Durga Tutorial

Online Classes

बिहार बोर्ड और CBSE बोर्ड की तैयारी Free Notes के लिए www.durgatutorial.com पर जाएँ।

ज्यादा जानकारी के लिए हमें
Social Media पर Follow करें।

https://www.facebook.com/durgatutorial23/?modal=admin_todo_tour

https://twitter.com/DurgaTutorial

https://www.instagram.com/durgatutorial/

https://www.youtube.com/channel/UC5AJcz6Oizfohqj7eZvgeHQ

9973735511

8 अध्याय

d & f- ब्लाक के तत्व

The d & f-Block Elements

प्रश्न 1. सिल्वर परमाणु की मूल अवस्था में पूर्ण भरित d-कक्षक ($4d^{10}$) है। आप कैसे कह सकते हैं कि यह एक संक्रमण तत्व है?

हल सिल्वर (परमाणु क्रमांक = 47) अपनी + I ऑक्सीकरण अवस्था में $4d^{10}5s^0$ विन्यास दर्शाता है। परन्तु कुछ यौगिकों में यह +2 ऑक्सीकरण अवस्था भी दर्शाता है अर्थात $4d^9 5s^0$ विन्यास। अतः $4d$-कक्षक अपूर्ण ($4d^9$) होने के कारण इसे संक्रमण तत्व माना गया है।

प्रश्न 2. श्रेणी, Sc (Z = 21) तथा Zn (Z = 30) में जिंक की कणन एन्थैल्पी का मान सबसे कम होता है, अर्थात 126 kJ mol^{-1} क्यों?

हल जिंक ($3d^{10}4s^1$) में d-कक्षक पूर्ण भरित है अतः d-कक्षक के इलेक्ट्रॉन धात्विक बंधन में भागीदारी नहीं करते हैं। अतः श्रेणी के दूसरे तत्वों, जिनमें धात्विक बन्ध बनाने में d-कक्षक के इलेक्ट्रॉन भागीदारी करते हैं की अपेक्षाकृत जिंक में अधात्विक बंध दुर्बल है। यही कारण है कि जिंक की कणन एन्थैल्पी अपनी संक्रमण श्रेणी में सबसे कम है।

प्रश्न 3. संक्रमण तत्वों की 3d श्रेणी का कौन-सा तत्व बड़ी संख्या में ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाता है एवं क्यों?

हल मैंग्नीज, Mn (परमाणु क्रमांक = 25) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Ar] $3d^5 4s^2$ है। यह अपने यौगिकों में अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाता है अर्थात +2 से +7 (+2, +3, +4, +5, +6, +7) तक।

प्रश्न 4. कॉपर के लिए $E°(M^{2+}/M)$ का मान धनात्मक (+0.34 V) है। इसके संभावित कारण क्या हैं?

हल किसी धातु के लिए $E° (M^{2+}/M)$ का मान निम्न तीन कारकों पर निर्भर करता है

(i) $\Delta_a H$ (कणन एन्थैल्पी)

$$M(s) + \Delta_a H \longrightarrow M(g)$$

(ii) $\Delta_i H$ (आयन एन्थैल्पी)

$$M(g) + \Delta_i H \longrightarrow M^{2+}(g)$$

(iii) $\Delta_{\text{जलयोजन}} H$ (जलयोजन एन्थैल्पी)

$$M^{2+}(g) + (aq) \longrightarrow M^{2+}(aq)$$

कॉपर की कणन एन्थैल्पी का मान उच्च तथा जलयोजन एन्थैल्पी का मान कम है इसका अर्थ है कि आवश्यक $\Delta_i H$ की क्षतिपूर्ति मुक्त ऊर्जा द्वारा नहीं होती है अतः कॉपर के लिए $E°(M^{2+}/M)$ का मान धनात्मक है।

प्रश्न 5. संक्रमण तत्वों की प्रथम श्रेणी में आयनन एन्थैल्पी (प्रथम तथा द्वितीय) में अनियमित परिवर्तन को आप कैसे समझायेगें।

हल प्रथम संक्रमण श्रेणी में प्रथम आयनन एन्थैल्पी में अनियमित प्रवृत्ति होती हैं क्योंकि $3d$-विन्यास का स्थायित्व कुछ हद तक भिन्न है। सामान्यतः आयनन एन्थैल्पी का मान प्रभावी नाभिकीय आवेश में वृद्धि के साथ बढ़ता है। यद्यपि d-विन्यास में किसी भी परिवर्तन की अनुपस्थिति में क्रोमियम के लिए मान कम होता है। जबकि Zn के लिये मान उच्च होता है क्योंकि यह 4s स्तर से आयनन को दर्शाती है। d^5 और d^{10} जैसे विन्यास अप्रत्याशित रूप से स्थाई हैं अतः इनके लिए आयनन एन्थैल्पी का मान उच्च होता है।

प्रश्न 6. कोई धातु अपनी उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था केवल ऑक्साइड अथवा फ्लुओराइड में ही क्यों प्रदर्शित करती है?

हल ऑक्सीजन तथा फ्लुओरीन दोनों के विद्युतऋणात्मकताओं मान उच्च है। अतः इनके यौगिकों (ऑक्साइडों व फ्लुओराइडों) में ये धातु को उनकी उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था में ऑक्सीकृत कर देती है।

प्रश्न 7. Cr^{2+} तथा Fe^{2+} में से कौन प्रबल अपचायक है तथा क्यों?

हल Fe^{2+} की तुलना में Cr^{2+} प्रबल अपचायक है।

$$E°_{(Cr^{3+}/Cr^{2+})} = -0.41\text{ V तथा } E°_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0.77\text{ V}$$

$E°$ मानों से ज्ञात होता है कि Cr^{2+} का ऑक्सीकरण, Fe^{2+} के ऑक्सीकरण की तुलना में आसानी से हो जाती है।

$$\underset{(3d^4)}{Cr^{2+}} \longrightarrow \underset{(3d^3)}{Cr^{3+}}$$

$$\underset{(3d^6)}{Fe^{2+}} \longrightarrow \underset{(3d^5)}{Fe^{2+}}$$

क्योंकि $Fe^{2+}(3d^6)$ में युग्मित कक्षक से इलेक्ट्रॉन का निकलना अपेक्षाकृत मुश्किल है। अतः Fe^{2+} की तुलना में Cr^{2+} प्रबल अपचायक (क्योंकि इसका स्वयं का आसानी से ऑक्सीकरण हो जाता है) है।

Durga Tutorial Since 1996 Banjapur

प्रश्न 8. $M^{2+}(aq)$ आयन ($Z = 27$) के लिए 'प्रचक्रण-मात्र' चुंबकीय आघूर्ण की गणना कीजिए।

हल M के लिए ($Z = 27$) = [Ar] $3d^7 4s^2$

M^{2+} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास = [Ar] $3d^7$

या

↑↓	↑↓	↑	↑	↑

$M^{2+}(aq)$ आयन में 3 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं अर्थात $n = 3$ है। प्रचक्रण मात्र सूत्र से

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15}\ \text{BM} = 3.87\ \text{BM}$$

प्रश्न 9. स्पष्ट कीजिए कि Cu^+ आयन जलीय विलयन में स्थायी क्यों नहीं है?

हल जलीय विलयन में $Cu^+(aq)$ निम्न असमानुपातित अभिक्रिया देता है

$$2Cu^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$$

जलीय विलयन में $Cu^+(aq)$ आयन की तुलना में $Cu^+(aq)$ आयन का अधिक स्थायित्व उच्च ऋणात्मक जलयोजन एन्थैल्पी, $\Delta_{\text{जलयोजन}} H°$ के कारण है। यह Cu^{2+} आयन के बनने में दी जाने वाली द्वितीय आयनन एन्थैल्पी की क्षतिपूर्ति करती है। इस प्रकार जलीय विलयन में Cu^+ आयन अधिक स्थाई Cu^{2+} आयन में परिवर्तित हो जाता है।

प्रश्न 10. लैन्थेनॉयड आकुंचन की तुलना में एक तत्व से दूसरे तत्व के बीच ऐक्टिनॉयड आकुंचन अधिक होता है क्यों?

हल लैन्थेनॉयड आकुंचन की तुलना में एक तत्व से दूसरे तत्व के बीच ऐक्टिनॉयड आकुंचन अधिक होता है क्योंकि $5f$ इलेक्ट्रॉनों का परिरक्षण प्रभाव $4f$ इलेक्ट्रॉनों की अपेक्षा दुर्बल है अतः ऐक्टिनॉयड तत्वों में बढ़ते हुए प्रभावी नाभिकीय आवेश के कारण आकारों में आकुंचन अधिक होता है।

Durga Tutorial Baniapur

अभ्यास

प्रश्न 1. निम्नलिखित के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए

(i) Cr^{3+}	(ii) Pm^{3+}
(iii) Cu^{+}	(iv) Ce^{4+}
(v) Co^{2+}	(vi) Lu^{2+}
(vii) Mn^{2+}	(viii) Th^{4+}

हल (i) $_{24}Cr = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^5 4s^1$ या $[Ar]\ 3d^5, 4s^1$

$Cr^{3+} = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^3$ या $[Ar]\ 3d^3$

(ii) $_{61}Pm = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10}, 4s^2p^6d^{10}f^5, 5s^2p^6 6s^2$ या $[Xe] 4f^5 6s^2$

$Pm^{3+} = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10}, 4s^2p^6d^{10}f^4, 5s^2p^6$ या $[Xe]\ 4f^4$

(iii) $_{29}Cu = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10} 4s^1$ या $[As] 3d^{10} 4s^1$

$Cu^{+} = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10}$ या $[Ar]\ 3d^{10}$

(iv) $_{58}Ce = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10}, 4s^2p^6d^{10}f^1, 5s^2p^6d^1 6s^2$ या $[Xe]\ 4f^1 5d^1 6s^2$

$Ce^{4+} = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10}, 4s^2p^6d^{10}, 5s^2p^6$ या [Xe]

(v) $_{27}Co = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^7 4s^2$ या $[Ar] 3d^7 4s^2$

$Co^{2+} = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^7$ या $[Ar]\ 3d^7$

(vi) $_{71}Lu = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10}, 4s^2p^6d^{10}f^{14}, 5s^2p^6d^1 6s^2$ या $[Xe]\ 4f^{14} 5d^1 6s^2$

$Lu^{2+} = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10}, 4s^2p^6d^{10}f^{14}, 5s^2p^6d^1$ या $[Xe]\ 4f^{14} 5d^1$

(vii) $_{25}Mn = 1s^2 2s^2p^6, 3s^2p^6d^5 4s^2$ या $[Ar]\ 3d^5 4s^2$

$Mn^{2+} = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^5$ या $[Ar]\ 3d^5$

(viii) $_{90}Th = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10}, 4s^2p^6d^{10}f^{14}, 5s^2p^6d^{10}, 6s^2p^6d^2, 7s^2$

या $[Rn]\ 6d^2, 7s^2$

$Th^{4+} = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10}, 4s^2p^6d^{10}f^{14}, 5s^2p^6d^{10}, 6s^2p^6$ या [Rn]

प्रश्न 2. **+3 ऑक्सीकरण अवस्था में ऑसीकृत होने के संदर्भ में Mn^{2+} के यौगिक Fe^{2+} के यौगिकों की तुलना में अधिक स्थायी क्यों होते हैं?**

हल $Mn^{2+} = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^5$ (अर्द्ध भरित d-कक्षक)

$Fe^{2+} = 1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^6$

अर्द्ध भरित d-कक्षकों के कारण Mn^{2+} यौगिक अधिक स्थाई हैं। Fe^{2+} यौगिक अपेक्षाकृत कम स्थाई हैं क्योंकि उनके d-कक्षकों में 6 इलेक्ट्रॉन हैं। अतः ये एक इलेक्ट्रॉन खोकर Fe^{3+} यौगिक बनाते हैं तथा स्थाई विन्यास $3d^5$ प्राप्त कर लेते हैं।

प्रश्न 3. संक्षेप में स्पष्ट कीजिए कि प्रथम संक्रमण श्रेणी के प्रथम अर्धभाग में बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ +2 ऑक्सीकरण अवस्था कैसे अधिक स्थायी होती जाती है?

हल

+2 अवस्था में तत्व	$_{21}Sc^{2+}$	$_{22}Ti^{2+}$	$_{23}U^{2+}$	$_{24}Cr^{2+}$	$_{25}Mn^{2+}$
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$

ऊपर दिये गये सभी तत्वों में से दो 4s-इलेक्ट्रॉनों को हटाने पर (Cr^{2+} में $1e^-$ 4s से तथा $1e^-$ 3d से) 3d-कक्षक क्रमिक रूप से भरती जाती हैं। क्योंकि धनायनों का परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ खाली 3d-कक्षकों की संख्या घटती जाती है तथा 3d-कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ती जाती है अतः धनायनों का स्थायित्व Sc^{2+} से Mn^{2+} तक बढ़ता जाता है।

प्रश्न 4. प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किस सीमा तक ऑक्सीकरण अवस्थाओं को निर्धारित करते हैं? उत्तर को उदाहरण देते हुए स्पष्ट कीजिए।

हल यदि एक कक्षक अर्द्ध भरित या पूर्ण भरित है तो यह परमाणु या आयन को स्थायित्व देती है।

उदाहरण (1)

$$_{25}Mn = [Ar]\,3d^5 4s^2$$

$$Mn^{2+} = [Ar]\,3d^5 \text{ (अधिक स्थाई)}$$

$$Mn^{3+} = [Ar]\,3d^4$$

$$Mn^{4+} = [Ar]\,3d^3$$

उदाहरण (2)

$$_{29}Cu = [Ar] = 3d^{10} 4s^1$$

$$Cu^{+} = [Ar]\,3d^{10} \text{ (अधिक स्थाई)}$$

$$Cu^{2+} = [Ar]\,3d^9$$

मैंग्नीज में Mn^{2+} आयन सममिति तथा अर्द्ध भरित d-कक्षकों के कारण अधिक स्थाई है। इसी प्रकार Cu^+ आयन भी सममिति तथा पूर्ण भरित d-कक्षकों के कारण अधिक स्थाई है।

प्रश्न 5. संक्रमण तत्वों की मूल अवस्था में नीचे दिए गए d इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में कौन-सी ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होगी?

$3d^3$, $3d^5$, $3d^8$ तथा $3d^4$

हल **स्थाई ऑक्सीकरण अवस्थाएँ**

$3d^3$: वैनेड़ियम ($3d^3 4s^2$) : ऑक्सीकरण अवस्थाएँ +2, +3, +4 तथा +5

$3d^5$: क्रोमियम ($3d^5 4s^1$) : ऑक्सीकरण अवस्थाएँ +3, +4 तथा +6

$3d^5$: मैंग्नीज़ ($3d^5 4s^2$): ऑक्सीकरण अवस्थाएँ +2, +4, +6, +7

$3d^8$: कोबाल्ट ($3d^7 4s^2$) : ऑक्सीकरण अवस्थाएँ +2 तथा +3 (संकुलों में) (Co वर्ग 9 में है)।

$3d^4$: मूल अवस्था में यह विन्यास नहीं पाया जाता है।

प्रश्न 6. प्रथम संक्रमण श्रेणी के ऑक्सो-धातुऋणायनों ने नाम लिखिए; जिसमें धातु संक्रमण श्रेणी की वर्ग संख्या के बराबर ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करती है।

हल $[ScO_2]^-$; वर्ग संख्या = ऑक्सीकरण अवस्था, Sc = 3

$[TiO_3]^{2-}$; वर्ग संख्या = ऑक्सीकरण अवस्था, Ti = 4

$[VO_3]^-$; वर्ग संख्या = ऑक्सीकरण अवस्था, V = 5

$[Cr_2O_7]^{2-}$; वर्ग संख्या = ऑक्सीकरण अवस्था, Cr = 6

$[CrO_4]^{2-}$; वर्ग संख्या = ऑक्सीकरण अवस्था, Cr = 6

$[MnO_4]^-$; वर्ग संख्या = ऑक्सीकरण अवस्था, Mn = 7

प्रश्न 7. लैन्थेनॉयड आकुंचन क्या है? लैन्थेनॉयड आकुंचन के परिणाम क्या हैं?

हल **लैन्थेनॉयड आकुंचन** लैन्थेनॉयडों में लैन्थेनम से ल्यूटीटियम तक परमाणुक तथा आयनिक त्रिज्याओं में समग्र ह्रास देखा जाता है, जिसे लैन्थेनॉयड आकुंचन कहते हैं। इसका कारण यह है कि नाभिक में प्रत्येक प्रोटॉन की वृद्धि के साथ इसके संगत इलेक्ट्रॉन 4*f*-कक्षकों में जाते हैं। एक 4*f*-इलेक्ट्रॉन का दूसरे 4*f*-इलेक्ट्रॉन पर परिरक्षण प्रभाव कम होता है। अतः नाभिकीय आवेश तथा बाह्यतम इलेक्ट्रॉन के बीच नेट वैद्युत आकर्षण बल में वृद्धि हो जाती है जिससे परमाणु व आयनिक त्रिज्या का मान घट जाता है।

लैन्थेनॉयड आकुंचन के परिणाम लैन्थेनॉयड आकुंचन के मुख्य परिणाम इस प्रकार हैं—

(i) **ऑक्साइडों तथा हाइड्रॉक्साइडों का क्षारीय लक्षण** लैन्थेनॉयड आकुंचन के कारण, La—OH आबंध की सहसंयोजक प्रकृति बढ़ती है तथा इस प्रकार ऑक्साइडों तथा हाइड्रॉक्साइडों के क्षारीय गुण $La(OH)_3$ से $Lu(OH)_3$ तक घटते हैं।

(ii) **द्वितीय तथा तृतीय संक्रमण के तत्वों के आकार में समानता** लैन्थेनॉयड आकुंचन के कारण तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों की त्रिज्याएँ लगभग वहीं हैं जोकि द्वितीय संक्रमण श्रेणी के संगत तत्वों की हैं। अतः Zr / Hf, Nb / Ta तथा Mo / W ये सभी युगल लगभग समान आकार के हैं। लगभग समान आकार के होने के कारण इनके भौतिक तथा रासायनिक गुणों में अत्यधिक समानता पाई जाती है जो इनके पृथक्करण को कठि नाती है।

(iii) **लैन्थेनायडों का पृथक्करण** लैन्थेनॉयड आकुंचन के कारण, लैन्थेनॉयडों के कुछ गुणों जैसे विलेयता, संकुल बनाना आदि में अन्तर होता है। इन्हीं विभिन्नताओं के कारण आयन विनिमय विधि द्वारा लैन्थेनॉयडों का पृथक्करण सफलतापूर्वक किया जा सकता है।

Durga Tutorial Banjapur

प्रश्न 8. संक्रमण धातुओं के अभिलक्षण क्या है? ये धातुएँ संक्रमण धातुएँ क्यों कहलाती हैं? *d*-ब्लॉक के तत्वों में कौन से तत्व संक्रमण श्रेणी के तत्व नहीं कहे जा सकते हैं?

हल संक्रमण तत्वों (*d*-ब्लॉक) के गुणधर्म

(1) **इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** इन तत्वों का सामान्य विन्यास $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ है।

(2) **भौतिक गुणधर्म** ये तत्व अभिधात्विक गुण जैसे उच्च तनन सामर्थ्य, तन्यता, वर्धनीयता, उच्च तापीय तथा विद्युत् चालकता, धात्विक चमक, अतिकठोरता तथा अल्पवाष्पशीलता (Zn, Cd, Hg को छोड़कर) दर्शाते हैं। इनके गलनांक उच्च होते हैं।

(3) **परमाण्विक तथा आयनिक आकार** सामान्यतः श्रेणी में बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ समान आवेश वाले आयनों की त्रिज्याओं में उत्तरोत्तर ह्रास होता है।

(4) **आयनन एन्थैल्पी** आंतरिक *d*-कक्षकों के भरने के साथ नाभिकीय आवेश में वृद्धि होने के कारण श्रेणी में बाएँ से दाएँ ओर बढ़ने पर प्रत्येक संक्रमण श्रेणी के तत्वों की आयनन एन्थैल्पी में वृद्धि होती है।

(5) **ऑक्सीकरण अवस्थाएँ** ये सामान्यतः तत्व परिवर्तनीय ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाते हैं। **उदाहरण** प्रथम संक्रमण श्रेणी

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+1	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+2	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5					
			+6	+6	+6				
				+7					

(6) **M^{2+}/M मानक इलेक्ट्रोड विभवों में प्रवृत्तियाँ** सामान्यतः श्रेणी में $E°$ के कम ऋणात्मक मानों की सामान्य प्रवृत्ति धातुओं के प्रथम एवं द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के योग में सामान्य वृद्धि से संबंधित होती है।

(7) **मानक इलेक्ट्रोड विभवों M^{3+}/M^{2+} में प्रवृत्तियाँ** $E°$ के निम्न मान आयन के स्थायित्व को दर्शाते है (d^5 या d^{10} विन्यास)।

(8) **चुंबकीय गुण** ये तत्व प्रतिचुम्बकत्व तथा अनुचुम्बकत्व दर्शाते हैं।

(9) **रंगीन आयनों का बनना** संक्रमण तत्वों के यौगिक रंगीन आयन बनाते है। **उदाहरण** Mn^{3+} बैंगनी; Fe^{2+} हरा आदि।

(10) **संकुल यौगिकों का बनना** ये तत्व अपने आयनों के छोटे आकार, उच्च आयनिक आवेश तथा आबंधों के बनने के लिए *d*-कक्षकों की उपलब्धता के कारण अनेक संकुल यौगिकों की रचना करते हैं। **उदाहरण** $[PtCl_4]^{2-}$

Durga Tutorial Since 1996 Baniapur

(11) **उत्प्रेरक** इनमें से कई तत्व उत्प्रेरकीय सक्रियता के कारण जाने जाते हैं। **उदाहरण** V_2O_5, संस्पर्श प्रक्रम में (H_2SO_4 के निर्माण में), सूक्ष्म विभाजित आयरन, हैबर प्रक्रम में (NH_3 के निर्माण में) आदि।

(12) **अंतराकाशी यौगिकों का बनना** संक्रमण तत्व अंतराकाशी यौगिक बनाते हैं। इसका अर्थ है कि इन यौगिकों में है जिनमें धातुओं के क्रिस्टल जालक के भीतर छोटे आकार वाले परमाणु जैसे H, N या C सम्माहित हो जाते है।

(13) **मिश्र-धातुओं का बनना** संक्रमण धातुओं के अभिलक्षणिक गुणों तथा उनकी त्रिज्याओं में समानता के कारण संक्रमण धातुओं द्वारा इनसे मिश्र-धातुओं की रचना सरलतापूर्वक होती है। इस प्रकार प्राप्त मिश्र-धातु कठोर तथा उच्च गलनांक वाले होती हैं। असंक्रमण धातुओं तथा संक्रमण धातुओं के संयोग से प्राप्त मिश्र-धातु औद्योगिक महत्व के होते है **उदाहरण** पीतल (कॉपर-जिंक)।

प्रश्न 9. संक्रमण धातुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किस प्रकार असंक्रमण तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से भिन्न हैं?

हल संक्रमण तत्वों में *d*-कक्षक अपूर्ण भरित होते हैं अर्थात इनका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ होता है। असंक्रमण तत्वों में, *d*-कक्षक अनुपस्थित होते हैं या पूर्ण भरित होते हैं। ये तत्व ns^{1-2} या ns^2np^{1-6} प्रकार का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास रखते हैं।

प्रश्न 10. लैन्थेनॉयडों द्वारा कौन-कौन-सी ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित की जाती हैं।

हल +2, +3 तथा +4 (सामान्यतः +3)

प्रश्न 11. कारण देते हुए स्पष्ट कीजिए

(i) **संक्रमण धातुएँ तथा उनके अधिकांश यौगिक अनुचुंबकीय हैं।**
(ii) **संक्रमण धातुओं की कणन एन्थैल्पी के मान उच्च होते हैं।**
(iii) **संक्रमण धातुएँ सामान्यतः रंगीन यौगिक बनाती हैं।**
(iv) **संक्रमण धातुएँ तथा इनके अनेक यौगिक उत्तम उत्प्रेरक का कार्य करते हैं।**

हल (i) संक्रमण तत्वों के पास अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं। प्रत्येक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन का चुंबकीय आघूर्ण, प्रचक्रण कोणीय संवेग तथा कक्षीय कोणीय संवेग से संबंधित होता है। संक्रमण धातुओं में अनुचुंबकत्व का यही कारण है।

(ii) इनके परमाणुओं में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की अधिक सख्या में उपस्थिति उच्च कणन एन्थैल्पी का कारण है। इनके परमाणुओं में प्रबल अंतरापरमाण्विक अन्योन्य क्रियाएँ होती है जिसके कारण इनके बीच मजबूत आबंधन होते हैं।

(iii) दृश्य प्रक्षेत्र से प्रकाश का आंशिक अवशोषण होने से संक्रमण धातुएँ रंगीन यौगिकों को निर्मित करती हैं। इलेक्ट्रॉन दृश्य प्रक्षेत्र से विशिष्ट आवृत्ति वाले विकिरण को अवशोषित करता है तथा उच्च ऊर्जा वाले *d*-कक्षक में चला जाता है।

(iv) उत्प्रेरक के ठोस पृष्ठ पर अभिकारक के अणुओं तथा उत्प्रेरक की सतह के परमाणुओं के बीच आबंध बनते हैं। (आबंध बनाने के लिए प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुएँ 3*d*- एवं 4*s*'इलेक्ट्रॉनों का उपयोग करती हैं। जिसके परिणामस्वरूप, उत्प्रेरक की सतह पर अभिकारक की सान्द्रता में वृद्धि हो जाती है तथा अभिकारक के अणुओं में उपस्थित आबंध दुर्बल हो जाते हैं तथा सक्रियण ऊर्जा का मान घट जाता है। संक्रमण धातुओं के आयन परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थां दर्शाते हैं इसीलिए ये प्रभावी उत्प्रेरक हैं।

Durga Tutorial Banjapur

उदाहरण अभिक्रिया $2I^- + S_2O_8^{2-} \xrightarrow{Fe^{3+}} I_2 + 2\,SO_4^{2-}$

इस उत्प्रेरकीय अभिक्रिया की क्रियाविधि इस प्रकार है–

(a) $2Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$

(b) $2Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2\,SO_4^{2-}$

प्रश्न 12. अंतराकाशी यौगिक क्या है? इस प्रकार के यौगिक संक्रमण धातुओं के लिए भली प्रकार से ज्ञात क्यों हैं?

हल संक्रमण धातुओं के वे यौगिक जिनमें क्रिस्टल जालक के भीतर अंतराकाशी स्थानों में छोटे आकार वाले परमाणु जैसे H, N या C सम्माहित हो जाते हैं, अंतराकाशी यौगिक कहलाते हैं। ये यौगिक संक्रमण धातुओं के लिए भली प्रकार से ज्ञात हैं क्योंकि छोटे परमाणु संक्रमण धातुओं के जालक में आसानी से अपना स्थान ले लेते हैं।

प्रश्न 13. संक्रमण धातुओं की ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तनशीलता असंक्रमण धातुओं में ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तनशीलता से किस प्रकार भिन्न है? उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए।

हल संक्रमण तत्वों में परिवर्तनीय ऑक्सीकरण अवस्थाओं में एक का अन्तर बने रहता है। इसका कारण अपूर्ण *d*-कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का प्रवेश करना है।

उदाहरण +2, +3, +4, +5, +6 तथा +7 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाती है तथा इन सभी में एक का अंतर है। असंक्रमण तत्वों में, विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में सामान्यतः दो का अंतर पाया जाता है। जैसे-सल्फर 2,4,6 ऑक्सीकरण अवस्थओं प्रदर्शित करती है तथा नाइट्रोजन 3,5 आदि।

प्रश्न 14. आयरन क्रोमाइट अयस्क से पोटैशियम डाइक्रोमेट बनाने की विधि का वर्णन कीजिए। पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन पर pH बढ़ाने से क्या प्रभाव पड़ेगा?

हल (i) **क्रोमाइट अयस्क से $K_2Cr_2O_7$ बनाना**

(a) क्रोमाइट अयस्क को वायु की उपस्थित में सोडियम या पोटैशियम कार्बोनेट के साथ संगलित करने पर क्रोमेट प्राप्त होता है।

$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \longrightarrow \underset{\text{(पीला विलयन)}}{8Na_2CrO_4} + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

(b) विलयन को छानकर इसे सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा अम्लीय करते हैं। नारंगी रंग के सोडियम डाइक्रोमेट के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।

$$2Na_2CrO_4 + \underset{(H_2SO_4\text{ से})}{2H^+} \longrightarrow \underset{\substack{\text{सोडियम डाइक्रोमेट} \\ \text{(नारंगी क्रिस्टल)}}}{Na_2Cr_2O_7(s)} + 2Na^+ + H_2O$$

Durga Tutorial Since 1996 Bahlapur

(c) सोडियम डाइक्रोमेट के विलयन में पोटैशियम क्लोराइड डालकर पोटैशियम डाइक्रोमेट प्राप्त करते है।

$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl \longrightarrow \underset{\text{पोटैशियम डाइक्रोमेट (क्रिस्टल)}}{K_2Cr_2O_7} + 2NaCl$$

(ii) **pH बढ़ने से $K_2Cr_2O_7$ विलयन पर प्रभाव**

$$\underset{\text{नारंगी}}{Cr_2O_7^{2-}} + 2OH^- \longrightarrow \underset{\text{पीला}}{2CrO_4^{2-}} + H_2O$$

pH बढ़ाने पर $K_2Cr_2O_7$ का K_2CrO_4 में रूपांतरण हो जाता है

प्रश्न 15. पोटैशियम डाइक्रोमेट की ऑक्सीकरण क्रिया का उल्लेख कीजिए तथा निम्नलिखित के साथ आयनिक समीकरण लिखिए

(i) आयोडाइड आयन

(ii) आयरन (II) विलयन

(iii) H_2S

हल पौटैशियम डाइक्रोमेट एक प्रबल ऑक्सीकारक है। अम्लीय माध्यम में इसकी ऑक्सीकरण क्रिया निम्न प्रकार से प्रदर्शित की जा सकती है–

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (E^\circ = 1.33\ V)$$

आयनिक समीकरण

(i) **$K_2Cr_2O_7$ की $Fe^{2+}(aq)$ से अभिक्रिया**

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

(ii) **$K_2Cr_2O_7$ की $Fe^{2+}(aq)$ से अभिक्रिया**

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

(iii) **$K_2Cr_2O_7$ की H_2S से अभिक्रिया**

$$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 3H_2S \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3S + 7H_2O$$

प्रश्न 16. पोटैशियम परमैंगनेट को बनाने की विधि का वर्णन कीजिए। अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट किस प्रकार

(i) आयरन (II) आयन

(ii) SO_2 तथा

(iii) ऑक्सैलिक अम्ल से अभिक्रिया करता है? अभिक्रियाओं के लिए आयनिक समीकरण लिखिए।

हल (a) **$KMnO_4$ को बनाने की विधि** पोटैशियम परमैंगनेट को प्राप्त करने के लिए MnO_2 को क्षारीय धातु हाइड्रॉक्साइड तथा KNO_3 जैसे ऑक्सीकारकों के साथ संगलित किया जाता है। इससे गाढ़े हरे रंग का उत्पाद K_2MnO_4 प्राप्त होता है जो उदासीन या अम्लीय माध्यम में असमानुपातित होकर पोटैशियम परमैंगनेट देता है।

(i) $2MnO_2 + 4KOH + O_2 \xrightarrow{KNO_3} 2K_2MnO_4 + 2H_2O$

(ii) $3MnO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$

$$3K_2MnO_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{पोटैशियम परमैंगनेट}}{2KMnO_4} + 2K_2SO_4 + MnO_2 + 2H_2O$$

(b) **अम्लीय माध्यम में $KMnO_4$ की अभिक्रियाएँ**

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad ...(i)$$

(i) आयरन (II) आयन अर्थात् फेरस आयन फेरिक आयन, में ऑक्सीरकृत हो जाता है।

$$[Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-] \times 5 \quad ...(ii)$$

समीकरण (i) तथा (ii) से

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$

(ii) **SO_2** अम्लीय $KMnO_4$ द्वारा यह SO_4^{2-} में ऑक्सीकृत हो जाती है।

$$SO_2 + 2H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \quad ...(iii)$$

समीकरण (i) तथा (iii) से

$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 2Mn^{2+} + 4H^+ + 5SO_4^{2-}$$

ऑक्सैलिक अम्ल यह CO_2 में ऑक्सीकृत हो जाता है।

$$C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2CO_2 + 2e^- \quad ...(iv)$$

समीकरण (i) तथा (iv) से

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$$

प्रश्न 17. M^{2+}/M तथा M^{3+}/M^{2+} निकाय के संदर्भ में कुछ धातुओं के $E°$ के मान नीचे दिए गए हैं।

Cr^{2+}/Cr −0.9 V; Cr^{3+}/Cr^{2+} −0.4 V

Mn^{2+}/Mn −1.2 V; Mn^{3+}/Mn^{2+} +1.5 V

Fe^{2+}/Fe −0.4 V; Fe^{3+}/Fe^{2+} +0.8 V

उपरोक्त आँकड़ों के आधार पर निम्नलिखित पर टिप्पणी कीजिए

हल Cr^{3+}/Cr^{2+} युग्म के लिए $E°$ ऋणात्मक (–0.4 V) है, यह Cr^{3+} आयन के स्थायित्व को दर्शाता है। अर्थात विलयन में Cr^{3+} आयन, Cr^{2+} आयनों में अपचयित नहीं हो सकते हैं। Mn^{3+} का $E°$ मान उच्च धनात्मक है अतः यह Fe^{3+} से Fe^{2+} परिवर्तन की तुलना में, आसानी से Mn^{2+} में परिवर्तित हो जाता है। इस प्रकार विभिन्न आयनों के स्थायित्व का बढ़ता क्रम इस प्रकार है–

$$Mn^{3+} < Fe^{3+} < Cr^{3+}$$

$E°$ मानों से, धातुओं का द्विसंयोजी धनायनों में ऑक्सीकरण का क्रम–

$$Mn > Cr > Fe$$

प्रश्न 18. निम्नलिखित में कौन से आयन जलीय विलयन में रंगीन होंगे?

$Ti^{3+}, V^{3+}, Cu^{+}, Sc^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}$

प्रत्येक के लिए कारण बताइए।

हल केवल वे आयन रंगीन होगें जिनमें अपूर्ण *d*-कक्षक है। आयन जिनके संयोजकता कोश में (d^{10}) या खाली (d^{0}) *d*-कक्षक हैं, रंगहीन होते हैं।

आयन	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	रंग
Ti^{3+}	$[Ar]\,3d^{1}$	नीललोहित
V^{3+}	$[Ar]\,3d^{2}$	हरा
Cu^{+}	$[Ar]\,3d^{10}$	रंगहीन
Sc^{3+}	[Ar]	रंगहीन
Mn^{2+}	$[Ar]\,3d^{5}$	गुलाबी
Fe^{3+}	$[Ar]\,3d^{5}$	पीला
Co^{2+}	$[Ar]\,3d^{7}$	नीला गुलाबी

Sc^{3+} तथा Cu^{+} के संयोजकता कोश में क्रमशः $3d^{0}$ तथा $3d^{10}$ विन्यास है अतः इनके जलीय विलयन रंगहीन होंगे। शेष सभी Ti^{3+}, V^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} तथा Co^{2+} जलीय विलयन में रंगहीन है।

प्रश्न 19. प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं की +2 ऑक्सीकरण अवस्थाओं के स्थायित्व की तुलना कीजिए।

हल अभ्यास के प्रश्न 3 का हल देखिए।

Durga Tutorial Since 1996 Banjiapur

प्रश्न 20. निम्नलिखित के संदर्भ में, लैन्थेनॉयड एवं ऐक्टिनॉयड के रसायन की तुलना कीजिए।

(i) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (ii) ऑक्सीकरण अवस्था

(iii) परमाण्वीय एवं आयनिक आकार

(iv) रासायनिक अभिक्रियाशीलता।

हल

क्र.सं.	लैन्थेनॉयड	ऐक्टिनॉयड
(i)	**इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** $[Xe]_{54} 4f^{1-14} 5d^{0-1} 6s^2$ उदाहरण, $_{57}La = [Xe] 5d^1 6s^2$ $_{58}Ce = [Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$	**इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** $[Rn]_{86} 5f^{1-14} 6d^{0-1} 7s^2$ उदाहरण, $_{89}Ac = [Rn] 6d^1 7s^2$ $_{90}Th = [Rn] 6d^2 7s^2$
(ii)	**ऑक्सीकरण अवस्थाएँ** सामान्य ऑक्सीरण अवस्थाएँ = + 3 अन्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ = + 2, + 4.	**ऑक्सीकरण अवस्थाएँ** सामान्य ऑक्सीरण अवस्थाएँ = + 3 अन्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ = +4, +5, +6.
(iii)	**परमाण्वीय एवं आयनिक आकार** परमाणु/आयन का आकार आवर्त में (बाएँ से दाएँ) घटता है। अपने वर्ग में लैन्थेनॉयड तत्व का आकार ऐक्टिनॉयड से छोटा होता है।	**परमाण्वीय एवं आयनिक आकार** परमाणु/आयन का आकार आवर्त में (बाएँ से दाएँ) घटता है। अपने वर्ग में एक्टिनॉयड का आकार सबसे बड़ा है।
(iv)	**रासायनिक अभिक्रियाशीलता** (a) संकुल बनाने की प्रवृत्ति कम। (b) केवल प्रोमिथियम रेडियोऐक्टिव है। (c) ये ऑक्सोधनायन नहीं बनाते। (d) इनके ऑक्साइड तथा हाइड्रॉक्साइड कम क्षारीय हैं।	**रासायनिक अभिक्रियाशीलता** (a) संकुल बनाने की प्रवृत्ति प्रबल (b) सभी ऐक्टिनॉयड रेडियोधर्मी हैं। (c) ये ऑक्सोधनायन बनाते हैं जैसे UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, UO^+, आदि। (d) ऑक्साइड तथा हाइड्रॉक्साइड अधिक क्षारीय हैं।

Durga Tutorial Since 1996 Baniapur

प्रश्न 21. आप निम्नलिखित को किस प्रकार से स्पष्ट करेंगे?

(i) d^4-स्पीशीज में से Cr^{2+} प्रबल अपचायक है जबकि मैंगनीज (III) प्रबल ऑक्सीकारक है।

(ii) जलीय विलयन में कोबाल्ट (II) स्थायी है परंतु संकुलनकारी अभिकर्मकों की उपस्थिति में यह सरलतापूर्वक ऑक्सीकृत हो जाता है।

(iii) आयनों का d^1 विन्यास अत्यंत अस्थायी है।

हल (i) Cr^{3+}/Cr^{2+} युग्म के लिए $E°$ का मान ऋणात्मक (–0.41 V) है जबकि Mn^{3+}/Mn^{2+} युग्म के लिए धनात्मक (+1.57 V) है। इसका अर्थ है कि Cr^{2+} आयन एक इलेक्ट्रॉन खोकर Cr^{3+} आयन बना सकता है तथा अपचायक का कार्य करता है। जबकि Mn^{3+} आयन इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके ऑक्सीकारक का कार्य करता है।

(ii) कोबाल्ट (II) आयन की अपेक्षा कोबाल्ट (III) आयन में संकुल बनाने की अधिक प्रवत्ति है। अतः कोबाल्ट (II) आयन जलीय विलयन में स्थायी होते हुए भी संकुलनकारी अभिकारकों की उपस्थिति में कोबाल्ट (III) आयन में परिवर्तित हो जाता है तथा ऑक्सीकृत हो जाता है।

(iii) d^1 विन्यास वाले संक्रमण धातुओं के आयन एक इलेक्ट्रॉन खोकर स्थाई विन्यास, d^0 विन्यास ग्रहण करने की प्रवृत्ति रखते हैं अतः ये आयन (d^1 आयन) ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ या असमानुपातन अभिक्रियाएँ देते हैं। इस प्रकार ये अस्थायी हैं।

प्रश्न 22. असमानुपातन से आप क्या समझते हैं? जलीय विलयन में असमानुपातन अभिक्रियाओं के दो उदाहरण दीजिए।

हल असमानुपातन अभिक्रिया में, एक ही पदार्थ (तत्व) का ऑक्सीकरण (ऑक्सीकरण संख्या बढ़ना) तथा अपचयन (ऑक्सीकण संख्या घटना) दोनों होते है जिसके परिणामस्वरूप दो विभिन्न उत्पाद बनते हैं। दूसरे शब्दों में, एक ही पदार्थ किसी एक अणु के लिए ऑक्सीकारक का कार्य करता है तथा उसी समय वह दूसरे अणु के लिए अपचायक का कार्य करता हैं।

उदाहरण

(i) $3MnO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow \overset{(+7)}{2MnO_4^-} + \overset{(+4)}{MnO_2} + 2H_2O$

(ii) $3CrO_4^{3-} + 8H^+ \longrightarrow \overset{+6}{2CrO_4^{2-}} + Cr^{3+} + 4H_2O$

विशेष छात्र पिछले एकक से सबंधित उदाहरण भी दे सकते है।

(i) $4H_3PO_3 \longrightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$

(ii) $3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$

प्रश्न 23. प्रथम संक्रमण श्रेणी में कौन-सी धातु बहुधा +1 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाती है तथा क्यों?

हल $Cu = [Ar]\,3d^{10}4s^1$ जब कॉपर परमाणु एक इलेक्ट्रॉन का त्याग करता है तो यह +1 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है तदुपरान्त स्थाई विन्यास, $3d^{10}$ सहित Cu^+ आयन बनाता है। अतः प्रथम संक्रमण श्रेणी में कॉपर धातु स्थाई विन्यास ग्रहण करने के लिए +1 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाती है।

प्रश्न 24. निम्नलिखित गैसीय आयनों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की गणना कीजिए।

Mn^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} तथा Ti^{3+}

इनमें से कौन-सा जलीय विलयन में अतिस्थायी है?

Durga Tutorial Since 1996 Banriapur

हल

	3*d* कक्षक	अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या
Mn^{3+} (Z = 25) = [Ar] $3d^4$	1 1 1 1	4
Cr^{3+} (Z = 24) = [Ar] $3d^3$	1 1 1	3
V^{3+} (Z = 23) = [Ar] $3d^2$	1 1	2
Ti^{3+} (Z = 22) = [Ar] $3d^1$	1	1

दी गयी स्पीशीज में, सकुंल बनाने की प्रवत्ति के कारण जलीय विलयन में Cr^{3+} सबसे अधिक स्थायी है।

प्रश्न 25. उदाहरण देते हुए संक्रमण धातुओं के रसायन के निम्नलिखित अभिलक्षणों का कारण बताइए

(i) **संक्रमण धातु का निम्नतम ऑक्साइड क्षारकीय है, जबकि उच्चतम ऑक्साइड उभयधर्मी अम्लीय है।**

(ii) **संक्रमण धातु की उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था ऑक्साइडों तथा फ्लुओराइडों में प्रदर्शित होती है।**

(iii) **धातु के ऑक्सोऋणायनों में उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित होती है।**

हल (i) ऑक्साइडों की अम्लीयता तत्व की ऑक्सीकरण अवस्था बढ़ने के साथ बढ़ती हैं **उदाहरण** MnO (Mn = + 2 ऑक्सीकरण अवस्था) क्षारीय है जबकि Mn_2O_7 (Mn = + 7 ऑक्सीकरण अवस्था) प्रकृति से अम्लीय है।

(ii) उच्च विद्युतऋणात्मक होने के कारण ऑक्सीजन तथा फ्लुओरीन एक विशेष संक्रमण धातु की ऑक्सीकरण अवस्था को बढ़ा सकते हैं। कुछ विशेष ऑक्साइडों में ऑक्सीजन संक्रमण धातु के साथ बहुआबंध बनाती है तथा यह धातु की उच्च ऑक्सीकरण अवस्था के लिए उत्तरदायी है।

(iii) ऐसा ऑक्सीजन की उच्च विद्युत ऋणात्मकता के कारण है। **उदाहरण** क्रोमियम ऑक्सोऋणायन $[CrO_4]^{2-}$ में +6 ऑक्सीकरण अवस्था तथा मैंगनीज ऑक्सोऋणायन $[MnO_4]^-$ में +7 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं।

Durga Tutorial 1996 Baniapur

प्रश्न 26. निम्नलिखित को बनाने के लिए विभिन्न पदों का उल्लेख कीजिए

(i) **क्रोमाइट अयस्क से $K_2Cr_2O_7$**

(ii) **पाइरोलुसाइट से $KMnO_4$**

हल अभ्यास के प्रश्न 14 के भाग (i) के समान

(ii) अभ्यास के प्रश्न 16 के भाग (i) के समान

प्रश्न 27. मिश्र-धातुएँ क्या हैं? लैन्थेनॉयड धातुओं से युक्त एक प्रमुख मिश्र-धातु का उल्लेख कीजिए। इसके उपयोग भी बताइए।

हल (i) मिश्र-धातु दो या दो से अधिक धातुओं तथा अधातुओं का समांगी मिश्रण है। यह धातुओं तथा अधातुओं को गलित अवस्था में अच्छी प्रकार मिला कर बनाई जाती है।

(ii) मिश्र-धातुएँ एक महत्वपूर्ण मिश्र-धातुएँ है जो लैन्थेनॉयड धातु (~ 95%), आयरन (~5%), तथा लेशमात्र S, C, Ca व Al से बनी होती है।

(iii) मिश्र-धातुएँ की अत्यधिक मात्रा, मैग्नीशियम आधारित मिश्र-धातुएँ में प्रयुक्त होती है। जो बंदूक की गोली, कवच या खोल तथा हल्के फ्लिंट उत्पादन में प्रयुक्त होता है।

प्रश्न 28. आंतरिक संक्रमण तत्व क्या हैं? बताइए कि निम्नलिखित में कौन-से परमाणु क्रमांक आंतरिक संक्रमण तत्वों के हैं

29, 59, 74, 95, 102, 104

हल आंतरिक संक्रमण तत्व आंतरिक संक्रमण तत्वों (या *f*-ब्लॉक तत्वों) की दो श्रेणियाँ लैन्थेनॉयड (Z = 58 से 71) तथा ऐक्टिनॉयड (Z = 90 से 103) हैं। *f*-ब्लॉक के तत्वों में से अधिकांश में अन्तिम इलेक्ट्रॉन *f*-उपकोश में प्रवेश पाता है।

(ii) दिये गए परमाणु क्रमाकों के लिए इलेक्ट्रॉनिक विन्यास इस प्रकार हैं

29=[Ar] $4s^1 3d^{10}$	(*d*-ब्लॉक तत्व तथा संक्रमण तत्व)
59=[Xe] $6s^2 4f^3$	(*f*-ब्लॉक तत्व तथा आंतरिक संक्रमण तत्व)
74= [Xe] $6s^1 4f^{14} 5d^5$	(*d*-ब्लॉक तत्व तथा संक्रमण तत्व)
95=[Rn]$7s^2 5f^7 6d^0$	(*f*-ब्लॉक तत्व तथा आंतरिक संक्रमण तत्व)
102=[Rn]$7s^2 5f^{14}$	(*f*-ब्लॉक तत्व तथा आंतरिक संक्रमण तत्व)
104=[Rn]$7s^2 5f^{14} 6d^2$	(*d*-ब्लॉक तत्व)

अतः परमाणु क्रमांक 59 (लैन्थेनॉयड), 95 तथा 102 (ऐक्टिनॉयड) वाले तत्व आंतरिक संक्रमण तत्व हैं।

प्रश्न 29. ऐक्टिनॉयड तत्वों का रसायन उतना नियमित नहीं है जितना कि लैन्थेनॉयड तत्वों का रसायन है। इन तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं के आधार पर इस कथन का आधार प्रस्तुत कीजिए।

हल ऐक्टिनॉयड सामान्यतः +3 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं। इनमें ऑक्सीकरण अवस्थाओं का परास अधिक (+3 से +7 तक) होता है। यह विभिन्नता 5*f*, 6*d* तथा 7*s* उपकोश के तुलनात्मक रूप से लगभग समान ऊर्जा वाले उपकोशों के कारण है। ऐक्टिनॉयडों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं के वितरण में इतनी अधिक अनियमितता तथा विभिन्नता है कि ऑक्सीकरण अवस्थाओं के संदर्भ में इन तत्वों के रसायन की समीक्षा करना बहुत कुछ कठिन है। **उदाहरण** अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

= +4 Th में

= +5 Pa में

= +6 U में

= +7 Np में

Durga Tutorial Since 1996 Baniapur

प्रश्न 30. ऐक्टिनॉयड श्रेणी का अंतिम तत्व कौन सा है? इस तत्व का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए। इस तत्व की संभावित ऑक्सीकरण अवस्थाओं पर टिप्पणी कीजिए।

ऐक्टिनॉयड = $_{89}Ac$ से $_{103}Lr$

हल लॉरेन्शियम (Lr; $Z = 103$) ऐक्टिनॉयड श्रेणी का अन्तिम तत्व है।

विन्यास : $_{103}Ln = [Rn]\ 5f^{14} 6d^{1} 7s^{2}$

इसकी सम्भावित ऑक्सीकरण अवस्था = + 3

प्रश्न 31. हुण्ड-नियम के आधार पर Ce^{3+} आयन के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को व्युत्पन्न कीजिए तथा 'प्रचक्रण मात्र सूत्र' के आधार पर इसके चुम्बकीय आघूर्ण की गणना कीजिए।

हल $Ce\ (Z = 58) = [Xe]\ 4f^{1} 5d^{1} 6s^{2}$

$Ce^{3+} = [Xe]\ 4f^{1}$ (केवल एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन)

प्रचक्रण मात्र सूत्र द्वारा;

Ce^{3+} का चुम्बकीय आघूर्ण $(\mu) = \sqrt{n(n+2)}$ [$\because n = 1$ अयुग्मित इलेक्ट्रॉन]

$= \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3}$

$= 1.73$ BM

प्रश्न 32. लैन्थेनॉयड श्रेणी के उन सभी तत्वों का उल्लेख कीजिए जो + 4 तथा + 2 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाते हैं। इस प्रकार के व्यवहार तथा उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के बीच संबंध स्थापित कीजिए।

हल + 4 ऑक्सीकरण अवस्था $_{58}Ce$, $_{59}Pr$ तथा $_{65}Tb$ में पायी जाती है। + 2 ऑक्सीकरण अवस्था $_{60}Nd$, $_{62}Sm$, $_{63}Eu$, $_{69}Tm$ तथा $_{70}Yb$ में पायी जाती है।

सामान्यत: $5d^{0}\ 6s^{2}$ विन्यास वाले तत्व आसानी से दो इलेक्ट्रॉन खोकर + 2 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं। इसी प्रकार वे तत्व जो चार इलेक्ट्रॉन खोकर अपेक्षाकृत स्थाईविन्यास $4f^{0}$ या $4f^{7}$ ग्रहण कर सकते हैं, + 4 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं।

प्रश्न 33. 61, 91, 101 तथा 109 परमाणु क्रमांक वाले तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए।

हल प्रोमिथियम या $Pm\ (Z = 61) = [Xe] 4f^{5} 5d^{0} 6s^{2}$

प्रोटैक्टिनियम या $Pa\ (Z = 91) = [Rn] 5f^{2} 6d^{1} 7s^{2}$

मेन्डेलीवियम या $Md\ (Z = 101) = [Rn]\ 5f^{13} 6d^{0} 7s^{2}$

मेटनीरियम या $Mt\ (Z = 109) = [Rn]\ 5f^{14} 6d^{7} 7s^{2}$

Durga Tutorial Since 1996 Banjiapur

प्रश्न 34. निम्नलिखित के सन्दर्भ में ऐक्टिनॉयड श्रेणी के तत्वों तथा लैन्थेनॉयड श्रेणी के तत्वों के रसायन की तुलना कीजिए।

(i) **इलेक्ट्रॉनिक विन्यास**
(ii) **ऑक्सीकरण अवस्थाएँ**
(iii) **रासायनिक अभिक्रियाशीलता**

हल अभ्यास के प्रश्न 20 का हल देखें।

प्रश्न 35. प्रथम श्रेणी के संक्रमण तत्वों के अभिलक्षणों की द्वितीय एवं तृतीय श्रेणी के वर्गों के संगत तत्वों से क्षैतिज वर्गों में तुलना कीजिए। निम्नलिखित बिन्दुओं पर विशेष महत्व दीजिए.

(i) **इलेक्ट्रॉनिक विन्यास**
(ii) **ऑक्सीकरण अवस्थाएँ**
(iii) **आयनन एन्थैल्पी तथा**
(iv) **परमाण्वीय आकार**

हल (i) **इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** समान क्षैतिज वर्ग के तत्व सामान्यतः एक समान इलेक्ट्रॉनिक विन्यास रखते हैं। यद्यपि प्रथम श्रेणी में दो अपवाद हैं।

(a) $Cr = 3d^5 4s^1$ तथा (b) $Cu = 3d^{10} 4s^1$

द्वितीय संक्रमण श्रेणी में 5 अपवाद हैं।

(a) $Mo = 4d^5 5s^1$; (b) $Nb = 4d^4 5s^1$; (c) $Rh = 4d^8 5s^1$

(d) $Pd = 4d^{10} 5s^0$ (e) $Ag = 4d^{10} 5s^1$

तृतीय संक्रमण श्रेणी में तीन अपवाद हैं।

(a) $W = 4f^{14} 5d^4 6s^2$; (b) $Pt = 4f^{14} 5d^9 6s^1$;

(c) $Au = 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

(ii) **ऑक्सीकरण अवस्था** समान क्षैतिज वर्ग के सभी तत्व सामान्यतः समान ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाते हैं। अत्यधिक संख्या में ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाने वाले तत्व संक्रमण श्रेणी के मध्य में या इसके निकट स्थित हैं। जबकि न्यूनतम अवस्था वाले तत्व श्रेणी के दोनों किनारों पर स्थित हैं।

(iii) **आयनन एन्थैल्पी** सामान्यतः प्रत्येक श्रेणी के बायें से दायें जाने पर आयनन एन्थैल्पी में वृद्धि होती है। यद्यपि प्रत्येक श्रेणी में कुछ अपवाद देखें गये हैं। एक ही वर्ग में, प्रथम ($3d$) श्रेणी के तत्वों की अपेक्षा द्वितीय ($4d$) श्रेणी में कुछ तत्वों की आयनन एन्थैल्पी उच्च होती है तथा उनमें से कुछ की कम होती है।

यद्यपि $3d$ तथा $4d$ श्रेणियों की अपेक्षा $5d$ श्रेणी के तत्वों की आयनन एन्थैल्पी उच्च है। इसका कारण $5d$ श्रेणी में $4f$ इलेक्ट्रॉनों का नाभिक से कमजोर परिरक्षण प्रभाव है।

(iv) **परमाण्वीय आकार** सामान्यतः श्रेणी में बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ परमाणुओं या समान आवेश वाले आयनों की त्रिज्याओं में उत्तरोत्तर ह्रास होता है। यद्यपि यह ह्रास कम होता है। परन्तु प्रथम संक्रमण श्रेणी ($3d$) के तत्वों की तुलना में द्वितीय संक्रमण श्रेणी ($4d$) के संगत तत्वों का आकार बड़ा है परन्तु संक्रमण श्रेणी ($5d$) के तत्वों की त्रिज्याएँ लगभग वही हैं जो कि द्वितीय संक्रमण श्रेणी के संगत तत्वों की है। इसका कारण लैन्थेनॉयड आकुंचन है।

Durga Tutorial Since 1996 Banjapur

प्रश्न 36. निम्नलिखित आयनों में प्रत्येक के लिए 3*d* इलेक्ट्रॉनों की संख्या लिखिए

$Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$

आप इन जलयोजित आयनों (अष्टफलकीय) में पाँच 3*d* कक्षकों को किस प्रकार अधिग्रहीत करेंगे? दर्शाइए।

हल

क्र.सं.	आयन	विन्यास	3*d* इलेक्ट्रॉनों की संख्या	3*d*-कक्षक में इलेक्ट्रॉनों का जाना	
(i)	Ti^{2+}	$3d^2$	2	t_{2g}^2	e_g: □ □ ; t_{2g}: ↑ ↑ □
(ii)	V^{2+}	$3d^3$	3	t_{2g}^3	e_g: □ □ ; t_{2g}: ↑ ↑ ↑
(iii)	Cr^{3+}	$3d^3$	3	t_{2g}^3	e_g: □ □ ; t_{2g}: ↑ ↑ ↑
(iv)	Mn^{2+}	$3d^5$	5	$t_{2g}^3 e_g^2$	e_g: ↑ ↑ ; t_{2g}: ↑ ↑ ↑
(v)	Fe^{2+}	$3d^6$	6	$t_{2g}^4 e_g^2$	e_g: ↑ ↑ ; t_{2g}: ↑↓ ↑ ↑
(vi)	Fe^{3+}	$3d^5$	5	$t_{2g}^3 e_g^2$	e_g: ↑ ↑ ; t_{2g}: ↑ ↑ ↑
(vii)	Co^{2+}	$3d^7$	7	$t_{2g}^5 e_g^2$	e_g: ↑ ↑ ; t_{2g}: ↑↓ ↑↓ ↑
(viii)	Ni^{2+}	$3d^8$	8	$t_{2g}^6 e_g^2$	e_g: ↑ ↑ ; t_{2g}: ↑↓ ↑↓ ↑↓
(ix)	Cu^{2+}	$3d^9$	9	$t_{2g}^6 e_g^3$	e_g: ↑↓ ↑ ; t_{2g}: ↑↓ ↑↓ ↑↓

Durga Tutorial
Since 1996
Baniapur

प्रश्न 37. प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्व, भारी संक्रमण तत्वों के अनेक गुणों से भिन्नता प्रदर्शित करते हैं। टिप्पणी कीजिए।

हल भारी संक्रमण तत्व 4*d*, 5*d* तथा 6*d* श्रेणी के तत्व हैं। 3*d* संक्रमण तत्वों से इनके गुणों में भिन्नता के निम्न कारण हैं

(i) प्रथम संक्रमण श्रेणी (3*d*) के तत्वों की तुलना में इनके संगत भारी संक्रमण तत्वों (द्वितीय संक्रमण श्रेणी, 4*d* तथा तृतीय संक्रमण श्रेणी, 5*d*) का परमाण्वीय आकार बड़ा है। यद्यपि 4*d* श्रेणी तथा 5*d* श्रेणी के अनुरूप तत्वों की त्रिज्याएँ लगभग समान हैं।

(ii) 3*d* श्रेणी तथा 4*d* श्रेणी के तत्वों की आयनन एन्थैल्पी की अपेक्षा इनके संगत 5 *d* श्रेणी के तत्वों की एन्थैल्पी अधिक है।

(iii) 4*d* श्रेणी तथा 5*d* श्रेणी के तत्वों की कणन एन्थैल्पी इनके संगत 3*d* श्रेणी के तत्वों से उच्च होती है।

(iv) भारी संक्रमण तत्वों के क्वथनांक तथा गलनांक 3*d* श्रेणी के तत्वों की अपेक्षा उच्च होते हैं। ऐसा प्रबल अंतरापरमाण्विक धात्विक आबंधन के कारण है।

प्रश्न 38. निम्नलिखित संकुल स्पीशीज के चुम्बकीय आघूर्णों के मान से आप क्या निष्कर्ष निकालेंगे?

उदाहरण	चुम्बकीय आघूर्ण (BM)
$K_4[Mn(CN)_6]$	2.2
$[Fe(H_2O)_6]$	5.3
$K_2[MnCl_4]$	5.9

हल चुम्बकीय आघूर्ण (μ) = $\sqrt{n(n+2)}$ BM

$n = 1$, के लिए $\mu = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73$ BM

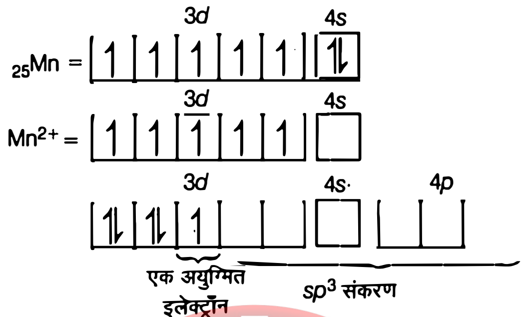
$n = 2$, के लिए $\mu = \sqrt{2(2+2)} = \sqrt{8} = 2.83$ BM

$n = 3$, के लिए $\mu = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87$ BM

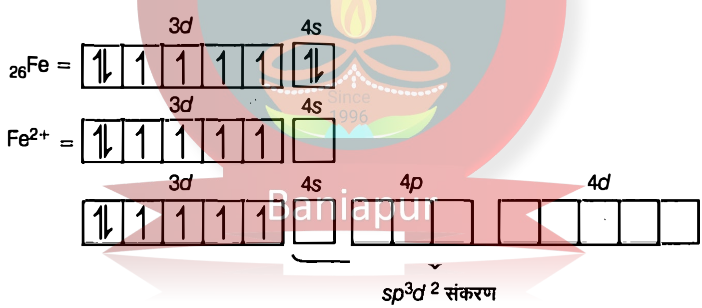
$n = 4$, के लिए $\mu = \sqrt{4(4+2)} = \sqrt{24} = 4.90$ BM

$n = 5$, के लिए $\mu = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92$ BM

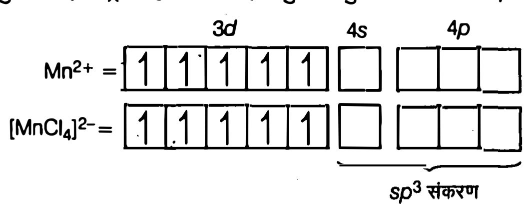
$K_4[Mn(CN)_6]$ इस यौगिक में, Mn की ऑक्सीकरण अवस्था + 2 है। प्रश्न में दिया गया μ का मान (2.2 BM) एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की उपस्थित इंगित करता है। अत: CN^- लिगेण्ड धातु के 3*d*-कक्षक में इलेक्ट्रॉनों को युग्मित कर देता है। इस प्रकार CN^- एक प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है। यह आंतरिक कक्षक अष्टफलकीय संकुल हैं तथा इसमें धातु की संकरण अवस्था d^2sp^3 है।



$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ इस यौगिक में Fe + 2 अवस्था में हैं। μ = 5.3 BM दर्शाता है कि इसमें चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं। इसका अर्थ है कि जब लिगेण्ड, H_2O के अणु धातु आयन की तरफ पहुँचते हैं तो ये 3*d*-इलेक्ट्रॉनों में युग्मन नहीं करते हैं। अतः H_2O एक दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड है। H_2O अणुओं द्वारा दिए गए इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करने के लिए Mn^{2+} आयन d^2sp^3 संकरित हो जाता है। अतः यह बाह्य कक्षक अष्टफलकीय संकुल है।



$K_2[MnCl_4]$ इस यौगिक में Mn + 2 अवस्था (Mn^{2+}) में है। μ = 5.9 BM दर्शाता है कि *d*-कक्षक में 5 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं। अतः यह संकुल चतुष्फलकीय तथा sp^3-संकरित है।



Durga Tutorial Since 1996 Baniapur

Durga Tutorial

Online Classes

Thank You For Downloading Notes

ज्यादा जानकारी के लिए हमें
Social Media पर Follow करें।

https://www.facebook.com/durgatutorial23/?modal=admin_todo_tour

https://twitter.com/DurgaTutorial

https://www.instagram.com/durgatutorial/

https://www.youtube.com/channel/UC5AJcz6Oizfohqj7eZvgeHQ

9973735511