

* विद्ययन : — दो या दो से अधिक भागों में क्रिया नहीं करने वाले पदार्थों का समान मिश्रण प्रयोग संघटन सीमान्तगत परिवर्तनशील होता है। विद्ययन कहलाता है।

पदार्थ जो विद्ययन बनाते हैं, इनके घटक कहलाते हैं। दो घटकों युक्त विद्ययन द्विअंगी विद्ययन कहलाता है। तीन तथा चार घटकों युक्त विद्ययन क्रमशः त्रिअंगी तथा चतुर्अंगी विद्ययन कहलाते हैं।

विद्ययन के दो घटक होते हैं : —

1. विलायक (Solvent)
2. विलय (Solute)

[विलय + विलायक = विद्ययन]

1. विलायक : — विद्ययन का वैसा घटक (a) जिसकी भौतिक अवस्था कारणानी विलयन के समान होती है।

(b) जो विद्ययन में अधिक मात्रा में उपस्थित रहता है, विलायक कहलाता है।

2. विलय : — द्विअंगी विद्ययन का वैसा घटक जो कम मात्रा में उपस्थित रहता है, विलय कहलाता है।

* विलयनों के प्रकार : —
विलायक तथा विलेय की प्रकृति के आधार पर विलयन को अग्रलिखित वर्गों में विभाजित कर सकते हैं। —

विलयनों के प्रकार	विलायक	विलेय	उदाहरण
गैसीय	गैस	गैस	O_2 तथा N_2 गैस का मिश्रण
विलयन	गैस	द्रव	हवा में जलवाष्प, अमोनियाकृत जल, सोडा वाटर
	गैस	ठोस	ठोस में गैस उद्वपातन (हवा में कपूर), धुआँ
द्रव विलयन	द्रव	गैस	जल में धुआँ O_2 गैस
	द्रव	द्रव	जल में C_2H_5OH
ठोस विलयन	द्रव	ठोस	जल में धुआँ ज्यूकोप
	ठोस	गैस	प्लैटिनम पर हाइड्रोजन का आद्यशोषण
	ठोस	द्रव	सोना में पारा, क्रिस्टलन जल
	ठोस	ठोस	ताँबे में जिंक (पीतल) या अन्य मिश्रधातु

* विलयनों की सांद्रता को व्यक्त करना : —
विलयनों की सांद्रता को निम्नलिखित प्रकार से व्यक्त कर सकते हैं : —

1. द्रव्यमान प्रतिशत : —
प्रति 100 ग्राम विलयन में उपस्थित विलेय की ग्राम में भाग को द्रव्यमान प्रतिशत कहते हैं।

उतः द्रव्यमान - प्रतिशत = $\frac{\text{विलेय का भार (ग्राम में)}}{\text{विलयन का भार (ग्राम में)}} \times 100$

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

2. आयतन प्रतिशतः —
"विलयन के 100 भाग में विलेय का आयतानुसार उपस्थित भाग का आयतन प्रतिशत (v/v) कहते हैं।"

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

3. द्रव्यमान - आयतन प्रतिशतः —
"विलयन के 100 ml में उपस्थित विलेय का द्रव्यमान विलयन का द्रव्यमान - आयतन प्रतिशत कहलाता है।"

$$\text{द्रव्यमान-आयतन प्रतिशत} = \frac{\text{विलेय की मात्रा}}{\text{विलयन का आयतन}} \times 100$$

4. पार्ट्स प्रात मिलियनः —
जब विलयन में विलेय की अल्प अल्प मात्रा में उपस्थित रहना है, तो यह अत्यधिक तन होता है, एवं इसकी सांद्रता को पार्ट्स प्रात मिलियन (ppm) में व्यक्त करते हैं।

("विलयन के 10⁶ भाग में उपस्थित विलेय के ग्राम में भार को विलयन की ppm में सांद्रता कहते हैं।")

ppm में सांद्रता = $\frac{\text{विलय का ग्राम में भार}}{\text{विलयन का आयतन}} \times 10^6$

ppm को $\mu\text{g/mL}$ या mg/L भी कह सकते हैं।

उ० **मोल-अंश** या **मोल प्रभाज** : —
"किसी विलयन में उपस्थित किसी अवयव का मोल प्रभाज उसके मोलों की संख्या तथा सभी अवयवों के कुल मोलों की संख्या का अनुपात है।"

इसे x से सूचित करते हैं, मान लिया कि किसी विलयन में दो अवयव A तथा B हैं, w_1 एवं w_2 का w_1 ग्राम तथा B का w_2 ग्राम उपस्थित है।

\therefore A के मोलों की संख्या, $n_A = \frac{w_A}{M_A}$

तथा B के मोलों की संख्या, $n_B = \frac{w_B}{M_B}$

जहाँ M_A एवं M_B क्रमशः A तथा B के आणविक द्रव्यमान हैं।

अतः A का मोल प्रभाज, $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$

B का मोल प्रभाज, $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$

विलयन में उपस्थित सभी घटकों के मोल प्रभाज का योगफल एक के बराबर होता है।

$$x_A + x_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

6. मोलरता :-

विलयन के 1 लीटर आयतन में उपस्थित विलेय के मोल को संख्या को उस विलयन की मोलरता कहते हैं।
इसे M से सूचित करते हैं।

$$* \text{ मोलरता } (M) = \frac{y}{V \times x}$$

= $\frac{\text{विलेय का ग्राम में द्रव्यमान}}{\text{विलेय का ग्राम मोलर द्रव्यमान} \times \text{विलयन का लीटर में आयतन}}$

$$* \text{ मोलरता } (M) = \frac{y}{W} \times \frac{1}{x} = \frac{\text{विलेय का ग्राम में मोल}}{\text{विलयन का लीटर में आयतन}} = \text{ग्राम मोल / लीटर}$$

$$* \text{ मोलरता } (M) = \frac{y}{x} \times \frac{1}{W} = \frac{\text{ग्राम / लीटर}}{W}$$

\therefore ग्राम / लीटर = मोलरता \times विलेय का आणविक द्रव्यमान

वैसा विलयन जिसकी मोलरता एक होता है, मोलर विलयन कहलाता है।

वैसा विलयन के प्रति लीटर में विलेय का एक मोल उपस्थित रहता है, मोलरता को उकाई मोल लीटर - 1 होता है।

मौल्यता विलयन के ताप के साथ परिवर्तित होता है, क्योंकि यह आयतन पर निर्भर होता है।

* विलयन की मौल्यता :
तनुता के पूर्व = तनुता के पश्चात्

$$m_1 v_1 = m_2 v_2$$

जहाँ m_1 = तनुता के पूर्व विलयन की मौल्यता

v_1 = तनुता के पूर्व विलयन का आयतन

m_2 = तनुता के पश्चात् विलयन की मौल्यता

v_2 = तनुता के पश्चात् विलयन का आयतन

* शुद्ध जल की मौल्यता की गणना : —
(जल का घनत्व = 1 g ml^{-1})

मान लिया कि जल का आयतन = 1000 ml

$$\therefore 1000 \text{ ml जल का द्रव्यमान} = \text{आयतन} \times \text{घनत्व}$$

$$= 1000 \times 1 = 1000 \text{ g}$$

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

$$\therefore \text{शुद्ध जल की मौल्यता} = \frac{\text{जल के मोल}}{\text{आयतन लीटर में}}$$

$$= \frac{55.5}{1} = 55.5 \text{ m}$$

* सामान्यता :-
" विलयन के लीटर में उपस्थित विलेय के ग्राम तुल्यांक का संख्या को उसका सामान्यता कहते हैं। इस N से सूचित करते हैं।

$$\text{सामान्यता (N)} = \frac{\text{विलेय का ग्राम में द्रव्यमान (y)}}{\text{विलेय का ग्राम समतुल्य भार (gEW) \times \text{विलयन का आयतन (L)}}$$

$$\begin{aligned} \text{सामान्यता (N)} &= \frac{y}{E} \times \frac{1}{x(L)} \\ &= \frac{\text{ग्राम समतुल्य}}{\text{लीटर}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{सामान्यता} &= \frac{y}{x} \times \frac{1}{E} \\ &= \frac{g/L}{\text{समतुल्य भार}} \end{aligned}$$

$$\therefore g/L = \text{सामान्यता (N)} \times \text{समतुल्य भार (E)}$$

* वैसा विलेय जिसकी सामान्यता एक होती है, सामान्य विलयन कहलाता है।

सामान्यता तथा मोलरता में संबंध :-

$$\text{सामान्यता} = \frac{\text{मोलरता} \times \text{मोलर द्रव्यमान}}{\text{समतुल्य द्रव्यमान}}$$

$$\text{मोलरता} = \frac{\text{सामान्यता} \times \text{समतुल्य द्रव्यमान}}{\text{मोलर द्रव्यमान}}$$

* मौल्यता : —

1000 ग्राम या किसी ग्राम विलायक में उपस्थित विलेय के मौलों को संख्या को उसकी मौल्यता कहते हैं। इसे m से सूचित करते हैं।

अतः $1000g$ विलायक में $w \times 1000$ विलेय उपस्थित है। $w \times x$ ग्राम मौल में

* मौल्यता (m) = $\frac{\text{विलेय का द्रव्यमान (g)} \times 1000}{\text{विलेय का } GMM \times \text{विलायक का भार (g)}}$

* विलायक के प्रति $1000g$ में विलेय का 1 मौल उपस्थित रहता है, तो इसका 1 होता है एवं इसे मौल विलयन कहते हैं।

* मौल्यता की इकाई मौल प्रति किसी ग्राम ($mol\ kg^{-1}$) होता है।

* विलयन की मौल्यता ताप के साथ परिवर्तित नहीं होता है।

* विलेयता : —
दिए गये ताप पर $100g$ विलायक में संतृप्त विलयन बनाने के लिए $100g$ विलेय की आवश्यक मात्रा विलेयता कहलाती है।

किसी ठोस में द्रव विलेयता को प्रभावित करने वाले कारक : —

विद्युत विद्युतक में लोस विलेय की विलेयता निर्धारित कारकों पर निर्भर करता है।

1. विलेय तथा विलायक की प्रकृति :
इसके लिए सर्वोत्तम नियम है कि "समान-समान की धीलता है" इसका अर्थ है कि ध्रुवीय विलायक ध्रुवीय लोस (जैसे आथानिक या गैरिक) जल में विलेय होते हैं तथा अध्रुवीय विलायक अध्रुवीय विलेय की धीलता है। इसी कारण सोडियम क्लोराइड (आथानिक) जल (ध्रुवीय धीलक) में धुलनशील है। जबकि क्लोरसन तेल में अधुलनशील है।

2. ताप :
लोसों का दूध में विलेयता पर ताप का महत्वपूर्ण प्रभाव पड़ता है। जब विलयन के निर्माण में गतिक साम्य स्थापित होता है।
विलेय + विलायक \rightleftharpoons विलयन
सामान्यतः यदि विलयन लगभग है और धुलने की प्रक्रिया ऊष्माक्षेपी ($\Delta_{sol} H > 0$) है, तो ताप बढ़ाने पर विलेयता बढ़ती है।

यदि धुलन की प्रक्रिया ऊष्माक्षेपी ($\Delta_{sol} H < 0$) है, तो ताप बढ़ाने पर विलेयता घटती है। यह प्रायोगिक दृष्टिकोण से भी सत्य पाया गया है।

अध्माक्षीपी प्रक्रिया :
* ताप वृद्धि पर विलेयता घटती है।
जैसे : - Na_2SO_4 (निर्मल), CaO , CaSO_4 आदि।

अध्माशीघी प्रक्रिया :
* ताप वृद्धि पर विलेयता बढ़ती है,
जैसे : - NH_4Cl , NaNO_3 , KNO_3 आदि।

दाब का प्रभाव :
* ठोसों के रूप में विलेयता पर दाब का कोई
साथक प्रभाव दर्शाने को नहीं मिलता है।
इसका कारण यह है कि ठोस तथा रूप
होना असंपीड़्य होते हैं, रूप विलेयता
पर दाब का प्रभाव नहीं पड़ता है।

गैस की विलेयता को प्रभावित करने वाले
कारक : —

1. गैस तथा विलायक की प्रकृति : —
आसानी से द्रवीभूत होने वाले गैसों जल
में अधिक द्रव्यनशील होते हैं। द्रवीय
गैसों जल में अधिक विलेय होते हैं।
जुबक अद्रवीय विलायकों जैसे : —
बैजिन आदि में कम कम विलेय होते
हैं।

2. ताप का प्रभाव : — घुलने की प्रक्रिया में
गैसों के आयतन में संकुचन होता है,
तथा ऊष्मा उत्सृजित होती है।
अतः ताप वृद्धि पर गैसों की विलेयता
घटती है।

3. दाब का प्रभाव :- किसी विशिष्ट द्रव में किसी गैस की विलेयता दाब बढ़ाने पर बढ़ती है।

हेनरी नियम :- स्थिर ताप पर किसी द्रव्य अथवा द्रव में किसी गैस की विलेयता आरोपित दाब के समानुपाती होता है।

$$[S] \propto P$$

या, $[S] = K_H P$

जहाँ, $[S]$ = गैस की विलेयता

K_H = हेनरी नियतांक

P = गैस का आंशिक दाब

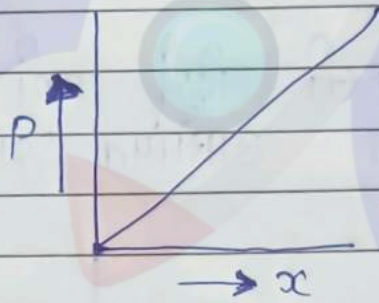
यदि गैस की विलेयता को उसके मूल प्रभाज के रूप में प्रदर्शित किया जाता है तब "किसी विलयन में गैस का आंशिक दाब विलयन में गैस के मूल प्रभाज के समानुपाती होता है।"

अतः $P \propto x$ गैस का आंशिक दाब
जहाँ, P = गैस का आंशिक दाब
 x = गैस का मूल प्रभाज

$\therefore P = K_H x$
जहाँ, K_H हेनरी नियतांक है।

$$K_H = \frac{P}{x} = \frac{\text{गैस का आंशिक दाब}}{\text{गैस का मूल प्रभाज}}$$

विलयन में गैस के आंशिक दाब तथा मूल प्रभाव के बीच आफ र्वीचन पर निम्नांकित रेखा प्राप्त होती है जो मूल बिन्दु से गुजरती है।



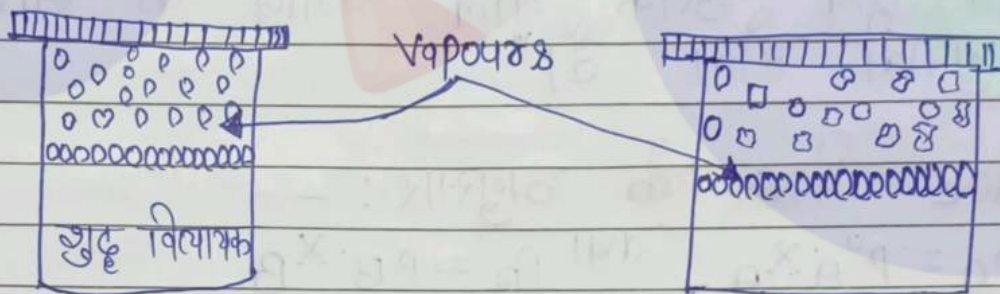
*** हेनरी नियम का अनुप्रयोग :**

1. सॉफ्ट ड्रिंक तथा सोडा वाटर में CO_2 की विलयता बढ़ाने के लिए बोतल को उच्च दाब पर पैक किया जाता है। उच्च दाब को र्वीचन पर विलयन के उपर CO_2 का आंशिक दाब कम हो जाता है और गैस विलयन से छुलपुल्य के रूप में निकलने लगती है।

2. अल्थाधिक अँचूई पर सतही स्थानों को अपेक्षा आक्सीजन (O_2) का आंशिक दाब कम होता है। फलतः इन स्थानों पर रहने वाले ज्यों रूप आरोग्य के खूब खूब अतर्का में O_2 की सांद्रता निम्न होने लगती है। जिस कारण आरोग्य कमजोरी रूप स्पष्ट रूप से साक्ष्य में भी कठिनाई सहसुरन लगती है। इन लक्षणों का र्वनाक्रिसथा के नाम से जाना जाता है।

* द्रव विद्युतों का आंशिक दाब : —

"वह प्रक्रिया जिसके द्वारा द्रव के अणु वाष्प अवस्था प्राप्त कर लेते हैं, वाष्पन कहलाता है, तथा इसकी विपरीत क्रिया जिसमें वाष्प अवस्था द्रव अवस्था में बदल जाती है संघनन कहलाता है।"



"निश्चित ताप पर वाष्प एवं द्रव के बीच साम्यावस्था में वाष्प द्वारा आरोपित दाब वाष्प दाब कहलाता है।"

* द्रव के वाष्प दाब को प्रभावित करने वाले कारक

1. द्रव की प्रकृति : — निम्न अन्तराण्विक बलों वाले द्रव उड़नशील होते हैं तथा उनका वाष्प दाब अधिक होता है।

2. ताप : — ताप बढ़ने से द्रव का वाष्प-दाब बढ़ता है, क्योंकि अधिक ताप से अणुओं की गतिज ऊर्जा बढ़ता है एवं अणु अधिक संख्या में वाष्पित होते हैं। अतः द्रव का वाष्प-दाब बढ़ जाता है।

* राउल्ट का नियम :
 फ्रेंच रसायनज्ञ राउल्ट ने 1886 में विलयन के घटकों के वाष्प दाब एवं मूल प्रभाप के बीच सम्बन्ध स्थापित किया, जिसे राउल्ट नियम कहते हैं। इसके अनुसार, "स्थिर ताप पर वाष्पशील द्रवों के विलयन में प्रत्येक अवयव का आंशिक वाष्प दाब उसके मूल प्रभाप के सीधा समानुपाती होता है।"

राउल्ट नियम के अनुसार : —

$$P_A = P^{\circ}_A \cdot X_A \quad \text{तथा} \quad P_B = P^{\circ}_B \cdot X_B$$

डाएलन के आंशिक दाब नियम के अनुसार,

$$P_{\text{कुल}} = P_A + P_B$$

P_A एवं P_B का मान रखने पर,

$$P_{\text{कुल}} = P^{\circ}_A \cdot X_A + P^{\circ}_B \cdot X_B$$

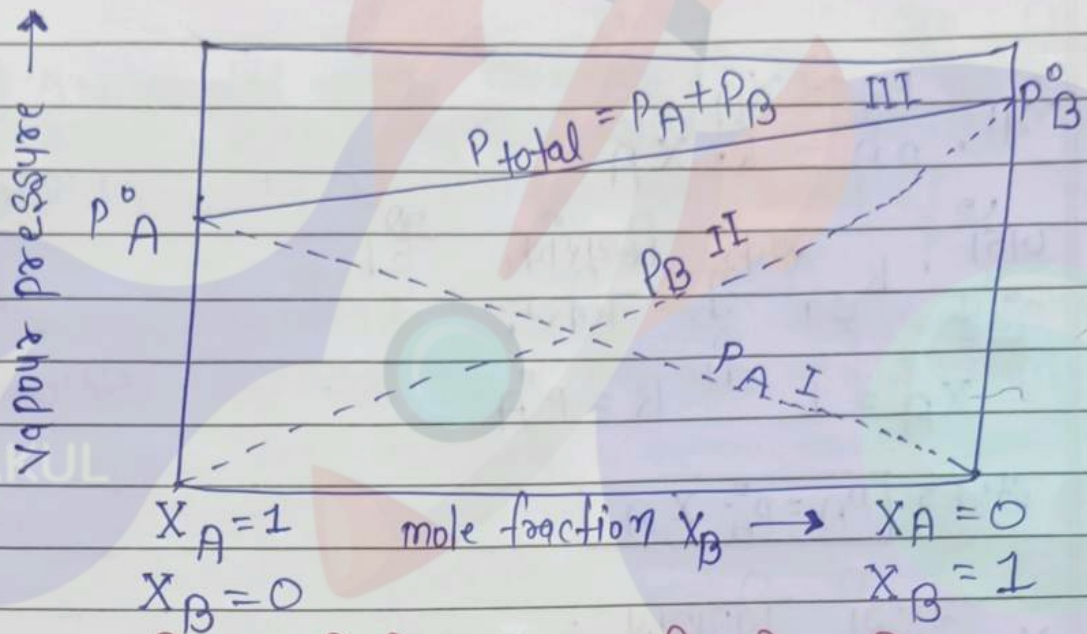
$$= P^{\circ}_A (1 - X_B) + P^{\circ}_B \cdot X_B \quad (\because X_A + X_B = 1)$$

$$= P^{\circ}_A - P^{\circ}_A \cdot X_B + P^{\circ}_B \cdot X_B$$

$$P_{\text{कुल}} = P^{\circ}_A + (P^{\circ}_B - P^{\circ}_A) X_B$$

इसी प्रकार, $X_B = 1 - X_A$ रखने पर,

$$P_{\text{कुल}} = P^{\circ}_B + (P^{\circ}_A - P^{\circ}_B) X_A$$



* उड़नशील वैसे का द्रवों में विलयन एवं उनके वाष्प दाब : —

इस संदर्भ में राउल्ट ने एक नियम प्रतिपादित किया है, जिसके अनुसार "उड़नशील विलययुक्त किसी विलयन का वाष्प दाब विलयक के मूल प्रभाव के समानुपाती होता है।"

यदि किसी विलयन में दो घटक A (उड़नशील विलयक) तथा B (उड़नशील विलय) हैं तो विलयन का मूल प्रभाव है

विलयन में विलयक का वाष्प-दाब \propto विलयक का मूल प्रभाव.

यदि उड़नशील विलय युक्त विलयन में विलयक का वाष्पदाब P_A है तथा इसका मूल प्रभाव X_A है, तो राउल्ट नियम के अनुसार,

या, $P_A \propto X_A$
 या, $P_A = k \cdot X_A$

जहाँ, k एक स्थिरांक है।
 शुद्ध द्रव के लिए,
 $X_A = 1$ तो $k = P_A^\circ$

अतः $P_A = P_A^\circ \cdot X_A$

* आदर्श विलयन :
 वैसा विलयन जो शुद्धता तथा ताप के सम्पूर्ण रेंज में राउल्ट नियम का पालन करता है तथा घिसके निर्माण में स्थैर्य रूप आयतन में कोई परिवर्तन नहीं होता है, आदर्श विलयन कहलाता है।

अतः आदर्श विलयन के लिए अतः है :

1.) यह राउल्ट नियम के अनुसार पालन करता है, अर्थात् $P_A = P_A^\circ \cdot X_A$ तथा
 $P_B = P_B^\circ \cdot X_B$

2.) $\Delta H_{\text{mixing}} = 0$, चूँकि दोनों घटकों के मध्य आकर्षण बलों के परिणाम में कोई परिवर्तन नहीं होता है। इस कारण ΔV_{mixing} का मान्य शून्य होता है।

3) $\Delta V_{\text{mixing}} = 0$, आदर्श विलयन में विलयन का आयतन घटकों के आयतन का योगफल होगा।

जैसे: — निम्नलिखित घटकों के विलयन लगभग आदर्श विलयन का आचरण प्रदर्शित करते हैं।

- (a) n -हेप्टेन तथा n -हेक्सेन
- (b) क्यारीबेन्जीन तथा प्रीमिबेन्जीन
- (c) बेन्जीन तथा टॉल्बेन
- (d) एथिल प्रोमाइड तथा एथिल आथोडाइड
- (e) CCl_4 तथा SiCl_4

* अनादर्श विलयन: — ऐसा विलयन जो राउल्ट नियम का पालन नहीं करता है तथा जिसके मिश्रण में स्थैर्य तथा आयतन में परिवर्तन होता है, अनादर्श विलयन कहलाता है।

अतः अनादर्श विलयन की विशेषताएँ हैं।

1.) राउल्ट नियम से विलयन प्रदर्शित करता है।

अर्थात् $P_A \neq P_A^\circ \cdot X_A$ तथा $P_B \neq P_B^\circ \cdot X_B$

2) $\Delta H_{\text{mixing}} \neq 0$

3) $\Delta V_{\text{mixing}} \neq 0$

आदर्श विलयन को दो वर्गों में बाँटा गया है—

- 1.) धनात्मक विचलन दर्शाने वाले विलयन: —
- 2.) ऋणात्मक विचलन दर्शाने वाले विलयन: —

1. धनात्मक विचलन दर्शाने वाले विलयन: —
 धनात्मक विचलन वाले अनादर्श विलयनों के लिए निम्नलिखित विशेषताएँ हैं: —

1. $P_A > P_A^\circ \cdot X_A$ तथा $P_B > P_B^\circ \cdot X_B$
2. $\Delta H_{\text{mixing}} = +ve$
3. $\Delta V_{\text{mixing}} = +ve$

जैसे: —

1. सल्फ्यूरिडहाइड्रट तथा कार्बन डाइसल्फाइड
2. बेंजीन तथा सस्तीटोन
3. कार्बन टेट्राक्लोराइड तथा बेंजीन
4. जल तथा एथेनॉल
5. क्लोरोफॉर्म तथा एथेनॉल

2. ऋणात्मक विचलन दर्शाने वाले विलयन: —
 ऋणात्मक विचलन दर्शाने वाले विलयन के लिए निम्नलिखित विशेषताएँ हैं: —

1. $P_A < P_A^\circ \cdot X_A$ तथा $P_B < P_B^\circ \cdot X_B$
2. $\Delta H_{\text{mixing}} = -ve$
3. $\Delta V_{\text{mixing}} = -ve$

जैसे: —

- a). सल्फ्यूरिक अम्ल तथा प्यूरीडिन
- b). क्लोरोफॉर्म तथा सस्तीटोन
- c). जल तथा HCl

1. क्लोरोफॉर्म तथा ब्रॉमिन
2. सल्फूरिक तथा सल्फ्यूरिक

* **सैजिथेट्रीपिक मिश्रण** :-
 ऐसा विलयन जो शुद्ध द्रव की तरह स्थिर ताप पर बिना संघटन में परिवर्तन किये आसपित होता है तथा द्रव का संघटन द्रव एवं वाष्प दोनों अवस्थाओं में समान होता है। सैजिथेट्रीपिक मिश्रण या नियत क्वथन मिश्रण कहलाता है।

सैजिथेट्रीपिक के प्रकार के होते हैं :-

1. **न्यूनतम क्वथन सैजिथेट्रीपिक** :-
 इन मिश्रणों का निर्माण उन द्रव युग्मों द्वारा होता है, जो आदर्श व्यवहार से धनात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं।
 इनमें विलयन का वाष्प दाब संबंधित आदर्श विलयन के वाष्प दाब से उच्च होता है तथा क्वथनक निर्ण होता है। इनमें वाष्प अवस्था तथा विलयन का संघटन समान होता है। इनके द्रवों का पूर्णतः पृथक्करण संभव नहीं है।

जैसे :-

जल तथा सूर्यनाल (सूर्यनाल का द्रव्यमान = 95.57%)
 क्लोरोफॉर्म तथा सूर्यनाल (सूर्यनाल का द्रव्यमान = 6.81%)
 ब्रॉमिन तथा सल्फ्यूरिक अम्ल (सल्फ्यूरिक अम्ल का द्रव्यमान = 24%)

2. **आधिकतम क्षयन शक्तिशील:** —
ये मिश्रण उन द्रवों के द्वारा बनार्थे जाते हैं जो आदर्श व्यवहार से ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं।

इनमें विलयन का वाष्प दाब संबंधित आदर्श विलयन के वाष्प दाब से कम होता है तथा क्षयनांक उच्च होता है, इनमें वाष्प अवस्था तथा विलयन का संघटन समान होता है। इसके अवयवों का पूर्णतः हथक्करण संभव नहीं होता है।

उदाहरण: —

जल तथा HCl (HCl का % द्रव्यमान = 20.3)

जल तथा HNO₃ (HNO₃ का % द्रव्यमान = 58.0)

जल तथा HClO₄ (HClO₄ का % द्रव्यमान = 71.6)

* **अपुंसंख्य गुणधर्म:** —
किसी विलयन के वे गुणधर्म जो विलयन के निश्चित आयतन में उपस्थित विलेय कणों के संख्या पर निर्भर करते हैं, परंतु कणों की प्रकृति या उनके संघटन या उनके रासायनिक संरचना पर निर्भर नहीं करते हैं, अपुंसंख्य गुणधर्म कहलाते हैं।

विभिन्न अपुंसंख्य के गुणधर्म निम्नलिखित हैं।

1. वाष्प दाब का अपनमन
2. क्षयनांक का उन्नयन
3. हिमांक का अपनमन
4. परासरण दाब

* वाष्प-दाब का अपनमन : —
जब विलायक में कोई अङ्गीकृत विलय
धुलाया जाता है तो विलयन का वाष्प-
दाब से कम हो जाता है, इसे वाष्प-
दाब का अपनमन कहते हैं।
यदि p^0 शुद्ध विलायक का
वाष्प-दाब तथा p विलयन का वाष्प-दाब है,
तो वाष्प-दाब का अपनमन = $p^0 - p$

* वाष्प-दाब का आपेक्षिक अपनमन तथा रॉलेट
का नियम : —

वाष्प-दाब में अपनमन तथा शुद्ध विलायक
का वाष्प-दाब का अनुपात वाष्प-दाब का
आपेक्षिक अपनमन कहनाता है।
वाष्प-दाब का आपेक्षिक अपनमन = $\frac{p^0 - p}{p^0}$

विलयन का वाष्प-दाब विलायक के p^0 मील
प्रमाण के सीधा समानुपाती होगा।

$$\therefore p \propto X_{\text{विलायक}}$$

$$\text{या, } p = p^0 \times X_{\text{विलायक}}$$

$$\text{या, } \frac{p}{p^0} = X_{\text{विलायक}}$$

$$\text{या, } \frac{p}{p^0} = 1 - X_{\text{विलेय}} \quad (\because X_{\text{विलेय}} + X_{\text{विलायक}} = 1)$$

$$\text{या, } 1 - \frac{p}{p^0} = X_{\text{विलेय}}$$

या. $\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = X_2$ - विलेय

= $\frac{\text{विलेय का मोल } (n_2)}{\text{विलेय का मोल } (n_2) + \text{विलायक का मोल } (n_1)}$
= X_2

या. $\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$

$\frac{p^\circ - p}{p^\circ}$ वाष्प दाब का आपेक्षिक अपनमन है।

“अउड़नशील विलेय वाले विलयनों के लिए किसी निश्चित ताप पर वाष्प दाब में आपेक्षिक अपनमन विलेय के मोल प्रभाज के बराबर होता है।”

* वाष्प-दाब का आपेक्षिक अपनमन अपुर्संख्य गुणधर्म है।

चूँकि $\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = X_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$

* वाष्प-दाब में आपेक्षिक अपनमन द्वारा अउड़नशील विलेय के अपुभार का निर्धारण मान लिया कि विलेय का च्द्र विलायक के n_2 में हुला है। विलेय का अपुभार m तथा विलायक का अपुभार n है।

$p^0 =$ शुद्ध विलायक का वाष्प दाब

$p =$ विलयन का वाष्प दाब

$n =$ विलयन के मोलों की संख्या

$N =$ विलायक के मोलों की संख्या

चूँकि विलयन की मोल प्रभाज = $\frac{n}{n+N}$

राउल्ट नियमानुसार :-

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{n}{n+N}, \quad \frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{w}{\frac{w}{m} + \frac{W}{M}}$$

$\frac{w}{m}$ को $\frac{W}{M}$ की तुलना में नगण्य मान सकते हैं।

अतः

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{\frac{w}{m}}{\frac{W}{M}}$$

या, $\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{w \times M}{m \times W}$

$$m = \frac{w \times M}{W \left(\frac{p^0 - p}{p^0} \right)}$$

* कथनांक का उन्नयन :-

किसी द्रव का कथनांक वह ताप है जिस पर उस द्रव का वाष्प दाब वायुमंडलीय दाब के बराबर होता है।

यदि शुद्ध विलायक का कथनांक T तथा विलयन का कथनांक T_0 हो तो कथनांक का उन्नयन $(\Delta T_b) = T - T_0$

* कथनांक उन्नयन के लिए राउल्ट का नियम :-

राउल्ट ने 1831 ई० में अपने आँकड़ों के आधार पर कथनांक के उन्नयन संबंधी नियमों का प्रतिपादन किया जिसे राउल्ट नियम कहते हैं। उसके अनुसार "

प्रथम नियम :- किसी तनु विलयन के कथनांक का उन्नयन विलय की मोलल सांद्रता के समानुपाती होता है।

या $\Delta T_b \propto m$
 जहाँ $\Delta T_b = k_b \cdot m$
 $\Delta T_b =$ कथनांक का उन्नयन
 $m =$ विलय की मोलल सांद्रता
 $k_b =$ मोलल कथनांक उन्नयन स्थिरांक

द्वितीय नियम :- विभिन्न विलय के सममोलल द्रव्यमान को विलायक के समान आयतन में घुलाने पर कथनांक उन्नयन समान होता है।

* कथनांक के उन्नयन द्वारा विलय के अपुंभार का निर्धारण :-

मान लिया कि एक अवाष्पीय विलय का w_2 को विलायक में घुलाया जाता है। w_1 विलय तथा विलायक का अपुंभार क्रमशः m एवं M है।

विलय के मोली की संख्या $= \frac{w}{M}$

$\therefore 1g$ विलायक में द्रव्य के मोल $\frac{w}{M}$

$\therefore 1g$ विलायक में द्रव्य के मोल $\frac{w}{M \times W}$

अतः $1000g$ विलायक में द्रव्य के मोल $= \frac{w \times 1000}{M \times W}$

\therefore मोललता (m) $= \frac{w \times 1000}{M \times W} = \frac{\text{विलेय के मोल} \times 1000}{\text{विलायक का द्रव्यमान}}$

राउल्ट नियम के अनुसार,

$$\Delta T_b = k_b \cdot m$$

या, $\Delta T_b = k_b \cdot \frac{w \times 1000}{M \times W}$

जहाँ k_b मोललता उन्नयन स्थिरांक है।
याद $\frac{w}{M} = 1$ मोल तथा $W = 1000g$

$$\therefore \Delta T_b = k_b$$

*** हिमांक का अपनमन :**

जब किसी द्रव को विलायक को ठंडा किया जाता है तो किसी विशेष ताप पर जैसे विलायक जमा होने लगता है उस ताप को हिमांक कहते हैं।

"किसी द्रव का हिमांक वह ताप है जिस पर जैसे विलायक द्रव विलायक के साथ साम्यावस्था में रहता है।"

मान लिया कि T_0 शुद्ध विलायक का हिमांक तथा T विलयन का हिमांक है, व हिमांक

का अपनमन $(\Delta T_f) = T_0 - T$

* हिमांक अपनमन के लिए राउल्ट के नियम

राउल्ट ने हिमांक अपनमन संबंधित नियम का प्रतिपादन किया जिसके अनुसार,

प्रथम नियम: किसी विलायक में किसी अडुमशील विलेय को घोलने पर उसके हिमांक का अपनमन विलेय की मोलल सांद्रता के समानुपाती होता है।

$$\therefore \Delta T_f \propto m$$

$$\Delta T_f = k_f \cdot m$$

जहाँ, k_f एक स्थिरांक है जिसे मोलल हिमांक अपनमन स्थिरांक या मोलल क्रॉयोस्कोपिक स्थिरांक कहते हैं। k_f की इकाई $K \text{ kg mol}^{-1}$ है।

द्वितीय नियम: — विलायक के समान आयतन में विभिन्न विलेय के सममोलल द्रव्यमान घुला रहने पर हिमांक अपनमन समान होता है।

अतः $\frac{N}{10}$ ग्लूकोस विलयन तथा $\frac{N}{10}$ यूरिया विलयन का हिमांक अपनमन समान होगा।

* हिमांक अवनमन द्वारा अवाष्पशील विलेय के आणविक द्रव्यमान का निर्धारण :
मान लिया कि एक विलयन में w विलेय का w विलेय घुला है यदि w विलेय का w मौलल द्रव्यमान m रूप विलायक का मौलर द्रव्यमान M है, तो

विलेय के मोलों की संख्या = $\frac{w}{m}$
चूँकि, w विलायक में $\frac{w}{M}$ मोल विलेय घुला है
 1 विलायक में $\frac{w}{M \times W}$ मोल विलेय घुला है

अतः 1000 विलायक में $\frac{w \times 1000}{M \times W}$ मोल विलेय घुला है
 \therefore मोलस्यता $(m) = \frac{w \times 1000}{M \times W}$

राउल्ट नियम से,

$$\Delta T_f = k_f \cdot \frac{w \times 1000}{M \times W}$$

जहाँ, k_f = मौलल हिमांक अवनमन स्थिरांक
या k_f = हिमांक स्थिरांक है

अब, $\frac{w}{m} = 1$ मोल रूप $W = 1000$ g

तब, $\Delta T_f = k_f$

$\Rightarrow k_f$ का सैद्धांतिक मान उपमापनीकी से निकाला गया है, जो है,

$$k_f = \frac{RT^2}{L} \approx \frac{2T^2}{L} \quad (1 \text{ ग्राम विलायक के लिए})$$

$$k_f = \frac{0.002 T^2}{L} \quad (1000 \text{ ग्राम विलायक के लिए})$$

L = वाष्पीकरण की गुप्त उष्मा

$$m = \frac{k_f}{\Delta T_f} \cdot \frac{w \times 1000}{W}$$

* **परासरण :** —
(ग्रीक शब्द, osmos = to push)

" विलायक के अणुओं का अर्द्ध-पारगम्य झिल्ली से होकर शुद्ध विलायक से विलयन का और या शुद्ध विलयन से सांद्र विलयन को और स्वतः प्रवाह परासरण कहलाता है।

* **अर्द्ध-पारगम्य झिल्ली :** —
" वैसी झिल्ली, जिससे होकर केवल विलायक के अणु ही गुजर सकते हैं, विलयन के अणु नहीं, अर्द्ध-पारगम्य झिल्ली कहलाता है।

जैसे : — चर्मपत्र, अणु की झिल्ली, बकरे का अमाशय, कॉपर फेरोसायनाइड झिल्लीयों अर्द्ध-पारगम्य हैं।

* **परासरण दाब :** —
" किसी विलायक का अर्द्ध-पारगम्य झिल्ली द्वारा विलयन से अधिक रखा जाये तो परासरण की रोकने के लिए

आवश्यक न्यूनतम धार्मिक दाब उरु विलयन का परासर्णी दाब कहलाता है।

* परासर्णी दाब के नियम : —

1. वॉयल - वाण्टहॉफ नियम : —

इसके अनुसार, "स्थिर ताप पर तनु विलयन का परासर्णी दाब विलय कणी के सांद्रण के सीधा समानुपाती होता है।"

जहाँ, $\pi \propto c$, स्थिर ताप पर
जहाँ, $c = \frac{n}{V}$

$$\therefore \pi \propto \frac{n}{V}$$

$$\text{अतः } \pi \propto \frac{1}{V}$$

2. वॉल्स - वाण्टहॉफ नियम : —

"स्थिर सांद्रता पर किसी विलयन का परासर्णी दाब परम ताप के सीधा समानुपाती होता है। यह तनु विलयन के लिए दाब - आयतन नियम कहलाता है।"

जहाँ, $\pi \propto T$ स्थिर सांद्रता पर

$$\text{यु. } \pi = k \cdot T. \text{ एक नियतांक है।}$$

3. आर्वागाट्टी - वाण्टहॉफ नियम : —

"स्थिर ताप पर समान परासर्णी दाब वाले दो या अधिक विलयनों के मिश्रण के आयतन समान होते हैं, में विलय अणुओं का संख्या समान होती है।"

अतः $\gamma \propto n$, स्थिर ताप पर

* तनु विलयन के लिए सामान्य अवस्था समीकरण प्रथम नियम से,

$$\gamma \propto \frac{1}{V} \text{ स्थिर ताप पर}$$

द्वितीय नियम से,

$$\gamma \propto T \text{ स्थिर आयतन पर}$$

दोनों नियमों के सम्मिलित करने पर,

$$\gamma \propto \frac{1}{V} \times T$$

या, $\gamma = \frac{RT}{V}$

जहाँ R एक नियतांक है जिसका मान गैस स्थिरांक के बराबर होता है।

$$\therefore \gamma \cdot V = RT$$

यदि V आयतन विलयन में विलय के n मोल हुए हो, तो

$$\gamma V = nRT$$

$$\therefore \gamma = \frac{n}{V} RT = CRT$$

परारूपणी दाब - एक अपुंसंख्य गुणधर्म: -

चूँकि $\gamma V = nRT$

या, $\gamma = \frac{n}{V} RT$

या, $\gamma = CRT$

* आइसोथीनिक विलयन: समान ताप पर जिन विलयनों के परासरणी दाब समान होते हैं आइसोथीनिक विलयन कहलाते हैं।

समान ताप पर दो आइसोथीनिक विलयनों को एक-दूसरे से अर्द्ध-पारगम्य झिल्ली द्वारा पृथक करके पर विलयक का प्रवाह किसी दिशा में नहीं होता है, अर्थात् परासरण नहीं है।

विलयन I के लिए,
$$\pi_1 V_1 = n_1 RT$$

$$\pi_1 V_1 = n_1 RT$$

विलयन II के लिए,

$$\pi_2 V_2 = n_2 RT$$

चूंकि विलयन आइसोथीनिक हैं अर्थात् $\pi_1 = \pi_2$

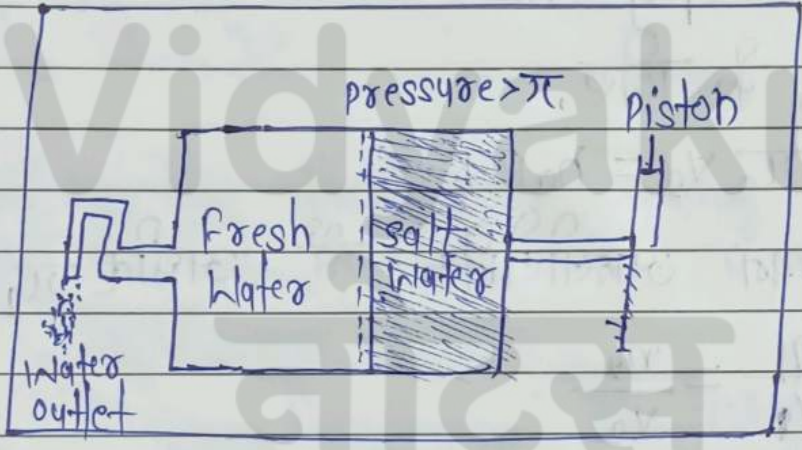
$$\Rightarrow \frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}$$

$$\Rightarrow \frac{w_1}{M_1 V_1} = \frac{w_2}{M_2 V_2}$$

* हाइपरटोनिक विलयन: —
"वैसा विलयन जिसकी परासरणी दाब दूसरे विलयन से अधिक होता है, हाइपरटोनिक विलयन कहलाता है।"

*** हाइपोटॉनिक विलयन :** —
 यदि किसी विलयन का परासरणी दाब दूसरे विलयन की अपेक्षा कम हो जाती है तो उसे हाइपोटॉनिक विलयन कहते हैं।

*** विपरीत परासरण :** —
 किसी विलयन पर विलुथन के परासरणी दाब से अधिक दाब आरोपित करने पर विलयन से कुछ विलायक की और परासरण होने की प्रतियोग परासरण कहा जाता है।



*** असामान्य मोलर दूण्यमान :** —
 विलयन के अपुसरण गुणधर्म विलयन में उपस्थित विलय कणों की संख्या पर निर्भर करता है। एवं इन अपुसरण गुणधर्मों का सहायता से आणविक दूण्यमान का निर्धारण किया जा सकता है। अपुसरण गुणधर्म तथा विलय के आणविक दूण्यमान के बीच सम्बन्ध निम्नलिखित मन्थिताओं पर आधारित है।

1. विलयन तनु ही जिससे राउस्त नियम का पालन हो सके।
2. विलय कणों का संगुणन या विर्याजन नहीं है।

तनु विलयन में पदार्थ के कणों को विर्याजन या संगुणन होने पर विलयन में उपस्थित कणों की संख्या परिवर्तित हो जाता है तथा विलय का आणविक द्रव्यमान असामान्य हो जाता है। इस कारण इसे असामान्य मॉलर द्रव्यमान कहते हैं।

किन्तु विलयन में विलय कणों की संख्या में परिवर्तित के दो कारण हैं।

* **विलय अणुओं का संगुणन:** —
विलयन में विलय कणों का संगुणन होने पर अणुओं की संख्या घट जाती है। इसके परिणामस्वरूप अपुसंरण्य गुणों के मान में कमी आती है। क्योंकि अपुसंरण्य गुण मॉलर द्रव्यमान के व्युत्क्रम में होते हैं।

$$\text{अपुसंरण्य गुण} \propto \frac{1}{\text{विलय का मॉलर द्रव्यमान}}$$

अतः असंगुणीत अणुओं के सामान्य मान की तुलना में प्राप्त मॉलर द्रव्यमान उच्च पाये जाते हैं।

* विलेय गुणों का विर्याजन : —
 विलयन में विलेय अणुओं के विर्याजन में अणुओं का संख्या अधिक हो जाती है। जिससे ऐसे विलयन उच्च अपसंरण्यक गुण प्रदर्शित करते हैं। योंके अनुसंरण्य गुण मूल्यर दूण्यमान सामान्य मान से कम होते हैं।

* वाण्ट - होफ गुणांक : —
 वाण्ट - होफ ने 1886 ई० में विलयन में विलेय के संगुणन या विर्याजन का व्यक्त करने के लिये एक गुणक 'i' का समावेश किया, जिसे वाण्ट - होफ गुणक कहते हैं।

"विलेय के सामान्य तथा प्रीक्षित मूल्यर दूण्यमान का अनुपात वाण्ट - होफ गुणांक कहलाता है।"

$$i = \frac{\text{सामान्य मूल्यर दूण्यमान}}{\text{प्रीक्षित मूल्यर दूण्यमान}}$$

● संगुणन होने पर, प्रीक्षित मूल्यर दूण्यमान सामान्य से अधिक हो जाता है तथा गुणांक 'i' का मान 1 से कम होता है ($i < 1$)।

● विर्याजन होने पर, प्रीक्षित मूल्यर दूण्यमान सामान्य से कम होता है तथा गुणक 'i' का मान 1 से अधिक होता है ($i > 1$)।

● संगुणन या विर्यापन नहीं होने पर, गुणक i का मान 1 के बराबर होता है ($i=1$)

चूँकि अपुरसंरथ गुणधर्म $\propto \frac{1}{\text{मौलिक द्रव्यमान}}$

$\therefore i = \frac{\text{अपुरसंरथ गुण का प्रक्षिप्त मान}}{\text{अपुरसंरथ गुण का सामान्य मान}}$

$i = \frac{\text{संगुणन या विर्यापन के पश्चात् कणों की संख्या}}{\text{संगुणन या विर्यापन के पूर्ण कणों की संख्या}}$

वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन $= \frac{p^\circ - p}{p^\circ} = i \cdot X_2$

कथनांक में उन्नयन, $\Delta T_b = i \cdot k_b m$

हिमांक में अवनमन, $\Delta T_f = i \cdot k_f m$

परासरण दाब, $\pi = \frac{i n R T}{V}$

या, $\pi = i C R T$

' i ' के मान की सुहायता से विलयन में पदार्थ के संगुणन या विर्यापन को मात्रा की गणना कर सकते हैं।

विर्यापन की मात्रा: — विलयन में कुल अणुओं का वह भाग जो आयनों में विर्यापित होता है, विर्यापन की मात्रा कहलाता है।

वियोजन की मात्रा = $\frac{\text{पदार्थ के वियोजित अणुओं की संख्या}}{\text{कुल अणुओं की संख्या}}$

मान लिया कि अपघट्य का एक अणु वियोजन के पश्चात् n आयन देता है तथा a वियोजन की मात्रा है। अतः विलय पदार्थ के प्रत्येक मोल के लिए,

वियोजित अणुओं के मोलों की संख्या = a

अवियोजित अणुओं के मोलों की संख्या = $1 - a$

साम्यावस्था पर कुल मोलों की संख्या =

$$= 1 - a + na$$

$$= 1 + (n-1)a$$

वाण्ट-हॉफ गुणक, $i = \frac{\text{विलय के प्रेक्षित मोलों की संख्या}}{\text{विलय के कुल मोलों की संख्या}}$

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

$$\therefore \boxed{a = \frac{i-1}{n-1}}$$

परन्तु $i = \frac{\text{सामान्य आणविक द्रव्यमान}}{\text{प्रेक्षित आणविक द्रव्यमान}} = \frac{M_0}{M_i}$

$$\therefore \boxed{a = \frac{M_0 - M_i}{M_0(n-1)}}$$

निम्न प्रकार के विद्युत-अपघट्य, जैसे KCl , $NaCl$ आदि के विलयन में $n=2$ होता है।

$$\therefore a = i - 1$$

AB_2 प्रकार के विद्युत - अपघात्य यूरैस, $CaCl_2$,
होती $Ba(NO_3)_2$ आदि के विलयन में $n = 3$
है।

$$\therefore a = \frac{i - 1}{2}$$

* **संशुणन की मात्रा :** —

किसी पदार्थ के अणुओं का वह भाग जो आपस में संयुक्त होकर बड़े अणु निर्माण करता है, संशुणन का मात्रा कहलाता है।

मान लिया कि विलय का n मौल संशुणित होकर एक बड़े का निर्माण करता है, तथा a संशुणन की मात्रा है।

$$\therefore \quad \quad \quad nA \rightleftharpoons$$

संशुणन के पूर्व मौलों की संख्या 1
संशुणन के पश्चात् मौलों की संख्या $1 - a \quad \frac{a}{n}$

अतः संशुणित मौलों की संख्या = $\frac{a}{n}$
असंशुणित मौलों की संख्या = $1 - a$

\therefore सम्भाव्यता पर कुल कणों की संख्या :
 $(1 - a + \frac{a}{n})$ मौल

$$\therefore i = \frac{\text{संगुणन के पश्चात् मौलों की संख्या}}{\text{संगुणन के पूर्व मौलों की संख्या}}$$

$$= \frac{1 - a + a^n}{1} = 1 + a \left(\frac{1}{n} - 1 \right)$$

$$\text{या, } a \left(\frac{1}{n} - 1 \right) = i - 1$$

$$\therefore a = \frac{i - 1}{\left(\frac{1}{n} - 1 \right)}$$

$$\text{परंतु } i = \frac{\text{सामान्य मौल्य दूष्यमान}}{\text{प्रकृत मौल्य दूष्यमान}} = \frac{M_T}{M_0}$$

$$\therefore \frac{1 - a + a^n}{n} = \frac{M_T}{M_0} \quad \text{या, } 1 - \frac{M_T}{M_0} = a - \frac{a}{n}$$

$$\text{या, } \frac{M_0 - M_T}{M_0} = a \left(1 - \frac{1}{n} \right) = a \left(\frac{n-1}{n} \right)$$

$$\therefore a = \frac{M_0 - M_T}{M_0} \cdot \frac{n}{n-1}$$

The End!