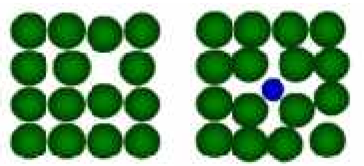
(ख) बिन्दु या परमाणवीय त्रुटिया (Points or Atomic Defects) –

क्रिस्टलीय पदार्थ मे परमाणुओं की नियमित व्यवस्थित ज्यामितीय संरचना से विचलन या अनियमितता उत्पन्न हो जाती है तो ऐसी त्रुटियों को बिन्दु या परमाणवीय त्रुटियॉ कहते है। इस प्रकार त्रुटियॉ जालक बिन्दुओं की एक रेखीय व्यवस्था में अनियमितता या विचलन के कारण उत्पन्न हो जाती है अतः इन्हें रेखिक त्रुटियॉ (Line Defects) भी कहते हैं। ये त्रुटियॉ निम्न दो कारणों से उत्पन्न हो सकती है–

(1) रिक्तिका दोष–

जब कुछ जालक स्थल रिक्त हों तो ऐसी त्रुटियॉ रिक्तिका दोष कहलाते हैं। जैसा चित्र (29 क) में दिखाया गया है जिसमें खाली स्थल रिक्तिकाएँ कहलाती हैं। इन त्रुटियॉ से क्रिस्टल जालक का घनत्व कम हो जायेगा और पदार्थ को गर्म करने पर भी इस प्रकार की त्रुटियाँ उत्पन्न हो जाती हैं।



रिक्तिका दोष अजरकाशी दोष

चित्र (29) रिक्तिका एवं अन्तकाशी दोष

(2) अन्तराकाशी दोष–

जब कुछ अवयवी कण (परमाणु, अणु) अन्तराकाशी स्थलों में पहुँच जाते हैं और ऐसी त्रुटियॉ अन्तराकाशी दोष कहलाते हैं। जैसा की चित्र (29) ख में प्रदर्शित है। स्पष्ट है कि इन दोषों से क्रिस्टल जालक का घनत्व थोड़ा बढ़ जाता है।

आयनिक क्रिस्टलों में दोष–

सामान्यतः रिक्तिका एवं अन्तराकाशी दोष अन–आयनिक पदार्थों में पाये जाते है। आयनिक यौगिक में वैद्युत उदासीनता पायी जाती है। अतः आयनिक यौगिकों में जालक त्रुटियों को निम्न प्रकार से विभाजित किया जा सकता है–

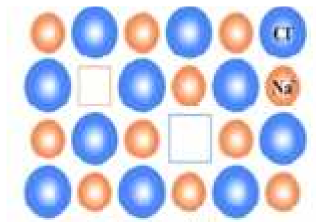
(क) स्टॉइकियोमीतीय दोष :– स्टॉइकियोमीतीय यौगिक ऐसे पदार्थो को कहते जिनमें धनायनों एवं ऋणायनों का अनुपात पूर्णतः उसके मूलानुपाती सूत्र के अनुसार ही होता है। एक AB प्रकार के आयनिक पदार्थ में A^+ एवं B^- आयनों की संख्याएँ सम्पूर्ण क्रिस्टल जालक में समान होती हैं। इन यौगिकों मे दो प्रकार की त्रुटियाँ सामान्यतः पायी जाती हैं।

(1) शॉट्की दोष (Schottky Defects) –

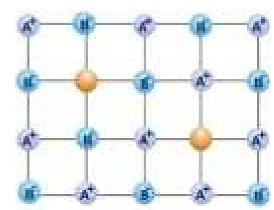
इन त्रुटियों की खोज 1930 में जर्मन वैज्ञानिक शॉट्की (Schottky) ने की थी। क्रिस्टल जालक से किसी परमाणु या आयन द्वारा अपने सामान्य जालक स्थलों को छोड़ देने से ये जालक त्रुटियॉ उत्पन्न होती हैं। क्रिस्टल जालक के जो स्थल रिक्त हो जाते हैं उन्हें जालक छिद्र या रिक्तिकाएँ कहा जाता है। चूंकि क्रिस्टल मे वैद्युत उदासीनता रहती है अतः बराबर संख्या में धनायन एवं ऋणायन अपने स्थल छोड़कर चले जाते हैं। स्पष्ट है कि दोष या त्रुटियों से पदार्थ के घनत्व में कमी आ जाती है। एक धनायन एवं एक ऋणायन के जालक स्थल छोड़ देने से उत्पन्न शॉट्की त्रुटि को चित्र (30) में दर्षाया गया है। ऐसे दोष मुख्यतः आयनिक ठोसों में उत्पन्न होते हैं।

ये त्रुटियाँ उन प्रबल आयनिक ठोसों में पायी जाती है जिनमें–

1. उच्च समन्वय संख्या है तथा
2. आयनों (धनायनों एवं ऋणायनों) के आकार लगभग समान हो।



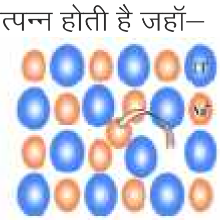
(क) शॉट्की त्रुटि



(क) शॉट्की त्रुटि

उदाहरणार्थ – NaCl, KCl, KBr, CsCl एवं AgBr आयनिक ठोसों में शॉटकी त्रुटियॉ मुख्यतः पायी जाती हैं। NaCl मे कमरे के ताप पर लगभग 10^6 शॉटकी युगल प्रति cm^3 होते हैं और एक cm^3 में करीब 10^{22} आयन होते हैं। इस प्रकार प्रति 10^{16} आयनों में एक शॉट्की दोष पाया जाता है।

(2) फ्रेंकल दोष (Frenkel Defects)– रसियन वैज्ञानिक फ्रेंकल ने 1926 में इस प्रकार के दोषों की खोज की थी। इसमें आयन अपने सामान्य स्थल को छोड़ देता है और जालक बिन्दुओं के अन्तराकाशी स्थलों में चला जाता है। सामान्यतः छोटे आकार के कारण स्थल छोड़कर धनायन जाता है और वास्तविक स्थल पर एक छिद्र उत्पन्न हो जाता है, जैसा की चित्र में दर्शाया गया है। इस प्रकार के दोष को अन्तराकाशी दोष या विस्थापन दोष भी कहा जाता है। धनायन के वास्तविक स्थल पर रिक्तिका त्रुटि तथा इसके नये स्थल पर अन्तराकाशी त्रुटि उत्पन्न हो जाती है। ये जालक त्रुटियाँ सामान्यतः उन आयनिक ठोसों में उत्पन्न होती है जहॉ–



चित्र 31 (क) फ्रेकल त्रुटि

1. समन्वय संख्याएँ कम हों,

2. धनायन की तुलना में ऋणायन का आकार बहुत अधिक हो।

ऐसी त्रुटियाँ सिल्वर हेलाइडो, AgCl, AgI, ZnS इत्यादि में परिलक्षित होती हैं। Ag^{+} एवं -Zn^{+2} के छोटे आकारों के कारण ये अन्तराकाशी स्थलों में विस्थापित हो जाते हैं। स्पष्ट है कि इन त्रुटियों से क्रिस्टल जालक का घनत्व प्रभावित नहीं होता है।

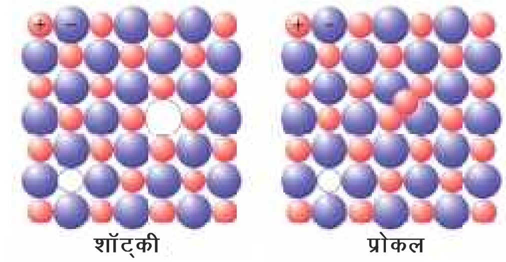
(ख) नान स्टाइकियोमिट्री दोष – शॉट्की एवं फेकल दोनों प्रकार की त्रुटियाँ निम्न चित्र (32) में भी प्रदर्शित की गई है। वे यौगिक जिनमें धनायनों एवं ऋणायनों का अनुपात उसमें (चित्र 32) मूलानुपाती सूत्र से भिन्नता प्रदर्शित करते हों, नानस्टाइकियोमिट्री यौगिक कहलाते हैं। इस प्रकार की जालक त्रुटियों को नानस्टाइकियोमिट्री त्रुटियॉ कहते हैं। उदाहरणार्थ–वेनेडियम ऑक्साइड का सूत्र VO_x है जहॉ x का मान 0.6 से 1.3 के मध्य पाया जाता है। इस प्रकार के दोष मुख्यतः संक्रमण धातुओं के आयनिक यौगिकों द्वारा प्रदर्शित होते हैं। साथ ही कुछ अन्तरसंक्रमण के यौगिकों में भी नानस्टाइकियामिट्री त्रुटियाँ पाई जाती हैं। ये पुनः दो प्रकार की होती हैं

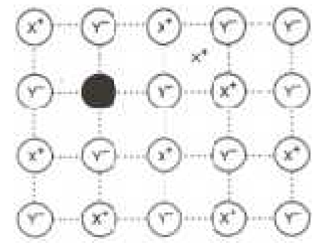
(1) धातु आधिक्य दोष– ये दोष धनायनों अथवा ऋणायनों के आधिक्य के कारण उत्पन्न होते हैं।

***ऋणायनिक रिक्तिकाएँ**– जब ऋणायन अपने जालक स्थल से निकल जाते हैं और उनके स्थान पर इलेक्ट्रोन रह जाते हैं तो ऋणायनिक रिक्तिका दोष उत्पन्न हो जाते हैं। जालक स्थल पर ये इलेक्ट्रोन रहकर जालक में वैद्युत उदासीनता बनाये रखते हैं।

उदाहरणार्थ– जब NaCl के क्रिस्टल को Na धातु की वाष्प के वातावरण में गर्म किया जाता है तो Na परमाणु क्रिस्टल की सतह पर चिपक जाते हैं। फलस्वरूप क्लोराइड आयन Cl^{-} अपना इलेक्ट्रोन जालक स्थल पर त्याग कर बाहर निकल जाता है एवं सतह पर आकर NaCl युग्म बना लेता है। ऋणायनिक रिक्तिका स्थल पर मुक्त यह इलेक्ट्रोन वैद्युत उदासीनता बनाये रखता है। इन इलेक्ट्रोनों को F-केन्द्र कहते हैं। (रंग केन्द्र के लिए जर्मन शब्द फोरबेनजेनटर है) ये इलेक्ट्रॉन क्रिस्टल को रंग प्रदान करते है इसी कारण NaCl क्रिस्टल पीला दिखाई देता है। इसका कारण यह है कि ये इलेक्ट्रोन दृश्य प्रकाश का अवशोषण कर उत्तेजित एवं अवत्तेजित होते रहते हैं।

इसी प्रकार दोषपूर्ण KCl बैगनी तथा LiCl क्रिस्टल पीला दिखाई देता है।



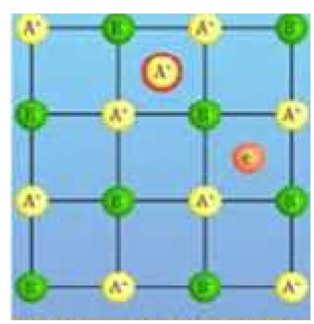


चित्र (32) धातु आधिक्य त्रुटी

* अतिरिक्त धनायनों की अन्तराकाशी स्थलों में उपस्थिति–

इन दोषों में अन्तराकाशी स्थलों में अतिरिक्त धनायन आ जाते है तथा वैद्युत उदासीनता बनाये रखने हेतु अन्य अन्तरकाशी स्थलों पर इलेक्ट्रोन आ जाते है जैसा कि चित्र (33) में प्रदर्शित किया गया है ये त्रुटियॉ सामान्यतः अधातुओं द्वारा अपने इलेक्ट्रोनों को वहीं छोड़कर बाहर निकल जाने से उत्पन्न होती है। परिणामस्वरूप अतिरिक्त धातु आयन जालक के अन्तरकाशी स्थलों पर आ जाते है। जिंक ऑक्साइड इस प्रकार का सामान्य उदाहरण है, जहॉ कमरे के ताप पर यह श्वेत रंग का होता है और गर्म करने पर यह ऑक्सीजन गैस का त्याग करता है जिससे इस प्रकार के नानस्टाइकियोमीतीय दोष उत्पन्न हो जाते है और यह क्रिस्टल पीले रंग का हो जाता है।

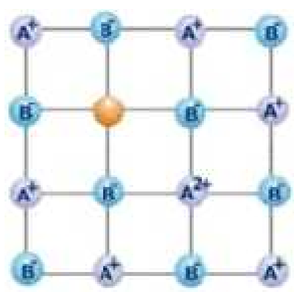
$$ZnO \xrightarrow{\text{ऊष्मा}} Zn^{+2} + \frac{1}{2} O + 2e^{-}$$



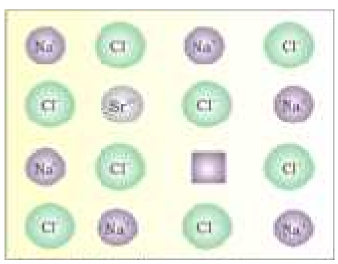
चित्र (33) अन्तराकाशी स्थलों में अतिरिक्त धनायन

यह अतिरिक्त जिंक आयन अन्तराकाशी स्थलों पर चले जाते हैं तथा ये अतिरिक्त इलेक्ट्रोन भी अन्य अन्तराकाशी स्थलों पर चले जाते हैं। ये इलेक्ट्रोन वैद्युत चालकता प्रदर्शित करते हैं।

(2) धातु न्यूनता दोष – इनमें क्रिस्टल जालकों में धनायनों की कमी हो जाती है। ये दो प्रकार से उत्पन्न हो सकती हैं।



चित्र (34) धनायन रिक्तिका दोष



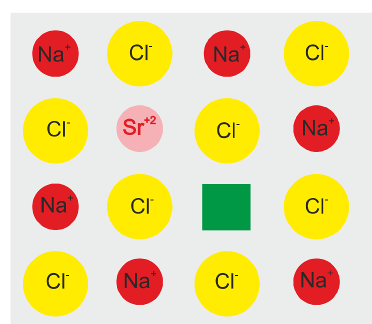
चित्र (35) अशुद्धि दोष

(क) धनायन रिक्तिकाएँ– कभी–कभी धनायन अपने निर्धारित जालक स्थल छोड़ जाते है। ऋणात्मक आवेश को प्रतिसंतुलित करने के लिये निकटवर्ति धनायन अतिरिक्त धनावेश ग्रहण कर लेता है, जैसा कि चित्र (34) में प्रदर्शित है। इस प्रकार की त्रुटियाँ या दोष उन धातुओं द्वारा प्रदर्शित होता है जो कि परिवर्तनशील संयोजकताएँ प्रदर्शित करती है। इस प्रकार की त्रुटियों को सामान्य उदाहरण फेरस ऑक्साइड, फेरस सल्फाइ, निकिल ऑक्साइड इत्यादि हैं। उदाहरणार्थ फेरस सल्फाइड (FeS) में क्रिस्टल जालक के तीन फेरस आयनों (Fe^{+2}) में दो फेरिक आयनों (Fe^{+3}) में बदल जाते हैं और तीसरा फेरस आयन जालक स्थल से बाहर निकल जाता है। इस प्रकार क्रिस्टल जालक में Fe^{+2} एवं Fe^{+3} दोनों प्रकार के आयन होते है। इस प्रक्रम में Fe^{+2} एवं Fe^{+3} के मध्य लगातार इलेक्ट्रोनों का लेन–देन (Exchange) चलता रहता है। परिणामस्वरूप धात्विक चमक उत्पन्न होती है। FeS का प्राकृतिक रंग तथा इलेक्ट्रॉन अन्तरपरिर्वतन के कारण उत्पन्न धात्विक चमक के संयोग से इसमें सोने जैसी चमक उत्पन्न हो जाती है। इसी कारण FeS को "मूर्खों का सोना" (fool's gold) भी कहा जाता है। इसी प्रकार FeO भी मुख्यतः $Fe_{(0.95)}O$ संगठन में पाया जाता है। इसी इलेक्ट्रोन अन्तरपरिवर्तन के कारण ये वैद्युत चालकता भी प्रदर्शित करते हैं।

(ख) अन्तराकाशी स्थलों में अतिरिक्त ऋणायन आ जाना– इस प्रकार के दोषों में जालक के अन्तराकाशी स्थलों में अतिरिक्त ऋणायन आ जाते हैं। इस अतिरिक्त ऋणावेश को प्रतिसंतुलित करने के लिए निकटवर्ती धनायन पर अतिरिक्त धनावेश उत्पन्न हो जाता है अर्थात् वह धनायन अपनी उच्चतर ऑक्सीजन अवस्था प्राप्त कर लेता है। इस प्रकार की त्रुटियाँ बहुत कम पायी जाती हैं, क्योंकि अपने बड़े आकार के कारण ऋणायन अन्तराकाशी स्थलों में आसानी से स्थान ग्रहण नहीं कर पाते हैं।

अशुद्धि दोष (Impurity Defects) –

उक्त सभी स्टाइकियोमीट्रिक एवं नानस्टाइलकियोमीट्रिक दोषों के अतिरिक्त क्रिस्टल जालक में अशुद्धियों के कारण भी त्रुटियाँ उत्पन्न हो जाती है। इनमें क्रिस्टल जालक में अशुद्धि आयन कुछ जालक स्थलों पर या अन्तराकाशी स्थलों पर आ जाते है। उदाहरणार्थ NaCl में कुछ $SrCl_2$ अशुद्धि के रूप में उपस्थित हो तो क्रिस्टलन होते समय कुछ जालक स्थलों पर Na^{+2} के स्थलों पर Sr^{+2} आयन स्थानग्रहण कर लेते है। इस प्रकार एक Sr^{+2} के जालक में स्थान ग्रहण करने पर दो Na^{+} निष्कासित होते हैं। इनमें से एक जालक स्थल पर Sr^{+2} आयन आ जाता है जबकि दूसरा जालक स्थल रिक्त ही रह जाता है जैसा कि चित्र (35) में प्रदर्शित है।



ठोसों में विद्युतीय गुणधर्मा –

ठोसों में वैद्युत चालकता एक महत्त्वपूर्ण गुण धर्म है। चालकता परिमाणों के आधार पर ठोसों को 27 क्रमों में वितरित किया गया है जहॉं यह चालकता 10^{-20} से 10^{7} ओम$^{-1}$ मी.$^{-1}$ तक वितरित होती हैं। ठोसों की चालकता उनका अभिलाक्षणिक गुणधर्म है जो ठोस की आन्तरिक संरचना एवं बन्धकता पर भी प्रकाश डालती है। वैद्युत चालकता के आधार पर ठोसों को तीन

श्रेणियों में विभाजित किया गया है–

(1) चालक– वे पदार्थ जो वैद्युत का चालन करते हैं वैद्युत चालक कहलाते हैं। इनमें चालकता का परिणाम 10^4 से 10^7 ओम$^{-1}$ मी.$^{-1}$ होता है। उदाहरणार्थ धातुओं में चालकता का क्रम 10^7 ओम$^{-1}$ मी.$^{-1}$ होता है। अतः ये विद्युत की अच्छी चालक होती हैं। चालक पुनः दो प्रकार के होते हैं–धात्विक एवं वैद्युत अपघटनी चालक।

धात्विक चालकों में इलेक्ट्रोनों के प्रवाह से विद्युत धारा प्रवाहित होती है और वैद्युत प्रवाह से इनमें कोई रासायनिक परिवर्तन नही होते हैं। इसके विपरीत वैद्युत अपघटनी चालकों में विद्युत धारा का प्रवाह आयनों द्वारा होता है जिससे इनकी चालकता बहुत कम होती है। आयनिक ठोसों के जलीय विलयन ही वैद्युत अपघटनी चालक होते हैं जिनमें वैद्युत प्रवाह के साथ ही रासायनिक परिवर्तन भी होते है।

(2) कुचालक– वे पदार्थ जो अपने में से वैद्युत को प्रवाहित नही होने देते है कुचालक कहलाते हैं। इनमें चालकत्व परिसर 10^{-20} से 10^{-10} ओम$^{-1}$ मी$^{-1}$ होती है। उदाहरणार्थ लकड़ी, रबड़, सल्फर, फास्फोरस इत्यादि।

(3) अर्द्ध चालक– इनकी चालकता चालकों एवं कुचालकों के मध्य क्रम की होती है। (10^{-6} से 10^4 ओम$^{-1}$ मी$^{-1}$)।

चालकत्व पर ताप का प्रभाव –

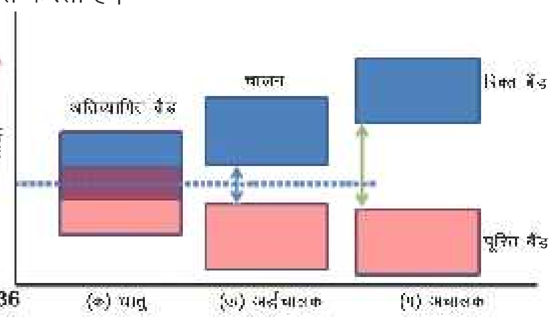
सामान्यतः ताप बढ़ाने पर धात्विक चालकों में चालकत्व घटती है जबकि अर्द्ध–चालकों की चालकता बढ़ती है। यद्यपि कुचालकों में ताप बढ़ाने पर चालकता के मान में अत्यल्प वृद्धि होती है। यह एक रुचिकर टिप्पणी है कि संक्रमण धातुओं के मोनोक्साइड (MO), जिनकी संरचनाए NaCl की तरह ही होती है। इनके चालकता गुणधर्म अत्यधिक भिन्नता दर्षाते हैं। इसमें मोनोक्साइडों में से कुछ धात्विक (चालक) स्वभाव के होते हैं, कुछ कुचालक और कुछ अर्द्ध चालक प्रकृति के होते हैं।

वैद्युत चालकता की क्रिया विधि (Mechanism of Electic Conductance)–

अधिकांश ठोस पदार्थों में विद्युत का चालन वैद्युत क्षेत्र में इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह से होता है। इसके विपरीत आयन चालकों में वैद्युत चालन आयनों के अभिगमन द्वारा सम्पन्न होता है। अतः इन ठोसों में जहॉ विद्युत का चालन इलेक्ट्रोनों द्वारा होता है उनकी चालकता चालन हेतु उपलब्ध इलेक्ट्रोनों की संख्या पर निर्भर करती है। धातुओं की चालकता पूर्णतः उनके संयोजकताकोश में उपलब्ध इलेक्ट्रोनों की संख्या पर निर्भर करती है। बेण्ड सिद्धान्त द्वारा वैद्युत चालक, कुचालक एवं अर्द्ध चालकों में अन्तर स्पष्ट किया जा सकता है जो कि अणु कक्षक सिद्धान्त पर आधारित है।

बैण्ड सिद्धान्त के अनुसार एक धात्विक जालक में अत्यधिक संख्या में परमाणु उपस्थिति होते हैं। इस कारण धातु परमाणुओं के परमाणवीय कक्षक बहुत बड़ी संख्या में अणु कक्षकों का निर्माण करते हैं। जिनकी ऊर्जा परस्पर बहुत निकट होने से एक बैण्ड का निर्माण होता है। अब यदि ये बैण्ड आंशिक रूप से भरा हुआ हो अथवा यह अपेक्षाकृत उच्च ऊर्जा के रिक्त बैण्ड के साथ अतिव्यापन कर लेता है तो इलेक्ट्रोन आसानी से आरोपित वैद्युत क्षेत्र में प्रवाहित होने लगते है।

निम्न चित्र में (36 क) आंशिक रूप से भरा हुआ बैण्ड प्रदर्शित है तथा अतिव्यापन बेण्ड प्रदर्शित किया गया है, जो कि धातुओं में पाया जाता है। इस प्रकार वैद्युत क्षेत्र आरोपित किया जाता है तो आंशिक रूप से बैण्ड में या अतिव्यापित बैण्ड में इलेक्ट्रोन गति कर जाते हैं। इसी इलेक्ट्रोन गति के कारण पदार्थों में वैद्युत का चालन होता है। ऐसा व्यवहार धातुएँ प्रदर्शित करती हैं।



चित्र 36

सामान्यतः ठोसों में विद्युत चालकता भरे हुए संयोजकता कोश (बैण्ड) तथा प्रथम उच्चतर रिक्त ऊर्जा कोश (बैण्ड) में ऊर्जा अन्तर पर निर्भर करती है। बाह्यतम भरा हुआ ऊर्जा बैण्ड ही "संयोजकता बैण्ड" कहलाता है और अगला रिक्त बैण्ड जिसमें इलेक्ट्रोन गति कर जाते है "चालकता बैण्ड" कहलाता है। दोनों ही बैण्ड के मध्य ऊर्जा का अन्तर "वर्जित क्षेत्र" या "ऊर्जा अन्तराल" कहलाता है जो निम्न चित्र (36 ख) में प्रदर्शित है–

(I) धातुओं में चालकता बैण्ड तथा संयोजकता बैण्ड परस्पर सटे हुए होते हैं। परिणामस्वस्प इलेक्ट्रोन सरलता से चालकता बैण्ड में चले जाते है। यही कारण है कि धातुएँ अच्छी चालक होती हैं।

(II) कुचालकों में चालकता बैण्ड एवं संयोजकता बैण्ड में बहुत अधिक ऊर्जा अन्तर होने के कारण इलेक्ट्रोन गति नही कर पाते हैं। अतः कुचालक पदार्थों में अत्यधिक निम्न चालकता पायी जाती है। चित्र 36 (ग)।

(III) अनेकों ठोस पदार्थ धातुओं एवं कुचालक पदार्थो की मध्यवर्ती स्तर की विद्युत चालकताएँ प्रदर्शित करते हैं, इन्हें अर्द्ध

चालक पदार्थ कहते हैं। इन पदार्थों में संयोजकता बैण्ड एवं चालकता बैण्ड के मध्य अल्प ऊर्जा अन्तर होता हैं। परमशून्य ताप पर चालकता बैण्ड पूर्ण रूप से रिक्त होकर सभी इलेक्ट्रान संयोजकता बैण्ड में चले जाते हैं जिससे ये पदार्थ पूर्णतः कुचालको जैसा व्यवहार करने लगते हैं। इसके विपरीत सामान्य तापों पर संयोजकता बैण्ड से कुछ इलेक्ट्रोन तापीय–उत्तेजन के कारण संयोजकता बैण्ड से चालकता बैण्ड में उत्तेजित हो जाते हैं। फलस्वरूप ये विद्युत चालकता प्रदर्शित करने लगते है। इस प्रकार अर्द्ध चालकों में ताप वृद्धि से चालकता में भी वृद्धि होती है जबकि धात्विक चालकों में ताप वृद्धि से काम्पनिक गतियॉं बढ़ जाती है और चालकता घटने लगती है। अर्द्ध चालकों की चालकता का मान चालकता बैण्ड में इलेक्ट्रोनों की संख्या बढ़ने पर बढ़ जाता है।

अर्द्ध चालकों में विद्युत–चालकता –

जर्मेनियम एवं सिलिकन व्यापारिक स्तर पर उपयोग लिए जाने वाले महत्त्वपूर्ण अर्द्ध चालक पदार्थ है। इनकी क्रिस्टलीय संरचनाए हीरे के समान है जिसमें Ge या Si का प्रत्येक परमाणु SP^3 संकरित अवस्था में है। प्रत्येक परमाणु चतु:संयोजी है और परस्पर चार–चार सहसंयोजक बन्धों से जुड़े होते हैं। चारों सहसंयोजक बन्ध होने से इनमें कोई मुक्त इलेक्ट्रोन नही होता है और इस प्रकार Ge एवं Si की विद्युत चालकताएँ बहुत कम होती हैं। इनके चालकता मान प्रायोगिक कार्यो के लिए अधिक उपयोगी नही हैं। Ge एवं Si में संयोजकता बैण्ड एवं चालन बैण्ड के मध्य ऊर्जा अन्तर क्रमशः 68 KJ/Mol एवं 106 है जो बहुत अधिक हैं (कमरे के ताप पर)।

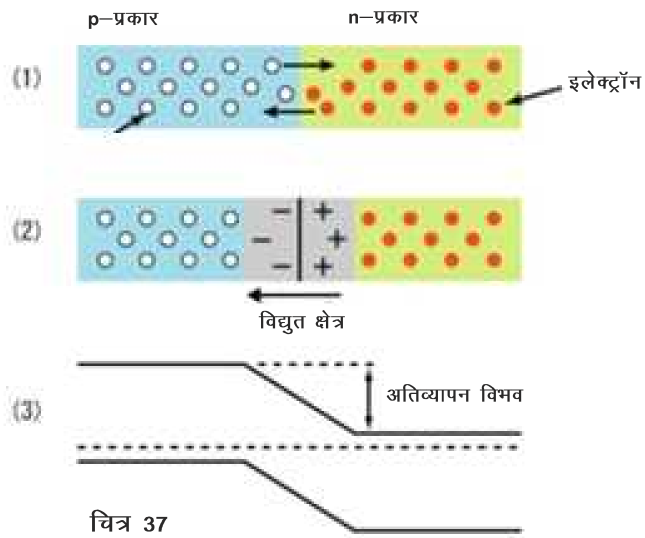
ये दो प्रकार से अर्द्ध–चालकों के समान व्यवहार कर सकते है–

(1) नेज–अर्द्ध चालक (शुद्ध अर्द्ध चालक)

(2) डोपिंग अर्द्ध–चालक (या अशुद्ध अर्द्ध चालक)

(1) नेज अर्द्ध चालक (Pure Semiconductors) :–

चार प्रबल सहसंयोजक बन्धों के कारण शुद्ध Ge या Si विद्युत के दुर्बल चालक होते है। परन्तु यदि क्रिस्टल को पर्याप्त तापीय ऊर्जा दी जाती है तो तापीय कम्पन्नों से कुछ सहसंयोजक बंध टूटकर इलेक्ट्रौनों को मुक्त कर देते है। जब क्रिस्टल को विद्युत विभव दिया जाता है तो ये इलेक्ट्रोन पीछे छिद्र छोड़कर पलायन कर जाते हैं। ये छिद्र घनावेशित रिक्तिकाऍं होते है जहॉं से इलेक्ट्रान मुक्त हो जाते हैं। ऐसी स्थिति में ये पदार्थ विद्युत चालकता प्रदर्शित करने लगते हैं, क्योंकि विद्युत क्षेत्र लगाने पर एक दिशा में ये मुक्त इलेक्ट्रोनों गति करने लगते हैं और इनके विपरीत दिशा में ये "धनात्मक छिद्र" गति करने लगते हैं।



चित्र 37

ये मुक्त हुए इलेक्ट्रोन एक दूसरे अन्तराकाशी स्थलों में गति करने लगते है जबकि ये 'धनावेशित छिद्र' एक बन्ध से दूसरे बन्ध की ओर गति करते हैं। यह क्रिस्टल की नेज–अर्द्ध चालकत्व कहलाता है। नेज अर्द्धचालकों में आवेश वाहक धनावेशित छिद्रों एवं इलेक्ट्रोनों की संख्याएँ समान होती हैं। इस प्रकार नेज अर्द्ध चालक शुद्ध पदार्थ होते हैं, हालांकि इस प्रकार के अर्द्ध चालक अधिक उपयोगी नहीं होते हैं।

(2) अशुद्ध या डोपिंग अर्द्धचालक (Impure or Dopping Semiconductors)–

हम जानते हैं कि नेज अर्द्ध चालकों में चालकता का मान बहुत कम होता है जिनसे प्रायोगिक कार्यों हेतु ये अधिक उपयोगी नहीं हैं। इनमें उचित अशुद्धियां मिलाकर इनकी चालकता को बढ़ाया जा सकता है। ऐसा प्रक्रम 'डोपिंग' कहलाता है। सिलिकन एवं जर्मेनियम में दूसरे उचित तत्त्वों के साथ डोपिंग करके इनकी चालकता को अप्रत्याशित रूप से बढ़ाया जा सकता है। ये अशुद्धियॉं दो प्रकार की हो सकती हैं–

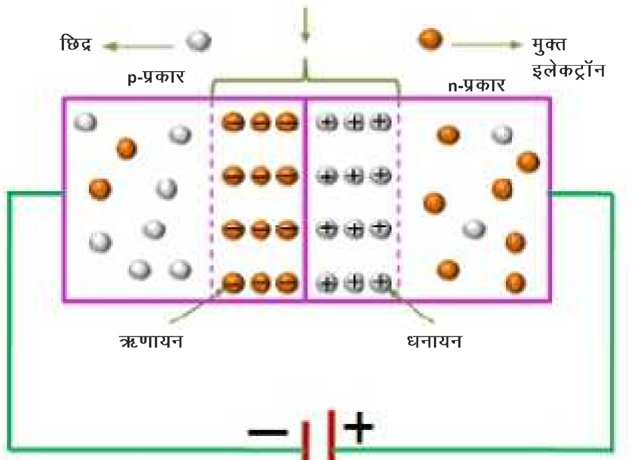
(क) इलेक्ट्रॉन धनी (दाता) अशुद्धियॉं

(ख) इलेक्ट्रॉन न्यून (ग्राही) अशुद्धियॉं

(क) इलेक्ट्रॉन दाता अशुद्धियॉं –

सिलिकन एवं जर्मेनियम समूह 14 के सदस्य हैं और संयोजकता कोषों में चार–चार इलेक्ट्रोन हैं। ये अपने क्रिस्टलों में परस्पर चार सहसंयोजक बंध बनाते हैं। अब यदि हम जर्मेनियम के क्रिस्टल में समूह 15 के पॉंच संयोजकता वाले कुछ परमाणु जैसे आर्सैनिक या फास्फोरस मिला देते हैं। अल्प स्थलों में Ge के स्थान पर As के परमाणु आ जाते हैं जिनके

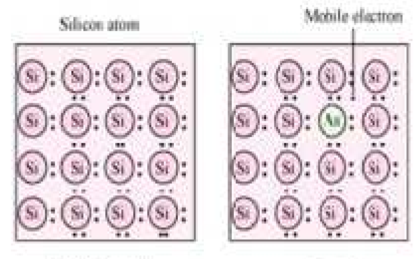
संयोजकता कोशों में पांच इलेकट्रोन होते है। इस प्रकार एक As परमाणु चार Ge के साथ सहसंयोजक बंध बना लेता है और पांचवा इलेक्ट्रोन मुक्त रह जाता है। यह अतिरिक्त इलेक्ट्रोन विद्युत चालन हेतु जालक में उपलब्ध है। इस प्रकार के अर्द्धचालकों को ''n-प्रकार के अर्द्धचालक'' कहते है जहाँ n का अभिप्रायः ऋणात्मक (Negative) से है, क्योंकि वैद्युत का चालन इन मुक्त इलेक्ट्रोनों के कारण ही होता है जैसा कि चित्र (37) में स्पष्ट है–



चित्र 38

(ख) इलेक्ट्रोन ग्राही अशुद्धियाँ–

इलेक्ट्रोन न्यून (ग्राही) अशुद्धियाँ भी निम्न प्रकार वैद्युत चालन में सहायक होती हैं। मानाकि Ge परमाणुओं को ग्राही परमाणुओं के साथ डोपिंग किया जाता है। इस हेतु समूह 13 के परमाणु जैसे इण्डियम (In) को लिया जा सकता है। इनमें तीन ही संयोजी इलेक्ट्रोन उपस्थित होते हैं अर्थात् चौथा इलेक्ट्रोन नही होता है जो इलेक्ट्रोन रिक्ति या इलेक्ट्रोन छिद्र कहलाता है। निकटवर्ती परमाणु से इलेक्ट्रोन आकर इस रिक्ति या छिद्र को भर सकता है, परन्तु ऐसा करने पर वह इलेक्ट्रोन मूल स्थान पर एक छिद्र छोड़ जाता है। यदि ऐसा हो तो यह प्रतीत होता है कि जैसे यह छिद्र आगे से आगे विपरीत दिशा में चल रहा है क्योंकि आगे से आगे इस छिद्र को निकटवर्ती इलेक्ट्रॉन भरते जायेंगे और यह आग बढ़ता रहेगा। इस प्रकार विद्युत क्षेत्र आरोपित करने पर इलेक्ट्रोन, इलेक्ट्रोन छिद्रों में से धनावेशित प्लेट की और चलेंगे, परन्तु ऐसा आभास होगा जैसे ये छिद्र धनावेशित हैं और ऋणावेशित प्लेट की ओर अभिगमन कर रहे हैं। एक तरह से ये इलेक्ट्रॉन रिक्तियाँ धनावेशित छिद्र की तरह व्यवहार करती हैं जिससे इस प्रकार की डोपिंग से प्राप्त अर्द्ध चालकों को 'p-प्रकार के अर्द्ध चालक' कहते है। चित्र (38) में स्पष्ट है। (जहाँ p से अभिप्राय धनात्मक, Positive है)



चित्र 39

अर्द्ध चालकों के अनुप्रयोग –

n एवं p प्रकार के अर्द्ध चालकों का उपयोग इलेक्ट्रोनिकी में बहुतायत से किया जाता है, जहाँ इनके अनेक प्रकार के अवयव या युक्तियाँ बनाकर उपयोग में लिया जाता है। उदाहरणार्थ n व p प्रकार के अर्द्धचालकों के संयोजनों से डायोड बनाये जाते है जो (चित्र 39) कि रेक्ट्रीफाइरों के रूप में इलेक्ट्रोनिकी में उपयोग में लिए जाते हैं। इसी प्रकार ट्रांजिस्टरों को भी बनाया जाता है जिनका उपयोग रेडियो आवृत्ति के संकेतों या श्राव्य संकेतों को पहचानने अथवा प्रवर्धन हेतु किया जाता है। ट्रांजिस्टर को बनाने के लिए एक प्रकार के अर्द्धचालक की परत के दोनों ओर दूसरे प्रकार के अर्द्ध चालकों की परतें लगा दी जाती हैं अर्थात् npn या pnp प्रकार के संयोजन से ट्रांजिस्टर बनाये जा सकते हैं। सौर सेल एक उच्च दक्षता के डायोड हैं जिन्हें फोटो–डायोड कहा जाता है। ये सौर–सेल प्रकाश ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में बदलने हेतु उपयोग में लिये जाते है।

Ge तथा Si वर्ग 14 के तत्त्व हैं जो चतुसंयोजी होते हैं। वर्ग 13 एवं 15 के तत्त्वों अथवा 12 एवं 16 वर्ग के तत्त्वों के सम्मिश्रण से अनेक यौगिक बनाये गये हैं जिनमें औसत संयोजकता चार ही होती है। उदाहरणार्थ 13 व 15 वर्ग के कुछ विशिष्ट यौगिक InSb, AIP तथा GaAs हैं। गेलियम आर्सेनाइड (GaAs) एक ऐसा अर्द्धचालक है जो संकेतों को तुरन्त पहचान करने में सक्षम है। इन अर्द्धचालकों से इलेक्ट्रोनिकी में क्रान्तिकारी हलचल उत्पन्न हुई है।

ZnS, CdS, CdSe, HgTl इत्यादि वर्ग 12 व 16 के यौगिकों के उदाहरण है। इन यौगिकों के बन्ध पूर्णतया सहसंयोजक नही हैं तथा इनमें आयनिक गुणधर्म भी पाये जाते है।

संक्रमण धातु ऑक्साइडों में वैद्युतीय गुणों में बहुत अधिक अन्तर होता है जैसे TiO, CrO_2 तथा ReO_2 धातु सदृश व्यवहार करते हैं। इनके अतिरिक्त कुछ अन्य धातु ऑक्साइड जैसे VO, VO_2 , VO_3 , TiO_3 के धात्विक एवं रोधी गुण ताप पर निर्भर करते हैं। ऐसे ही ZnO, ZnS, CdS, TrO , Fe O इत्यादि धात्विक आक्साइड दृश्य एवं पराबैंगनी प्रकाश के प्रति

अत्यन्त संवेदनशील हैं और इसी गुण के कारण ये कार्बनिक प्रकाश रसायन में बहुतायत से उपयोग में लिया जा रहे है।

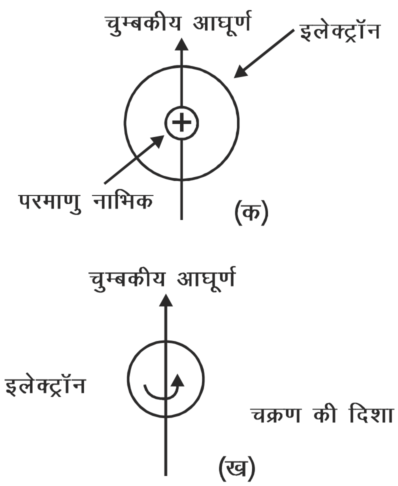
ठोसों में चुम्बकीय गुण (Megnetic Properties in Solids)–

प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के साथ एक निश्चित चुम्बकीय आघूर्ण पाया जाता है जिससे ठोस पदार्थ चुम्बकीय गुण प्रदर्शित करते है। एक परमाणु में प्रत्येक इलेक्ट्रोन एक सूक्ष्म चुम्बक की भाँति व्यवहार करता है जिसकी उत्पत्ति के निम्न दो कारण हैं–

1. नाभिक के चारों और इलेक्ट्रॉन की कक्षकीय गति।

2. अपनी अक्ष पर इलेक्ट्रोन का चक्रण।

गतिशील इलेक्ट्रॉन को एक सूक्ष्म विद्युत परिपथ के रूप में समझा जा सकता है क्योंकि यह एक आवेशित कण है और उक्त प्रकार की गतियाँ भी करता है जो कि चित्र (40) में प्रदर्शित है।



चित्र (40) चुम्बकीय आघूर्ण ध्रू की उत्पति

इलेक्ट्रोनों के चक्रण के कारण चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न होता है जो चक्रण अक्ष की दिशा में (उक्त चित्रानुसार) अभिविन्यसित है जो नीचे से ऊपर की ओर होता है। इस प्रकार प्रत्येक इलेक्ट्रोन को एक सूक्ष्म चुम्बक के समान माना जा सकता है जिसमें स्थायी कक्षकीय एवं चक्रण चुम्बकीय आघूर्ण होता है। इस चुम्बकीय आघूर्ण का परिमाप बहुत कम होता है तथा इसकी इकाई बोर मैग्नेटॉन (M_B) होती है जो 9.27×10^{-24} Am के तुल्य होती है।

पदार्थों को उनके चुम्बकीय गुणों के आधार पर पाँच श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है–

1. अनुचुम्बकत्व (Paramagnetism)– वे पदार्थ जिनमें स्थायी चुम्बकीय द्विध्रुव पाया जाता है और चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा आकर्षित होते हैं अनुचुम्बकीय पदार्थ कहलाते हैं। चुम्बकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में ये अपना चुम्बकत्व खो देते हैं। वे अणु, परमाणु या आयन जिनमें कम से कम एक या अधिक संख्या में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, अनुचुम्बकीय प्रवृत्ति को प्रदर्षित करते हैं।

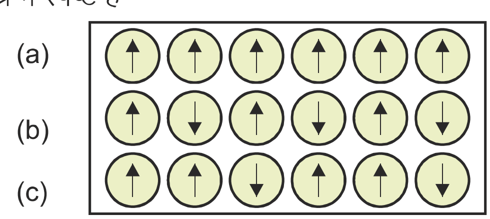
O_2 , Cu^{+2} , Fe^{+3} , TiO, Ti_2O_3 , CuO, VO_2

इत्यादि इस श्रेणी के उदाहरण है।

2. प्रति चुम्बकीय (Diamagnetism) – वे पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र से दुर्बल रूप से प्रतिकर्शित होते हैं प्रति चुम्बकीय पदार्थ कहलाते है। उदाहरणार्थ NaCl, H_2O, C_6H_6 इत्यादि इसी श्रेणी के पदार्थ हैं। प्रति चुम्बकत्व उन पदार्थो द्वारा प्रदर्शित होता है जिसमें समस्त इलेक्ट्रोन युग्मित होते हैं। इलेक्ट्रोनों के युग्मित होने के कारण उनके चुम्बकीय आघूर्ण आपस में निरस्त हो जाते है जिससे वे चुम्बकीय गुण प्रदर्शित नहीं करते है।

3. लौहचुम्बकत्व (Ferromagnetism)– ऐसे पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा प्रबल आकर्षित होते है और चुम्बकीय क्षेत्र हटा लेने पर भी स्थायी चुम्बकत्व प्रदर्शित करते है, वे लौह चुम्बकीय पदार्थ कहलाते हैं। इन्हें एक बार चुम्बकित कर दिया जाता है तो स्थायी रूप से चुम्बक की भाँति कार्य करते हैं। लौहा इसका सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण उदाहरण है। कोबाल्ट, निकल, गैडोलिनियम, CrO इत्यादि इसके अन्य उदाहरण हैं। ठोस अवस्था में लौहचुम्बकीय पदार्थों के धातु आयन छोटे खंडो में एक साथ समूहित हो जाते हैं, जिन्हें 'डोमेन' कहा जाता है। लौकचुम्बकीय पदार्थ के अचुम्बकीय टुकड़े में डोमेन अनियमित रूप से अभिविन्यसित होते हैं और उनका चुम्बकीय आघूर्ण निरस्त हो जाता है। ऐसे अचुम्बकीय टुकड़े को चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर सभी डोमेन चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा में अभिविन्यसित हो जाते हैं और स्थायी चुम्बकीय व्यवहार प्रदर्शित करने लगते है। जैसा कि चित्र में स्पष्ट है–

4. प्रतिलौहचुम्बकत्व (Antiferro magnetism)– प्रतिलौहचुम्बकीय पदार्थ जैसे MnO मे डोमेन संरचना लौहचुम्बकीय पदार्थों के सदृश होती है, परन्तु उनके डोमेन एक दूसरे के विपरीत अभिविन्यसित होते हैं। परिणामस्वरूप ये डोमेन क्षेत्र एक दूसरे के चुम्बकीय आघूर्ण को निरस्त कर देते हैं। चित्र में स्पष्ट है–



चित्र (41) चुम्बकीय आघूर्ण का व्यवस्थित संरेखण (a), लोह चुम्बकीय (b) एवं प्रतिलोह चुम्बकीय (c)

5. फेरीचुम्बकत्व (Ferrimagnetism)– जब पदार्थ के डोमेनों के चुम्बकीय आघूर्णों का संरेखण समानान्तर एवं प्रतिसमानांतर दिशाओं में अनियमित रूप में होता है तो ये फेरीचुम्बकीय पदार्थ कहलाते हैं। ये लौहचुम्बकीय पदार्थों की तुलना में चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा दुर्बल रूप से आकर्षित होते हैं। मेग्नेटाइट (Fe_3O_4) तथा विभिन्न फेराइट $M^{+2}\ Fe_2O_4$ M= Mg, Cu, Zn इत्यादि फेरीचुम्बकत्व प्रदर्शित करते हैं। गरम करने पर ये पदार्थ फेरी चुम्बकत्व का गुण खो देते है और अनुचुम्बकीय व्यवहार प्रदर्शित करने लगते हैं।

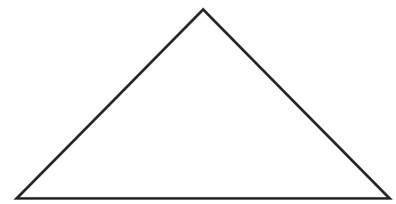
पेरा वैद्युतता (Pyroelectricity)

पेरा वैद्युतता (Pyroelectricity) कुछ क्रिस्टलीय पदार्थों में पाये जाने वाला गुणधर्म है जो प्राकृतिक रूप से विद्युतीय ध्रुवणता (naturally electrically polarized) प्रदर्शित करते है फलस्वरूप इनमें उच्च वैद्युत क्षेत्र होता है। गेलियम नाइट्राइड (GaN) इस प्रकार का एक महत्वपूर्ण उदाहरण है। हालांकि इसका उच्च वैद्युत क्षेत्र प्रकाश उत्सर्जन डायोडों हेतु अवांच्छित है परन्तु ये पावर ट्रांजिस्टर के फेब्रीकेशन के लिए बहुत उपयोगी है। अन्य शब्दों में पैरा वैद्युतता का अभिप्रायः यह है कि कुछ पदार्थो को गर्म या ठण्डा किया जाता है तो वे अस्थायी वोल्टता उत्पन्न करते है। ग्रीक में Pyr (fire) आग से (वैद्युतता) electricity से इस शब्द की उत्पत्ति हुई है।

वास्तव में ताप परिवर्तन से क्रिस्टल जालक में कुछ परमाणु अपनी स्थितियों में परिवर्तन कर लेते है जिससे पदार्थ की ध्रुवणता (Polarization) परिवर्तित हो जाती है। यही ध्रुवणता–परिवर्तन क्रिस्टल में वोल्टता उत्पन्न कर देता है। अब इस नयी स्थिति में यदि क्रिस्टल का ताप स्थिर रखा जाता है तो धीरे–धीरे पैरावैद्युत वोल्टता घटने लगती है जिसका कारण क्रिस्टल में धारा प्रवाहित होना है। वैद्युत धारा में यह कमी इलेक्ट्रॉनों के क्रिस्टल में गति से, आयनों के वायु में गमन से, क्रिस्टलीय पदार्थ पर स्थापित वोल्टमीटर द्वारा धारा क्षरण इत्यादि से हो सकती है।

पैरा वैद्युतता को तापवैद्युतता के साथ जौड़कर भ्रमित नही होना चाहिए। पैरावैद्युतता के उदाहरण में एक ताप से दूसरे ताप पर सम्पूर्ण क्रिस्टल ही बदल जाता है जिससे क्रिस्टल में अस्थायी वोल्टता उत्पन्न हो जाती है। इसके विपरीत ताप वैद्युतता के उदाहरण में क्रिस्टलीय युक्ति के एक भाग का ताप दूसरे भाग के ताप से भिन्न होता है फलस्वरूप जब तक तापान्तर बना रहता है तब तक उससे स्थिर वोल्टता प्राप्त होती है।

पाइरोइलेक्ट्रीसीटी को एक त्रिभुज द्वारा समझाया जा सकता है जिसका प्रत्येक कार्नर क्रिस्टल की ऊर्जा अवस्थाओं, गतिज ऊर्जा, वैद्युत ऊर्जा एवं तापीय ऊर्जाओं को प्रदर्शित करता है।



इस त्रिभुज के विद्युत एवं तापीय कार्नर क्रिस्टल में पाइरोइलेक्ट्रीक प्रभाव को प्रदर्शित करते है और गतिज ऊर्जा उत्पन्न नही करते है। इसके गतिज एवं वैद्युतीय कार्नर पिएजोवैद्युत (Piezoelectric) प्रभाव को प्रदर्शित करते है और ऊष्मा उत्पन्न नही करते है। इस प्रकार ये शोध स्तर के विषय है जिस पर विकास जारी है।

ऐसा माना जाता है 314 BC में सर्वप्रथम इस प्रभाव की खोज हुई जहा, थियोफ्रास्टस (Theophrastus) ने लिंगरीन (lyngourin) द्वारा लकड़ी के बुरादे (Sawdust) को आकर्षित करना इसी प्रभाव के कारण है। बाद में 1707 में जॉन जार्ज श्मिट (Johann Georg Schmidt) ने पुनः खोज की जिसमें उसने देखा कि गर्म राख को पत्थर आकर्षित करते है जबकि ठण्डी राख को नही करते। बाद में 1747 में लिनेउस (Linnaeus) ने बताया कि यह एक वैद्युतीय घटना है और ऐसे पत्थर को वैद्युतीय पत्थर नाम दिया। इस प्रभाव का वर्तमान नाम 1824 में सर डेविड ब्रेवस्टर (Sir Devid Brewster) ने दिया।

वर्तमान में अनेक पाइरोइलेक्ट्रीक पदार्थो का उपयोग किया जा रहा है जिनमें गेलियम नाइट्राइड (GaN) , सिजियम नाइट्रेट ($CsNO_3$), पॉलिविनायल फ्लोराइड, फेनिल पिरीडीन के व्युत्पन्न, लिथियम टेनथेलेट ($LiTaO_4$) इत्यादि पदार्थो की पतली परत बनाई जाती है।

आंकिक प्रश्न

1. सिल्वर घन निबिड़ संकुलन (ccp) करता है और इसके X किरण अध्ययन से इसकी इकाई कोष्ठिका के किनारे (edge) की लम्बाई 408.6 pm प्राप्त हुई है। सिल्वर का घनत्व ज्ञात कीजिए (परमाणु द्रव्यमान = 107.9 u)।

__हल –__

जालक घन निबिड़ संकुलन (ccp), अतः इकाई कोष्ठिका में सिल्वर परमाणु = 4

सिल्वर का परमाणु द्रव्यमान = 107.9 $g.mol^{-1}$ = $107.9 X 10^{-3}$ Kg mol^{-1}

इकाई कोष्ठिका के किनारे (edge) की लम्बाई (a) = 408.6 pm=$408.6 X 10^{-12}$ m

$$\text{घनत्व, } d = \frac{Z, M}{a^3, N_A}$$

$$\Rightarrow d = \frac{4 X (107.9 X 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1}}{(408.6 X 10^{3} \text{ m})^3 (6.022 X 10^{23} \text{ mol}^{-1})}$$

$$\Rightarrow d = 10.5 X 10^3 \text{ Kg m}^{-3} = 10.5 \text{ g cm}^{-3}$$

2. एक पदार्थ षठकोणिय निबिड़ संकुलित (hcp) है। इसके 0.5 मोल में कुल रिक्तियों की संख्या कितनी होगी? इनमें से कितने चतुष्फलकीय रिक्तियॉ होगी?

0.5 मोल में कुल परमाणुओं की संख्या = $0.5 X 6.022 X 10^{23}$
= $3.011 X 10^{23}$

कुल रिक्तियों (छिद्रों, Voids) की संख्या = $3 X 3.011 X 10^{23}$
= $9.033 X 10^{23}$

चतुश्फलकीय रिक्तियों (Voids) की संख्या = $2 X 3.11 X 10^{23}$
= $6.022 X 10^{23}$

3. एक तत्व जिसका मोलर द्रव्यमान $2.7 X 10^{-2}$ kg mol^{-1} है जो धनीय इकाई कोष्ठिका बनाता है। किनारे की लम्बाई 405 pm है तथा घनत्व $2.7 X 10^3$ kg m^{-3} है तो बताइये कि घनीय कोष्ठिका का प्रकार क्या होगा?

<u>हल –</u>

किनारे की लम्बाई (Edge Length) = 405 pm = $405 X 10^{-12}$ m

कोष्ठिका का घनत्व = $2.7 X 10^3$ kg m^{-3}

मोलर द्रव्यमान = $2.7 X 10^{-2}$ Kg mol^{-1}

$$\text{अतः घनत्व } d = \frac{Z X M}{a^3 X N_0}$$

Z = ?

$$2.7 X 10^3 \text{ kg m}^{-3} = \frac{Z x 2.7 X 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}{(405 X 10^{-12} \text{ m})^3 X (6.022 X 10^{23} \text{ mol}^{-1})}$$

$$\text{अतः } z = \frac{(2.7 X 10^3 \text{kg m}^{-3}) X (405 X 10^{-12} \text{kg m})^3 X (6.022 X 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{2.7 X 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}$$

z = 4

अर्थात् इकाई कोष्ठिका में 4 परमाणु है, अतः यह धन निबिड़ संकुलन (ccp) होगा।

4. कॉपर फलक केन्द्रित घन संकुलन (fcc) में क्रिस्टलीकृत होता है जिसके किनारे (edge) की लम्बाई $3.61 X 10^{-8}$ सेमी. है। बताइये कि गणना से प्राप्त घनत्व मापन किये गये घनत्व 8.29 g cm^{-3} से मेल खाता है।

<u>हल –</u>

$$\text{घनत्व } \rho = \frac{Z X M}{a^3 X N_0}$$

परन्तु fcc जालक के लिए, Z = 4

परमाणुद द्रव्यमान, कॉपर के लिए, M = 63.5

a = $3.61 X 10^{-8}$ cm

$$\therefore \rho = \frac{4 X 63.5}{(3.61 X 10^{-8})^3 X 6.022 X 10^{23}}$$

= 8.96 g cm^{-3}

यह मान मापन किये गये मान के निकट है।

अभ्यास प्रश्न

बहुविकल्पीय प्रश्न (Multiple Choice Question)

1. एक काय केन्द्रित घन संकुलन (bcc) व्यवस्था में परमाणुओं की संख्या होती है–
(a) 1 (b) 2
(c) 4 (d) 6

2. एक यौगिक A व B के क्रिस्टलीकरण से घनीय संरचना बनाता है जिसमें । परमाणु घन के कार्नर पर स्थित है तथा B परमाणु प्रत्येक फलक के केन्द्रो पर स्थित है। यौगिक का सूत्र है।
(a) AB_3 (b) A_2B
(c) AB_2 (d) A_2B_3

3. निम्न में से कौनसा उदाहरण समूह 13–15 का नही हैं?
(a) InSb (b) GaAs
(c) CdSe (d) AlP

4. एक षटकोणीय निबिड़ संकुलन (hcp) की इकाई कोष्ठिका में कुल परमाणुओं की संख्या होगी–
(a) 4 (b) 6
(c) 8 (d) 12

5. निम्न संरचनाओ में किस ऋणायन की सर्वाधिक समन्वय संख्या है?
(a) NaCl (b) ZnS
(c) CaF_2 (d) Na_2O

6. शॉटकी त्रुटियॉ प्राप्त होती है जबकि–
(a) क्रिस्टल जालक से असमान संख्या मे धनायन एवं ऋणायन पलायन कर जाते है।
(b) क्रिस्टल जालक से समान संख्या में धनायन एवं ऋणायन पलायन कर जाते है।
(c) एक आयन अपनी सामान्य स्थिति छौड़कर अन्तराकाशी स्थल में चला जाता है।

(d) क्रिस्टल का घनत्व बढ़ जाता है।

7. एक P-प्रकार का पदार्थ वैद्युतीय रूप से—

(a) धनात्मक (b) ऋणात्मक

(c) उदासीन (d) P- अशुद्धियों की सान्द्रता पर निर्भर है

8. समन्वयक संख्या 8 निम्न में से किस धनायन के लिए होगी।

(a) CsCl (b) ZnS

(c) NaCl (d) Na_2O

9. निम्न में से कौनसा संक्रमण धातु यौगिक अनुचुम्बकीय (Paramagnetic) प्रवृत्ति का है?

(a) MnO (b) NiO

(c) VO (d) Mn_2O_3

10. एक षटकोणीय आद्य एकक कोष्ठिका (Primitive unit Cell) में चतुष्फलकीय एवं अष्टफलकीय छिद्रों (Voids) की संख्या क्रमशः होगी–

(a) 8, 4 (b) 6, 6

(c) 2, 1 (d) 12, 6

उत्तर – 1 (b), 2 (b), 3 (c), 4 (b), 5 (d), 6 (b), 7 (c), 8 (a), 9 (c), 10 (d)

अतिलघुउत्तरात्मक –

1. ठोस कठोर क्यों होते है?
2. ठोसों का आयतन निश्चित क्यों होता है?
3. ठोस A, अत्यधिक कठोर तथा ठोस एवं गलित दोनों अवस्थाओं में विद्युतरोधी है और अत्यन्त उच्च ताप पर पिघलता है। यह किस प्रकार का ठोस है?
4. किस प्रकार के ठोस विद्युत चालक, आघातवर्ध्य और तन्य होते है?
5. 'जालक बिन्दु' से आप क्या समझते है?
6. एकक कोष्ठिका को अभिलक्षणित करने वाले पैरामीटरों के नाम बताइये।
7. एक अणु की वर्ग निविड संकुलित परत में द्विवमीय उपसहसंयोजन संख्या क्या है?
8. निम्नलिखित में से किसी जालक में उच्चतम संकुलन क्षमता है?

   1. सरल घनीय 2. अंतः केन्द्रित घन और

   3. षट्कोणीय निविड संकुलित जालक
9. 'अक्रिस्टलीय' पद को परिभाषित कीजिए। अक्रिस्टलीय ठोंसों के कुछ उदाहरण दीजिए।

लघुउत्तरात्मक –

1. निम्नलिखित को अक्रिस्टलीय तथा क्रिस्टलीय ठोसों में वर्गीकृत कीजिए।

   पॉलिलूरिथेन, नैफ्थैलीन, बेन्ज़ोइक अम्ल, टेफ्लॉन, पोटैशियम नाईट्रेट, सेलोफेन, पॉलिवाइनिल क्लोराइड, रेशाकाँच, ताँबा।
2. काँच को अतिशीतित द्रव क्यों माना जाता है?
3. एक ठोस से अपवर्तनांक का सभी दिशाओं में समान मान प्रेक्षित होता है। इस ठोस की प्रकृत्ति पर टिप्पणी कीजिए। क्या यह विदलन गुण प्रदर्शित करेगा?
4. उपस्थित अंतराअणिक बलों की प्रकृत्ति का आधार निम्नलिखित ठोसों को विभिन्न संवर्गों में वर्गीकृत कीजिए– पौटेशियम सल्फेट, टिन, बेन्ज़ीन, यूरिया, अमोनिया, जल, जिंक सल्फाइड, ग्रैफाइट, रूबिडियम, ऑर्गन, सिलिकन कार्बाइड।
5. आयनिक ठोस गलित आवस्था में विद्युत चालक है परन्तु ठोस अवस्था में नहीं, व्याख्या कीजिए।
6. एक यौगिक षट् कोणीय निविड़ संकुलित संरचना बनाता है। इसके 0.5 मोल में कुल रिक्तियों की संख्या कितनी है? उनमें से कितनी रिक्तियाँ चतुष्फलकीय है?
7. एक यौगिक, दो तत्त्वों M और N से बना है। तत्त्व N, CCP सरंचना बनाता है और M के परमाणु चतुष्फलकीय रिक्तियों के 1/3 भाग को अध्यासित करते है। यौगिक का सूत्र क्या है?
8. एक तत्त्व कस मोलर द्रव्यमान 2.7×10^{-2} kg mol^{-1} है, यह 405 pm लंबाई की भुजा वाली घनीय एकक कोष्ठिका बनाता है। यदि उसका घनत्व 2.7×10^{3} kg m^{3} है, तो घनीय एक कोष्ठिका की प्रकृति क्या है?
9. निम्नलिखित किस प्रकार का स्टॉइकियोमीट्री दोष दर्शाते है?

   1. ZnS 2. AgBr
10. समझाइए की एक उच्च संयोजी धनायन को अशुद्धि की तरह मिलाने पर आयनिक ठोस में रिक्तिकाएं किस प्रकार प्रविष्टि होती है?
11. जिन आयनिक ठोसों में धातु आधिक्य दोष के कारण ऋणायनिक रिक्तिका होती है, वे रंगीन होते है, इसे उपयुक्त उदाहरण की सहायता से समझाइये।
12. वर्ग 14 के तत्त्व को n- प्रकार के अर्धचालक में उपयुक्त अशुद्धि द्वारा अपमिश्रित करके रूपांतरित करना है। यह अशुद्धि किस वर्ग से संबंधित होनी चाहिए?
13. काँच, क्वार्टज जैसे ठोस किस प्रकार भिन्न है? किन परिस्थितियों में क्वाटर्ज को काँच में रूपान्तरित किया जा सकता है?
14. सोना (परमाणु त्रिज्या =0.44nm) फलक–केंद्रित एक कोष्ठिका में क्रिस्टलीकृत होता है। इसकी कोष्ठिका के कोर की लंबाई ज्ञात कीजिए।
15. बैंड सिद्धांत के आधार पर 1. चालक एवं रोधी 2. चालक

एवं अर्धचालक में क्या अंतर होता है?

16. ऐलुमिनियम घनीय निविड संकुलित संरचना में क्रिस्टलीकृत होता है। इसका धात्विक अर्धव्यास 125 pm है।

 1. एकक कोष्ठिका के कोर की लंबाई ज्ञात कीजिए।

 2. 1.0 cm^3 ऐलुमिनियम में कितनी एकक कोष्ठिकाएँ होगी?

17. यदि NaCl को $SrCl_2$ के 10^{-3} मोल % से डोपित किया जाए तो धनायनों की रिक्तियों का सांद्रण क्या होगा?

18. निम्नलिखित ठोसों का वर्गीकरण आयनिक, धात्विक, आण्विक सहसंयोजक या अक्रिस्टलीय में किजिए।

 1. टेट्राफॉस्फोरस डेकॉक्साइड (P_4O_{10})

 2. अमोनियम फॉस्फेट $(NH_4)_3PO_4$

 3. प्लास्टिक 4. ग्रैफाइट

 5. पीतल 6. SiC

 7. I_2 8. P_4

 9. Rb 10. LiBr

 11. Si

19. 'किसी क्रिस्टल की स्थिरता उसके गलनांक के परिमाण द्वारा प्रकट होती है' टिप्पणी कीजिए। किसी आँकडा पुस्तक से जल, एथिल एल्कोहॉल, डाइएथिल ईथर तथा मैथेन के गलनांक एकत्र करें। इन अणुओं को मध्य अंतराआण्विक बलों के बारे में आप क्या कह सकते है?

20. निम्नलिखित जालकों में से प्रत्येक की एकक कोष्ठिका में कितने जालक बिंदु होते है?

 1. फलक–केन्द्रित घनीय

 2. फनक–केंद्रित चतुष्कोणीय

 3. अंतःकेंद्रित

21. समझाए–

 1. धात्विक एवं आयनिक क्रिस्टलों में समानता एवं विभेद का आधार।

 2. आयनिक ठोस कठोर एवं भंगुर होते है

22. चाँदी का क्रिस्टलीकरण बिब जालक में होता है। यदि इसकी कोष्ठिका के कोरों की लंबाई 4.07 X 10^{-8}cm तथा घनत्व 10.5g.cm^{-3}.हो तो चाँदी परमाण्विक द्रव्यमान ज्ञान कीजिए।

23. क घनीय ठोस दो तत्त्वों P एवं Q से बना है। घन के कोनों पर Q परमाणु एवं अंतः केन्द्र पर P परमाणु स्थित है। इस यौगिक का सूत्र क्या है? P एवं Q की उपसहसंयोजन संख्या क्या है?

24. नायोबियम का क्रिस्टलीकरण अंतःकेंद्रिय घनीय संरचना में होता है। यदि इसका घनत्व 8.55g.cm^{-3} हो तो उसके परिमाण्विक द्रव्यमान 93 u को प्रयोग करके परमाणु त्रिज्या की गणना कीजिए।

25. विश्लेषण द्वारा ज्ञात हुआ कि निकैल ऑक्साइड का सूत्र $Ni_{0.98}O_{1.00}$ है। निकैल आयनों का कितना अंश Ni^{2+} और Ni^{3+} के रूप में विद्यमान है?

26. निम्नलिखित को p- प्रकार या n– के अर्धचालकों में वर्गीकृत कीजिए।

 1. In से डोपित Ge 2. B से डोपित Si

27. एक तत्व की कोष्ठिका की संरचना अंतः केन्द्रित घन (bcc) है। कोष्ठिका के कोर की लम्बाई 288 pm है तथा घनत्व 7.2 g cm^{-3} है। ज्ञात कीजिये कि 208 gm तत्व में कितने परमाणु है?

28. X-किरणे विवर्तन अध्ययन द्वारा पता चलस कि ताम्बा 3. 608 X 10^{-8} कोष्ठिका कोर के साथ fcc एक कोश्ठिका के रूप में क्रिस्टलीकृत होता है। एक दूसरे प्रयोग में ताम्बे का घनत्व 8.92 g cm^{-3} ज्ञात किया गया। ताम्बे का परमाण्विक द्रव्यमान ज्ञात कीजिये।

निबन्धात्मक

1. निम्नलिखित में विभेद कीजिए।

 1. षट्कोणीय और एकनताक्ष एकक कोष्ठिका।

 2. फलक केंद्रित और अंत्य–केंद्रिक एकक कोष्ठिका।

2. स्पष्ट कीजिए कि एक घनीय एकक कोष्ठिका के–

 1. कोने और 2. अंतःकेन्द्र पर उपस्थित परमाणु का कितना भाग सन्निकट कोष्ठिका से सहभाजित होता है।

3. जब एक ठोस को गरम किया जाता है तो किस प्रकार का दोष उत्पन्न हो सकता है। इससे कौन–कौन से भौतिक गुण प्रभावित होते है और किस प्रकार?

4. किस प्रकार के पदार्थों से अच्छे स्थायी चुंबक बनाए जा सकते है? लोहचुंबकीय अथवा फेरीचुंबकीय? अपने उत्तर का औचित्य बताइये।

5. यदि आपको किसी अज्ञात धातु को घनत्व एवं एकक कोष्ठिका की विमाएं ज्ञात है, तो क्या आप उसके परमाण्विक द्रव्यमान की गणना कर सकते है? स्पष्ट कीजिए।

6. निम्नलिखित युग्मों के पदों में कैसे विभेद करोगे?

 1. षट्कोणीय निविड संकुलन एवं घनीय निविड संकुलन।

 2. क्रिस्टल जालक एवं एकक कोष्ठिका।

 3. चतुष्फनकीय रिक्ति एवं अष्टफलकीय रिक्ति।

7. निम्नलिखित के लिए धातु के क्रिस्टल में संकुलन क्षमता की गणना कीजिए।

1. सरल घनीय

2. अंतः केंद्रित घनीय

3. फलक–केंद्रित घनीय।

8. यदि अष्टफलकीय रिक्ति की त्रिज्या त हो तथ निविड संकुलन में परमाणुओं की त्रिज्या R हो तो r एवं R में सम्बन्ध स्थापित कीजिए।

9. अर्धचालक क्या होते है? दो मुख्य अर्धचालकों का वर्णन कीजिए एवं उनकी चालकता–क्रियाविधि में विभेद कीजिए।

10. नानस्टॉइकियोमीट्री क्यूप्रस आक्साइड, Cu_2O, प्रयोगशाला में बनाया जा सकता है। इसमें कॉपर तथा ऑक्सीजन का अनुपात 2 : 1 से कुछ कम है। क्या आप इस तथ्य की व्याख्या कर सकते हैं कि यह पदार्थ p-प्रकार का अर्धचालक है?

11. फेरिक ऑक्साइड, आक्साइड आयन के षट्कोणीय निविड संकुलन में क्रिस्टलीकृत होता है जिसकी तीन अष्टफलकीय रिक्तियों में से दो पर फेरिक आयन होते है। फेरिक ऑक्साइड का सूत्र ज्ञात कीजिए।

12. उचित उदाहरणों द्वारा निम्नलिखित पदों को परिभाषित कीजिए।

1. शॉट्की दोष

2. फेंकेल दोष

3. अंतराकाशी

4. F-केन्द्र

13. निम्नलिखित को उचित उदाहरणों से समझाइये–

1. लोह चुंबकत्व

2. अनुचुंबकत्व

3. फेरी चुंबकत्व

4. प्रतिलोहचुंबकत्व

5. 12-16 और 13-15 वर्गो के यौगिक

6. पेरा वैद्युतता

2

विलयन (Solution)

2.1 भूमिका

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

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

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

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

2.1.1 विलयनों के प्रकार

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

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

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

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

विलयनों के प्रकार	विलेय	विलायक	उदाहरण
गैसीय विलयन	गैस	गैस	दो गैसों का मिश्रण, वायु
		द्रव	गैस वायु में जल वाष्प, द्रवों का वाष्पीकरण
		ठोस	गैस ठोसों का उर्ध्वपातन उदा. कपूर, I_2, NH_4Cl
द्रवीय	गैस	द्रव	सोड़ा जल, अमोनीकृत जल
विलयन	द्रव	द्रव	दो पूर्णतः मिश्रित द्रव, एल्कोहल जल में
	ठोस	द्रव	जल में लवण, जल में शर्करा, एल्कोहल में सल्फर
ठोस	गैस	ठोस	गैसों का ठोस धातु की सतह पर अधिशोषण। उदा०– Pd द्वार H_2का अधिशोषण
विलयन	द्रव	ठोस	पारा कापर में, पारा जिंक में
	ठोस	द्रव	मिश्र धातु Cu-Au, Zn-Cu

2.2 सान्द्रता की इकाईयाँ

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

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

$$\text{द्रव्यमान प्रतिशता} = \frac{\text{विलेय की ग्रामों में मात्रा}}{\text{विलयन की ग्रामों में मात्रा}} \times 100$$

$$= \frac{\text{विलेय की ग्रामों में मात्रा}}{\text{विलेय की ग्रामों में मात्रा} + \text{विलायक की ग्रामों में मात्रा}} \times 100$$

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

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

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

हल– ऑक्सेलिक अम्ल का द्रव्यमान = 11g

विलयन का द्रव्यमान = 500 ml × 1.1 gml^{-1} =550g

ऑक्सेलिक अम्ल का द्रव्यमान प्रतिशतता

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

2. आयतन प्रतिशतता **v/V**– विलेय एवं विलायक दोनों के द्रव अवस्था में होने पर विलयन की सान्द्रता ज्ञात करने के लिए इस विधि का प्रयोग करते है।

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

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

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

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

V_B= विलेय का आयतन (ml)

V_A= विलायक का आयतन (ml)

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

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

$$\text{द्रव्य मान आय तन \%} = \frac{\text{विलेय की ग्रामों में मात्रा}}{\text{विलयन का आयतन}} \times 100$$

उदाहरण– $2\% \frac{W}{V}$ NaCl के 500 ml. जलीय बनाने हेतु कितने ग्राम NaCl की आवश्यकता होगी?

हल :

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

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

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

अतः विलेय NaCl का द्रव्यमान = 10g

2.3 विलेयता

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

2.3.1 ठोसों की विलेयता को प्रभावित करने वाले कारक

1. विलेय ठोस एवं विलायक की प्रकृति– आयनिक ठोस, ध्रुवीय विलायक में विलेय होते है। उदाहरण NaCl, KCl, KNO_3 आदि का जल में घुलनशील होना। इसका प्रमुख कारण आयन–द्विध्रुवीय अन्तःक्रियाएँ है। विभिन्न आयनिक ठोसों की जल में विलेयता भिन्न–भिन्न होती है चूंकि वे ठोस जिनकी जालक ऊर्जा कम एवं जल योजन ऊर्जा अधिक होती है जल में अधिक विलेय होते है।

अध्रुवीय ठोस उदाहरण I_2, S_8 आदि अध्रुवीय विलायक CCl_4, CS_2 आदि में विलेय होते है।

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

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

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

लाशातालिए नियमानुसार यदि $\Delta H>0$ (शून्य) अर्थात् विलेय को विलायक में घोलने पर ऊष्मा अवशोषित होती है। तो ताप में वृद्धि पर ठोस विलेय की विलेयता में वृद्धि होगी। उदाहरण NH_4Cl, KCl, $AgNO_3$, $NaNO_3$, KI आदि।

यदि $\Delta H<0$ (शून्य) अर्थात् विलेय को विलायक में घोलने पर ऊष्मा मुक्त होती है तो ताप में वृद्धि पर ठोस विलेय की विलेयता में कमी होगी। उदाहरण NaOH, Li_2SO_4, $(CH_3COO)_2Ca$ आदि।

कुछ लवण असामान्य व्यवहार प्रदर्शित करते है। उदाहरण ग्लूबर लवण ($Na_2SO_4.10H_2O$) की विलेयता 32.4°C की तक बढ़ती है परन्तु इससे अधिक ताप पर विलेयता घट जाती है। इसका प्रमुख कारण 32.4°C पर इस लवण का क्रिस्टलन जल पृथक हो जाता है एवं यह निर्जलीय लवण हो जाता है।

2.3.2 गैसों की द्रव में विलेयता–

सभी गैसे जल में कम या अधिक सीमा तक घुलनशील होती है एवं वास्तविक विलयन बनाती है।

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

1. गैस की प्रकृति– ऐसी गैसे जो विलायक से क्रिया करती है अथवा विलयन में आयनित होती है, अधिक विलेय होती है। उदा. NH_3, HCl(g), SO_2 गैसें जल में अधिक विलेय होती है एवं क्रमशः NH_4OH, HCl(l), H_2SO_4 यौगिक बनते है।

$1cm^3$ जल में विभिन्न गैसों का अवशोषण गुणांक का घटता क्रम निम्नांकित होता है–

$NH_3>HCl>SO_2>H_2S>CO_2>C_2H_2>O_2>N_2$

N_2, O_2, CO_2 जल की अपेक्षा एथिल एल्कोहल में अधिक विलेय होती है।

O_2 रक्त में तीव्रता से विलेय होती है।

2. विलायक की प्रकृति– वे गैसे जिनमें ध्रुवीय अणु होते है, ध्रुवीय विलायकों में विलेय होती है एवं अध्रुवीय गैसे, अध्रुवीय विलायकों में विलेय होती है। उदाहरण–HCl गैस, बेंजीन द्रव की अपेक्षा जल में अधिक विलेय होती है।

3. ताप का प्रभाव– ली शतालिए सिद्धान्त के अनुसार स्थिर दाब पर, ताप में वृद्धि पर गैसों की विलेयता घटती है। चूंकि ताप बढ़ाने पर द्रव में गैस के अणुओं की स्थानान्तरण गतिज ऊर्जा बढ़ती है जिससे गैस के बाहर निकलने की प्रवृत्ति में वृद्धि होती है।

अपवाद– H_2 एवं He के घुलने पर ऊष्मा का अवशोषण होता है अतः इन गैसों की विलेयता बढ़ती है यदि ताप में वृद्धि की जाय।

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

$m \propto p$ या $m = KP$......(1) जहाँ K हैनरी स्थिरांक है। सभी (1) के आधार पर गैसों की विलेयता को साम्य दाब के सापेक्ष आरेख खींचने पर एक सीधी रेखा प्राप्त होती है।

जब विलायक के संपर्क में एक से अधिक गैसें एक साथ आती है तो प्रत्येक गैस के घुलने की मात्रा उसके आंशिक दाब के समानुपाती होती है। सभी गैसों में से एक गैस की मात्रा को उसके मोल भिन्न से ज्ञात कर सकते है अतः $x \propto p_1$ जहाँ x गैस का मोल भिन्न एंव p_1 गैस का आंशिक दाब है। $x = k^1p_1$ या $p_1=x/k^1$ या $p=kx\}k=1/k_1$

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

माना T ताप पर M अणुभार वाली mg गैस जिसका आयतन V है। साम्य दाब P विलायक के निश्चित आयतन में गैस विलेय है तो आदर्श गैस समीकरण $PV = nRT$ या

$PV = \frac{m}{M}RT$ या $V = \frac{m}{P}.\frac{RT}{M}T$ चूंकि स्थिर ताप पर हैनरी

नियमानुसार $\frac{m}{P}$ स्थिरांक एवं V= स्थिरांक

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

2.4 द्रवीय विलयनों का वाष्प दाब

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

वाष्पन $\rightleftharpoons$ संघनन

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

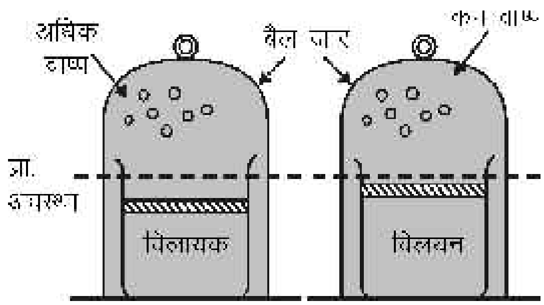
2.5 द्रव–द्रव विलयन का वाष्प दाब

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

वाष्पदाब अवनमन = $P^o - P$

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

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



चित्र 2.1

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

2.5.1 राउले का नियम

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

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

राउल के नियमानुसार

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

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

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

विलयन का वाष्पदाब $P = P_A + P_B$

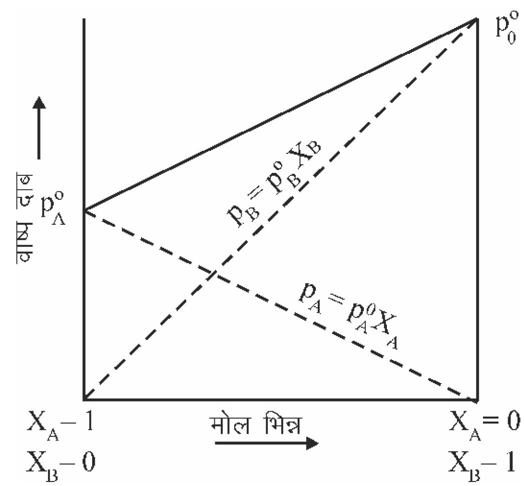
$P = P_A^o\, x_A + P_B^o\, x_B$.....(iii)

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

अतः $P = P_A^o\,(1 - x_B) + P_B^o\, x_B$

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

$P_A^o - P$ वाष्पदाब में अवनमन एवं $\frac{P_A^o - P}{P_A^o}$ वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन कहलाता है।

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

2.6 आदर्श विलयन

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

(i) यह राउल नियम का पालन करता है अर्थात् $P_A = P_A^o x_A$, $P_B = P_B^o x_B$ एवं $P = P_A + P_B$ या $P = P_A^o x_A + P_B^o x_B$

(ii) विलयन का कुल आयतन विलेय (B) तथा विलायक (A) के आयतन के योग के तुल्य होता है। $\Delta V_{(\text{मिश्रण})} = 0$ अर्थात् आयतन परिवर्तन शून्य होता है।

(iii) विलेय (B) एवं विलायक (A) के मिश्रण पर ऊष्मा का न तो अवशोषण होता हो न हो उत्सर्जन। $\Delta H_{(\text{मिश्रण})} = 0$ अर्थात् ऐंथेल्पी परिवर्तन शून्य होता है।

(iv) विलयन में A - B ससंजक बल का परिमाण, अवयवों में उपस्थित ससंजक बलों A - A एवं B - B के परिमाण के योग के बराबर हो।

(v) समान भौतिक एवं रासायनिक गुणों वाले विलेय एवं विलायक आदर्श विलयन बनाते है।

उदाहरण–

(a) n- हैक्सेन + n - हेप्टेन (एल्केन)

(b) मेथेनॉल + एथेनॉल (एल्कोहल)

(c) 1-क्लोरो ब्युटेन + 1-ब्रोमो ब्युटेन (एल्किल हैलाइड)

(d) बैंजीन + टॉलुईन (एरौमैटिक हाइड्रोकार्बन)

(e) $CCl_4 + SiCl_4$ (वर्ग 14 के क्लोराइड)

(f) एथिल क्लोराइड + एथिल ब्रोमाइड (एल्किल हैलाइड)

(g) क्लोरो बैंजीन + ब्रोमो बैंजीन (एरिल हैलाइड)

2.7 अनादर्श विलयन

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

द्विअंगी अनादर्श विलयन हेतु

(i) $P_A \neq P_A^o x_A$ एवं $P_B \neq P_B^o x_B$

(ii) $\Delta V_{(\text{मिश्रण})} \neq 0$

(iii) $\Delta H_{(\text{मिश्रण})} \neq 0$

अनादर्श विलयन दो प्रकार के होते हैं–

2.7.1 धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले अनादर्श विलयन

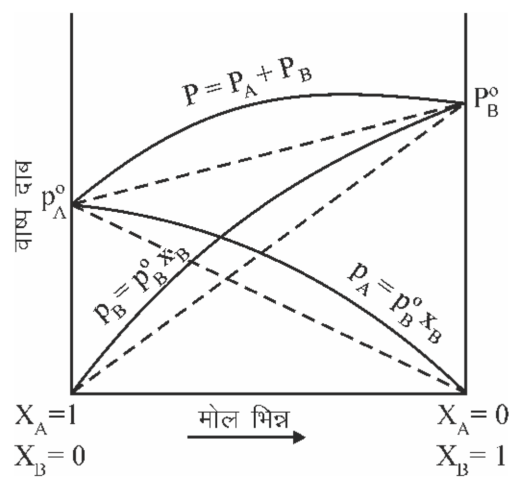
इस प्रकार के विलयन में विलायक–विलायक (A - A) और विलेय–विलेय (B - B) अंतरा आण्विक आकर्षण बल, विलायक–विलेय (A - B) अन्तरा आण्विक आकर्षण बल से प्रबल होता है।

धनात्मक विचलन के लिए

(i) $P_A > P_A^o x_A$ एवं $P_B > P_B^o x_B$

(ii) $\Delta H_{(\text{मिश्रण})}$ = धनात्मक (ऊष्माशोषी)

(iii) $\Delta V_{(\text{मिश्रण})}$ = धनात्मक (विलयन आयतन उच्च)



चित्र 2.3

धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले कुछ अनादर्श विलयनों के उदाहरण निम्नांकित है –

(i) मेथेनॉल + जल

(ii) मेथनॉल + कार्बन टेट्रा क्लोराइड

(iii) ऐथेनॉल + जल

(iv) एसीटोन + ऐथेनॉल

(v) ऐसीटोन + कार्बन डाई सल्फाइड

2.7.2 ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले अनादर्श विलयन

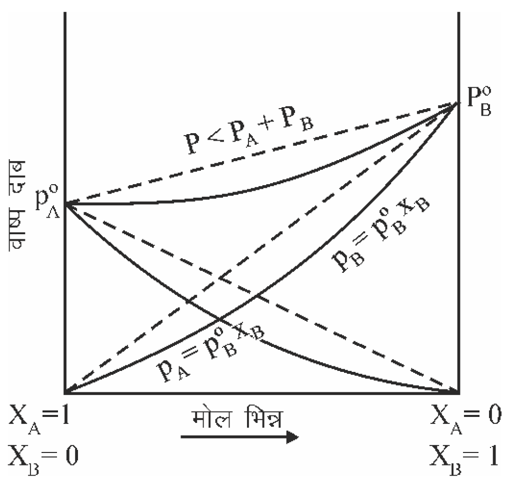
इन विलयनों में उपस्थित प्रत्येक अवयव के आंशिक दाब राउल के नियम से निर्धारित किये गए वाष्प दाब से कम होते है।

$P_A < P_A^o x_A$ एवं $P_B < P_B^o x_B$

ऋणात्मक विचलन के लिए

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

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



चित्र 2.4

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

(i) क्लोरोफार्म + एसोटोन

(ii) जल + हाइड्रोक्लोरिक अम्ल

(iii) एसीटोन + एनीलीन

(iv) मेथेनॉल + ऐसीटिक अम्ल

(v) क्लोरोफार्म + बैंजीन

2.8 स्थिर क्वांथी मिश्रण

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

अधिकतम वाष्पदाबी एवं निम्नतम क्वथनांकी मिश्रण– इसमें मिश्रण का स्थिर क्वथनांक उसके किसी भी अवयव के क्वथनांक से कम हेता है। यह धनात्मक विचलन वाला एक अनादर्श विलयन होता है। उदाहरणार्थ– जल + एथेनॉल एवं एथेनॉल + क्लोरोफॉर्म आदि।

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

2.9 अणुसंख्यक गुणधर्म एवं आणविक द्रव्यमान की गणना

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

(i) वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन

(ii) क्वथनांक में उन्नयन

(iii) हिमांक में अवनमन

(iv) परासरण दाब

2.9.1 वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन

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

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

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

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

राउले के नियम से

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

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

तनु विलयनों में $\frac{W_B}{M_B} <<< \frac{W_A}{M_A}$ अतः उपरोक्त समीकरण में हर भाग में $\frac{W_B}{M_B}$ को हम नगण्य मान सकते है।

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

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

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

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

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

(बेंजीन का मोलर द्रव्यमान = 78 ग्राम मोल$^{-1}$)

हल– दिया गया है– $P^o_{C_6H_6}$ = 0.850 बार विलयन का वाष्प दाब P_A = 0.845 बार

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

M_B= ?

$$M_B = \frac{W_B \times M_{C_6H_6}}{W_{C_6H_6}} \frac{P^o_{C_6H_6}}{P^o_{C_6H_6} - P_A}$$

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

2.9.2 क्वथनांक में उन्नयन

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

हम जानते है कि किसी अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन का वाष्पदाब कम होता है। अतः विलयन का वाष्पदाब, वायुमण्डलीय दाब के बराबर लाने के लिए अधिक ताप की आवश्यकता होगी अर्थात् विलयन का क्वथनांक शुद्ध विलायक के क्वथनांक से अधिक हो जाता है।

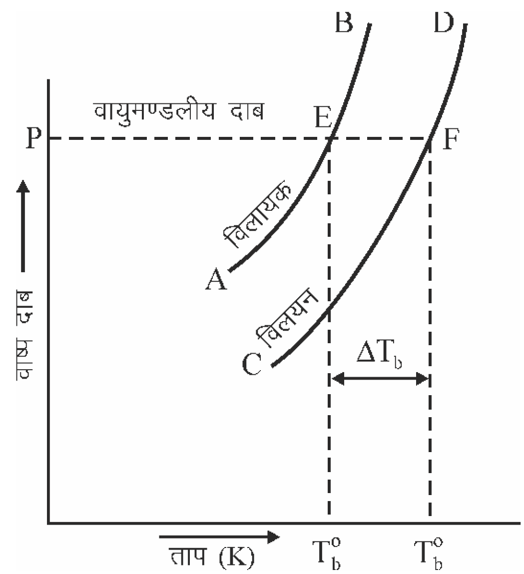
चित्र में एक अवाष्पशील विलेय से बने विलयन और शुद्ध विलायक के वाष्प दाब और ताप के मध्य आरेख दर्शाया गया है।

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

क्वथनांक में उन्नयन $\Delta T_b = T_b - T_b^o$

चित्र से यह स्पष्ट है कि

$T_b \propto \Delta P$



चित्र 2.5

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

$\Delta P \propto x_B$ (x_B= विलेय की मोल भिन्न)

$\Delta T_b \propto x_B$

$\Delta T_b = K x_B$

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

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

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

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

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

$\Delta T_b = K_b.m$

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

क्वथनांक उन्नयन एवं अवाष्पशील पदार्थ के अणुभार में संबंध–

हम जानते है–

$\Delta T_b = K_b.m$

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

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

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

यहाँ W_B = विलेय का भार

M_B = विलेय का अणुभार

W_A = विलायक का भार

K_b = मोलल क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक है।

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

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

यहाँ M_A = विलायक का अणुभार

R = गैस स्थिरांक

T_b = विलायक का क्वथनांक

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

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

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

दिया हुआ है– K_b=2.53 K Kg mol^{-1}

ΔT_b=354.11-353.23=0.88 K

W_B = 1.80 ग्राम

W_A = 90 ग्राम

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

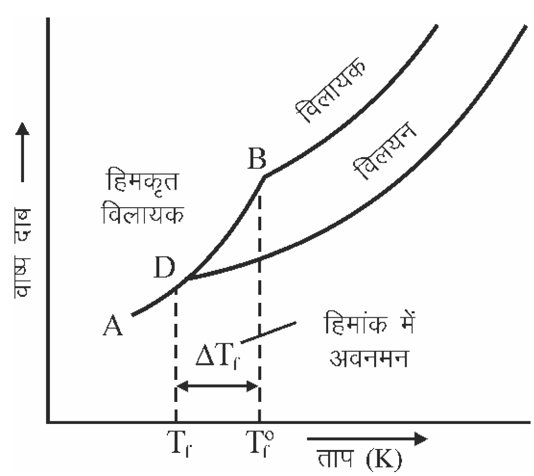
= 58 ग्राम मोल $^{-1}$

2.9.3 हिमांक में अवनमन

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

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

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



चित्र 2.6

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

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

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

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

$\Delta P \propto x_B$ (x_B= विलेय की मोल भिन्न)

$\Delta T_f = Kx_B$

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

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

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

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

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

$\Delta T_f = K_f.m$

यहाँ m = विलयन की मोललता तथा K_f मोलल हिमांक अवनमन स्थिरांक कहलाता है।

हिमांक अवनमन एवं अवाष्पशील पदार्थ के अणुभार में संबंध

हम जानते है–

$\Delta T_f = K_f.m$

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

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

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

यहाँ W_B = विलेय का भार

M_B = विलेय का अणुभार

W_A = विलायक का भार

K_f = मोलल हिमांक अवनमन स्थिरांक है।

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

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

यहाँ M_A = विलायक का अणुभार

T_f = विलायक का हिमांक

R = गैस स्थिरांक

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

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

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

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

दिया हुआ है।

K_f = 6.8 K Kg मोल $^{-1}$

ΔT_f = 0.68 K

W_B = 25.6 ग्राम

W_A = 1000 ग्राम

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

$= 256$

माना सल्फर का अणुसूत्र Sx है।

अतः अणुभार $= x \times 32$

एवं $x \times 32 = 256$

$x = 8$

सल्फर का अणुसूत्र S_8 है।

2.10 विसरण (Diffusion)

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

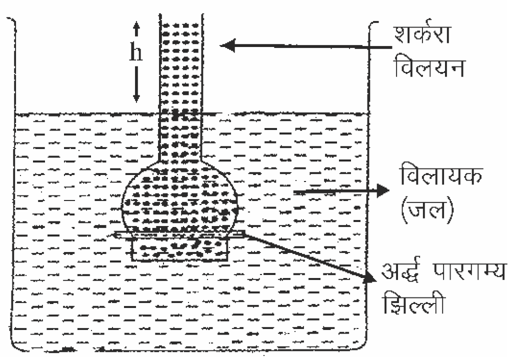
वह प्रक्रम जिसमें उच्च सान्द्रता वाले क्षेत्र से अणुओं का निम्न सान्द्रता क्षैत्र की ओर गमन हो, विसरण कहलाता है।

2.10.1 परासरण (Osmosis)

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

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

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



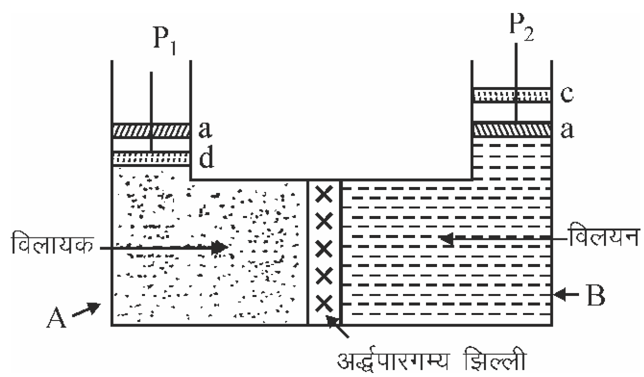
चित्र 2.7

2.11 परासरण दाब (Osmotic pressure)

चित्र के अनुसार एक आयताकार पात्र लेते है। पात्र दो समान भागों में अर्द्धपारगम्य झिल्ली द्वारा पृथक होता है। दोनों पात्र में पिस्टन P_1 व P_2 लगे होते है। पात्र के दो भाग A एवं B को क्रमशः विलायक और विलयन से भरते है। परासरण के कारण विलायक के अणु, विलयन की ओर अर्थात् A भाग से B भाग में प्रवेश करते है। जिससे पिस्टन P_2 ऊपर की ओर उठने लगता है तथा P_1 नीचे की ओर जाता है। अब पिस्टन P_2 को मूल अवस्था में लाने हेतु एवं साम्य स्थापित करने हेतु बाह्य दाब प्रयुक्त करते है। बाह्य दाब, विलयन के परासरण को रोकने के लिए आवश्यक होता है। यह परासरण दाब के तुल्य है।

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

परासरण दाब को π द्वारा व्यक्त करते है।



चित्र 2.8

2.11.1 परासरण दाब के नियम–

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

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

$\pi \propto C \quad \because \quad \textit{सान्द्रता} = \dfrac{1}{\textit{तनुता}(v)}$

अतः $\pi \propto \dfrac{1}{V}$

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

$\pi \propto T$

उपरोक्त दोनों नियमों को मिलाने पर

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

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

$\pi V = ST$ 1 मोल हेतु

$\pi V = nST$ n मोल हेतु

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

$$\pi V = nRT$$

2.11.2 परासरण दाब एवं विलेय का अणुभार

$$\pi V = nRT$$

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

विलेय के मोल $n = \frac{W_B}{M_B}$

यहाँ W_B = विलेय का भार

M_B = विलेय का अणुभार

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

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

उदाहरण– 27°C ताप पर युरिया के $\frac{M}{10}$ विलयन का परासरण दाब ज्ञात कीजिए।

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

हल– $\pi V = nRT$

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

$$\pi = CRT$$

दिया है C = सान्द्रता = $\frac{1}{10}$ मोल R = 0.0821 वायुमण्डल लीटर K^{-1} मोल$^{-1}$

$$T = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$\pi = \frac{1}{10} \times 0.0821 \times 300$$

= 2.46 वायुमंडल

2.11.3 समपरासरी विलयन–

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

2.11.4 अतिपरासरी विलयन–

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

2.11.5 अल्प परासरी विलयन–

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

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

हल– परासरण दाब

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

4% युरिया विलयन का परासरण दाब

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

∵ युरिया का संरचनात्मक सूत्र NH_2CONH_2 एवं अणुभार 60 ग्राम है।

12% यौगिक A का परासरण दाब

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

समपरासरी विलयन के परासरण दाब समान होते है।

अतः $\pi_1 = \pi_2$

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

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

M = 180 ग्राम = यौगिक A का अणुभार

2.12 असामान्य आणविक द्रव्यमान

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

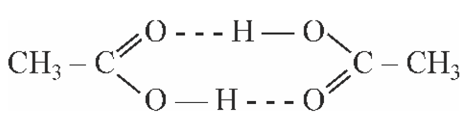
(i) विलयन तनु है और राउले नियम का पालन करता है।

(ii) विलयन में विलेय न तो वियोजित होता हो एवं विलेय का संगुणन नहीं होता है।

यदि विलेय को विलायक में घोलने पर उसका आयनन अथवा वियोजन होता है या संगुणन होता है तो विलयन में कणों की संख्या में वृद्धि और कमी होती है और अणुसंख्यक गुणों में परिवर्तन से विलेय का अणुभार, वास्तविक अणुभार से भिन्न प्राप्त होता है। इस अणुभार को असामान्य अणुभार कहते है। उदाहरण के लिए NaCl, $CaCl_2$, $K_4[Fe(CN)_6]$ के 1 मोल को जल में घोला जाए एवं आयनन 100% है तो इनके एक मोल से क्रमशः 2, 3, 5 मोल आयन प्राप्त होते है।

चूंकि अणुसंख्यक गुण अणुभार के व्युत्क्रमानुपाती होते है अतः उपरोक्त यौगिकों के अणुभार वास्तविक से क्रमशः $\frac{1}{2},\frac{1}{3},\frac{1}{5}$ भाग प्राप्त होते है।

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



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

2.12.1 वान्टहॉफ गुणांक

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

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

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

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

यदि

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

$i>1$ विलेय का आयनन होता है।

$i<1$ विलेय का संगुणन होता है।

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

(i) वाष्पदाब आपेक्षिक अवनमन

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

(ii) क्वथनांक में उन्नयन

$$\Delta T_b=iK_bm$$

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

(iii) हिमांक में अवनमन

$$\Delta T_f=iK_fm$$

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

(iv) परासरण दाब

$$\pi=icRT$$

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

2.12.2 वान्टहॉफ गुणांक (i) तथा आयतन की मात्रा (∝) में संबंध

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

प्रारम्भ में मोलों की संख्या – $\underset{1}{A} \rightleftharpoons \underset{0}{nB}$

आयनन के पश्चात् मोलो की संख्या $1 - \propto + n\propto$

विलेय के प्रेक्षित मोलो की संख्या $= 1 - \propto + n\propto$

$= 1 + \propto (n - 1)$

विलेय के सैद्धान्तिक मोलो की संख्या = 1

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

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

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

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

हल– $\pi = icRT$

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

एवं $\propto = \frac{46}{100}$, आयनिक यौगिक $K_4[Fe(CN)_6]$ हेतु $n = 5$

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

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

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

$= 6.98$ वायुमंडल

2.12.3 वान्टहॉफ गुणांक तथा संगुणन की मात्रा (∝) में संबंध–

माना विलेय के n अणु संगुणित होकर एक अणु बनाते है तथा संगुणन की मात्रा ∝ है।

प्रारम्भ में मोलो की संख्या $\underset{1}{nA} \rightleftharpoons \underset{0}{An}$

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

विलेय के प्रेक्षित मोलो की संख्या $= 1 - \propto + \propto/n$

विलेय के सैद्धान्तिक मोलो की संख्या = 1

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

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

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

$in = n - n\propto + \propto$

$in - n = \propto - n\propto$

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

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

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

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

हल– $M_{B\text{प्रेक्षित}} = \frac{K_f}{\Delta T_f} \times \frac{W_B}{W_A} \times 100$

दिया हुआ है

$K_f = 5.1$ K Kg मोल$^{-1}$

$\Delta T_f = 0.317$ K

$W_B = 0.3$ ग्राम

$W_A = 20$ ग्राम

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

$M_{B\text{प्रेक्षित}} = 241$

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

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

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

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

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