

**प्रश्न-पत्र ब्लूप्रिन्ट**  
**BLUE PRINT OF QUESTION PAPER**

कक्षा :- XI

परीक्षा : हायर सेकण्डरी

पूर्णांक :- 75

विषय :- रसायन शास्त्र

समय : 3 घण्टे

स. क्र.	इकाई	इकाई पर आवंटित अंक	अंकवार प्रश्नों की संख्या			कुल प्रश्न
			1 अंक	4 अंक	5 अंक	
1.	रसायन शास्त्र का इतिहास एवं मूल अवधारणायें	04	—	1	—	1
2.	परमाणु संरचना	05	1	1	—	1
3.	तत्वों का वर्गीकरण एवं गुणों में आवर्तता	04	—	1	—	1
4.	रासायनिक आवंधन एवं आणविक संरचनायें	05	1	1	—	1
5.	पदार्थ की अवस्थायें (गैसीय एवं द्रवीय)	04	—	1	—	1
6.	ऊष्मागतिकी एवं रासायनिक ऊर्जकी	05	—	—	1	1
7.	रासायनिक साम्य अ) साम्य अवस्था प्रकरण ब) विलयनों में आयनिक साम्य	04 04	— —	1 1	— —	1 1
8.	अ) ऑक्सीकरण अपचयन अभि. ब) धातुकर्मीय प्रकरण के सिद्धांत	03 03	1+1+1 1+1+1	— —	— —	— —
9.	हाइड्रोजन	03	1+1+1	—	—	—
10.	s-ब्लॉक तत्व (समूह 1, 2)	05	1	1	—	1
11.	p-ब्लॉक तत्व (समूह 13)	05	—	—	1	1
12.	p-ब्लॉक तत्व (समूह 14)	05	1	1	—	1
13.	कार्बनिक रसायन-कुछ मूलभूत सिद्धांत	05	—	—	1	1
14.	हाइड्रोकार्बन	05	1	1	—	1
15.	पर्यावरणीय रसायन	03	1+1+1	—	—	—
16.	बहुलक	03	1+1+1	—	—	—
	<b>योग =</b>	<b>75</b>	<b>(20) 4</b>	<b>10</b>	<b>03</b>	<b>13+4 =17</b>

**निर्देश :-**

- प्रश्न क्रमांक 1 से 4 तक वस्तुनिष्ठ प्रश्न होंगे जिसके अन्तर्गत रिक्त स्थानों की पूर्ति, एक शब्द में उत्तर, मैचिंग, सही विकल्प का चयन आदि के प्रश्न होंगे।
- वस्तुनिष्ठ प्रश्नों को छोड़कर सभी प्रश्नों में विकल्प का प्रावधान रखा जाये। यह विकल्प समान इकाई से तथा यथा संभव समान कठिनाई स्तर वाले होने चाहिए।

**प्रादर्श प्रश्न पत्र**  
**रसायन शास्त्र कक्षा XI**

समय – 3 घण्टे

MM – 75

**वस्तुनिष्ठ प्रश्न**

- प्रश्न-1 बहुविकल्पी प्रश्न – कुल 5 अंक
- i) किसी परमाणु में किन्ही 2 इलैक्ट्रानों की चारों क्वांटम संख्याएं समान नहीं हो सकती है। यह नियम दिया – 1 अंक
- (अ) वोल्फगैंग पाउली ने (ब) हुण्ड ने  
(स) आफबाऊ ने (ब) वोहर बरी ने
- ii) आक्सीकारक वह अभिकारक होता है जो – 1 अंक
- (अ) दूसरे अभिकारक को इलैक्ट्रान देता है।  
(ब) जो दूसरे अभिकारक से इलैक्ट्रान ग्रहण करता है।  
(स) जो दूसरे अभिकारक को इलैक्ट्रान देकर उसे आक्सीकृत करता है।  
(द) जो दूसरे अभिकारक को इलेक्ट्रान देकर उसे अपचयित करता है।
- iii) वह पदार्थ आक्सीजन अथवा श्रृण विद्युतीतत्व उपलब्ध कराये या फिर हाइड्रोजन या धन विद्युती तत्व को पृथक करे कहलाता है। 1 अंक
- (अ) आक्सीकारक (ब) अपचायक  
(स) आक्सीकारक तथा अपचायक दोनो (ब) इनमें से कोई नहीं
- iv) निम्न में से कौन-सा सही नहीं है? 1 अंक
- (अ)  $E = E^\circ - \frac{RT}{nf} \ln \frac{1}{[M^{n+}(ag)]}$   
(ब)  $E = E^\circ + \frac{2.30RT}{nf} \log_{10} [M^{n+}(ag)]$   
(स)  $E_{red} = E^\circ_{red} - \frac{RT}{nf} \ln \frac{[Reduced\ Species]}{[Oxidised\ Species]}$   
(द) उपर्युक्त तीनों में से कोई नहीं
- v) समूह 2 के तत्वों में स्थाई संकुल यौगिक बनाने की प्रवृत्ति निम्न कारणों से होती है। 1 अंक
- (अ) द्विसंयोजी आयनों पर अधिक धनावेश होना और आकार छोटा होना  
(ब) बैरीलियम में यह प्रवृत्ति न्यूनतम होती है।  
(स) समूह में सदस्यों के आकारों का बड़ा होना  
(द) इनमें से कोई नहीं।

प्रश्न-2	रिक्त स्थान पूर्ति	कुल 5 अंक
i)	यदि अणु में सभी इलेक्ट्रान युग्मित हो तो बन्ध क्रम ..... संख्या होती है। और ऐसा अणु ..... चुम्बकीय होता है।	1 अंक
ii)	बोरेक्स को सुहागा नाम से भी जाना जाता है। इसका रासायनिक सूत्र ..... होता है।	1 अंक
iii)	कार्बन संख्या में वृद्धि के साथ एल्केनोंमें क्वथनांक ..... जाता है।	1 अंक
iv)	$K[Co(CO)_4]$ में कोबाल्ट की आक्सीकरण संख्या ..... है।	1 अंक
v)	यदि कापर सल्फेट के विलयन में लोहे की कील डाली जाती है तो ..... पर जमा हो जाता है।	1 अंक

प्रश्न-3 जोड़ी बनाइये या 'अ' अनुसार 'ब' को क्रमबद्ध कीजिये। कुल 5 अंक

i)	अ	ब	1 अंक
(1)	ग्रीन हाउस प्रभाव	(1) ओजोन परत का क्षरण	
(2)	नाइट्रोजन के आक्साइड तथा $SO_2, H_2S$ गैसों	(2) औद्योगिक प्रदूषण	
(3)	क्लोरा फ्लोरो कार्बन	(3) वायु प्रदूषण	
(4)	नदियों के जल में मिलने वाले रसायन	(4) कार्बन डाइ आक्साइड	
ii)	अ	ब	1 अंक
(1)	पाली साइक्लिक एरोमेटिक हाइड्रोकार्बन	(1) टैट्राइथाइल लैड	
(2)	टैल (TEL)	(2) धुंध	
(3)	मिस्ट	(3) वायु प्रदूषण	
(4)	पर्टिकुलेट	(4) कार्बन कण	
iii)	अ	ब	1 अंक
(1)	रेखीय बहुलक	(1) शाखित श्रंखला बहुलक	
(2)	एमिलो पैक्टिन, ग्लाइकोजिन	(2) नायलान पोलिऐस्टर	
(3)	बैकेलाइट, मेलामिन फारमल्डीहाइड	(3) तिर्यक बन्ध बहुलक	
(4)	पाली एमाइड	(4) नायलान 6 तथा 66	

iv)	अ	ब	1 अंक
(1)	पालीथीन	(1) $(C_6H_5CH=CH_2)$	
(2)	स्टाइरीन	(2) $(CH_2=CH-CH=CH_2)$	
(3)	ब्यूटाडाईन	(3) $(-CH_2-CH_2-)_n$	
(4)	प्राकृतिक रबर	(4) $(C_5H_8)_n$	

iv)	अ	ब	1 अंक
(1)	थर्मो प्लास्टिक	(1) थर्मो सैटिंग	
(2)	वैकेलाइट	(2) तन्तु (Fibres)	
(3)	नायलान, डेक्रान, सिल्क	(3) प्रत्यास्थलक (Elastomer)	
(4)	प्राकृतिक एवं संश्लेषित रबर	(4) पालीथीन, पौलीस्टाइटीन	

प्रश्न-4	एक शब्द / वाक्य में उत्तर दीजिये।	कुल 5 अंक
1	वह पदार्थ जो अयस्कों में अशुद्धियों के निष्कासन हेतु मिलाया जाता है, कहलाता है ?	1 अंक
2.	भारी हाइड्रोजन जिसका उपयोग भारी जल बनाने में तथा भारी जल का उपयोग परमाणु मट्टियों में मन्दक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। इस समस्थानिक तत्व का रासायनिक नाम तथा सूत्र क्या है ?	1 अंक
3.	जल में कैल्शियम तथा मैग्नीशियम के सल्फेट एवं क्लोराइड घुलने के कारण जल में उत्पन्न कठोरता का प्रकार कौन-सा होता है ?	1 अंक
4.	बाल, ऊन, रेशम, पंख तथा हाथी दांत आदि के विरंजन हेतु प्रयुक्त किया जाने वाला पदार्थ क्या होता है ?	1 अंक
5.	वह वायुमण्डलीय परत जिसमें प्रकाश की घातक किरणें सोख ली जाकर पृथ्वी तक नहीं आने दी जाती है क्या कहलाती है ?	1 अंक

प्रश्न-5	रसायन विज्ञान में महर्षि कणाद ने कण की प्रकृति और ऊष्मा तथा प्रकाश के बारे में क्या मत व्यक्त किये हैं ? संक्षेप में रसायन विज्ञान के प्रमुख क्षेत्रों में योगदान को दर्शाइये?	4 अंक
----------	--	-------

अथवा

द्रव्य के संरक्षण अथवा द्रव्य अविनाशिता के नियम को परिभाषित करते हुये इसे सिद्ध करने वाला कोई एक प्रयोग दीजिये? इस प्रयोग को करने वाले वैज्ञानिक का नाम भी लिखिये? द्रव्य और उर्जा के मध्य सम्बन्ध प्रदर्शित करने वाला आइन्सटाइन समीकरण क्या है?

प्रश्न-6 पाली का अपवर्जन नियम क्या है? इस नियम द्वारा परमाणुओं में इलेक्ट्रान विन्यास निर्धारण हेतु किस प्रकार सहायता मिली उदाहरण की सहायता से स्पष्ट करो? इस नियम के कोई 2 अनुप्रयोग भी लिखो?

अथवा

कक्षको में इलेक्ट्रान भरने संबंधी आफबाऊ सिद्धांत को सरल प्रदर्शन चित्र की सहायता से स्पष्ट कीजिये। इसके अपवाद स्वरूप को भी उदाहरण की सहायता से स्पष्ट करें ?

प्रश्न-7 आधुनिक या दीर्घ रूप आवर्त सारणी की कोई 4 विशेषताएं बताइये? इससे मैण्डलीम की आवर्त सारणी के अधिकांश दोष किस प्रकार दूर हो जाते हैं उदाहरण सहित स्पष्ट करें।

अथवा

वाण्डरवाल्स त्रिज्या एवं सह संयोजक त्रिज्या किसे कहते हैं? परमाणु त्रिज्या एवं सहसंयोजक त्रिज्या में क्या समानता है? परमाणु त्रिज्या को प्रभावित करने वाले कोई 3 कारक लिखो?

प्रश्न-8 फजान नियम क्या है? आयनिक बन्ध की सह संयोजी प्रकृति के कारण को फजान (fajan) के नियम की सहायता से समझाइये?

अथवा

आण्विक कक्षक ऊर्जा स्तर के आधार पर He अणु तथा N<sub>2</sub> अणु के आरेख चित्र (अणु कक्षक सिद्धांत) द्वारा प्रदर्शित कीजिये?

प्रश्न-9 आदर्श गैस किसे कहेंगे ? यह गैस कौन सी है ? आदर्श गैस के लिये गैस समीकरण का व्युत्पन्न ज्ञात कीजिये?

अथवा

एवोगेद्रो के नियम को परिभाषित कीजिये? एवोगेद्रो संख्या किसे कहते हैं? इस नियम के कोई 2 अनुप्रयोग भी दीजिये?

प्रश्न-10 द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम क्या है? रासायनिक साम्य किसे कहते हैं। रासायनिक साम्य अवस्था की कोई तीन विशेषताएं लिखो? 4 अंक

अथवा

साम्य स्थिरांक किसे कहते हैं ?  $K_p$  तथा  $K_c$  के बीच सम्बन्ध का गणितीय व्यंजक ज्ञात कीजिये ?

प्रश्न-11 ली-शैतलियर के सिद्धांत को परिभाषित कीजिये? इस सिद्धांत के अनुसार साम्य अवस्था को प्रभावित करने वाले कारकों के प्रभाव को व्यक्त कीजिये? 4 अंक

अथवा

अमोनियां के हैबर विधि निर्माण में होने वाली रासायनिक अभिक्रिया पर ताप, दाव, एवं सांद्रण के प्रभाव को स्पष्ट कीजिये? यदि अभिक्रिया में अमोनियां-क्रियाफल की सांद्रता बढ़ जाती है तो रासायनिक क्रिया द्वारा अमोनियां बनने की गति पर क्या प्रभाव पड़ेगा?  $SO_3$  एवं  $NO$  के निर्माण पर भी ताप, दाव एवं सांद्रण के प्रभाव को दर्शाइये?

प्रश्न-12 क्षारीय धातुएं प्रकृति में मुक्त अवस्था में क्यों नहीं पायी जाती हैं ? इनके गुणों में क्रमिक परिवर्तन को निम्न विन्दुओं के आधार पर दर्शाइये ? 4 अंक

- (1) परमाणु एवं आयनिक त्रिज्या
- (2) आयनन एन्थेली या आयनन विभव
- (3) ऋण विद्युतता
- (4) विद्युत धनात्मकता एवं धात्विक लक्षण

अथवा

क्षार धातुएं निम्न से किस प्रकार क्रिया करती हैं? उनके रासायनिक समीकरण भी दीजिये ?

1. आक्सीजन से क्रिया

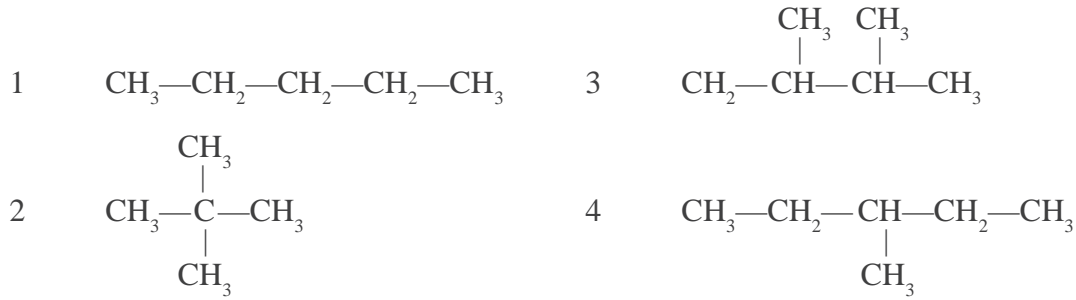
2. जल से क्रिया
3. हैलोजनों से क्रिया
4. अमोनियां से क्रिया

प्रश्न-13 चौदहवें समूह में प्रथम तत्व कार्बन अपने समूह के अन्य सदस्यों के साथ असामान्य व्यवहार प्रदर्शित करता है इसका कारण समझाइये ? कार्बन के प्रकृति में सर्वाधिक यौगिक क्यों पाये जाते हैं ?

अथवा

फुलेरिन क्या है? यह कार्बन के किस समस्थानिक से बनी संरचना है? कार्बन के यौगिक टैट्राकार्बोनिल निकेल एवं पेन्टा कार्बोनिल आयरन के सूत्र लिखिये ?

प्रश्न-14 निम्न के IUPAC नाम लिखो।



अथवा

संरूपण किसे कहते हैं ? संरूपणी समावयवता को उदाहरण की सहायता से स्पष्ट कीजिये?

प्रश्न-15 मुक्त ऊर्जा किसे कहते हैं ? इसके किये गणित स्वरूप की व्याख्या कीजिये तथा गिब्स हैल्म होल्डज समीकरण दीजिये ?

अथवा

त्वरित एवं अत्वरित प्रक्रमों के लिये आवश्यक शर्त क्या है? इस हेतु गणितीय व्यंजक ज्ञात कीजिये?

प्रश्न-16 बोरेक्स क्या है इसका सूत्र लिखिये? वोरिक अम्ल से बोरेक्स बनाने की विधि का रासायनिक समीकरण लिखिये तथा इसके कोई दो उपयोग दीजिये? बोरेक्स पर

निम्न की रासायनिक क्रिया के समीकरण दीजिये?

- (1) जल की क्रिया
- (2) HCl एवं H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> अम्लों की क्रिया
- (3) NaOH से क्रिया
- (4) सान्द्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> से क्रिया
- (5) ऊष्मा का प्रभाव

अथवा

एलम क्या है? इनका सामान्य सूत्र लिखिये? एलमों के नामकरण किस प्रकार किये जाते हैं। उदाहरण देकर स्पष्ट करें। छदम एलम किसे कहा जाता है। साधारण फिटकरी और छदम एलम में क्या अंतर है ?

प्रश्न-17 विक्टर मेयर विधि में 0.162 ग्राम वाष्पशील पदार्थ की वाष्प ने 296K और 745mm दाव पर 35C.C. वायु प्रतिस्थापित की। यदि 296K पर जलवाष्प दाव 25mm है तो प्रदार्थ का आण्विक द्रव्यमान ज्ञात करो?

5 अंक

अथवा

एक कार्बनिक पदार्थ 'अ' में C=40%, H=6.66% तथा शेष आक्सीजन हैं। 'अ' का वाष्प घनत्व 30 हैं। यह पदार्थ नीले लिटमस पेपर को लाल कर देता है। यह पदार्थ क्षारों से भी क्रिया करता है। इस पदार्थ के सोडियम लवण को सोडा लाइम के साथ गर्म करने पर एल्केन श्रृंखला का प्रथम सदस्य प्राप्त होता है। 'अ' का अणुसूत्र ज्ञात करो तथा होने वाली रासायनिक क्रियाएँ दर्शाओ?



**प्रादर्श उत्तर**  
**रसायन शास्त्र कक्षा XI**

समय – 3 घण्टे

MM – 75

**वस्तुनिष्ठ प्रश्न**

उत्तर-1

- i) (अ) वोल्फगैंग पाउली ने
- ii) (अ) दूसरे अभिकारक को इलेक्ट्रान देता है।
- iii) (अ) आक्सीकारक
- iv) (द) उपर्युक्त तीनों में से कोई नहीं
- v) (अ) द्विसंयोजी आयनो पर अधिक धनावेश होना और आकार छोटा होना

उत्तर-2 रिक्त स्थान पूर्ति

- i) पूर्णांक संख्या, अणु प्रति चुम्बकीय
- ii) सूत्र  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- iii) क्वथनांक बढ़ जाता है।
- iv) आक्सीकरण संख्या  $-1$  है।
- v) तांबा लोहे पर जमा हो जाता है।

उत्तर-3 जोड़ी बनाइये या 'अ' अनुसार 'ब' को क्रमबद्ध कीजिये।

- |              |               |                |               |              |
|--------------|---------------|----------------|---------------|--------------|
| i) (1) – (4) | ii) (1) – (3) | iii) (1) – (2) | iv) (1) – (3) | v) (1) – (4) |
| (2) – (3)    | (2) – (1)     | (2) – (1)      | (2) – (1)     | (2) – (1)    |
| (3) – (1)    | (3) – (2)     | (3) – (3)      | (3) – (2)     | (3) – (2)    |
| (4) – (2)    | (4) – (4)     | (4) – (4)      | (4) – (4)     | (4) – (3)    |

उत्तर-4 एक शब्द / वाक्य में उत्तर दीजिये।

- 1 गालक,
- 2 ड्यूटीरियम  $\text{D}_2$  या  $({}_1\text{H}^2)$
- 3 स्थाई कठोरता
- 4 हाईड्रोजन पर आक्साइड
- 5 ओजोन परत

उत्तर—5 कणाद ने सर्वप्रथम परमाणु की कल्पना की थी इसी के आधार पर उसने पदार्थों के गुणों की व्याख्या की तथा ऊष्मा और प्रकाश के तर्क संग्रह में पदार्थों की संज्ञा दी गई है। कणाद ने पदार्थ के सूक्ष्मतम कण को परमाणु की संज्ञा दी। पदार्थ के सूक्ष्मतम भाग को सरल और अविभाज्य बताया गया। उसने कहा कि ब्रम्हाण्ड द्रव्य एवं ऊर्जा के मिश्रित स्वरूप की परिणिति हैं।

रसायन विज्ञान के प्रमुख क्षेत्र निम्नानुसार है —

- |  |                                     |
|--|-------------------------------------|
| 1. जीवन रक्षक औषधियों का निर्माण क्षेत्र   | 6. काँच एवं प्लास्टिक उद्योग        |
| 2. औद्योगिक क्षेत्र                        | 7. ईंधन                             |
| 3. कृषि क्षेत्र                            | 8. सौंदर्य प्रसाधन                  |
| 4. खाद्य पदार्थ, भवन एवं वस्त्र का क्षेत्र | 9. रंग वार्निश तथा रंजक             |
| 5. धातु एवं मिश्र धातुएँ                   | 10. नाभिकीय तथा पर्यावरण रसायन आदि। |

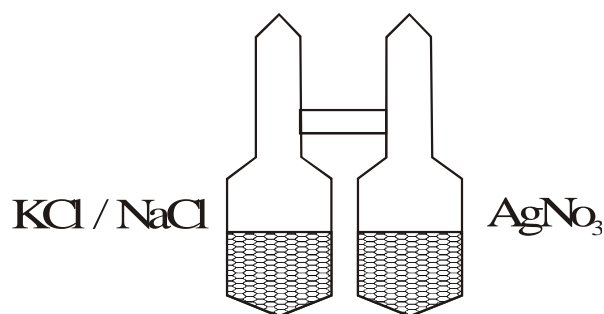
संक्षेप में इन क्षेत्रों का वर्णन भी दिया जा सकता है।

अथवा

उत्तर—5 किसी भी रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थों की मात्राओं का योग, रासायनिक क्रिया से बने पदार्थों की मात्रा के योग के बराबर होता है अर्थात् रासायनिक क्रिया में द्रव्य को न तो नष्ट किया जा सकता है और न ही उत्पन्न।

इस प्रयोग का लैन्डोल्ट ने एक H आकार की काँच से बनी नलिका द्वारा सिद्ध किया। उसने एक नली में  $AgNO_3$  की तुली मात्रा लेकर विलयन बनाकर भरा तथा दूसरी नली में  $KCl/NaCl$  विलयन भरा तथा इसके दोनों सिरों को सीलबन्द कर तोल लिया, फिर दोनों नलिकाओं को उल्ट पलटकर अभिकारकों में क्रिया कराई, क्रिया पूर्ण होने उपरांत उपकरण को पुनः तौला गया, दोनों भागों में कोई अन्तर नहीं पाया गया।

अभिक्रिया



## उत्तर-6 पॉउली का अपवर्जन नियम (Pauli's Exclusion Principle)-

X-किरण स्पेक्ट्रा तथा प्रकाशीय स्पेक्ट्रा (Optical Spectra) के अध्ययन से पॉउली ने 1925 में एक सिद्धान्त प्रतिपादित किया। इस सिद्धान्त को पॉउली का अपवर्जन नियम कहते हैं। यह नियम परमाणुओं में इनलेक्ट्रानों के विन्यास निर्धारित करने के लिए बहुत उपयोगी सिद्ध हुआ है। इस नियम के अनुसार,

**“किसी भी परमाणु के किन्हीं भी दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वाण्टम संख्याएँ एक समान नहीं हो सकती है।”**

दूसरे शब्दों में, एक ही परमाणु में दो इलेक्ट्रान एक समान इलेक्ट्रॉनिक अवस्था ग्रहण नहीं कर सकते हैं अर्थात् किसी भी परमाणु में रहने के लिए इलेक्ट्रानों की अधिकतम तीन क्वाण्टम संख्याएँ एक समान हो सकती हैं परन्तु चौथी क्वाण्टम संख्या अवश्य भिन्न होनी चाहिए। उदाहरणार्थ, हीलियम ( $1s^2$ ) के दो इलेक्ट्रानों के  $n, l$  व  $m$  के मान समान हैं किन्तु चक्रण विपरीत होता है अर्थात्  $s$  भिन्न होता है। अतः इसका विन्यास  $\uparrow\downarrow$  न होकर  $\uparrow\uparrow$  होता है। इस नियम की सहायता से किसी भी कक्षक में अधिकतम इलेक्ट्रान संख्या दो ज्ञात होती है। क्वाण्टम संख्याओं के क्रमचय द्वारा अधिकतम इलेक्ट्रॉन की संख्या जो प्रत्येक मुख्य ऊर्जा-स्तर में हो सकती है, गणना की जा सकती है।

उदाहरणार्थ, K कोश के लिए  $n=1$  अतः  $l$  तथा  $m$  दोनों शून्य के बराबर होंगे इसलिए  $s$  का मान या तो  $+1/2$  होगा या  $-1/2$  केवल दो सम्भावनाएँ हैं।

$$n=1 \quad l=0 \quad m=0 \quad s=+1/2 \text{ या } -1/2$$

स्पष्ट है कि K कोश में केवल एक उपकोश  $l=0$  होगा और उसमें केवल दो इलेक्ट्रॉन होंगे जो विपरीत दिशाओं में घूमते हैं।

इसी प्रकार L कोश के लिए  $n=2$ , अतः  $l$  के दो मान होंगे। ( $l=0$  और  $l=1$ ),  $m$  के तीन मान होंगे ( $m=0, -1$  तथा  $+1$ ) और  $s$  के दो मान  $-1/2$  व  $+1/2$  होंगे। इस प्रकार अपवर्जन नियम के आधार पर, चार क्वाण्टम संख्या में आठ क्रमचय (permutation) बन सकते हैं।

$n=2$	$l=0$	$m=0$	$s=+1/2$ तथा $-1/2$
$n=2$	$l=1$	$m=0$	$s=+1/2$ तथा $-1/2$
$n=2$	$l=1$	$m=-1$	$s=+1/2$ तथा $-1/2$
$n=2$	$l=1$	$m=+1$	$s=+1/2$ तथा $-1/2$

इस प्रकार,  $L$  कोश में 8 इलेक्ट्रान रह सकते हैं। इसमें से 2 इलेक्ट्रान  $s$ -उपकोश में तथा 6 इलेक्ट्रान  $p$ -उपकोश में होंगे। इसी प्रकार, इलेक्ट्रानों की अधिकतम संख्या जो विभिन्न  $n$  कोशों के उपकोशों में या ऊर्जा स्तरों में रह सकते हैं  $s$  में 2,  $p$  में 6,  $d$  में 10,  $f$  में 14 होगी।

**पॉउली के अपवर्जन नियम के अनुप्रयोग (Applications of Pauli's Exclusion Principle)** – पॉउले अपवर्जन नियम द्वारा परमाणु के विभिन्न मुख्य उर्जा स्तरों व उप-ऊर्जा स्तरों में इलेक्ट्रानों की अधिकतम संख्या और विभिन्न इलेक्ट्रानों की क्वाण्टम संख्याओं की गणना कर सकते हैं। अपवर्जन नियम से निम्नलिखित निष्कर्ष निकलते हैं –

- (1) किसी मुख्य ऊर्जा स्तर में इलेक्ट्रानों की अधिकतम संख्या  $2n^2$  हो सकती है।
- (2) किसी मुख्य ऊर्जा स्तर में उप-ऊर्जा स्तरों की कुल क्वाण्टम संख्या  $n$  के बराबर होती है।
- (3)  $s$ -उपऊर्जा स्तर में 2 इलेक्ट्रान,  $p$ -उपऊर्जा स्तर में 6 इलेक्ट्रान,  $d$ -उपऊर्जा स्तर में 10 और  $f$ -उप ऊर्जा स्तर में अधिकतम 14 इलेक्ट्रान हो सकते हैं।
- (4) किसी मुख्य ऊर्जा स्तर में कुल  $n^2$  आर्बिटल होते हैं।
- (5) एक आर्बिटल में विपरीत चक्रण के केवल दो इलेक्ट्रान हो सकते हैं।

अथवा

#### **उत्तर-6** ऑफबाऊ नियम (Aufbau Principle)

ऑफबाऊ (Aufbau) एक जर्मन भाषा का शब्द है जिसका अर्थ है क्रमिक रचना। अतः इसे क्रमिक रचना का नियम भी कहते हैं। इसका उपयोग तत्वों के परमाणुओं के उपकोशों में इलेक्ट्रान वितरण के लिये किया जाता है। इस सिद्धांत के अनुसार “उपकोशों में इलेक्ट्रानों के भरने का क्रम उनकी बढ़ती हुई ऊर्जा के अनुसार होता है अर्थात् इलेक्ट्रान हमेशा कम ऊर्जा वाले उपकोशों में पहले भरते हैं और उसके बाद उससे अधिक ऊर्जा वाले उपकोशों में भरते हैं।” विभिन्न उपकोशों की ऊर्जा वृद्धि निम्नलिखित क्रम में होती है और इसी क्रम में इलेक्ट्रान प्रवेश करते हैं –

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d \dots$$

ऑफबाऊ सिद्धांत को  $n+l$  नियम भी कहा जाता है। इसके अंतर्गत दो बिन्दु विचारणीय हैं –

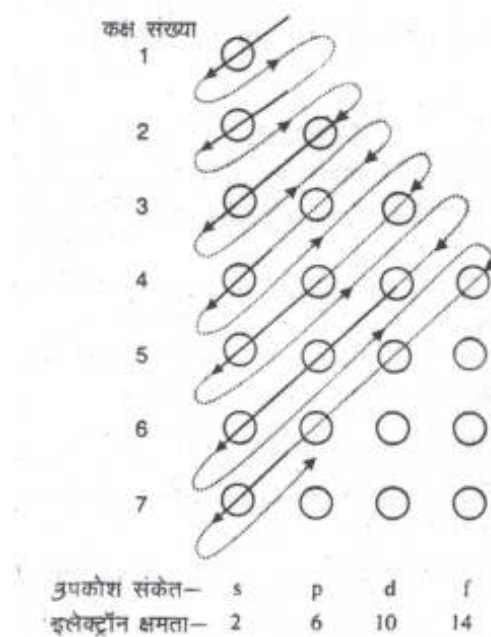
(1) जिस उपकक्ष के लिए  $n$  और  $l$  क्वांटम संख्याओं के योग का मान कम होता है वही उपकक्ष पहले भरा जायेगा: जैसे  $3d$  उपकक्ष के लिए  $n=3$  तथा  $l=2$  तथा  $n+l=3+2=5$  और  $4s$  के लिए  $n+l=4+0=4$ , अतः इलेक्ट्रॉनों का भराव  $3d$  की तुलना में पहले  $4s$  में होगा।

(2) यदि दो उपकक्ष ऐसे हैं जिनके  $n+l$  का मान बराबर है तो इलेक्ट्रान पहले उस उपकक्ष में भरेगा जिसके लिए  $n$  का मान कम होगा। उदाहरणार्थ,  $3d$  और  $4p$  उपकक्षों के लिए  $n+l$  का मान बराबर ( $3+2$  एवं  $4+1$ ) है, किन्तु  $3d$  के लिये  $n$  का मान 3 है (जो कम है) जबकि  $4p$  के लिये 4 है। इसलिये  $4p$  की तुलना में  $3d$  पहले भरा जायेगा। विभिन्न उपकक्षों के लिये  $n+l$  के मान निम्नांकित सारणी में प्रदर्शित किये गये हैं।—

सारणी

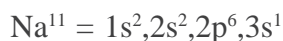
$n+l$ मान $\rightarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8
उपकक्ष $\rightarrow$	1s	2s	2p	3p	3d	4d	4f	5f
			3s	4s	4p	5p	5d	6d
					5s	6s	6p	7p
							7s	8s

विभिन्न ऊर्जा स्तरों के ऊर्जा क्रम को आसानी से याद करने के लिए अग्रांकित प्रकार के प्रतीक प्रदर्शन का प्रयोग उपयोगी एवं सरल है —



ऑफबाऊ नियम का सरल प्रदर्शन

उपरोक्त चित्र की सहायता से इलेक्ट्रान वितरण अति आसान हो जाता है। इलेक्ट्रानों को प्रथम कक्ष के तीर की पूँछ से चलते हुए वितरित करते हैं। तीर के सिर से टूटी रेखाओं का अनुसाराण करते हैं। उदाहरण के लिए परमाणु के 11 इलेक्ट्रानों का वितरण प्रथम कक्ष के  $s$  में दो, द्वितीय कक्ष के  $s$  में दो, द्वितीय कक्ष के  $p$  में छः तथा तृतीय कक्ष के  $s$  में एक, इस प्रकार से होगा। इसको निम्न प्रकार प्रदर्शित करते हैं –



यहाँ उपकक्ष के प्रतीक से पूर्व कक्ष संख्या (प्रधान क्वाण्टम अंक 2,4,3,4 व उपकक्ष  $s, p, d$  आदि) तथा उपकक्ष के प्रतीक के ऊपर दायी और उपकक्ष में उपस्थित इलेक्ट्रॉन संख्या दर्शाते हैं। जैसे  $2s^2, 3p^4, 4d^7, 6f^{11}$  आदि

### ऑफबाऊ सिद्धान्त के अपवाद (Exceptions of Aufbau Principle) –

Ba(56) के बाद आने वाला तत्व La(57) में इलेक्ट्रान का प्रवेश  $4f$  में होना चाहिए किन्तु ऐसा नहीं होता है बल्कि अगला इलेक्ट्रान  $5d$  में प्रवेश करता है। अतः La(57) का इलेक्ट्रानिक विन्यास निम्न प्रकार होता है—



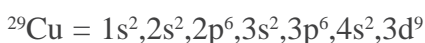
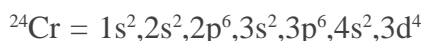
इसके बाद Ce(58) से Lu(71) तक के तत्वों में इलेक्ट्रानों का प्रवेश  $4f$  में होता है। अतः Ce(58) से Lu(71) तक के तत्वों का इलेक्ट्रानिक विन्यास निम्न प्रकार से होता है।



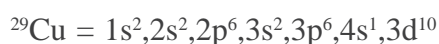
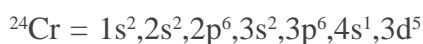
इसी प्रकार Ra(88) के बाद Ac(89) में  $5f$  से पहले  $5d$  में एक इलेक्ट्रान प्रवेश करता है और उसके बाद Th(90) से Lw(103) तक के तत्वों में  $5f$  में इलेक्ट्रान प्रवेश करते हैं।

इसके अतिरिक्त कुछ और भी अपवाद है जिनमें इलेक्ट्रान ऑफबाऊ नियमों के अनुसार नहीं भरते हैं जैसे – Cr(24), Cu(29), Ag(47), Au(79) और Pd(46) आदि।

ऑफबाऊ नियम के अनुसार Cr(24) व Cu(29) का इलेक्ट्रानिक विन्यास निम्नलिखित होना चाहिए –



किन्तु इनके वास्तविक इलेक्ट्रानिक विन्यास निम्नलिखित (ऊर्जा क्रम में) हैं –



इसका स्पष्टीकरण देने के लिए यह सुझाव दिया गया है कि उच्च उप-शैलों में

(यहाँ 4s व 3d ) दो क्रमागत उपकोश के बीच ऊर्जा का अन्तर बहुत कम होता है और कोई भी उपकोश तभी स्थायी होता है जब यह पूर्ण रूप से भर जाए या निर्धारित संख्या के आधे इलेक्ट्रानों से भर जायें। इसलिये 4s में 1 इलेक्ट्रान भरने के बाद अर्थात् अर्धपूर्ण हो जाने से अलगे इलेक्ट्रान फिर से 3d से प्रवेश करने लगते हैं। इससे 3d उपकोष भी 5 या 10 इलेक्ट्रान के साथ अर्धपूर्ण या पूर्ण होकर अधिक स्थाई हो जाता है।

उत्तर-7 **आधुनिक या दीर्घ रूप आवर्त सारणी की विशेषताएँ** (Characteristics of Modern Periodic Table)–

- (1) धातु और अधातु तत्वों को पृथक कर दिया गया है।
- (2) प्रबल धात्विय तत्वों (*s*-ब्लॉक के तत्व) को संक्रमण तत्वों (*d*-ब्लॉक के तत्व) के बायीं और समूह 1 व 2 में, संक्रमण तत्वों को बीच में समूह 3 से 12 में और अधातु तत्वों (*p*-ब्लॉक के तत्व) को संक्रमण तत्वों के (*d*-ब्लॉक के तत्व) दायीं और समूह 13 से समूह 17 तक रखा गया है।

अर्थात्	<i>s</i> -ब्लॉक	<i>d</i> -ब्लॉक	<i>p</i> -ब्लॉक
	1-2 समूह	3-12 समूह	13-17 समूह
- (3) तत्वों में इलेक्ट्रान भरने के आधार पर समस्त तत्वों को *s*-ब्लॉक, *p*-ब्लॉक, *d*-ब्लॉक तथा *f*-ब्लॉक के तत्वों में विभाजित किया गया है।
- (4) संक्रमण तत्वों को सामान्य तत्वों से अलग कर दिया गया है। ये तत्व *s*- व *p*-ब्लॉक के मध्य स्थित होते हैं। इनमें विभेदी इलेक्ट्रान  $(n-1)d$  कक्षक में भरते हैं, इसलिये इनके गुणों में क्रमिकता के स्थान पर समानता अधिक पायी जाती है।
- (5) दुर्लभ मृदा तत्वों (लैन्थेनाइडों तथा एकटीनाइडों) (lanthanides and actinides) अर्थात् *f*-ब्लॉक तत्वों को उपयुक्त स्थान पर मुख्य आवर्त सारणी के बाहर नीचे रखा गया है।
- (6) एक ही वर्ग (समूह) के दो उपवर्गों को दूर-दूर कर दिया गया है।
- (7) Fe, Co व Ni को संक्रमण तत्वों के साथ रखा गया है जो इनका उचित स्थान है।
- (8) हाइड्रोजन को समूह 1 में रखा गया है।
- (9) यह सारणी तत्वों की आवर्त सारणी में स्थान और उनके परमाण्वीय विन्यास के बीच सम्बन्ध को प्रकट करती है जिसके कारण तत्वों का अध्ययन करना अब अति सरल हो गया है।

दीर्घ रूप आवर्त सारणी में मैण्डलीफ आवर्त सारणी के अधिकांश दोष दूर हो गये हैं जैसे –

- (1) चूंकि यह सारणी इलेक्ट्रानिक विन्यास के आधार पर आधारित है इसलिये हाइड्रोजन

(s<sup>1</sup>) का स्थान समूह 1 माना गया है।

(2) अधिक परमाणु द्रव्यमान वाले तत्व का कम परमाणु द्रव्यमान वाले तत्व से पहले होना – मैण्डलीफ की आवर्त सारणी में आर्गन को पोटैशियम से पहले Co को Ni से पहले और Te को I से पहले रखा गया है जबकि इनके परमाणु द्रव्यमान अपने अगले तत्व से अधिक होते हैं जोकि मैण्डलीफ के आवर्त नियम के अनुसार न्यायसंगत नहीं है, किन्तु इन तत्वों के परमाणु क्रमांक अपने-अपने अगले तत्व से कम होते हैं, जैसे Ar का परमाणु क्रमांक 18 और K का 19 है, Co का 27 और Ni का 28 है Te का 52 तथा I का 53 है इसलिए दीर्घ आवर्त सारणी के अनुसार Ar को K से पहले, Co को Ni से पहले और Te को I से पहले रखना ही चाहिए।

(3) समस्थानिकों का स्थान – एक ही तत्व के समस्थानिक आपस में गुणों में समान होते हैं इसलिए इन्हें एक ही स्थान पर रखना चाहिए, किन्तु मैण्डलीफ के आवर्त नियम के अनुसार इन्हें एक ही स्थान पर नहीं रखा जा सकता है, क्योंकि इनके परमाणु द्रव्यमान भिन्न-भिन्न होते हैं। दीर्घ रूप आवर्त सारणी में समस्थानिकों को एक ही स्थान पर रखा गया है, क्योंकि इनके परमाणु क्रमांक समान होते हैं। इस प्रकार मैण्डलीफ आवर्त सारणी का यह दोष दूर हो जाता है।

(4) निष्क्रिय गैसों का स्थान – दीर्घ रूप आवर्त सारणी में निष्क्रिय गैसों को प्रबल ऋणविद्युती तत्व (समूह 17) और प्रबल धनविद्युती तत्व (समूह 1) के बीच में रखा गया है जो कि इनके गुणों के अनुसार उचित है।

(5) विकर्ण सम्बन्ध – इलेक्ट्रानिक विन्यास एवं परमाणु त्रिज्या के आधार पर स्पष्ट किया जा सकता है।

(6) दुर्लभ मृदा तत्वों का स्थान – मैण्डलीफ की आवर्त सारणी में लैन्थेनम के बाद 14 तत्वों (लैन्थेनाइड) को उनके गुणों में अत्याधिक समानता होने के कारण एक ही स्थान पर रखा गया है। इसी प्रकार ऐक्टिनियम के बाद 14 तत्वों (ऐक्टिनाइड) को भी एक ही स्थान पर रखा गया है जोकि न्यायसंगत नहीं है क्योंकि इनके परमाणु द्रव्यमान भिन्न होते हैं। दीर्घ रूप आवर्त सारणी में इन्हें मुख्य आवर्त सारणी के नीचे क्षैतिज पंक्तियों में अलग-अलग स्थानों पर रखा गया है जो कि उचित है। यह इन तत्वों के इलेक्ट्रानिक विन्यास के आधार पर समझा जा सकता है। परमाणु क्रमांक 57 के बाद के तत्वों अर्थात् लैन्थेनाइड्स का इलेक्ट्रानिक विन्यास  $2, 8, 18 (18+x), 9, 2$  होता है, (जहाँ  $x=1$  से 14) परमाणु क्रमांक 57 के बाद के तत्वों में इलेक्ट्रॉन बढ़ने पर वे 4f उपकोश  $(18+x)$  में प्रवेश करके उसे पूरा करने में



प्रयुक्त होते हैं। इस कारण तत्वों का परमाणु क्रमांक तो बढ़ता है, किन्तु संयोजकता और गुणों में कोई परिवर्तन नहीं होता है। इसलिए परमाणु क्रमांक 58 से 71 तक के 14 तत्वों को एक ही स्थान पर रखना चाहिए किन्तु मुख्य सारणी में इन्हें एक ही स्थान पर रखने से सारणी की समरूपता भंग हो जाती है इसलिए इन्हें मुख्य सारणी में न रखकर अलग नीचे रख दिया गया है।

यहीं तथ्य ऐक्टिनियम के बाद के 14 तत्वों (actinides) पर लागू हैं। इनके परमाणुओं का इलेक्ट्रानिक विन्यास  $2, 8, 18 (18+x), 9, 2$  है। नये इलेक्ट्रान  $5f(18+x)$  उपकक्ष को पूर्ण करने में प्रयुक्त होते हैं इसलिए इन तत्वों के गुणों में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

(7) असमान गुणों वाले तत्वों का एक ही स्थान पर रखा जाना— आधुनिक आवर्तसारणी में असमान गुण वाले तत्व एक-दूसरे से स्पष्ट रूप से पृथक हो गये हैं। जैसे मैण्डीफ की सारणी के वर्ग IB के तत्व Cu, Ag, व Au संक्रमण तत्वों के रूप में समूह 11 में पृथक हो गये हैं।

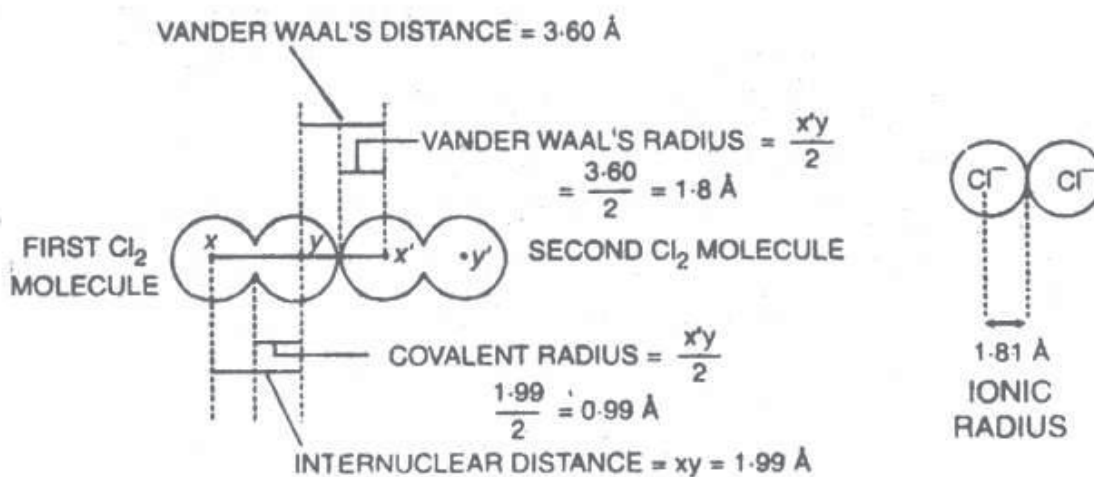
आधुनिक आवर्त सारणी में मेण्डलीफ की आवर्त सारणी के कुछ दोष अभी दूर नहीं हुये हैं। जैसे—

1. लैन्थेनाइड और ऐक्टिनाइड सारणी के बाहर हैं।
2. समान गुण वाले तत्व : जैसे Cu व Hg, Ba व Pb अलग-अलग स्थान पर क्यों हैं, इसका स्पष्टीकरण भी आधुनिक आवर्त सारणी द्वारा नहीं होता है।

अथवा

उत्तर—7 परमाणु त्रिज्या की 2 कार्यकारी संकल्पनायें मानी गयी हैं जो निम्नलिखित हैं—

1. वाण्डर वाल्स त्रिज्या (van der Waal's radius)
2. सहसंयोजक त्रिज्या (Covalent radius)
  - 1) वाण्डर वाल्स त्रिज्या (van der Waal's radius)—ठोस अवस्था में किसी एक तत्व के दो निकटतम अणुओं के नाभिकों के बीच की दूरी का आधा वाण्डर वाल्स त्रिज्या कहलाता है। चित्र के अनुसार,  $\frac{X-Y}{2}$  = वाण्डरवालस त्रिज्या। इसे ही परमाणु त्रिज्या मानते हैं। इसे A (Angstrom =  $10^{-8}$  cm) में व्यक्त करते हैं। ठोस अवस्था में तत्वों के X-किरण अध्ययन से यह दूरी ज्ञात की जा सकती है।
  - 2 सहसंयोजक त्रिज्या (Covalent Radius)- किसी तत्व के द्विपरमाणुक अणु में एकल बन्ध से आबन्धित दो परमाणुओं के नाभिकों के बीच की दूरी का आधा उस तत्व की सहसंयोजक त्रिज्या कहलाती है। चित्र के अनुसार  $\frac{X-Y}{2}$  = सहसंयोजक त्रिज्या।



### सहसंयोजी त्रिज्या एवं वाण्डरवाल्स त्रिज्या

कुछ तत्वों की वाण्डर वाल्स और सहसंयोजक त्रिज्या सारणी में दी गयी है। इनके मानों की तुलना करने पर स्पष्ट होता है कि सहसंयोजक त्रिज्या वाण्डरवाल्स त्रिज्या से छोटी होती है क्योंकि रासायनिक बन्ध बनते समय परमाणु एक दूसरे के काफी निकट आ जाते हैं जिससे उनके नाभिकों के मध्य दूरी घट जाती है। सामान्यतः तत्वों की सहसंयोजक त्रिज्याओं के मान को ही हम परमाणु त्रिज्या मानते हैं।

### सारणी :- कुछ तत्वों की वाण्डर वाल्स तथा सहसंयोजक त्रिज्या

तत्व	H	N	O	F	Cl	Br	I	S
वाण्डर वाल्स त्रिज्या	1.20	1.50	1.40	1.35	1.80	1.95	2.15	1.85
सहसंयोजक त्रिज्या	0.37	0.74	0.74	0.72	0.99	1.14	1.33	1.04

### परमाणु त्रिज्या को प्रभावित करने वाले कारक (Factors Affecting Atomic Radii)

1. नाभिकीय आवेश (Nuclear Charge)—नाभिकीय आवेश जितना अधिक होता है परमाणु आकार उतना ही कम होता है। इसका कारण अंतिम कक्षा पर नाभिकीय आकर्षण में वृद्धि है।
2. कक्ष संख्या (Number of Orbits)—कक्ष संख्या जितनी अधिक होती है परमाणु आकार उतना ही अधिक होता है। इसका कारण अंतिम कक्ष का नाभिक से दूर होते जाना है।
3. परिरक्षण प्रभाव (Screening Effect)—किसी परमाणु में परिरक्षण प्रभाव जितना अधिक होता है परमाणु त्रिज्या उतनी ही अधिक होती है। यह प्रभाव नाभिकीय आकर्षण में कमी उत्पन्न करता है।

उत्तर-8 **आयनिक बन्ध की सहसंयोजी प्रकृति** (Covalent Nature of Ionic Bond)

आयनिक बन्ध शतप्रतिशत आयनिक लक्षण नहीं रखते हैं। आयनिक बन्ध कुछ सीमा तक सहसंयोजी प्रकृति भी रखते हैं। इस बन्ध की सहसंयोजी प्रकृति को ध्रुवण (polarization) द्वारा समझाया जा सकता है वैद्युत संयोजक अणु धनायन तथा ऋणायन के मध्य वैद्युत आकर्षण बल द्वारा उत्पन्न वैद्युत संयोजक बन्ध द्वारा बना होता है। धनावेशित आयन ऋणायन के इलेक्ट्रान अभ्र (Cloud) को अपनी ओर आकर्षित करता है। इससे ऋणायन विरूपित (deform) होकर धनायन की ओर चला जाता है अर्थात् ऋणायन का इलेक्ट्रान अभ्र धनायन की ओर खिंच जाता है। यह प्रक्रिया ध्रुवण (polarization) कहलाती है। ऋणायन का यह लक्षण ध्रुवणता (polarizability) तथा धनायन की ऋणायन को विरूपित करने की प्रवृत्ति ध्रुवण प्रवृत्ति (polarizing tendency) कहलाती है।



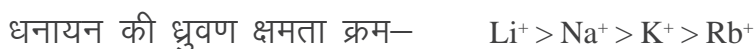
**वैद्युत संयोजक अणु में ध्रुवण**

इसी प्रकार, ऋणायन भी धनायन को विरूपित करता है परन्तु यह विरूपण नगण्य होता है। वैद्युत संयोजक अणु में यह ध्रुवण आयनिक बन्ध को सहसंयोजक लक्षण प्रदान करता है। अणु में जितना अधिक ध्रुवण होता है उतना ही अधिक सहसंयोजक लक्षण उत्पन्न होता है। किसी आयनिक अणु में ध्रुवण की मात्रा दो कारकों धनायन की ध्रुवण क्षमता (polarizing power) तथा ऋणायन की ध्रुवणता (polarizability) पर निर्भर करती है। फजान (Fajan) ने किसी वैद्युत संयोजक अणु में सहसंयोजक लक्षण व ध्रुवण की सीमा ज्ञात करने के लिये जो तथ्य प्रस्तुत किये, फजान के नियम कहलाते हैं।

**फजान नियम (Fajan's Rule)**

आयनिक अणु में सहसंयोजक लक्षणों की सीमा निम्न बिन्दुओं पर आधारित है—

(i) धनायन का आकार (Size of Cation)—आयनिक अणु के धनायन का आकार जितना कम होता है उसकी ध्रुवण क्षमता (polarizing power) उतनी ही अधिक होती है, जैसे—



(ii) ऋणायन का आकार (Size of Anion)—आयनिक अणु के ऋणायन का आकार जितना अधिक होता है उसकी ध्रुवणता उतनी ही अधिक होता है, जैसे—

ऋणायन का आकार क्रम—  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

ऋणायन की ध्रुवणता क्रम—  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

(iii) आयन पर आवेश (Charge of Ion)—आयनिक अणु के धनायन या ऋण आयन पर जितना अधिक आवेश होता है अणु में उतना ही अधिक सहसंयोजक पाया जाता है, जैसे—

धनायन पर आवेश परिमाण क्रम—  $Na^+ < Mg^{2+} < Al^{3+}$

आयनिक अणु में सहसंयोजक लक्षण क्रम—  $NaCl < MgCl_2 < AlCl_3$

ऋणायन पर आवेश परिमाण क्रम—  $Cl^- < S^{2-} < P^{3-}$

आयनिक अणु में सहसंयोजक लक्षण क्रम—  $NaCl < Na_2S < Na_3P$

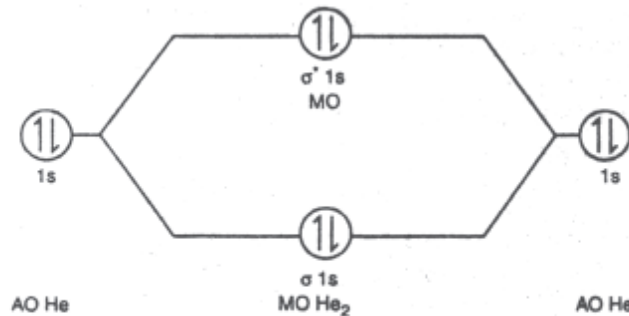
(iv) धनायन का आभासी अक्रिय विन्यास (Pseudo Inert Configuration of Cation)— $Cu^+$ ,  $Ag^+$  तथा  $Au^+$  का  $ns^2np^6nd^{10}$  विन्यास अर्थात् बाह्यतम कक्ष में 18 इलेक्ट्रान आभासी अक्रिय विन्यास कहलाता है। इसका कारण इन आयनों के नाभिकों में संगत द्विसंयोजी धनायनों  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  तथा  $Hg^{2+}$  की तुलना में कम आवेश का पाया जाना है।  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  तथा  $Au^+$  अपेक्षाकृत अधिक ध्रुवण क्षमता रखते हैं, जैसे—  $CuCl$  में  $NaCl$  की अपेक्षा अधिक सहसंयोजक लक्षण है।

**नियम—आवर्त तालिका में समूह में ऊपर से नीचे जाने पर धनायन की ध्रुवण क्षमता क्रमशः कम तथा आवर्त में बायें से दायें ध्रुवण क्षमता क्रमशः अधिक होती जाती है। ऋणायन की ध्रुवणता समूह में ऊपर से नीचे की ओर क्रमशः अधिक तथा आवर्त में बायें से दायें क्रमशः कम होती जाती है।**

अथवा

उत्तर—8 हीलियम अणु संरचना (Structure of Helium Molecule) हीलियम परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न प्रकार है।  $He(2) — 1s^2$

अब यदि यह द्विपरमाण्वीय अणु बनता है तो दो हीलियम परमाणुओं के  $1s$  परमाण्वीय कक्षक संयुक्त होकर निम्न ऊर्जा स्तर प्रदर्शन के अनुसार आण्विक कक्षक बनायेंगे। दोनों परमाण्वीय कक्षकों से प्राप्त चार इलेक्ट्रान  $\sigma 1s$  तथा  $\sigma^* 1s$  में दो-दो वितरित हो जायेंगे।

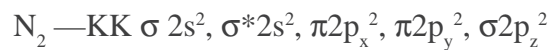


हीलियम अणु का ऊर्जा स्तर प्रदर्शन

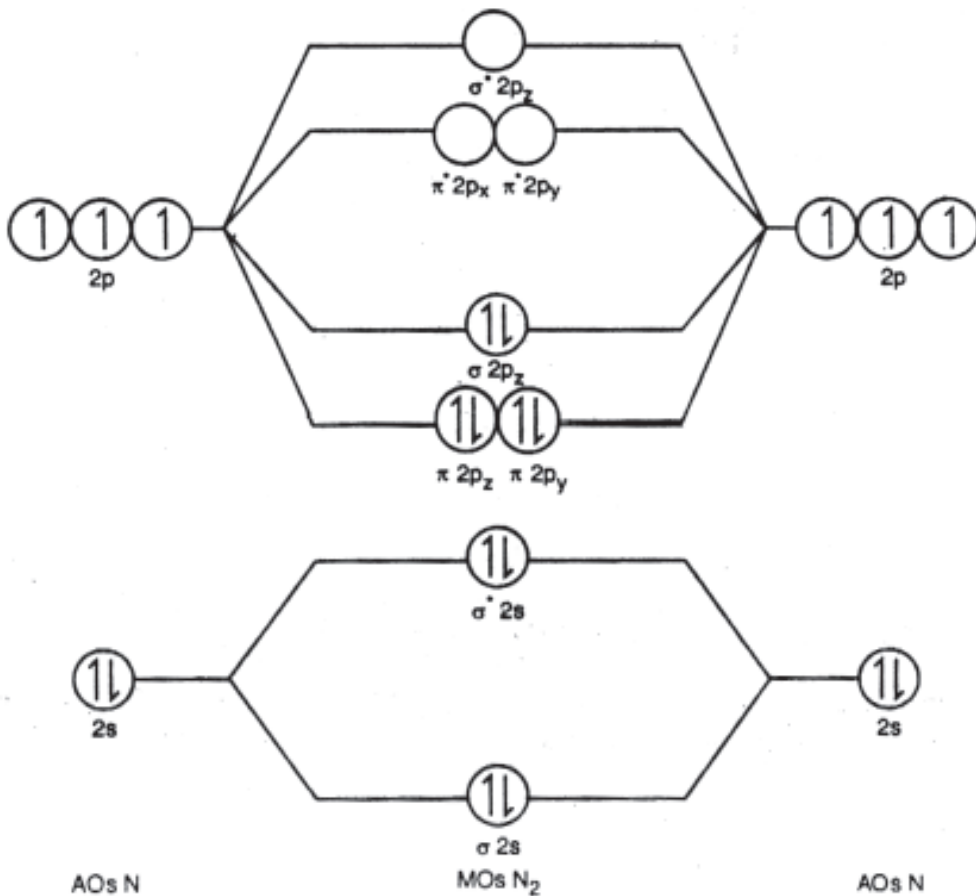
नाइट्रोजन अणु ( $N_2$ ) संरचना (Structure of Nitrogen Molecule)—नाइट्रोजन अणु निम्नलिखित इलेक्ट्रानिक संरचना वाले दो परमाणुओं के परमाण्वीय कक्षको के संयोजन से प्राप्त होता है—



प्रत्येक नाइट्रोजन परमाणु के संयोजकता कक्ष के  $2s$  परमाण्वीय कक्षक संयुक्त होकर  $\sigma 2s$  तथा  $\sigma^* 2s$  आण्विक कक्षक बनायेगे। इसी प्रकार  $2p$  कक्षक संयुक्त होकर  $\sigma 2p_z$ ,  $\pi 2p_x$ ,  $\pi 2p_y$ ,  $\sigma^* 2p_z$ ,  $\pi^* 2p_x$  व  $\pi^* 2p_y$  आण्विक कक्षक बनायेगे। इसके अतिरिक्त  $1s$  परमाण्वीय कक्षको से प्राप्त आण्विक कक्षक अबन्धी आण्विक कक्षक उनके कक्ष संकेत KK द्वारा दर्शाये जायेगे। नाइट्रोजन अणु के आण्विक कक्षको के ऊर्जा क्रम केबारे में पहले पढ़ चुके हैं उसी क्रम के अनुसार  $2s$  तथा  $2p$  परमाण्वीय कक्षको से प्राप्त कुल दस इलेक्ट्रॉनों को चित्र के प्रदर्शन में वितरित कर देते हैं। चित्र में केवल बन्धी तथा विपरीत बन्धी आण्विक कक्षको का बनना दर्शाया जाता है। इस चित्र की सहायता तथा परमाण्वीय कक्षको के संयोजन के अनुसार नाइट्रोजन अणु का आण्विक इलेक्ट्रानिक विन्यास निम्न प्रकार होगा—



नाइट्रोजन अणु का आण्विक कक्षक ऊर्जा स्तर प्रदर्शन निम्न प्रकार किया जाता है—



**नाइट्रोजन अणु का ऊर्जा स्तर प्रदर्शन**

नाइट्रोजन अणु का बन्ध क्रम निम्न प्रकार ज्ञात किया जा सकता है—

$$\begin{aligned} \text{बन्धी इलेक्ट्रान संख्या} &= 8 \\ \text{विपरीत बन्धी इलेक्ट्रान संख्या} &= 2 \\ \text{अतः बन्ध क्रम} &= \frac{8-2}{2} = 3 \end{aligned}$$

उत्तर—9 आदर्श गैस एवं गैस का आदर्श व्यवहार (Ideal Gas & Ideal Behaviour of Gases)

गैस नियमों जैसे— बॉयल का नियम, चार्ल्स का नियम, आवागाद्रो आदि का पूर्ण रूपसे पालन करने वाली गैसों को आदर्श गैस कहलाती है। संसार में कोई भी आदर्श गैस ज्ञात नहीं है। अर्थात् वास्तविक (real) गैसों (वे गैसों जिन्हें हम जानते हैं) आदर्श गैस नहीं है। वास्तविक गैसों ताप व दाब की एक निश्चित दशाओं (conditions) पर आदर्श गैस व्यवहार दर्शाती हैं। अर्थात् गैस नियमों का पालन करती हैं। गैस नियमों को संयुक्त करके एक समीकरण प्राप्त किया जाता है। यह समीकरण आदर्श गैस समीकरण कहलाता है। इस आदर्श गैस समीकरण का पालन करना गैसों का आदर्श व्यवहार कहलाता है।

### आदर्श गैस समीकरण (Ideal Gas Equation)

गैस नियमों (बॉयल का नियम, चार्ल्स का नियम, आवागाद्रो नियम) सभी को आधार मानकर एक समीकरण प्राप्त किया जा सकता है। इस समीकरण को निम्न प्रकार प्राप्त किया जा सकता है

$$\text{बॉयल के अनुसार} \quad V \propto \frac{1}{P} \quad (\text{ताप } T \text{ तथा द्रव्यमान } n \text{ स्थिर})$$

$$\text{चार्ल्स के नियमानुसार} \quad V \propto T \quad (\text{दाब } P \text{ तथा द्रव्यमान } n \text{ स्थिर})$$

$$\text{आवागाद्रो के नियमानुसार} \quad V \propto n \quad (\text{ताप } T \text{ तथा दाब } P \text{ स्थिर})$$

उपरोक्त तीनों नियमों (i), (ii) तथा (iii) से —

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$\text{या} \quad PV \propto nT$$

$$\text{या} \quad PV = nRT$$

यहां R एक स्थिरांक है। यह सार्वभौमिक (universal) गैस नियतांक कहलाता है। अर्थात् नियतांक R गैसों की प्रकृति पर निर्भर नहीं करता है, सभी गैसों के लिये एक ही है।

उपरोक्त समीकरण को आदर्श गैस समीकरण कहते हैं। अतः किसी गैस की निश्चित मात्रा के आयतन पर दाब व परम ताप का एक साथ प्रभाव व्यक्त करने वाले समीकरण को गैस समीकरण कहते हैं। यह समीकरण गैसों के गुणों जैसे— ताप, दाब, आयतन तथा मोलों

के मध्य एक मात्रात्मक सम्बन्ध प्रकट करता है। ये गुण गैस की अवस्था (state) प्रकट करने में प्रयुक्त होते हैं। इस कारण इसे आदर्श गैसों की अवस्था समीकरण (equation of state for ideal gases) भी कहते हैं।

यदि दाब  $P_1$  और ताप  $T_1$  पर किसी गैस का आयतन  $V_1$  है और दाब  $P_2$  व ताप  $T_2$  पर आयतन  $V_2$  है तो गैस समीकरण के अनुसार –

$$\begin{aligned} P_1 V_1 &= nRT_1 \text{ अथवा } \frac{P_1 V_1}{T_1} = nR \\ \text{इसी प्रकार } \frac{P_2 V_2}{T_2} &= nR \end{aligned}$$

$$\text{या } \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \dots\dots (v)$$

समीकरण (v) भी गैस समीकरण है। इसे सामान्य गैस समीकरण (general gas equation) या संयुक्त गैस नियम (combined gas law) भी कहते हैं। यदि किसी गैस का आयतन किसी निश्चित ताप व दाब पर ज्ञात हो तो गैस समीकरण की सहायता से उसका आयतन किसी अन्य ताप व दाब पर ज्ञात किया जा सकता है।

गैस के आयतन के स्थान पर घनत्व रख देने पर गैस समीकरण का निम्न रूप हो जाता है—

$$\frac{T_1 d_1}{P_1} = \frac{T_2 d_2}{P_2}$$

अथवा

उत्तर—9 आवोगाद्रो का नियम (Avogadro's Law)

सन 1812 में आवोगाद्रो ने डाल्टन के परमाणु सिद्धांत तथा गे-लूसेक के गैसीय आयतन में सम्बन्ध स्थापित करने के प्रयास में एक परिकल्पना प्रस्तुत की। इस परिकल्पना ने अब एक नियम का रूप ले लिया है, इसे आवोगाद्रो का नियम कहते हैं। इस नियम के अनुसार 'ताप व दाब की समान परिस्थितियों में गैसों के समान आयतन में अणुओं की संख्या समान होती है'।

उदाहरणार्थ  $0^\circ\text{C}$  तथा एक वायुमण्डलीय दाब (N.T.P.) पर किसी भी गैस के 22.4 लीटर में अणुओं की संख्या  $6.023 \times 10^{23}$  होती है।

अतः गणितीय रूप में स्थिर ताप व दाब पर,

$$V \propto n \quad \text{(स्थिर } T \text{ और स्थिर } P \text{ पर)}$$

जहाँ  $n$  मोलो की संख्या है

## आवोगाद्रो संख्या (Avogadro's Number)

हम जानते हैं कि प्रत्येक गैस के अणुभार अर्थात् एक ग्राम अणु द्रव्यमान का आयतन NTP पर 22.4 लिटर होता है। आवोगाद्रो नियम के अनुसार समान ताप, समान दाब पर गैसों के समान आयतनों में अणुओं की संख्या समान होती है। अतः आवोगाद्रो नियम को ध्यान में रखते हुये यह कहा जा सकता है कि NTP पर प्रत्येक गैस के 22.4 लीटर या 1 ग्राम अणु द्रव्यमान में अणुओं की संख्या भी समान होगी। इस संख्या को आवोगाद्रो संख्या कहते हैं। यह संख्या  $6.023 \times 10^{23}$  होती है।

जैसे –हाइड्रोजन के एक अणु का द्रव्यमान =  $2 \times 1.674 \times 10^{-24}$  ग्राम

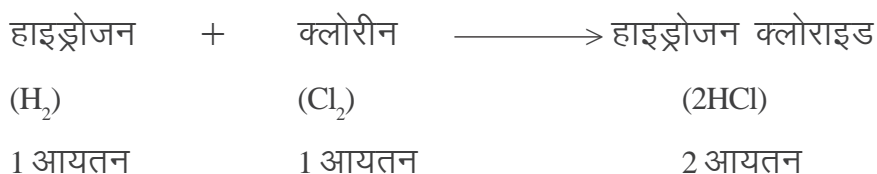
1 ग्राम अणु द्रव्यमान अर्थात् 2.016 ग्राम हाइड्रोजन में अणुओं की संख्या

$$N = \frac{2.016}{2 \times 1.674 \times 10^{-24}} = 6.023 \times 10^{23}$$

आवोगाद्रो संख्या को मोल (mole) भी कहते हैं। इसका प्रतीक N है।

## आवोगाद्रो नियम के अनुप्रयोग (Applications of Avogadro's Law)

1. गैसीय तत्वों की परमाणुकता (Atomicity) ज्ञात करने में अर्थात् गैसों के एक अणु में विद्यमान परमाणुओं की संख्या को ज्ञात किया जा सकता है। उदाहरणार्थ हाइड्रोजन की परमाणुकता है। इसे निम्न प्रकार ज्ञात किया जा सकता है—



माना कि 1 आयतन गैस में अणुओं की संख्या n है तब आवोगाद्रो के नियम से

n अणु	n अणु	2n अणु
1 अणु	1 अणु	2 अणु
½ अणु	½ अणु	1 अणु

उपर्युक्त सम्बन्ध के अनुसार HCl का एक अणु ½ अणु हाइड्रोजन और ½ अणु क्लोरीन से बनता है। प्रयोगों द्वारा सिद्ध हो चुका है कि हाइड्रोजन क्लोराइड एक क्षारकीय अम्ल है अर्थात् इसके एक अणु में एक हाइड्रोजन परमाणु है। यह हाइड्रोजन परमाणु ½ अणु हाइड्रोजन से आया होगा। अतः हाइड्रोजन के एक अणु में हाइड्रोजन के दो परमाणु होंगे अर्थात् हाइड्रोजन की परमाणुकता दो होगी।



2. वाष्प घनत्व और आण्विक द्रव्यमान में सम्बन्ध स्थापित करने में—

$$\text{वाष्प घनत्व} = \frac{\text{NTP पर गैस के निश्चित आयतन का द्रव्यमान}}{\text{NTP पर समान आयतन के हाइड्रोजन का द्रव्यमान}}$$

माना कि गैस के निश्चित आयतन में अणुओं की संख्या  $n$  है तब

$$\text{वाष्प घनत्व} = \frac{\text{गैस के } n \text{ अणु का द्रव्यमान}}{\text{हाइड्रोजन के } n \text{ अणु का द्रव्यमान}} \quad (\text{आवोगाद्रो के नियम से})$$

$$= \frac{\text{गैस के 1 अणु का द्रव्यमान}}{\text{हाइड्रोजन के 1 अणु का द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{\text{गैस के 1 अणु का द्रव्यमान}}{\text{हाइड्रोजन के 2 परमाणुओं का द्रव्यमान}}$$

[ $^2$ हाइड्रोजन का एक अणु =H के दो परमाणु]

$$= \frac{1}{2} \times \frac{\text{गैस के 1 अणु का द्रव्यमान}}{\text{हाइड्रोजन के 1 अणु का द्रव्यमान}}$$

समीकरण (i) व (ii) से (हाइड्रोजन का परमाणु द्रव्यमान = 1)

$$\text{गैस का आण्विक द्रव्यमान} = \text{वाष्प घनत्व} \times 2$$

आधुनिक खोजों से ज्ञात हुआ कि हाइड्रोजन का परमाणु द्रव्यमान 1.008 तथा अणु द्रव्यमान 2.016 है। अतः उपर्युक्त सम्बन्ध का संशोधित एवं शुद्ध रूप निम्नलिखित हो जाता है—

$$\text{अणु द्रव्यमान} = 2.016 \times \text{वाष्प घनत्व}$$

3. गैसों के आयतन तथा द्रव्यमान में सम्बन्ध स्थापित करने में —इस नियम की सहायता से सिद्ध किया जा सकता है कि प्रत्येक गैस के 1 ग्राम अणु या मोल का NTP पर आयतन 22.4 लीटर होता है इसे निम्न प्रकार स्थापित कर सकते हैं—

प्रयोगों द्वारा यह ज्ञात हुआ है कि सामान्य ताप व दाब (NTP) पर 1 मिली हाइड्रोजन का द्रव्यमान 0.00009 ग्राम (अधिक शुद्ध रूप 0.000089 होता है। अतः इसके एक ग्राम अणु द्रव्यमान अर्थात्

$$\begin{aligned} 2.016 \text{ ग्राम का NTP पर आयतन} &= \frac{2.016 \times 1}{0.00009} \quad \text{मिली लीटर} \\ &= \frac{2.016 \times 1}{0.00009 \times 1000} = 22.4 \text{ लीटर} \end{aligned}$$

अतः NTP पर हाइड्रोजन का ग्राम आण्विक आयतन (gram molecular volume) 22.4 लिटर होगा। इसे मोलीय आयतन (molar volume) भी कहते हैं। इसी प्रकार अन्य सभी गैसों का NTP पर ग्राम आण्विक आयतन 22.4 लीटर होगा, क्योंकि आवोगाद्रो के नियम के अनुसार, समान ताप व दाब पर गैसों के समान आयतन में अणुओं की संख्या समान होती है अर्थात् 22.4 लीटर गैस में जितने अणु हाइड्रोजन के होंगे उतने ही अणु किसी अन्य गैस के भी होंगे। अतः NTP पर प्रत्येक गैस के एक ग्राम अणु द्रव्यमान का आयतन 22.4 लीटर होगा। यह 22.4 लीटर आयतन गैसों का ग्राम अण्विक आयतन अथवा मोलीय आयतन कहलाता है। इसी प्रकार सामान्य ताप व दाब पर प्रत्येक गैस के 22.4 लिटर आयतन का द्रव्यमान उसके एक ग्राम अणु द्रव्यमान के बराबर होगा और इसमें अणुओं की संख्या बराबर होगी।

4. गे-लसूक के गैस के आयतन सम्बन्धी नियम की व्याख्या करने में – माना दो गैसों के a तथा b अणु समान ताप तथा समान दाब पर आपस में क्रिया करते हैं। यहां a तथा b पूर्णांक हैं। माना दोनों गैसों के इन्ही ताप तथा दाब पर एक एक लीटर आयतन में अणुओं की संख्या n है। अतः a तथा b अणुओं का आयतन क्रमशः  $\frac{a}{n}$  व  $\frac{b}{n}$  होगा। अब इन आयतनों का अनुपात a : b होगा जो सरल अनुपात है। गे-लूसेक के गैस आयतन सम्बन्धी नियम के अनुसार गैसों अपने आयतनों के सरल अनुपात में क्रिया करती हैं।

(नोट – इन चार अनुप्रयोगों में से कोई भी 2 अनुप्रयोग लिखने पर अंक दिये जायें)

उत्तर-10 द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम (Law of Mass Action)

इस नियम को जानने से पहले सक्रिय द्रव्यमान (active mass) पद का ज्ञान आवश्यक है। किसी पदार्थ के सक्रिय द्रव्यमान का अभिप्राय उस पदार्थ की मोलर सान्द्रता (molar concentration) से होता है अर्थात् प्रति इकाई आयतन (प्रति लीटर) में उसके मोलों (ग्राम अणुओं) की संख्या। इसे व्यक्त करने के लिये पदार्थ के प्रतीक अथवा सूत्र को एक बड़े कोष्ठक में लिखा जाता है। उदाहरणार्थ  $-[I_2]$  आयोडीन के सक्रिय द्रव्यमान को व्यक्त करता है।

$$\begin{aligned} \text{अतः पदार्थ A का सक्रिय द्रव्यमान} &= \frac{\text{पदार्थ के मोलों की संख्या}}{\text{पात्र का आयतन (लीटर) में}} \\ &= \frac{\text{A का ग्राम में द्रव्यमान} / \text{A का अणु द्रव्यमान}}{\text{लीटर में संपूर्ण आयतन}} \end{aligned}$$

अब हम द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम की चर्चा करेंगे।

नार्वे के दो प्रसिद्ध रसायनज्ञ कैंटो मैक्सिमिलियन गुलबर्ग तथा पीटर वाजे (Guldberg and Waage) ने अनेक अभिक्रियाओं के वेग पर अभिकारकों की सान्द्रता के प्रभाव का अध्ययन किया और सन 1867 में अपने परिणामों के आधार पर रासायनिक साम्य के सम्बन्ध में एक नियम प्रतिपादित किया जिसे द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम (Law of Mass Action) कहते हैं इसके अनुसार 'स्थिर ताप पर, किसी पदार्थ की क्रिया करने की दर (rate) उस पदार्थ के सक्रिय द्रव्यमान (active mass) के समानुपाती होती है और यदि अभिक्रिया में एक से अधिक अभिकारक भाग ले रहें हो, तो रासायनिक अभिक्रिया की दर (rate) क्रियाकारी पदार्थों के सक्रिय द्रव्यमानों के गुणनफल के समानुपाती होती है'।

उदाहरणार्थ— अभिक्रिया  $A \rightleftharpoons C$  के लिये

अग्र अभिक्रिया की दर  $(R_f) \propto [A]$

प्रतीप अभिक्रिया की दर  $(R_b) \propto [C]$

अब यदि अभिक्रिया  $A + B \rightleftharpoons C + D$  हो तो—

अग्र अभिक्रिया की दर  $(R_f) \propto [A][B]$

प्रतीप अभिक्रिया की दर  $(R_b) \propto [C][D]$

माना अभिक्रिया  $2A \rightleftharpoons C$  है तो

अग्र अभिक्रिया की दर  $(R_f) \propto [A][A] \propto [A]^2$

इसी प्रकार  $nA \rightleftharpoons C$  है तो

अग्र अभिक्रिया की दर  $(R_f) \propto [A]^n$

अतः  $n_1A + n_2B \rightleftharpoons m_1C + m_2D$  अभिक्रिया के लिये

$$(R_f) \propto [A]^{n_1}[B]^{n_2}$$

एवं

$$(R_b) \propto [C]^{m_1}[D]^{m_2}$$

### रासायनिक साम्य अवस्था (Chemical Equilibrium State)

जब किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया को किसी बन्द पात्र में सम्पन्न किया जाता है तब प्रारम्भ में अग्र अभिक्रिया प्रतीप अभिक्रिया की अपेक्षा अधिक वेग से होती है किन्तु धीरे-धीरे प्रतीप का वेग बढ़ने लगता है तथा अग्र अभिक्रिया का वेग घटने लगता है और कुछ समय बाद अग्र अभिक्रिया का वेग प्रतीप (backward) अभिक्रिया के वेग बराबर हो जाता है। अभिक्रिया की यह अवस्था रासायनिक साम्य (chemical equilibrium) की अवस्था कहलाती है। इस अवस्था में जिस वेग से क्रियाफल बनते हैं उतने ही वेग से वे क्रियाकारी पदार्थों में परिवर्तित हो जाते हैं यह साम्य गतिक होता है क्योंकि इस अवस्था में अभिक्रिया दोनों

दिशाओं में समान वेग से निरंतर होती रहती हैं और क्रियाफलों व क्रियाकारकों के सान्द्रण में कोई परिवर्तन नहीं होता है। साम्यावस्था पर क्रियाकारी व क्रियाफलों की स्थिर मात्रा उपस्थित रहती है। ताप दाब या सान्द्रण में परिवर्तन करके अभिक्रिया की साम्य स्थिति में परिवर्तन किया जा सकता है। अतः किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया की वह अवस्था जिसमें क्रियाकारको और उत्पादों का सान्द्रण अपरिवर्तित रहता है, रासायनिक साम्य की अवस्था कहलाती है।

### रासायनिक साम्यावस्था की विशेषताएं (Characteristics of Chemical Equilibrium State)

- 1 साम्यावस्था पर अग्रगामी (forward) और प्रतीप (backward) अभिक्रियाओं का वेग समान होता है। अर्थात् अग्रगामी अभिक्रिया की दर = पश्चगामी अभिक्रिया की दर
- 2 अभिकारकों व क्रियाफलों की आपेक्षिक मात्राएं साम्य मिश्रण में स्थिर रहती हैं।
- 3 ताप, दाब या सान्द्रण में परिवर्तन करने से साम्य स्थिति बदल जाती है, अर्थात् क्रियाकारकों और उत्पादों की साम्य सान्द्रताएं बदल जाती हैं।
- 4 साम्यावस्था, उत्क्रमणीय एवं गतिक (dynamic) होती है अर्थात् साम्यावस्था पर अभिक्रिया रुकती नहीं है बल्कि अग्र और प्रतीप अभिक्रियाएं समान वेग से निरंतर होती रहती हैं।
- 5 रासायनिक साम्य किसी भी दिशा से स्थापित हो सकता है अर्थात् अभिकारक अथवा उत्पाद किसी से भी प्रारम्भ करके स्थापित किया जा सकता है।



(लाल भूरा)      (रंगहीन)



(रंगहीन)      (लाल भूरा)

- 6 उत्प्रेरक साम्यावस्था को नहीं बदलता है अर्थात् यह अग्र और प्रतीप अभिक्रिया दोनों के वेग में समान सीमा (extent) में वृद्धि करता है।
- 7 साम्यावस्था केवल बन्द पात्र में ही प्राप्त कर सकते हैं।

**(नोट – इनमें से कोई 3 विशेषताएं लिखने पर पूर्ण अंक दिये जायें)**

अथवा

उत्तर—12 रासायनिक साम्य स्थिरांक (Chemical Equilibrium Constant)

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम का अनुप्रयोग उत्क्रमणीय रासायनिक अभिक्रियाओं के साम्य पर किया जा सकता है। स्थिर ताप पर एक निम्नलिखित उत्क्रमणीय अभिक्रिया पर विचार कीजिए –



मान लो साम्यावस्था पर A, B, C व D की मोलर सान्द्रताएँ (सक्रिय द्रव्यमान) क्रमशः [A], [B], [C] व [D] है। तब द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार

$$A \text{ और } B \text{ के संयोग करने की दर } \propto [A]^{n_1} \times [B]^{n_2}$$

या अग्र अभिक्रिया की दर  $R_f = K_f [A]^{n_1} \times [B]^{n_2}$

जहाँ  $K_f$  अग्र (forward) अभिक्रिया की दर स्थिरांक है।

इसी प्रकार,

C व D के संयोग करने की दर या

प्रतीप अभिक्रिया की दर  $\propto [C]^{m_1} \times [D]^{m_2}$

$$R_b = K_b [C]^{m_1} \times [D]^{m_2}$$

जहाँ  $k_b$  प्रतीप (backward) अभिक्रिया की दर स्थिरांक है।

किन्तु उत्क्रमणीय अभिया के लिए उसकी साम्यावस्था पर

अग्र क्रिया का वेग = प्रतीप क्रिया का वेग

$$k_f [A]^{n_1} \times [B]^{n_2} = k_b [C]^{m_1} \times [D]^{m_2}$$

$$\text{या } \frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]^{m_1} \times [D]^{m_2}}{[A]^{n_1} \times [B]^{n_2}} = k_c \quad \dots(i)$$

$$\text{अर्थात् } k_c = \frac{[C]^{m_1} \times [D]^{m_2}}{[A]^{n_1} \times [B]^{n_2}} \quad \dots(ii)$$

चूँकि  $k_f$  व  $k_b$  स्थिरांक हैं इसलिए इनका अनुपात  $k_c$  भी स्थिरांक होगा। इसे साम्य स्थिरांक (equilibrium constant) कहते हैं तथा दाई ओर का व्यंजक साम्य स्थिरांक व्यंजक कहलाता है। समीकरण (ii) को साम्य समीकरण या द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम भी कहते हैं। साम्य स्थिरांक  $k_c$  को केवल K के द्वारा भी प्रदर्शित करते हैं क्योंकि यह दो वेग स्थिरांकों का अनुपात है। साम्य स्थिरांक  $K_c$  में पदांक 'c' यह इंगित करता है कि  $K_c$  का मान सान्द्रण के मात्रक  $\text{mol L}^{-1}$  में व्यक्त किया गया है।

किसी निश्चित ताप पर किसी अभिक्रिया के लिए इसका मान स्थिर होता है किन्तु ताप बदलने से इसका मान भी बदलता है। क्रियाकारकों व उत्पादों की सान्द्रताओं का साम्य स्थिरांक के मान पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।

साम्यवस्था पर किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया में द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम लगाने के लिए उत्क्रमणीयता के चिन्ह  $\rightleftharpoons$  के दायी ओर वाले पदार्थों के सान्द्रण के गुणनफल को

अंश में लिखिते हैं और अभिकारकों के सान्द्रण के गुणनफल को हर में लिखतें है।

यदि कोई अभिक्रिया गैसीय अवस्था में हो रही है, तो साम्य स्थिरांक को  $K_p$  के रूप में पदरिक्त किया जाता है, जहाँ  $p$  का तात्पर्य दाब (pressure) से है। चूँकि किसी गैस का आंशिक दाब उसके सान्द्रण के सामानुपाती होता है इसलिए गैसीय अभिक्रियाओं के साम्य स्थिरांक ( $K_p$ ) को आंशिक दाबों के रूप में भी व्यक्त किया जा सकता है। इस दशा में अभिक्रिया  $n_1A + n_2B \rightleftharpoons m_1C + m_2D$  के लिए साम्यावस्था स्थिरांक समीकरण का निम्न रूप हो जाता है –

$$K_p = \frac{P^{m_1}C \times P^{m_2}D}{P^{n_1}A \times P^{n_2}B}$$

जहाँ  $P_A, P_B, P_C$  व  $P_D$  क्रमशः A, B, C व D गैसों के आंशिक दाब है और  $K_p$  इन पदों (terms) के रूप में व्यक्त साम्य स्थिरांक है। उपरोक्त समीकरण में दाब ( $p$ ) को वायुमण्डल, बार (bar) या पास्कल (SI इकाई) में लेते है।

**$K_p$  व  $K_c$  में सम्बन्ध (Relation between  $K_p$  and  $K_c$ )**

निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार करते हैं –



इस पर द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम लगाने पर,

साम्य स्थिरांक

$$K_c = \frac{[C]^{m_1} \times [D]^{m_2}}{[A]^{n_1} \times [B]^{n_2}}$$

मोलर सान्द्रता के स्थान पर आंशिक दाब का उपयोग करने पर,

$$K_p = \frac{P^{m_1}C \times P^{m_2}D}{P^{n_1}A \times P^{n_2}B}$$

आदर्श गैस समीकरण के अनुसार

$$PV = nRT$$

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

$$= CRT$$

$$[\text{ }^3 \frac{n}{V} = \text{मोल संख्या/लिटर} = C \text{ मोलर सान्द्रण}]$$

अतः A, B, C व D गैसों के लिये,

$$P_A = C[A]RT, P_B = C[B]RT, P_C = C[C]RT \text{ तथा } P_D = C[D]RT$$

इन मानों को समीकरण () में रखने पर,

$$K_p = \frac{[C]^{m_1} (RT)^{m_1} \times [D]^{m_2} (RT)^{m_2}}{[A]^{n_1} \times [RT]^{n_1} \times [B]^{n_2} (RT)^{n_2}}$$

$$K_p = \frac{[C]^{m_1} \times [D]^{m_2} \times (RT)^{(m_1+m_2)}}{[A]^{n_1} \times [B]^{n_2} \times (RT)^{(n_1+n_2)}}$$

$$= K_C \times (RT)^{(m_1+m_2)-(n_1+n_2)}$$

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n}$$

जबकि  $\Delta n =$  उत्पाद के मोल – क्रियाकारी के मोल

$$= (m_1 + m_2) - (n_1 + n_2)$$

अतः जब क्रियाकारी और परिणामी पदार्थों के मोलों की संख्या समान होती है (अर्थात्  $\Delta n=0$ ) तब

$$K_p = K_C (RT)^0 \text{ या } K_p = K_C$$

यदि अभिक्रिया के पश्चात् आयतन में वृद्धि होती है अर्थात्  $(m_1 + m_2) > (n_1 + n_2)$  तो  $K_p$  का मान  $K_C$  से अधिक होता है। इसी प्रकार, यदि आयतन में कमी होती है तब  $K_p$  का मान  $K_C$  से कम होता है।

अतः संक्षेप में कहा जा सकता है कि –

$$K_p = K_C \quad \text{यदि } \Delta n = 0$$

$$K_p < K_C \quad \text{यदि } \Delta n = \text{ऋणात्मक संख्या}$$

$$K_p > K_C \quad \text{यदि } \Delta n = \text{धनात्मक संख्या}$$

### उत्तर-11 साम्य को प्रभावित करने वाले कारक एवं ले-शातैलिए का सिद्धान्त (Factors Affecting Equilibrium and Le-Chatelier's Principle)

साम्यवस्था पर किसी अभिक्रिया में ताप, दाब, अभिकारक या उत्पाद की सान्द्रता में परिवर्तन करने से साम्यवस्था भंग हो जाती है और अभिक्रिया की दिशा इस प्रकार परिवर्तित होती है कि साम्य पुनः स्थापित हो जाये।<sup>1</sup> किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया का साम्य स्थापित होने के बाद इस निकाय के दाब, ताप, सान्द्रता आदि में परिवर्तन करने पर निकाय की साम्यवस्था किस प्रकार प्रभावित होगी, इसका अध्ययन सर्वप्रथम एक फ्रांसीसी वैज्ञानिक ले-शातैलिए ने सन् 1855 में किया और इससे संबंधित एक सिद्धान्त प्रस्तुत किया जो इस प्रकार है –

“यदि किसी निकाय की साम्यावस्था पर उसके साम्य को निर्धारित करने वाले किसी

कारक, जैसे—ताप, दाब या सान्द्रता में परिवर्तन कर दिया जाये तो साम्य उस दिशा में अग्रसित (shift) होता है, जहाँ कारक में परिवर्तन का प्रभाव निरस्त हो जाता है। यह नियम भौतिक एवं रासायनिक दोनों प्रकार के साम्य पर लागू होता है।”

साम्य को प्रभावित करने वाले कारक :-

अब हम, साम्य प्रभावित करने वाले कारकों (सान्द्रण, दाब, ताप आदि) के प्रभाव का अध्ययन क्रमवार करेंगे।

लै-शातैलिए सिद्धान्त के अनुसार ताप, दाब, सान्द्रण आदि कारकों में से किसी एक में परिवर्तन से साम्यावस्था उस दिशा में विस्थापित होती है, जो परिवर्तन को कम या निरस्त कर सकें। इस सिद्धान्त का उपयोग विभिन्न कारकों, (जैसे—ताप, सान्द्रता, दाब का साम्य की दिशा पर प्रभाव) के अध्ययन में किया जाता है तथा इन कारकों को नियंत्रित करके उत्पाद की मात्रा का नियंत्रण किया जा सकता है।

(1) साम्य पर सान्द्रता परिवर्तन का प्रभाव – निम्न सामान्य अभिक्रिया पर विचार करो।



यदि अभिक्रिया की साम्यावस्था पर इसमें बाहर से A या B की कुछ मात्रा मिला दी जाती है, तब ले-शातैलिए के सिद्धान्त के अनुसार, इन्हें मिलाने का प्रभाव इस प्रकार का होगा कि A या B की सान्द्रता कम हो सकें। यह तभी संभव होगा जब A और B की अधिक मात्राएँ क्रिया करके C एवं D बनाएँगी अर्थात् अभिक्रिया का साम्य अग्र दिशा में विस्थापित हो जाता है। इसी प्रकार साम्यावस्था पर C या D की अतिरिक्त मात्रा डालने पर साम्य प्रतीप दिशा (backward direction) की ओर अग्रसित हो जाता है।

अभिक्रिया  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$  पर विचार करते हैं। यदि साम्यवस्था पर अभिक्रिया मिश्रण में बाहर से  $H_2$  गैस डाली जाये तो साम्यवस्था के पुनः स्थापन के लिये अभिक्रिया उस दिशा में अग्रसित होगी जिधर  $H_2$  उपभोगित (consume) होती है अर्थात् और अधिक  $H_2$  एवं  $I_2$  क्रिया करके HI बनायेंगे। यह तभी संभव है जब अभिक्रिया अग्र दिशा में हो।

साम्यवस्था पर सान्द्रण परिवर्तन के द्वारा पड़ने वाले प्रभाव की भविष्यवाणी अभिक्रिया भागफल (reaction coefficient) ( $Q_c$ ) की तुलना साम्य स्थिरांक ( $K_c$ ) के साथ करके भी की जा सकती है। उपरोक्त अभिक्रिया के लिये साम्य स्थिरांक ( $K_c$ ) को निम्न प्रकार व्यक्त किया जा सकता है –

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \dots(i)$$



अब यदि साम्यवस्था पर  $[H_2]$  या  $[I_2]$  की सान्द्रता में वृद्धि कर दी जाये तब  $K_c$  के स्थान पर  $Q_c$  लिखने पर,

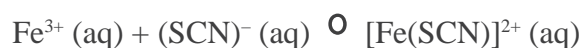
$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \dots(ii)$$

$[H_2]$  अथवा  $[I_2]$  के सान्द्रण में वृद्धि करने पर  $Q_c$  का मान  $K_c$  से कम हो जाता है।

$Q_c$  का मान  $K_c$  के मान के बराबर बनाये रखने के लिये अभिक्रिया दाँयी (अग्र) दिशा की ओर अग्रसित होती है अर्थात्  $[H_2]$  तथा  $[I_2]$  घटता है और  $[HI]$  तब तक बढ़ता है जब तक कि  $Q_c = K_c$  नहीं हो जाता है। इसी प्रकार, यदि साम्यावस्था पर अभिक्रिया मिश्रण में से उत्पाद को हटा दिया जाये तब भी साम्यावस्था दाँयी ओर अर्थात् अग्र अभिक्रिया की ओर विस्थापित हो जाती है और  $HI$  का और निर्माण होने लगता है। औद्योगिक प्रक्रमों में उत्पाद को अलग करना प्रायः बहुत महत्वपूर्ण होता है। यदि साम्यावस्था पर किसी उत्पाद को अलग कर दिया जाता है तो अभिक्रिया जो पूर्ण हुए बिना साम्यावस्था पर पहुँच गयी है, पुनः अग्रिम दिशा में होने लगती है और उत्पाद की और मात्रा बनने लगती है, जब उत्पादों में से कोई पदार्थ गैस हो या वाष्पीकृत होने वाला होता है तो उसे अलग करना आसान होता है उदाहरणार्थ, हेबर विधि से आमोनियां के औद्योगिक निर्माण में अमोनियां का द्रवीकरण करके उसे अलग करते रहते हैं जिससे अभिक्रिया अग्रिम दिशा में ( $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ ) होती रहती है।

अतः सामान्य रूप से यदि किसी अभिक्रिया की साम्यावस्था पर यदि किसी अभिकाकरक का सान्द्रण बढ़ा दिया जाता है तब साम्यावस्था अग्रिम दिशा की ओर विस्थापित हो जाती है। इसके विपरीत यदि किसी उत्पाद की मात्रा में वृद्धि कर देते हैं तब साम्य प्रतीप (backward) दिशा में विस्थापित हो जाता है। यदि सान्द्रताएँ कम कर दी जाती हैं तब इसका विपरीत प्रभाव होता है।

किसी अभिक्रिया की साम्यावस्था पर सान्द्रता परिवर्तन के पड़ने वाले प्रभाव को प्रयोगशाला में भी सरलता से निम्न अभिक्रिया की सहायता से समझा जा सकता है



पीला            रंगहीन            गहरा लाल

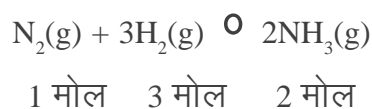
एक परखनली में फेरिक नाइट्रेट का 1ml विलयन लेकर इसमें दो बूँदे पोटेशियम थायोसाइनेट विलयन (रंगीन) की डालकर विलयन को हिलाने पर विलयन का रंग लाल हो जाता है जो फेरिक सल्फोसाइनाइड संकुल (complex) आयन  $[Fe(SCN)]^{2+}$  के बनने के कारण

होता है। इसमें फेरिक लवण विलयन या पोटेशियम सल्फोसायनेट विलयन की और मात्रा डालने पर विलयन का रंग और गहरा हो जाता है जो कि और  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  आयनों के कारण होता है। साम्यवस्था स्थापित होने पर रंग की तीव्रता स्थिर हो जाती है।

साम्यवस्था में यदि  $[\text{Fe}^{3+}]$  या  $[\text{SCN}^-]$  आयनों की कमी करने वाला अभिकारक मिला दिया जाये तो साम्य विपरीत दिशा में विस्थापित हो जाता है जैसे –ऑक्सेलिक अम्ल ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) मिलाने पर स्थायी संकुल आयन  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$  बनता है। फलस्वरूप मुक्त  $\text{Fe}^{3+}$  की सान्द्रता कम हो जाती है। यह कमी लाल रंग के  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  के आयन से उत्पन्न  $\text{Fe}^{3+}$  आयनों के उत्पन्न हो जाने से पूरी होती है फलस्वरूप लाल रंग की तीव्रता कम हो जाती है। इसी प्रकार  $\text{HgCl}_2$  मिलाने पर भी लाल रंग की तीव्रता कम हो जाती है।  $\text{Hg}^{2+}$  आयन  $\text{SCN}^-$  आयनों से अभिक्रिया करके स्थायी संकुल आयन  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  बनाते हैं। मुक्त  $\text{SCN}^-$  आयनों की कमी साम्य को दाँयी से बाँयी ओर  $\text{SCN}^-$  आयनों की पूर्ति के लिये विस्थापित करती है।

(2) साम्य पर दाब परिवर्तन का प्रभाव – दाब परिवर्तन का प्रभाव केवल उन गैसीय अभिक्रियाओं के साम्य पर पड़ता है जिनके मोलों की संख्या में परिवर्तन होता है अर्थात् अभिक्रिया को दर्शाने वाले रासायनिक समीकरण में गैसीय अभिकारकों के मोलों की संख्या तथा गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या में अन्तर होता है।

एक गैसीय अभिक्रिया पर विचार करते हैं जिसमें नाइट्रोजन व हाइड्रोजन के संयोग से अमोनिया का निर्माण होता है।

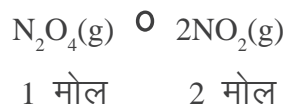


गैसीय अभिकर्मकों के चार मोल (एक मोल  $\text{N}_2$  व 3 मोल  $\text{H}_2$ ) से उत्पाद ( $\text{NH}_3$ ) के 2 मोल बनते हैं। अतः इस साम्यावस्था अभिक्रिया में अग्र दिशा में सम्पूर्ण मोलों की संख्या में कमी होती है अर्थात् अमोनिया के बनने में आयतन की कमी होती है। उपर्युक्त साम्य पर दाब बढ़ाने से ले-शातैलिए नियम के अनुसार, साम्य उस दिशा की ओर विस्थापित होगा जिधर दाब वृद्धि का प्रभाव निरस्त होता है। चूँकि दाब की वृद्धि का प्रभाव आयतन में कमी होने से निरस्त हो जाता है इसलिये उपर्युक्त क्रिया दाँयी ओर (forward direction) चलेगी अर्थात् दाब बढ़ाने से अमोनिया का उत्पादन बढ़ जायेगा। इसी कारण हैबर विधि द्वारा अमोनिया का निर्माण उच्च दाब (200 वा.दा.) पर किया जाता है।

इसके विपरीत यदि निकाय पर दाब कम कर दिया जाता है, तब साम्य उस ओर

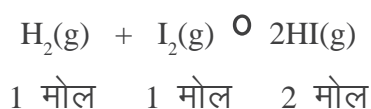
विस्थापित हो जाता है जिधर सम्पूर्ण मोलों की संख्या में कमी होती हैं अर्थात् प्रतीप (backward) दिशा में अभिक्रिया होने लगेगी। अतः दाब में कमी होने पर अमोनिया का  $N_2$  व  $H_2$  में वियोजन बढ़ जायेगा।

इसी प्रकार,  $N_2O_4$  का  $NO_2$  में वियोजन पर विचार करते हैं -



यहाँ पर अग्र अभिक्रिया में मोलों की संख्या में वृद्धि होती है अर्थात् आयतन में वृद्धि होती है। अतः दाब बढ़ाने पर ले-शातैलिये सिद्धान्त के अनुसार, साम्य उस ओर विस्थापित होगा जिधर दाब में कमी होती है चूँकि दाब मोलों की संख्या के समानुपाती होता है इसलिये दाब में वृद्धि करने पर साम्य उस दिशा में विस्थापित होगा, जिधर दाब वृद्धि का प्रभाव निरस्त होता है। यह दिशा प्रतीप (backward) अभिक्रिया की ओर होगी अर्थात्  $NO_2$  अणुओं के संयोग से  $N_2O_4$  अणु का निर्माण अधिक होने लगेगा या  $N_2O_4$  का वियोजन कम हो जायेगा। इसके विपरीत यदि निकाय की साम्यावस्था पर दाब कम कर दिया जाये तब साम्य उस ओर विस्थापित होगा जिधर मोलों की संख्या में वृद्धि होती है। अतः दाब में कमी करने पर  $N_2O_4$  का  $NO_2$  में वियोजन बढ़ जायेगा।

निम्नलिखित गैसीय अभिक्रिया पर विचार करते हैं जिसमें  $H_2(g)$  व  $I_2(g)$  के संयोग से  $HI(g)$  का निर्माण होता है।



इस अभिक्रिया में मोलों की संख्या में कोई परिवर्तन नहीं होता है इसलिये दाब का इस साम्य पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।

यहाँ पर बात ध्यान रखने योग्य है कि विषमांग साम्य पर दाब परिवर्तन का प्रभाव अध्ययन करते समय ठोस एवं द्रवों की उपेक्षा कर दी जाती है क्योंकि उन पर दाब परिवर्तन का प्रभाव नगण्य होता है। अभिक्रिया  $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$  की साम्यावस्था में जब दाब बढ़ाया जाता है तो अभिक्रिया विपरीत (प्रतीप) दिशा में होती हैं, क्योंकि अग्र दिशा में मोलों की संख्या बढ़ जाती है। इस अभिक्रिया के लिये,

$$Q_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

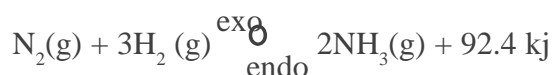
(यहाँ C ठोस है, अतः इसके आयतन में दाब का प्रभाव नहीं के बराबर अर्थात् शून्य मानेंगे)

(3) आयतन परिवर्तन का प्रभाव – यदि किसी गैसीय अभिक्रिया का आयतन कम कर दिया जाता है तब इसके अणुओं द्वारा आरोपित दाब का मान बढ़ जाता है ( $P \propto \frac{1}{V}$ ) अतः आयतन में कमी का प्रभाव दाब में वृद्धि के प्रभाव के समान होगा। चूँकि दाब में वृद्धि के प्रभाव से साम्य उस ओर विस्थापित होता है जिधर मोलों की संख्या में कमी होती है।

(4) ताप परिवर्तन का प्रभाव – ताप परिवर्तन से अभिक्रिया की साम्यावस्था में परिवर्तन केवल उन अभिक्रियाओं में होता है जिनमें या तो ऊष्मा उत्पन्न होती है अथवा ऊष्मा अवशोषित (absorb) होती है। वास्तव में ऐसी अभिक्रियाएँ दो विपरीत अभिक्रियाओं से मिलकर बनी होती हैं। यदि अग्र अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी (exothermic) होती है तब प्रतीप अभिक्रिया ऊष्माशोषी (endothermic) होती है। निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार अमोनिया का उत्पादन एक ऊष्माक्षेपी प्रक्रम है –



इसे निम्न प्रकार भी लिखा जा सकता है–



स्पष्ट है कि अग्र अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी प्रक्रम और प्रतीप अभिक्रिया ऊष्माशोषी प्रक्रम है। ले-शातैलिए सिद्धान्त के अनुसार, ताप बढ़ने पर साम्यावस्था बायीं दिशा में, जिधर ऊष्मा अवशोषित होती है, विस्थापित हो जाती है जिसके फलस्वरूप अमोनिया की साम्यावस्था सान्द्रता कम हो जाती है। अतः निम्न ताप अमोनिया की उच्च लब्धि प्राप्त करने के लिये उपयुक्त है। किन्तु अत्याधिक कम ताप पर अभिक्रिया बहुत धीमी गति से होती है। अतः उत्प्रेरक का प्रयोग किया जाता है।



NO(g) का उत्पादन ऊष्माशोषी (endothermic) अभिक्रिया है जबकि प्रतीप अभिक्रिया ( $\text{N}_2$ , व  $\text{O}_2$  का उत्पन्न होना) ऊष्माक्षेपी है। अतः ताप में वृद्धि करने पर NO का उत्पादन (forward reaction) बढ़ेगा जबकि ताप में कमी करने पर NO का वियोजन (backward reaction) बढ़ेगा।

अथवा

उत्तर-11 अमोनिया का हैबर विधि द्वारा निर्माण – अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है –



(1) दाब का प्रभाव – उपर्युक्त समीकरण से प्रकट होता है कि 1 मोल नाइट्रोजन 3 मोल

हाइड्रोजन से संयोग करके 2 मोल अमोनियां बनती है अर्थात् अमोनियां के बनाने में आयतन की कमी होती है। उपर्युक्त साम्य पर दाब बढ़ाने से ले-शातैलिए नियम के अनुसार, साम्य उस दिशा में विस्थापित होगा जिधर दाब की वृद्धि का प्रभाव निरस्त होता है। चूँकि दाब की वृद्धि का प्रभाव आयतन में कमी होने से निरस्त हो सकता है इसलिए उपर्युक्त क्रिया दायीं ओर चलेगी अर्थात् दाब बढ़ाने से अमोनियां का उत्पादन बढ़ जायेगा। इसी कारण हैबर विधि द्वारा अमोनिया का निर्माण उच्च दाब (200 वा.दा.) पर किया जाता है।

(2) ताप का प्रभाव – अमोनिया का बनना एक उष्माक्षेपी (exothermic) अभिक्रिया है, किन्तु अमोनियां के वियोजन में ऊष्मा अवशोषित होती है। साम्यावस्था पर यदि तंत्र (system) का ताप बढ़ा दिया जाय तब ले-शातैलिए के नियमानुसार, अभिक्रिया उस दिशा में होगी जिधर ताप की वृद्धि का प्रभाव नष्ट होता है। यह दिशा बांयी ओर होगी। अतः उच्च ताप पर अभिक्रिया प्रतीप दिशा में तथा निम्न ताप पर अग्र दिशा में होगी। अर्थात् ताप बढ़ाने से अमोनियां का उत्पादन घट जायेगा।

इसके विपरीत उष्माशोषी अभिक्रिया में ताप बढ़ाने पर उत्पाद अधिक मात्रा में बनेगा।

(3) सान्द्रण का प्रभाव – साम्यावस्था में यदि इस तंत्र (system) में कुछ नाइट्रोजन अथवा हाइड्रोजन मिला दी जाय तो तंत्र (system) उस दिशा में अग्रसर होगा जिधर  $N_2$  अथवा  $H_2$  की वृद्धि का प्रभाव निरस्त होता है। यह प्रभाव अमोनियां की अधिक मात्रा के बनने से निरस्त हो जायेगा। अतः साम्यावस्था पर नाइट्रोजन अथवा हाइड्रोजन मिलाने पर अमोनिया अधिक मात्रा में बनेगी। सान्द्रण का प्रभाव निम्नलिखित समीकरण से भी स्पष्ट होता है –

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \times [H_2]^3}$$

साम्यवस्था पर नाइट्रोजन की मात्रा बढ़ाने से नाइट्रोजन का सक्रिय द्रव्यमान (active mass) बढ़ जायेगा, जिससे K के मान में अन्तर आ जायेगा। किसी दिये हुए ताप पर K का मान स्थिर रहता है इसलिए इसका मान स्थिर रखने के लिए नाइट्रोजन व हाइड्रोजन अधिक मात्रा में संयोग करके अमोनिया बनाते हैं।

ले-शातैलिए नियम का अत्याधिक औद्योगिक महत्व है। इसकी सहायता से विभिन्न पदार्थों के औद्योगिक निर्माण की उपयुक्त अवस्थाएँ ज्ञात की जा सकती है।

2. सल्फर ट्राईऑक्साइड का उत्पादन – अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है –



(i) दाब का प्रभाव – सल्फर ट्राईऑक्साइड के बनने में आयतन की कमी होती है इसलिए

उच्च दाब पर सल्फर ट्राइ ऑक्साइड का निर्माण अधिक होगा।

(ii) ताप का प्रभाव – अभिक्रिया उष्माक्षेपी (exothermic) है। इसलिए निम्न ताप तथा उच्च दाब पर सल्फर ट्राइऑक्साइड का निर्माण अधिक होगा।

(iii) सान्द्रण का प्रभाव – साम्यावस्था पर  $\text{SO}_2$  या  $\text{O}_2$  मिलाने पर  $\text{SO}_3$  का उत्पादन बढ़ जायेगा।

3. नाइट्रिक ऑक्साइड का संश्लेषण – अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है –



ले-शातैलिए के नियम के अनुसार, नाइट्रिक ऑक्साइड के निर्माण की निम्नलिखित उपयुक्त अवस्थाएँ होंगी—

- (1) दाब का कोई प्रभाव नहीं,
- (2) उच्च ताप,
- (3) अभिकारकों का उच्च सान्द्रण।

उत्तर-12 क्षार धातुओं का मुक्त अवस्था में नहीं पाया जाना –

क्योंकि क्षार धातुएँ अत्यंत क्रियाशील होती हैं इसलिये ये प्रकृति में मुक्त अवस्था में नहीं पायी जाती हैं। अधिकांशतः ये धातु के आक्साइड तथा कार्बोनेट्स के रूप में मिलती हैं जो वायु की आक्सीजन तथा कार्बनडाई आक्साइड से क्रिया के फलस्वरूप बनती हैं। भू-पर्पटी में सोडियम और पोटेशियम धातु यौगिकों की बहुलता पायी जाती है, प्रथम सदस्य लीथियम चट्टानी मिट्टी में सूक्ष्म मात्रा में मिलती है। इसी प्रकार अंतिम सदस्य रुबीडियम और सीजियम दुर्लभ प्राप्ति वाले तत्व हैं।

**गुणों में क्रमिक परिवर्तन (Trends in the Variation of Properties)–**

भौतिक गुणों में समानता एवं क्रमिक परिवर्तन (Similarities and Gradation in Physical Properties) – क्षारीय धातुओं के भौतिक गुणों में समानता पायी जाती है। परन्तु समूह के तत्व गुणों के परिमाण (magnitude) में क्रमिक परिवर्तन दर्शाते हैं।

(1) परमाणुक एवं आयनिक त्रिज्या (Atomic and Ionic radii)– क्षार धातुओं के परमाण्वीय आकार (atomic size) उनके आवर्तों में सबसे बड़े होते हैं और इस उप समूह में परमाण्वीय आकार का मान लीथियम से फ्रेन्सियम तक क्रमशः बढ़ता है। क्षार धातुओं के आयनों (ions) का आकार उनके परमाणुओं की अपेक्षा छोटा होता है, किन्तु फिर भी इनका आकार लीथियम से फ्रेन्सियम तक क्रमशः बढ़ता जाता है।

इसका कारण लीथियम से फ्रेन्सियम तक कक्ष संख्या में वृद्धि है। यद्यपि नाभिकीय आवेश में भी वृद्धि होती है, परन्तु कक्ष संख्या में वृद्धि अधिक प्रभावी है।

परमाणु त्रिज्या क्रम  $Li < Na < K < Rb < Cs < Fr$

आयन त्रिज्या क्रम  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Fr^+$

(2) आयनन विभव या आयनन एन्थैल्पी (Ionization Potential or Enthalpy)— इन तत्वों के परमाणुओं का आकार बड़ा होने के कारण सबसे बाहरी कक्ष में संयोजी इलेक्ट्रॉन नाभिक से काफी दूरी पर होते हैं और नाभिक का आकर्षण कम अनुभव करते हैं अतः उनको आसानी से हटाया जा सकता है। यही कारण है जिससे इन तत्वों का आयनन विभव (ionization potential) बहुत कम होता है। आयनन विभव का मान लीथियम से सीजियम तक कम होता जाता है और एक धनविद्युती (unpositive) आयन बनाने की प्रवृत्ति लीथियम से सीजियम तक बढ़ती जाती है। समूह में ऊपर से नीचे आने पर आयनन विभव घटने के दो कारण हैं — (i) इनका आकार बढ़ता है। (ii) अन्दर के कोशों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ने से परिरक्षण प्रभाव (screening effect) बढ़ता है।

आयनन विभव का क्रम  $Li > Na > K > Rb > Cs > Fr$

(3) विद्युत धनात्मकता तथा धात्विक लक्षण (Electropositivity and Metallic Character)— क्षारीय धातुओं का आयनन विभव कम होने के कारण ये आसानी से इलेक्ट्रॉन त्याग देते हैं। इलेक्ट्रॉन त्याग कर धनायन बनाने वाले तत्व धन विद्युती एवं धातु कहलाते हैं। इस प्रकार क्षार धातुएँ प्रबल विद्युत धनात्मक एवं सर्वाधिक धात्विक लक्षण रखती हैं। इनके ये लक्षण लीथियम से फ्रेन्सियम तक क्रमशः अधिक होते जाते हैं।

(4) ऋण विद्युतता (Electronegativity)— इन तत्वों का ऋण-विद्युत्त मान उनके आवर्तों में सबसे कम होता है क्योंकि इन तत्वों की प्रवृत्ति इलेक्ट्रॉन त्यागने की रहती है ग्रहण करने की नहीं। इस समूह में ऋण विद्युतता का मान लीथियम से सीजियम तक कम होता है।

अथवा

उत्तर—12 रासायनिक क्रियाशीलता में क्रमिक परिवर्तन (Trends in Chemical Reactivity)— क्षार धातुएँ अत्याधिक क्रियाशील होती हैं। इसके निम्नलिखित कारण हैं —

- (1) आयनन एन्थैल्पी का निम्नतम मान,
- (2) बड़ा परमाणु आकार,
- (3) कम उर्ध्वपातन ऊष्मा (heat of sublimation or atomization)

क्षार धातु समूह में लीथियम से सीजियम तक आयनन एन्थैल्पी का मान कम होता

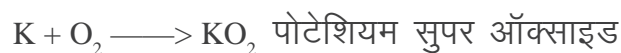
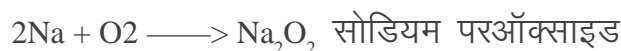
जाता है, परमाणु आकार बड़ा होता जाता है तथा ऊर्ध्वपातन ऊष्मा कम होती जाती है। परिणामस्वरूप रासायनिक क्रियाशीलता में वृद्धि होती जाती है। इसका अर्थ है कि लीथियम से सीजियम तक क्षार धातुओं की रासायनिक क्रियाशीलता में क्रमिक वृद्धि होती जाती है।

1. आक्सीजन से क्रिया (Reaction with Oxygen)– ये सभी तत्व आक्सीजन के लिए बहुत अधिक बन्धुता (affinity) रखते हैं और शीघ्र ही ऑक्साइड बन जाने के कारण हवा में मलिन (tarnish) हो जाते हैं जो आर्द्रता शोषित करने पर हाइड्राक्साइड की पतली परत बनाते हैं।

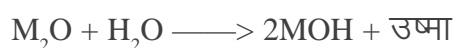
ये सभी तत्व आक्सीजन की सीमित मात्रा से क्रिया होने पर साधारण ऑक्साइड,  $M_2O$  बनाते हैं।



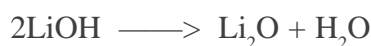
तथापि, सोडियम आक्सीजन के आधिक्य के साथ सोडियम परऑक्साइड,  $Na_2O_2$  बनाता है जबकि पोटेशियम, रूबीडियम तथा सीजियम सुपर ऑक्साइड,  $MO_2$  बनाते हैं। लीथियम आक्सीजन के आधिक्य के साथ भी साधारण ऑक्साइड  $Li_2O$  बनाता है।



क्षार धातुओं के साधारण ऑक्साइड पानी में शीघ्रता से घुलकर हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं और बड़ी मात्रा में उष्मा के रूप में ऊर्जा उत्पन्न होती है।



क्षार धातुओं के हाइड्रॉक्साइड प्रबल क्षार होते हैं सभी पानी में अति विलेय होते हैं और ताप से अप्रभावित रहते हैं। परन्तु लीथियम हाइड्रॉक्साइड एक अपवाद है जो पानी में अधिक विलेय नहीं होता और गरम करने पर अपघटित हो जाता है।



2. जल से क्रिया (Reactions with Water)– सभी क्षार धातुएँ पानी के साथ तीव्र क्रिया कर हाइड्रोजन उत्पन्न करती हैं



जल के अतिरिक्त अन्य सक्रिय हाइड्रोजन युक्त यौगिकों से ये धातुएँ शीघ्रता से क्रिया करती हैं।





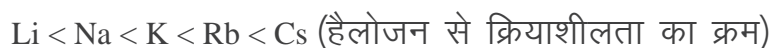
क्षार धातुओं की अपने समूह में नीचे की ओर लीथियम से सीजियम तक चलने पर क्रिया की तीव्रता बढ़ती जाती है क्योंकि विद्युत धनात्मक लक्षण ऊपर से नीचे आने पर इसी क्रम में बढ़ता है। भारी क्षार धातुओं की उपस्थिति में अभिक्रिया इतनी तीव्र होती है कि उत्पन्न हाइड्रोजन जलने लगती है।

3. हैलोजनों से क्रिया (Reaction with Halogens)— ये सभी तत्व हैलोजनों से क्रिया करके धातु हैलाइड बनाते हैं जो आयनिक क्रिस्टलीय ठोस होते हैं।

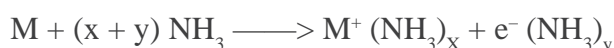


क्षार धातुओं के सभी हैलाइड बहुत स्थायी तथा पानी में पूर्णतया घुलनशील होते हैं। लीथियम फ्लोराइड अविलेय होता है, क्योंकि क्रिस्टल जालक में लीथियम तथा फ्लोराइड आयनों के मध्य प्रबल आकर्षण बल होता है। इनके हैलाइड पॉलीहैलाइड बनाने की प्रवृत्ति भी प्रदर्शित करते हैं। उदाहरण  $KI_3$ ,  $RbI_3$ ,  $CsI_3$  आदि।

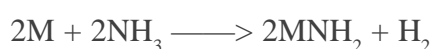
क्षारीय धातुओं की हैलोजनों से क्रियाशीलता का क्रम अपने समूह में लीथियम से सीजियम तक क्रमशः अधिक होता जाता है।



4. अमोनिया से क्रिया (Reaction with ammonia)— सभी क्षार धातुएँ द्रव अमोनिया में घुलकर गहरा नीला विलयन देती हैं जो विद्युत चालक होते हैं। इन विलयनों में अमोनियामय (ammoniated) कैटायन तथा अमोनियामय इलेक्ट्रॉन होते हैं—



विलयन का नीला रंग अमोनियम इलेक्ट्रॉन के कारण समझा जाता है। नीला विलयन रखे रहने पर धीरे-धीरे हाइड्रोजन देता है—



(धातु एमाइड)

विलयन की विद्युत चालकता आयनों व इलेक्ट्रॉनों के कारण होती है। यह विलयन अपचायक एवं अनुचुम्बकीय (paramagnetic) होता है। अधिक सान्द्र विलयन कॉपर धातु जैसा रंग रखता है व प्रतिचुम्बकीय (diamagnetic) हो जाता है।

**प्रथम तत्व (लीथियम) का आसामान्य व्यवहार (Anomalous Behaviour of First Element Lithium)—**

लीथियम क्षार धातुओं के समूह का प्रथम तत्व है। यह अनेक गुणों में अपने समूह के अन्य तत्वों से भिन्नता रखता है। इसके इस असामान्य व्यवहार के निम्नलिखित मुख्य कारण

हैं —

- (i) लीथियम परमाणु तथा आयन का बहुत ही छोटा आकार होना।
- (ii) छोटे आकार के कारण लीथियम आयन की ध्रुवण क्षमता (polarising power) अधिक होती है जिसकी वजह से इसके यौगिकों में सह संयोजी लक्षण उत्पन्न हो जाते हैं।
- (ii) अन्य क्षार धातुओं की तुलना में निम्नतम धनविद्युती लक्षण तथा उच्चतम आयनन विभव होना।
- (iv) संयोजी कक्ष में d-कक्षक नहीं होता है।

उत्तर—13 समूह के प्रथम तत्व कार्बन का असामान्य व्यवहार (Anomalous Behaviour of First Element of the Group Carbon)

सामान्यतः प्रत्येक समूह का प्रथम तत्व गुणों में अपने समूह के अन्य सदस्यों से भिन्न होता है। इसके निम्न कारण हैं—

- (1) छोटा आकार (small size)
- (2) उच्च ऋण विद्युतता (higher electronegativity)
- (3) d-कक्षकों (orbitals) की अनुपस्थिति।

द्वितीय लघु आवर्त के अन्य तत्वों की भाँति कार्बन के गुण समूह 14 के अन्य सदस्यों से कुछ भिन्न होते हैं। यह तत्व (कार्बन) वर्ग के अन्य तत्वों से निम्न प्रकार से भिन्न होता है।—

- (i) कार्बन की संयोजकता कक्ष (valence shell) में चार इलेक्ट्रॉन है। अतः जब वह चार एकल बंध (single bonds) बनता है तो कार्बन परमाणु संतृप्त रहता है। d-आर्बिटल की अनुपस्थिति के कारण और अधिक बन्ध नहीं बना सकता।
- (ii) यह इस समूह का सबसे अधिक ऋण विद्युती (electronegative) तत्व है। इसकी ऋण विद्युतता (electro-negativity) का मान फ्लुओरीन (सबसे अधिक ऋणविद्युती) और सीजियम (सबसे कम ऋणविद्युती) के बीच होता है।

	Cs	C	F
ऋण विद्युतता	0.7	2.5	4.0
	—	—	
अन्तर		1.8	1.5

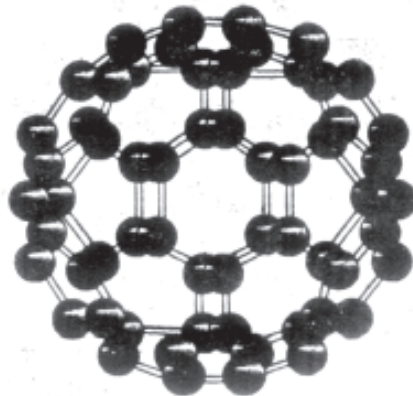
कार्बन (2.5) से सिलिकॉन (1.8) की ओर जाने पर ऋण विद्युतता कम होती है।

- (iii) कार्बन की आयनिक (ionic) और सहसंयोजक (covalent) त्रिज्याएँ (radii) सबसे कम होती हैं।
- (iv) इस तत्व की आयनन ऊर्जा (first ionisation energy) अधिक होती है और कार्बन से सिलिकॉन की ओर जाने पर इसमें काफी कमी हो जाती है।
- (v) कार्बन में अक्रिय युग्म प्रभाव (inert pair effect) निम्नतम होता है अतः इसमें सहसंयोजक यौगिक बनाने की प्रवृत्ति अधिकतम होती है।
- (vi) कार्बन में बहु बन्ध (multiple bond) बनाने की क्षमता होती है। उदाहरण के लिए, C=C, C<sub>4</sub>C, C=O, C=S आदि।
- (vii) कार्बन में बन्द और लम्बी श्रृंखला वाले यौगिक बनाने की क्षमता पायी जाती है। यह धात्विक एवं अधात्विक दोनों प्रकार के तत्वों से क्रिया करने वाला तत्व है अधात्विक तत्वों जैसे H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, S, O<sub>2</sub> आदि से क्रिया कर हजारों प्रकार के यौगिक निर्मित करता है। इसी प्रकार धात्विक यौगिक जैसे Mg, Fe आदि के साथ कार्बधात्विक एवं चीलेट प्रकार के अनेक महत्वपूर्ण यौगिक जैसे हीमोग्लोबीन (रक्त के लाल कण) क्लोरोफिल (पत्ती के हरे कण) आदि बनाता है।

अथवा

उत्तर—13 फुल्लेरीन की संरचना (Structure of Fullerenes)— परमाणु की संख्या के आधार पर C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>84</sub> आदि अनेकों रूप पाये जाते हैं। इन अपरूपों में C<sub>60</sub> तथा C<sub>70</sub> प्रमुख अपरूप हैं। बक मिनस्टर (Buckminster अमेरिकी वास्तुविद (architect) ने C<sub>60</sub> की संरचना निधारित की जिसके नाम पर इसे बक मिनस्टर फुल्लेरिन कहा जाता है। इसमें बीस छः सदस्यी चक्र तथा बाहर पाँच सदस्यी

चक्र एक—दूसरे में संगलित (fused) होते हैं। सभी कार्बन परमाणु Sp<sup>2</sup> संकरित होते हैं। पाँच सदस्यी चक्र केवल छः सदस्यी चक्रों में संगलित होते हैं जबकि छः सदस्यी चक्र दोनों पाँच सदस्यी व

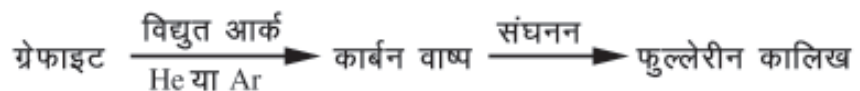


(A)



(B)

### फुल्लेरीन की संरचना



छः सदस्यी चक्रों के साथ संगलित रहते हैं। यह संगलन निकाय अद्भुत सममिति दर्शाता है। तथा अणु एक सोसर बाल (soccer ball) की भाँति दिखायी देता है।

धातुओं के साथ अभिक्रिया – कार्बन मोनोक्साइड अनेक धातुओं, जैसे—आयरन, कोबाल्ट, निकिल, क्रोमियम तथा मोलिब्डेनम आदि के साथ अभिक्रिया करके कार्बोनिल (carbonyl) बनाती है, जैसे –  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  इत्यादि।

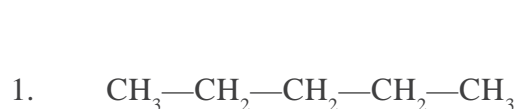


टेट्रा कार्बोनिल निकिल

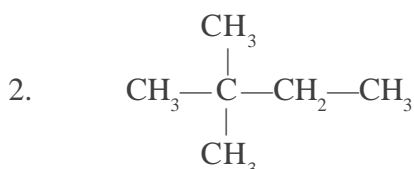


पेन्टा कार्बोनिल आयरन

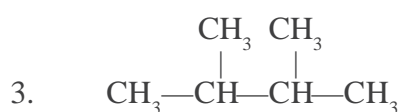
उत्तर—14 IUPAC नाम



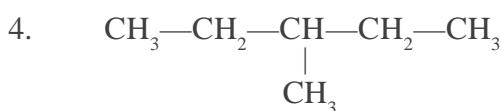
नार्मल पैन्टेन



2,2-डाई मैथिल ब्यूटेन (नीयो हैक्सेन)



2,3 डाईमेथिल ब्यूटेन



3 मेथिल पैन्टेन

अथवा

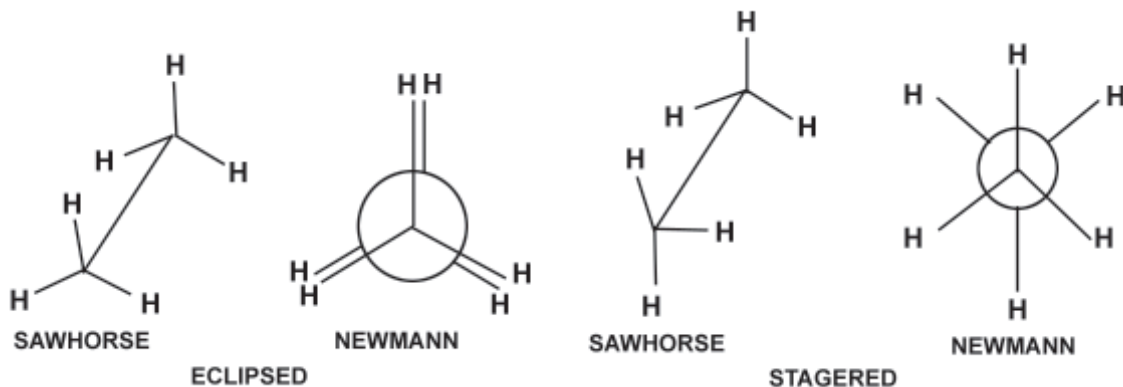
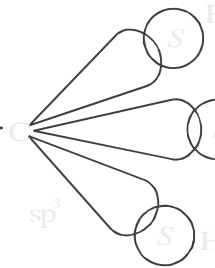
उत्तर—14 किसी अणु के वे समावयवी जो उसके एक या एक से अधिक एकल बन्धों के मुक्त घूर्णन से उत्पन्न होते हैं संरूपक (conformer) या घूर्णक समावयवी कहलाते हैं। ये एक दूसरे पर अध्यारोपित नहीं होते हैं।

एल्केन में C-C के मध्य एकल बन्ध होते हैं। ये एकल बन्ध अपने अक्ष के चारों ओर मुक्त घूर्णन कर सकते हैं। जिसके कारण एल्केन अणु त्रिविम (space) में भिन्न-भिन्न अवस्थाएँ ग्रहण कर सकते हैं। किसी अणु की इन विभिन्न व्यवस्थाओं को ही संरूपण (conformations) कहते हैं। एल्केन के अणु में C-C के मध्य एकल बन्धों के चारों ओर मुक्त घूर्णन के कारण असंख्य संरूपण उत्पन्न हो सकते हैं। उदा  $\text{C}_2\text{H}_6$  के संरूपण।

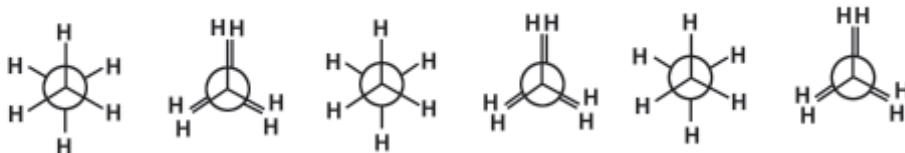
एथेन के संरूपण (Conformations of Ethane) – एथेन के अणु में दो कार्बन परमाणु परस्पर  $\sigma$ -बन्ध द्वारा जुड़े रहते हैं और प्रत्येक कार्बन तीन-तीन हाइड्रोजन परमाणुओं से जुड़ा रहता

है।

सिग्मा बन्ध बेलनाकार सममित (Cylindrical symmetrical) होता है। इस कारण एक मैथिल समूह को स्थिर रखते हुए दूसरे मैथिल समूह को कार्बन-कार्बन बन्ध पर घुमाया (rotate) जा सकता है। ऐसा करने से कार्बन-कार्बन बन्ध में कोई परिवर्तन नहीं आता है, किन्तु एथेन अणु की अनेक (असंख्य) नयी त्रिविमीय व्यवस्थाएँ उत्पन्न हो जाती हैं, जिन्हें एथेन के संरूपण या संरूपणीय समावयव का घूर्णी (rotamers) कहते हैं। इन संरूपणों में से दो प्रकार के संरूपण चरम (extreme) संरूपण होते हैं। ये ही प्रमुख संरूपण होते हैं, जिन्हें ग्रसित (eclipsed) व सांतरित (staggered) संरूपण कहते हैं। ग्रसित (eclipsed) संरूपण में एक कार्बन परमाणु से जुड़े हुए हाइड्रोजन परमाणु दूसरे कार्बन परमाणु से जुड़े हुए हाइड्रोजन परमाणुओं के सामने (ढक लेते हैं।) तथा सांतरित (staggered) संरूपण में यह एक दूसरे के मध्य स्थित होते हैं। पूर्णतया सांतरित रूप ग्रसित रूप के मैथिल समूह को 180° घुमाने पर प्राप्त होता है। ग्रसित संरूपण और पूर्णतया सांतरित संरूपण के मध्य अनेक सांतरित संरूपण सम्भव होते हैं जिन्हें विषमतलीय संरूपण (skew conformations) कहते हैं।



### ईथेन के संरूपण में विभिन्न स्थितियाँ



संरूपणों (conformers) को प्रायः सॉहार्स (Sawhorse) प्रक्षेपों या न्यूमैन प्रक्षेपों (Newman projection) के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। इनमें से न्यूमैन प्रक्षेप को बनाना (drawing) या कल्पना करना अपेक्षाकृत सरल होता है। यही प्रचलन में है। न्यूमैन प्रक्षेप बनाने के लिए निम्न विधि अपनायी जाती है।

उत्तर-15 मुक्त ऊर्जा (Free Energy)— इसे 'G' द्वारा दर्शाया जाता है। यह एक ऐसा ऊष्मागति की फलन है जिसकी सहायता से किसी तन्त्र के होने या चलने की सम्भावना और उसकी तात्कालिकता (spontaneity) का आंकलन किया जा सकता है। मुक्त ऊर्जा की परिभाषा निम्न प्रकार से दी जा सकती है—

किसी तन्त्र से प्राप्त ऊर्जा की वह मात्रा जिसे उपयोगी काम (useful work) में लगाया जा सके तन्त्र की मुक्त ऊर्जा कहलाती है। मुक्त ऊर्जा (G) का गणितीय रूप निम्न प्रकार है—

$$G = H - TS$$

जहां H = तन्त्र की एन्थैल्पी, S = तन्त्र की एन्ट्रॉपी, T = तापक्रम।

हम जानते हैं कि

$$H = U + PV$$

$$G = (U + PV) - TS$$

तन्त्र के ऊर्जा परिवर्तन (wG) को निम्नवत दर्शाया जा सकता है

$$wG = wU + w(PV) - w(TS)$$

यदि प्रक्रम स्थिर दाब और स्थिर ताप पर हो रहा है तो w(PV) को PwV तथा w(TS) को TwS लिखा जायेगा। अतः  $wG = wU + PwV - TwS$

हम जानते हैं कि स्थिर ताप और स्थिर दाब पर

$$wU + PwV = wH \quad \text{तब} \quad wG = wH - TwS$$

गिब्स के समीकरण  $G = H - TS$  को स्थिर ताप पर प्रारम्भिक तथा अन्तिम अवस्थाओं के लिए इस प्रकार लिख सकते हैं कि

$$G_1 = H_1 - TS_1 \quad \text{तथा} \quad G_2 = H_2 - TS_2$$

$$wG = wG_2 - wG_1$$

अथवा

$$wG = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)$$

अथवा

$$wG = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = wH - TwS$$

अतः

$$wG = wH - TwS$$

इसी समीकरण को गिब्स हैल्माहोल्ट्ज (Gibbs Helmholtz) समीकरण कहते हैं।

उदाहरण— सोडियम क्लोराइड के द्रवण (melting) के लिये एन्थैल्पी परिवर्तन  $7.25 \text{ k cal mol}^{-1}$  है यदि एन्ट्रॉपी वृद्धि  $6.73 \text{ cal mol}^{-1}$  प्रति  $^{\circ}\text{C}$  हो, तो लवण का द्रवणांक निकालिये?

हल— द्रवणांक

$$wG = 0$$

अतः

$$wG = 0 = wH - T_{mp} wS$$

$$wH = T_{mp} wS \text{ या } wT_{mp} = \frac{wH}{wS}$$

अतः

$$(wT_{mp}) = \frac{7250 \text{ cal mol}^{-1}}{6.73 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}} \quad (\text{क्योंकि } 7.25 \text{ K Cal} = 7250 \text{ Cal})$$

$$\text{द्रवणांक } wG = 1077.26 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$(-wG = TwS_{\text{Total}}$  होता है। देखे उत्तर अथवा में)

अथवा

उत्तर—15 त्वरित एवं अत्वरित प्रक्रमों के लिये आवश्यक शर्तें (Criteria for spontaneous and Non-spontaneous Processes) —निकाय एवं परिवेश साथ होने पर—

$$wS_{\text{Total}} = wS_{\text{sys}} + wS_{\text{surr}}$$

सम्पूर्ण एन्ट्रॉपी परिवर्तन = निकाय की एन्ट्रॉपी परिवर्तन + परिवेश की एन्ट्रॉपी परिवर्तन यदि स्थिर ताप व स्थिर दाब पर परिवेश से  $q$  ऊष्मा निकाय को  $T$  ताप पर दी जाती है तो

$$wS_{\text{surr}} = -\frac{q}{T} = -\frac{wH}{T} \quad (\text{स्थिर दाब पर } q = wH)$$

2

$$wS_{\text{Total}} = wS_{\text{sys}} - \frac{wH}{T}$$

या

$$TwS_{\text{Total}} = TwS_{\text{sys}} - wH$$

या

$$-TwS_{\text{Total}} = wH - TwS_{\text{sys}}$$

हम जानते हैं कि  $wG = wH - TwS$  इसलिये  $-TwS_{\text{Total}} = wG$  या  $TwS_{\text{Total}} = -wG$

अतः स्वतः या त्वरित प्रक्रम के लिये  $wG$  (मुक्त ऊर्जा परिवर्तन) ऋणात्मक होने पर

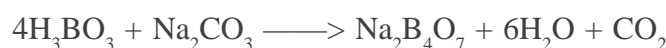
ही  $WS_{Total}$  धनात्मक होगा जो त्वरित प्रक्रम केलिये आवश्यक है। प्रक्रम साम्य पर होने पर  $WG$  का मान शून्य होता है।  $WG$  का मान धनात्मक होने पर प्रक्रम अत्वरित होगा। अतः त्वरित व अत्वरित प्रक्रमो की शर्ते  $WG = WH - TWS$  द्वारा ज्ञात की जा सकती है।

उत्तर—16 बोरेक्स (Borax- $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ )

प्रकृति मे यह टिनकल (tincal) के रूप मे पाया जाता है।

बनाने की विधि (Method of preparation)

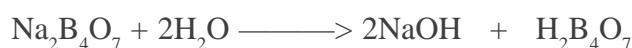
1. बोरिक अम्ल द्वारा —बोरिक अम्ल को सोडियम कार्बोनेट विलयन से अभिकृत कर विलयन मे से बोरेक्स को क्रिस्टलीकृत कर लेते है।



गुण (properties) इसके प्रमुख गुण निम्न प्रकारहै—

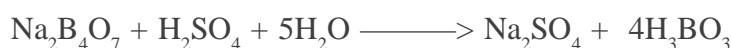
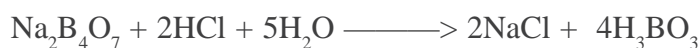
श्वेत, क्रिस्टलीय गर्म जल में विलेय ठोस है।

1. इसका जलीय विलयन जल अपघटन के कारण क्षारीय प्रकृति रखता है।



टेट्राबोरिक अम्ल

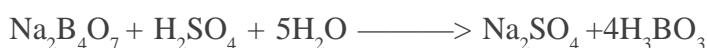
2 अम्लो के साथ क्रियाकर बोरिक अम्ल देता है।



3. NaOH की परिकलित (calculated) मात्रा के साथ क्रिया करके यह सोडियम मेटाबोरेट देता है।

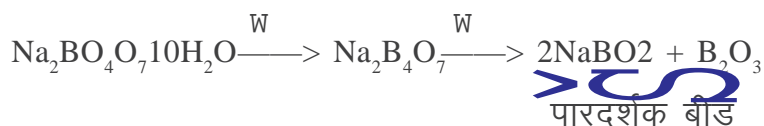


4. सान्द्र  $H_2SO_4$  तथा इथायल एल्कोहल से क्रिया कर इथायल बोरेट की वाष्प देता है। ये वाष्प हरी ज्वाला के साथ जलती है।



इथायल बोरेट

5. उष्मा का प्रभाव— गर्म करने पर यह पारदर्शक कांच के समान मनिका (bead) बनाता है।



  
पारदर्शक बीड



यह पारदर्शक बीड कुछ संक्रमण धातुओं का परीक्षण करने में उपयोगी है।

अथवा

उत्तर-16 ऐलम (फिटकरी) (Alum)

सल्फेट के द्विक लवण (double salt) ऐलम या फिटकरी कहलाते हैं इनका सामान्य अणुसूत्र  $R_2SO_4 \cdot M_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  है। इसमें R एक संयोजक धातु या समूह जैसे— Na, K,  $NH_4$  आदि और M एक त्रि-संयोजक धातु है जैसे— Al, Fe, Cr आदि जिस ऐलम में एल्यूमिनियम होता है उसका नाम एक संयोजक वाले धातु के नाम के आधार पर रखा जाता है जैसे— पोटैश ऐलम  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ , सोडियम ऐलम  $Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ , अमोनियां ऐलम  $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

जिन ऐलमों में एल्यूमिनियम नहीं होता है उनके नाम उसमें उपस्थित दोनों धातुओं के नाम के आधार पर रखे जाते हैं, जैसे  $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  अमोनियां आयरन ऐलम

साधारणतया फिटकरी या ऐलम शब्द का उपयोग ऐलम के लिये होता है, सभी ऐलम समाकृतिक (isomorphous) व पानी में विलेय होते हैं। कुछ द्विक सल्फेट जो ऐलम से मिलते जुलते हैं किन्तु उनके समाकृतिक नहीं होते हैं, छदम फिटकरी या सूडो ऐलम (pseudo alum) कहलाते हैं जैसे—मैंगनीज एल्यूमिनियम सूडो ऐलम  $[MnSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O]$  इनका सामान्य सूत्र  $RSO_4 \cdot M_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  होता है, जहाँ R एक द्वि संयोजक धातु जैसे Zn, Cu, Mg, Mn और M एक त्रि-संयोजक धातु होता है।

साधारण फिटकरी (Potash Alum,  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ) पोटैश ऐलम को साधारण फिटकरी कहते हैं इसे एल्यूमिनियम सल्फेट और पोटेशियम सल्फेट के गरम विलयनों को समअणुक मात्रा में मिलाकर विलयन को ठण्डा करके बनाया जाता है।



पोटैश ऐलम

उत्तर-17 विक्टर मेयर विधि में 0.162 ग्राम वाष्पशील पदार्थ की वाष्प ने 296 K और 745 mm Hg दाब पर 35 cm<sup>3</sup> वायु को प्रतिस्थापित किया। यदि 296 K पर जल वाष्प दाब 25 mm है तो पदार्थ का आण्विक द्रव्यमान ज्ञात करो।

गणना— प्रतिस्थापित हुई नम वायु = 35 cm<sup>3</sup>  
= (पदार्थ की वाष्पों का आयतन)

1 वाष्प का N.T.P. पर आयतन

$$P_1 = 760 \text{ mm Hg} \quad P_2 = \text{दाब—जल वाष्प} = 745 - 25 = 720 \text{ mm Hg}$$

$$V_1 = ? \quad V_2 = 35 \text{ cm}^3$$

$$T_1 = 273 \text{ K} \quad T_2 = 296 \text{ K}$$

गैस समीकरण में मान रखने पर,

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \dots\dots (v)$$

$$\text{N.T.P. पर आयतन } (V_1) = \frac{720 \times 35 \times 273}{296 \times 760} = 30.58 \text{ cm}^3$$

2 आण्विक द्रव्यमान की गणना— लिये गये पदार्थ का द्रव्यमान ग्राम = 0.162 ग्राम  
चूँकि पदार्थ के 22400 cm<sup>3</sup> का NTP पर द्रव्यमान उसके आण्विक द्रव्यमान के बराबर होता है।

$$\begin{aligned} \text{आण्विक द्रव्यमान} &= \frac{0.162}{30.58} \times 22400 \\ &= 118.6 \end{aligned}$$

अथवा

उत्तर—17 एक कार्बनिक पदार्थ 'अ' में कार्बन 40% हाइड्रोजन 6.66% तथा शेष आक्सीजन है। 'अ' का वाष्प घनत्व 30 है यह पदार्थ नीले लिटमस को लाल कर देता है तथा क्षारों से भी क्रिया करता है। इस पदार्थ के सोडियम लवण को सोडालाइम के साथ गरम करने पर एल्केन श्रृंखला का प्रथम सदस्य प्राप्त होता है। 'अ' का अणुसूत्र ज्ञात कीजिये तथा होने वाली अभिक्रिया को स्पष्ट कीजिये।

गणना: (i) मूलानुपाती सूत्र की गणना :—

$$\text{आक्सीजन की प्रतिशत मात्रा} = 100 - (40 + 6.66) = 100 - 46.66 = 53.44\%$$

तत्व	प्रतीक	प्रतिशत मात्रा	परमाणु द्रव्यमान	परमाणुओं की आपेक्षिक संख्या	सरल अनुपात
कार्बन	C	40	12	$\frac{40}{12} = 3.33$	$\frac{3.33}{3.33} = 1$
हाइड्रोजन	H	6.66	1	$\frac{6.66}{1} = 6.66$	$\frac{6.66}{3.33} = 2$
आक्सीजन	O	53.34	6	$\frac{53.34}{16} = 3.33$	$\frac{3.33}{3.33} = 1$

अतः मूलानुपाती सूत्र CH<sub>2</sub>O हुआ।

(ii) आण्विक सूत्र की गणना—

$$\begin{aligned} \text{अणु द्रव्यमान} &= \text{वाष्प घनत्व} \times 2 = 30 \times 2 = 60 \\ \text{मूलानुपाती सूत्र द्रव्यमान} &= 12 + 2 + 16 = 30 ; \\ n &= \frac{\text{अणु द्रव्यमान}}{\text{मूलानुपाती सूत्र द्रव्यमान}} = \frac{60}{30} = 2 \end{aligned}$$

अतः आण्विक सूत्र = मूलानुपाती सूत्र  $\times n = (\text{CH}_2\text{O}) \times 2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

क्योंकि पदार्थ नीले लिटमस को व्यक्त करता है तथा क्षारो से क्रिया करता है अतः यह कोई अम्ल होगा अणुसूत्र  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  है अतः इससे बनने वाला अम्ल  $\text{CH}_3\text{COOH}$  हो सकता है।



अम्ल का सोडियम लवण

मीथेन

-----0-----