जमैन स्थिरांक, T =ताप, h $\rightarrow$ प्लांक स्थिरांक)

समीकरण (15.37) व (15.38) को (15.36) में प्रयोग में लाने से

$$\frac{-d[A]}{dt} = k^{\neq}[A][B]\frac{kT}{h}$$ .....(15.39)

प्रयोगिक वेग $\frac{-d[A]}{dt} = k[A][B]$ .....(15.40)

समीकरण (15.39) व (15.40) की तुलना करने से -

$$k[A][B] = k^{\neq}[A][B]\frac{kT}{h}$$

अथवा $\boxed{k = k^{\neq}\frac{kT}{h}}$ .....(15.41)

समीकरण (15.41) परम् अभिक्रिया वेग सिद्धान्त (absolute reaction rate theory) का सामान्य व्यंजक है । यही 'k' निरपेक्ष अभिक्रिया वेग नियतांक (absolute rate constant) है तथा $\frac{kT}{h}$ आवृत्ति गुणांक है ।

15.4.3 संघट्टवाद व परम अभिक्रिया वेग सिद्धान्त की तुलना (Comparison of collision and absolute reaction rate theory)

यदि हम दोनों सिद्धान्तों की तुलना करें तो हम पाते है कि परम अभिक्रिया वेग का सिद्धान्त अधिक श्रेष्ठ है क्योंकि -

(1) टक्करों का सिद्धान्त बडे व जटिल अणुओं की अभिक्रियाओं की गतिकी अध्ययन में अधिक उपयुक्त नहीं होता हैं क्योंकि उनमें स्थानान्तरीय ऊर्जा भी होती है । इन अणुओं की अभिक्रियाओं की गतिकी का अध्ययन हम परम अभिक्रिया वेग सिद्धान्त से कर सकते है ।

(2) टक्करों का सिद्धान्त गैसीय अभिक्रियाओं में तो सही परिणाम दे देता है परन्तु द्रव व विलयन अवस्था में इस सिद्धान्त के द्वारा अभिक्रियाओं का अध्ययन उपयुक्त नहीं होता । परम वेग सिद्धान्त सभी प्रकार की अभिक्रियाओं पर लागू किया जा सकता है ।

बोध प्रश्न

(3) दिए गए स्तम्भ I के कथन को स्तम्भ II से मिलान कीजिए -

स्तम्भ I		**स्तम्भ II**	
(i)	क्रियाकारक	(क)	साम्य अवस्था

(ii)	संक्रमण अवस्था	(ख)	आवृति
(iii)	अग्र	(ग)	सक्रियत संकर
(iv)	विघटन	(घ)	प्रतीप

नोट:- आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 15.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

15.5 साम्य स्थिरांक एवं ऊष्मागतिकीय पहलू पर आधारित वेग स्थिरांक का व्यंजक (Expression for the rate constant based on equilibrium constant and thermodyanamic aspect)

परम अभिक्रिया वेग सिद्धान्त के अनुसार

$$K = K^* \frac{kT}{h}$$ होता है ।

उपरोक्त समीकरण में K^* को प्रायोगिक विधियों के द्वारा ज्ञात करना सम्भव नहीं है । इस साम्य स्थिरांक हं को ऊष्मागतिकीय पदों के रूप में अवश्य ज्ञात किया जा सकता है ।

चूँकि $\Delta G^* = RTInK^*$ .....(15.42)

जहाँ $\Delta G^* \rightarrow$ मुक्त ऊर्जा एन्थैल्पी

$K^* \rightarrow$ साम्य स्थिरांक)

अथवा $K^* = e^{-\Delta G^*/RT}$ .....(15.43)

ΔG^* को भी एन्थैल्पी व एण्ट्रॉपी परिवर्तन के रूप में लिख सकते है ।

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$ .....(15.44)

समीकरण (15.44) को (15.43) में रखने पर -

$$K^* = e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}} e^{\frac{+T\Delta S^*}{RT}}$$ ... (15.45)

समीकरण (15.45) के मान को (15.41) में उपयोग में लाने पर

$$K = K^* \frac{kT}{h}$$

अथवा $$K = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$$ $\left(K\frac{R}{N}\right)$

उपरोक्त समीकरण का लॉग लेने पर

$$\mathrm{g}\,k = \log\left(\frac{RT}{Nh}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT}$$ ...(15.46)

यदि सक्रियण एन्थैल्पी का मान E_a के बराबर हो तो समीकरण निम्न रूप ले लेगा -

$$K = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{-Ea}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$$ ...(15.47)

समीकरण (15.32) के अनुसार

$$K = Ze^{-E/RT} \quad \text{...(15.48)}$$

समीकरण (15.47) व (15.48) की तुलना करने पर

$$\boxed{Z = \frac{RT}{Nh}.e^{\frac{\Delta S^*}{R}}} \quad \text{.....(15.49)}$$

(जहाँ Z = प्रायिकता गुणांक है)

समीकरण (15.49) से ज्ञात होता है कि प्रायिकता गुणांक एन्ट्रॉपी ΔS^* से सीधा सम्बन्धित है । अत: हम कह सकते है कि संघट्टवाद में जो प्रायिकता गुणांक लिया गया है वह सक्रियण एन्ट्रॉपी द्वारा निर्धारित होता है अथवा सक्रियण एन्ट्रॉपी द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है ।

बोध प्रश्न

(4) निम्नलिखित कथनों के लिए सत्य () असत्य (x) बतलाइएं -

(i) K^* को प्रायोगिक विधियों द्वारा ज्ञात करना सम्भव हैं । ()

(ii) प्रायिकता गुणांक एण्ट्रॉपी से सम्बन्धित होता है । ()

(iii) साम्य स्थिरांक को ऊष्मागतिकीय पदों के रूप में ज्ञात किया जा सकता है । ()

(iv) प्रायिकता गुणांक को त्रिविम गुणांक नहीं कहा जा सकता । ()

नोट:- आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 15.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

15.6 सारांश (Summary)

- इस इकाई में आपने अभिक्रिया दर में वृद्धि ताप के बढने के साथ क्यों होती है, इसके कारण का विस्तृत रूप से अध्ययन किया ।
- अभिक्रिया का ताप बढाने पर उसके वेग में चिरद्यातांकी वृद्धि होती है ।
- अणु परस्पर टकराकर ऊर्जा प्राप्त करते है और सक्रियण ऊर्जा के स्तर तक पहुँचते है ।
- सक्रियत संकुल ऊर्जा मुक्त करके उत्पाद में परिवर्तित हो जाते है ।
- सक्रियत संकर एक उच्चतम स्थितिज ऊर्जा वाली अवस्था होती है ।
- दृढ़ गोले मॉडल के आधार पर कहा जा सकता है कि अभिकारकों को उत्पाद में परिवर्तित -होने के लिए सही दिशा में टकराना पड़ता है ।
- संक्रमण अवस्था के सिद्धान्त के अनुसार क्रियाकारक अणुओं को उत्पाद में परिवर्तित होने से
- पहले सक्रियत संकर बनाना आवश्यक होता है ।
- साम्य अवस्था में अग्र व प्रतीप अभिक्रियाओं का वेग बराबर रहता है ।
- इकाई में उपयोग में लाए गए महत्वपूर्ण सूत्र समीकरण निम्न है -
  - आर्हीनियस समीकरण है = $K = Ae^{Ea/RT}$
  - दो विभिन्न ताप पर सक्रियण ऊर्जा का मान निम्न सूत्र से ज्ञात करते है

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{-E_a}{2.303R} - \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

  - सक्रियण ऊर्जा $\rightarrow$ देहली ऊर्जा $\rightarrow$ सामान्य अणुओं की ऊर्जा
  - क्रियाकारक $\rightarrow$ सक्रियत संकर $\rightarrow$ उत्पाद

- दृढ़ गोले मॉडल का गणितीय रूप

$$\frac{dInk}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

- परम अभिक्रिया वेग सिद्धान्त के अनुसार -

$$k = K^{\neq} \frac{kT}{h}$$

15.7 शब्दावली (Glossary)

तात्क्षणिक वेग	Instantaneous rate
विशिष्ट अभिक्रिया वेग	Specific reaction rate
अनुमानिक	Approximate
मात्रात्मक सिद्धान्त	Quantitative principle
नियतांक	Constant
उत्कमणीय	Reversible
अग्र	Forward
प्रतीप	Backward
चिरद्यांताकी वृद्धि	Exponential increase
ऊर्जा अवरोध	Energy barrier
पारिपार्शिविक	Surrounding
तन्त्र	System
त्रिपदीय	Three steps
वियोजन	Dissociation
एकाणुंक	Uni molecular
सघट्टवाद	Collision
व्यास	Diameter
सापेक्ष	Relative
स्थानान्तरीय ऊर्जा	Translational energy
घूर्णन ऊर्जा	Rotational energy
ज्यामिति	Geometry
अभिगृहीत	Postulates
यांत्रिकी	Mechanics
आवृत्ति	Frequency
व्यंजक	Factor / Aspect

15.8 संदर्भ ग्रन्थ (Reference books)

1. Elements of Physical Chemistry - Puri, Sharma, Pathania

2. Advanced Physical Chemistry - Gurdeep Raj
3. भौतिक रसायन - डॉ. पी. डी शर्मा, एपी. गोयल, दिनेश गुप्ता
4. भौतिक रसायन - डॉ. पी. भागचन्दानी
5. भौतिक रसायन - डॉ. गोरसी डी. कल्वानियॉ
6. भौतिक रसायन - डॉ. बघेल, केसी. गुप्ता, पृथ्वी सिंह
7. Physical Chemistry-K.L.Kapoor
8. Physical Chemistry- Adamson

15.9 बोध प्रश्नों के उत्तर

(1)	(i) तापमान गुणांक	(ii) सक्रियण	(iii) ऊष्माक्षेपी	(iv) अधिक
(2)	(i) टकराना	(ii) आर्हीनियस	(iii) एण्ट्रॉपी	(iv) घूर्णन
(3)	(1) ग	(ii) क	(iii) घ	(iv) ख
(4)	(i) x	(ii) ✓	(iii) ✓	(iv) x

15.10 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise question)

1. अभिक्रिया वेग से आप क्या समझते हैं ? अभिक्रिया के वेग स्थिरांक ताप से किस प्रकार परिवर्तित होते हैं ?
2. ताप के प्रभाव को बताते हुए समझाइए कि अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा कैसे ज्ञात की जाती है?
3. आर्हीनियस सिद्धान्त, सक्रियण ऊर्जा व सक्रियत संकर पर संक्षिप्त टिप्पणी कीजिए ।
4. रासायनिक अभिक्रिया में सक्रियण ऊर्जा की भूमिका का विवेचन कीजिए ।
5. अभिक्रियाओं के लिए परम वेग सिद्धान्त को समझाइए ।
6. सघट्टवाद का सिद्धान्त परम वेग सिद्धान्त से किस प्रकार भिन्न है ?
7. निम्नलिखित में से किन्हीं तीन पर टिप्पणी कीजिए -
   (क) सक्रियण ऊर्जा
   (ख) आर्हीनियस सिद्धान्त
   (ग) संघट्टवाद सिद्धान्त
   (घ) तापमान गुणांक
8. यदि किसी अभिक्रिया का वेग नियतांक 35^0 पर उसके 25^0 पर वेग नियतांक से दुगना है तो सक्रियण ऊर्जा का मान ज्ञात कीजिए ।

   (उत्तर → 52.9 KJ/mole)
9. यदि किसी अभिक्रिया के लिए 289 K पर वेग नियतांक 5.03×10^{-2} m^{-1} S^{-1} तथा 33 K पर वेग नियतांक 6.71 m^{-1} S^{-1} है, तो अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा क्या होगी?

   (उत्तर → 21.2 k cal)
10. सक्रियत संकर के विभिन्न लक्षणों की व्याख्या कीजिए ।

परिशिष्ट-(APPENDIX-1)

कुछ मूलभूत भौतिक रसायनिक स्थिरांक

आवोगाद्रो संख्या Avogadro's number (N)	6.0225×10^{23} $mole^{-1}$
परमाणु भार इकाई Atomic mass unit (u)	1.661×10^{-24} gm
फैराडे स्थिरांक Faraday constant (F)	96487 $coul.equiv^{-1}$
इलैक्ट्रोनिक आवेश Electronic charge (e)	4.803×10^{-10} ml.e.s.u.
आदर्श गैस का मोलर आयतन Molar volume of ideal gas	22.4×10^{3} $ml.mole^{-1}$
गैस स्थिरांक Gas constant (R)	8.314 x 107 erg mol^{-1} K^{-1}
	1.987 cal $K^{-1}mol^{-1}$
	0.821 atm K^{-1} mol^{-1}
प्रकाशीय वेग Velocity of light (C)	2.998×10^{10}cm sec^{-1}
परम ताप Absolute temp.(0^0t)	273.14 K
प्लांक स्थिरांक Plank's constant (h)	6.626×10^{-27} erg sec.
बोल्टजमान स्थिरांक Boltzmann constant (k)	1.380×10^{-16} erg K^{-1}

परिशिष्ट-2 (APPENDIX-II)

LOGARITHMS

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170						5	9	13	17	21	26	30	34	38
						0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	16	20	24	28	32	36
11	0414	0453	0492	0531	0569					0755	4	8	12	16	20	23	27	31	35
						0607	0645	0682	0719		4	7	11	15	18	22	26	29	33
12	0792	0828	0864	0899	0934					1106	3	7	11	14	18	21	25	28	32
						0969	1004	1038	1072		3	7	10	14	18	20	24	27	31
13	1139	1173	1206	1239	1271					1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
						1303	1335	1367	1399		3	7	10	13	16	19	22	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584					1732	3	6	9	12	15	19	22	25	28
						1614	1644	1673	1792		3	6	9	12	14	17	20	23	26
15	1761	1790	1818	1847	1875					2014	3	6	9	11	14	17	20	23	26
						1903	1931	1959	1987		3	6	8	11	14	17	19	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148					2379	3	6	8	11	14	16	19	22	24
						2175	2201	2227	2253		3	5	8	10	13	16	18	21	23
17	2304	2330	2355	2380	2405					2529	3	5	8	10	13	15	18	20	23
						2430	2455	2480	2504		3	5	8	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648					2765	2	5	7	9	12	14	17	19	21
						2672	2695	2718	2742		2	4	7	9	11	14	16	18	21
19	2788	2810	2833	2856	2878					2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
						2900	2923	2945	2967		2	4	6	8	11	13	15	17	19
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3592	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	693	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	719	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	728	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	9162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8379	8382	1	1	2	2	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	0	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9605	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9906	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	4

ANTILOGARITHMS

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
-20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
-25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	1	1	2	2	2	3	3	4	4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
-40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
.43	2692	3698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
-45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2965	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	3	4	5	6	6
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3128	3155	1	1	2	3	3	4	5	6	6

ANTILOGARITHMS

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
-55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	398	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
-60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
-70	5012	5022	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
.74	5495	5508	5521	5524	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
-75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
-80	6310	6324	6339	6353	6368	3283	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6696	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	9887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
-85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
-90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
-95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20