

Chapter 01

विलयन (Solution)

CONTENT

- परिचय (Introduction)
- सान्द्रता पद (Concentration Terms)
- विलेयता (Solubility)
- वाष्पदाब (Vapour Pressure)
- तनु विलयनो के अणुसंख्य गुणधर्म (CP) (Colligative Properties of Dilute Solutions (CP))
- असामान्य अणुसंख्य गुणधर्म (Abnormal colligative Properties)

परिचय (INTRODUCTION)

- एक विलयन दो या दो से अधिक पदार्थों का एक संमागी मिश्रण है जो रासायनिक रूप से अभिक्रिया नहीं करते हैं। हम अपने दैनिक जीवन में कई प्रकार के विलयनों को काम लेते हैं। जैसे, ठोस-द्रव, द्रव-द्रव, गैस-गैस। इस अध्याय में हम विलयन के कई गुण और उनके अनुप्रयोगों के बारे में जानेंगे।

कुछ महत्वपूर्ण शर्तें:

विलयन:	दो या दो से अधिक पदार्थों के संमागी मिश्रण को विलयन कहते हैं।
विलेय:	विलयन में कम मात्रा में उपस्थित पदार्थ को विलेय कहा जाता है।
विलायक:	विलयन में अधिक मात्रा में उपस्थित पदार्थ विलायक कहलाता है।
द्विघटकीय विलयन:	वे विलयन जिनमें दो घटक होते हैं, द्विघटकीय विलयन कहलाते हैं, जैसे, लवण विलयन, बेंजीन और टॉलुईन।
त्रिघटकीय विलयन:	वे विलयन जिनमें तीन घटक होते हैं, त्रिघटकीय विलयन कहलाते हैं, जैसे एथेनॉल, जल एसिटिक अम्ल।
जलीय विलयन:	जब विलेय को जल में घोला जाता है, तो इसे जलीय विलयन कहा जाता है, जैसे, चीनी का विलयन, जल में एथेनॉल।
अजलीय विलयन:	जब विलेय जल के अलावा किसी अन्य विलायक में घुल जाता है, तो इसे अजलीय विलयन कहा जाता है, उदाहरण के लिए, एल्कोहॉल में आयोडीन घुल जाता है (टिंचर आयोडीन)।
मिश्रणीय द्रव पदार्थ:	वे द्रव जो आपस में मिलकर संमागी मिश्रण बनाते हैं, मिश्रणीय द्रव कहलाते हैं।
अमिश्रणीय द्रव पदार्थ:	वे द्रव जो आपस में मिश्रित नहीं होते हैं अमिश्रणीय द्रव कहलाते हैं।
मिश्र धातु:	दो या दो से अधिक धातुओं के ठोस विलयन मिश्र धातु कहलाते हैं। उनमें से एक अधातु भी हो सकता है।

विलयन के प्रकार (TYPES OF SOLUTIONS):

सारणी – 1

क्र.सं	विलेय	विलायक	विलयन के प्रकार	उदाहरण
ठोस विलयन				
1	ठोस	ठोस	ठोस में ठोस	सभी मिश्र धातुएं जैसे पीतल, कांस्य, तांबे और सोने की मिश्र धातु आदि।
2	द्रव	ठोस	ठोस में द्रव	Na के साथ पारे का अमलगम, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
3	गैस	ठोस	ठोस में गैस	Pd में H_2 का विलयन, खनिजों में घुली गैसें।
द्रव विलयन				
4	ठोस	द्रव	द्रव में ठोस	चीनी का विलयन, नमक का विलयन, CCl_4 में I_2
5	द्रव	द्रव	द्रव में द्रव	टॉलुईन में बेंजीन, जल में एल्कोहॉल।
6	गैस	द्रव	द्रव में गैस	जल में CO_2 , जल में NH_3 आदि।
गैसीय विलयन				
7	ठोस	गैस	गैस में ठोस	वायु में आयोडीन वाष्प, N_2 में कपूर वाष्प
8	द्रव	गैस	गैस में द्रव	वायु में जल वाष्प, N_2 में CHCl_3 वाष्प

9	गैस	गैस	गैस में गैस	वायु ($O_2 + N_2$)
---	-----	-----	-------------	----------------------

किसी विलयन की सान्द्रता को विभिन्न सान्द्रता पदों द्वारा व्यक्त किया जा सकता है। जिनका वर्णन इस प्रकार है।

- (a) **तनु विलयन (Dilute Solution):** एक विलयन में जिसमें विलेय की अल्प मात्रा को विलायक की अत्यधिक मात्रा में घोला जाता है। उसे तनु विलयन कहते हैं।
- (b) **सान्द्र विलयन (Concentrated solution):** वह विलयन जिसमें विलेय तुलनात्मक रूप से अधिक मात्रा में उपस्थित होता है उसे सान्द्र विलयन कहते हैं।

विलयन के गुण (Properties of a solution) :

- एक विलयन सम्पूर्ण रूप से एकसमान होता है इसलिए यह घनत्व, परावर्तन गुणांक (Refractive index) आदि एक जैसे समान गुण रखता है।
- विलयन में जिसमें विलेय कणों का आकार $10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}$ से कम कोटि का होता है, वास्तविक विलयन कहलाता है।
- प्रकृति में विलयन समांगी होने के कारण भौतिक विधियों द्वारा विलयन के अवयवों को आसानी से पृथक नहीं किया जा सकता।
- किसी विलयन के गुण उसके अवयवों के गुण होते हैं अर्थात् अवयवों द्वारा विलयन बनाने के पश्चात् ये अपने गुणों को परिवर्तित नहीं कर सकते।
- विलयन का संघटन (composition) नियत नहीं होता तथा कुछ सीमाओं में परिवर्तित हो सकता है।
- विलयन के कुछ गुण जैसे घनत्व, श्यानता, पृष्ठ तनाव, क्वथनांक, गलनांक आदि विलयन के संघटन के साथ परिवर्तित होते हैं।

सांद्रताओं के पद (CONCENTRATION TERMS) :

(i) मोलरता (MOLARITY) (M) :

- 1 लीटर विलयन में उपस्थित विलेय के मोलों की संख्या को मोलरता (M) कहते हैं।

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

(ii) नॉर्मलता (NORMALITY) (N) :

- 1 लीटर विलयन में उपस्थित विलेय के तुल्यांकों या ग्राम तुल्यांकों की संख्या को विलयन की नॉर्मलता कहते हैं।

$$\text{नॉर्मलता (N)} = \frac{\text{विलेय की ग्राम तुल्यांकों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (लीटर में)}} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (ग्राम में)}}{\text{तुल्यांकी द्रव्यमान} \times \text{विलयन का आयतन (लीटर में)}}$$

(iii) मोललता (MOLALITY) (m) :

- 1000 gm विलायक में उपस्थित विलेय के मोल या ग्राम अणुओं की संख्या को विलयन की मोललता कहते हैं।

$$\text{विलयन की मोललता} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलायक की मात्रा (kg)}} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या} \times 1000}{\text{विलायक की मात्रा (g)}}$$

(iv) फॉर्मलता (FORMALITY) (F) :

- यह प्रति लीटर विलयन में विलेय की ग्राम में सूत्र द्रव्यमान संख्या है।

$$\text{फॉर्मलता} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (ग्राम में)}}{\text{विलेय का सूत्र द्रव्यमान (g) \times विलयन का आयतन (L)}}$$

(v) विलयन का सामर्थ्य (Strength of a Solution) (S) :

- 1 लीटर विलयन में घोले गये विलेय की ग्राम में मात्रा को g L^{-1} में सामर्थ्य कहते हैं।

$$S = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g)}}{\text{विलयन का आयतन (L)}}$$

$$S = \text{विलयन की मोलरता} \times \text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}$$

$$S = \text{विलयन की नॉर्मलता} \times \text{विलेय का तुल्यांकी द्रव्यमान}$$

(vi) प्रतिशत के पदों में सांद्रता (Concentration in terms of percentage)

(a) द्रव्यमान/प्रतिशत (w/w) (PERCENTAGE BY MASS) (w/w) :

- विलयन के दिये गये द्रव्यमान में उपस्थित ग्राम में विलेय के द्रव्यमान को विलेय का द्रव्यमान अंश कहा जाता है।

$$\text{अतः द्रव्यमान अंश} = \frac{w}{w + W}$$

रसायन विज्ञान

- w ग्राम में विलय का भार
 W ग्राम में विलायक का भार
- द्रव्यमान प्रतिशत $= \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g)} \times 100}{\text{विलयन का द्रव्यमान (g)}} = \left(\frac{w}{w+W} \right) \times 100$
- द्रव्यमान प्रतिशत तापमान पर निर्भर नहीं होता है।

(b) आयतन/प्रतिशत (v/v) (PERCENT BY VOLUME) (v/v) :

➤ यह विधि द्रव के द्रव में विलयन के लिए उपयोग में ली जाती है। विलयन के आयतन (mL) में उपस्थित द्रव विलेय के आयतन (mL) को आयतन अंश कहते हैं।

- आयतन अंश $= \frac{\text{द्रव विलेय का आयतन (mL)}}{\text{विलयन का आयतन (mL)}}$
- आयतन % $= \frac{\text{विलेय का आयतन} \times 100}{\text{विलयन का आयतन}} = \frac{v}{v+V} \times 100$
 $\left[\begin{array}{l} v = \text{mL में विलेय का आयतन} \\ V = \text{mL में विलायक का आयतन} \end{array} \right]$

(c) प्रतिशत सामर्थ्य/आयतन प्रतिशत द्रव्यमान (w/v) (Percent by strength/ percentage mass by volume) (w/v) :

- $\% \left(\frac{w}{V} \right) = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g)} \times 100}{\text{विलयन का आयतन (mL)}} = \left(\frac{w}{V} \right) \times 100$
 $\left[\begin{array}{l} w = \text{विलायक का भार ग्रा. में} \\ V = \text{mL में विलयन का आयतन} \end{array} \right]$

उदाहरण: 1 सल्फ्यूरिक अम्ल के 13% द्रव्यमान युक्त विलयन का घनत्व 1.09 g/mL है। विलयन की मोलरता की गणना करें
 (1) 1.445 M (2) 14.45 M (3) 144.5 M (4) 0.1455 M

हल: (1) विलयन के 100 ग्राम का आयतन $= \frac{100}{d} = \frac{100}{1.09} \text{ mL} = \frac{100}{1.09 \times 1000} \text{ लीटर} = \frac{1}{1.09 \times 10} \text{ लीटर}$

विलयन के 100 ग्राम में H_2SO_4 के मोल की संख्या $= \frac{13}{98}$

मोलरता $= \frac{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ के मोलो की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन लीटर में}} = \frac{13}{98} \times \frac{1.09 \times 10}{1} = 1.445 \text{ M}$

उदाहरण: 2 शुद्ध जल की मोलरता की गणना करें ($d = 1 \text{ gm/mL}$)
 (1) 555 M (2) 5.55 M (3) 55.5 M (4) कोई नहीं

हल: (3) 1000 mL जल पर विचार करें
 1000 mL जल का द्रव्यमान $= 1000 \times 1 = 1000 \text{ ग्राम}$

जल के मोल की संख्या $= \frac{1000}{18} = 55.5$

मोलरता $= \frac{\text{जल के मोलो की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन लीटर में}} = \frac{55.5}{1} = 55.5 \text{ M}$

उदाहरण: 3 सल्फ्यूरिक अम्ल के 20% (w/w) विलयन की मोलरता 2.55 M है। विलयन का घनत्व है
 (1) 1.25 g cm^{-3} (2) 0.125 g l^{-1} (3) 2.55 g cm^{-3} (4) अप्रत्याशित

हल: (1) 100 g विलयन का आयतन $= \frac{100}{d} \text{ mL}$

$\therefore M = \frac{20 \times d \times 1000}{100 \times 98}$ तथा $d = \frac{2.55 \times 100 \times 98}{20 \times 1000} = 1.249 \approx 1.25$

उदाहरण: 4 15 ग्राम मेथिल एल्कोहॉल को 35 ग्राम जल में घोला जाता है। विलयन में मेथिल एल्कोहॉल का द्रव्यमान प्रतिशत क्या है?

(1) 30% (2) 50% (3) 70% (4) 75%

हल: (1) विलयन का कुल द्रव्यमान = (15 + 35) gram = 50 gram
 मेथिल एल्कोहॉल का द्रव्यमान % = $\frac{\text{मेथिल एल्कोहॉल का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का द्रव्यमान}} \times 100 = \frac{15}{50} \times 100 = 30\%$

(vii) पार्ट्स पर (प्रति) मिलियन (Parts per million) (ppm) :

➤ यह अत्यधिक तनु विलयनों जैसे जल की कठोरता, वायु प्रदूषण आदि की सांद्रता को व्यक्त करने की विधि है।

- पदार्थ का ppm (द्रव्यमान द्वारा) = $\left(\frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g)}}{\text{विलयन का द्रव्यमान (g)}} \right) \times 10^6$
- ppm (आयतन द्वारा) = $\frac{\text{विलेय का आयतन} \times 10^6}{\text{विलयन का आयतन}}$
- $\text{ppm} \left(\frac{W}{V} \right) = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g)}}{\text{विलयन का आयतन (mL)}} \times 10^6$

(viii) मोल अंश/प्रभाज (MOLE FRACTION):

➤ विलयन में किसी अवयव के मोलों की संख्या का, विलयन में उपस्थित सभी अवयवों के मोलों के कुल संख्या के साथ अनुपात उस अवयव का मोल अंश कहलाता है।

- विलेय का मोल अंश $X_B = \frac{\text{विलेय के मोल (n)}}{\text{विलेय के मोल (n) विलायक के मोल (N)}}$
- विलायक के मोल अंश $X_A = \frac{\text{विलायक के मोल (N)}}{\text{विलेय के मोल (n) + विलायक के मोल (N)}}$

$$X_A + X_B = 1$$

$$\frac{X_A}{X_B} = \frac{n_A}{n_B}$$

(ix) मोलरता तथा नॉर्मलता में सम्बन्ध (RELATION BETWEEN MOLARITY AND NORMALITY) :

➤ $S = \text{मोलरता} \times \text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}$ तथा $S = \text{नॉर्मलता} \times \text{विलेय का तुल्यांक द्रव्यमान}$
 अतः हम लिख सकते हैं

- मोलरता $\times$ विलेय का मोलर द्रव्यमान = नॉर्मलता $\times$ विलेय का तुल्यांक द्रव्यमान
- नॉर्मलता = $\frac{\text{मोलरता} \times \text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}}{\text{विलेय का तुल्यांक द्रव्यमान}}$
 $= \frac{\text{मोलरता} \times \text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}}{(\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान} / \text{संयोजकता गुणांक})}$
- नॉर्मलता = मोलरता $\times$ संयोजकता गुणांक
- $N = M \times n - \text{कारक}$;

(x) मोललता तथा मोल अंश में सम्बन्ध (RELATION BETWEEN MOLALITY (m) AND MOLE FRACTION) :

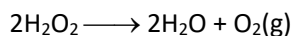
- $\frac{x_B}{x_A} = \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B \times M_A \times 1000}{w_A \times 1000}$
- $\frac{x_B}{x_A} = \frac{\text{मोललता} \times M_A}{1000}$
- $\frac{x_B}{1 - x_B} = \frac{\text{मोललता} \times M_A}{1000}$: अधिक तनु के लिए $x_B \ll 1$; $x_B = \frac{\text{मोललता} \times M_A}{1000}$

(xi) मोललता (m) तथा मोलरता (M) के बीच सम्बन्ध (RELATION BETWEEN MOLALITY (m) AND MOLARITY (M) :

- $m = \frac{M \times 1000}{(d \times 1000) - (M \times M_B)}$
- $d = \text{विलयन का घनत्व}$

रसायन विज्ञान

- M_B = विलेय का अणुभार
- (xii) H_2O_2 विलयन का आयतन सामर्थ्य (VOLUME STRENGTH OF H_2O_2 SOLUTION) :
 - NTP/STP पर प्रति इकाई आयतन H_2O_2 विलयन के अपघटन द्वारा प्राप्त $O_2(L)$ का आयतन, इसका आयतन सामर्थ्य कहलाता है।
 - H_2O_2 का आयतन सामर्थ्य तथा मोलरता/नॉर्मलता/(g/L)/%(w/V) के मध्य संबंध :-
- माना H_2O_2 विलयन का आयतन सामर्थ्य 'X' V है। इसका अर्थ है कि एक लीटर H_2O_2 विलयन NTP पर 'X' लीटर O_2 उत्पन्न कर सकता है।



2 मोल 1 मोल

∴ 1 मोल O_2 उत्पन्न होती है = 2 मोल H_2O_2 विलयन द्वारा

∴ $\frac{X}{11.2}$ मोल O_2 उत्पन्न होगी = $\frac{2X}{22.4}$ मोल H_2O_2 विलयन से

$$(a) \text{ मोलरता} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का लीटर में आयतन (L)}} = \frac{2X}{22.4} = \frac{X}{11.2}$$

$$\text{जहाँ } M = \frac{X}{11.2}$$

$$(b) \text{ नॉर्मलता} = \text{मोलरता} \times \text{संयोजकता गुणांक} = \frac{X}{11.2} \times 2 = \frac{X}{5.6}$$

$$\text{जहाँ } N = \frac{X}{5.6}$$

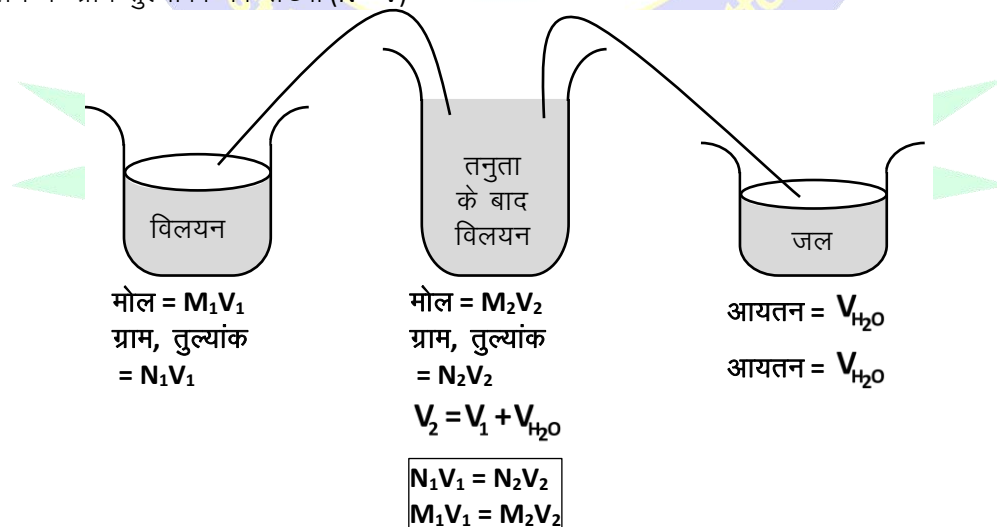
$$(c) \text{ सामर्थ्य (g/L) : } S = N \times E$$

$$\text{जहाँ } S = \frac{X}{5.6} \times 17 \text{ g/L}$$

$$(d) \% \left(\frac{w}{V} \right) = \frac{X}{5.6} \times \frac{17}{10}$$

तनुता का सिद्धान्त (CONCEPTS OF DILUTION) :

- तनुता का अर्थ विलयन में विलायक को मिलाने से है जहां तनुता से पूर्व तथा पश्चात् निम्नलिखित अपरिवर्तित रहते हैं।
 - विलेय की मात्रा (w_B)
 - विलेय के मोल ($M \times V$)
 - विलेय के ग्राम तुल्यांकों की संख्या ($N \times V$)



तनुता की शर्त (Condition of dilution) :

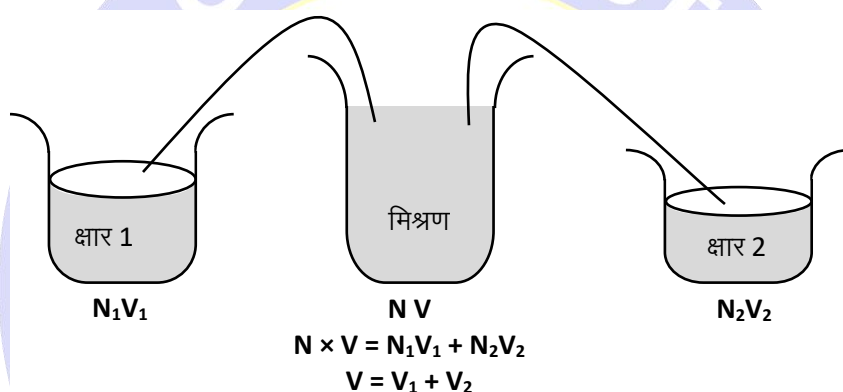
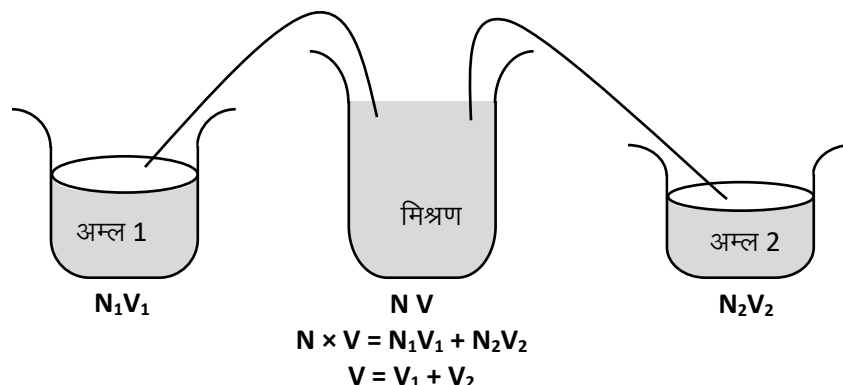
$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

विलयनों के मिश्रण की परिकल्पना (CONCEPTS OF MIXING OF SOLUTIONS)

➤ **Case I :** जब अम्ल-अम्ल या क्षार-क्षार मिलाए जाएं

$$N_R = \frac{N_1 V_1 + N_2 V_2 + N_3 V_3 + \dots}{V_1 + V_2 + V_3 + \dots}$$



➤ **Case II :** उदासीनीकरण का सिद्धान्त (जब अम्ल-क्षार मिलाए जाएं) तब उदासीनीकरण प्राप्त होता है।

(i) पूर्ण उदासीनीकरण (Complete neutralisation)

$$N_A V_A = N_B V_B \quad \left(\begin{array}{l} A \rightarrow \text{अम्ल} \\ B \rightarrow \text{क्षार} \end{array} \right); \quad N_R = \frac{N_A V_A}{V_A + V_B} \quad \text{जहाँ } N_R \text{ लवण की नॉर्मलता है}$$

(ii) अपूर्ण उदासीनीकरण (Incomplete neutralisation)

यदि $N_A V_A > N_B V_B$

$$\text{तब, } N_R = \frac{N_A V_A - N_B V_B}{V_A + V_B}$$

यदि $N_B V_B > N_A V_A$

$$\text{तब, } N_R = \frac{N_B V_B - N_A V_A}{V_A + V_B}$$



SPOT LIGHT

- यदि विलयन का घनत्व लगभग 1g/cc है तो मोललता > मोलरता
- अत्यधिक तनु विलयनों जैसे वातावरण में अशुद्धियां तथा समुद्री जल में उपस्थित लवण की सांद्रता को ppm में व्यक्त करते हैं।
- ये सांद्रता पद जिनमें किसी घटक का आयतन शामिल होता है, तापमान पर निर्भर होते हैं
- मोलरता, नॉर्मलता, फॉर्मलता, प्रतिशत/ आयतन, % w/V, तापमान पर निर्भर होते हैं।
- मोललता, % w/W, मोल अंश तापमान पर निर्भर नहीं होते हैं।

रसायन विज्ञान

नोट : आयतन से संबंधित सभी सान्द्रता पद तापमान पर निर्भर हैं।

उदाहरण: 5 किसी (विद्युत अनापघट्य) पदार्थ के दो विलयन निम्नलिखित तरीके से मिश्रित होते हैं। 1.5 M सान्द्रता के पहले विलयन का 480 ml + 1.2 M सान्द्रता के दूसरे विलयन का 520 mL मिलाया जाता है अन्तिम मिश्रण की मोलरता है?

- (1) 1.50 M (2) 1.20 M (3) 2.70 M (4) 1.344 M

हल: (4) विलेय के कुल मिलीमोल
 $= 480 \times 1.5 + 520 \times 1.2 = 720 + 624 = 1344.$
कुल आयतन = $480 + 520 = 1000.$
अंतिम मिश्रण की मोलरता = $(1344)/(1000)$
 $= 1.34 \text{ MM}.$

उदाहरण: 6 यूरिया के विलयन की मोलरता क्या होगी, जिसमें 0.0100g यूरिया, $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ STP पर 0.3000 dm^3 जल में मिलाया जाता है

- (1) 0.555 m (2) $5.55 \times 10^{-4} \text{ m}$ (3) 33.3 m (4) $3.33 \times 10^{-2} \text{ m}$

हल: (2) मोलरता = $\frac{\text{विलेय के मोल}}{\text{जल (kg)}}$
यूरिया के मोल = $\frac{0.010}{60} \text{ mol}$
STP पर जल $\left(d = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1 \text{ kg / dm}^3 \right)$
 $= 0.3 \text{ dm}^3 = 0.3 \text{ kg}$
 $\therefore \text{मोलरता} = \frac{0.010}{60 \times 0.3} = 5.555 \times 10^{-4} \text{ m}.$

3. विलेयता (SOLUBILITY)

➤ विलेय की वह अधिकतम मात्रा जो विलायक की किसी विशेष मात्रा में नियत तापमान पर घोली जा सके, विलेयता कहलाती है। विलेयता, विलेय तथा विलायक की प्रकृति के साथ-साथ तापमान व दाब पर निर्भर करती है।

(a) ठोसों की द्रवों विलेयता (Solubility of Solid in Liquid) :

- ध्रुवीय विलेय, ध्रुवीय विलायक में तथा अध्रुवीय विलेय अध्रुवीय विलायकों में समान प्रकार के अन्तराण्विक बलों के कारण विलेय होते हैं।
- जब ठोस विलेय को विलायक में घोला जाता है तो निम्न साम्यवस्था प्राप्त होती है।
$$\text{विलेय} + \text{विलायक} \xrightleftharpoons[\text{क्रिस्टलीकरण}]{\text{विलीनीकरण}} \text{विलयन}$$
- ठोसों की विलेयता तापमान व दाब द्वारा ला-शातेलिए नियम के अनुसार प्रभावित होती है। यदि उपरोक्त प्रक्रम ऊष्माक्षेपी है तो विलेयता तापमान वृद्धि के साथ घटती है तथा यदि ऊष्माशोषी है तो विलेयता तापमान वृद्धि के साथ बढ़ती है।
- ठोसों की विलेयता दाब द्वारा सार्थक रूप से प्रभावित नहीं होती है क्योंकि ठोस अत्यधिक असम्पीड्य होते हैं।

(b) गैसों की द्रवों में विलेयता (Solubility of Gases in Liquid) :

- कुछ गैसों जैसे NH_3 , HCl आदि जल में अत्यधिक विलेय होती है तथा कुछ गैसों जैसे O_2 , N_2 , He आदि जल में कम विलेय होती हैं। गैसों की विलेयता दाब तथा तापमान द्वारा अत्यधिक प्रभावित होती हैं।
- दाब में वृद्धि, विलेयता में वृद्धि तथा तापमान में वृद्धि, तरल में गैसों की विलेयता को कम करती है
- गैस का विलीनीकरण (dissolution) होते समय गैस का दाब घटता है और गैस का विलीनीकरण (dissolution) प्रकृति में ऊष्माक्षेपी है।

हेनरी का नियम (HENRY'S LAW)

➤ यह स्थिर तापमान पर निम्न प्रकार कहा जा सकता है।
द्रव में गैस की विलेयता, विलयन या द्रव की सतह पर उपस्थित गैस के आंशिक दाब के समानुपाती होती हैं।

या

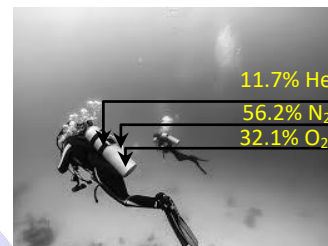
- विलयन में गैस का मोल अंश, विलयन की सतह पर गैस के आंशिक दाब के समानुपाती होता है।

या

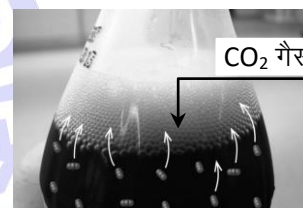
- वाष्प अवस्था (P) में गैस का आंशिक दाब विलयन में गैस के मोल अंश (x) के समानुपाती होता है। (यह सामान्य परिभाषा है)
 $P = K_H X$ $K_H = \text{हेनरी स्थिरांक}$
- हेनरी स्थिरांक एक सार्वत्रिक स्थिरांक नहीं होता, यह गैस की प्रकृति तथा तापमान पर निर्भर करता है। तापमान में वृद्धि के साथ K_H बढ़ता है, इसलिए गैसों की विलेयता घट जाती है।

हेनरी के नियम के अनुप्रयोग (APPLICATION OF HENRY'S LAW)

1. सोडा-जल में CO_2 की विलेयता बढ़ाने के लिए सोडा-जल की बोतल उच्च दाब पर बन्द की जाती है।
2. अधिक उचाई पर, ऑक्सीजन का आंशिक दाब कम होता है जिससे वहां पर रहने वाले लोगों के रक्त में ऑक्सीजन की सान्द्रता कम होती है।
 - ऑक्सीजन की कम सान्द्रता एनॉक्सीया उत्पन्न करती है अर्थात् सोचने तथा सही रूप से कार्य करने में अयोग्य होना।
3. जब गोताखोर समुद्र में गहराई में जाते हैं तब वातावरणीय गैसों की विलेयता रक्त में बढ़ जाती है।
 - जब गोताखोर ऊपर आते हैं तो घुली हुई गैसें मुक्त होती है तथा इससे उनकी रक्त वाहिनीयों में नाइट्रोजन के बुलबुलों का निर्माण होता है तथा इस कारण पीड़ादायक संवेदना बेंड्स कहलाती हैं।
 - इन बुलबुलों को हटाने के लिए गोताखोरों के टैंकों में 11.7% He, 56.2% N_2 तथा 32.1% O_2 भरी जाती है।
 - (i) गैसों शुद्ध जल की तुलना में विद्युत अपघट्यों के जलीय विलयनों में कम विलेय होती है। यह लवणीकरण प्रभाव कहलाता है।
 - (ii) विद्युतअनापघट्य जैसे शर्करा यदि विलयन में उपस्थित है तो जल में गैसों की विलेयता कम हो जाती है।



स्कूबा गोताखोर



सोडा-जल बोतल

शुद्ध द्रव या शुद्ध ठोस का वाष्प दाब (VAPOUR PRESSURE OF A PURE LIQUID OR PURE SOLID)

- (1) **शुद्ध द्रव का वाष्प दाब** : वाष्प द्वारा द्रव की सतह पर साम्यवस्था में लगाया जाने वाला दाब वाष्प दाब कहलाता है। यह तापमान में वृद्धि के साथ बढ़ता है।
 - **नोट** : वाष्पशील ठोस जैसे आयोडीन भी वाष्पित हो जाते हैं और किसी दिए गए तापमान पर वाष्प का दाब होता है जैसे द्रव पदार्थ का होता है।
 - (2) **विलयन का वाष्प दाब** : विलायक A और विलेय B के वाष्पों द्वारा साम्यावस्था में लगाया जाने वाले दाब को विलयन का वाष्प दाब कहते हैं।
 - (3) **वाष्पदाब की परिभाषा** : दिये गये तापमान पर साम्यवस्था पर शुद्ध ठोस का वाष्प दाब।
 - साम्यवस्था पर वाष्पीकरण की दर = संघनन की दर
- जैसे $\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)}$
- $K_p = p_{\text{H}_2\text{O(g)}}$
- इसलिए वाष्पदाब प्रक्रिया का साम्यस्थिरांक (K_p), द्रव $\rightleftharpoons$ वाष्प होता है।
- (4) चूंकि वाष्प दाब एक साम्य स्थिरांक है। इसलिए इसका मान केवल तापमान पर निर्भर होता है।
 - **द्रव के वाष्प दाब को प्रभावित करने वाले कारक** :
 - (a) **द्रव की प्रकृति** : द्रव के वाष्प दाब का मान अंतरा-आण्विक बलों के परिणाम पर निर्भर करता है अंतरा-आण्विक बल जितना कम होगा वाष्प दाब उतना ही अधिक होगा क्योंकि शिथिल बन्धे (loosely held) अणु वाष्पीकरण में आसानी से निकल जाता है
 - (b) **द्रव का तापमान** : उच्च तापमान पर द्रव के अधिक अणु पर्याप्त गतिज उर्जा पाकर द्रव की सतह छोड़ देते हैं। इससे संतृप्त वाष्पदाब बढ़ जाएगा।

द्रव $\rightleftharpoons$ वाष्प

$\Delta H = +ve$

- वाष्पीकरण हमेशा ऊष्माशोषी प्रक्रिया है। द्रव को वाष्प में बदलने के लिए ऊष्मा की आवश्यकता होती है।
- ले-चातेलिए** के अनुसार एक गतिशील साम्य में एक निकाय के तापमान में वृद्धि ऊष्माशोषी परिवर्तन के पक्ष में होती है। इसका मतलब है कि तापमान के बढ़ने से उपस्थित वाष्प की मात्रा बढ़ जाती है और इसलिए संतृप्त वाष्प दाब बढ़ जाता है।
- तापमान के साथ वाष्प दाब की निर्भरता क्लॉसियस-क्लैपेरोन समीकरण द्वारा दी गई है

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \Delta H_{\text{vap}} = \text{दिये गये द्रव के वाष्पीकरण की मोलर एन्थैल्पी}$$

P_2 = द्रव का वाष्प दाब T_2 पर

p_1 = द्रव का वाष्प दाब T_1 पर

(c) किसी द्रव का वाष्पदाब निर्भर नहीं करता है :

(i) लिए गए द्रव की मात्रा

(ii) द्रव का पृष्ठीय क्षेत्रफल

(iii) पात्र का आयतन या आकार

(5) **आंशिक वाष्पदाब** : घटक A व B के विलयन की सतह पर घटक A का वाष्पदाब आंशिक वाष्पदाब कहलाता है इसे p_A द्वारा दर्शाया गया है।

(6) **वाष्प का आंशिक दाब** : यदि गैसीय मिश्रण में द्रव के वाष्प उपस्थित हैं तो

$$\text{द्रव के वाष्पों का आंशिक दाब} = \frac{\text{वाष्प का दाब}}{\text{कुल दाब}}$$

➤ **संतृप्तता** : किसी गैस या गैसीय मिश्रण को द्रव के वाष्प से संतृप्त कहा जाता है यदि द्रव वाष्प का आंशिक दाब उसके (संतृप्त) वाष्प दाब के बराबर होता है।

(7) (a) जल का संतृप्त (साम्य) वाष्पदाब दिये गये तापमान पर जलीय तनाव कहलाता है।

- विभिन्न तापमानों पर जलीय तनाव का मान भिन्न होता है।

$$(b) \text{ सापेक्ष आद्रता (R.H.)} = \frac{\text{दिये गये ताप पर जल का आंशिक वाष्प दाब}}{\text{उसी ताप पर जल का वाष्प दाब}} \times 100 \text{ प्रतिशत}$$

(8) **संतृप्त वाष्पदाब और क्वथनांक** :

➤ जब द्रव का संतृप्त वाष्पदाब पर बाह्य दाब के बराबर हो जाता है तो द्रव उबलने लगता है ऐसा इसलिए होता है क्योंकि वाष्प के बुलबुलों को पूरे द्रव में बनाने में सक्षम बनाता है। यदि बाह्य दाब संतृप्त वाष्प दाब से अधिक हो तो इन बुलबुलों को बनने से रोक दिया जाता है और द्रव की सतह पर केवल वाष्पीकरण होता है।

$$* P_{\text{ext}} > P_{\text{sat}} \Rightarrow \text{वाष्पीकरण}$$

$$* P_{\text{ext}} = P_{\text{sat}} \Rightarrow \text{क्वथनांक}$$

➤ यदि द्रव एक खुले पात्र में है और सामान्य वायुमंडलीय दाब के सम्पर्क में है तो द्रव उबलता है जब उसका संतृप्त वाष्प दाब 1 वायुमंडल दाब के बराबर हो जाता है। यह जल के साथ तब होता है जब तापमान 100°C तक पहुंच जाता है। लेकिन अलग-अलग दाब पर जल अलग-अलग तापमान पर उबलता है। उदाहरण के लिए माऊंट एवरेस्ट के शीर्ष पर दाब इतना कम है कि जल लगभग 70°C पर ही उबल जाता है।

(a) **क्वथनांक बिन्दु**: क्वथनांक बिन्दु वह तापमान होता है जिस पर किसी द्रव का वाष्पदाब वायुमण्डलीय वाष्पदाब के बराबर हो जाता है।

(b) क्वथनांक पर शुद्ध द्रव का वाष्पदाब i.e. $P^\circ = P_{\text{ext}}$

(c) सामान्य क्वथनांक पर शुद्ध द्रव का वाष्पदाब अर्थात् $P^\circ = 1\text{atm}$

(9) **संतृप्त वाष्प दाब और ठोस (Saturated vapour pressure and solids) : उर्ध्वपातन (Sublimation)**

➤ ठोस भी वाष्प बनाने के लिए अपनी सतह से कणों को छोड़ सकते हैं इस प्रभाव को वाष्पीकरण की अपेक्षा उर्ध्वपातन की क्रिया कहना उचित है। उर्ध्वपातन ठोस से वाष्प में बिना द्रव अवस्था में जाए परिवर्तन है।

➤ कई ठोस पदार्थों में आकर्षण बल बहुत अधिक होते हैं जिससे अधिक कण सतह छोड़कर नहीं जा पाते हैं। हालांकि कुछ ठोस पदार्थ ऐसे होते हैं जो आसानी से वाष्प बनाते हैं।

➤ **नैफ्थैलीन : (मॉथ बॉल्स के रूप में प्रयुक्त में)** काफी तेज गंध होती है। सतह से अधिक अणु वाष्प के रूप में निकलते हैं अन्यथा हम इसे सूँघ नहीं पाते।

- ठोस कार्बन डाइऑक्साइड वायुमंडलीय दाब पर कभी भी द्रव नहीं बनती है और हमेशा ठोस से सीधे वाष्प में परिवर्तित होती है इसलिए इसे शुष्क बर्फ के नाम से जाना जाता है।
- (10) यदि किसी द्रव के वाष्पों का आंशिक दाब संतृप्त वाष्पदाब मान से अधिक बढ़ जाता है तो वाष्प संघनित होने लगती हैं जब तक कि उनका आंशिक दाब संतृप्त वाष्प के बराबर नहीं हो जाता।
- (11) यदि वाष्प का आंशिक दाब द्रव के वाष्पदाब से कम है द्रव का वाष्पदाब (यदि उपस्थित है) तब तक वाष्पीकृत हो जाता।
(a) इसका वाष्पदाब प्राप्त होता है (b) द्रव पूरी तरह से वाष्पीकृत हो जाता है
- (12) यदि एक वाष्पशील ठोस/द्रव को गैस या निर्वात के संपर्क में लाया जाता है तो उस ठोस/द्रव की वाष्प गैस अवस्था में रहती है। जब तक की गैस अवस्था उस ठोस/द्रव वाष्प से संतृप्त न हो जाए।

उदाहरण: 7 18 ग्राम ग्लूकोज ($C_6H_{12}O_6$) को 178.2g जल में मिलाया जाता है। $100^\circ C$ पर इस जलीय विलयन के लिए जल का वाष्पदाब है

- (1) 7.60 टॉर (2) 76.00 टॉर (3) 752.40 टॉर (4) 759.00 टॉर

हल: (3) वाष्पदाब का आपेक्षिक अवनमन ग्लूकोज के मोल अंश के बराबर होता है $\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \text{ग्लूकोज का मोल अंश} \dots (i)$

$$\text{ग्लूकोज के मोल} = \frac{18}{180} = 0.1$$

$$\text{जल के मोल} = \frac{178.2}{18} = 9.9$$

$$\text{ग्लूकोज का मोल अंश} = \frac{0.1}{0.1 + 9.9} = 0.01$$

समीकरण (i) में प्रतिस्थापित करने पर हमें प्राप्त होता है।

$$\frac{760 - P}{760} = 0.01$$

हल करने पर हमें प्राप्त होता है,

$$P = 725.40 \text{ टॉर}$$

उदाहरण: 8 एथिल एल्कोहॉल और प्रोपिल एल्कोहॉल के मिश्रण में 300 K पर 290 मिमी का वाष्पदाब होता है। प्रोपिल एल्कोहॉल का वाष्पदाब 200 मिमी है। यदि एथिल एल्कोहॉल का मोल अंश 0.6 है, तो उसी तापमान पर इसका वाष्पदाब (मिमी में) होगा

- (1) 350 (2) 300 (3) 700 (4) 360

हल: (1) राउल्ट के नियम से, हमारे पास है

$$P_T = P_A^\circ X_A + P_B^\circ X_B$$

(A – एथिल एल्कोहॉल)
(B – प्रोपिल एल्कोहॉल)

$$X_A + X_B = 1$$

$$0.6 + X_B = 1$$

$$X_B = 0.4$$

$$\text{अब, } 290 = 0.6 P_A^\circ + 200 (0.4)$$

$$290 - 80 = 0.6 P_A^\circ$$

$$P_A^\circ = \frac{210}{0.6}$$

$$P_A^\circ = 350 \text{ mm}$$

उदाहरण: 9 $20^\circ C$ पर जल का वाष्पदाब 17.5 mm Hg होता है। यदि 20 डिग्री सेल्सियस पर 178.2 ग्राम जल में 18 ग्राम ग्लूकोज ($C_6H_{12}O_6$) मिलाया जाता है, तो परिणामी विलयन का वाष्पदाब होगा

- (1) 17.675 mm Hg (2) 15.750 mm Hg (3) 16.500 mm Hg (4) 17.325 mm Hg

हल: (4) अवाष्पशील विलेय वाले विलयन में दाब सीधे उसके मोल अंश के समानुपाती होता है।

$P_{\text{विलयन}} =$ इसके शुद्ध घटक का वाष्प दाब विलयन में मोल अंश।

$$\therefore P_{\text{विलयन}} = P^\circ X_{\text{विलायक}}$$

माना A विलेय है और B विलायक है

$$\therefore X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{178.2}{18}}{\frac{18}{18} + \frac{178.2}{18}}$$

$$X_B = \frac{9.9}{10} = 0.99$$

$$\text{तब, } P_{\text{विलयन}} = P^\circ X_{\text{विलायक}} = 17.5 \times 0.99$$

$$P_{\text{विलयन}} = 17.32$$

उदाहरण: 10 मिश्रित करने पर, हेप्टेन और ऑक्टेन एक आदर्श विलयन बनाते हैं। 373 K पर, दो द्रव घटकों (हेप्टेन और ऑक्टेन) के वाष्पदाब क्रमशः 105 kPa और 45 kPa हैं। 25.0 हेप्टेन और 35 ग्राम ऑक्टेन को मिलाने पर प्राप्त विलयन का वाष्पदाब होगा (हेप्टेन का मोलर द्रव्यमान = 100 g mol^{-1} और ऑक्टेन का = 114 g mol^{-1}):

(1) 144.5 kPa (2) 72.0 kPa (3) 36.1 kPa (4) 96.2 kPa

हल: (2) हेप्टेन का मोल अंश

$$= \frac{25/100}{\frac{25}{100} + \frac{35}{114}} = \frac{0.25}{0.557} = 0.45$$

$$X_{\text{हेप्टेन}} = 0.45$$

$$\therefore \text{ऑक्टेन का मोल अंश} = 1 - 0.45 = 0.55 = X_{\text{ऑक्टेन}}$$

$$\text{कुल दाब} = \sum X_i P_i^\circ$$

$$P_t = (105 \times 0.45) + (45 \times 0.55) \text{ kPa}$$

$$P_t = 72.0 \text{ kPa}$$

राउल्ट का नियम (RAOULT'S LAW)

(a) द्रव-द्रव निकाय के लिए (FOR LIQUID – LIQUID SYSTEM): वाष्पशील द्रवों के विलयन में नियत तापमान पर किसी अवयव का आंशिक वाष्प दाब, शुद्ध अवस्था में उसी अवयव के वाष्प दाब तथा उसी अवयव के विलयन में मोल अंश के गुणनफल के बराबर होता है।

	द्रव (B)	द्रव (A)
शुद्ध अवस्था में वाष्प दाब	P_B°	P_A°
आंशिक वाष्प दाब	P_B	P_A
विलयन में मोल अंश	X_B	X_A
मोल	n_B मोल	n_A मोल
द्रव्यमान	W_B gm	W_A gm
मोलर द्रव्यमान	M_B	M_A

$$P_A \propto X_A \text{ इसलिए } P_A = P_A^\circ X_A \quad \dots(i)$$

$$P_B \propto X_B \text{ इसलिए } P_B = P_B^\circ X_B \quad \dots(ii)$$

- नियत तापमान पर अवयव का आंशिक वाष्प दाब, विलयन में उसी अवयव के मोल अंश के समानुपाती होता है।

डॉल्टन के नियम (DALTON'S LAW):

➤ गैस का आंशिक दाब = मोल अंश × गैस का कुल दाब

$$P_A = Y_A P_T$$

$$P_B = Y_B P_T$$

$$P_A + P_B = P_T$$

$$\begin{aligned} X_A P_A^0 &= Y_A P_T \\ X_B P_B^0 &= Y_B P_T \end{aligned}$$

Y_A तथा Y_B वाष्प अवस्था में मोल अंश है (जहाँ $P_T = P_S$)

X_A तथा X_B द्रव अवस्था में मोल अंश है

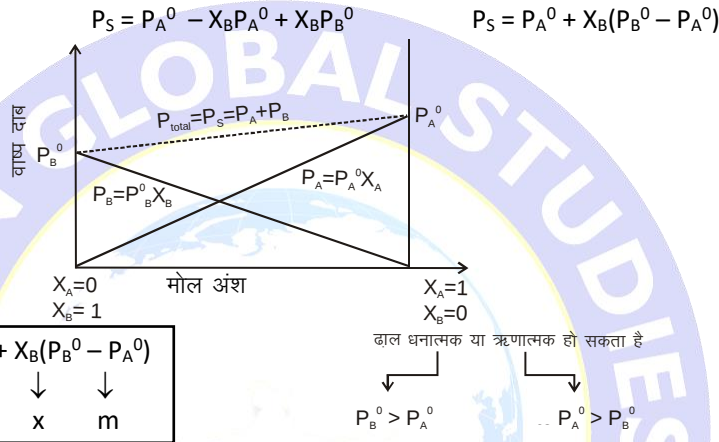
➤ नीचे दिये गये डॉल्टन के नियम के अनुसार :

• $P_{\text{कुल}} = P_A + P_B + \dots$

2 अवयवों के लिए

$$P_S = X_A P_A^0 + X_B P_B^0 ; X_A + X_B = 1$$

$$P_S = (1 - X_B) P_A^0 + X_B P_B^0$$



(b) ठोस-द्रव निकाय के लिए (FOR SOLID-LIQUID SYSTEM) : अवाष्पशील विलेय (B) तथा वाष्पशील विलायक (A)

$$P_B^0 = 0$$

$$P_S = X_A P_A^0 + X_B P_B^0$$

$$P_S = X_A P_A^0 \quad P_S = \frac{n_A}{n_B + n_A} P_A^0 \quad P_A^0 = \text{द्रव का VP नियत तापमान पर नियत है इसलिए } P_S \propto X_A$$

➤ नियत तापमान पर अवाष्पशील विलेय वाले विलयन का वाष्प दाब, विलायक के मोल अंश के समानुपाती होता है।

$$P_S \propto \frac{n_A}{n_B + n_A}$$

$$X_A + X_B = 1 ; P_S = (1 - X_B) P_A^0 ; P_S = P_A^0 - X_B P_A^0$$

$$X_B P_A^0 = P_A^0 - P_S ; \frac{P_A^0 - P_S}{P_A^0} = X_B = \frac{n_B}{n_B + n_A}$$

$$P_A^0 - P_S = \Delta P \text{ (वाष्पदाब में अवनमन)}$$

$$\frac{P_A^0 - P_S}{P_A^0} = \text{वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन}$$

➤ जब एक अवाष्पशील विलेय, एक वाष्पशील द्रव में मिलाया जाता है तो इसका वाष्प दाब कम हो जाता है क्योंकि विलयन में सतह पर विलायक के कण कम संख्या में उपस्थित होते हैं (शुद्ध विलायक की तुलना में)

∴ कम वाष्प बनती है और विलयन का वाष्प दाब कम हो जाता है

$$\frac{P_A^0}{P_A^0 - P_S} = \frac{n_B + n_A}{n_B} ; \frac{P_A^0}{P_A^0 - P_S} = 1 + \frac{n_A}{n_B} ; \frac{P_A^0 - P_A^0 + P_S}{P_A^0 - P_S} = \frac{n_A}{n_B} ; \frac{P_S}{P_A^0 - P_S} = \frac{n_A}{n_B} ; \frac{P_A^0 - P_S}{P_S} = \frac{n_B}{n_A} ; \Delta P \propto \frac{n_B}{n_A}$$

उदाहरण: 11 बेंजीन और टॉलूईन लगभग आदर्श विलयन बनाते हैं। 20°C पर बेंजीन का वाष्प दाब 75 टॉर और टॉलूईन का 22 टॉर होता है। 78 ग्राम बेंजीन और 46 ग्राम टॉलूईन युक्त विलयन के लिए 20 डिग्री सेल्सियस पर बेंजीन का आंशिक वाष्प दाब है -

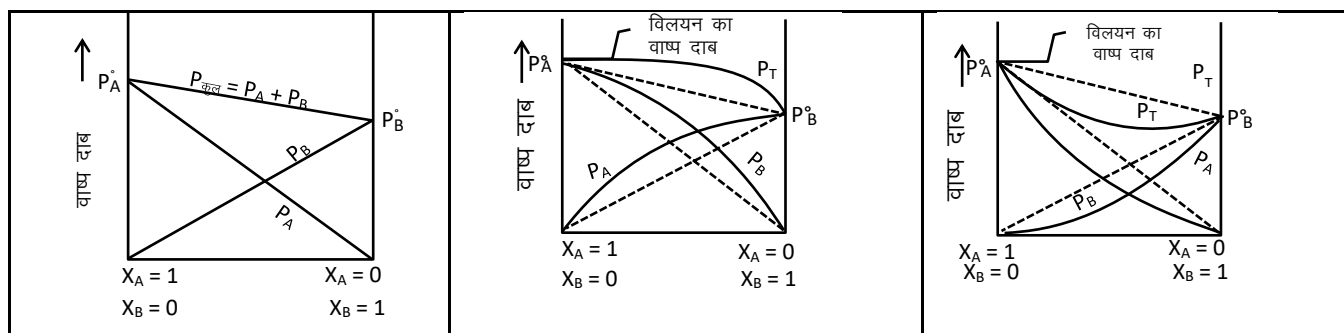
हल: (1) 25 (2) 50 (3) 53.5 (4) 37.5
(2) राउल्ट के नियम के अनुसार—

$$P_B = P_B^0 \times X_B = 75 \times \frac{\frac{78}{78} \times \frac{46}{92}}{\frac{78}{78} \times \frac{46}{92}} = 75 \times \frac{1}{1+0.5}$$

= 50 टॉर

आदर्श और अनादर्श विलयन (IDEAL AND NON-IDEAL SOLUTIONS)

आदर्श विलयन (दो द्रवों A तथा B का मिश्रण)	अनादर्श विलयन	
	राउल्ट के नियम से धनात्मक विचलन	राउल्ट के नियम से ऋणात्मक विचलन
1. एक विलयन जो सभी तापमान तथा सभी सान्द्रताओं पर यथार्थ रूप से राउल्ट के नियम का पालन करते हैं आदर्श विलयन कहलाते हैं।	जो विलयन राउल्ट के नियम का पालन नहीं करते हैं अनादर्श विलयन कहलाते हैं	जो विलयन राउल्ट के नियम का पालन नहीं करते हैं अनादर्श विलयन कहलाते हैं
2. A-A अन्त्योन्यक्रिया = B - B अन्त्योन्यक्रिया = A - B अन्त्योन्यक्रिया द्रव A तथा द्रव B के मध्य कोई रासायनिक अभिक्रिया नहीं होगी	इन विलयनों में A-B अन्त्योन्यक्रिया A-A तथा B-B आणविक अन्त्योन्यक्रिया से कम होती है $P_A > P_A^0 X_A$; $P_B > P_B^0 X_B$	इन विलयनों में A-B अन्त्योन्यक्रिया A-A तथा B-B आणविक अन्त्योन्यक्रिया से अधिक होती है। $P_A < P_A^0 X_A$; $P_B < P_B^0 X_B$
3. मिश्रित करने पर आयतन परिवर्तन शून्य होगा $\Delta V_{\text{mix}} = 0$	$\Delta V_{\text{mix}} > 0$ विलीनीकरण के बाद आयतन बढ़ता है।	$\Delta V_{\text{mix}} < 0$; विलीनीकरण के समय आयतन घटता है।
4. मिश्रित करने पर ऊष्मापरिवर्तन शून्य होगा $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ (ऊष्मा न तो अवशोषित होती है और ना ही उत्सर्जित होती है।)	$\Delta H_{\text{mix}} > 0$; उष्माशोषी विलीनीकरण उष्मा अवशोषित होती है।	$\Delta H_{\text{mix}} < 0$; उष्माक्षेपी विलीनीकरण उष्मा उत्सर्जित होती है।
5. प्रेक्षित V.P. = परिकलित V.P.	समान घटक के एक आदर्श विलयन की स्थिति में अपेक्षित विलयन का कुल वाष्प दाब संगत वाष्प दाब से अधिक होगा अर्थात् $P_{\text{कुल}} > (P_A^0 X_A + P_B^0 X_B)$	कुल वाष्प दाब व्यक्तिगत वाष्प दाब के योग से कम होता है $P_{\text{कुल}} < (P_A^0 X_A + P_B^0 X_B)$
6. प्रेक्षित b.p. = परिकलित b.p.	(b.p.) _{प्रेक्षित} > (b.p.) _{परिकलित}	(b.p.) _{प्रेक्षित} < (b.p.) _{परिकलित}
7. $\Delta S_{\text{mix}} > 0$	$(\Delta S)_{\text{mix}} = +ve$,	$(\Delta S)_{\text{mix}} = +ve$,
8. $\Delta G < 0$	$\Delta G = -ve$	$\Delta G = -ve$
9. उदाहरण : (i) बेंजीन और टॉलुईन (ii) CCl ₄ और SiCl ₄ (iii) n-हेक्सेन तथा n-हेप्टेन (iv) C ₂ H ₅ Br और C ₂ H ₅ Cl (v) PhCl और PhBr (vi) n-ब्यूटिलक्लोराइड और n-ब्यूटिलब्रोमाइड	उदाहरण : (i) एथेनॉल और साइक्लोहेक्सेन (ii) एथेनॉल और जल (iii) एथेनॉल और ऐसीटोन (iv) मेथेनॉल और H ₂ O (v) CCl ₄ और बेंजीन (vi) CCl ₄ और टॉलुईन (vii) CCl ₄ और CHCl ₃ (viii) CCl ₄ और मेथेनॉल (ix) बेंजीन और ऐसीटोन	उदाहरण : (i) CHCl ₃ और CH ₃ COOH (ii) CHCl ₃ और C ₆ H ₆ (iii) CHCl ₃ और C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ (iv) CHCl ₃ और HNO ₃ (v) CHCl ₃ और CH ₃ COOH (vi) H ₂ O और HCl (vii) H ₂ O और HNO ₃ (viii) CH ₃ COOH और CH ₃ OH



उदाहरण: 12 निम्नलिखित में से कौन सा द्रव युग्म राउल्ट के नियम से धनात्मक विचलन दर्शाता है?

- (1) जल-हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (2) बेंजीन-मेथेनॉल
(3) जल-नाइट्रिक अम्ल (4) एसीटोन-क्लोरोफॉर्म

हल: (2) बेंजीन-मेथेनॉल आकर्षण बेंजीन-बेंजीन और मेथेनॉल-मेथेनॉल आकर्षण की तुलना में कमजोर है। तो, बेंजीन द्रव युग्म राउल्ट के नियम से एक धनात्मक विचलन दर्शाती है।

उदाहरण: 13 n-हेप्टेन और एथेनॉल को मिलाकर एक द्विघटकीय द्रव विलयन तैयार किया जाता है। विलयन के व्यवहार के संबंध में निम्नलिखित में से कौन सा कथन सही है?

- (1) विलयन अनादर्श है, जो राउल्ट के नियम से विचलन दर्शाता है
(2) n-हेप्टेन धनात्मक विचलन दिखाता है जबकि एथेनॉल राउल्ट के नियम से ऋणात्मक विचलन दिखाता है
(3) बनने वाला विलयन एक आदर्श विलयन है।
(4) विलयन अनादर्श है, जो राउल्ट के नियम से विचलन दर्शाता है

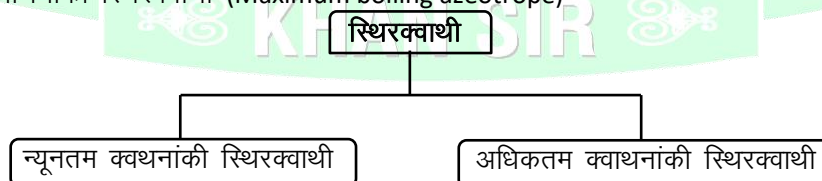
हल: (4) n-हेप्टेन और एथेनॉल राउल्ट के नियम से धनात्मक विचलन दिखाते हैं, n-हेप्टेन और एथेनॉल के बीच आकर्षण बल उनके व्यक्तिगत अणुओं से कम होगा। ये एक अनादर्श विलयन बनाते हैं।

स्थिरक्वाथी मिश्रण (AZEOTROPIC MIXTURE) :

- कुछ द्रवों को मिलाने पर स्थिरक्वाथी मिश्रण बनते हैं जो द्रव तथा वाष्प अवस्था में समान संघटन रखने वाले द्विघटकीय विलयन होते हैं तथा एक नियत तापमान पर उबलते हैं।
- स्थिरक्वाथी मिश्रण के घटकों को प्रभाजी आसवन द्वारा पृथक नहीं किया जा सकता है परन्तु स्थिरक्वाथी आसवन द्वारा पृथक किया जा सकता है।
- धनात्मक विचलन दर्शाने वाले विलयन न्यूनतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी (न्यून क्वथनांक वाले स्थिरक्वाथी मिश्रण) तथा ऋणात्मक विचलन दर्शाने वाले विलयन अधिकतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी (उच्च क्वथनांक वाले स्थिरक्वाथी मिश्रण) बनाते हैं।

स्थिरक्वाथी मिश्रण दो प्रकार के होते हैं :

- (a) न्यूनतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी (Minimum boiling azeotrope)
(b) अधिकतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी (Maximum boiling azeotrope)



न्यूनतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी		अधिकतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी	
(a)	वे विलयन जो राउल्ट के नियम से बहुत अधिक धनात्मक विचलन दर्शाते हैं। वे नियत संघटन पर न्यूनतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी बनाते हैं।	(i)	वे विलयन जो राउल्ट के नियम से बहुत अधिक ऋणात्मक विचलन दर्शाते हैं वे एक नियत संघटन पर अधिकतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी का निर्माण करते हैं।
(b)	उदाहरण के लिए एथेनॉल-जल मिश्रण (शर्करा के किण्वन द्वारा प्राप्त) का प्रभाजी आसवन करने पर	(ii)	नाइट्रिक अम्ल तथा जल इस प्रकार के स्थिरक्वाथी का उदाहरण है। यह स्थिरक्वाथी लगभग 68% नाइट्रिक अम्ल

लगभग 95.57% w/V एथेनॉल रखने वाला विलयन देता है।	तथा 32% भार रूप में जल का संघटन रखता है जो 393.5K पर उबलता है।
---	--

नोट: आदर्श विलयन या कम विचलनों के विलयन में स्थिरकवाथी नहीं बनता है।

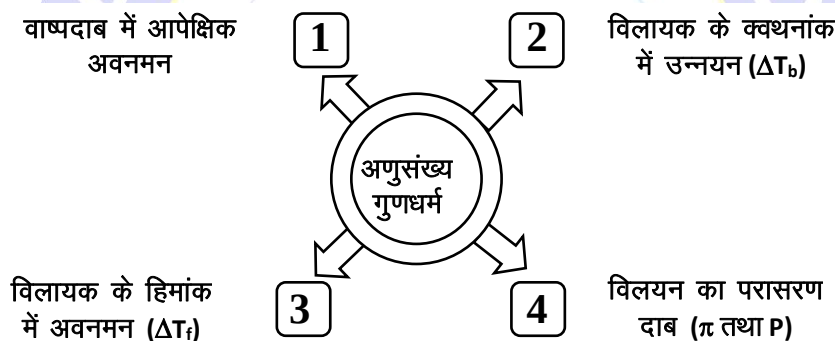


SPOT LIGHT

- वे गैसों जो विलायक से क्रिया कर सकती हैं, हेनरी नियम का पालन नहीं करती, जैसे जल में NH_3
- राउल्ट नियम, हेनरी के नियम की एक विशेष स्थिति है
- आदर्श तथा अनादर्श विलयनों के लिए ΔS धनात्मक तथा ΔG ऋणात्मक होता है।

तनु विलयनों के अणुसंख्य गुणधर्म (COLLIGATIVE PROPERTIES OF DILUTE SOLUTIONS) (CP) :

- विलयन के वे भौतिक गुण जो विलेय के कणों की आपेक्षिक संख्या पर निर्भर करते हैं तथा उनकी प्रकृति पर निर्भर नहीं करते, अणुसंख्य गुणधर्म कहलाते हैं।
- अणुसंख्य गुणधर्म
 - $\propto$ विलेय के कणों की संख्या
 - $\propto$ अणुओं की संख्या (विद्युतअनापघट्य के विलयन में)
 - $\propto$ आयनों की संख्या (विद्युत अपघट्य के विलयन में)
 - $\propto$ विलेय के मोलों की संख्या
 - $\propto$ विलेय का मोल में अंश/अंश



- निम्नलिखित चार प्रकार के अणुसंख्य गुणधर्म हैं :
 - (a) वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन
 - (b) क्वथनांक में उन्नयन (ΔT_b)
 - (c) हिमांक में अवनमन (ΔT_f)
 - (d) परासरण दाब (π तथा P)
- (a) **वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन (Relative Lowering in Vapour Pressure) :**
 - जब शुद्ध विलायक में एक अवाष्पशील विलेय घोला जाता है तब विलायक के वाष्पदाब में कमी आती है अर्थात् शुद्ध विलायक के वाष्पदाब की तुलना में विलयन का वाष्पदाब कम होता है क्योंकि विलायक के अणुओं के पलायन की प्रवृत्ति कम हो जाती है (प्रति इकाई पृष्ठ क्षेत्रफल पर विलायक अणु कम होने के कारण)।
 - यदि किसी एक नियत तापमान पर शुद्ध विलेय का वाष्पदाब P° है तथा विलयन का वाष्पदाब P_s है तब
 - राउल्ट के नियम से
 - वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन $= \frac{P_A^\circ - P_s}{P_A^\circ} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$
 - तनु विलयन के लिए $n_B \ll n_A$ $\therefore \frac{P_A^\circ - P_s}{P_A^\circ} \approx \frac{n_B}{n_A}$ इसलिए $\Delta P \propto \frac{n_B}{n_A}$

- आपेक्षिक अवनमन, विलेय के अणुओं की सापेक्षिक संख्या पर निर्भर करता है इसलिए यह अणुसंख्य गुणधर्म कहलाता है।

(b) क्वथनांक में उन्नयन (Elevation in Boiling Point) :

- एक द्रव का क्वथनांक वह तापमान है जहां पर इसका वाष्पदाब, वायुमण्डलीय दाब के समान हो जाता है।
- जब एक अवाष्पशील विलेय को शुद्ध विलायक में मिलाया जाता है तो इसका वाष्पदाब कम हो जाता है तथा क्वथनांक बिन्दुओं का अन्तर ही क्वथनांक में उन्नयन है (ΔT_b)
- यदि T_b^0 शुद्ध विलायक का क्वथनांक बिन्दु है तथा विलयन का क्वथनांक बिन्दु T_b है तो $T_b > T_b^0$ तथा क्वथनांक में उन्नयन $\Delta T_b = T_b - T_b^0$
- क्वथनांक में उन्नयन (ΔT_b) विलयन के वाष्पदाब में अवनमन के समानुपाती होता है अर्थात्

$\Delta T_b (P_0 - P_s)$ (आलेख से) और

$$\Delta T_b \propto \Delta P \propto \frac{n_B}{n_A}$$

$\therefore \Delta T_b \propto \frac{n_B}{n_A} = \frac{W_B M_A}{M_B W_A}$ विलायक के लिए P^0 और $M_A =$ स्थिरांक

$$\therefore \Delta T_b \propto \frac{W_B}{M_B W_A} \text{ तथा } \Delta T_b = \frac{K W_B}{M_B W_A}$$

- जहां $K =$ उन्नयन स्थिरांक

यदि $\frac{W_B}{M_B} = 1$ मोल तथा $W_A = 1$ g है तो $\Delta T_b = K$ (उन्नयन स्थिरांक या आण्विक उन्नयन स्थिरांक)

यदि $\frac{W_B}{M_B} = 1$ तथा $W_A = 1000$ g है तो $\Delta T_b = K_b$ (मोलल उन्नयन स्थिरांक)

$$\therefore \frac{K}{1000} = K_b = (\text{मोलल उन्नयन स्थिरांक या इबुलियोस्कोपिक स्थिरांक})$$

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

$$\Delta T_b = \text{मोललता} \times K_b$$

$$\therefore \Delta T_b \propto \text{मोललता}$$

- क्वथनांक बिन्दु (ΔT_b) में उन्नयन एक अणुसंख्य गुणधर्म है।

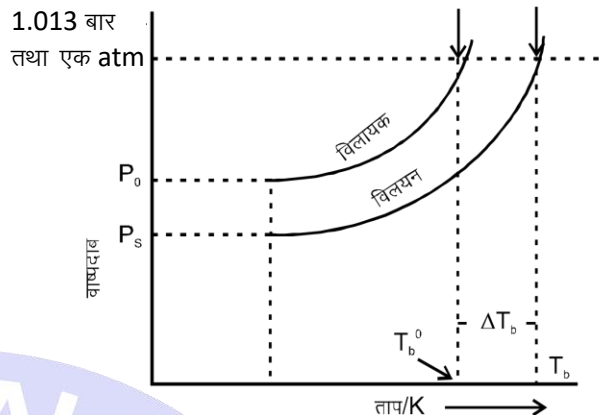
- K_b केवल विलायक की प्रकृति पर निर्भर करता है जिसे ऊष्मागतिकी सम्बन्ध द्वारा समझा जा सकता है

$$K_b = \frac{R(T_b^0)^2}{1000L_v} = \frac{M_A R(T_b^0)^2}{1000\Delta H_{vap}}$$

- जहां $T_b =$ विलायक का क्वथनांक बिन्दु
 $M =$ विलायक का मोलर द्रव्यमान
 $\Delta H_{vap} =$ प्रति मोल विलायक के वाष्पीकरण की एन्थैल्पी है
 $L_v =$ प्रति ग्राम विलायक के वाष्पन की गुप्त उष्मा

- निम्न सारणी में कुछ सामान्य विलायकों के मोलल उन्नयन स्थिरांक दिए गए हैं

विलायक	b.p. (°C)	मोलल उन्नयन स्थिरांक (K_b)
जल	100.0	0.52
एसिटोन	56.0	1.70
क्लोरोफॉर्म	61.2	3.63



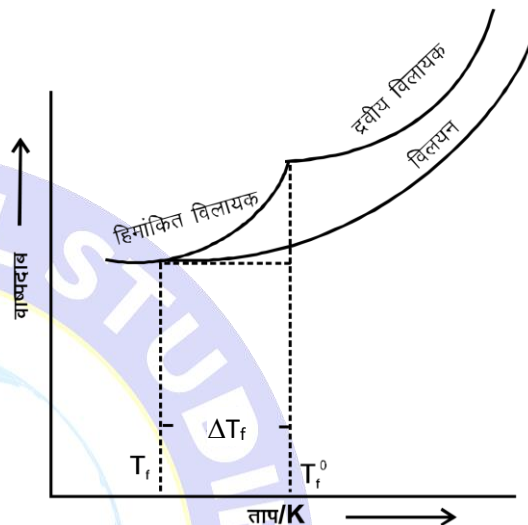
विलयन के लिए वाष्पदाब वक्र शुद्ध जल के लिए वाष्पदाब वक्र से नीचे होता है।

तथा ΔT_b विलयन में विलायक के क्वथनांक बिन्दु में उन्नयन को दर्शाता है।

कार्बन टेट्राक्लोराइड	76.8	5.03
बेंजीन	80.0	2.53
एथिल एल्कोहॉल	78.4	1.20

(c) हिमांक में अवनमन (Depression in freezing point) :

- द्रव का हिमांक बिन्दु वह तापमान है जहाँ पर द्रव अपनी ठोस अवस्था के साथ साम्यावस्था में रहता है।
- यह इस प्रकार भी परिभाषित किया जा सकता है कि वह तापमान जिस पर पदार्थ की द्रव ठोस अवस्था, के वाष्प दाब समान होते हैं।
- जब एक अवाष्पशील पदार्थ को शुद्ध विलायक में घोला जाता है तब विलायक का वाष्प दाब कम हो जाता है।
- यदि T_f^0 शुद्ध विलायक का हिमांक बिन्दु तथा T_f विलयन का हिमांक बिन्दु है तो, $T_f < T_f^0$
- शुद्ध विलायक तथा विलयन के हिमांक बिन्दुओं का अन्तर वाष्पदाब में अवनमन (ΔT_f) कहलाता है।



$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f$$

हिमांक में अवनमन, वाष्पदाब में अवनमन (ΔP) के सीधे समानुपाती होता है।

$$\Delta T_f \propto \Delta P \propto \frac{n_B}{n_A}; \Delta T_f \propto \frac{n_B}{n_A}$$

अतः $\Delta T_f = K_f \times \text{मोललता}$

- K_f = मोलल अवनमन स्थिरांक या क्रायोस्कोपिक स्थिरांक
- K_f केवल विलायक की प्रकृति पर निर्भर करता है जिसे ऊष्मागतिकी संबंध द्वारा समझा जा सकता है।

$$K_f = \frac{R(T_f^0)^2}{1000L_f} = \frac{R(T_f^0)^2 M}{1000\Delta H_f}$$

जहाँ T_f^0 = विलायक का हिमांक बिन्दु

M = विलायक का मोलर द्रव्यमान

ΔH_f = विलायक की गलन की एन्थैल्पी (प्रति मोल)

L_f = प्रति ग्राम विलायक की गलन की गुप्त ऊष्मा

- कुछ सामान्य विलायकों के मोलल अवनमन स्थिरांक निम्न सारणी में दिए गए हैं।

विलायक	F.P. (°C)	मोलल अवनमन स्थिरांक (K_f)
जल	0.0	1.86
एथिल एल्कोहॉल	-114.6	1.99
क्लोरोफॉर्म	-63.5	4.79
कार्बनटेट्राक्लोराइड	-22.8	31.80
बेंजीन	5.5	5.12
कपूर	179.0	39.70

उदाहरण: 14 जल में यूरिया के एक विलयन का क्वथनांक 100.15°C होता है। उसी विलयन के हिमांक की गणना करें यदि जल के लिए K_f और K_b क्रमशः $1.87 \text{ K kg mol}^{-1}$ और $0.52 \text{ K kg mol}^{-1}$ हैं।

(1) -0.52°C

(2) -0.60°C

(3) -0.62°C

(4) -0.54°C

हल:

(1) $\Delta T_b = (100.15 - 100) = 0.15^\circ \text{C}$

हम जानते हैं कि, $\Delta T_b = \text{मोललता} \times K_b$

$$\text{मोललता} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{0.15}{0.52} = 0.2884$$

$$\Delta T_f = \text{मोललता} \times K_f = 0.2884 \times 1.87 = 0.54^\circ \text{C}$$

अतः विलयन का हिमांक = -0.54°C

उदाहरण: 15 एक ही विलायक के सममोलर विलयनों में होता है।

- (1) हिमांक समान लेकिन भिन्न-भिन्न क्वथनांक (2) क्वथनांक समान लेकिन भिन्न-भिन्न हिमांक
(3) भिन्न-भिन्न क्वथनांक और भिन्न-भिन्न हिमांक (4) समान क्वथनांक और समान हिमांक

हल: (4) क्वथनांक में वृद्धि और हिमांक में अवनमन सहसंयोजक गुण हैं और विलेय कणों की संख्या पर निर्भर करते हैं। विद्युत अनापघट्य के सममोलर विलयन में विलेय कणों की संख्या समान होती है। इसलिए, एक ही विलायक में दो विद्युत अनापघट्य के सममोलर विलयन का क्वथनांक और हिमांक समान होता है।

उदाहरण: 16 एथिलीन ग्लाइकॉल का उपयोग ठंडी जलवायु में एंटीफ्रीज के रूप में किया जाता है। इथाइलीन ग्लाइकॉल का द्रव्यमान जिसे 6 डिग्री सेल्सियस पर जमने से रोकने के लिए 4 kg जल में मिलाया जाता है होगा:
(जल के लिए $K_f = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$, और एथिलीन ग्लाइकॉल का मोलर द्रव्यमान = 62 g mol^{-1})

- (1) 400.00 g (2) 304.60 g (3) 804.32 g (4) 204.30 g

हल: (3) $\Delta T_f = k_f \cdot m = 0 - (-6) = 1.86 \text{ m}$

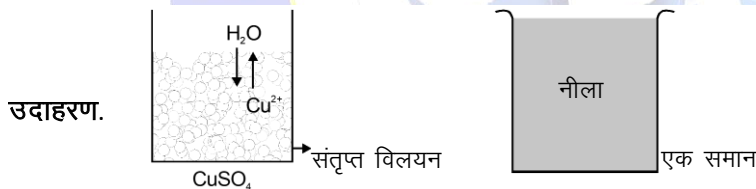
$$m = \frac{6}{1.86}, = \frac{6}{1.86} \text{ 1 kg. में मोल}$$

$$\therefore \frac{6}{1.86} \times 4 \text{ kg. में 4 मोल}$$

$$\text{Wt} = \frac{6}{1.86} \times 4 \times 62 = 804.32 \text{ gram}$$

परासरण तथा परासरण दाब (Osmosis and osmotic pressure) :

➤ **विसरण :** उच्च सांद्रता वाले क्षेत्र से निम्न सांद्रता वाले क्षेत्र में कणों के सहज प्रवाह को विसरण कहा जाता है।

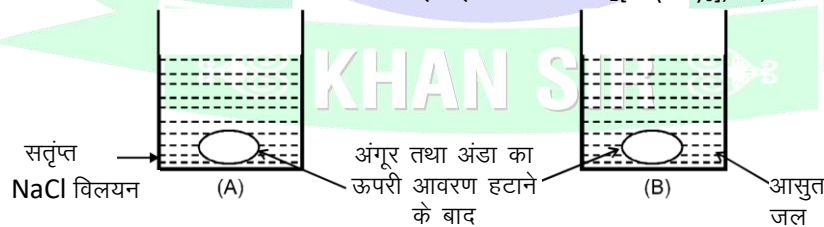


➤ **परासरण (OSMOSIS)** – विलायक के अणुओं का अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा विलायक से विलयन या तनु विलयन से सान्द्र विलयन की ओर परिणामी प्रवाह को परासरण कहते हैं।

➤ **अर्ध पारगम्य झिल्ली (Semipermeable Membrane):** ऐसी झिल्ली जिसमें होकर विलायक के अणुओं का पारगमन हो सके

(a) प्राकृतिक अर्ध पारगम्य झिल्ली :- जन्तु व पादप कोशिका झिल्ली।

(b) कृत्रिम अर्ध पारगम्य झिल्ली :- कॉपर फेरोसाइनाइड झिल्ली $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Ni, Fe व Co के सिलिकेट



उदाहरण

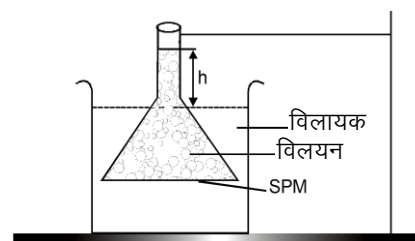
➤ **निष्कर्ष:** कुछ समय बाद (A) में अंगूर या अंडा सिकुड़ जाएगा और (B) में अंगूर या अंडा फूल जाएगा।

उदा. (i) सांद्र नमक के विलय में रखा कच्चा आम जल खो देता है और अचार में बदल जाता है।

(ii) बहुत अधिक नमक लेने वाले लोग उतक कोशिकाओं में जल प्रतिधारण का अनुभव करते हैं। इसके परिणामस्वरूप सूजन हो जाती है जिसे एडिमा कहा जाता है।

➤ **परासरण की घटना (The phenomenon of osmosis):**

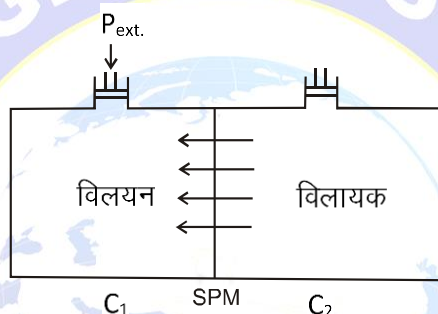
- बल्ब के अंदर एक विलयन को बीकर में शुद्ध विलायक से एक अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा अलग किया जाता है, झिल्ली के माध्यम से बीकर से विलायक का शुद्ध मार्ग होता है, और ट्यूब में द्रव साम्यवस्था तक पहुंच जाता है।
- साम्यवस्था पर, ट्यूब में कॉलम द्रव द्वारा डाला गया परासरण दाब विलायक के आगे शुद्ध मार्ग को रोकने के लिए पर्याप्त है।
- हालांकि झिल्ली के माध्यम से विलायक का मार्ग दोनों दिशाओं में होता है, शुद्ध विलायक पक्ष से विलयन पक्ष तक का मार्ग अधिक अनुकूल होता है और तेजी से होता है। नतीजतन, शुद्ध विलायक पक्ष पर द्रव की मात्रा घट जाती है, विलयन पक्ष पर द्रव की मात्रा बढ़ जाती है, और विलयन की सांद्रता कम हो जाती है।
- **परासरण दाब (Osmotic Pressure):** अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा विलायक से अलग किए जाने पर विलयन कॉलम द्वारा विकसित साम्य जलस्थैतिक दाब विलयन का **परासरण दाब** कहलाता है।



$$\pi = \rho gh \quad ; \quad \rho = \text{विलयन का घनत्व}$$

$$g = \text{गुरुत्वाकर्षण के कारण त्वरण} \quad ; \quad h = \text{सापेक्ष ऊँचाई}$$

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$



➤ **परिभाषा:**

- बाह्य दाब जिसे परासरण की प्रक्रिया को रोकने के लिए विलयन की ओर लगाया जाता है, विलयन का परासरण दाब कहलाता है।
- यदि सांद्रता C_1 और C_2 के दो विलयनों को SPM तथा $C_1 > C_2$ द्वारा पृथक् रखा जाए तो कण की गति निम्न से उच्च सांद्रता की ओर होती है तो, परासरण को रोकने के लिए उच्च सांद्रता की ओर अतिरिक्त दाब लगाया जाता है।

$$\text{और } P_{\text{ext.}} = (\pi_1 - \pi_2)$$

- **प्रतिलोम परासरण (Reverse Osmosis):** यदि विलयन की ओर लगाया गया दाब विलयन के परासरण दाब से अधिक है तो विलायक के कण विलयन से विलायक की ओर गति करेंगे। इस प्रक्रिया को **प्रतिलोम परासरण** के रूप में जाना जाता है।

- **बर्कले (Berkely)** हर्टली यंत्र/विधि परासरण दाब को मापने के लिए उपरोक्त दाब का उपयोग करती है। उदा. समुद्र के जल के विलवणीकरण में उपयोग किया जाता है।

- **वान्ट-हॉफ सूत्र** (परासरण दाब की गणना के लिए)

- $\pi \propto \text{सान्द्रता (मोलरता)}$

$$\propto T$$

$$\pi = CST$$

$$S = \text{आदर्श विलयन स्थिरांक}$$

$$= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (प्रयोगात्मक मान)}$$

$$= R \text{ (आदर्श गैस) गुणांक}$$

$$\pi = CRT = \frac{n}{V} RT \text{ (आदर्श गैस समीकरण की तरह)}$$

$$\pi = \text{atm.}$$

- आदर्श विलयन में विलेय कणों को बिना किसी अन्योन्य क्रिया के बेतरतीब ढंग (Moving randomly) से गति करते हुए माना जा सकता है।

$$\therefore C = \text{सभी प्रकार के कणों की कुल सांद्रता}$$

$$= C_1 + C_2 + C_3 + S \dots \dots \dots$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C - \text{mol/lit.} \\ R - 0.082 \text{ lit.atm. mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ T - \text{केल्विन} \end{array} \right.$$

$$= \frac{(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)}{V}$$

विलयनों के प्रकार (Type of solutions) :

(a) **समपरासारी विलयन:** समान परासरण दाब वाले दो विलयनों को समपरासारी विलयन माना जाता है।

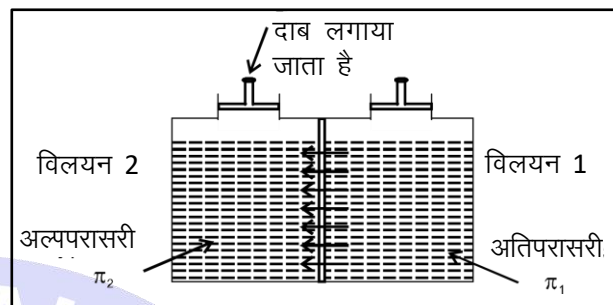
$$\pi_1 = \pi_2 \text{ (समान तापमान पर)}$$

(b) **अल्पपरासारी और अतिपरासारी:** यदि दो विलयन 1 और 2 ऐसे हैं कि $\pi_2 > \pi_1$, तो 2 को अतिपरासारी विलयन कहा जाता है और 1 को अल्पपरासारी विलयन कहा जाता है।

➤ **निष्कर्ष:** विलायक कणों के प्रवाह को रोकने के लिए अतिपरासारी विलयन पर दाब डाला जाता है, यह दाब $(\pi_2 - \pi_1)$ के बराबर हो जाता है और यदि अल्पपरासारी विलयन को शुद्ध विलायक से बदल दिया जाए तो दाब π_2 के बराबर हो जाता है।

➤ **नोट:** बहुत तनु विलयनों का परासरण दाब भी काफी महत्वपूर्ण है। इसलिए प्रयोगशाला में इसका मापन बहुत आसान है।

➤ **प्लास्मोलिसिस(Plasmolysis):** जब कोशिका को कोशिका रस से अधिक परासरण दाब वाले विलयन में रखा जाता है, तो परासरण के कारण जल कोशिका से बाहर निकल जाता है। परिणामस्वरूप, कोशिका सामग्री धीरे-धीरे सिकुड़ती है। कोशिका द्रव्य के क्रमिक संकुचन को प्लास्मोलिसिस कहा जाता है



उदाहरण: 17 निम्नलिखित में से कौन सा कथन असत्य है?

- (1) राउल्ट का नियम बताता है कि किसी विलयन के ऊपर किसी घटक का वाष्प दाब उसके मोल अंश के समानुपाती होता है
- (2) किसी विलयन का परासरण दाब (π) समीकरण = MRT द्वारा दिया जाता है जहाँ M विलयन की मोलरता है
- (3) प्रत्येक यौगिक के 0.01M जलीय विलयन के लिए परासरण दाब का सही क्रम $\text{BaCl}_2 > \text{KCl} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{सुक्रोज}$ है
- (4) अलग-अलग विलायक में तैयार किए गए एक ही मोललता के दो सुक्रोज विलयनों का एक ही हिमांक अवनमन होगा

हल: (4) हिमांक में अवनमन की सीमा केवल एक निश्चित विलायक के लिए विलेय कणों की संख्या के साथ अंश होती है और यह विलायक की प्रकृति की एक विशिष्ट विशेषता भी है। इसलिए, दो अलग-अलग विलायकों के लिए अवनमन की सीमा अंश हो सकती है, भले ही विलेय कणों की संख्या घुली हो।

उदाहरण: 18 किसी पदार्थ का 5.25% विलयन एक ही विलायक में 1.5% यूरिया (मोलर द्रव्यमान = 60 g mol^{-1}) के विलयन के साथ समपरासारी होता है। यदि दोनों विलयनों के घनत्व को 1.0 g cm^{-3} के बराबर मान लिया जाए, तो पदार्थ का मोलर द्रव्यमान होगा।

- (1) 90.0 g mol^{-1} (2) 115.0 g mol^{-1} (3) 105.0 g mol^{-1} (4) 210.0 g mol^{-1}

हल: (4) चूँकि विलयन समपरासारी हैं, पदार्थ की सांद्रता = यूरिया की सांद्रता

$$\therefore \frac{5.25}{M} = \frac{1.5}{60}$$

$$(\because 100 \text{ g विलयन} = 100 \text{ ml } d = 1 \text{ g/ml और } 1 \text{ L} = 1000 \text{ ml})$$

$$M = \frac{52.5 \times 60}{15} = 210 \text{ g/mol}$$

उदाहरण: 19 शर्करा का 5% विलयन (मोलर द्रव्यमान 342) अज्ञात विलेय के 1% विलयन के साथ समपरासारी है। अज्ञात विलेय का मोलर द्रव्यमान g/mol में है:

- (1) 136.2 (2) 171.2 (3) 68.4 (4) 34.2

हल: (3) शर्करा की मोलर सांद्रता,

$$= \frac{5}{342} \times \frac{1000}{100} = \frac{50}{342}$$

विलयन की मोलर सांद्रता,

$$X = \frac{1}{M} \times \frac{1000}{100} = \frac{10}{M}$$

$$\frac{10}{M} = \frac{50}{342}$$

$$\Rightarrow M = 68.4$$



SPOT LIGHT

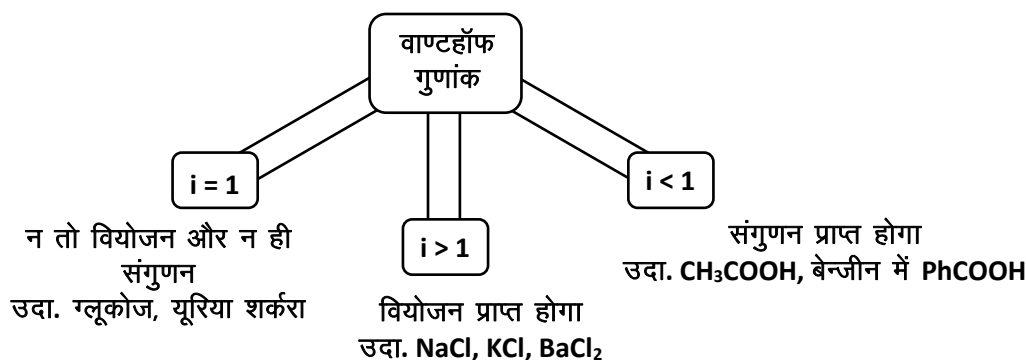
$$\text{➤ (i) } \frac{\Delta P}{P^0} \approx \frac{n}{N} \Rightarrow \Delta P = \frac{wM}{mW} \times P^0 \quad \text{(ii) } \Delta T_b = \left(\frac{w \times 1000}{m \times W} \right) K_b$$

$$\text{(iii) } \Delta T_f = \left(\frac{w \times 1000}{m \times W} \right) K_f \quad \text{(iv) } \pi = CRT$$

- जैवअणु जैसे प्रोटीन तथा बहुलक के अणुभार ज्ञात करने की सर्वाधिक उपयुक्त विधि परासरण दाब है
- क्योंकि यह एक अणुसंख्य गुणधर्म है तथा इसमें तापमान परिवर्तन सम्बद्ध नहीं होने के कारण जैवअणुओं की प्रकृति में परिवर्तन होने की कोई सम्भावना नहीं होती।
- अन्य विधियों में कम परिवर्तन मापने होते हैं तथा कम परिवर्तन का त्रुटि रहित मापन कठिन होता है
- परन्तु परासरण दाब कमरे के तापमान पर आसानी से मापा जा सकता है जहां पर जैवअणु अपनी मूल अवस्था में होते हैं।
- $0.91\% \left(\frac{W}{V} \right)$ NaCl विलयन, रक्त के साथ समपरासरी होता है।
- अन्तः शिरा इंजेक्शन का लाल रक्त कणिकाओं को नष्ट होने से बचाने के लिए रक्त के साथ समपरासरी होना आवश्यक है।
- परासरण दाब का परिमाण, विलायक की प्रकृति निर्भर नहीं होता है।
- बर्कले हार्टले विधि तथा फनल प्रयोग ($\pi = hdg$) का उपयोग परासरण दाब ज्ञात करने में किया जाता है।
- क्वथनांक में उन्नयन ज्ञात करने के लिए ओस्टवाल्ड प्रक्रम प्रयुक्त किया जाता है।
- हिमांक में अवनमन का प्रयोग करते हुए विलेय का मोलर द्रव्यमान ज्ञात करने में कपूर सर्वोत्तम विलायक होता है क्योंकि इसका K_f बहुत उच्च होता है।

असामान्य अणुसंख्य गुणधर्म (ABNORMAL COLLIGATIVE PROPERTIES) :

- यह पाया गया है कि विलेय अणुओं के विलयन में संगुणन या वियोजन के कारण विलेय के प्रेक्षित तथा परिकलित अणुभार में अन्तर होता है। संगुणन या वियोजन के फलस्वरूप विलयन में कणों की संख्या में परिवर्तन होता है।
- वाण्टहॉफ गुणांक (Van't hof factor) (i) : यह सामान्य अणुसंख्य गुणधर्म तथा असामान्य अणुसंख्य गुणधर्मों में संबंध बताता है।
- वाण्टहॉफ (i) = $\frac{\text{प्रेक्षित अणुसंख्यक गुण}}{\text{परिकलित अणुसंख्यक गुण}} = \frac{\text{परिकलित अणुभार}}{\text{प्रेक्षित अणुभार}} = \frac{\text{वियोजन या संगुणन के पश्चात् कणों की संख्या}}{\text{वियोजन या संगुणन के पूर्व कणों की संख्या}}$
- यदि $i = 1$ ना वियोजन ना संगुणन : Ex. ग्लूकोज, यूरिया, चीनी
- यदि $i > 1$ वियोजन होने पर : Ex. NaCl, KCl, BaCl₂
- यदि $i < 1$ संगुणन होने पर : Ex. CH₃COOH, बेंजीन में PhCOOH



Case-I:

विलेय का वियोजन (DISSOCIATION OF SOLUTE) :

- ध्रुवीय विलायकों में विद्युतअपघट्यों के अणुओं का आयनीकरण या वियोजन के कारण विलयन में दो या अधिक कण प्राप्त होते हैं।
- इस वियोजन के परिणामस्वरूप कणों की कुल संख्या में वृद्धि हो जाती है। अतः ऐसे विलयनों के अणुसंख्य गुणधर्मों के मानों में वृद्धि हो जाती है।
- क्योंकि अणुसंख्य गुणधर्म आण्विक भारों के व्युत्क्रमानुपाती होते हैं। अतः आयनीकृत होने वाले विलेय के आण्विक भार सैद्धान्तिक मानों से कम होते हैं।
- विलयन में विलेय के कणों की संख्या बढ़ती है।
- प्रेक्षित/प्रायोगिक अणुसंख्य गुणधर्म (C.P.) > परिकलित अणुसंख्य गुणधर्म (सामान्य)
- विलेय का प्रेक्षित/प्रायोगिक आण्विक भार < विलेय का परिकलित (सामान्य) आण्विक भार

$$\therefore \text{अणुसंख्यक गुणधर्म} \propto \frac{1}{\text{विलेय का आण्विक भार}}$$

- 'i' की गणना : माना विलेय A_xB_y (विद्युत अपघट्य) है

	$A_xB_y \rightarrow$	$x A^{y+} +$	$y B^{x-};$	$x + y = n$ (आयनों की कुल संख्या)
प्रारम्भ में	1 mol	0	0	
वियोजन के पश्चात्	$(1 - \alpha)$	$x\alpha$	$y\alpha$	
विलेय के कणों की कुल संख्या	$= 1 - \alpha + x\alpha + y\alpha$			
	$= 1 - \alpha + (x + y)\alpha$			
	$= 1 - \alpha + n\alpha$			

- प्रेक्षित अणुसंख्य गुणधर्म $\propto$ विलेय के प्रेक्षित कणों की संख्या $(1 - \alpha + n\alpha)$

$$i = \frac{\text{वियोजन के पश्चात् कणों की संख्या}}{\text{वियोजन के पूर्व कणों की संख्या}} = \frac{1 - \alpha + n\alpha}{1}$$

$$i = 1 - \alpha + n\alpha$$

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

जहां α वियोजन की मात्रा है

- प्रबल विद्युत अपघट्यों के लिए

यदि $\alpha = 1$ या 100% तब $i = n$

उदा. NaCl $\Rightarrow i = 2$; $\alpha = 100\%$ के लिए

$K_2SO_4 \Rightarrow i = 3$; $\alpha = 100\%$

उदा. $K_4[Fe(CN)_6] \Rightarrow i = 5$ $\alpha = 100\%$ के लिए

α के लिए $\Rightarrow 50\%$ $i = 1 + (n-1)\alpha$

$$i = 3$$

- प्रेक्षित अणुसंख्य गुणधर्म = i (सामान्य अणुसंख्य गुणधर्म)

Case II:

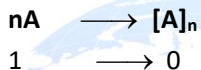
विलेय का संगुणन (Association of solute):

- विलेय के दो, तीन या अधिक अणुओं के संयोग से एक बड़े अणु का बनना संगुणन कहलाता है। इसके परिणामस्वरूप विलयन में कणों की कुल संख्या प्रारम्भ में विलयन में घुले हुए कणों की संख्या से कम हो जाती है।
- इस प्रकार अणुसंख्य गुणधर्मों के मान कम प्राप्त होते हैं, क्योंकि विलयन का मोलर द्रव्यमान अणुसंख्य गुणधर्मों से व्युत्क्रमानुपाती संबंध होते हैं।
- अतः विलेय का मोलर द्रव्यमान, सैद्धान्तिक मान से अधिक होता है।
- प्रेक्षित/प्रायोगिक अणुसंख्य गुणधर्म < परिकलित अणुसंख्य गुणधर्म
- विलेय का प्रेक्षित आण्विक भार > विलेय का सामान्य आण्विक भार

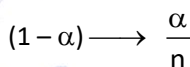
$$\therefore \text{अणुसंख्य गुणधर्म} \propto \frac{1}{\text{विलेय का आण्विक भार}}; \text{संगुणन के लिए } i < 1$$

- 'i' की गणना

प्रारम्भ में



संगुणन के पश्चात्



$$\text{विलेय के कणों की कुल संख्या} = 1 - \alpha + \frac{\alpha}{n}$$

- प्रेक्षित अणुसंख्य गुणधर्म $\propto$ विलेय के प्रेक्षित कणों की संख्या $\left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{n}\right)$

- वाण्ट हॉफ गुणांक (i) = $\frac{\text{संगुणन के पश्चात् कणों की संख्या}}{\text{संगुणन के पूर्व कणों की संख्या}}; i = \frac{1 - \alpha + \frac{\alpha}{n}}{1}$

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

α - संगुणन की मात्रा

n - विलेय के संगुणित होने वाले कणों की संख्या $i = \frac{1}{n}$

- यदि $\alpha = 100\%$ या 1 या α नहीं दिया गया है तो

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

उदाहरण: 20 यदि α Na_2SO_4 के वियोजन की कोटि है, तो वॉन्टहॉफ कारक (i) का उपयोग आणविक द्रव्यमान की गणना के उपयोग में लिया जाता है

(1) $1 - \alpha$

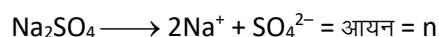
(2) $1 + \alpha$

(3) $1 - 2\alpha$

(4) $1 + 2\alpha$

हल:

(4)



$$i = 1 - \alpha + n\alpha \quad n = \text{आयनों के वियोजन की संख्या}$$

$$i = 1 - \alpha + 3\alpha$$

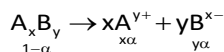
$$i = 1 + 2\alpha$$

उदाहरण: 21 एक दुर्बल विद्युत् अपघट्य A_xB_y के वियोजन की मात्रा (α) वान्ट हॉफ कारक (i) किस व्यंजक द्वारा संबंधित है

$$(1) \alpha = \frac{x+y-1}{i-1} \quad (2) \alpha = \frac{x+y+1}{i-1} \quad (3) \alpha = \frac{i-1}{(x+y-1)} \quad (4) \alpha = \frac{i-1}{(x+y+1)}$$

हल:

(3)



$$i = 1 - \alpha + x\alpha + y\alpha = 1 + \alpha(x + y - 1)$$

$$\therefore \alpha = \frac{i-1}{(x+y-1)}$$

उदाहरण: 22 यदि सोडियम सल्फेट जलीय विलयन में धनायनों और आयनों में पूरी तरह से विघटित माना जाता है, तो जल के हिमांक में परिवर्तन (ΔT_f), जब 0.01 mol सोडियम सल्फेट 1 kg जल में घुल जाता है,

$$(K_f = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}):$$

$$(1) 0.0186 \text{ K} \quad (2) 0.0372 \text{ K} \quad (3) 0.0558 \text{ K} \quad (4) 0.0744 \text{ K}$$

हल:



Na_2SO_4 के लिए वान्ट हॉफ फैक्टर (i) = 3

$$\Delta T_f = i \times K_f \times m = 3 \times 1.86 \times 0.01$$

$$\left[\therefore m = \frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ Kg}} = 0.1 \text{ mol Kg}^{-1} \right] = 0.0558 \text{ K}$$

उदाहरण: 23 विद्युत अनापघट्य यौगिक (मोलर द्रव्यमान = 200) का x g 1.0 लीटर 0.05 M NaCl विलयन घोला जाता है। इस विलयन का परासरण दाब 27°C पर 4.92 atm प्राप्त होता है। 'x' का मान परिकलित करें। NaCl के पूर्ण विघटन और (इस विलयन को आदर्श मानते हुए)।

$$(1) 16.52 \text{ gm} \quad (2) 24.032 \text{ gm} \quad (3) 19.959 \text{ gm} \quad (4) 12.35 \text{ gm}$$

हल.

(3)

$$(i) \text{NaCl के लिए: } \pi = iCRT = 2 \times 0.05 \times 0.0821 \times 300 = 2.463 \text{ atm}$$

$$(ii) \text{अज्ञात यौगिक के लिए, } \pi = CRT = \frac{x}{200} \times 0.0821 \times 300 = 0.01231 \times \text{atm}$$

$$\text{कुल परासरण दाब } \pi = \pi_1 + \pi_2$$

$$4.92 = 2.463 + 0.01231 x \Rightarrow x = 19.959 \text{ g}$$



SPOT LIGHT

- (i) तापमान के साथ वाष्पदाब में परिवर्तन (क्लासियस-क्लेपेरॉन समीकरण) Variation of vapour pressure with temperature (Clausius -Clapeyron equation)

$$\log_{10} \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{वाष्प}}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$P_1 = T_1$ पर वाष्प दाब

$P_2 = T_2$ पर वाष्प दाब

ΔH = प्रति मोल वाष्पीकरण की एन्थैल्पी

- (ii) प्रतिहिमांकित विलयन (Anti-freeze solutions) :

- जल कारों तथा अन्य ऑटोमोबाइलों के रेडियेटर्स में उपयोग किया जाता है। शीत प्रदेशों में जहाँ वातावरणीय तापमान 0°C से कम होता है। रेडियेटर्स में जल जम जाता है।
- प्रतिहिमांक विलयन इन परिस्थितियों में उपयोग किया जाता है जब वाहन 0°C तापमान से कम तापमान वाले क्षेत्रों में उपयोग किया जाता है। इसलिए रेडियेटर्स में जल जमता नहीं है।
- इस प्रकार का विलयन जल में एथिलीन ग्लाइकोल मिलाकर बनाया जाता है।
- एथिलीन ग्लाइकोल की सान्द्रता में परिवर्तन के द्वारा उचित परास के लिए हिमांक बिन्दु को कम किया जा सकता है।
- ग्लिसरॉल भी प्रति हिमांक के रूप में उपयोग किया जा सकता है।

- (iii) हिमांक मिश्रण (FREEZING MIXTURE) :

- यह बर्फ तथा सामान्य लवण (NaCl) का एक मिश्रण है। यह आइसक्रीम बनाने में प्रयुक्त किया जाता है तथा प्रयोगशालाओं में निम्न तापमान उत्पन्न करने के लिए उपयोग किया जाता है।
- इस मिश्रण की सहायता से -33°C (240 K) तक निम्न तापमान प्राप्त किया जा सकता है।
- **नोट :** इब्ज्यूलोस्कॉपिक तथा क्रायास्कॉपिक विधियाँ प्रभावी होती हैं जब :
 - (i) विलयन तनु होता है। विलयन राउल्ट के नियम का पालन करता है।
 - (ii) विलेय अवाष्पशील होता है।
 - (iii) जब विलयन में विलेय अणुओं का वियोजन या संगुणन नहीं होता है।
 - (iv) गलित अवस्था में विलेय विलायक के साथ ठोस विलयन नहीं बनाते हैं अर्थात् विलयन को ठण्डा करने पर केवल विलायक ठोस अवस्था में पृथक होता है।
 - (v) समान परिस्थितियों में विभिन्न पदार्थों की समान मोलल मात्राएँ विलायक की समान मात्रा में मिलाने पर विलायक के हिमांक बिन्दु में समान अवनमन होता है।



QUICK FOLLOW UP

विलयन

सान्द्रता पद

द्रव्यमान प्रतिशत:

$$\text{विलयन का प्रतिशत द्रव्यमान} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का द्रव्यमान}} \times 100$$

पार्ट्स पर मिलियन

$$\text{ppm} = \frac{\text{घटक का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का कुल द्रव्यमान}} \times 10^6$$

मोलरता:

$$(M) = \frac{\text{विलेय के मोल}}{\text{विलयन का आयतन (mL)}} \times 1000$$

मोललता:

$$(m) = \frac{\text{विलेय के मोल}}{\text{विलयन का आयतन (grams)}} \times 1000$$

मोल अंश:

$$\text{घटक का मोल अंश} = \frac{\text{घटक के मोल की संख्या}}{\text{कुल घटकों के मोल की संख्या}}$$

नॉर्मलता:

$$(N) = \frac{\text{विलेय के तुल्यांक ग्राम की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (mL)}}$$

फॉर्मलता:

$$(F) = \frac{\text{विलेय के सूत्र की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (litre)}}$$

असामान्य मोलर द्रव्यमान और वान्टहॉफ कारक:

$$i = \frac{\text{प्रेषित अणुसंख्यक गुण के मान}}{\text{अणुसंख्यक गुण का सामान्य मान}} = \frac{\text{परिकलित आणविक द्रव्यमान}}{\text{अवलोकन आणविक द्रव्यमान}}$$

संगुणन से गुजरने वाले विलेय के लिए: $a = (1 - i)^{n-1}$; $i < 1$
वियोजन से गुजरने वाले विलेय के लिए:

$$\frac{P^\circ - P_s}{P^\circ} = ix_2; \Delta T_b = iK_b m, \Delta T_f = iK_f m; \pi = iCRT$$

नियम

हेनरी नियम: इस नियम के अनुसार नियत तापमान पर विलायक की प्रति इकाई मात्रा में घुली गैस का मोल अंश विलयन के साथ साम्य में गैस के दाब (p) के सीधे समानुपातिक होता है।

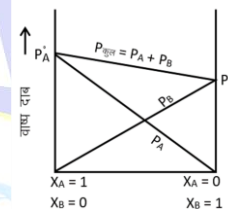
$$p = K_f X$$

राउल्ट नियम: नियम कहता है कि "किसी दिए गए तापमान पर, अस्थिर द्रव पदार्थों के विलयन के लिए, विलयन में प्रत्येक घटक का आंशिक वाष्प दाब शुद्ध घटक के वाष्प दाब और उसके मोल अंश के उत्पाद के बराबर होता है।"

$$P_s = P_A^\circ X_A + P_B^\circ X_B$$

विलयन के प्रकार

आदर्श विलयन: एक विलयन जो बिल्कुल सभी सांद्रता और सभी तापमानों पर राउल्ट के नियम का पालन करता है, एक आदर्श विलयन कहलाता है।



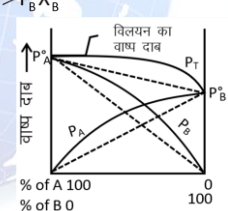
उदाहरण:

- बेंजीन और टॉलूईन
- CCl_4 और SiCl_4

+ve विचलन दर्शाते हुए अनादर्श विलयन:

$$P_A > P_A^\circ X_A$$

$$P_B > P_B^\circ X_B$$



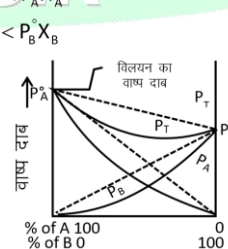
उदाहरण:

- एथेनॉल और साइक्लोहेक्सेन
- एथेनॉल और जल

-ve विचलन दर्शाते हुए अनादर्श विलयन:

$$P_A < P_A^\circ X_A$$

$$P_B < P_B^\circ X_B$$



उदाहरण:

- CHCl_3 और CH_3COOH
- CHCl_3 और C_6H_6

अणुसंख्य गुणधर्म

वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन:

अवाष्पीय विलेय युक्त एक आदर्श विलयन के वाष्प दाब में आपेक्षिक अवनमन किसी दिए गए तापमान पर विलेय (X_B) के मोल अंश के बराबर होता है।

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

क्वथनांक में उन्नयन:

क्वथनांक में वृद्धि (अर्थात् ΔT_b) विलयन में विलेय की मोललता (m) के समानुपाती होती है।

$$\Delta T_b \propto m$$

$$\Delta T_b = K_b m$$

जहाँ,

K_b = मोलल क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक

हिमांक में अवनमन:

हिमांक में अवनमन (अर्थात् ΔT_f) विलेय (m) की मोलल सांद्रता के समानुपाती होता है।

$$\Delta T_f \propto m$$

$$\Delta T_f = K_f m$$

जहाँ,

K_f = मोलल हिमांक अवनमन स्थिरांक

परासरण दाब:

किसी भी तापमान पर, एक विलयन का परासरण दाब (π) विलेय की मोलर सांद्रता (C) और पूर्ण तापमान के समानुपाती होता है।

$$\pi = CRT$$

जहाँ, R = सार्वभौमिक गैस स्थिरांक