Page No.
Date

Unit-I - कठोर मृदु अम्ल क्षार (8) marks

Unit-II (a) धातु लिगेण्ड बंध
(b) धातु लिगेण्ड के चुम्बकीय गुण / प्रभाव } (7) marks

Unit-III (a) इलेक्ट्रोनिक स्पेक्ट्रम
(b) गतिक / ऊष्मागतिक / चुम्बकीय गुणधर्म } (6) marks

Unit-IV कार्बधात्विक यौगिक } (6) marks
} mix. Question

Unit-V (a) सिलिकॉन, फॉस्फाजीन
(b) बायोइन यौगिक / जैव अकार्बनिक रसायन } (6) marks

(complete)

Unit-I st

कठोर - मृदु अम्ल क्षार (HSAB)

Page No.
Date

→ अम्ल - क्षार की प्रकृति
→ अम्ल - क्षार का वर्गीकरण
→ पीयरसन का सिद्धान्त
→ अम्ल-क्षार की प्रबलता
→ इरविन - विलियम्सन प्रभाव
→ विद्युत ऋणता के आधार पर कठोरता व मृदुता
→ पॉलिंग तिरोधाभाष
→ HSAB के अनुप्रयोग

रासायनिक अभिक्रिया के आधार पर अम्ल-क्षार की अभिक्रिया दर भिन्न - भिन्न होती हैं। इसलिए इन्हे कठोर व मृदु दो भागों मे विभाजित किया जाता है।

अम्ल - क्षार की प्रकृति :-

अम्ल	क्षार
(i) $H^{\oplus}$ दान करते हैं।	(i) $OH^{\ominus}$ आयन दान करते हैं।
(ii) e^- ग्रहण करता हैं।	(ii) e^- दान करता हैं।
(iii) Acid (+ve) होते हैं।	(iii) Base (-ve) होते हैं।
(iv) अष्टक अपूर्ण होता हैं।	(iv) अष्टक का विस्तार पाया जाता हैं।
(v) धनावेशित ऑक्सीकरण अवस्था पायी जाती हैं।	(v) ऋणावेशित ऑक्सीकरण अवस्था पायी जाती हैं।
(vi) रिक्त p/d कक्षक उपस्थित होते हैं।	(vi) पूर्ण भरे हुए p/d कक्षक पाए जाते हैं।
(vii) अभिक्रिया मे अपचयन देते हैं।	(vii) अभिक्रिया मे ऑक्सीकरण देते हैं।

Page No. _____
Date

अम्ल - क्षार का वर्गीकरण :-

(i) HSAB के वर्गीकरण में धातु आयनों को दो समूह में वर्गीकृत किया जाता है।

(A) Group - A
(B) Group - B

Group - A	Group - B
(i) group-A में s- ब्लॉक की धातुएँ पायी जाती हैं।	(i) group-B में d व f ब्लॉक की धातुएँ रखी जाती हैं।
(ii) इनका आण्विक भार कम होता है।	(ii) इनका आण्विक भार अधिक होता है।
(iii) हल्के, छोटे आकार की धातुएँ p-ब्लॉक में रखी जाती हैं। इनकी प्रकृति group-A कठोर होती है।	(iii) इन धातुओं की प्रकृति मृदु (Soft) प्रकार की होती है।
(iv) इन धातुओं का आकार कम होता है।	(iv) group-B की धातुओं के आकार बड़े होते हैं।
(v) इनके आकार कम होने के कारण ऑक्सीकरण अवस्था का मान अधिक है।	(v) इनका आकार बड़ा होने के कारण ऑक्सीकरण अवस्था का मान घट जाता है।
(vi) इनकी विद्युत ऋणता अधिक होती है।	(vi) इन धातुओं की विद्युत ऋणता कम होती है।
(vii) आकार छोटा होने के कारण ध्रुवण क्षमता अधिक पायी जाती है।	(vii) आकार बड़ा होने के कारण ध्रुवण क्षमता का मान कम होता है।
⊕ ⊖ → ⊕ ⊖ → ⊕ ⊖ → + - ध्रुवणता	+ + ⊖ → X + ⊖ आयनिक लक्षण।

(viii) धनायन का आकार घटने के साथ धनावेश की मात्रा बढ़ जाती है। धनावेश अधिक होने के कारण ऋणावेश को आकर्षित करने की क्षमता बढ़ जाती है। अर्थात ध्रुवण क्षमता बढ़ जाती है।	(viii) धनायन का आकार अधिक होने पर ऋणावेश की ओर आकर्षण क्षमता घट जाती है। अर्थात ध्रुवण क्षमता घट जाती है।
(ix) इनके यौगिकों में सहसंयोजक लक्षण अधिक पाये जाते हैं। व आयनिक लक्षण घट जाते हैं।	(ix) इनके यौगिकों में आयनिक लक्षण अधिक पाये जाते हैं।
(x) इन धातुओं के बाह्य कक्षक आसानी से विकृत नही होते। इसलिए इनमें कठोर प्रकृति पायी जाती है।	(x) इन धातुओं के बाह्य कक्षक आसानी से विकृत हो जाते हैं। इसलिए इनमें मृदु (Soft) प्रकृति पायी जाती है।

(ii) धातु लिगेण्ड, संकुल का निर्माण करते हैं।
→ लिगेण्ड को भी दो ग्रुप में विभाजित किया जाता है।

(A) Group - A
(B) Group - B

→ धातुओं में v/f कक्षक रिक्त पाये जाते हैं। इसलिए धातुओं में अम्लीय प्रकृति पायी जाती है।
→ लिगेण्ड में भरे हुए कक्षक पाये जाते हैं। इसलिए इनमें क्षारीय प्रकृति पायी जाती है।
→ धातु व लिगेण्ड के मध्य उपसहसंयोजक बंध पाया जाता है। अर्थात संकुल का निर्माण होता है।

Page No.
Date

M (Metal) + Ligand → M ← Ligand
(d/f रिक्त कक्षक) (भरे हुए कक्षक) संकुल
⇓ ⇓
अम्लीय क्षारीय

लिगेण्ड

Group-A	Group-B
(i) group-A के लिगेण्ड्स कठोर प्रकृति दर्शाते हैं।	(i) group-B के लिगेण्ड्स Soft (मृदु) Nature के होते हैं।
(ii) इसमें छोटे आकार के परमाणु पाये जाते हैं।	(ii) इसमें बड़े आकार के परमाणु पाये जाते हैं।
(iii) इनकी विद्युत ऋणता का मान अधिक होता है।	(iii) इनकी विद्युत ऋणता का मान कम होता है।
(iv) group-A के लिगेण्ड, धातुओं के आबंध group-A से उपसहसंयोजक आबंध का निर्माण करते हैं। अर्थात इनकी प्रकृति कठोर-कठोर प्रकार की होती है।	(iv) group B के लिगेण्ड, group-B की धातुओं से उपसहसंयोजक आबंध का निर्माण करते हैं। अर्थात इनकी प्रकृति मृदु-मृदु प्रकार की होती है।
(v) एक समान प्रकृति के धातु व लिगेण्ड होने पर स्थायित्व बढ़ जाता है।	अतः एक समान प्रकृति होने के कारण इनका स्थायित्व बढ़ जाता है।
अतः इनमें ध्रुवीय प्रकृति घट जाती है।	एक समान प्रकृति के कारण ध्रुवीय प्रकृति घट जाती है।
N > P > As > Sb	N < P < As < Sb
F > Cl > Br > I	F < Cl < Br < I
O > S > Se > Te	O < S < Se < Te

Page No.
Date

कठोर - मृदु अम्ल - क्षार व पियरसन सिद्धान्त :-

→ $CH_3Hg^{\oplus}$ एक प्रारूपिक मृदु अम्ल है।

→ पियरसन के अनुसार $CH_3Hg^{\oplus}$ (प्रारूपिक मृदु-अम्ल) अभिक्रिया के दौरान विपरीत प्रकृति के आयनों को विस्थापित कर देता है।

→ यदि इसकी अभिक्रिया अणु से करवायी जाती है तो अभिक्रिया में $H^{\oplus}$ आयन उत्सर्जित होते हैं। $H^{\oplus}$ आयनों की प्रकृति कठोर - अम्लीय प्रकार की होती है।

$$\underset{\text{(Soft acid)}}{CH_3-Hg^{\oplus}} + BH \longrightarrow CH_3HgB + \underset{\text{(Hard acid)}}{H^{\oplus}}$$

→ कठोर ऐसिड में ऑक्सीकरण अवस्था व आवेश घनत्व का मान अधिक व उच्च विद्युत ऋणता पायी जाती है।

Ex:- CH_3Li कठोर प्रकृति दर्शाता है जबकि $CH_3(CH_3)_2$ (मेथिल सीज्यिम) मृदु प्रकृति दर्शाता है क्योंकि Li के आवेश घनत्व का मान अधिक होने के कारण इकाई क्षेत्रफल में आवेश की मात्रा बढ़ जाती है। जबकि $Cs^{\oplus}$ का आकार अधिक होने के कारण आवेश घनत्व का मान घट जाता है। अतः CH_3Li कठोर प्रकृति दर्शाता है।

→ मृदु ऐसिड में विपरीत प्रकृति पायी जाती है। [O.S. ↓ Electron density

→ मृदु क्षार में क्षारीय प्रकृति अधिक पायी जाती है। इनका आकार अधिक होता है व आसानी से e^- दान करते हैं। जिससे ऋणावेश की मात्रा भी बढ़ जाती है।

अम्ल (acid)

Hard acid

(i) S - ब्लॉक तत्व :-

$H^{\oplus}$, $Li^{\oplus}$, $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Rb^{\oplus}$

Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}

→ (ii) d/f ब्लॉक तत्व :- (ज्यादा + vechey)

Sc^{3+}, Ti^{+4}, V^{+5}, Cr^{+3}, Cr^{+6}, Mn^{+7}, Fe^{+3}

Co^{+3}, Y^{3+}, Zr^{+4}, La^{+3}, Hf^{+2}, Ta^{+2}

W^{+3}, Re^{+3}, Re^{+5}

→ (f) f - ब्लॉक [Ce - Sm तक]

Ce^{4+}, Pr^{+3}, Nd^{+4}, Pm^{+4}, Sm^{+4}

[Th, Pa] Eu^{+3}, Th^{+3}, Pa^{+4}, U^{+3}, U^{+4},

(सीमावर्ती कलन) Border line acid

always +2 ऑक्सीकरण अवस्था ⇐

Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}

Ru^{+2}, Tc^{+2}, Rh^{+2}, Ir^{+2}

→ Sn^{2+}

Soft acid

ऑक्सीकरण अवस्था शून्य होने पर soft acid होता है ⇐

$Cs^{\oplus}$, $Ba^{2\oplus}$

Nb^{+2}, Mo^{+2}, Pd^{+2}, Ag^{+}, Cd^{+2}

Rh^{+3}, Tc^{+3}, Ru^{+3}, Os^{+4}, Os^{+6}

Os^{+0}, Ir^{+3}, Pt^{+2}, Au^{+3}, Hg^{+2}

→ Eu^{+2}, Gd लैंथेनॉइड - (f-ब्लॉक) [Eu - Yb तक]

Eu^{+2}, Gd^{+2}, Gd^{+3}, Tb^{+2}, Dy^{+3}

Ho^{+2}, Ho^{+3}, Er^{+3}, Tm^{+2}, Yb^{+2}

→ एक्टिनॉइड - [Am -

Am^{+2}, Cm^{+2}, Bk^{+2}, Cf^{+3}, Es^{+2}

Em^{+3}, Fm^{+2}, Md^{+2}, No^{+2}, Lr^{+2}

Ga^{+3}, In^{+}, Tl^{+3}

→ पिछले पन्ने से आगे

Page No.
Date

Np^{+3}, Np^{+6}, Pu^{+4}

B व Al के यौगिक – [P-ब्लॉक के दो elements]

→ B^{3+}, B_2H_6, BF_3, BCl_3, $B(CH_3)_3$, $B(OR)_3$,

AlH_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $Al(CH_3)_3$

→ CO_2, CH_4, C_2H_6, $Si(CH_3)_4$,

Si^{4+}, $Si(OR)_4$, N^{3+}

→ S^{+4}, S^{+6}, Cl^{+3}, Cl^{+5}, Br^{+5},

I^{+5}, I^{+7}

Ge^{+4}, Sn^{+4}, Pb^{+2}, As^{+3}, Sb^{+3}, Bi^{+3}

Se^{+4}, Te^{+4}, Po^{+2}, $Cl^{\oplus}$, $Br^{\oplus}$, $I^{\oplus}$

↓ F, O, -ve होता है। इसलिए

Page No.
Date

Page No.
Date

★ → पियरसन के अनुसार कठोर क्षार आसानी से ऑक्सीकरण नहीं दर्शाते हैं। अर्थात इनकी विद्युत ऋणता अधिक व आकार कम पाया जाता है।

★ → मृदु क्षार आसानी से ऑक्सीकरण देते हैं। [पियरसन के अनुसार] अर्थात इनकी विद्युत ऋणता कम व आकार अधिक पाया जाता है।

→ कठोर क्षार तुलनात्मक रूप से (मृदु-क्षार) आसानी से अपचयन दर्शाते हैं।

→ पियरसन ने क्षार को तीन भागों में विभाजित किया।

(i) कठोर क्षार
(ii) सीमावर्ती क्षार
(iii) मृदु क्षार

Base

कठोर क्षार

→ P-ब्लॉक तत्व

NH_3, $R-\overset{\oplus}{N}H_3$, $R-\overset{\oplus}{N}H-CH_3$, $R-\overset{\oplus}{N}H-CH_2$

$\overset{\oplus}{P}H_3$, O^{2-}, NH_2-NH_2, O_2^-,

$\overset{\ominus}{O}H$, $\overset{\ominus}{O}R$, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, $NO_2^{\ominus}$,

S^{2-}, $F^{\ominus}$

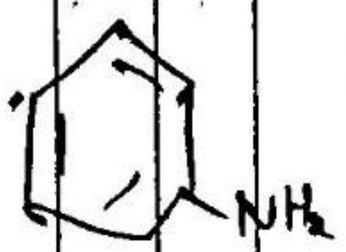
→ सल्फाइड आयन, d-ब्लॉक की धातुओं के साथ मृदु प्रकृति दर्शाता है। क्योंकि इलै. क्षमता के कारण कठोर प्रकृति, मृदु प्रकृति में परिवर्तित हो जाती है।

→ NH^{2-}, $NH_2^{\ominus}$, $N_3^{\ominus}$ or N^{3-}

सीमावर्ती क्षार

SO_3^{2-}, N_2,

(पिरीडीन)



NO_2^{2-}

→ $Cl^{\ominus}$ कमरे के ताप पर सीमावर्ती व्यवहार दर्शाता है।

मृदु क्षार

$R_3\overset{\ominus}{C}$, $H^{\ominus}$, $(CH_3)_3\ddot{P}$, $(C_6H_5)_3\ddot{P}$,

$\overset{\ominus}{As}(CH_3)_3$, $\overset{\ominus}{Sb}(CH_3)_3$,

$NH-NH_2$ (फेनिल हाइड्रेजीन)

$\overset{\ominus}{S}H$, $\overset{\ominus}{S}R$, SeO_2, TeO_2,

SeO_3, TeO, $\overset{\ominus}{C}l$, $\overset{\ominus}{B}r$, $\overset{\ominus}{I}$

→ $CN^{\ominus}$, $R-NH_2$, $R-NH-R$

Page No.
Date

Page No.
Date

Que-(1) CsF आसानी से जल अपघटित होता है। जबकि CsI जल में अविलेय है। क्यों? समझाइए।

Ans- वे लवण जिनमें कठोर-मृदु प्रकार की प्रकृति पायी जाती है, ध्रुवीय प्रकृति के लवण होते हैं। अर्थात् आयनिक प्रकृति अधिक पायी जाती है।

यदि कठोर - कठोर या मृदु - मृदु प्रकार के लवण उपस्थित हो, तो उनमें एक - दूसरे की प्रकृति उदासीन हो जाती है। इसलिए सहसंयोजक लक्षण उत्पन्न होते हैं।

आयनिक यौगिक जलीय विलायक में आसानी से अपघटित हो जाते हैं। जबकि सहसंयोजक यौगिक जल में अविलेय रहते हैं या अवक्षेप का निर्माण करते हैं।

$$\underset{\substack{\text{(Hard - Soft)} \\ \text{ionic}}}{CsF} \longrightarrow \underset{\text{(Soft acid)}}{Cs^{\oplus}} + \underset{\text{(Hard base)}}{F^{\ominus}}$$

$$\underset{\text{(Covalent)}}{CsI} \longrightarrow \underset{\text{(Hard)}}{Cs^{\oplus}} + \underset{\text{(Soft)}}{I^{\ominus}}$$

$$CsF \xrightarrow{H-OH} Cs(OH) + HF$$

$$CsI \longrightarrow \text{अवक्षेप (PPt)}$$

Que- (2) AgF की क्रियाशीलता AgI की तुलना में अधिक क्यों होती है? समझाइए।

Que- (3) LiF, NaI से अभिक्रिया नहीं दर्शाता है जबकि LiBr, NaI के साथ आसानी से अभिक्रिया देता है। क्यों? समझाइए।

Page No.
Date

Que-(4) NaCl - C_2H_5OH के साथ अभिक्रिया नही दर्शाता है। जबकि NaBr, एथेनॉल मे अपघटित हो जाता है। क्यो? सम्भवतः

Ans-(2) → AgF में मृदु व कठोर प्रकृति पायी जाती है। इसलिए आयनों का उदासीनीकरण नही पाया जाता है। अतः AgF में आयनिक प्रकृति बढ़ जाती है।

→ संकुल यौगिकों मे ध्रुवीय प्रकृति बढ़ने के साथ क्रियाशीलता बढ़ जाती है।

→ AgI में आवेशों का उदासीनीकरण पाया जाता है। अतः अध्रुवीय प्रकृति बढ़ जाती है। जिससे क्रियाशीलता घट जाती है।

→ AgF विलायक में अत्यधिक क्रियाशीलता दर्शाता है। जिससे अभिक्रिया की दर भी बढ़ जाती है। दूसरी ओर AgI मे विलायक की उपस्थिति के कारण क्रियाशीलता घट जाती है।

$$AgF \longrightarrow \underset{(soft)}{Ag^{\oplus}} + \underset{(hard)}{F^{\ominus}}$$

उदासीनीकरण ↓ ध्रुवीय ↓ अध्रुवीय ↑

$$\boxed{AgI} \longrightarrow \underset{(soft)}{Ag^{\oplus}} + \underset{(soft)}{I^{\ominus}}$$

क्रियाशीलता ∝ ध्रुवीय अणु

AgF + विलायक ⟶ अभिक्रिया की दर ↑

AgI + विलायक ⟶ अभिक्रिया की दर ↓

Page No.
Date

Que-(5) BF_3 एक कठोर अम्ल है जबकि BH_3 कमरे के तापमान (25°C) पर मृदु प्रकार का एसिड है। क्यों? समझाइए।

Ans-(5)
→ BF_3 में कठोर - कठोर प्रकृति के आयन पाये जाते हैं अर्थात सहसंयोजक लक्षण प्राप्त होते हैं।

→ BF_3 में सहसंयोजक गुण होने के कारण कठोर प्रकृति पायी जाती है।

→ BH_3 में कठोर व मृदु प्रकृति के आयन पाये जाते हैं। इसलिए आयनिक प्रकृति उत्पन्न होती है।
अतः आयनिक लक्षणों के कारण BH_3 में मृदु प्रकार की प्रकृति पायी जाती है।

→ दोनो अणुओं में अपूर्ण अष्टक पाया जाता है इसलिए दोनो में अम्लीय प्रकृति पायी जाती है।

$$BF_3 \longrightarrow B^{3+} + 3F^{\ominus}$$
अपूर्ण अष्टक ← (hard) (सहसंयोजक) (Hard) (hard)

$$BH_3 \longrightarrow B^{3+} + 3H^{\ominus} \longrightarrow \frac{1}{2}B_2H_6$$
(hard) (Soft) (Soft acid) (ionic) अपूर्ण अष्टक

$$H^{\oplus} \xrightarrow[\text{उत्सर्जित ऊर्जा}]{e^-} \frac{1}{2}H_2 \xrightarrow[\text{आवश्यक ऊर्जा (इलेक्ट्रॉन बंधुता)}]{e^-} H^{\ominus}$$
(hard) (उदासीन) (Soft)

Page No.
Date

स्थायित्व गुणांक :-

$$Ag^{+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^{\oplus}$$

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2]^{\oplus}}{[Ag^{\oplus}]\,[NH_3]^2}$$

I^st Step -

$$Ag^{\oplus} + NH_3 \xrightleftharpoons{K_1} [Ag(NH_3)]^{\oplus}$$

$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)]^{\oplus}}{[Ag^{\oplus}]\,[NH_3]}$$

IInd Step -

$$[Ag(NH_3)]^{\oplus} + NH_3 \xrightleftharpoons{K_2} [Ag(NH_3)_2]^{\oplus}$$

$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2]^{\oplus}}{[Ag(NH_3)]^{\oplus}\,[NH_3]}$$

$= K_1 \times K_2$

$$\boxed{K_1 \times K_2 = \beta}$$

β = संपूर्ण स्थायित्व नियतांक

$\beta > 1 \rightarrow$ Soft - Soft or hard - hard

$\beta < 1 \rightarrow$ Hard - Soft

$CF_3^{\ominus}$ (I) → (Soft) $F^{\ominus}$ → Soft, $F^{\ominus}$ → hard

Date

Que- CF_4 पाया जाता है जबकि CF_3I अस्तित्व में नही पाया जाता है। क्यो? समझाइए।

Ans- CF_4 में कठोर - कठोर प्रकृति के आयन पाये जाते हैं। इसलिए सहसंयोजक अन्योन्य क्रियाऐं बढ़ जाती हैं। व स्थितिज ऊर्जा का मान घट जाता है।

→ स्थितिज ऊर्जा घटने के साथ CF_4 का स्थायित्व बढ़ जाता है।

→ CF_3I में कठोर - मृदु प्रकार के आयन पाये जाते हैं। जिससे स्थायित्व घट जाता है। व आयनिक अन्योन्य क्रियाऐं बढ़ जाती हैं। अर्थात् CF_3I की स्थितिज ऊर्जा अधिक होने के कारण स्थायित्व घट जाता है।

→ जो अधिकतम स्थायित्व दर्शाते हैं वे घटक प्रकृति में पाए जाते हैं।

$CF_4 \longrightarrow C^{4+} + 4F^{\ominus} \longrightarrow CF_4$ स्थायित्व ↑
(hard) (hard)

$CF_3I \longrightarrow CF_3^{\ominus} + I^{\ominus} \longrightarrow CF_3I$ स्थायित्व ↓
(hard) (Soft)

hard - hard	अन्योन्य क्रिया → स्थितिज ऊर्जा ↓	→ स्थायित्व ↑
hard - Soft	अन्योन्य क्रिया → स्थितिज ऊर्जा ↑	→ स्थायित्व ↓

Imp Que- प्रकृति में सिल्वर Ag_2S के रूप में पाया जाता है, Ag_2O के रूप में नही क्यो?

Ans- → Ag_2S में मृदु - मृदु प्रकार के आयन पाये जाते हैं।
→ इन आयनों में आकर्षण प्रक्रिया के कारण ऊर्जा उत्सर्जित होती है। जिससे आण्विक ऊर्जा या स्थितिज ऊर्जा का मान घट जाता है। अतः स्थायित्व बढ़ जाता है।

★ → वे यौगिक जिनका स्थायित्व होता है वे प्रकृति में पाये जाते हैं।

Page No.
Date

→ Ag_2O में कठोर - मृदु प्रकार के आयन पाये जाते हैं। इन आयनों में अधिकतम प्रतिकर्षण पाया जाता है। इसलिए आण्विक ऊर्जा या स्थितिज ऊर्जा का मान बढ़ जाता है। अतः स्थायित्व घट जाता है।

अतः Ag_2O प्रकृति में कम पाया जाता है।

$Ag_2S \longrightarrow \underset{(Soft)}{2Ag^{\oplus}} + \underset{(Soft)}{S^{2-}}$ } → Soft - Soft → स्थितिज ऊर्जा ↓, ऊर्जा उत्सर्जित and स्थायित्व ↑

$Ag_2O \longrightarrow \underset{(Soft)}{2Ag^{\oplus}} + \underset{(hard)}{O^{2-}}$ } → (Soft - hard) → स्थितिज ऊर्जा ↑, स्थायित्व ↓

कठोरता व मृदुता का सामर्थ्य :-

कठोरता व मृदुता के सामर्थ्य का निर्धारण साम्यावस्था नियतांक के आधार पर किया जाता है।

→ इसके लिए पारदपिक (मानक) एसिड $CH_3Hg^{\oplus}$ उपयोग में लिया जाता है।

$$CH_3Hg^{\oplus} + BH^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3Hg^{\oplus}B + H^{\oplus}$$

$$K = \frac{[CH_3Hg^{\oplus}B][H^{\oplus}]}{[CH_3Hg^{\oplus}][BH^{\oplus}]}$$

(K = साम्यावस्था नियतांक)

अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।

I^{st} Step - ($BH^{\oplus}$ का वियोजन)

$$BH^{\oplus} \rightleftharpoons B + H^{\oplus}$$

$$K_a = \frac{[B][H^\oplus]}{[BH^\oplus]}$$

IInd step ⇒ (B आयन का योग)

$$CH_3Hg^\oplus + B \rightleftharpoons CH_3Hg^\oplus B$$

$$K_{add} = \frac{[CH_3Hg^\oplus B]}{[CH_3Hg^\oplus][B]}$$

$$K = K_a \times K_{add}$$

$$K = \frac{[CH_3Hg^\oplus B][H^\oplus]}{[BH^\oplus][CH_3Hg^\oplus]}$$

∵ यदि $K > 1$ = given molecule B → soft

$K < 1$ = given molecule B → hard

Que- $CH_3Hg^\oplus + AH^\oplus \rightleftharpoons CH_3Hg^\oplus A + H^\oplus$

अभिक्रिया मे $AH^\oplus$ की प्रकृति का निर्धारण कीजिए।

$K_a = 0.21$, $K_{add} = 0.98$

Que. CsF, HCl विलायक में अभिक्रिया दर्शाता है जबकि LiCl, HCl विलायक में अक्रिय है। समझाइए ?

Ans- $CsF \longrightarrow Cs^{\oplus} + F^{\ominus}$
(Soft) (hard)

$HCl \longrightarrow H^{\oplus} + Cl^{\ominus}$

$Cs^{\oplus} + Cl^{\ominus} \longrightarrow CsCl$ (soft - soft)
$H^{\oplus} + F^{\ominus} \longrightarrow HF$ (hard - hard).

$LiCl \longrightarrow Li^{\oplus} + Cl^{\ominus}$
(hard) (soft)

but LiCl → सहसंयोजक

$LiCl + HCl \longrightarrow LiCl - HCl$
(विलायक संकर)

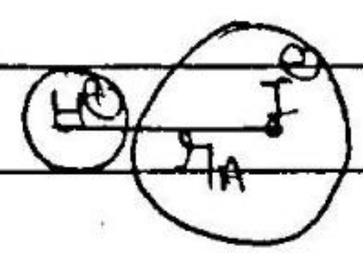
$LiCl + H_2O \longrightarrow LiCl - H_2O$
(जलीय)

$MgCl \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^{\ominus}$
(hard) (Soft)

Que- HI आसानी से अपघटन दर्शाता है, जबकि HF नहीं क्यों? समझाइए।

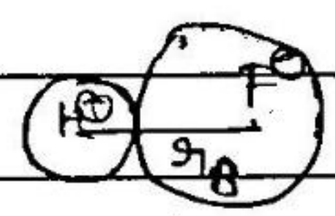
Ans- $HI \longrightarrow \underset{(hard)}{H^{\oplus}} + \underset{(Soft)}{I^{\ominus}}$

Hard-Soft ∝ बंध दूरी ∝ प्रतिकर्षण ∝ $\frac{1}{\text{स्थायित्व}}$ ∝ $\frac{1}{\text{बंध वियोजन ऊर्जा}}$
अन्योन्य क्रियाएं



$HF \longrightarrow \underset{(hard)}{H^{\oplus}} + \underset{(hard)}{F^{\ominus}}$

hard - hard ∝ आकर्षण ∝ स्थायित्व ∝ बंध वियोजन ऊर्जा
अन्योन्य क्रियाएं



$\boxed{r_B < r_A}$

Que- $[CoF_6]^{3-}$ व $[CoI_6]^{3-}$ में कौन अधिक स्थायी है? समझाइए।

Ans- $[CoF_6]^{3-} \Rightarrow \underset{(hard)}{Co^{+3}} + \underset{(hard)}{6F^{\ominus}} \longrightarrow$ संकुल स्थायित्व ↑

$x - 6 = -3$

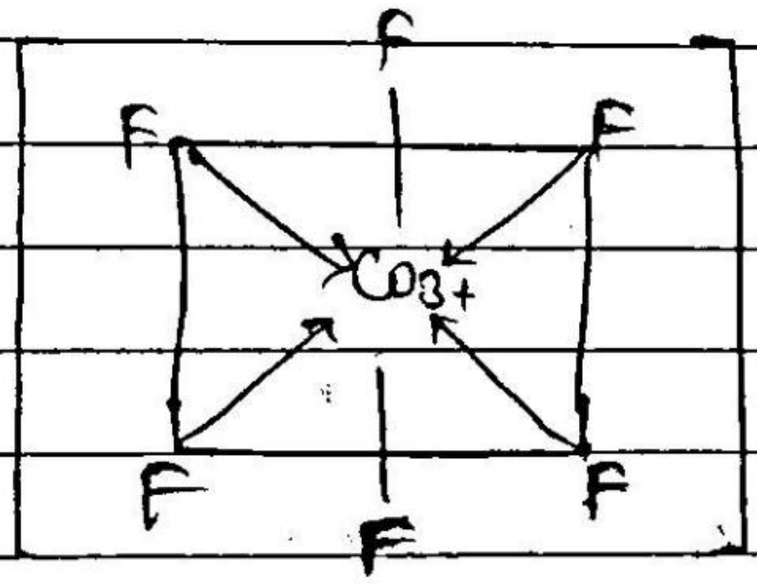
$x = +3$

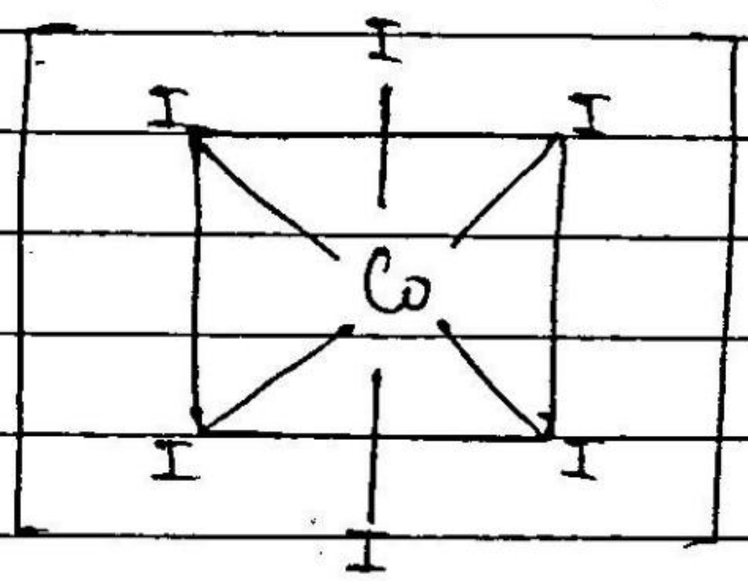
$[CoI_6]^{3-} \rightleftharpoons Co^{+3} + 6I^{\ominus} \longrightarrow$ संकुल स्थायित्व ↓

(hard) (Soft)

→ $[CoF_6]^{3-}$ आयन में F लिगेण्ड Co^{3+} आयन को पूर्ण रूप से उदासीन करता है। जिससे संकुल का स्थायित्व बढ़ जाता है।

→ $I^{\ominus}$ लिगेण्ड Co^{3+} आयन को पूर्ण रूप से उदासीन नहीं करता है। अर्थात् कुछ आवेश संकुल में पाया जाता है। जिससे संकुल का स्थायित्व घट जाता है।





Imp. Que. NH_3 कठोर क्षार है जबकि C_6H_5N सीमावर्ती क्षार है। क्यों?

V.V. Imp.

इरविंग - विलियमसन प्रभाव :-

→ यह प्रभाव धातुओं की कठोरता व मृदुता का निर्धारण d-कक्षक में उपस्थित इलैक्ट्रॉनों की संख्या के आधार पर करता है।

Concept -

(i) यदि d-कक्षक में इलैक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ जाती है तो परमाणु भार या अणुभार बढ़ जाता है। जिससे मृदु प्रकृति उत्पन्न होती है।

(ii) यदि d-कक्षक में इलैक्ट्रॉनों की संख्या घट जाती है तो परमाण्विक भार या अणु भार घट जाता है। व कठोर प्रकृति उत्पन्न होती है।

(iii) मृदु प्रकार की धातुऐं ऑक्सीजन लिगेण्ड की ओर अधिक आकर्षण दर्शाती है जबकि सल्फर की ओर कम आकर्षण दर्शाती है। [O > N > S]

(iv) कठोर प्रकृति की धातुऐं सल्फर लिगेण्ड की ओर अधिक आकर्षण दर्शाती है जबकि ऑक्सीजन की ओर कम आकर्षण दर्शाती है। [S > N > O]

(v) $CH_3Hg^{\oplus}$ धातु की ओर बड़े आकार के लिगेण्ड अधिक प्रबलता दर्शाते है।

$H^{\oplus}$ आयनों की ओर छोटे आकार के लिगेण्ड अधिक प्रबलता दर्शाते है।

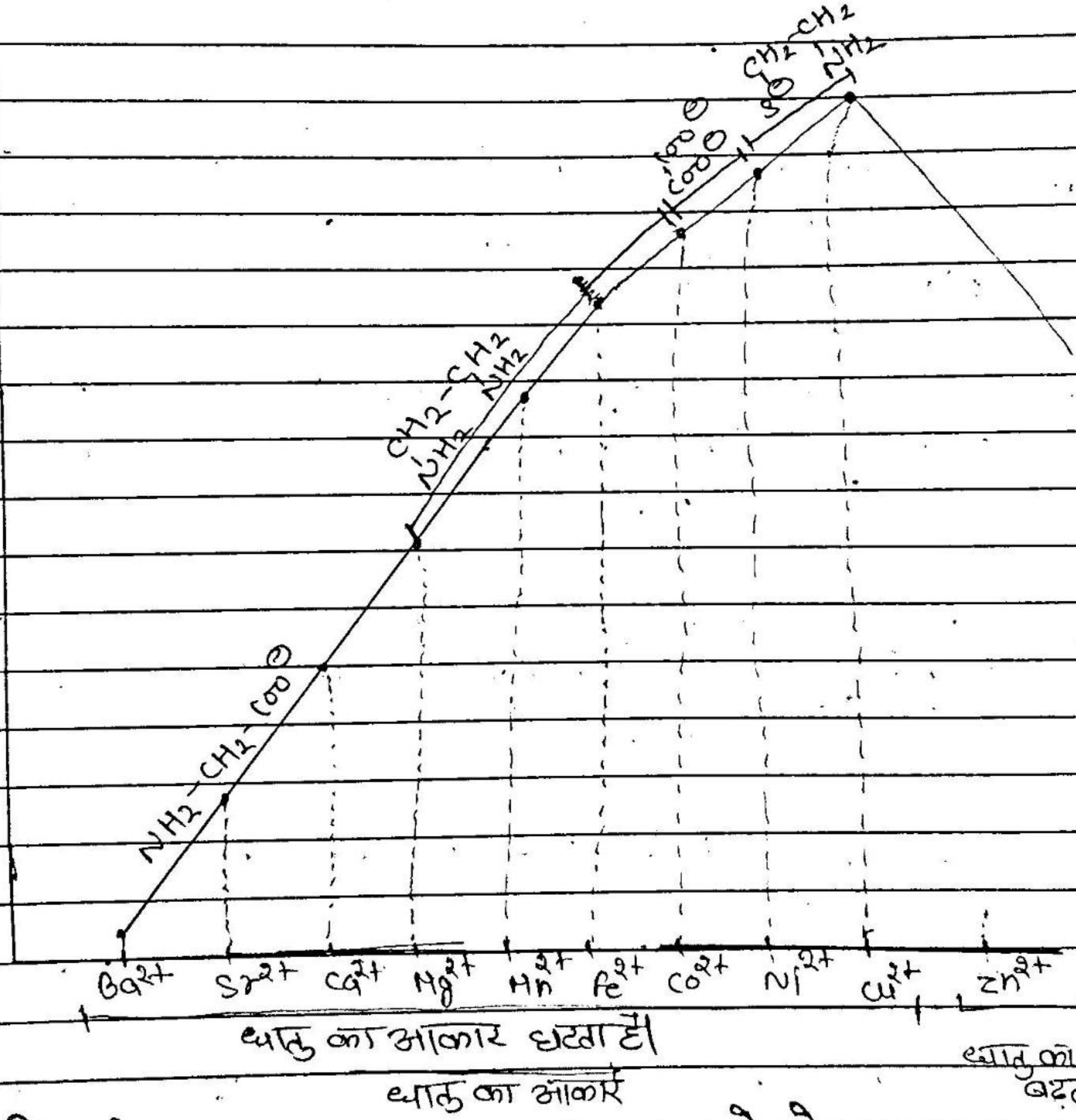
(vi) धातु का आकार बढ़ने के साथ-साथ लिगेण्ड की ओर आकर्षण अप्रभावित हो जाता है।

(a) $NH_2 - CH_2 - COO^{\ominus}$
(glycinato)

(b) $CH_2 - CH_2$
$NH_2 \quad NH_2$
(en)

(c) $CH_2 - CH_2$
$SO \quad NH_2$
(ऐमीनो थायो ग्लूकोहॉल)

(d) $COO^{\ominus}$
$COO^{\ominus}$
(ऑक्सीलेटो)



→ इरविंग के अनुसार धातु का आकार बढ़ने के साथ-साथ log k का मान घट जाता है जिससे स्थायित्व भी घट जाता है।

Page No.
Date

सहजीवन :-

सहजीवन रासायनिक अभिक्रियाओं के दौरान लागू होता है।

→ एक जैसी प्रकृति वाले परमाणु एक जैसी प्रकृति के साथ रहना पसंद करते हैं तो इसे सहजीवन कहते हैं।

→ मृदु - मृदु व कठोर - कठोर प्रकृति, सहजीवन को व्यक्त करती हैं। जबकि कठोर - मृदु में सहजीवन नष्ट हो जाता है।

→ परमाणु की प्रकृति परिवर्तित की जा सकती हैं। अर्थात् इलै॰ आकर्षी परमाणु जुड़े होने पर मृदु, कठोर प्रकृति में व कठोर प्रकृति मृदु प्रकृति में परिवर्तित हो जाती हैं।

→ यदि कठोर प्रकृति के परमाणु से इलै॰ दाता परमाणु जुड़े हो तो कठोर प्रकृति, मृदु प्रकृति में परिवर्तित हो जाती हैं।

→ यदि उत्पाद में अभिक्रिया के दौरान सहजीवन उत्पन्न होता है तो $\log k$ का मान बढ़ जाता है। जिससे स्थायित्व भी बढ़ जाता है।

→ यदि अभिकारक में सहजीवन उपस्थित हो तो $\log k$ का मान घट जाता है।

→ सहजीवन के आधार पर स्वतः प्रक्रम व अस्वतः प्रक्रम को समझाया जासकता है।

→ यदि उत्पाद में सहजीवन उपस्थित हो तो प्रक्रम स्वतः प्रक्रम कहलाता है।

→ यदि अभिकारक में सहजीवन उपस्थित हो तो प्रक्रम अस्वतः होता है।

Ex:-

(i) $BF_3 + SiBr_4 \xrightarrow{\log K \downarrow}$ उत्पाद की मात्रा कम
अस्वत: प्रक्रम

$BF_3 \longrightarrow B^{3+} + 3F^{\ominus}$
(Hard acid) hard base

[Hard - Hard]

$SiBr_4 \longrightarrow Si^{4+} + 4Br^{\ominus}$
(hard acid) (Soft acid)

[Hard - Soft]

(ii) $4BR_3 + 3SnF_4 \longrightarrow$ उत्पाद की मात्रा ↑ $\longrightarrow 4BF_3 + 3SnR_4$
(Hard-Soft) (Soft-hard) स्वत: प्रक्रम

Que- दी गई अभिक्रिया में सहजीवन के आधार पर स्वत: व अस्वत: प्रक्रम को निर्धारित कीजिए -

(i) $LiF + NaI \longrightarrow$
(ii) $NaI + LiBr \longrightarrow$
(iii) $AgF + NaI \longrightarrow$
(iv) $CH_3Hg^{\oplus}B + F_2 \longrightarrow$
(v) $SnF_4 + LiBr \longrightarrow$
(vi) $C_2H_5OH + NaF \longrightarrow$
(vii) $SiBr_4 + C_2H_5OH \longrightarrow$
(viii) $ClF_3 + BBr_3 \longrightarrow$
(ix) $PtCl_4 + NaI \longrightarrow$

Page No.
Date

कठोरता व मृदुता के सिद्धान्त :-

कठोरता व मृदुता के लिए तीन प्रकार के सिद्धान्त दिये गए हैं -

(i) इलैक्ट्रॉनिक सिद्धान्त
(ii) " आबंधन सिद्धान्त
(iii) पिट्जर सिद्धान्त

(i) इलैक्ट्रॉनिक सिद्धान्त -

जब कठोर - कठोर घटक आबंधन दर्शाते हैं तो सहसंयोजक लक्षण उत्पन्न होते हैं क्योंकि कठोर घटक मे इलैक्ट्रॉनों की कमी पायी जाती हैं। जिससे आवेश का पूर्ण उदासीनीकरण पाया जाता हैं। अतः सहसंयोजक लक्षण उत्पन्न होते हैं।

→ वे यौगिक जिनमे आंशिक आवेश नही पाये जाते हैं, सहसंयोजक यौगिक कहलाते हैं।

→ जब मृदु घटक - दूसरे मृदु घटक से आबंधन दर्शाता हैं तो आयनिक लक्षण उत्पन्न होते हैं। क्योंकि मृदु घटक आसानी से इलैक्ट्रॉन स्थानान्तरित करता हैं। जिससे आवेश का उदासीनीकरण घट जाता हैं।

→ मृदु घटक का आकार अधिक होने के कारण भी आवेश उदासीनीकरण घट जाता हैं। अतः आंशिक आवेश शेष रह जाते हैं। जिससे आयनिक लक्षण उत्पन्न होते हैं।

→ इन्हे स्थायित्व गुणांक के आधार पर भी समझाया जाता हैं।

$$pK = -\log K = xa + yb + c \quad \{\because p = -\log\}$$

$-\log K$ = स्थायित्व गुणांक , c = समाकलन नियतांक
x, y = धातु के पैरामीटर
a, b = लिगेण्ड के पैरामीटर

→ यदि y - प्राचाल का मान 2.8 - 3.2 के मध्य होता है तो सीमावर्ती व्यवहार पाया जाता है।

→ यदि y का मान 2.8 से कम होता है तो कठोर प्रकृति उत्पन्न होती है। [$y < 2.8$]

→ यदि y का मान 3.2 से अधिक [$y > 3.2$] तो मृदु प्रकृति पायी जाती है।

→ यदि b का मान 0.8 - 2.6 के मध्य पाया जाता है तो सीमावर्ती क्षारीय व्यवहार उत्पन्न होता है।

→ यदि b का मान 0.8 से कम [$b < 0.8$] होता है तो कठोर क्षारीय व्यवहार उत्पन्न होता है।

→ यदि b का मान 2.6 से अधिक [$b > 2.6$] होता है तो मृदु क्षारीय व्यवहार उत्पन्न होता है।

Ex:-

	y- पैरामीटर
$Li^{\oplus}$	$y = 1.05$
Al^{3+}	↑
Ca^{2+}	
K^{+}	
$Na^{\oplus}$	कठोरता ↑
Fe^{2+}	
Co^{3+}	
Co^{2+}	$y = 2.96$
Cu^{2+}	↓
Sn^{2+}	
Pb^{2+}	मृदुता ↑
Hg^{2+}	
Au^{3+}	

Page No.
Date

$OH^{\ominus}$	0.40
NH_3	↑ कठोरता ↑
$Cl^{\ominus}$	b = 0.96
$Br^{\ominus}$	
$I^{\ominus}$	मृदुता ↑
$S_2O_3^{2\ominus}$	12.0

(ii) π-आबंधन सिद्धान्त -

→ π-आबंध सिद्धान्त के आधार पर कठोरता व मृदुता का निर्धारण किया जाता है।

→ कठोरता व मृदुता अतिव्यापन के आधार पर निर्धारित किये जाते हैं।

→ दो कक्षकों का मिश्रण अतिव्यापन कहलाता है।

→ यदि दो कक्षकों के मध्य अतिव्यापन बढ़ता है तो कठोरता बढ़ जाती है व मृदुता घट जाती है।

→ एक ही प्रकार के कक्षक या लगभग बराबर आकार के कक्षक अतिव्यापन को बढ़ा देते हैं जिससे अतिव्यापन क्षेत्र का मान बढ़ जाता है। अतः π बंध बनने की संभावना बढ़ जाती है।

→ यदि धातु में d-कक्षक उपस्थित हो व लिगेण्ड में p-कक्षक उपस्थित हो तो आंशिक अतिव्यापन पाया जाता है। आंशिक अतिव्यापन के कारण मृदु लक्षण उत्पन्न होते हैं व π बंध बनने की संभावना घट जाती है।

→ यदि धातु में d-कक्षक हो व दूसरी ओर लिगेण्ड में भी d-कक्षक उपस्थित हो तो पूर्ण अतिव्यापन पाया जाता है।

Cu_2S - कॉपर ग्लान्स
Ag_2S -

पूर्ण अतिव्यापन के कारण कठोर प्रकृति के लक्षण उत्पन्न होते हैं।

(iii) पिट्जर सिद्धान्त - Explain soft-soft interaction (atomic size (D)↓, s-s intr. (I)↓)

→ पिट्जर सिद्धान्त वान्डरवॉल / लंदन बल का निर्धारण करता हैं।

→ इन्हे प्रकीर्णन बल भी कहते हैं।
→ दो अध्रुवीय अणुओं के मध्य वान्डरवॉल लक्षण पाये जाते हैं।
→ वान्डरवॉल लक्षण इलैक्ट्रॉनों के स्थानान्तरण के कारण उत्पन्न होते हैं।
→ इस सिद्धान्त के आधार पर मृदुता का निर्धारण किया जाता हैं।
→ यदि गैसीय अवस्था मे दो कक्षकों के मध्य ध्रुवमता बढ़ जाती हैं तो मृदु लक्षण बढ़ जाते हैं व वान्डरवॉल लक्षण उत्पन्न हो जाते हैं।

Que. Ca व Mg कार्बोनेट के रूप में पाये जाते हैं जबकि Ag व Cu सल्फाइड के रूप में पाये जाते हैं समझाइए।

Page No.
Date

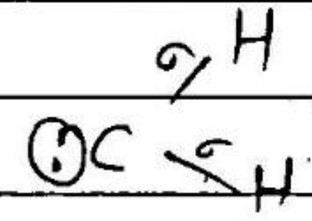
Imp. Que- कार्बीन एक ~~कठोर~~ मृदु ऐसिड है। क्यों? समझाइए।

Ans- → कार्बीन में कार्बन पर एक l.p. व दो σ-बंध पाये जाते हैं।
→ संकरण के दौरान दो P-कक्षक व एक S-कक्षक भाग लेता है।

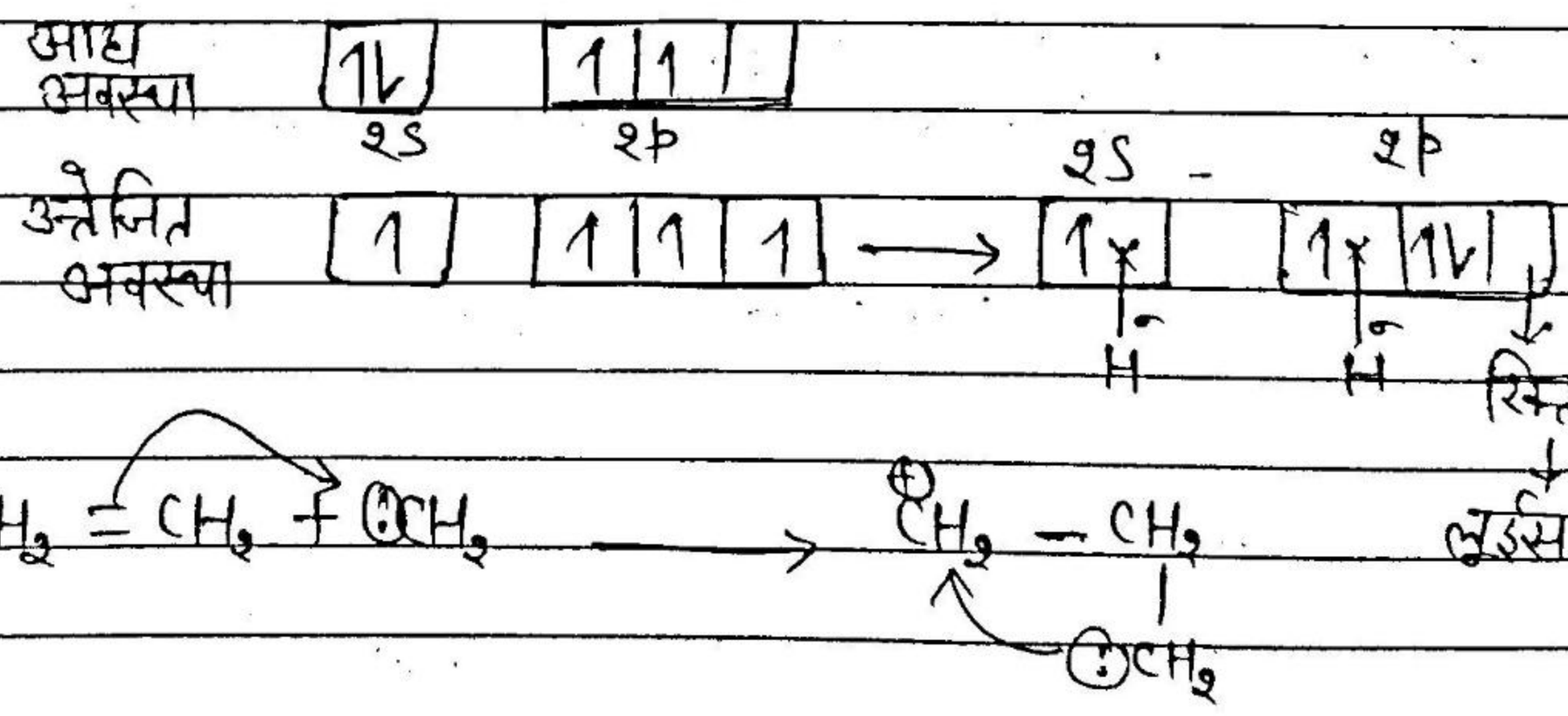
→ इसलिए C में p-कक्षक रिक्त पाया जाता है।
→ वे अणु जिनमें रिक्त p-कक्षक पाया जाता है, लुईस अम्ल कहलाते हैं।
→ अभिक्रिया के दौरान कार्बीन आसानी से इलै० स्थानान्तरण में भाग लेता है। इसलिए इसका व्यवहार मृदु प्रकार का होता है।
अतः कार्बीन एक मृदु ऐसिड है।

C पर ⇒ 1 lp + 2 σ bond

Eg:-



C (Z=6) ⇒ $1s^2, 2s^2, 2p^2$



Page No.
Date

Que- $CH_3I^{\ominus}$ का स्थायित्व $CH_3F^{\ominus}$ की तुलना में अधिक होता है। क्यों?

$$\underset{(Soft-Soft)}{CH_3I^{\ominus}} \longrightarrow \underset{(Soft)}{\oplus CH_3} + \underset{(Soft)}{I^{\ominus}}$$

सहजीवन (Symbiosis) = उपस्थित

$$\underset{(Soft-hard)}{CH_3F^{\ominus}} \longrightarrow \underset{(Soft)}{\oplus CH_3} + \underset{(hard)}{F^{\ominus}}$$

सहजीवन = अनुपस्थित

विद्युत ऋणता के आधार पर कठोरता एवं मृदुता :-

→ विद्युत ऋणता सीधे कठोरता व मृदुता का निर्धारण करती है।
→ यदि किसी एसिड की विद्युत ऋणता बढ़ जाये तो उसकी कठोर प्रकृति बढ़ जाती है।
→ यदि एसिड की विद्युत ऋणता घट जाती है तो मृदु प्रकृति उत्पन्न होती है।
→ विद्युत ऋणता, आयनन ऊर्जा व इलैक्ट्रॉन बंधुता पर भी निर्भर करती है।
→ इन दोनो के अंतर के आधार पर परम कठोरता ज्ञात की जाती है।

$$\boxed{\eta = \frac{I.E. - E.A}{2}}$$

Page No.
Date

जहाँ - η = परम कठोरता
I.E. = आयनन ऊर्जा
E.A. = इलैक्ट्रॉन बंधुता

$A^{\oplus}_{(g)} + e^- \xrightarrow{+E} A^{2-}$ [E.A.]

$A_{(g)} + e^- \xrightarrow{-E} A^-$ (इलै॰ ग्रहि ऐन्थैल्पी)

$A_{(g)} \xrightarrow[(I.E.)]{E} A^{\oplus} + e^-$

→ विद्युत ऋणता HOMO और LUMO कक्षक पर भी निर्भर करती है।

HOMO - Highest occupied molecule orbital
(उच्चतम भरे हुए कक्षक) → आण्विक

LUMO - Lowest unoccupied mole. orbital
(निम्नतम रिक्त आण्विक कक्षक)

→ यदि HOMO व LUMO कक्षकों के मध्य अत्यधिक अंतर उत्पन्न हो तो कठोर प्रकृति उत्पन्न होती है। इसके विपरीत दोनो कक्षकों के मध्य अंतर कम होने पर मृदु प्रकृति उत्पन्न होती है।

मैकडेनियल आरेख :-

→ मैकडेनियल आरेख प्रोटोन बंधुता का निर्धारण करता है।
→ किसी परमाणु के में $H^{\oplus}$ आयन या धनावेशित स्पीशीज का योग करने पर उत्सर्जित ऊर्जा प्रोटोन बंधुता कहलाती है।

→ एक जैसी प्रकृति के आयनो में प्रोटोन का योग करने पर उत्सर्जित ऊर्जा का मान बढ़ जाता है।

→ दूसरी ओर यदि मृदु एसिड में मृदु प्रकार के धनावेशित आयनों को जोड़ा जाता है तो गीउत्सर्जित ऊर्जा का मान बढ़ जाता है।

→ यदि विपरीत प्रकृति के आयन उपस्थित हो तो प्रोटोन बंधुता का मान घट जाता है।

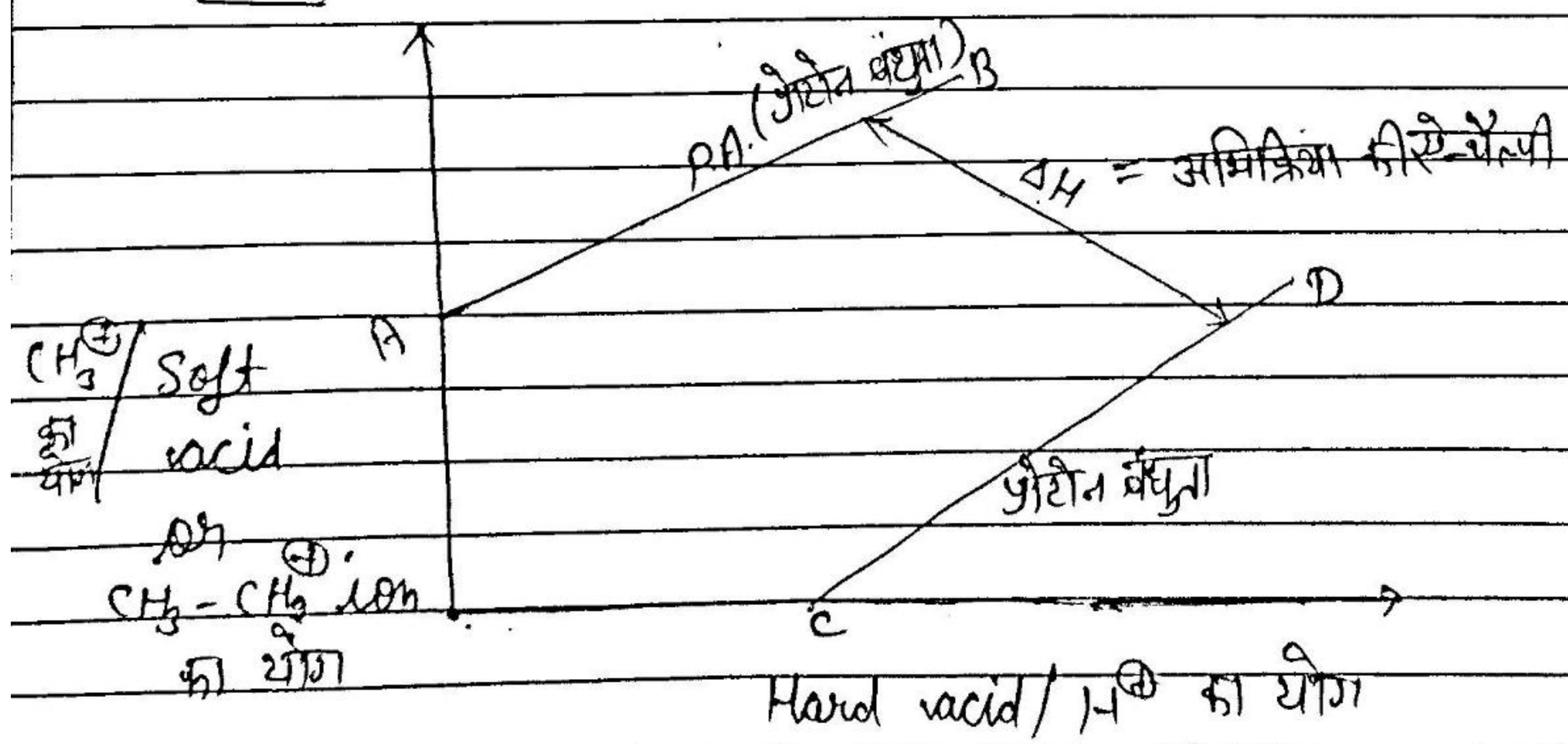
→ मैकडेनियल आरेख में AB व CD रेखा के मध्य अन्तर को अभिक्रिया ऐन्थैल्पी से व्यक्त किया जाता है।

→ यदि अभिक्रिया ऐन्थैल्पी का मान अधिक हो तो कठोर प्रकृति बढ़ जाती है। इसके विपरीत ΔH. का मान घटने के साथ मृदु प्रकृति बढ़ जाती है।

$$\underset{(Hard)}{H^{\oplus}} + \underset{(hard)}{B} \xrightarrow{-H} BH^{\oplus}$$ [H = प्रोटोन बंधुता]

Hard - hard → प्रोटोन बंधुता ↑
Soft - Soft → प्रोटोन बंधुता ↑
Hard - Soft → प्रोटोन बंधुता ↓

आरेख -



Page No.
Date

Que. निम्न मे से कौन अधिक स्थायी है -

$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$

Ans-

$Cd^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+}$

(Soft acid) hard — Soft - hard

↓

सहजीवन नही पाया जाता है।

↓

अत: स्थायित्व घट जाता है।

$Cd^{2+} + 4CN^{\ominus} \longrightarrow [Cd(CN)_4]^{2-}$

(Soft) (Soft)

↓

सहजीवन पाया जाता है।

↓

अत: स्थायित्व बढ़ जाता है।

अत: $[Cd(CN)_4]^{2-}$ का स्थायित्व $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ की तुलना मे अधिक है।

Que. (1) अभिक्रिया की संभावना ज्ञात कीजिए -

(i) $Sn^{2+} + PbCl_2 \longrightarrow ?$

(ii) $CH_3Hg^{\oplus} + BF_3 \longrightarrow ?$

(iii) $Pb^{2+} + 2NaI \longrightarrow ?$

(iv) $AlCl_3 + Na^{\oplus} \longrightarrow ?$

(v) $BBr_3 + HF \longrightarrow ?$

Que. (2) Mn^{2+} व Co^{2+} की संघ वियोजन ऊर्जा को आरेख द्वारा समझाइये। (मैकइनियल आरेख के आधार पर)

Page No.
Date

Ans-(2) → किसी द्विपरमाण्विक अणु को घटक परमाणुओं में वियोजित करने पर उत्सर्जित ऊर्जा, बंध वियोजन ऊर्जा कहलाती है।

→ यदि किसी अणु पर इलेक्ट्रॉन की मात्रा अधिक हो तो बंध वियोजन ऊर्जा का मान बढ़ जाता है।

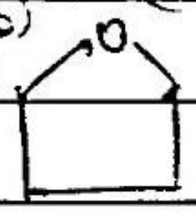
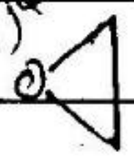
→ यदि परमाणुओं का आकार कम हो तो बंध वियोजन ऊर्जा का मान बढ़ जाता है।

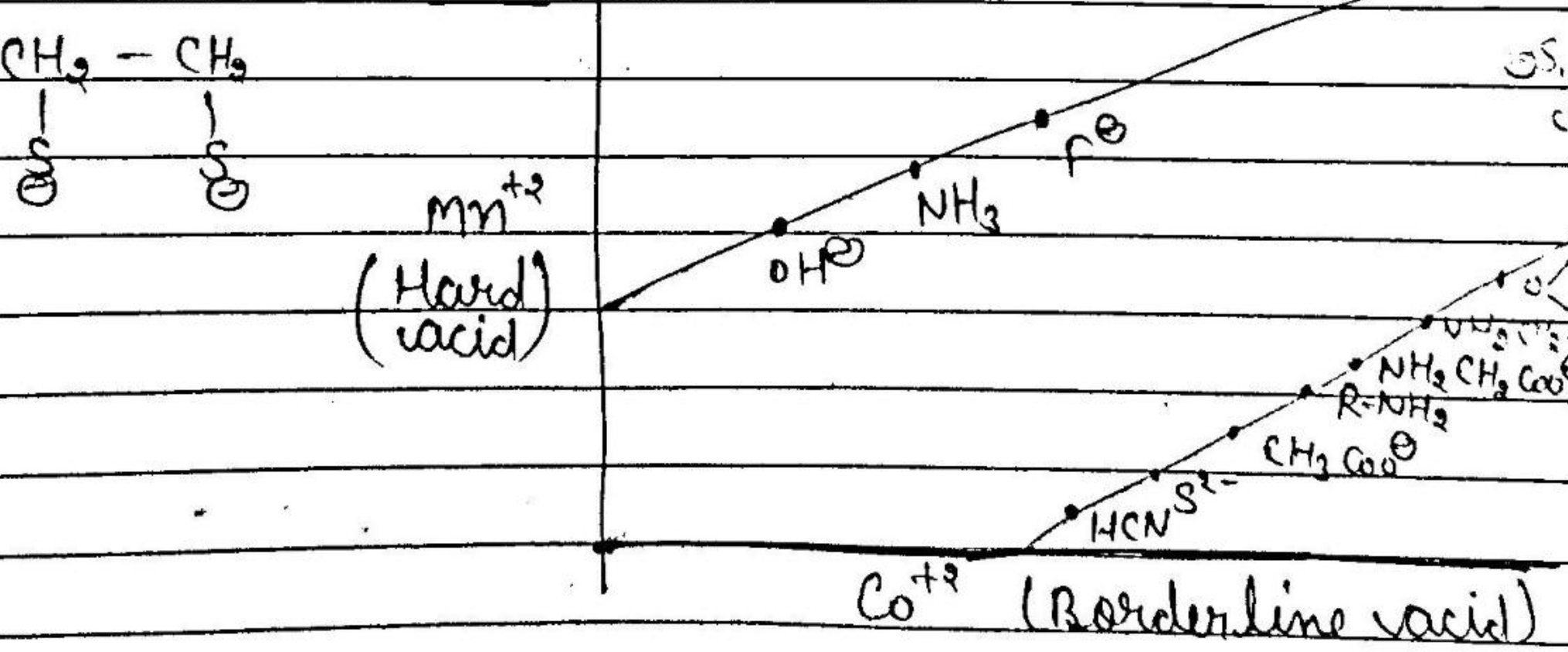
→ एक जैसी प्रकृति के अणु जैसे कठोर - कठोर और मृदु - मृदु प्रकार के आयनों से जुड़ा हो तो बंध वियोजन ऊर्जा बढ़ जाती है।

→ विपरीत प्रकृति के आयनों के कारण बंध वियोजन ऊर्जा घट जाती है।

→ यदि मृदु परमाणुओं से अधिक अणुभार वाले लिगेण्ड जुड़े हो, तो बंध वियोजन ऊर्जा बढ़ जाती है।

→ इसके विपरीत यदि कठोर परमाणुओं से कम अणुभार वाले लिगेण्ड जुड़े हो तो बंध वियोजन ऊर्जा बढ़ जाती है।

<u>लिगेण्ड</u> - (i) $H-CN$ (Soft) (ii) $OH^{\ominus}$ (hard) (iii) S^{2-} (Soft) (iv) $CH_3COO^{\ominus}$ (S) (v) NH_3 (i)
(vi) $R-NH_2$ (S) (vii) $NH_2-CH_2-COO^{\ominus}$ (S) (viii) $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (S)
(ix)  (S) (x)  (S) (Glycinato)
(xi) CH_2-CH_2 (S)



Page No.
Date

पियरसन - पॉलिंग विरोधाभाष :-

→ पियरसन के अनुसार कठोर-मृदु अणु आसानी से अभिक्रिया में भाग लेते हैं। अर्थात् कठोर - मृदु अणु की अभिक्रिया दूसरे कठोर - मृदु अणु से करवायी जाती है तो कठोर - कठोर व मृदु-मृदु प्रकार के अणुओं का निर्माण होता है।

→ यदि अभिक्रिया में कठोर - कठोर अणु की अभिक्रिया कठोर - कठोर अणु से करवायी जाती है तो अभिक्रिया नही पायी जाती है।

→ या मृदु-मृदु अणु, मृदु-मृदु अणु से अभिक्रिया नही देते हैं।

→ पॉलिंग के अनुसार विद्युत ऋणता का अन्तर अधिक होने पर प्रबल बंध पाया जाता है जबकि कम विद्युत ऋणता का अन्तर होने पर दुर्बल बंध पाया जाता है व स्थायित्व घट जाता है।

Ex:- लीथियम फ्लोराइड (LiF) सीजियम आयोडाइड से अभिक्रिया नही दर्शाता क्योंकि LiF में कठोर-कठोर व CsI मे मृदु-मृदु का सहजीवन पाया जाता है।

→ लीथियम आयोडाइड, CsF से आसानी से अभिक्रिया देता है क्योंकि अधिकतम आण्विक ऊर्जा उत्सर्जित होती है। व LiF व CsI का अधिकतम स्थायित्व पाया जाता है क्योंकि अणु की स्थितिज ऊर्जा घट जाती है।

Que - LiF का स्थायित्व सर्वाधिक होता है। क्यो? समझाइए।
Ans → LiF में कठोर - कठोर का सहजीवन पाया जाता है। सहजीवन बढ़ने के साथ स्थायित्व बढ़ जाता है।

$LiF \longrightarrow Li^{\oplus} + F^{\ominus}$ → सहजीवन उपस्थित है। → अतः स्थायित्व बढ़ जाता है।
(hard) (hard)

→ LiF में अनुनाद पाया जाता है। अनुनाद के कारण अनुनादी ऊर्जा बढ़ जाती है। अनुनादी ऊर्जा बढ़ने के साथ स्थायित्व बढ़ जाता है।

$Li^+F^- \leftrightarrow Li^{\cdot}F^{\cdot} \xrightarrow{\text{अनुनाद}} Li\overset{\cdot\cdot}{F}$ → अनुनादी ऊर्जा ↑ → स्थायित्व ↑

स्थायित्व ∝ अनुनादी ऊर्जा

→ $Li^{\oplus}$ आयन का आकार अत्यधिक कम होता है। इसलिए ऋणायन की ओर आकर्षण बढ़ जाता है। अतः ध्रुवता बढ़ जाती है। ध्रुवता बढ़ने के साथ-साथ सहसंयोजक लक्षण बढ़ जाते हैं। अतः LiF स्थायी है।

ध्रुवता → $Li^{\oplus} + F^{\ominus} \longrightarrow (Li^{\oplus})(F^{\ominus}) \longrightarrow (Li^+F^-)$

ध्रुवता ∝ सहसंयोजक लक्षण ↑

→ LiF में 50% सहसंयोजक लक्षण, 25% आयनिक लक्षण व 25% e^- स्थानान्तरण का गुण पाया जाता है। e^- स्थानान्तरण कम होने के कारण स्थायित्व बढ़ जाता है।

HSAB के अनुप्रयोग :-

(I) HSAB के आधार पर अम्लीय सामर्थ्य ज्ञात किया जाता है।

Que - सिद्ध कीजिए कि HI > HBr > HCl > HF अम्लीय सामर्थ्य पाया जाता है।

Ans - $HI \longrightarrow H^{\oplus}$ (hard) + $I^{\ominus}$ (soft) [hard-soft ∝ $\frac{1}{B.d.E}$]

$HBr \longrightarrow H^{\oplus}$ (hard) + $Br^{\ominus}$ (soft) [बंध वियोजन ऊर्जा ∝ $\frac{1}{\text{अम्लीय प्रकृति}}$]

$HCl \longrightarrow H^{\oplus}$ (hard) + $Cl^{\ominus}$ (Borderline)

[Hard - borderline → मृदु लक्षण $Br^{\ominus} > Cl^{\ominus}$]

$HF \longrightarrow H^{\oplus} + F^{\ominus}$ [hard - hard → B.d.E. ↑ - अम्लीय प्रकृति ↓]

(hard) (hard)

→ HI की बंध वियोजन ऊर्जा कम होने के साथ-साथ $H^{\oplus}$ दान करने की प्रवृत्ति बढ़ जाती है। जबकि HF में $H^{\oplus}$ बंध वियोजन ऊर्जा बढ़ जाती है। व $H^{\oplus}$ आयन दान करने की प्रवृत्ति घट जाती है। अतः HI प्रबल अम्ल है व HF दुर्बल अम्ल है।

Imp.

Que. Pd व Pt धातु CO, फास्फीन, आर्सेनिक लिगेण्ड की ओर विषैली प्रकृति दर्शाती है। क्यों? समझाइए।

Ans- Pd, Pt धातुओं का आकार अधिक है। इसलिए इनका व्यवहार मृदु प्रकार का होता है।

→ CO, PH_3 व आर्सिन मृदु प्रकार की गैसे हैं।

→ इन गैसों में विषैली प्रकृति पायी जाती है।

→ जब इन गैसों को Pd, Pt धातु के साथ मिलाया जाता है तो अधिक दाब पर ये गैसे पूर्ण रूप से अवशोषित हो जाती हैं।

→ इनमें मृदु - मृदु प्रकार की अन्योन्य क्रियाओं के कारण स्थायित्व बढ़ जाता है। जिससे उत्प्रेरक की प्रकृति विपरीत हो जाती है।

मृदु (धातु आकार अधिक) Pd/Pt + CO / PH_3 / AsH_3 (Soft) ⟶ Pd/Pt ⟶ गैस पूर्ण रूप से अवशोषित

Pd/Pt → अन्योन्य क्रियाओं के कारण स्थायी (Soft - Soft)

Pd/Pt → द्रव वि. → ✗ उत्प्रेरक प्रकृति विषैली

गैस की विषैली प्रकृति

(II) HSAB के आधार पर धातु - गैस उत्प्रेरक की विषैली प्रकृति का निर्धारण किया जाता है।

(III) HSAB के आधार पर धातु - लिगेण्ड के स्थायित्व का निर्धारण किया जाता है।

(IV) HSAB के आधार पर उभयदन्तुक लिगेण्ड की प्रकृति का निर्धारण किया जाता है।

(V) इसके आधार पर सहजीवन पाया जाता है।

(VI) S- ब्लॉक की धातुओं के लवणों के जलअपघटन का निर्धारण HSAB के आधार पर किया जाता है।

(VII) अभिक्रिया की संभावना को HSAB से ज्ञात किया जाता है।

(VIII) लवणों की विलायक में विलेयता का निर्धारण HSAB के आधार पर किया जाता है।

Que - $CNS^{\ominus}$ लिगेण्ड में दो प्रकार की प्रकृति पायी जाती है। क्यों? समझाइए।

Ans - CNS एक उभयदन्तुक लिगेण्ड है। अर्थात इसमें एक से अधिक परमाणु इलै॰ दान कर सकते हैं।

$$\left[\overset{\ominus}{S} - C \equiv N \longleftrightarrow S = C = \overset{\ominus}{N} \right]$$

(S donate the e^-) (N donate the e^-)

two site are present → उभयदन्तुक

$$\underset{\text{(hard)}}{M^{\oplus}} + \underset{\text{(soft)}}{\overset{\ominus}{S} - C \equiv N} \xrightarrow[\text{temp.}]{\text{at room}} \underset{\text{(hard - soft complex)}}{\left[M^{\oplus} \leftarrow S - C \equiv N \right]}$$

$$\underset{\text{(hard)}}{M^{\oplus}} + \underset{\text{hard}}{\overset{\ominus}{N} = C = S} \xrightarrow[\text{temp.}]{\text{at room}} \underset{\text{(hard - hard complex)}}{\left[M^{\oplus} \leftarrow N = C = S \right]}$$

Page No.
Date

→ यदि $S^{\ominus}$ धातु की ओर e^- दान करते हैं तो लिगेण्ड की प्रकृति मृदु प्रकार की होगी।

→ यदि $N^{\ominus}$ धातु की ओर इलै॰ दान करते हैं तो लिगेण्ड की प्रकृति इलैक्ट्रॉनों की कमी होने के कारण कठोर प्रकार की होती हैं।

Que-(1) मरक्युरस ऑक्साइड (Hg_2O), अम्लीय विलयन (HCl) में घुलनशील है। जबकि मरक्युरस सल्फाइड नहीं। क्यों? समझाइए। (2)
(HgS)

Que-(2) LiF जल अपघटन नहीं दर्शाता जबकि LiI जल अपघटन दर्शाता है। क्यों? समझाइए। (2)

Ans-(1) → Hg_2O में मृदु व कठोर प्रकृति के आयन पाये जाते हैं। इसलिए आयनन की दर बढ़ जाती है।

→ आयनन की दर बढ़ने के साथ-साथ उत्पाद निर्माण की क्रियाशीलता बढ़ जाती है।

→ HgS में मृदु-मृदु आयनों के मध्य सहजीवन पाया जाता है। जिसके कारण स्थायित्व बढ़ जाता है।

→ HgS स्थायी होने के कारण अम्लीय विलायक में अघुलनशील होते हैं।

$$Hg_2O + 2HCl \longrightarrow HgCl_2 + H_2O$$
(विलायक)

$$[HCl \longrightarrow H^{\oplus} + Cl^{\ominus}]$$
(strong acid)

$$Hg_2O \longrightarrow \underset{(soft)}{Hg^{2+}} + \underset{(hard)}{O^{2-}}$$ → आयनन की दर ↑

Page No.
Date

$HgS \longrightarrow Hg^{2+} + S^{2-}$
(soft) (soft)
↓
सहजीवन पाया जाता है।
↓
अतः स्थायित्व बढ़ जाता है।

Ans-(2) $LiF \longrightarrow Li^{\oplus} + F^{\ominus}$
(hard) (hard)
↓
सहजीवन पाया जाता है।
↓
अतः स्थायित्व बढ़ जाता है।
↓
स्थायित्व बढ़ने के कारण जल में अघुलनशील होता है।

$LiI \longrightarrow Li^{\oplus} + I^{\ominus}$
(hard) (Soft)
↓
सहजीवन नहीं पाया जाता है।
↓
अतः स्थायी कम होता है एवं जल में घुलनशील होता है।

$LiI + H_2O \longrightarrow HI + LiOH$

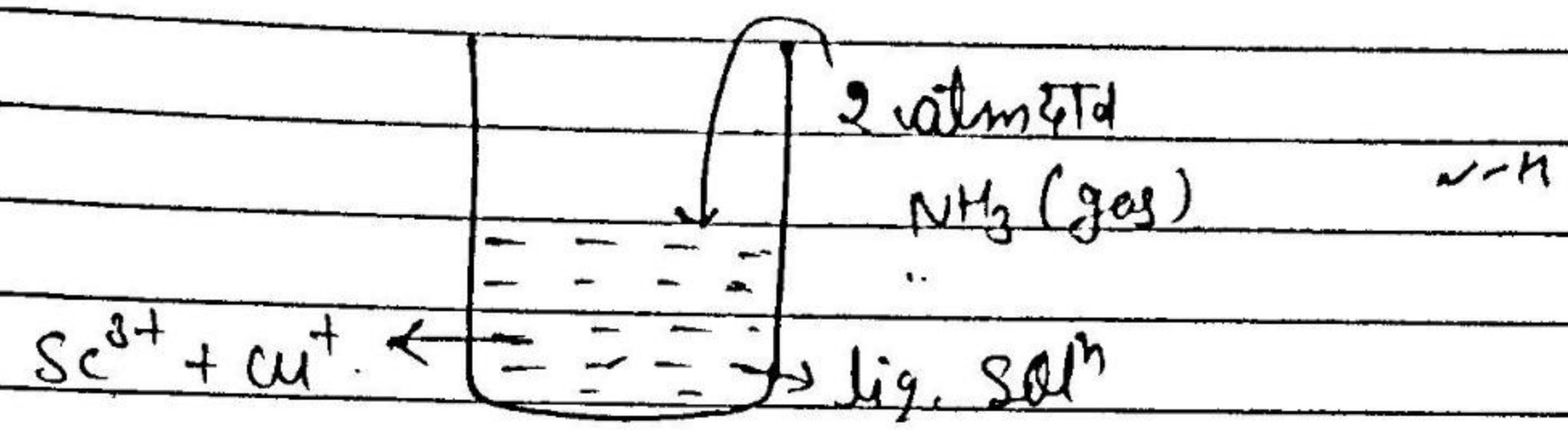
(IX) धातु आयनों का पृथक्करण भी HSAB के आधार पर किया जाता है। अर्थात् HSAB सिद्धान्त को धातु निष्कर्षण में उपयोग में लिया जाता है।

(X) विनिमय अभिक्रियाओं की व्याख्या HSAB के आधार पर की जाती है।

Page No.
Date

Que- एक धात्विक मिश्रण में Sc^{3+} व Cu^{+} आयन उपस्थित हैं। इन आयनों का पृथक्करण कैसे करोगे?

Ans-



$\log k = \uparrow \leftarrow 6\ddot{N}H_3 + Sc^{3+} \longrightarrow [Sc(NH_3)_6]^{3+}$
(hard) (hard) (hard-hard)
सहजीवन ↑

$\log k = \downarrow \leftarrow Cu^{\oplus} + 6NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_6]^{+}$
(Soft) (hard)

k = स्थायित्व गुणांक

→ Sc^{3+} आयन कठोर प्रकृति दर्शाते हैं। इसलिए NH_3 ये लिगेण्ड की ओर अन्योन्य क्रियाएं बढ़ जाती हैं। व समन्वय संख्या 6 वाले स्थायी संकुल यौगिक का निर्माण करता है।

→ यौगिक का अणुभार अधिक होने के कारण संकुल यौगिक तल पर अवक्षेप के रूप में शेष रह जाता है। जबकि Cu^{+} आयन मृदु प्रकृति दर्शाते हैं। जिससे अमोनिया की ओर अन्योन्य क्रियाएं घट जाती हैं। अर्थात $\log k$ का मान घट जाता है।

Page No.
Date

Que-(1) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ में 5 प्रकार के बंध पाये जाते हैं। समझाइए।

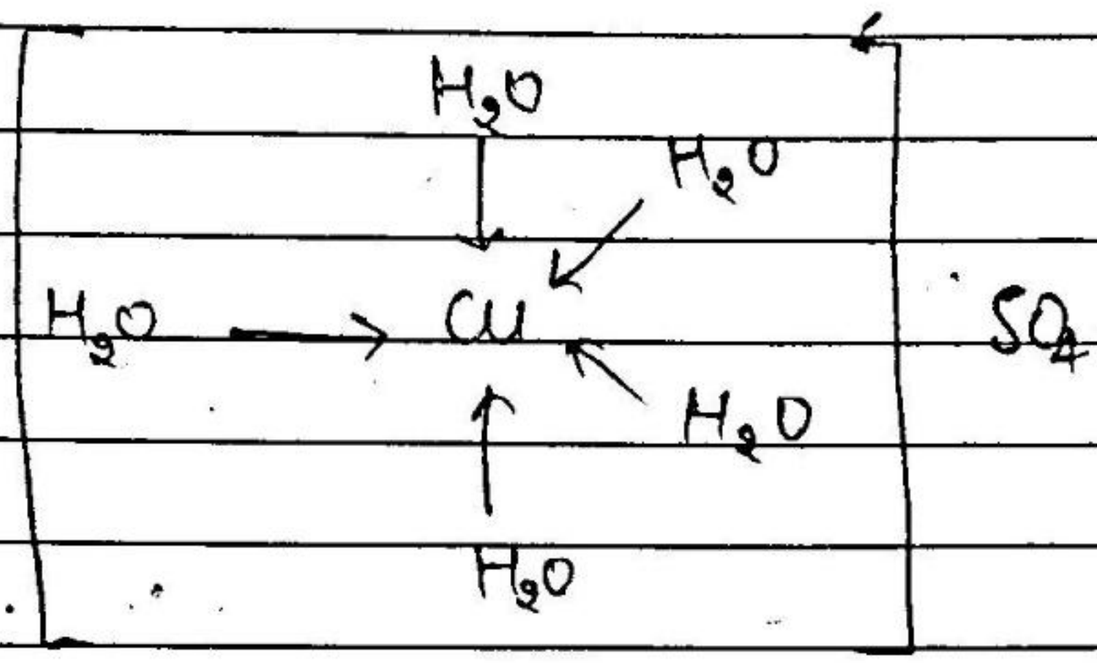
Que-(2) Jog k को दी गई अभिक्रियाओं में समझाइए।

(i) $AgBr + [Cu(NH_3)_4]^{2+} \longrightarrow ?$

(ii) $AgNO_3 + HI \longrightarrow ?$

(iii) $K_2SO_4 + NaBr \longrightarrow ?$

Ans-(1)



(a) उपसहसंयोजक बंध [Cu व H_2O के मध्य]

(b) H - बंध

(c) आयनिक - बंध

(d) सहसंयोजक बंध

(e) धात्विक बंध

Unit-II

Page No.
Date

धातु - लिगेण्ड आंबध

संयोजकता बंध सिद्धान्त :- (VBT)

→ धातु लिगेण्ड आंबंध की प्रकृति का निर्धारण संयोजकता बंध सिद्धान्त व क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के आधार पर किया जाता है।

→ संयोजकता बंध सिद्धान्त के आधार पर धातु-लिगेण्ड के मध्य सहसंयोजक बंध पाया जाता है।

→ इस सिद्धान्त के आधार पर आयनिक प्रकृति का निर्धारण नही किया जा सकता है जबकि क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के आधार आयनिक प्रकृति का निर्धारण किया जाता है, सहसंयोजक नही।

संयोजकता बंध सिद्धान्त की कमियाँ -

→ संयोजकता बंध सिद्धान्त रंग निर्माण की व्याख्या नही करता है। अर्थात d-d संक्रमण या (धातु-लिगेण्ड / लिगेण्ड) [LMLCT/LMCT] की व्याख्या नहीं करता है।

→ संयोजकता बंध सिद्धान्त के आधार पर चुंबकीय आघूर्ण के सही मान की व्याख्या नही की जा सकती।

→ इसके आधार पर लिगेण्ड सामर्थ्य का निर्धारण नही किया जा सकता। अर्थात लिगेण्ड के प्रबल तथा दुर्बल का निर्धारण नही किया जाता।

→ संकुल यौगिक दो भागों में विभाजित किये जाते हैं:-

(i) बाह्य कक्षक संकुल
(ii) आन्तरिक कक्षक संकुल

→ V.B.T. उच्च चक्रण संकुल तथा निम्न चक्रण संकुल के बारें में जानकारी नही देती।

→ इसके आधार पर युग्मन ऊर्जा का निर्धारण नहीं किया जाता है।

→ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ के संकरण व ज्यामिती की सही व्याख्या नहीं जा सकती।

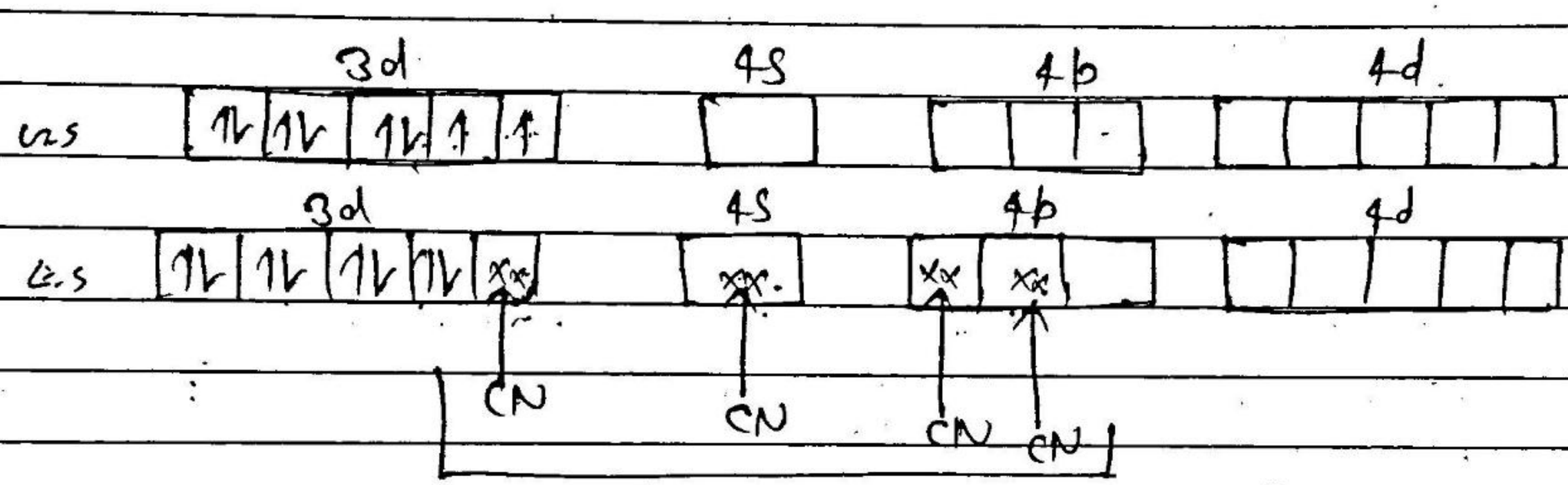
(a) $[Ni(CN)_4]^{2-}$

$x - 4 = -2$

$x = +2$

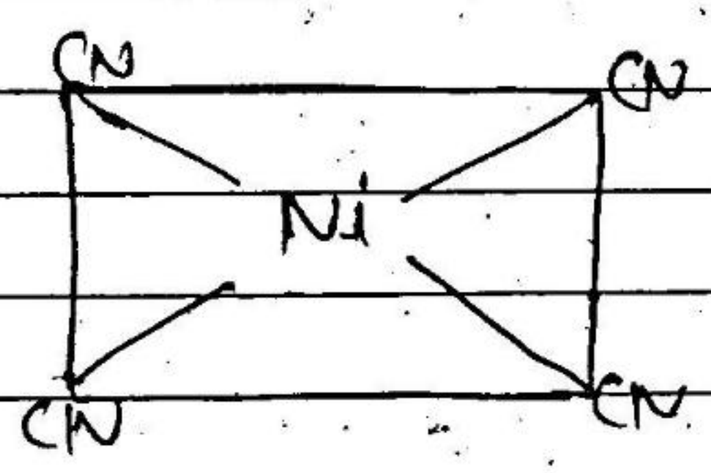
$Ni(Z=28) = [Ar]\ 4s^2\ 3d^8$

$[Ar]\ 3d^8\ 4s^0\ 4p^0\ 4d^0$



$3d + 4s + 4p(2) = dsp^2$ [आन्तरिक कक्षकसंकुल]

2-

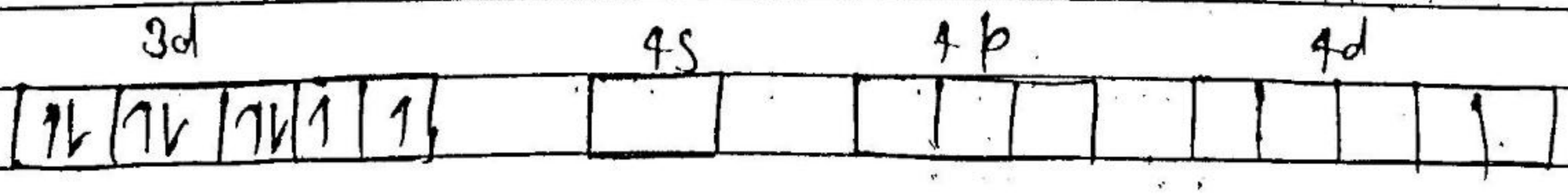


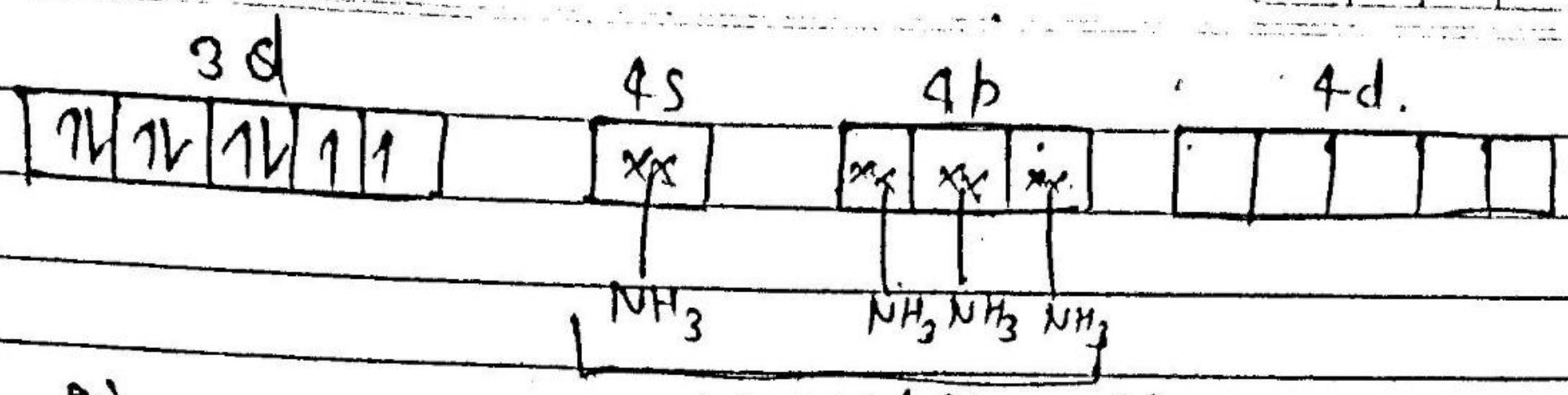
(Square planner)

(b) $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$

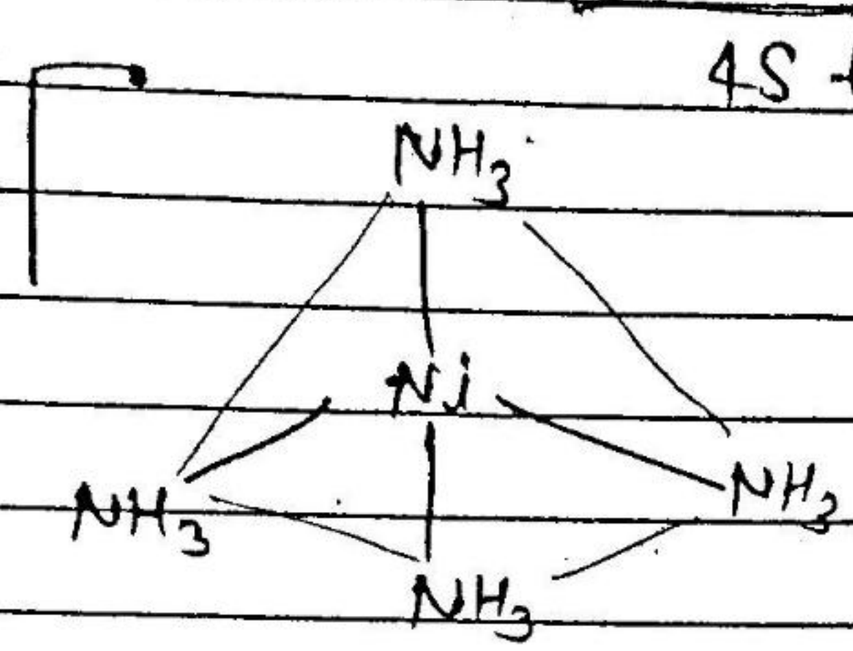
$Ni(Z=28) = [Ar]\ 4s^2\ 3d^8$

$Ni^{2+} = [Ar]\ 3d^8\ 4s^0\ 4p^0\ 4d^0$





$4s + 4p(3) = sp^3$

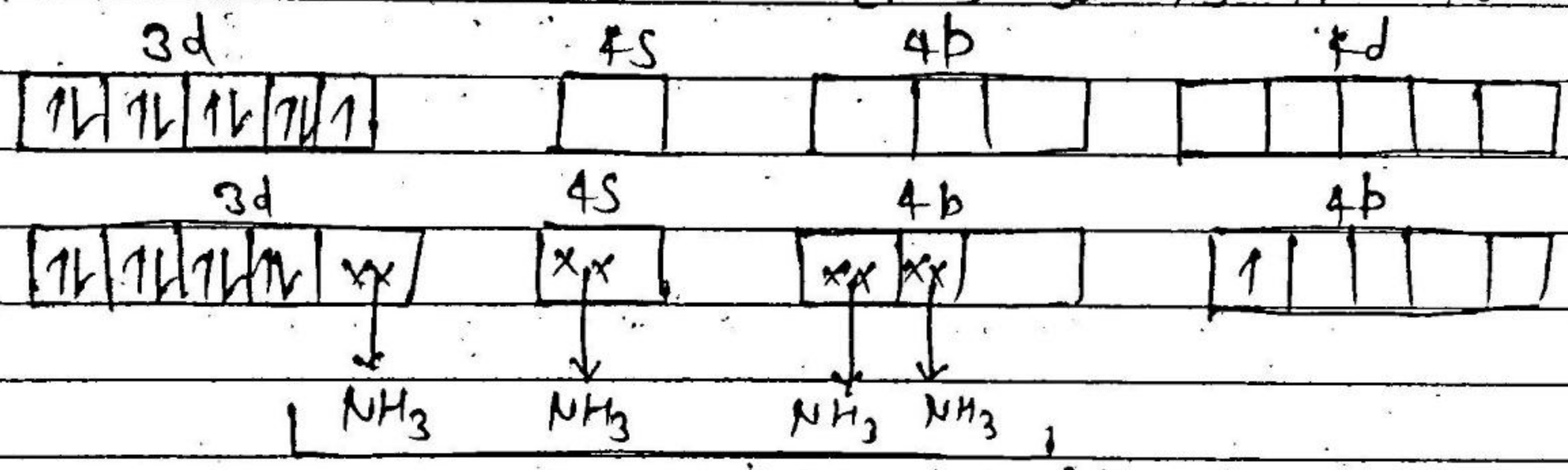


(त्रिभुजीय द्विपिरैमिड़ीय)

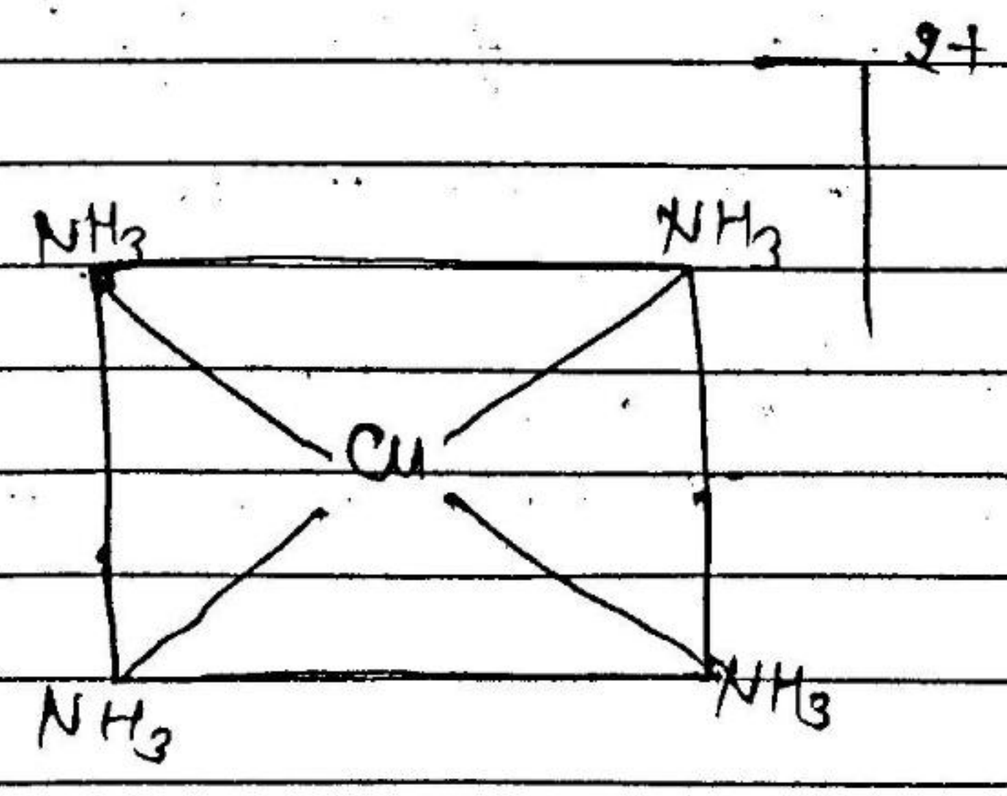
(c) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

$Cu\ (Z=29) = [Ar]\ 4s^2\ 3d^9$

$Cu^{2+} = [Ar]\ 3d^9\ 4s^0\ 4p^0\ 4d^0$



$3d + 4s + 4p(2) = dsp^2$



(Square planar)

(ब) ~~$[Co(NH_3)_6]^{3+}$~~

विद्युत उदासीनता सिद्धान्त :-

→ विद्युत उदासीनता सिद्धान्त आवेश की सही गणना नही देता है।
→ इसकी व्याख्या CFT के द्वारा की जाती है।

Int
Crystal field theory - (C.F.T.)

→ CFT वॉन व्लेक्व हैच वैंचे के द्वारा दी गई।

→ जब धातु अनाबंधी अवस्था में पाया जाता है तो धातु के कक्षकों की ऊर्जा लगभग बराबर होती है। इन्हे समभ्रंश कक्षक कहते हैं।

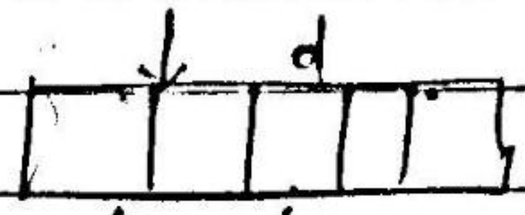
→ जब लिगेण्ड धातु की ओर इलैक्ट्रॉन स्थानान्तरण करता है तो आवेश स्थानान्तरण के कारण धातु की ऊर्जा बढ़ जाती है। अर्थात् स्थायित्व घट जाता है।

→ स्थायित्व को संतुलित करने के लिए धातु d- कक्षकों को विपाटित कर देता है।
→ कक्षकों के विपाटन से कुछ ऊर्जा उत्सर्जित होती है।
→ यह उत्सर्जित ऊर्जा Crystal field splitting energy (CFSE) कहलाती है।
→ CFSE का मान बढ़ने के साथ-साथ स्थायित्व भी बढ़ जाता है।

→ d-कक्षकों का विपाटित होना ज्यामिती पर निर्भर करता है। अर्थात् प्रत्येक ज्यामिती की CFSE ऊर्जा का मान भिन्न-भिन्न होता है।

Page No.
Date

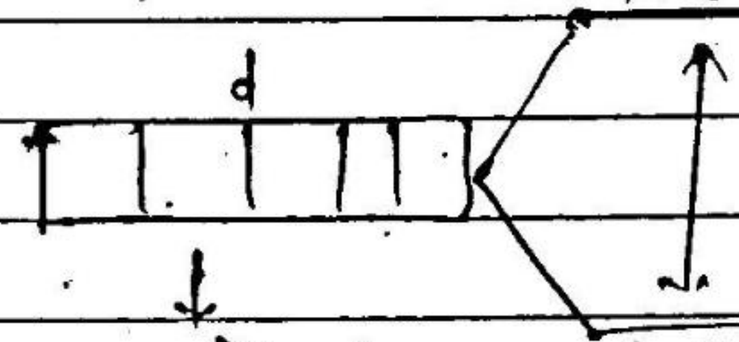
(M) → d कक्षकों की ऊर्जा बराबर
(अनावंधी अवस्था)



(समभ्रंश कक्षक)

(M) ← e^- (q) — L (लिगेंड) ⇒ धातु की ऊर्जा ↑ → स्थायित्व ↓

आवेश ऊर्जा स्थानान्तरित



⇒ कुछ ऊर्जा उत्सर्जित होती है जिसे CFSE कहते हैं।
⇓
C.F.S.E ∝ स्थायित्व

d-कक्षकों का विपाटित होना
↓
ज्यामिती पर निर्भर करता है।

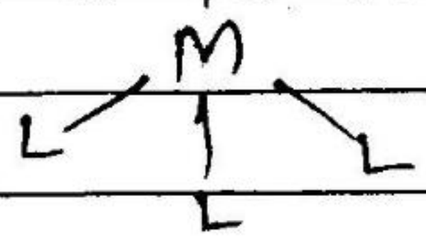
(निम्न ऊर्जा स्तर)

*

P.T.O.

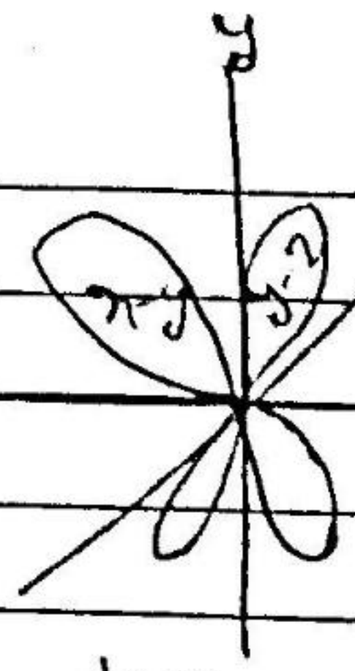
असममित कक्षकों की ऊर्जा बढ़ जाती है। → dxy, dy-z, dzx (अक्ष के मध्य)

असममित कक्षकों की ऊर्जा घट जाती है।
⇓
dx^2-y^2, dz^2
⇓
अक्ष पर स्थित

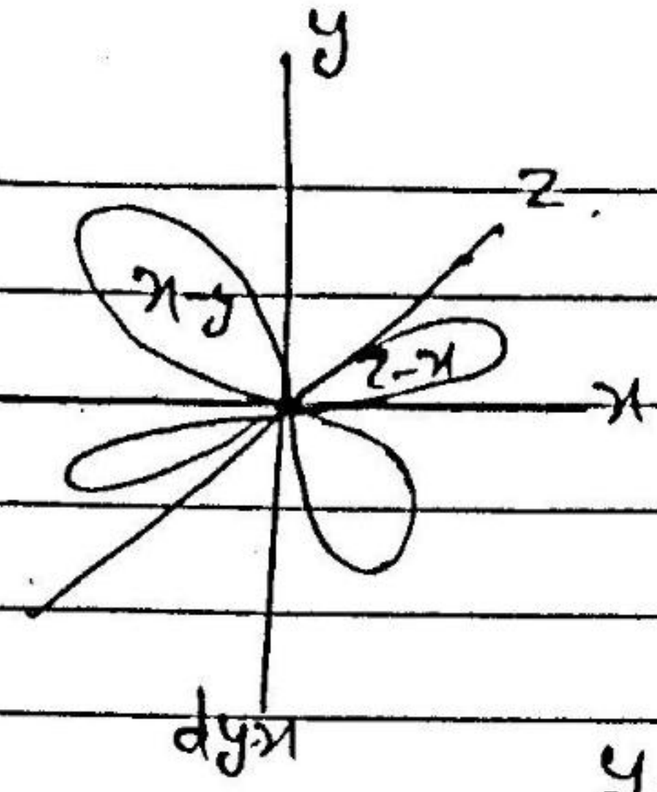


असममित ज्यामिती

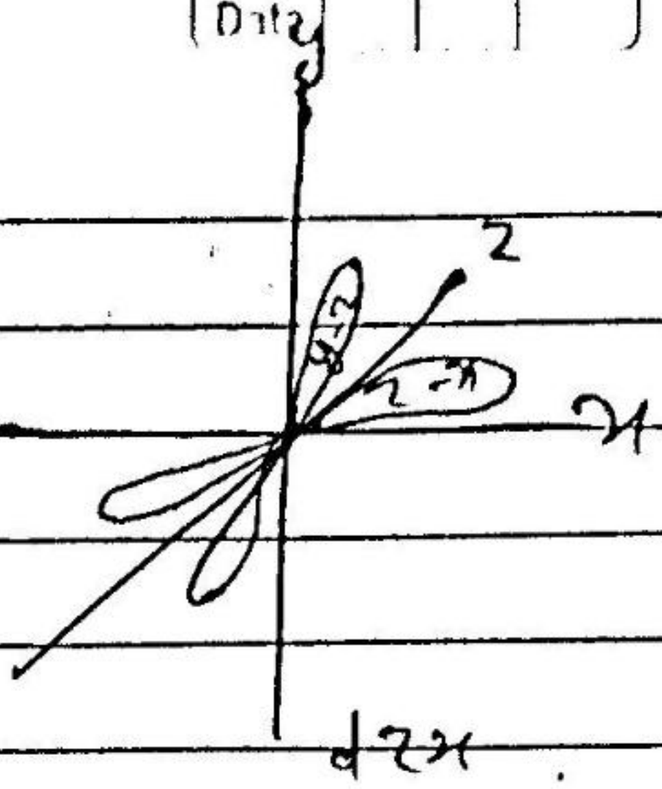
Sd



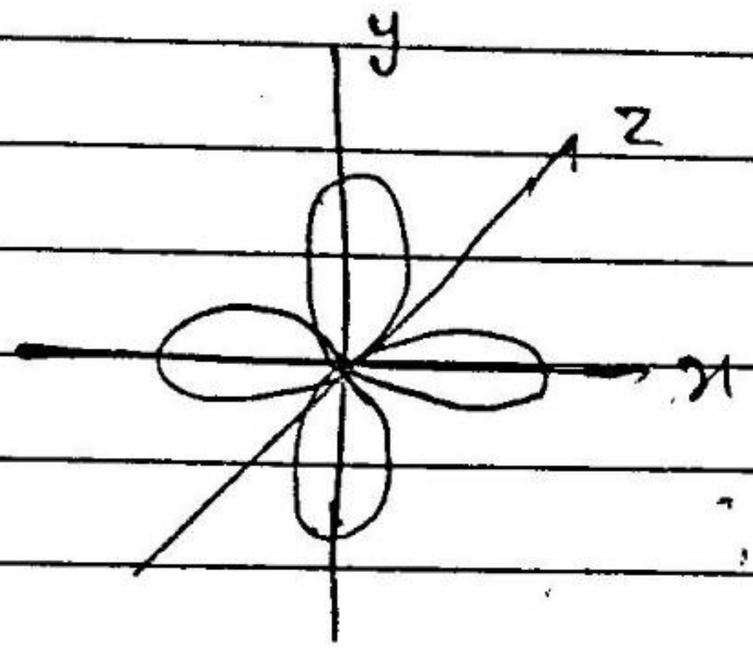
d_{xy}



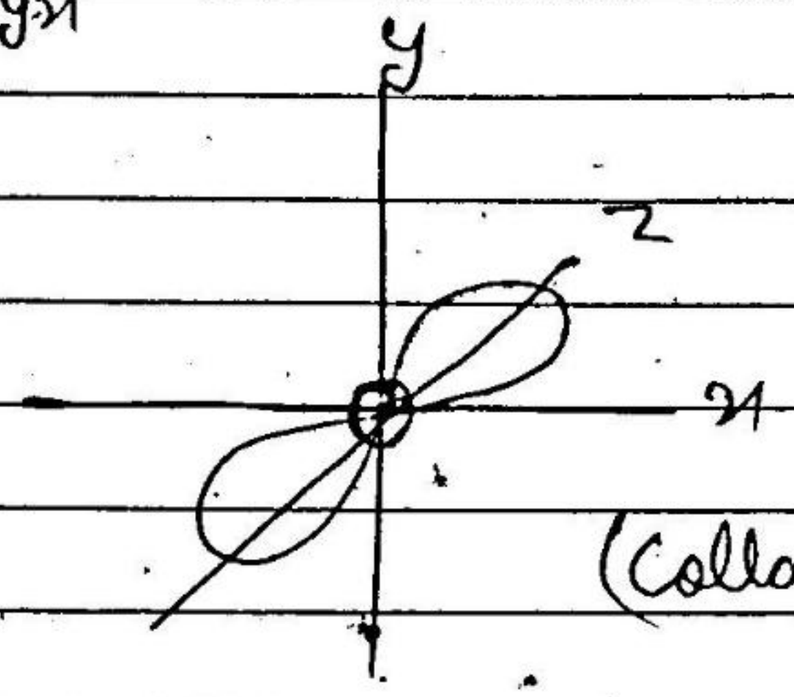
d_{yx}



d_{zx}



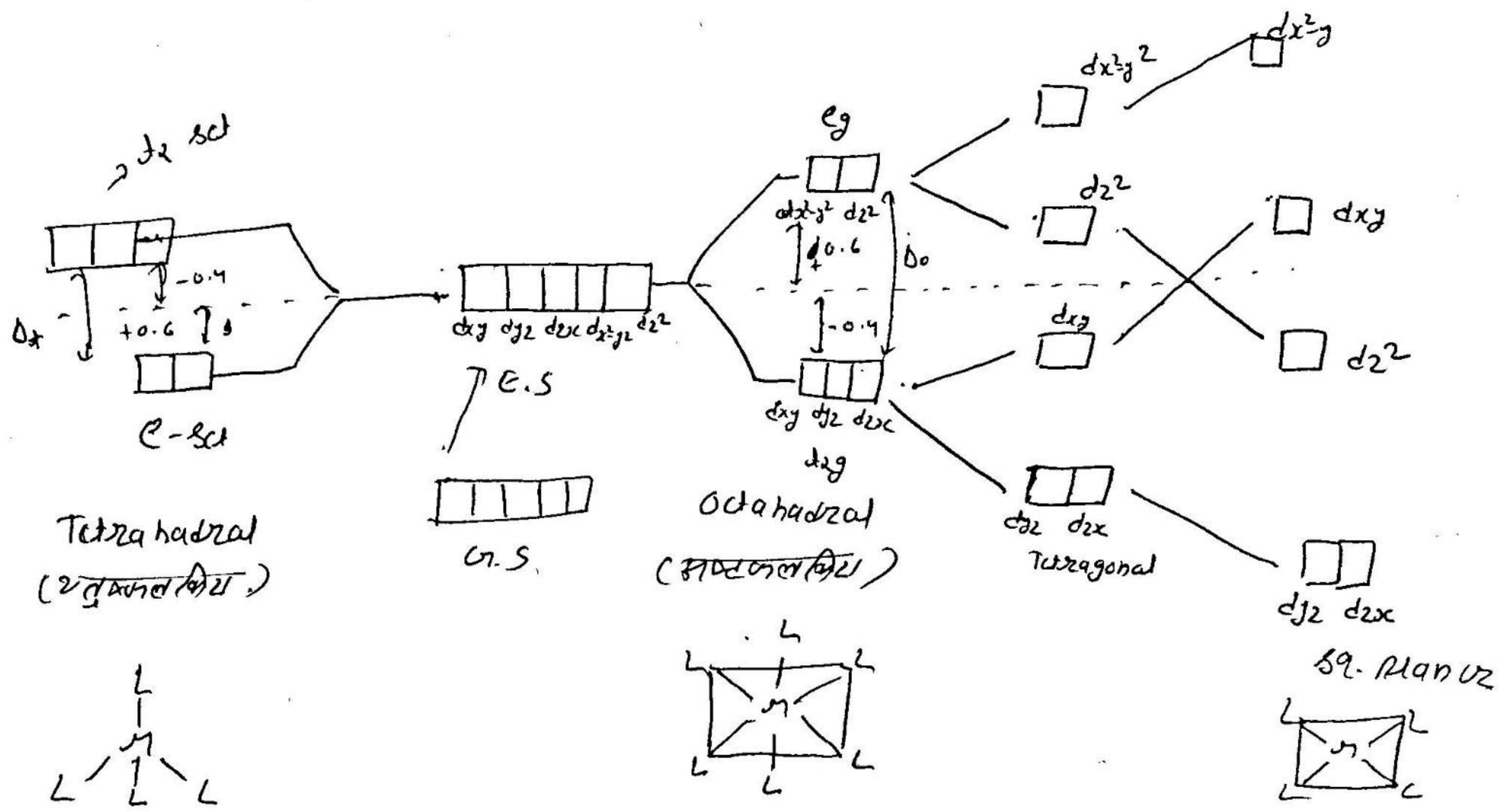
$d_{x^2-y^2}$



(Collar orbital)

d_{z^2}

अक्ष पर स्थित



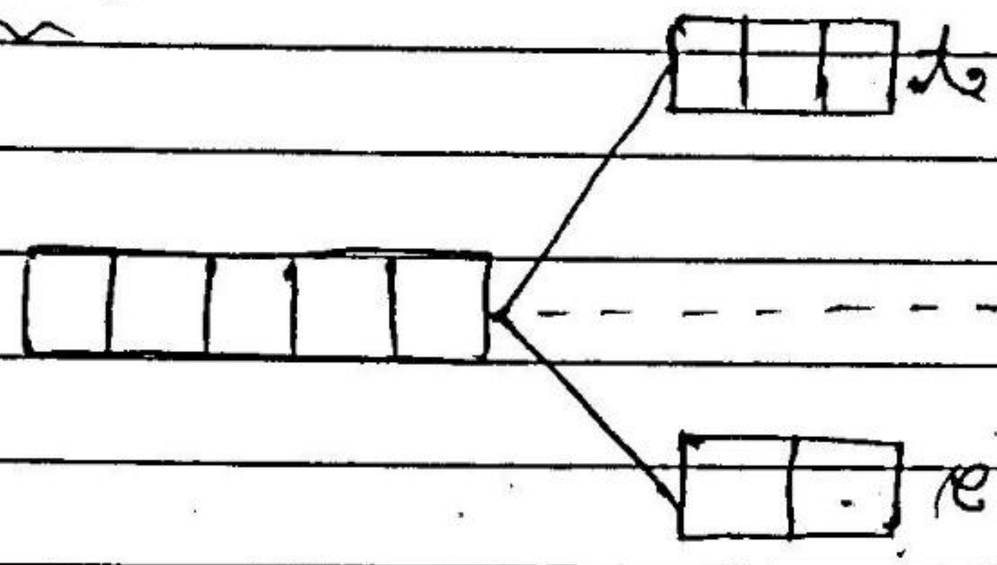
$$\boxed{C.F.S.E \Rightarrow \quad \Delta_{Sq.} > \Delta_{Tetragonal} > \Delta_{Octah.} > \Delta_{T.d}}$$

$\Delta_{Sq.} \Rightarrow \quad d_{x^2-y^2} > d_{xy} > d_{z^2} > d_{yz} = d_{zx}$

CFT के अनुप्रयोग :-

(i) CFSE ऊर्जा की गणना -

चतुष्फलकीय -



$$\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$$

$$\Delta_t = 0.4 \times n_{t_2} + (-0.6) \times n_e + mP$$ (Only high Spin)

(a) $d^1 \Rightarrow \Delta_t = 0.4 \times 0 - 0.6 \times 1 + 0P = -0.6$

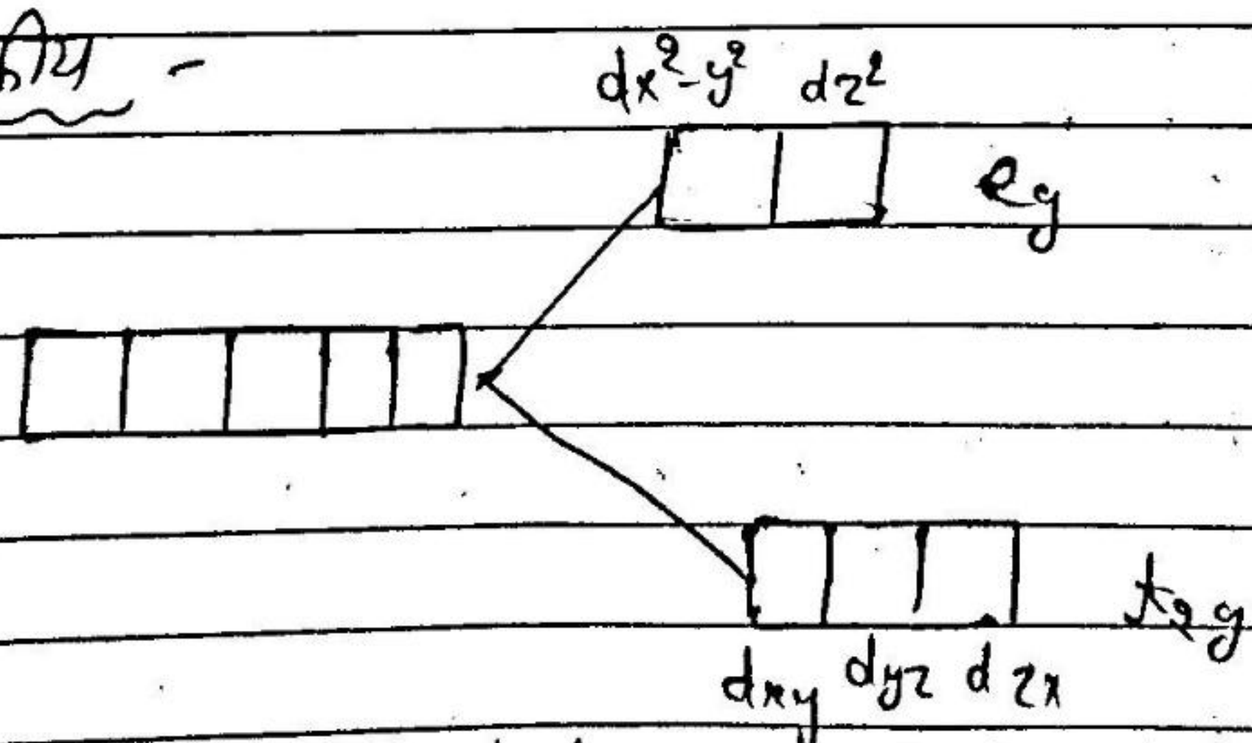
(b) $d^3 \Rightarrow \Delta_t = 0.4 \times 1 - 0.6 \times 2 = -0.8$

(c) $d^5 \Rightarrow \Delta_t = 0.4 \times 3 - 0.6 \times 2 = 0$

(d) $d^7 \Rightarrow \Delta_t = 0.4 \times 3 - 0.6 \times 4 + 2P = -1.2 + 2P$

(e) $d^{10} \Rightarrow \Delta_t = 0.4 \times 6 - 0.6 \times 4 + 5P = 5P$

अष्टफलकीय -



$$\Delta_o = 0.6 \times n_{e_g} + (-0.4 \times n_{t_{2g}}) + mP.$$

Page No.
Date

High spin - (weak legand)

(a) $d^1 \Rightarrow \Delta_o = 0.6 \times 0 - 0.4 \times 1 = -0.4$

(b) $d^3 \Rightarrow \Delta_o = 0.6 \times 0 - 0.4 \times 3 = -1.2$

(c) $d^5 \Rightarrow \Delta_o = 0.6 \times 2 - 0.4 \times 3 = 0$

(d) $d^7 \Rightarrow \Delta_o = 0.6 \times 2 - 0.4 \times 5 + 2p = -0.8 + 2p$

(e) $d^{10} \Rightarrow \Delta_o = 5p$

low spin - (strong legand)

(a) $d^1 \Rightarrow \Delta_o = 0.6 \times 0 - 0.4 \times 1 = -0.4$

(b) $d^3 \Rightarrow \Delta_o = 0.6 \times 0 - 0.4 \times 3 = -1.2$

(c) $d^5 \Rightarrow \Delta_o = 0.6 \times 0 - 0.4 \times 5 + 2p = -2.0 + 2p$

(d) $d^7 \Rightarrow \Delta_o = 0.6 \times 1 - 0.4 \times 6 + 3p = -1.8 + 3p$

(e) $d^{10} \Rightarrow \Delta_o = \cancel{0.6 \times} 5p$

(iv) चुम्बकीय आघूर्ण की गणना -

चुम्बकीय आघूर्ण $\Rightarrow \mu_T = \sqrt{n(n+2)}$ B.M.

$\because n =$ अयुग्मित इलैक्ट्रॉन

प्रतिचुम्बकीय पदार्थ → युग्मित इलैक्ट्रॉन

Ex:- (i) $K_3[CoF_6] \longrightarrow 3K^+ + [CoF_6]^{3-}$

C.N. = 6 (अष्टफलकीय)

$x + 6(-1) = -3$

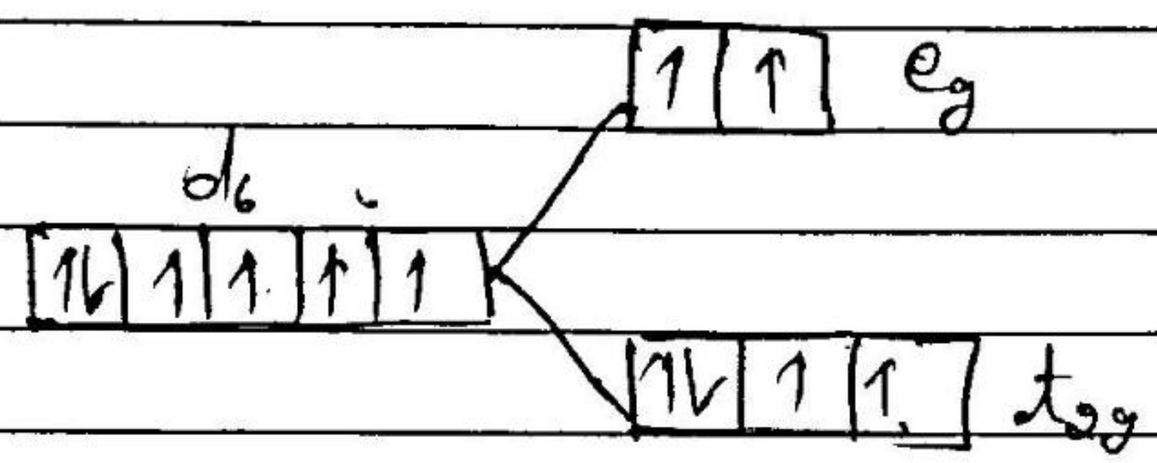
$x - 6 = -3$

$\boxed{x = +3}$

$[Co]_{27} = [Ar]\ 4s^2\ 3d^7$

$[Ar]\ 4s^0\ 3d^6$

F = दुर्बल लिगेण्ड (High Spin legends)



अयुग्मित इलै॰ = 4

$\mu_T = \sqrt{4(4+2)} = 4.84\ BM$

C.F.S.E. $= 0.6 \times 2 - 0.4 \times 4 + P = -0.4 + P$

(iii) ज्यामिती का निर्धारण -

→ ज्यामिती का निर्धारण लिगेण्ड की प्रकृति व समन्वय संख्या पर निर्भर करती है।

→ यदि लिगेण्ड का आकार अधिक हो, या लिगेण्ड दुर्बल प्रकृति का हो तो चतुष्फलकीय ज्यामिती में स्थायित्व अधिक पाया जाता है।

→ चतुष्फलकीय ज्यामिती केवल उच्च चक्रण संकुल का निर्माण करती है क्योंकि Δ_t C.F.S.E. ऊर्जा का मान युग्मन ऊर्जा की तुलना में कम होता है।

$\boxed{PE > \Delta_t}$

$[\Delta_t < P]$ ($\because$ P = युग्मन ऊर्जा)

→ दूसरी ओर दुर्बल लिगेण्ड भी उच्च चक्रण संकुल दर्शाते हैं।

→ यदि लिगेण्ड का आकार कम व प्रबल प्रकृति के हो तो वे अष्टफलकीय ज्यामिती में अधिक स्थायी होते हैं।

→ अष्टफलकीय ज्यामिती उच्च चक्रण व निम्न चक्रण दोनो दर्शाते हैं।

→ वर्गसमतलीय ज्यामिती विशेष प्रकृति के लिगेण्ड के कारण पायी जाती हैं जो F, Cl, Br, I, H_2O, NH_3 हैं।

→ वर्गसमतलीय ज्यामिती मे d- कक्षकों का विभाजित होना <u>जॉन - टेलर प्रभाव</u> कहलाता हैं।

Que- $[Ti(H_2O)_6]^{2+}$ संकुल मे अवशोषित आवृत्ति $20300\ cm^{-1}$ हैं। तो C.F.S.E ऊर्जा का मान क्या होगा?

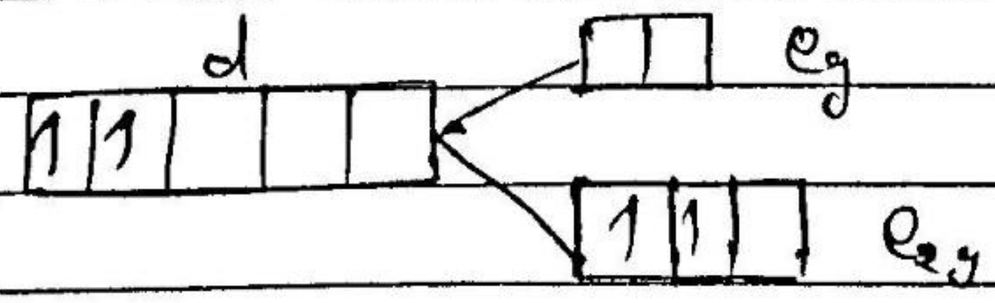
Ans- 1KJ/mol ऊर्जा ~~87~~ $83.7\ cm^{-1}$ आवृत्ति के बराबर होती हैं।

$$KJ\ energy = \frac{20300}{83.7} = 242.53\ KJ/mole$$
or 243

$[Ti(H_2O)_6]^{2+}$

Ti^{2+} (Z=22) = $[Ar]_{18}\ 4s^2\ 3d^2$

Co-no. = 6 $[Ar]\ 3d^2\ 4s^0$



$\Delta_o = -0.4 \times 2 \times 242.53 =$

Page No.
Date

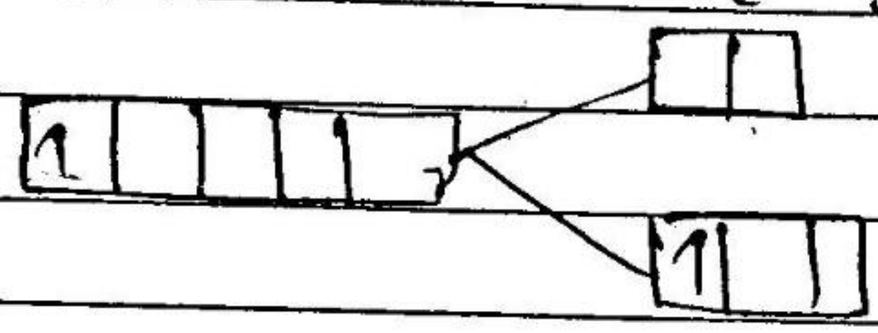
Que - C.F.S.E. ऊर्जा का मान ज्ञात कीजिए जब $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ संकुल में अवशोषित तरंग दैर्ध्य का मान 500nm है।

Ans - $\lambda = 500nm$ ∴ $\because \nu = \frac{1}{\lambda}$ $(\because 1nm = 10^{-9}m)$

$\nu = 2 \times 10^{-4} cm^{-1}$

Ti^{3+} $(Z = 22)$ ⇒ $[Ar]_{18} 4s^2 3d^2$

⇒ $[Ar]_{18} 3d^1$



$\Delta_o = -0.4 \times 1 \times 238$

$\Delta_o = -95.2$ kJ/mole

~~Ans~~

Que - C.F.S.E. ऊर्जा ज्ञात कीजिए जब $[Ni(CO)_4]$ संकुल मे अवशोषित तरंग दैर्ध्य $\lambda = 462nm$ है।

Ans - $\lambda = 462$ nm

$\nu = \frac{10^7}{462} = 0.2164 \times 10^5$

$[Ni(CO)_4]$

$Ni \rightarrow [Ar] 4s^2 3d^8$

Page No.
Date

[iv] रंग निर्माण –

→ C.F.T सिद्धान्त संकुल यौगिकों के रंग निर्माण की व्याख्या करता है।

→ सामान्यतः रंग निर्माण दो प्रकार की प्रक्रियाओं के कारण होता है।

(i) d-d संक्रमण
(ii) आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रम (CTS)

d-d संक्रमण

जब किसी पदार्थ पर दृश्य प्रकाशिक विकिरणें आपतित की जाती हैं तो पदार्थ में उपस्थित इलै॰, कर ऊर्जा का अवशोषण करते हैं।

→ सामान्यतः e^- अयुग्मित अवस्था में पाये जाते हैं। अर्थात अयुग्मित इलै॰ d-d संक्रमण में भाग लेते हैं।

→ ये अयुग्मित इलै॰ उत्तेजित होकर उत्तेजित ऊर्जा स्तर में गति कर जाते हैं।

→ उत्तेजित ऊर्जा स्तर में कक्षीय प्रतिकर्षण के कारण ये इलै॰ पुनः मूल अवस्था में लौट जाते हैं, जिससे कुछ ऊर्जा उत्सर्जित होती है।

→ इन उत्सर्जित विकिरणों की तरंग दैर्ध्य को पूरक तरंग दैर्ध्य कहते हैं। पूरक तरंग दैर्ध्य का मान वास्तविक तरंग दैर्ध्य के बराबर नहीं होता है।

→ $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ संकुल में उत्सर्जित तरंग दैर्ध्य 500nm होती है। जिससे गहरा बैंगनी रंग उत्पन्न होता है। इस रंग को पूरक रंग कहते हैं।

→ आधार ऊर्जा स्तर के d- कक्षक से उत्तेजित ऊर्जा स्तर के d- कक्षक में इलै॰ का संक्रमण d- d संक्रमण कहलाता है।

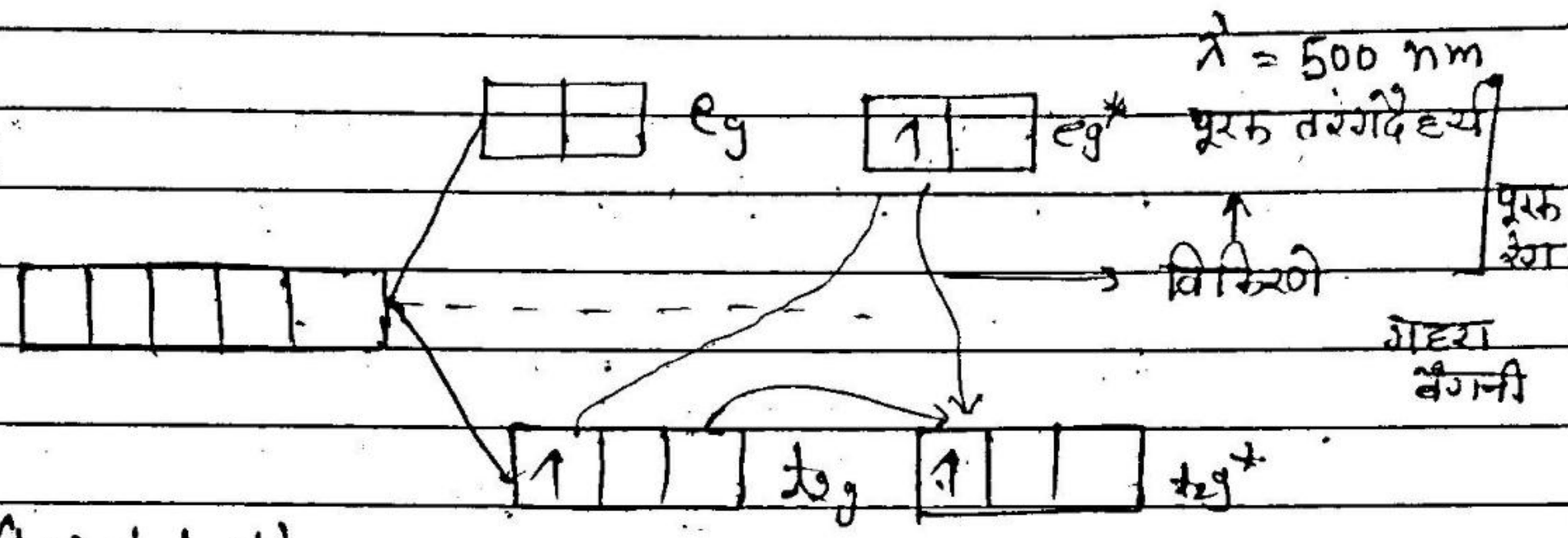
→ यदि संकुल यौगिको में अयुग्मित इलै॰ शून्य हो तो d - d संक्रमण के अनुसार यौगिक रंगहीन होता है।

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ $\quad Ti_{(22)} = [Ar]_{18}\ 4s^2\ 3d^2$

$\downarrow$ $\quad [Ar_{18}]\ 3d^1\ 4s^0$

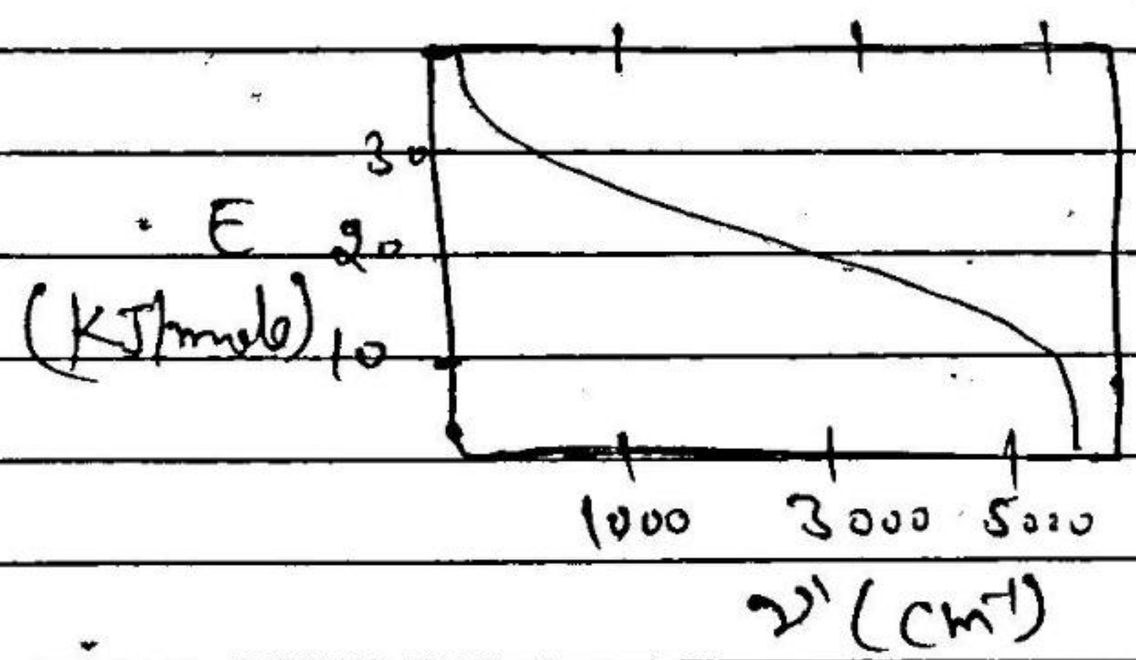
$x + 6(0) = +3$

$x = +3$



$(h\nu \neq h\nu')$

$(\lambda \neq \lambda')$



$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ की स्पेक्ट्रम आरेख

λ' (nm)	
400 - 440	Green yellow
440 - 480	yellow
480 - 500	yellow - orange
500 - 510	vailet

510 - 520	Orange
520 - 560	Orange Red
560 - 580	Red
580 - 605	Voilet - Blue
605 - 700	Blue green

Sc^{3+} → रंगहीन
Ti^{4+} → रंगहीन
V^{+5} → रंगहीन
Cr^{+3} → light red
Mn^{+2} → रंगीन " light
Mn^{+7} → "
Fe^{+2} → " green
Fe^{3+} → light yellow
Ni^{2+} → " green

Co^{2+} → "
Co^{3+} → "
Cu^{+} → रंगहीन
Cu^{2+} → रंगीन-नीला
Zn^{2+} → रंगहीन

आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रम :-

→ वे संकुल यौगिक जिनमें अयुग्मित इलै॰ पाये जाते हैं, आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रम दर्शाते हैं।

→ आवेश स्थानान्तरण के दौरान एक आण्विक कक्षक के इलै॰, दूसरे आण्विक कक्षक की ओर स्थानान्तरण होते हैं।

→ आवेश स्थानान्तरण के कारण रंग उत्पन्न होते हैं।

→ आवेश स्थानान्तरण के कारण उत्पन्न रंग d→d संक्रमण की तुलना में गहरे होते हैं।

Page No.
Date

Que-(1) $CuSO_4$ white colour ठोस पदार्थ है जबकि $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ नीला रंग दर्शाता है। क्यों?

Que-(2) $KMnO_4$ में $(n=0)$ है परंतु बैंगनी रंग दर्शाता है। क्यों?

Que-(3) $K_2Cr_2O_7$ रंगीन यौगिक है। समझाइए। [Ans - [illegible]

Ans-(1) → $CuSO_4$ ठोस अवस्था में आयनीकरण अभिक्रिया नही देता है। इसलिए समभ्रंश कक्षक पाये जाते हैं।

→ $CuSO_4$ की ठोस अवस्था में लिगेण्ड अनुपस्थित होते हैं। जिससे d-d कक्षक का विपाटन नही पाया जाता है।

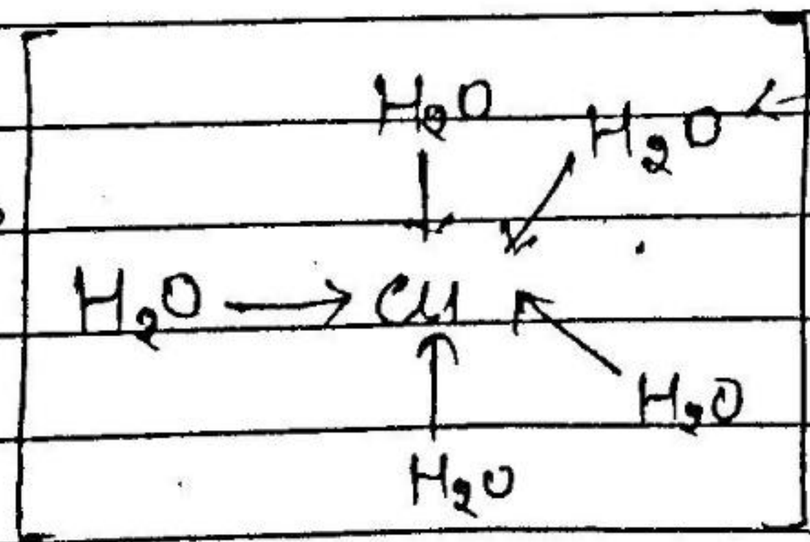
→ अतः इलै॰ स्थानान्तरण नही पाये जाने के कारण $CuSO_4$ रंगहीन या white coloured ठोस पदार्थ है।

→ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ हाइड्रेट अवस्था में लिगेण्ड पाये जाते हैं।

→ H_2O लिगेण्ड के कारण Cu^{2+} d-d कक्षक विपाटन दर्शाता है। जिससे अयुग्मित इलै॰ आद्य ऊर्जा स्तर से उत्तेजित ऊर्जा स्तर की ओर गमन करता है।

→ इसी कारण नीला रंग उत्पन्न होता है।
→ दूसरी ओर हाइड्रेट अवस्था में 5 प्रकार के बंध पाये जाते हैं।

$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow$
↓
$Cu^{2+} + (d^9)$
$(n=1)$
(Blue colour)



लिगेण्ड

SO_4

(a) उपसहसंयोजक बंध
(b) H - बंध
(c) आयनिक बंध
(d) सहसंयोजक बंध
(e) धात्विक बंध

Ans-(2) → $KMnO_4$ जलीय अवस्था में आयनों के रूप में पाया जाता है।

→ MnO_4^- आयन परमैंगनेट आयन मे ऑक्सीजन लिगेण्ड के कारण 5.7 kJ/mole ऊर्जा पायी जाती है।

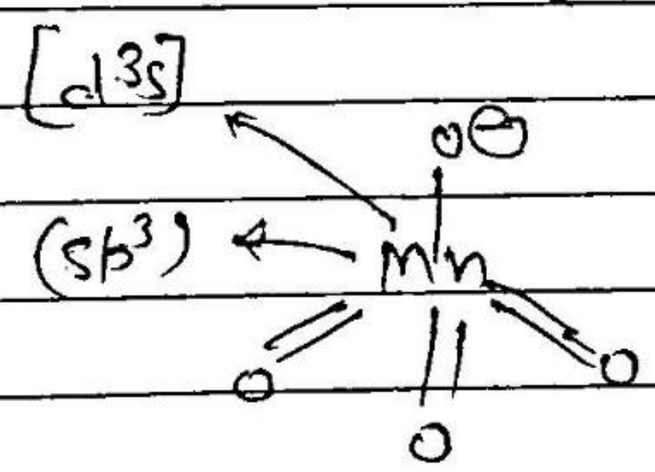
→ जिससे एक आन्विक कक्षक के इलै॰ दूसरे आन्विक कक्षक की ओर स्थानान्तरित होते हैं। इसे आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रम कहते हैं।

→ जब इलै॰ मूल अवस्था में पुनः लौटते है तो कुछ ऊर्जा उत्सर्जित होती है। इसलिए बैंगनी रंग उत्पन्न होता है।

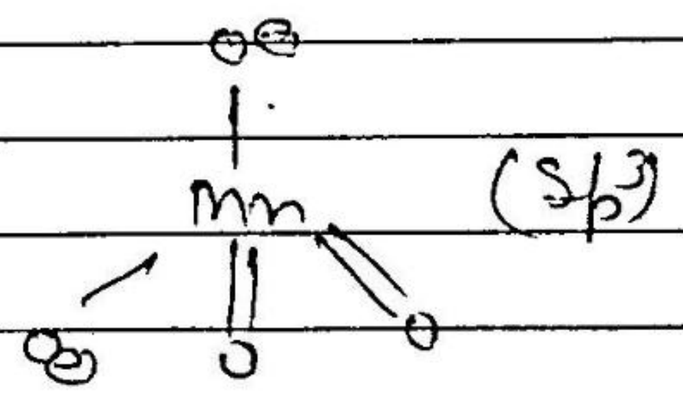
→ K_2MnO_4 में अयुग्मित इलै॰ के green colour उत्पन्न होता है।

$$KMnO_4 \xrightarrow{(aq.)} K^{\oplus} + MnO_4^{\ominus}$$

$$K_2MnO_4 \longrightarrow 2K^+ + MnO_4^{2-}$$



tetra hedral
unpaired e⁻ (n=0)
Voilet colour
charge transfer spectrum present in MnO_4^-



(green colour)
(d-d transition)
unpaired e⁻ (n=1)

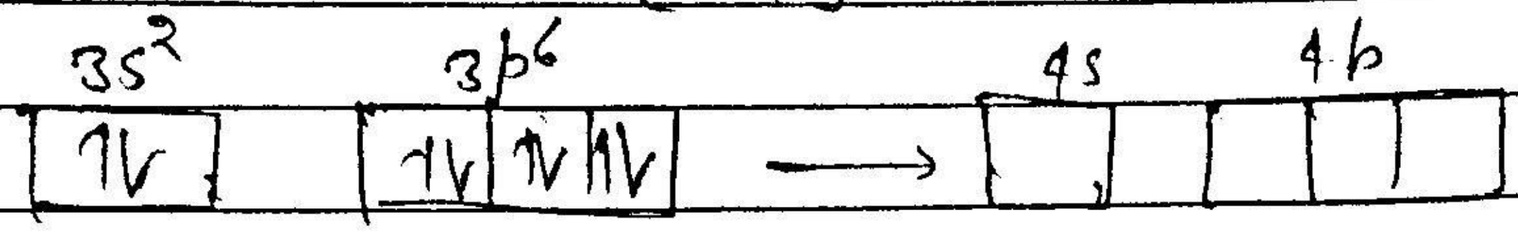
Page No.
Date

$Mn \xleftarrow{[O]}$

571 KJ/mole

$[Ar_{18}]\ 4s^2\ 3d^5$

$Mn^{+7} \longrightarrow [Ar_{18}]\ 3d^0\ 4s^0$



(आन्तरिक कक्षक e⁻ स्थानान्तरण)

due to $h\nu$ ⟶ violet colour produce

Que - $[V(NH_3)_5]^{+5}$ नारंगी रंग दर्शाता है। क्यों? समझाइए।

Que - Na_2CrO_4 (सोडियम क्रोमेट) $n=0$ रंगीन यौगिक है। क्यों?

C.F.S.E. ऊर्जा को प्रभावित करने वाले कारक :-

(i) धातु आयन पर आवेश -

धातु आयन पर आवेश बढ़ने के साथ - साथ धातु आयन का आकार घट जाता है। जिससे लिगेण्ड परमाणुओं की ओर आकर्षण बढ़ जाता है। अत: d- कक्षकों के विपाटन के कारण उत्सर्जित ऊर्जा बढ़ जाती है।

Ex:-
Fe^{3+} आयन पर आवेश अधिक होने के कारण CFSE ऊर्जा का मान Fe^{2+} संकुल की तुलना में अधिक होता है।

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} < [Fe(H_2O)_6]^{3+}$$

(ii) धातु संकुल की ज्यामिती –

धातु संकुल मे सममिति बढ़ने के साथ-साथ CFSE ऊर्जा का मान बढ़ जाता है। दूसरी ओर असममित ज्यामिती होने पर d-कक्षकों की विपाटन की दर घट जाती है।

$$(\Delta_{sq.} > \Delta_o > \Delta_t)$$

(iii) धातु की प्रकृति प्रभावित करने वाले कारक –

d-कक्षक मे इलै॰ की संख्या बढ़ने के साथ-साथ d-d विपाटन की दर बढ़ जाती है। अतः CFSE ऊर्जा का मान बढ़ जाता है। यदि d-कक्षक में L.P. बढ़ जाते हैं तो अवशोषित आवृत्ति का मान बढ़ जाता है। जिससे उत्सर्जित ऊर्जा CFSE का मान बढ़ जाता है।

3d
4d
5d

$Co^{3+} \rightarrow 3d$ $n=3$ अवशोषित आवृत्ति ↑

$Rh^{3+} \rightarrow 4d$ $n=4$

$Ir^{3+} \rightarrow 5d$ $n=5$ C.F.SE ↑

octahedral

$$E = h\nu$$

(iv) लिगेण्ड की प्रकृति –

लिगेण्ड की प्रकृति स्पेक्ट्रो रासायनिक श्रेणी से ज्ञात की जाती है।

Weak ligand → $I^{\ominus} < Br^{\ominus} < NO_3^{\ominus} < Cl^{\ominus} < OH^{\ominus} < F^{\ominus} < C_2O_4^{2\ominus}$

Netural ligand → H_2O

Strong ligand → EDTA < EDDA < NH_3 < en < dipy < o-phenathrolene < NO_2^- < CN^- < CO

Page No.
Date

* weak ligand → High spin → CFSE ↓
  → $\Delta < P$

* strong ligand → low spin → CFSE ↑
  → $\Delta > P$

C.F.T. सिद्धान्त की कमियाँ -

→ C.F.T. के अनुसार धातु लिगेण्ड के मध्य केवल आयनिक बंध पाया जाता है। जबकि इलैक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम के अनुसार धातु लिगेण्ड के मध्य आयनिक व सहसंयोजक दोनो प्रकार के लक्षण पाये जाते हैं।

→ धातु लिगेण्ड के मध्य 70% सहसंयोजक व 30% आयनिक लक्षण पाये जाते हैं।

अतः C.F.T. सिद्धान्त सहसंयोजक बंध की व्याख्या नही करता है।

→ यह सिद्धान्त केवल d व f कक्षक पर आधारित है जबकि संकरण में s व p कक्षक का भी योगदान पाया जाता है।

→ C.F.T. के द्वारा स्पेक्ट्रो रासायनिक श्रेणी दी गई। जिसमे प्रबल लिगेण्ड व दुर्बल लिगेण्ड रखे गये। परंतु इनके सामर्थ्य का निर्धारण C.F.T. के आधार पर नही किया जाता है।

धातु संकुल का इलैक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम

Unit - III

Page No.
Date

इलैक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम :-

→ d-d संक्रमण व आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रम रंग का निर्माण करते हैं।

→ आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रम के कारण उत्पन्न स्पेक्ट्रम को इलैक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम कहा जाता है।

आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रम :-

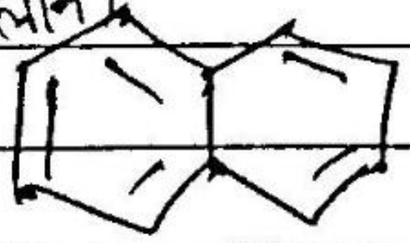
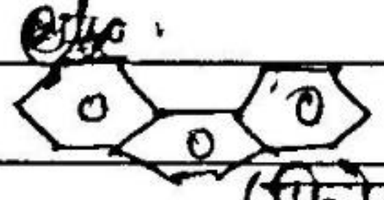
→ आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रम में एक आण्विक कक्षक के इलै॰ दूसरे आण्विक कक्षक की ओर गति करते हैं। इसी दौरान दो प्रकार की प्रक्रियाएं पायी जाती हैं -

(i) MLCT
(ii) LMCT

$$M \underset{\pi}{\rightleftarrows} L$$

C.F.T.

MLCT (metal to ligand charge transfer)	LMCT (ligand to metal charge transfer)
धातु के गुण :-	धातु के गुण :-
(i) ऑक्सीकारी धातु आसानी से इलै॰ दान करती हैं या क्रियाशील धातु आसानी से इलै॰ दान करती हैं।	(i) धातु में अपचयन प्रकृति उपस्थित होनी चाहिए।
(ii) धातु का आकार अधिक होने पर इलै॰ दान करने की प्रकृति या ऑक्सीकरण देने की प्रकृति बढ़ जाती है।	(ii) धातु का आकार कम होना चाहिए।

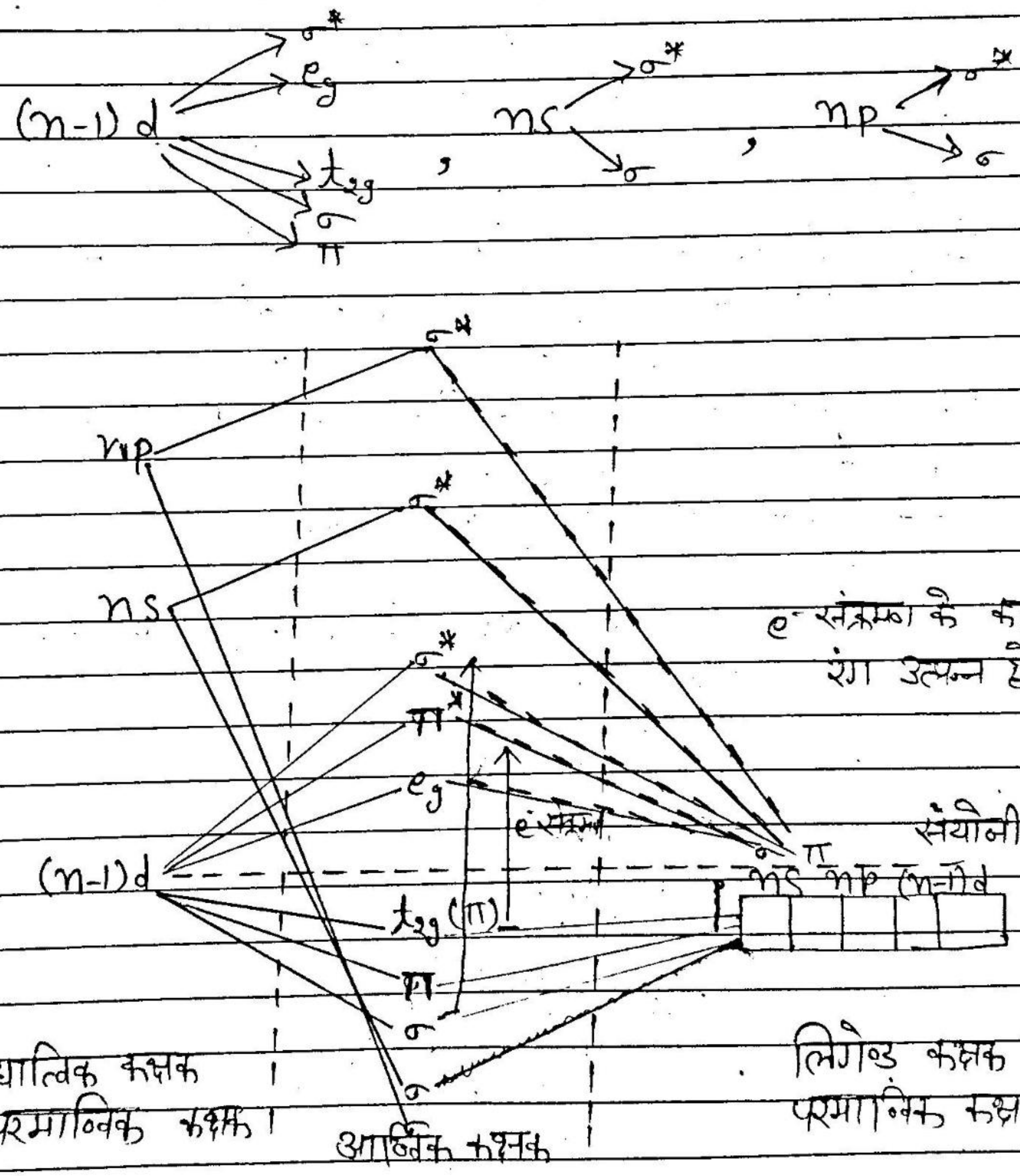
(iii) धातु की विद्युत ऋणता कम होनी चाहिए। अर्थात् आयननऊर्जा का मान भी कम होना चाहिए।	(iii) धातु की विद्युत ऋणता व आयनन ऊर्जा का मान अधिक होना चाहिए।
(iv) धातु की ऑक्सीकरण अवस्था का मान कम होना चाहिए।	(iv) धातु की धनावेशित ऑक्सीकरण अवस्था अधिक होनी चाहिए।
(v) धातु में भरे हुए कक्षक उपस्थित होने चाहिए।	(v) धातु में रिक्त कक्षक उपस्थित होने चाहिए।
लिगेण्ड के गुण :-	लिगेण्ड के गुण :-
(i) लिगेण्ड में रिक्त कक्षक उपस्थित होने चाहिए।	(i) लिगेण्ड में भरे हुए कक्षक उपस्थित होने चाहिए।
(ii) लिगेण्ड की विद्युत ऋणता अधिक होनी चाहिए।	(ii) लिगेण्ड की विद्युत ऋणता कम होनी चाहिए।
(iii) यदि लिगेण्ड असंतृप्त अवस्था में हो तो वे MLCT दर्शाते हैं।	
Ex:- $C\equiv N$, $CH_2=O$, $CH_2=CH_2$, $:C\equiv O$ etc., पिरीडीन, डाईपिरीडीन etc.  (नेफ्थेलीन)  (फिनेन्थ्रोलीन)	Ex:- NH_3, H_2O, Cl, Br, I, F, $C_2O_4^{2-}$, OH, NO_2^-, en, $EDTA^{3-}$, $EDTA^{4-}$ etc.
(iv) लिगेण्ड की इलै॰ बंधुता का मान कम होना चाहिए।	
(v) यदि लिगेण्ड पर धनावेश उपस्थित हो तो विद्युत ऋणता बढ़ जाती है।	

Page No. ____
Date

MLCT के लिए अष्टफलकीय आरेख-

धातु → p-कक्षक
→ d-कक्षक
→ s-कक्षक

सामान्य इलै॰ विन्यास → ns, np, (n-1)d
(n = 4, 5, 6, ------)



→ धातुओं में ns, np व (n-1)d कक्षक पाये जाते हैं।

→ (n-1)d कक्षक दो प्रकार के कक्षकों का निर्माण करता है।
(i) σ व σ^*
(ii) e_g व t_{2g}

→ कुछ अष्टफलकीय यौगिकों में (n-1)d π-बंध का निर्माण भी करते हैं।

→ धातु के ns कक्षक σ व σ^* कक्षक का निर्माण करते हैं। इसी तरह np कक्षक σ व σ^* कक्षक का निर्माण करते हैं।

→ लिगेण्ड में ns, np व (n-1)d कक्षक पाये जा सकते हैं।

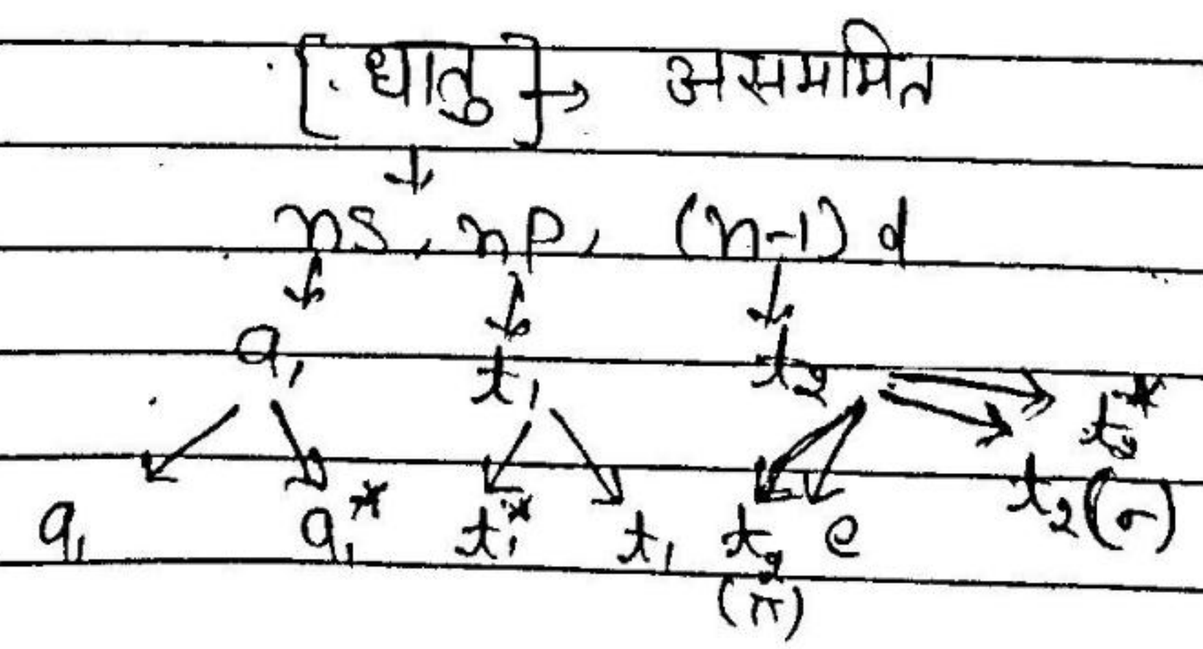
→ यदि लिगेण्ड π-बंध बनाने में भाग लेता है तो π* विपरीत बंधी आण्विक कक्षक का निर्माण होता है।

*→ लिगेण्ड के संयोजी इलै०, इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण में भाग लेते हैं।

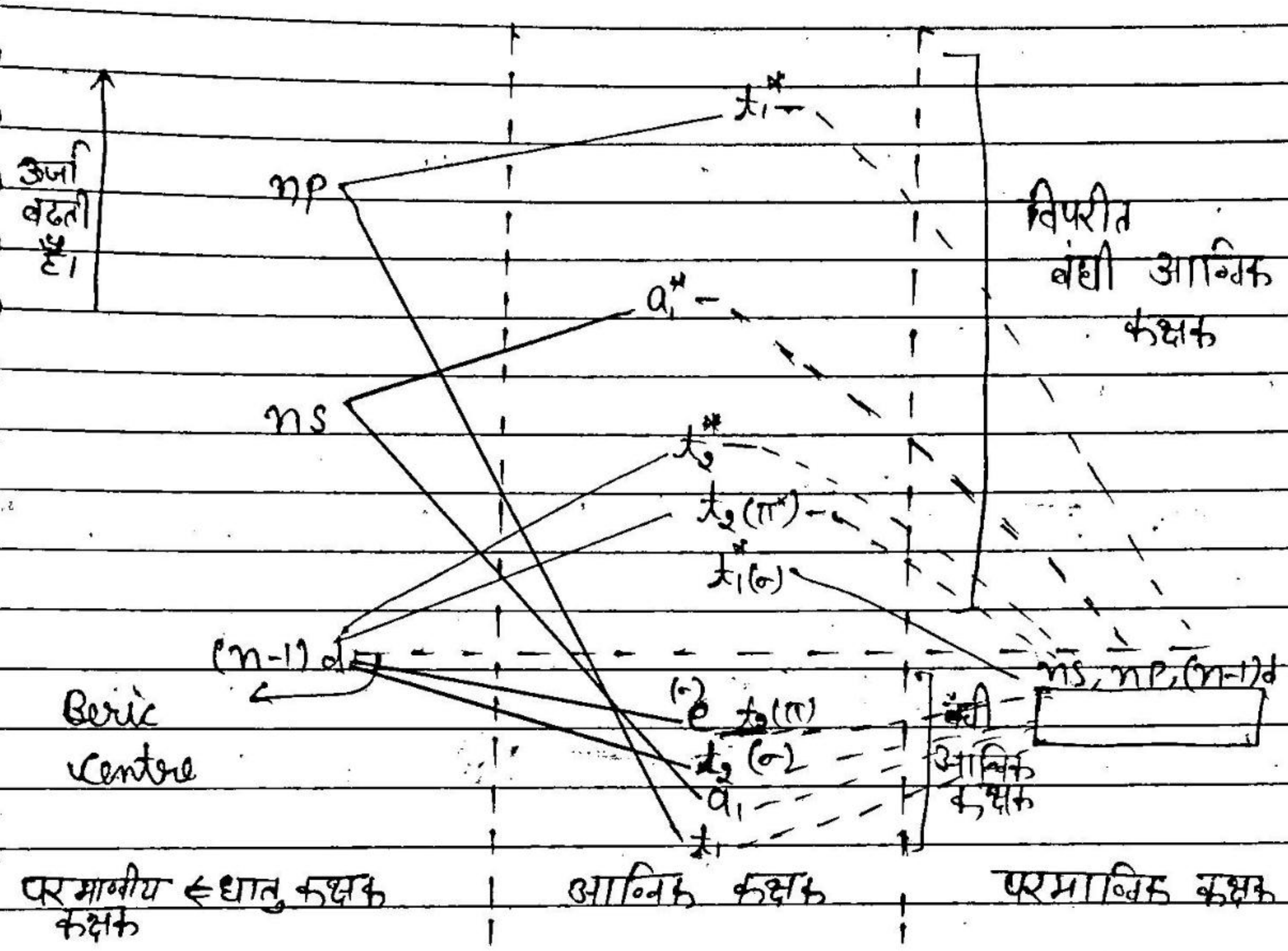
→ इनमें σ से σ^* व π से π* इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण पाये जाते हैं।

→ यदि असंतृप्त लिगेण्ड उपस्थित हो तो MLCT के कारण रंग उत्पन्न होता है।

LMCT के लिए चतुष्फलकीय आरेख -



→ चतुष्फलकीय ज्यामिती असममित ज्यामिती होती है। इसलिए ns, np, (n-1)d कक्षक को प्रारूपिक कक्षक में परिवर्तित किया जाता है।



* → LMCT आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रम के लिए उत्तरदायी होता है।

→ LMCT उन यौगिकों में पाया जाता है जिनमें धात्विक ऑक्सीकरण अवस्था अधिक होती है।

→ ऑक्सीकरण अवस्था अधिक होने पर आवेश स्थानान्तरण के कारण गहरे रंग उत्पन्न होते हैं।

→ $KMnO_4$, Na_2CrO_4, VCl_5 इत्यादि यौगिक LMCT के कारण रंग दर्शाते हैं।

→ उत्तेजित स्थानान्तरण के दौरान t_1 से t_1^* व t_2 से t_2^* में इलै॰ स्थानान्तरण पाये जा सकते हैं।

→ ns कक्षक दो प्रकार के न्यूनाब्विक कक्षक का निर्माण करते हैं। जो a_1 व a_1^* हैं।

→ इसी तरह np कक्षक भी दो न्यूनाब्विक कक्षक t_1 व t_1^* का निर्माण करते हैं।

→ (n-1)d ~~तीन~~ चार कक्षकों का निर्माण करता है - $t_2(\sigma)$, $e(\sigma)$, $t_2^*(\pi^*)$, t_2^*

→ t_1 से t_1^* व t_2 से t_2^* में इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण के लिए आवृत्ति का मान अधिक होता है। [40K - 53K cm^{-1}]

इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण:-

→ आब्विक कक्षक में इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण पाये जाते हैं।

→ आब्विक कक्षक तीन प्रकार के होते हैं।

(a) बंधी आब्विक कक्षक (σ, π) [BMO]

(b) विपरीत बंधी आब्विक कक्षक (σ^*, π^*) [ABMO]

(c) अनाबंधी आब्विक कक्षक (n) [NBMO]

(Vth unit) J.P.

Inorganic & organic

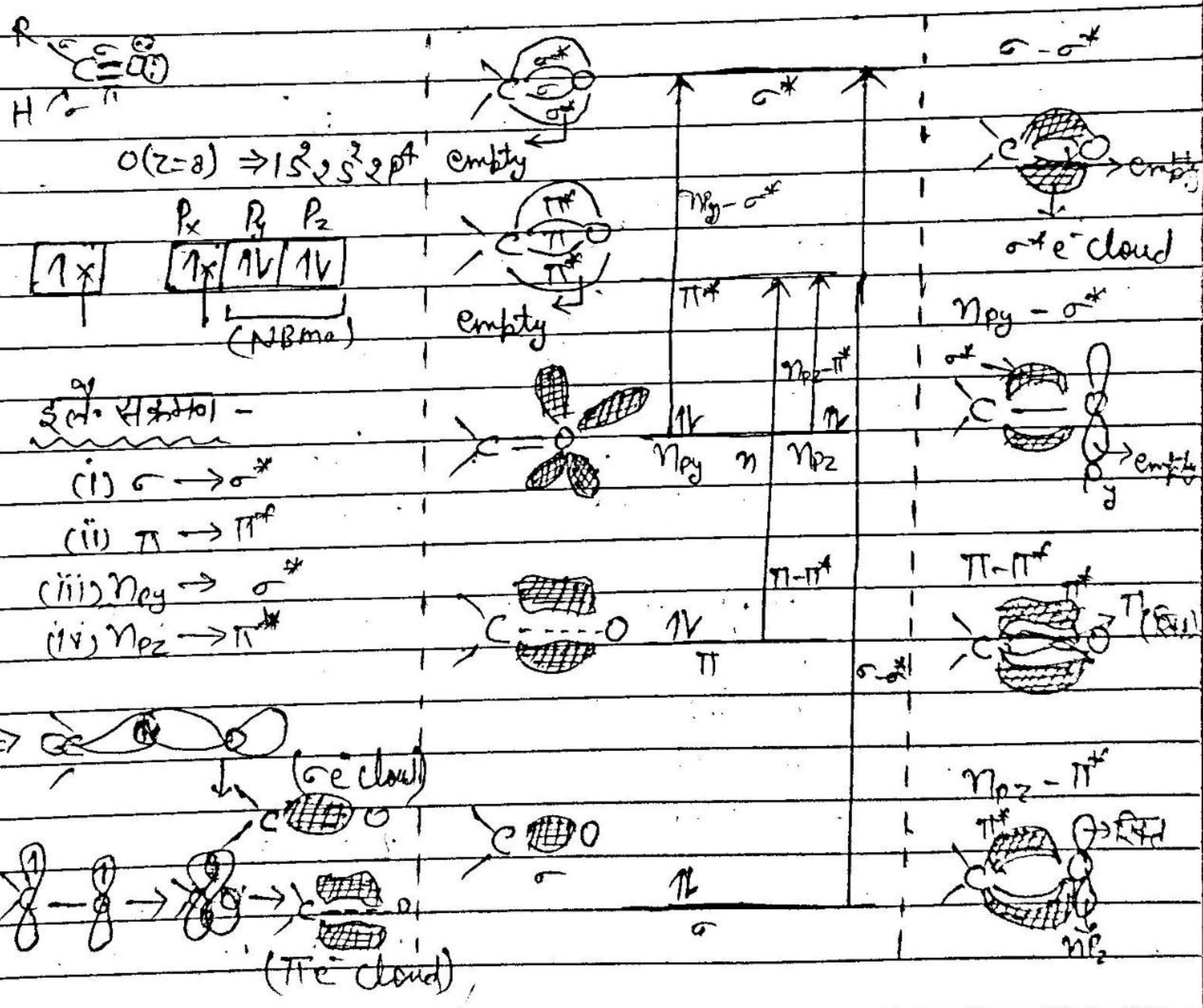
Page No
Date

कार्बोनिक यौगिकों में इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण -

→ कार्बोनिल यौगिकों में चार प्रकार के इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण पाये जाते हैं।

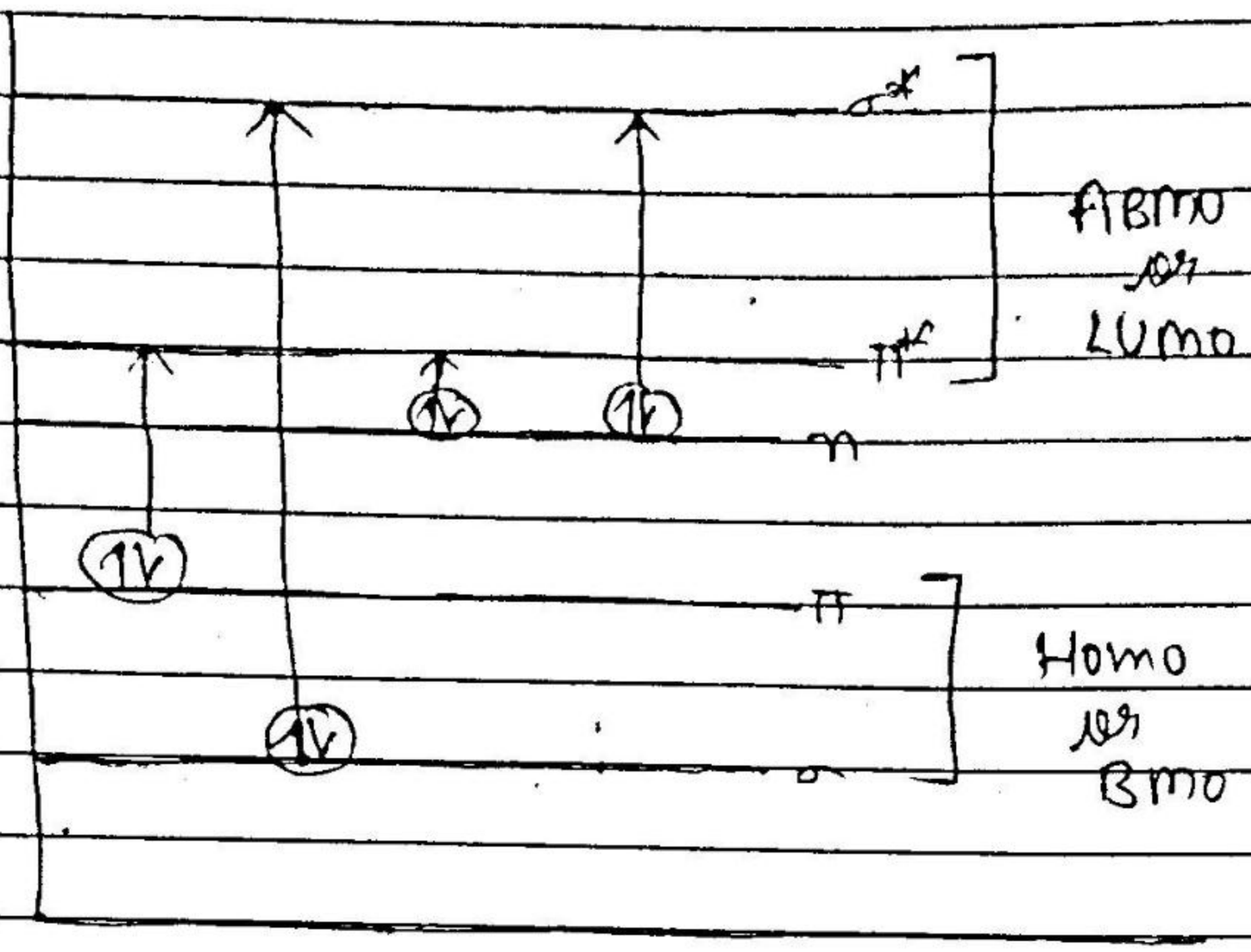
(i) $\pi - \pi^*$ इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण
(ii) $\sigma - \sigma^*$ इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण
(iii) $n - \sigma^*$
(iv) $n - \pi^*$

→ कार्बोनिल के ऑक्सीजन परमाणु में P_y व P_z में 1p पाये जाते हैं। इसलिए दो प्रकार के अनाबंधी आण्विक कक्षक का निर्माण होता है।



इलै. संक्रमण -

(i) $\sigma \rightarrow \sigma^*$
(ii) $\pi \rightarrow \pi^*$
(iii) $n_{py} \rightarrow \sigma^*$
(iv) $n_{pz} \rightarrow \pi^*$



(Rex^n. co-ordinate)

इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण के लिए $\Rightarrow \sigma-\sigma^* > n-\sigma^* > \pi-\pi^* > n-\pi^*$

Imp.

स्पैक्ट्रोस्कोपिक निम्नतम अवस्था :-

→ वह अवस्था जिसमें इलैक्ट्रॉनों का स्थायित्व अधिक हो, स्पैक्ट्रोस्कोपिक निम्नतम अवस्था कहलाती है।

→ स्पैक्ट्रोस्कोपिक निम्नतम अवस्था इलैक्ट्रॉनों के तीन प्रकार के चक्रण पर निर्भर करता है।

(i) S-S युग्मन / चक्रण
(ii) L-L युग्मन / चक्रण
(iii) L-S युग्मन / चक्रण

S = चक्रण क्वांटम संख्या
L = कोणीय क्वांटम संख्या / द्विगुणी क्वांटम संख्या
m = चुम्बकीय क्वांटम संख्या

Page No.
Date

(i) S-S युग्मन / चक्रण -

→ यदि चक्रण क्वांटम संख्या का मान दुगुने से एक अधिक हो तो इसे चक्रण बहुलकता कहते हैं।

→ चक्रण बहुलकता, स्पेक्ट्रोस्कोपी निम्नतम अवस्था की आधा अवस्था को दर्शाता है।

Eg:- चक्रण बहुलकता $\phi = 2S+1$

S = चक्रण क्वांटम संख्या

$\boxed{\uparrow}$ ⇒ $S = +1/2$

$\boxed{\downarrow}$ ⇒ $S = -1/2$

$\boxed{\uparrow\downarrow}$ ⇒ $S = 0$ $[\because S = S_1 + S_2]$

(a) P^3 ⇒

$\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$

$S = \frac{3}{2}$ $\left[\because S = \frac{n}{2}, n = \text{unpaired}\right]$

$\phi = \frac{3}{2} \times 2 + 1$

$\phi = \boxed{4}$

(b) d^9

$\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}$

$S = \frac{1}{2}$

(c) $[Fe(CN)_6]^{4-}$

$x + 6(-1) = -4 \Rightarrow x = +2$

$Fe^{+}(Z=26) = [Ar_{18}]\,3d^{6}$

$Fe^{2+} = 3d^{6}$

↑↓	↑	↑	↑	↑

$S = \frac{4}{2} = 2$

$2S+1 \Rightarrow 2\times2+1 = 5$

* $\because \mu = \sqrt{n(n+2)}$

$\cdot\ S = \frac{n}{2} \Rightarrow n = 2S$

$\mu = \sqrt{2S(2S+2)}$

$\mu = \sqrt{4S(S+1)}$

$\boxed{\mu = 2\sqrt{S(S+1)}}$

(ii) L-L युग्मन / चक्रण -

→ L-L युग्मन से कोणीय संवेग का निर्धारण किया जाता है।

(s) → $L \Rightarrow 0$

(p) +1 0 -1

$\boxed{m = +1 \leftarrow 0 \rightarrow -1}$

(d) +2 +1 0 -1 -2

d_{xy} d_{yz} d_{zx} $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}

(f) +3 +2 +1 0 -1 -2 -3

Page No.
Date

Eg:- (a) p^4

↑↓	↑	↑

$L = +1+1+0-1$

$L = 1$

(b) d^7

↑↓	↑↓	↑	↑	↑

$L = +2+2+1+0-2$

$L = 3$

⇒	L =	0	1	2	3	4	5	6	7
Symbol	S =	S	P	D	F	G	H	I	J

(c) d^6

+2	+1	0	-1	-2
↑↓	↑	↑	↑	↑

$S = \frac{4}{2} = 2$

$L = +4+1-3 = +2$

$2S+1 = 2\times2+1 = 5$

पद प्रतीक ⇒ $(2S+1)L_J$

J = कोणीय संवेग

⇒ $\boxed{{}^5D_J}$

Que- पद प्रतीक का निर्धारण कीजिए -

(i) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (ii) $[Zn(OH)_4]^{2-}$

(iii) $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ (iv) $K_2[MnO_4]$

(v) $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$ (vi) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

(vii) $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (viii) $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$

(ix) $[Zr(CN)_4]^{2-}$ (x) $[Ag(CN)_2]^{-}$

(iii) L-S युग्मन -

→ L-S युग्मन से J valid व J possible मान का निर्धारण किया जाता है।

→ J valid मान L+S या L-S मान पर निर्भर करती है।

→ L-S युग्मन के आधार पर चुम्बकीय आघूर्ण का मान भी ज्ञात किया जाता है।

→ इसके द्वारा लिण्डे समीकरण का निर्धारण किया जाता है।

लिण्डे समीकरण -

$$\mu = \mu_0 + \mu_a = g\sqrt{J(J+1)}$$

(g = लिण्डे कारक)

μ_0 = कक्षीय चुम्बकीय आघूर्ण

μ_a = कोणीय चुम्बकीय आघूर्ण

$$g = \frac{2J(J+1) + J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$\boxed{1}$ ⇒ यदि इलै॰ का कक्षीय चक्रण अनुपस्थित हो, तो

$L = 0$; $J = S$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{\cancel{S(S+1)}}{2\cancel{S(S+1)}}$$

Page No.
Date

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2$$

from μ →

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}$$

$$\because S = \frac{n}{2}$$

$$\mu = 2\sqrt{\frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}+1\right)}$$

$$\mu = 2 \times \frac{1}{2}\sqrt{n(n+1)}$$

$$\boxed{\mu = \sqrt{(n+1)n}} \quad BM$$

→ J का मान ⇒ $(L+S) \longleftrightarrow \cancel{(S+L)}\ (L-S)$

or

$(S+L) \longleftrightarrow (S-L)$

→ यदि अर्द्ध पूरित कक्षक से कम इलेक्ट्रॉनिक विन्यास -

$[J = L-S$ or $S-L]$

→ यदि अर्द्धपूरित कक्षक या अर्द्धपूरित से अधिक हो, तो -

$J = L+S$ or $S+L$

Eg:- (a) Cr^{+3} $(Z=24)$ $[Ar]\,4s^2\,3d^4$

$[Cr^{+3} \rightarrow [Ar].\,3d^3 4s^0]$

d^3

+2	+1	0	-1	-2
1	1	1		

Page No.
Date

$S = \frac{n}{2} = \frac{3}{2}$

$\phi = 2S+1 = 2\times\frac{3}{2}+1 = 4$

$L = +2+1 = +3$ (F)

$J_{value} = 3 - \frac{3}{2} = \frac{3}{2}$

पद प्रतीक -

$\Rightarrow {}^{(2S+1)}L_J$

$\Rightarrow \boxed{{}^{4}F_{3/2}}$

(b) S^1P^1

		+1	0	-1
1		1		
0				

$S = \frac{n}{2} = \frac{2}{2} = 1$

$\phi = 2S+1 = 2\times1+1 = 3$

$L = +1+0 = +1$ (P)

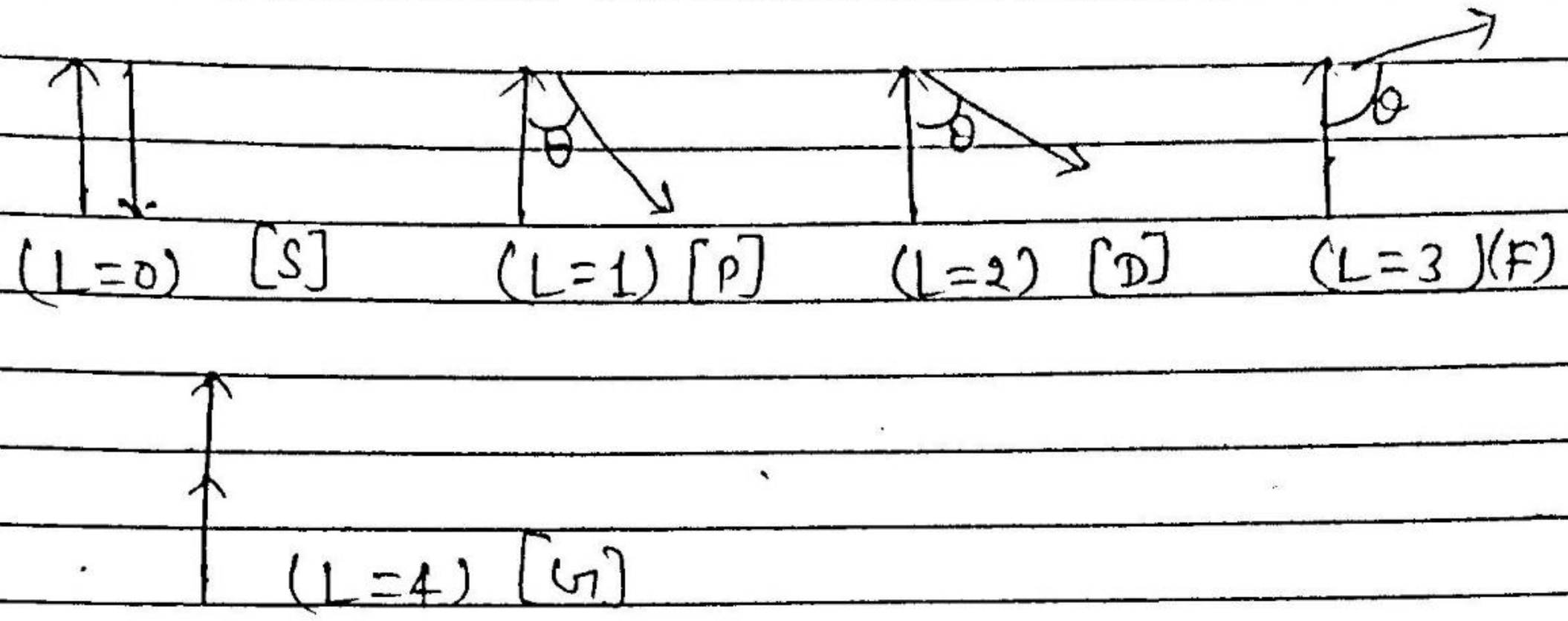
$J_{value} = +1-1 = 0$

पद प्रतीक -

$\boxed{{}^{3}P_0}$

Page No.
Date

★ L का निर्धारण / कोणीय क्वांटम संख्या -



(2S+1)	State
1	Singlet
2	Doublet
3	triplet
4	Quadrate

Que - p^2 के संभावित पद प्रतीक ज्ञात कीजिए।

	P_x	P_y	P_z	[S]	(2S+1)	L	Symbol
(1)	↑↓			0	1	2	D
(2)		↑↓		0	1	0	S
(3)			↑↓	0	1	-2	-
(4)	↑	↑		1	3	+1	^3P
(5)		↑	↑	1	3	-1	-
(6)	↑		↑	1	3	0	^3S
(7)	↑↓	↑		0	1	-1	^1P
(8)	↑↓		↑	0	1	-1	-
(9)		↑↓	↑	0	1	0	^1S
(10)	↑↓		↑↓	0	1	1	^1P
(11)				0	1	0	^1S

(12)	0	1	-1	—
(13)	-1	-1	0	1s
(14)	-1	-1	+1	1p
(15)	-1	-1	-1	—

$\boxed{(2S+1)L_J}$ — स्पेक्ट्रोस्कोपी आद्य अवस्था :- $\boxed{1S}$

(आद्य अवस्था की तरह व्यवहार दर्शाएगा)

↑	↑	

$S = \frac{2}{2} = 1$

$\Rightarrow 2S+1 = 2\times1+1 = 3$

$L = 0+1 = 1$

उत्तेजित अवस्था - $\boxed{3p}$

p^2 इलैक्ट्रॉनिक विन्यास में अयुग्मित इलै॰ 1s कक्षक से 3p कक्षक में इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण दर्शाता है।

Que- d^2 इलैक्ट्रॉनिक विन्यास के संभावित पद प्रतीकात कीजिए।

Imp:

ऑर्गलि - ऊर्जा आरेख :-

→ वे आरेख जो इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण को दर्शाते हैं, ऑर्गलि ऊर्जा आरेख कहलाते हैं।

→ ऑर्गलि ऊर्जा आरेख पद प्रतीक पर निर्भर करता है। दूसरी ओर अष्टफलकीय व चतुष्फलकीय ज्यामिती भी ऑर्गलि - ऊर्जा आरेख को प्रभावित करती हैं।

d^1, d^9	=	^2D
d^2, d^8	=	^3F
d^3, d^7	=	^4F
d^4, d^6	=	^5D
d^5	=	^6S
d^{10}	=	^1S

d^1 or d^9 -

+2	+1	0	-1	-2
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↑

$S = \frac{n}{2} = \frac{1}{2}$

$2S+1 = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$

$L = +2$ [D]

$\boxed{^2D}$

d^2, d^8 -

+2	+1	0			
↑	↑				

$S = \frac{2}{2} = 1$

$2S+1 = 2 \times 1 + 1 = 3$

$L = +3$ (F)

$\boxed{^3F}$

d^3 or d^7 -

+2	+1	0	-1	-2
↿⇂	↿⇂	↑	↑	↑

$S = \frac{3}{2}$ $\Rightarrow 2S+1 = 4$

$L = +2+1 = +3$ (F) $\boxed{^4F}$

d^4, d^6 -

+2	+1	0	-1	-2
↑	↑	↑	↑	

$S = \frac{4}{2} = 2$

$2S+1 = 2 \times 2 + 1 = 5$

$L = 2$ (D) $\boxed{^5D}$

Page No.
Date

d^5

↑	↑	↑	↑	↑

$S = \frac{5}{2}$

$2S+1 = 2 \times \frac{5}{2} + 1 = 6$

$L = 0$ (S)

^6S

d^{10}

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

$S = 0$

$2S+1 = 1$

$L = 0$ [S]

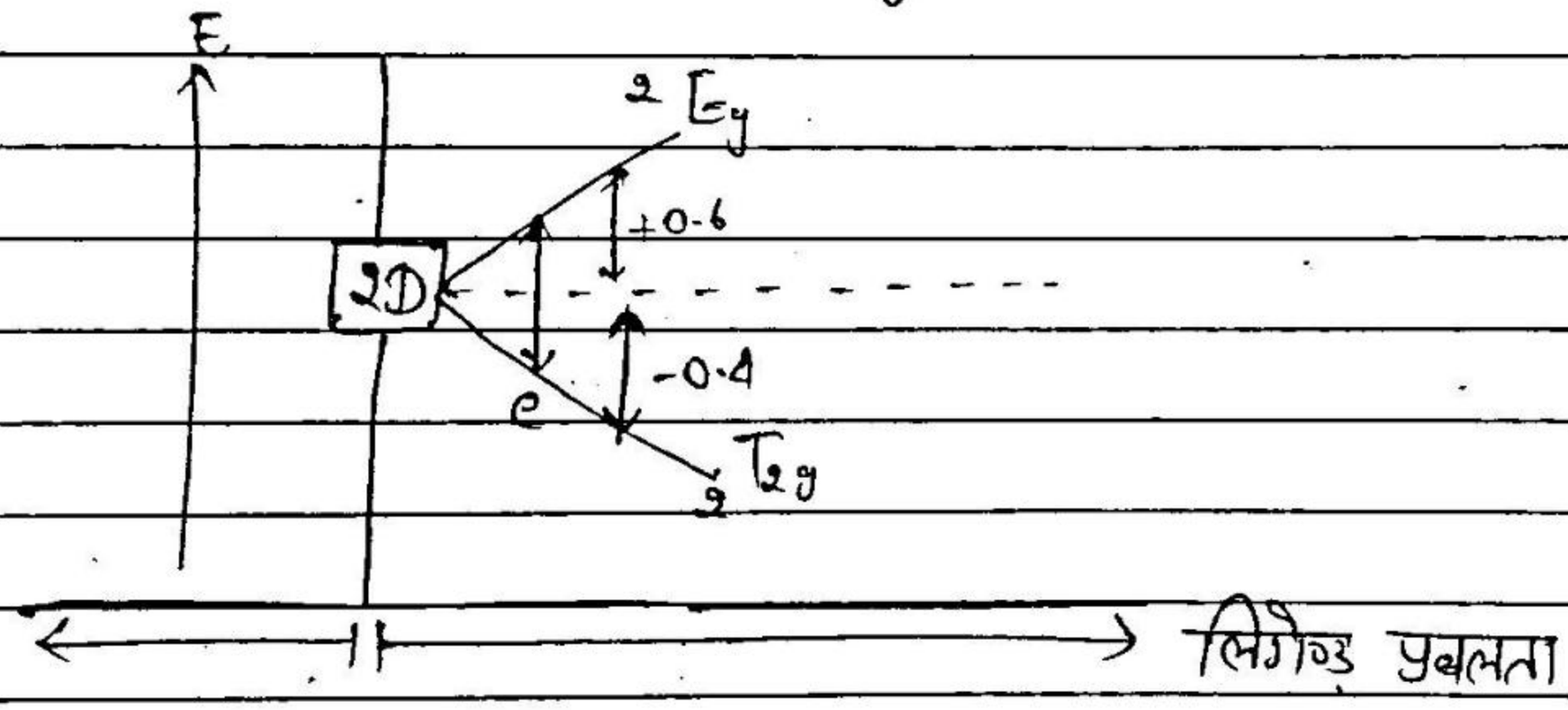
^1S

d^1

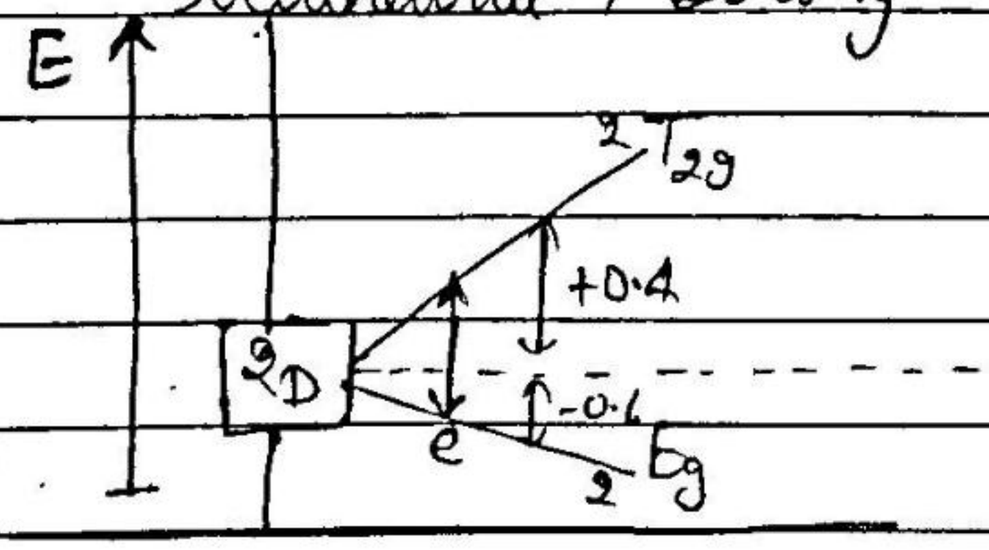
→ पदपुतीक - ^2D

→ (लिगेण्ड - Strong/weak)

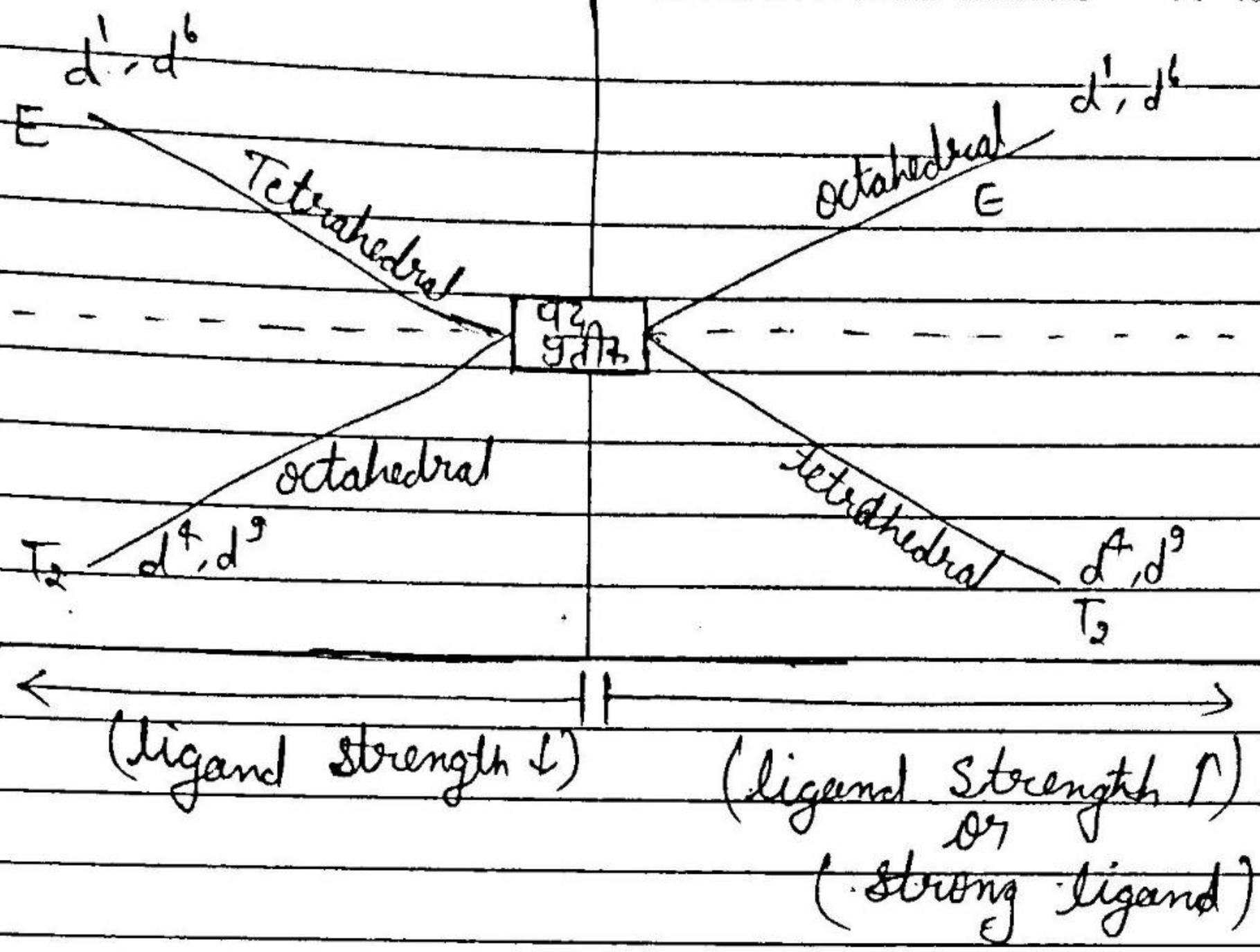
→ octahedral (ugrade)



d^9 → octahedral / Strong



Page No.
Date



Hint

d^1, d^6 (oct.) strong ← E_g, T_{2g}

d^4, d^9 (oct.) strong ← T_{2g}, E_g

d^4, d^9 (tetra) strong ← T_2, E

d^1, d^6 (tetra) strong ← E, T_2

E, T_2 > d^1, d^6 (tetra) weak

E_g, T_{2g} > d^1, d^6 (octa) weak

T_{2g}, E_g > d^4, d^6 (~~tetra~~) (weak) (octa)

T_2, E > d^4, d^9 (tetra) weak

Page No.
Date

Imp

Que. $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ यौगिक का पद प्रतीक सहित ऑर्गेल - ऊर्जा आरेख दर्शाइए।

Ans.

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

समन्वय संख्या = 6

संरचना = अष्टफलकीय

H_2O = medium ligand

Ti^{3+} (Z = 22) $\Rightarrow$ [Ar] $4s^2\ 3d^2$

$\Rightarrow$ [Ar] $3d^1\ 4s^0$

d¹

+2	+1	0	−1	−2
↑			↑	

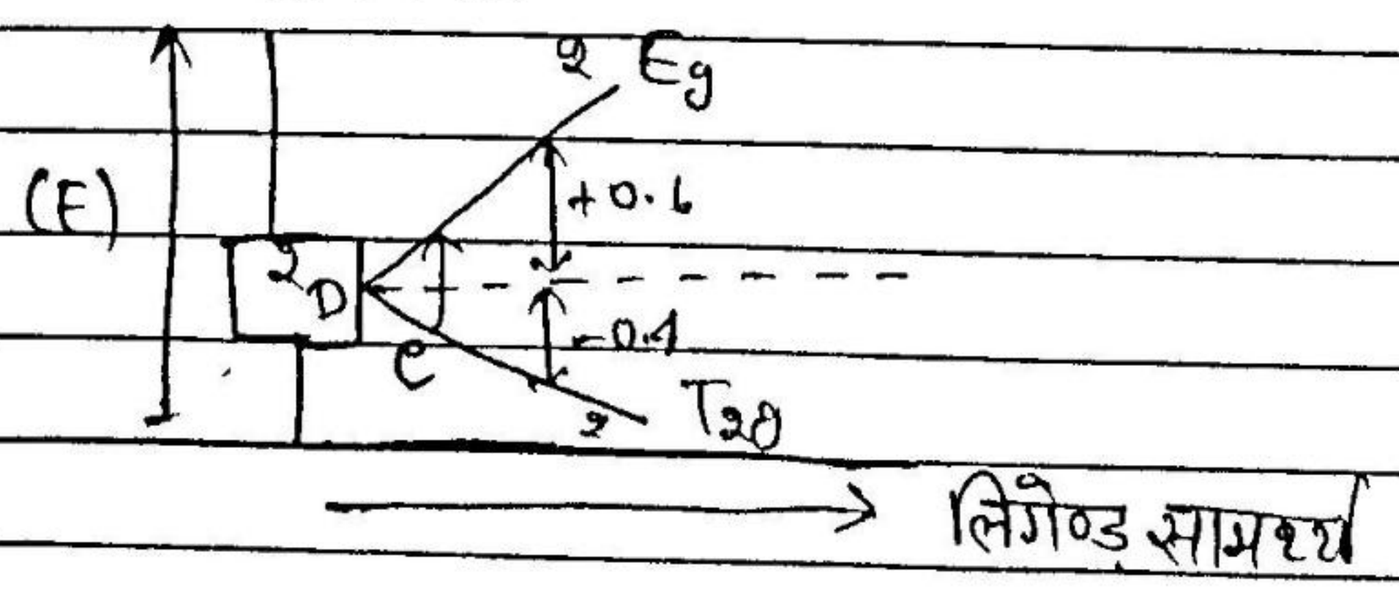
$S = \frac{1}{2} \Rightarrow 2S+1 = 2$

$L = 2\ (D)$

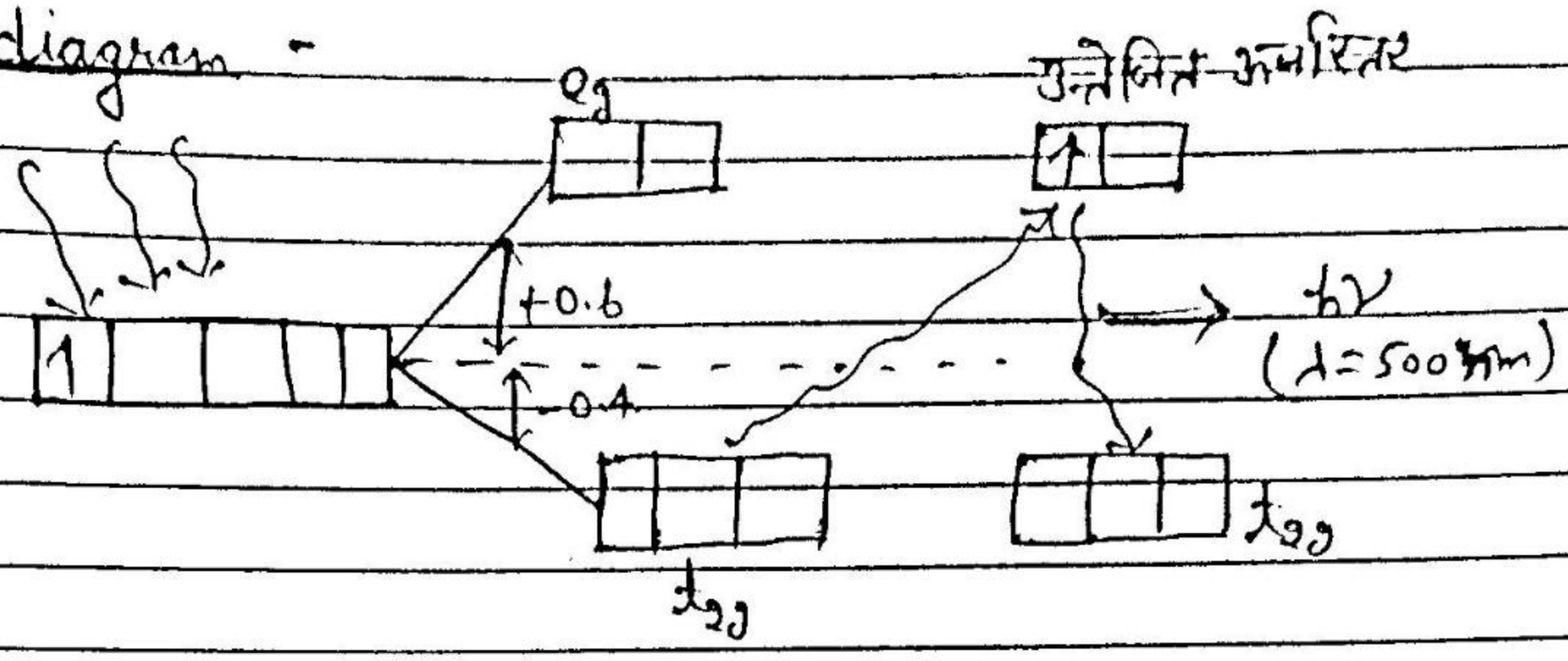
पद प्रतीक - ^2D

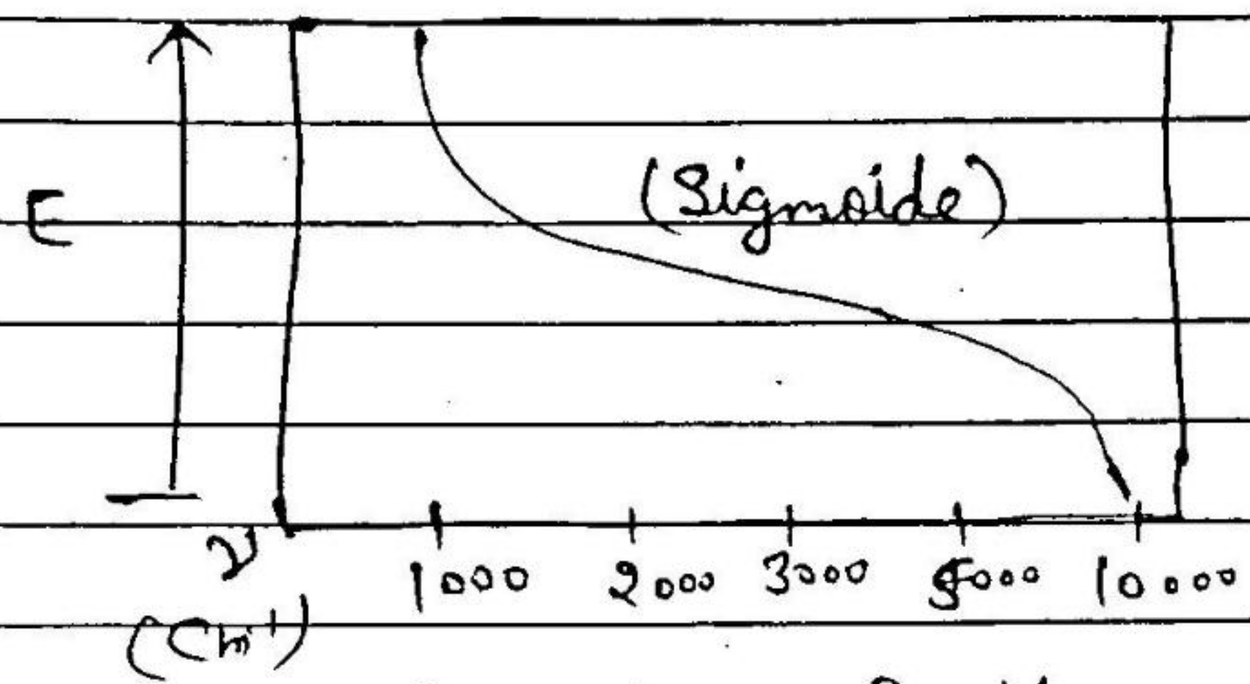
$J = L - S = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$

पद प्रतीक = $^2D_{3/2}$



C.F.T diagram -





→ Ti^{3+} संकुल नीला रंग दर्शाता है।
→ अष्टफलकीय ज्यामिती में क्रिस्टल विपाटन दर्शाता है।

→ ऑर्गल - ऊर्जा आरेख के आधार पर इलै॰ संक्रमण का निर्धारण किया जाता है।
→ यदि Ti^{3+} पर विकिरणें आपतित की जाती हैं तो अयुग्मित इलै॰ T_{2g} कक्षक से उत्तेजित ऊर्जा स्तर e_g कक्षक में गति करता है।
→ e_g कक्षक में कक्षीय प्रतिकर्षण के कारण इलै॰ मूल अवस्था में लौट आता है।
→ इसके साथ लगभग 500nm वाली तरंग दैर्ध्य उत्पन्न होती है। जिससे नीला रंग उत्पन्न होता है।
→ Ti^{3+} संकुल का स्पेक्ट्रल आरेख Sigmoide प्रकार का होता है। जिसमें 10000 cm^{-1} पर नीला रंग उत्पन्न होता है।

→ आवृत्ति ऊर्जा बढ़ने के साथ-साथ घटने लगती है।

→ $\simeq 3000\ cm^{-1}$ पर हल्का नीला रंग प्राप्त होता है।

लैपोर्ट वरण नियम / चयन नियम :-

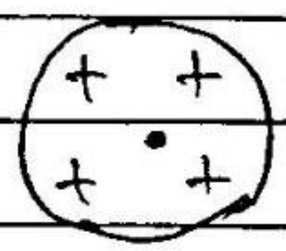
→ लैपोर्ट वरण नियम इलेक्ट्रॉन संक्रमण का निर्धारण कक्षक की सममिती के आधार पर करता है।

सममित $\xrightarrow[e^-]{\times}$ सममित

सममित $\xrightarrow[e^-]{\checkmark}$ असममित

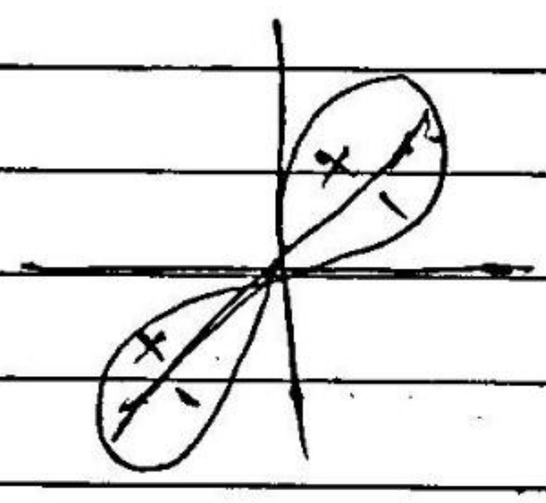
असममित $\xrightarrow[e^-]{\times}$ असममित

असममित $\xrightarrow[e^-]{\checkmark}$ सममित



(सममित)

(s-कक्षक)



असममित

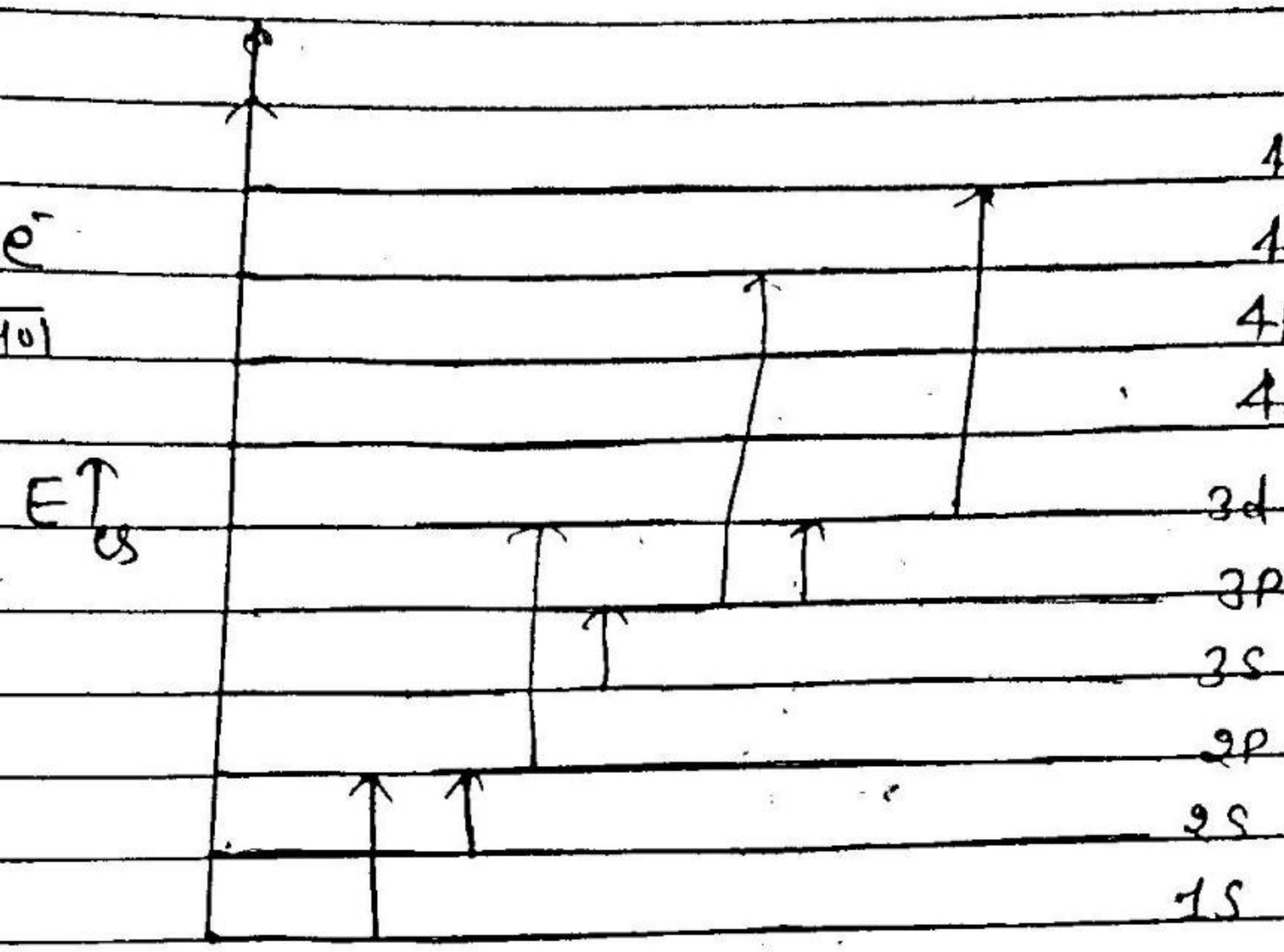
(p-कक्षक)

$s \xrightarrow{e^-} p$ (✓)

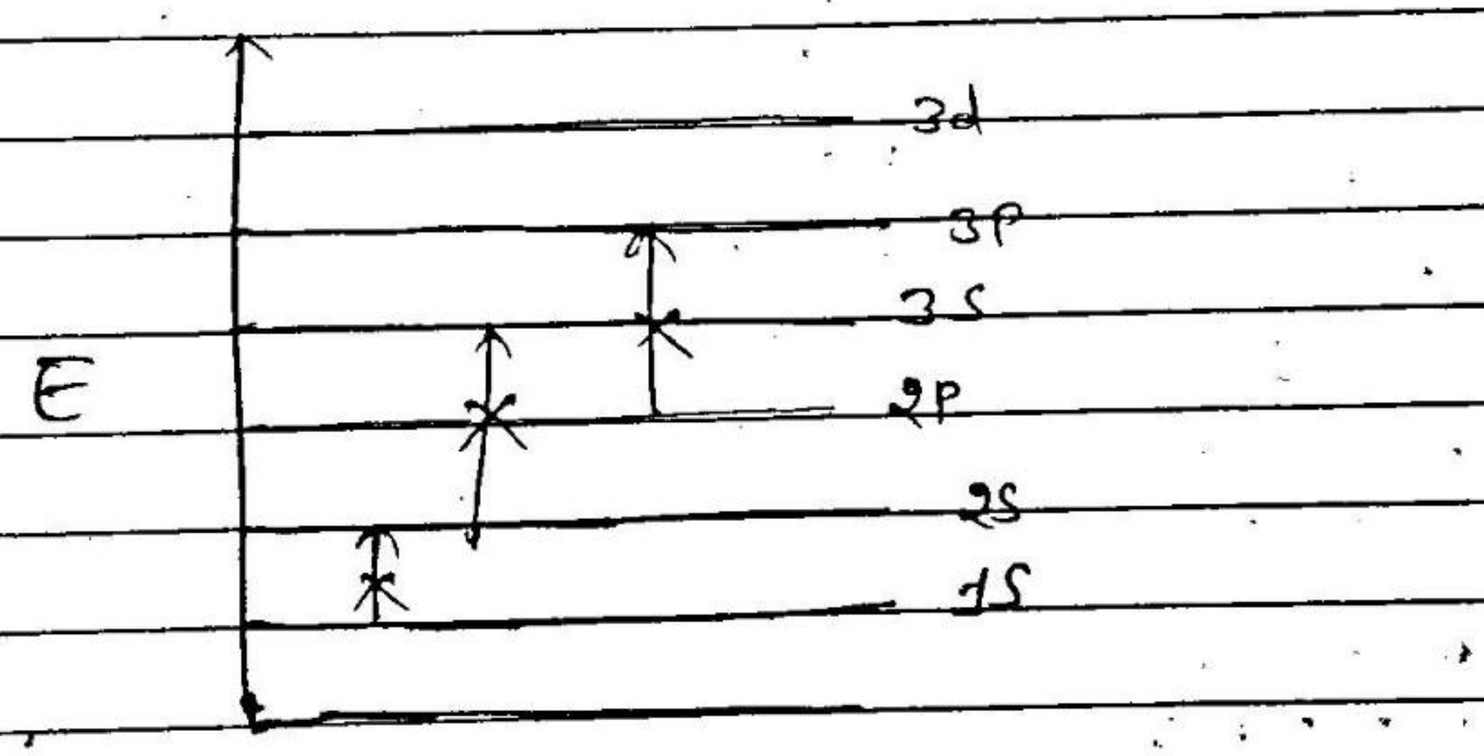
$p \xrightarrow{e^-} d$ (✓)

$d \xrightarrow{e^-} f$ (✓)

अनुमत e^- संक्रमण



वर्जित e^- संक्रमण –



(ढील)
Relaxation in laporte selection law :-

अष्टफलकीय ज्यामिती के लिए –

(i)

→ अष्टफलकीय ज्यामिती एक सममित ज्यामिती है।

→ सामान्यतः $d^0, d^1, d^2, d^3, d^5, d^{10}$ अष्टफलकीय ज्यामिती दर्शाते हैं। इसलिए इनमें $d \to d$ संक्रमण पाया जाता है।

→ सामान्य नियम के अनुसार d से d कक्षक मे इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण वर्जित होते हैं परंतु कुछ यौगिकों के लिए लैपोर्ट नियम अनुमत इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण दर्शाता हैं

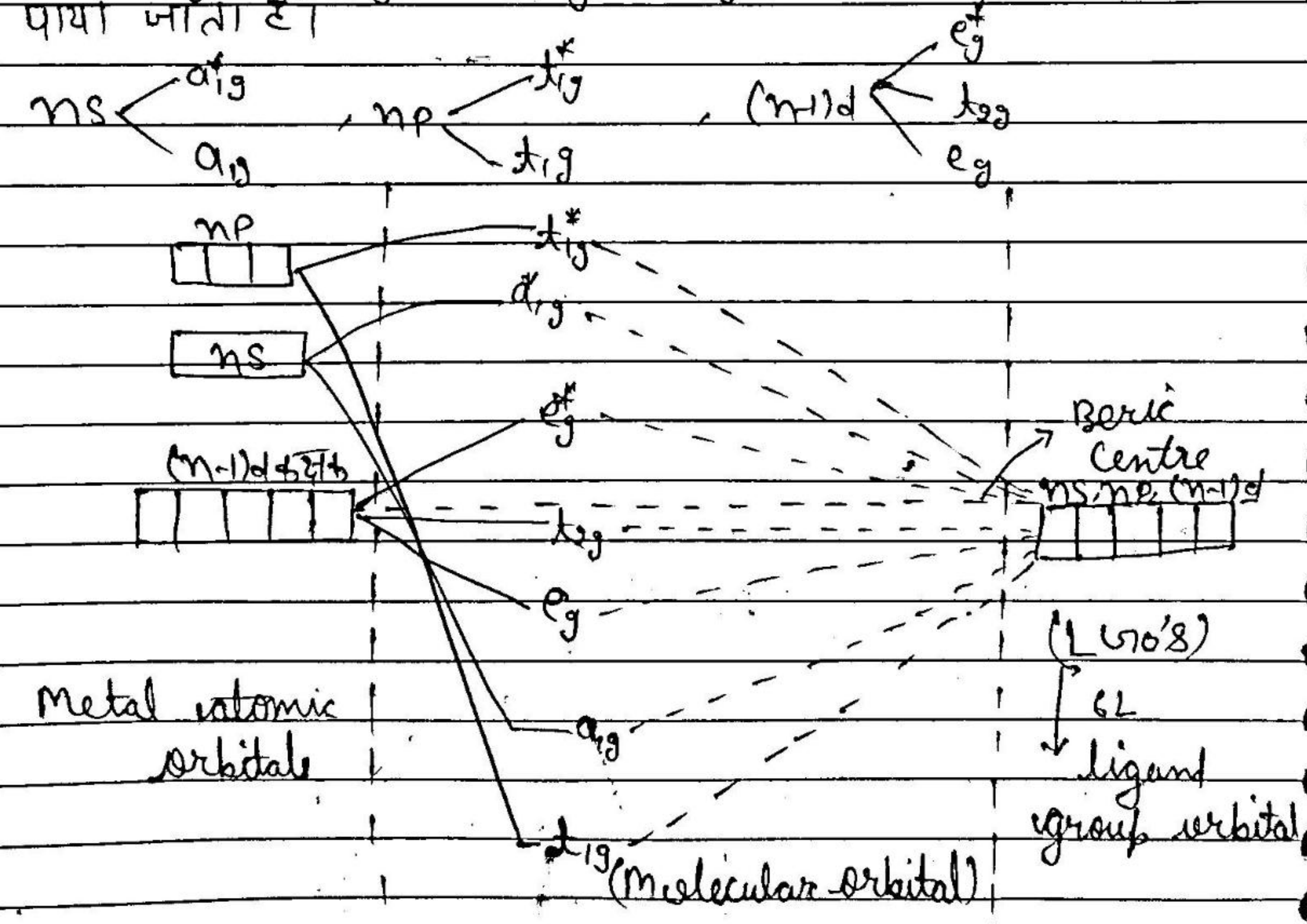
Eg:- $[TiCl_6]^{3-}$, $[TiCl_4]^{2-}$ etc.

→ धातुओं में ns, np, (n-1) d इत्यादि कक्षक पाये जाते हैं।

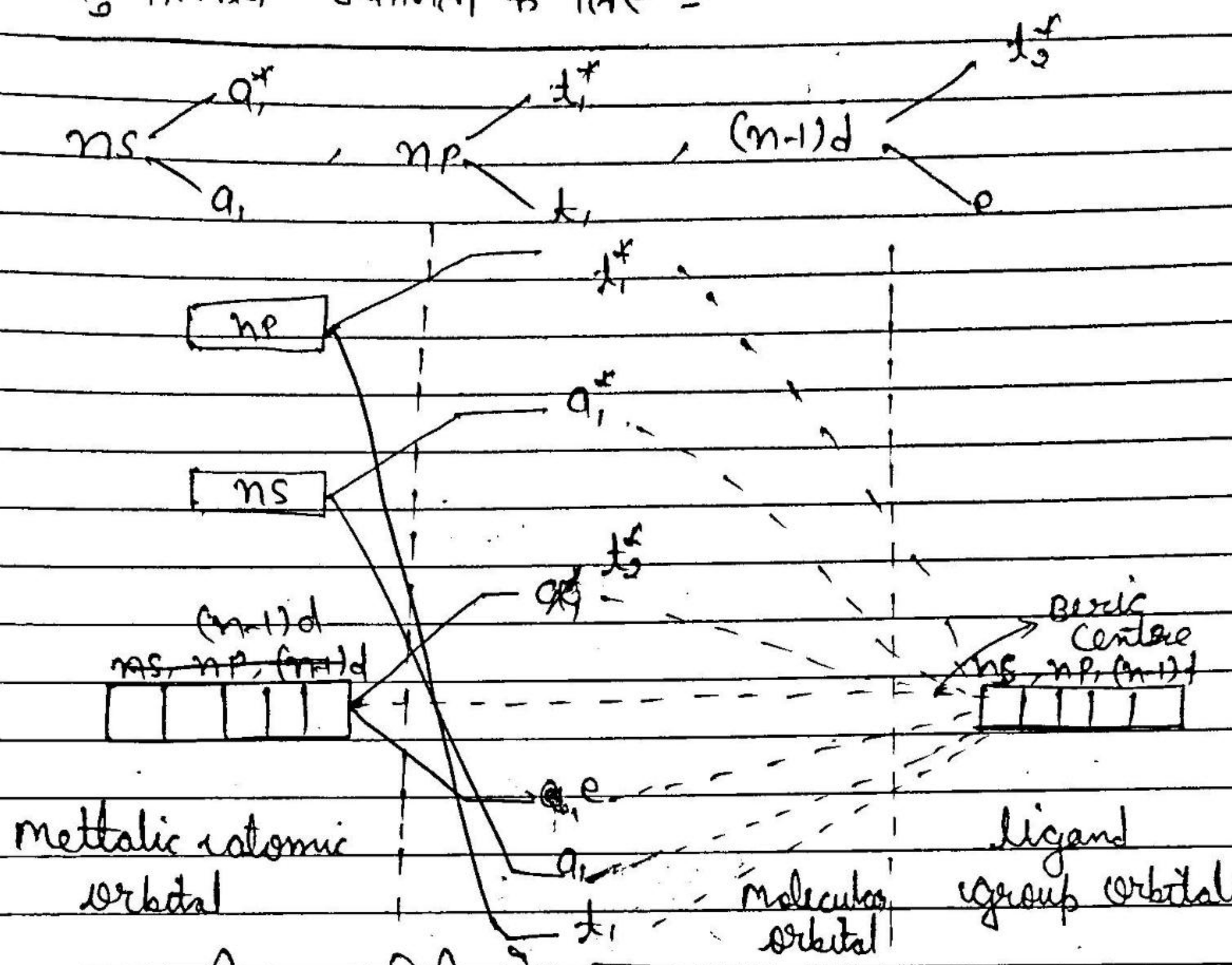
→ ns कक्षक a_{1g} व a_{1g}^* का निर्माण करता है, np कक्षक t_{1g} व t_{1g}^* का निर्माण करता है।

→ जबकि (n-1)d कक्षक तीन प्रकार के कक्षकों का निर्माण करता है। जो कि e_g, t_{2g}, e_g^* हैं।

→ जब अधिक ऊर्जा की विकिरणें पदार्थ पर आपतित की जाती हैं तो t_{2g} से e_g^* व e_g से e_g^* में इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण पाया जाता है।



(ii) चतुष्फलकीय ज्यामिती के लिए -



→ चतुष्फलकीय ज्यामिती में सामान्यतः d^5, d^6, d^7, d^8 विन्यास पाया जाता है।

→ चतुष्फलकीय ज्यामिती असममित होती है परन्तु कुछ यौगिकों के लिए लैपोर्ट इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण अनुमत होता है।

Ex:- MnO_4^-, $[Fe(H_2O)_4]^{3+}$, $[CoF_4]^{2-}$, $[NiCl_4]^{2-}$

→ इनके इलैक्ट्रॉनिक संक्रमण के लिए कम ऊर्जा की विकिरणें चाहिए।

★ d^2 कक्षक का विपाटन :-

d^2 →
- $^1S \rightarrow A_{1g}$
- $^3P \rightarrow T_{1g}$
- $^1D \rightarrow E_g, t_{2g}$
- $^3F \rightarrow A_{2g}, T_{1g}, T_{2g}$
- $^1G \rightarrow A_{1g}, T_{1g}, E_g, t_{2g}$

(अष्टफलकीय) d^2

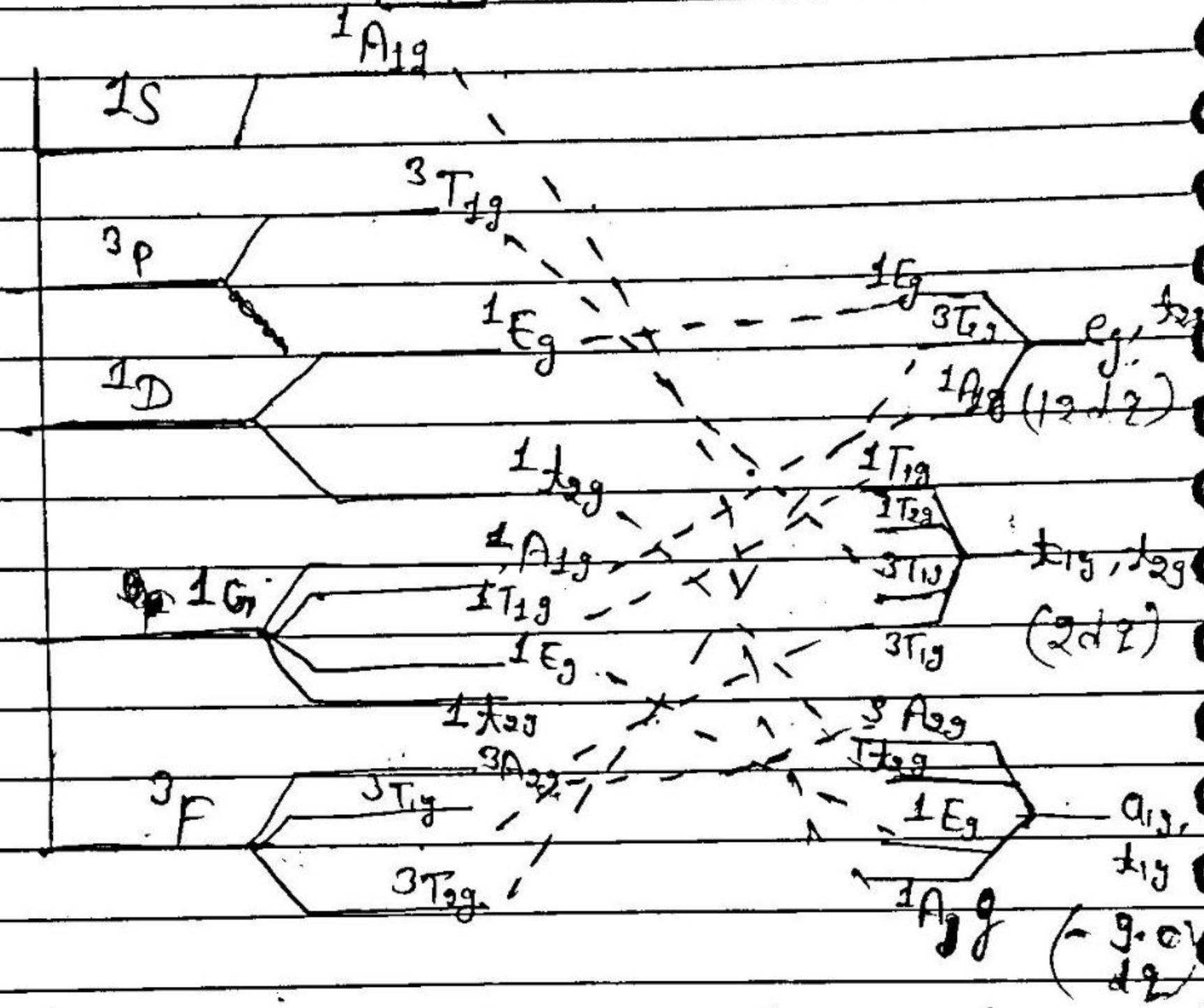
+2	+1	0	-1	-2
1	1			

$\Rightarrow S = 1$

$2S+1 = 2\times1+1 = 3$

$L = +2+1 = +3$

पद प्रतीक - ^3F



ऊर्जा स्तर $\Rightarrow$ S > P > D > G > F

$\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o = 0.1\times10 = 1\,d_2$

→ d^3 व d^8 इलैक्ट्रॉनिक विन्यास के लिए कक्षक विपाटन एक समान होता है।

Page No.
Date

→ ^3F d^2 व d^8 का वास्तविक पद प्रतीक है इसीलिए इसकी ऊर्जा सबसे कम होती है।

→ इस विन्यास के लिए संभावित पद संकेत ^1S, ^3P, ^1D व ^1G हैं।

→ ^1S कक्षक A_{1g} में, ^3P कक्षक $^3T_{1g}$ में व ^1D कक्षक E_g व T_{2g} में विपाटित होता है।

→ ^1G के विपाटित कक्षक S, P व D के योग के बराबर होते हैं।

→ ^3F कक्षक (अवस्था) A_{2g}, T_{1g} व T_{2g} में विपाटित होती है।

→ लिगेण्ड कक्षकों की ऊर्जा भिन्न-भिन्न होती है इसीलिए अतिव्यापन से केवल σ-बंध का निर्माण होता है।

चुम्बकीय गुण व चुम्बकीय आघूर्ण

unit-II

Page No.
Date

चुम्बकीय आघूर्ण :-

→ चुम्बकीय आघूर्ण अयुग्मित इलैक्ट्रॉनों की संख्या पर निर्भर करता है।

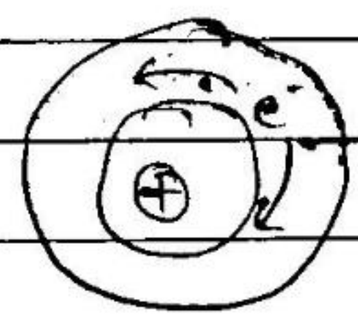
→ अयुग्मित इलैक्ट्रॉन दो प्रकार की गति दर्शाते हैं।

(i) कक्षीय गति
(ii) चक्रण गति

(i) कक्षीय गति -

→ जब इलैक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर गति करता है तो ऐसी गति कक्षीय गति कहलाती है।

→ इस गति के कारण कक्षीय-चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न होता है।



→ वृत्ताकार पथ में e की गति

μ_o = कक्षीय चुम्बकीय आघूर्ण

(ii) चक्रण गति -

→ कक्षक में दक्षिणावर्त व वामावर्त चक्रण के कारण चक्रण गति उत्पन्न होती है।

↑ (clockwise) → ↓ (Anticlockwise)

→ चक्रण गति के कारण चक्रण चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न होता है।

μ_s = चक्रण चुम्बकीय आघूर्ण

$$\boxed{\mu = \mu_o + \mu_s = g\sqrt{S(S+1)} \text{ or } \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}}$$

Page No.
Date

पदार्थ की प्रकृति / गुणधर्म
- (a) अनुचुम्बकीय प्रकृति
- (b) प्रतिचुम्बकीय प्रकृति
- (c) फेरो चुम्बकीय प्रकृति
- (d) विपरीत फेरो-चुम्बकीय प्रकृति
- (e) फेरी चुम्बकीय प्रकृति

गॉस का नियम -

$$B = H + 4\pi I$$

$$\frac{B}{H} = \frac{H}{H} + \frac{4\pi I}{H}$$

$$P = 1 + 4\pi\chi$$

B = बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र , χ = चुम्बकीय प्रवर्ति
H = निर्वात मे चुम्बकीय क्षेत्र
I = चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता

(a) अनुचुम्बकीय प्रकृति -

→ अनुचुम्बकीय प्रकृति अयुग्मित इलैक्ट्रॉनो पर निर्भर करती है।

→ यह गुणधर्म धातु व अधातु दोनो मे पाया जाता है।

Eg:- Cr^{3+}, O_2, NO, CO etc.

→ तापमान बढ़ने के साथ अनुचुम्बकीय गुणधर्म नष्ट हो जाते हैं।
→ इससे स्थायित्व चुम्बक का निर्माण नही किया जा सकता है।
→ यदि अनुचुम्बकीय पदार्थो को चुम्बकीय क्षेत्र मे रखा जाता है तो कुछ अयुग्मित इलैक्ट्रॉन चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा मे चक्रण दर्शाते हैं।

→ इनके चुम्बकीय गुण को अनुचुम्बकत्व गुणधर्म कहते हैं।

(b) प्रतिचुम्बकीय प्रकृति -

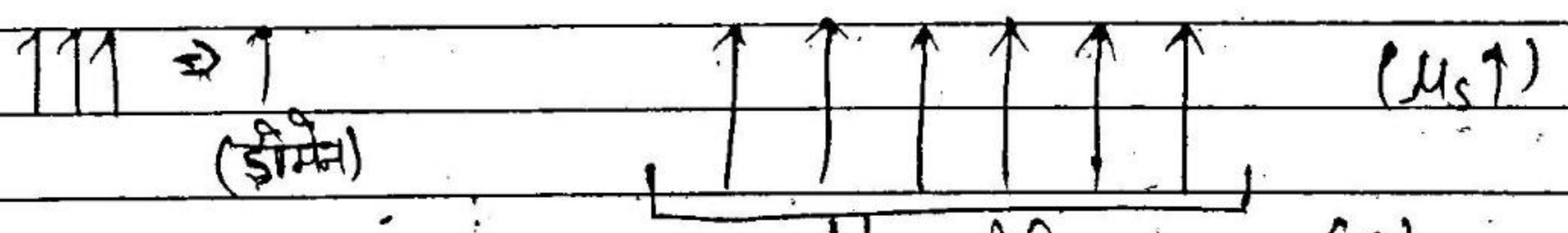
→ वे पदार्थ जिनमें युग्मित इलैक्ट्रॉन पाये जाते हैं, प्रतिचुम्बकीय प्रकृति दर्शाते हैं।

→ यदि इन पदार्थों को बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र में रखा जाता है तो अयुग्मित इलै० विपरीत दिशा में चक्रण दर्शाते हैं जिससे ये पदार्थ चुम्बकीय बल रेखाओं से प्रतिकर्षित होते हैं।

Eg:- N_2, C_2, B_2, O_2^{2+} etc.

(c) फेरो चुम्बकीय प्रकृति -

→ जब अयुग्मित इलैक्ट्रॉनों की संख्या अधिक होती है तो अयुग्मित इलैक्ट्रॉनों के समूह का निर्माण होता है। इन्हे डोमेन कहा जाता है। अर्थात् फेरो चुम्बकीय गुणधर्म डोमेन की संख्या पर निर्भर करता है।



फेरो चुम्बकीय प्रकृति

→ यदि फेरो चुम्बकीय पदार्थों को गर्म किया जाता है या अधिक तापमान में रखा जाता है तो विनिमय युग्मन, अयुग्मित हो जाता है।

→ जिससे डोमेन नष्ट या वियोजित हो जाते हैं व फेरोचुम्बकीय गुण, अनुचुम्बकीय गुण में परिवर्तित हो जाते हैं।

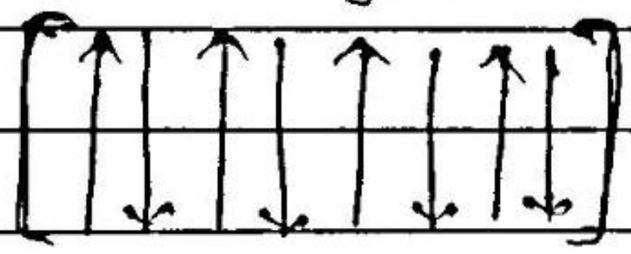
→ यदि फेरो चुम्बकीय पदार्थों को अधिक तीव्रता वाले चुम्बकीय क्षेत्र में रखा जाता है तो स्थायी चुम्बक का निर्माण होता है।

→ वह तापमान जिस पर लौह चुम्बकीय गुण, अनुचुम्बकीय गुण में परिवर्तित होते हैं, क्यूरी तापमान कहलाता है।

Co के लिए क्यूरी ताप $(T_c) = 1046\ K$
Ni के लिए $T_c = 1154\ K$
Cu के लिए $T_c = 1242\ K$

(d) विपरीत फेरो चुम्बकीय प्रकृति -

→ विपरीत फेरो चुम्बकीय प्रकृति में डोमेन के चुम्बकीय गुणधर्म नष्ट हो जाते हैं।
→ इसमे डोमेन एक-दूसरे के विपरीत अवस्था में पाये जाते हैं।



$\mu_D = 0$

→ डोमेन के विपरीत व्यवस्था क्रम के कारण चुम्बकीय गुण घट जाते हैं।
→ यदि इन पदार्थों को गर्म किया जाता है तो चुम्बकीय गुण नष्ट हो जाते हैं।
→ इनसे स्थायी चुम्बक का निर्माण नही किया जा सकता है।

Eg:- परमाणु क्रमांक 21 - 29 व परमाणु क्रमांक 39 - 47 तक विपरीत फेरो चुम्बकीय गुणधर्म पाये जाते हैं।

Page No.
Date

(e) फेरी चुम्बकीय गुणधर्म -

→ यह चुम्बकीय गुणधर्म केवल ऑक्साइड में पाया जाता है।

Eg:- Fe_3O_4, Mn_3O_4 etc.

→ इसमें डोमेन का विपरीत व्यवस्था क्रम नहीं पाया जाता है। अर्थात् परिणामी चुम्बकीय आघूर्ण पाया जाता है।

$$\left[\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\right] \quad (\mu_p \neq 0)$$

→ फेरी चुम्बकीय पदार्थों से स्थायी चुम्बक का निर्माण नहीं किया जा सकता है।

→ अधिक तापमान पर चुम्बकीय गुणधर्म नष्ट हो जाते हैं।

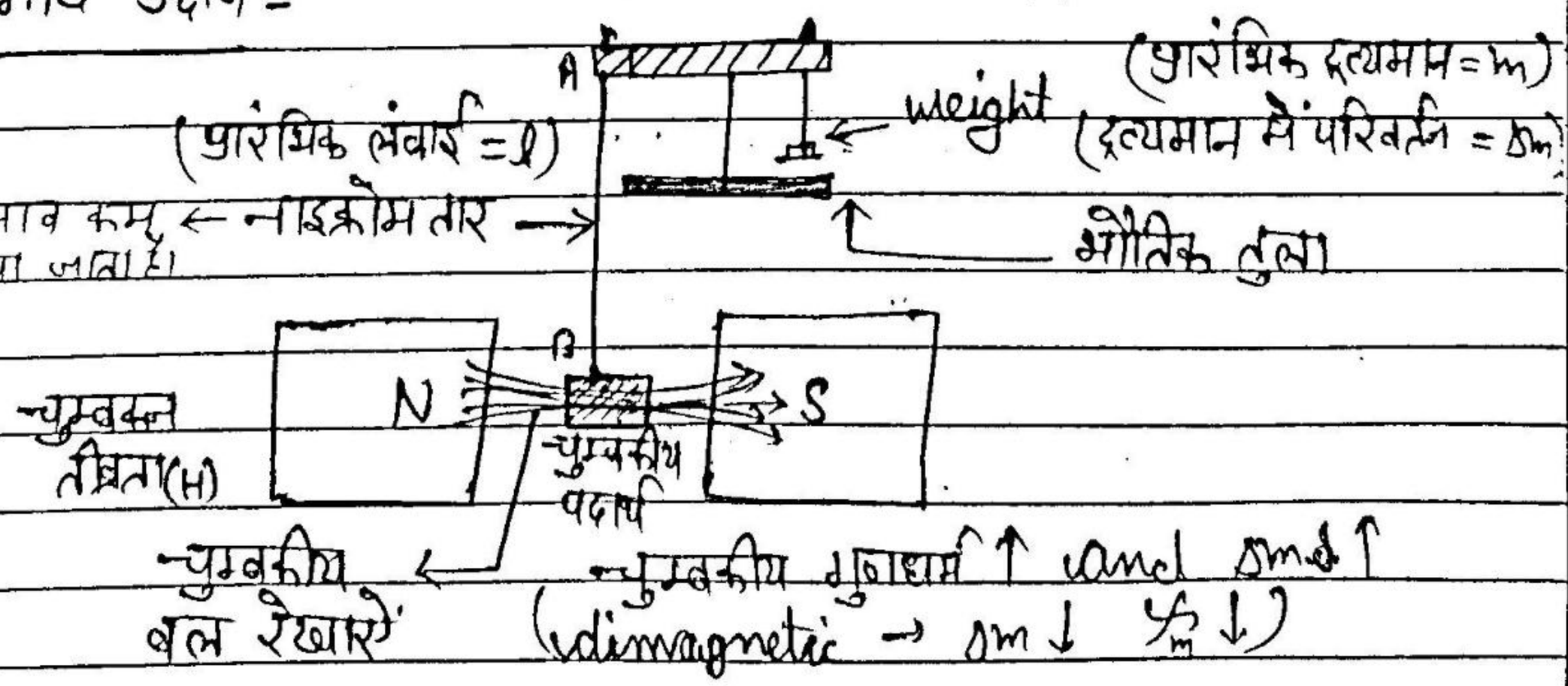
चुम्बकीय गुणों की गणना के लिए प्रायोगिक प्रदर्शन :-

→ चुम्बकीय गुण दो प्रकार के प्रेक्षण के द्वारा ज्ञात किये जाते हैं -

(i) गॉय प्रेक्षण (Gouy)

(ii) फैराडे प्रेक्षण

(i) गॉय प्रेक्षण -



Page No.
Date

$$\chi_m = \frac{\Delta m \times l}{H^2 \times gm}$$

$$\chi_m \propto \Delta m$$

जहाँ χ_m = चुम्बकीय प्रवृति (Magnetic susceptibility)

→ यदि पदार्थ में चुम्बकीय गुण उपस्थित होते हैं तो चुम्बकीय ध्रुवों के मध्य आकर्षण के कारण परमाणु का भार बढ़ जाता है जिससे Δm का मान ज्ञात किया जाता है। यदि पदार्थ में प्रतिचुम्बकीय गुण उपस्थित हो तो पदार्थ के भार में कमी होती है क्योंकि चुम्बकीय ध्रुवों के मध्य प्रतिकर्षण पाया जाता है।

अतः Δm के बढ़ने के साथ चुम्बकीय प्रवृति बढ़ जाती है।
अर्थात् $\chi_m \propto \Delta m$

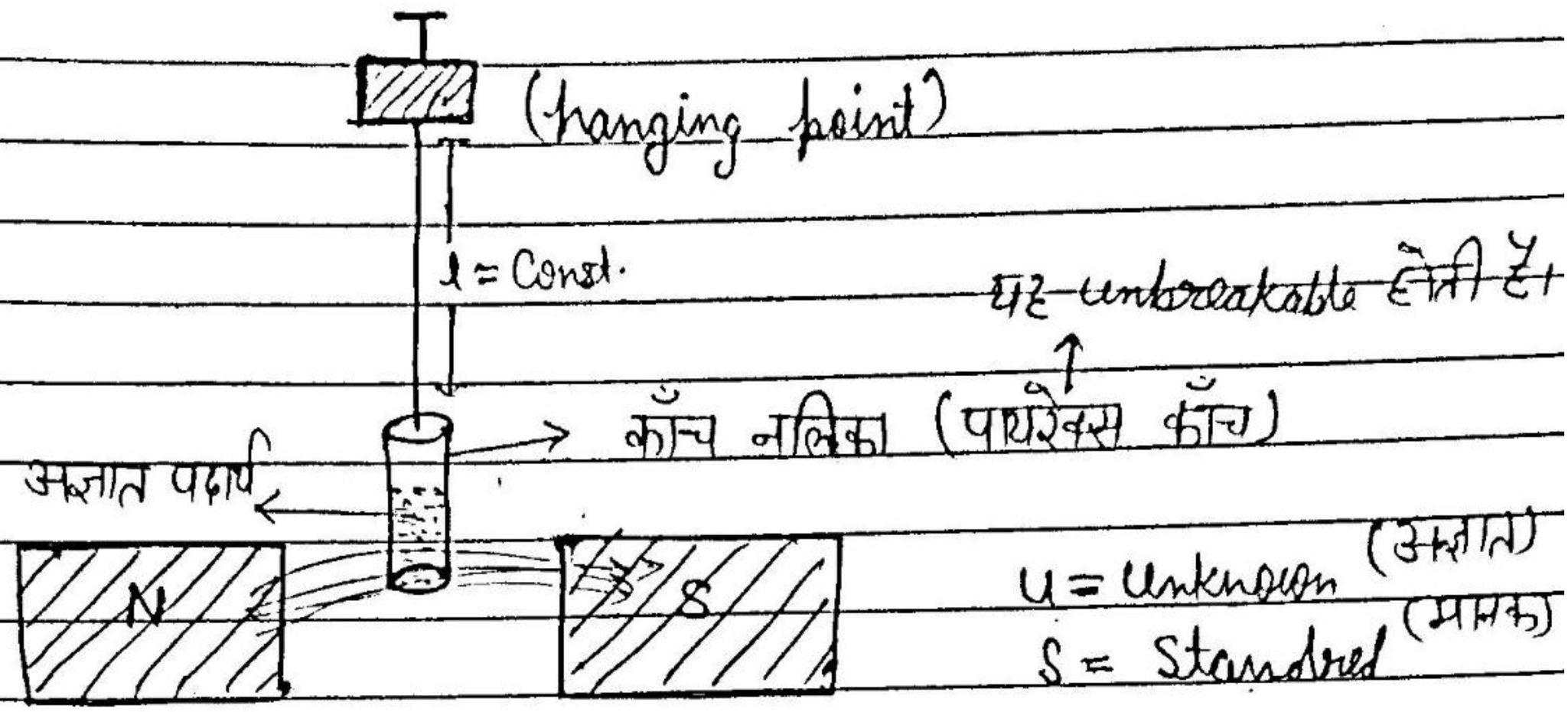
→ गॉय · प्रेक्षण के द्वारा आयतनिक चुंबकीय प्रवृति ज्ञात की जाती है। इसलिए यह विधि अधिक उपयुक्त विधि नहीं है।

Imp (ii) फैराडे प्रेक्षण –
→ इस विधि में मानक पदार्थ उपयोग में लिया जाता है।

→ अज्ञात पदार्थ की चुंबकीय प्रवृति मानक पदार्थ के आधार पर ज्ञात की जाती है।

→ सामान्यतः $[Hg(CNS)_4]^{2-}$ मानक पदार्थ के रूप में उपयोग में लिया जाता है।

$[Hg(CNS)_4]^{2-}$ – टेट्राथायोसायनेटोमरक्यूरेट (II) संकुल



जहाँ f_u = भार में अन्तर
m_u = अज्ञात पदार्थ का प्रारंभिक भार
χ_u = अज्ञात पदार्थ की चुम्बकीय प्रवृति

$$\frac{f_u}{m_u \chi_u} = \frac{f_s}{m_s \chi_s}$$

$$\boxed{\chi_u = \frac{m_s \chi_s f_u}{f_s \cdot m_u}} \quad (\because \chi_s = 1.40)$$

→ पदार्थ में अनुचुम्बकीय प्रकृति उपस्थित हो तो पदार्थ का भार आकर्षण के कारण बढ़ जाता है। प्रतिचुम्बकीय पदार्थ भार को घटा देता है।

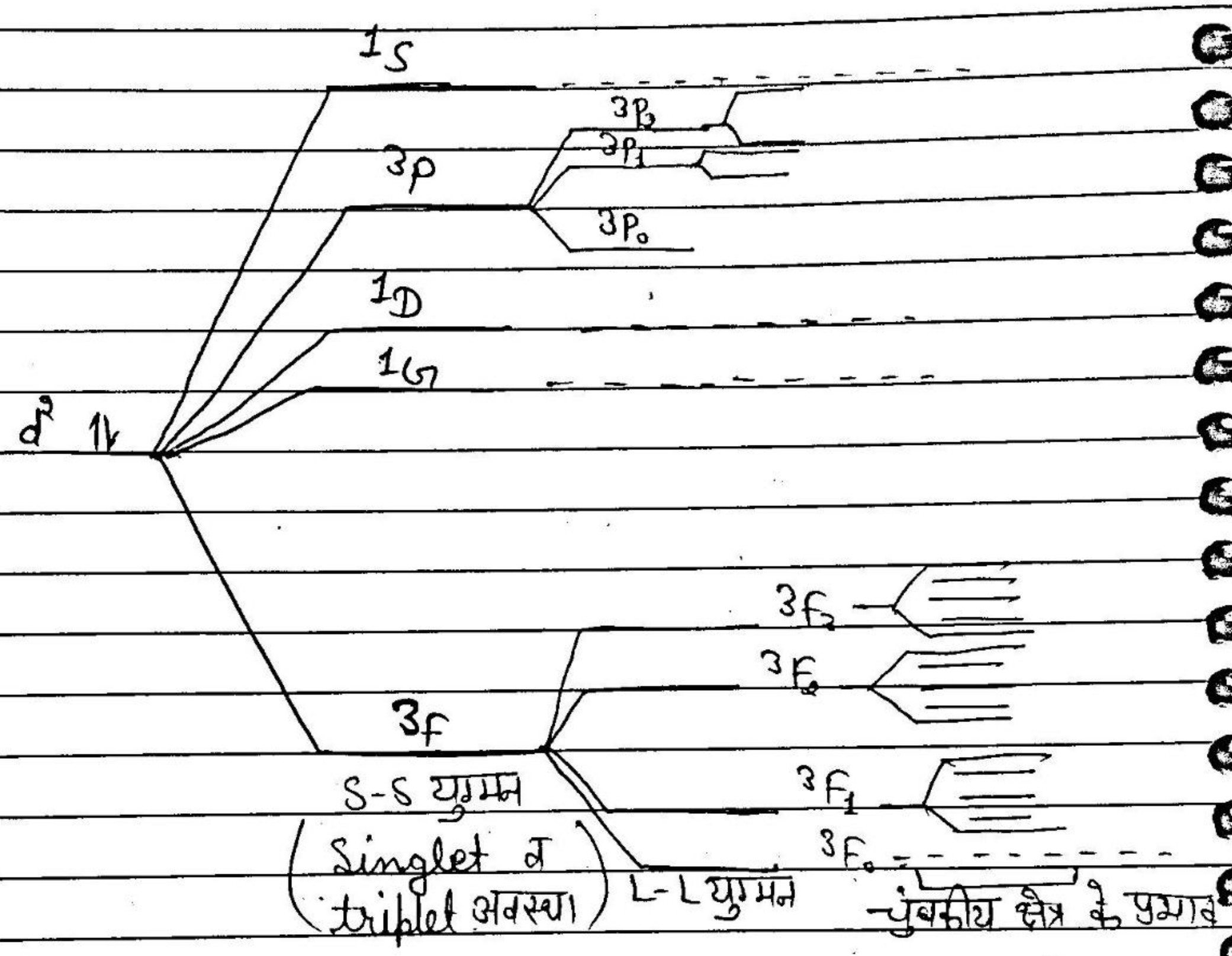
Imp
d^2 इलैक्ट्रॉनिक विन्यास का चक्रण विपाटन :-

d^2 → पद प्रतीक – ^3F

$\phi = (2S+1) = 1$ (Singlet)
$\phi = (2S+1) = 3$ (triplet)

ऊर्जा स्तर -

$$\boxed{^1S > {}^3P > {}^1D > {}^1G > {}^3F}$$



→ वर इलैक्ट्रॉनिक विन्यास का चक्रण विपाटन चुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति पर निर्भर करता है।

→ सबसे पहले वर इलैक्ट्रॉनिक विन्यास Singlet व triplet अवस्था का निर्माण करते हैं।

→ यदि Singlet व triplet अवस्था का L-L युग्मन बात किया जाता है तो पुनः P-कक्षक व F-कक्षक विपाटित हो जाते हैं।

→ यदि इन पर चुंबकीय क्षेत्र लगाया जाता है तो F-कक्षक व P-कक्षक पुनः विपाटित हो जाते हैं।

Spin Coupling (चक्रण युग्मन)

(i) S-S युग्मन

→ चक्रण क्वांटम संख्या पर निर्भर करती है

→ चक्रण बहुलकता (ϕ)

$$\phi = 2S + 1$$

S = चक्रण क्वांटम संख्या

$2S+1 = 1$ (Singlet)

$2S+1 = 2$ (Doublet)

$2S+1 = 3$ (trifild)

(ii) L-L युग्मन

L = दिगंशी क्वांटम संख्या

total value of L

[+l ⟷ 0 ⟷ -l]

L=0	1	2	3	4	5
S	P	D	F	G	H

→ इलै॰ की स्थिति का निर्धारण L-L युग्मन के आधार पर किया जाता है।

(iii) L-S युग्मन

→ यह रसेल-सॉन्डर्स नामक वैज्ञानिक ने दिया। इसलिए इसे R-S युग्मन भी कहा जाता है।

→ L-S युग्मन से J का मान ज्ञात किया जाता है।

→ यदि Half filled व half filled से ज्यादा → J = L+S / S+L

→ Half filled से कम → L-S / S-L

→ L-S युग्मन से कक्षक विपाटन व पद प्रतीक ज्ञात किया जाता है।

Page No.
Date

Page No.
Date

चुम्बकीय गुणों पर तापमान का प्रभाव :-

→ चुंबकीय गुणों पर तापमान का प्रभाव क्यूरी नियम व क्यूरी-वायस नियम द्वारा ज्ञात किया जाता है।

क्यूरी नियम -

$$\chi_m \propto \frac{1}{T}$$

$$\chi_m = \frac{C}{T}$$

$$C = \frac{\mu_{eff}^2 N}{3R}$$

χ_m = मोलर चुम्बकीय प्रवृति

N = आवोगाद्रो संख्या (6.023×10^{23})

R = ~~बोल्टजमान~~ गैस नियतांक

C = क्यूरी नियतांक

μ_{eff} = प्रभावी चुम्बकीय आघूर्ण

→ क्यूरी नियम अनुचुम्बकीय व प्रतिचुम्बकीय गुणों के मिश्रण पर लागू होती है। अर्थात् तनु चुम्बकीय गुणों पर क्यूरी नियम लागू होता है।

→ इसके अनुसार चुंबकीय प्रवृति, तापमान बढ़ाने के साथ-साथ घट जाती है।

Page No.
Date

क्यूरी - वाइस नियम :

$$\chi_m \propto \frac{1}{T-\theta}$$

$$\chi_m = \frac{C}{T-\theta}$$

$T-\theta$ = तापान्तर

→ क्यूरी वाइस का नियम तनु चुम्बकीय गुणों पर लागू नही होता है। अर्थात् शुद्ध चुम्बकीय गुणों पर क्यूरी वाइस नियम लागू होता है।

→ क्यूरी वाइस के अनुसार इलैक्ट्रॉनों के चक्रण के कारण θ तापमान उत्पन्न होता है।

अतः $T-\theta$ तापान्तर उपयोग मे लिया जाता है।

Imp. चुम्बकीय आघूर्ण की गणना - [चुम्बकीय गुणों के लिए]

$$\mu_T = g\sqrt{S(S+1)}$$

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad BM$$

Que - $K_4[Fe(CN)_6]$ का चुम्बकीय आघूर्ण 1.92 प्रेक्षित किया गया तो अयुग्मित इलै॰ ज्ञात कीजिए।

Ans - $1.92 = \sqrt{n(n+2)}$

$(1.92)^2 = n^2 + 2n$

$(1.92)^2 - n^2 - 2n = 0$

$\boxed{n = 1}$

μ_{eff} व μ_s मे संबंध -

प्रभावी चुम्बकीय गुणांक पदार्थ की ध्रुवणता पर निर्भर करता है।

→ पदार्थ की एक चुम्बकीय प्रकृति से दूसरी चुम्बकीय प्रकृति का निर्माण होना, ध्रुवणता कहलाता है।

→ ध्रुवणता के कारण चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न होता है।

→ प्रभावी चुम्बकीय आघूर्ण अवशोषित विकिरणों पर भी निर्भर करता है।

→ d^1, d^2, d^3, d^4 के लिए अवशोषित विकिरणों की तरंगदैर्ध्य λ का मान धनात्मक होता है।

→ जबकि d^7, d^8, d^9, d^{10} के लिए अवशोषित विकिरणों की तरंगदैर्ध्य का मान $(\lambda = -ve)$ होता है।

→ यहाँ $-ve$ मान का अर्थ है कि विकिरणें तिपरीत अक्ष से उत्सर्जित होती है।

$$\mu_{eff} = \mu_s \left(1 - \frac{2\lambda}{3K}\right)$$

K = ध्रुवण नियतांक

λ = अवशोषित विकिरणों की तरंगदैर्ध्य

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}\ BM$$

चुम्बकीय आघूर्ण में कक्षीय योगदान -

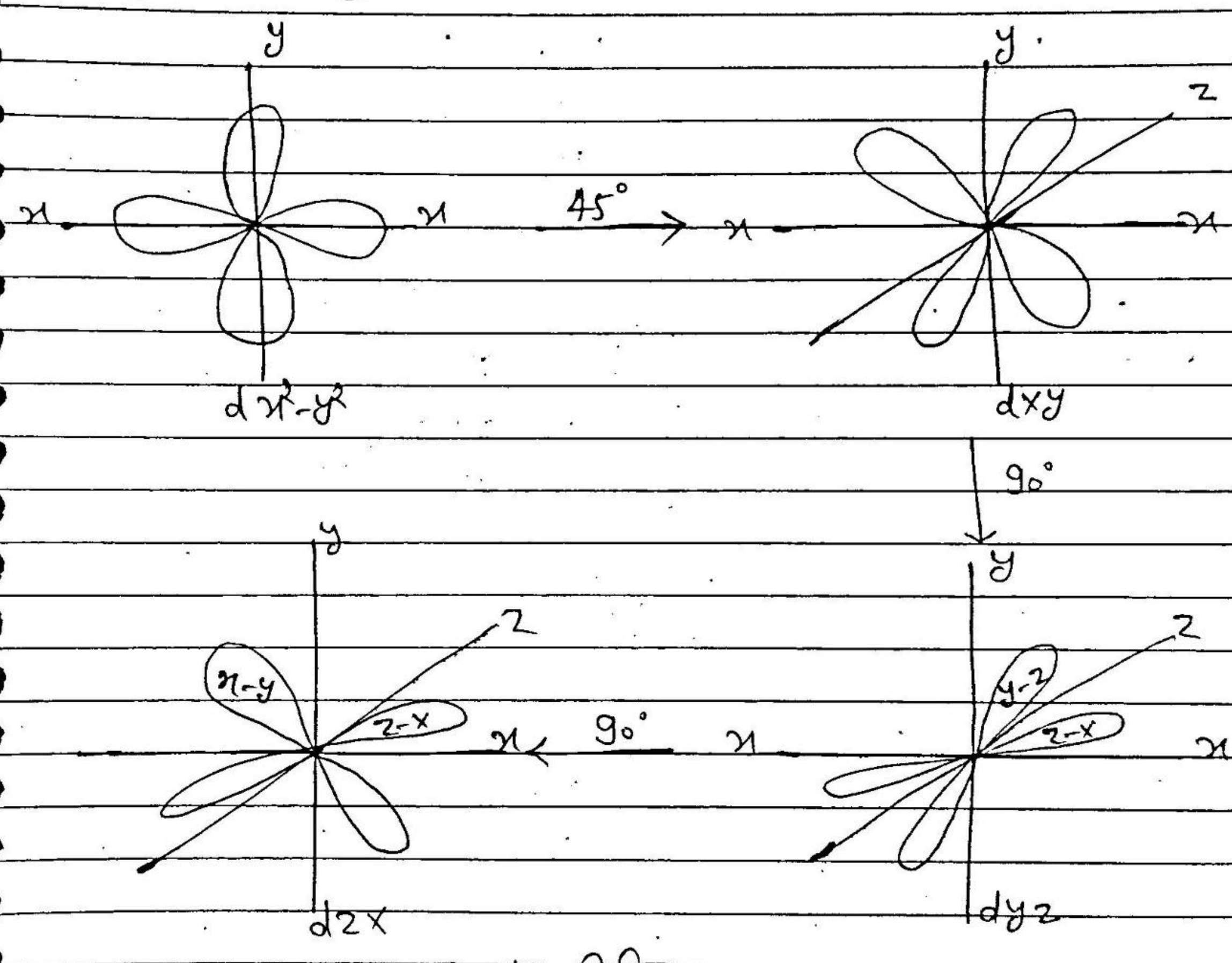
→ यदि कक्षक में अयुग्मित e^- उपस्थित हो तो कक्षीय आघूर्ण पाया जाता है।

→ यदि अयुग्मित इलै० $d_{x^2-y^2}$ में उपस्थित हो तो $45°$ कक्षीय घूर्ण पाया जाता है तो d_{xy} कक्षक का निर्माण होता है।

→ d_{xy} कक्षक 90° के घूर्णन के द्वारा अन्त में d_{yz} कक्षक का निर्माण करते हैं।

→ d_{yz} कक्षक 90° के घूर्णन के द्वारा अन्त में d_{zx} कक्षक का निर्माण करता है।

→ d_{z^2} कक्षक कक्षीय घूर्णन नही दर्शाता है क्योंकि इसका विपरीत संभ्रंश कक्षक उपस्थित नही होता है। अत: d_{z^2} का चुम्बकीय आघूर्ण में कोई योगदान नही होता है।



Que- μ का मान ज्ञात कीजिए -

(i) $[Cu(CN)_4]^{2-}$ (ii) $[Ni(CN)_4]^{2-}$

(iii) $[CoF_6]^{3-}$ (iv) $[CrCl_6]^{3-}$

(v) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Page No.
Date

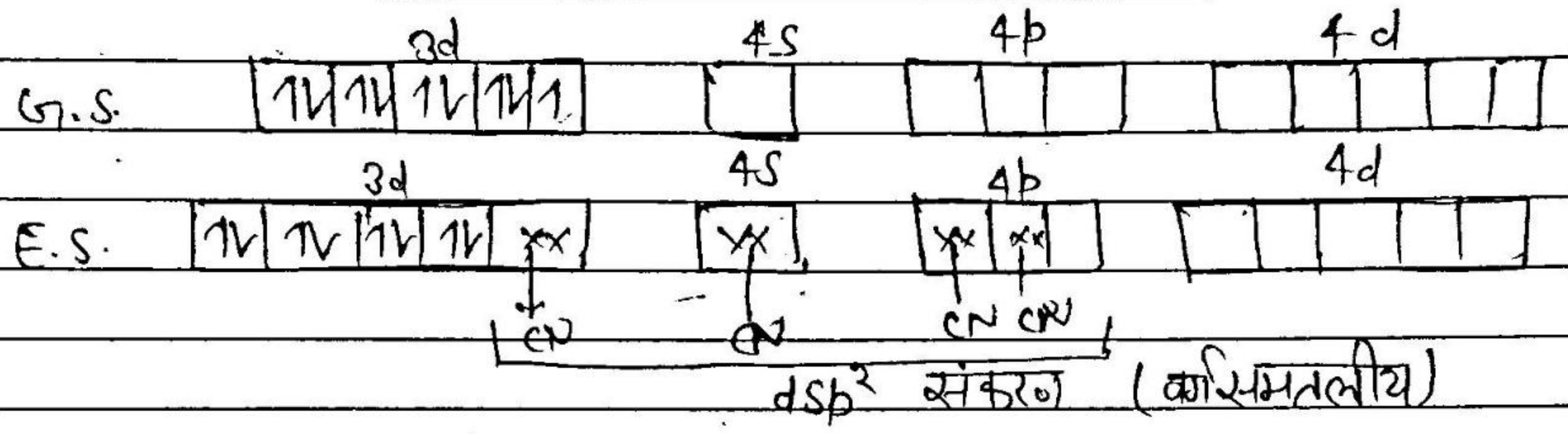
Ans - (i) $[Cu(CN)_4]^{2-}$

Cu^{2+} आयन प्रबल लिगेण्ड व दुर्बल लिगेण्ड से प्रभावित नही होता है। इसलिए Cu^{2+} में एक अयुग्मित इलै॰ पाया जाता है। जो d से d कक्षक में इलै॰ स्थानान्तरण दर्शाता है। अतः Cu^{2+} आयन CN लिगेण्ड के साथ dsp^2 संकरण दर्शाता है।

$[Cu(CN)_4]^{2-}$ $[Ar_{18}]\ 3d^9, 4s^2$

$x - 4 = -2$ $Cu^{2+} = 3d^9, 4s^0, 4p^0, 4d^0$

$x = +2$ CN = dsp^2 संकरण



$n = 1$

$\mu = \sqrt{n(n+2)} \Rightarrow \mu = \sqrt{1(1+2)}$

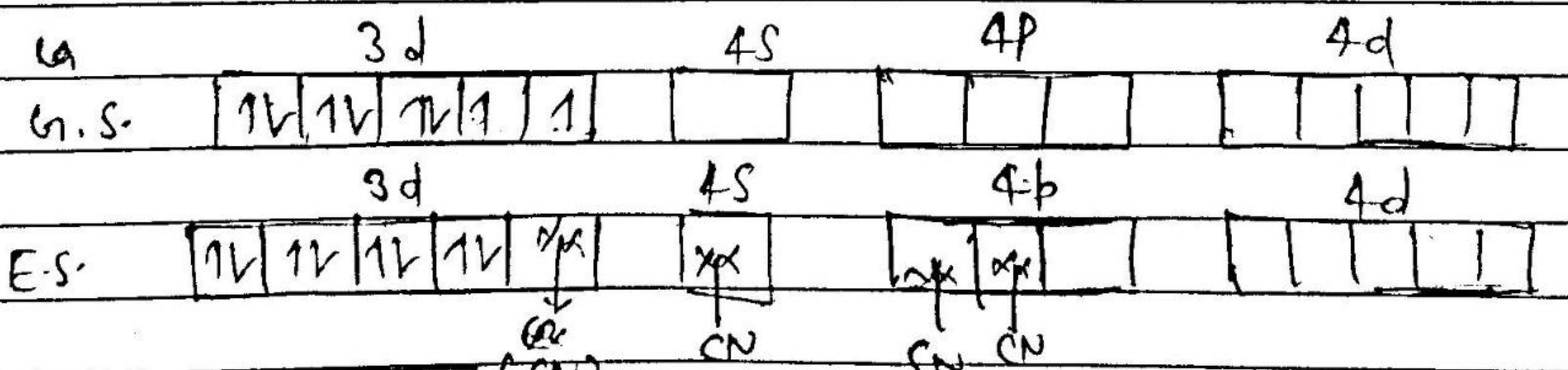
$\mu = 1.73$ BM

Ans - (ii) $[Ni(CN)_4]^{2-}$

$x - 4 = -2$ $[Ar_{18}] \rightarrow 3d^8, 4s^2$

$x = +2$ $Ni^{2+} \rightarrow 3d^8, 4s^0$

CN = dsp^2



$\mu = \sqrt{n(n+2)} \Rightarrow \mu = \sqrt{2(2+1)} \Rightarrow \mu =$

Chapter-5

Unit-IIIrd

Page No.
Date

धातु संकुल के ऊष्मागतिक व गतिक पहलू

→ धातु संकुल के ऊष्मागतिक स्थायित्व व गतिक स्थायित्व भिन्न-भिन्न होते हैं।

→ ये स्थायित्व गिब्ज मुक्त ऊर्जा व धातु संकुल की प्रकृति पर निर्भर करते हैं।

धातु संकुल

चंचल संकुल (Labile Complex)	Inert Complex (अक्रिय संकुल)
→ यदि संकुल के अभिक्रिया की दर या क्रियाशीलता अधिक हो तो उसे चंचल संकुल कहते हैं।	→ वे संकुल जो आयन स्थानान्तरण में भाग नही लेते हैं या उनकी क्रियाशीलता कम होती है, अक्रिय संकुल कहलाते हैं।
→ अभिक्रिया में आसानी से आयन स्थानान्तरण होता है।	

Ex:-

(i) $[Ni(Cl)_4]^{2-} + 4CN^{\ominus} \xrightarrow{K_1} [Ni(CN)_4]^{2-} + 4Cl^{\ominus}$
(चंचल संकुल)

$(K_1 = 30 Sec)$ [Strength → $CN^{\ominus} > Cl^{\ominus}$]

(ii) $[Mn(Cl_6)]^{4-} + 6CN^{\ominus} \xrightarrow{K_2} [Mn(CN)_6]^{4-} + 6Cl^{\ominus}$

$(K_2 = 1.5m)$

(iii) $[Cr(Cl_6)]^{3-} + 6CN^{\ominus} \xrightarrow{K_3} [Cr(CN)_6]^{3-} + 6Cl^{\ominus}$
(अक्रिय संकुल)

स्थायित्व → $Cr^{3+} > Mn^{2+} > Ni^{2+}$

→ Cr^{3+} अधिक स्थायी धातु आयन हैं। इसलिए अभिक्रिया में भाग नही लेता है। अतः यह संकुल अक्रिय संकुल कहलाता है।

→ Ni^{2+} कम स्थायी धातु आयन हैं। इसलिए अभिक्रिया की गति बढ़ जाती है। जिसमें प्रबल लिगेण्ड $CN^{\ominus}$ आयन, आसानी से $Cl^{\ominus}$ आयन को विस्थापित कर देता है। अतः इसे ले चंचल संकुल कहते हैं।

→ Mn^{2+} आयन में अभिक्रिया की दर मध्यम होती है। इसलिए इसे मध्यम चंचल संकुल कहते हैं।

ऊष्मागतिक अभिक्रियाओं में ΔG° का मान अधिक धनात्मक पाया जाता है। जबकि गतिक अभिक्रियाओं में सक्रियण गिब्ज मुक्त ऊर्जा का मान एवं ($\Delta G^{\#}$) भी अधिक धनात्मक पाया जाता है।

ऊष्मागतिक स्थायित्व :-

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

$$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$$

सम्पूर्ण स्थायित्व गुणांक $\beta = \dfrac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

साम्य अवस्था के लिए -

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^{\circ} = -2.303\, RT \log Q$$

Q = अभिक्रिया गुणांक

$$\boxed{Q = \beta}$$

Page No.
Date

$$\boxed{\Delta G^\circ = -2.303\, RT \log \beta} \quad \text{——— (1)}$$

$$\boxed{\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q}$$

$$\boxed{\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S} \quad \text{——— (2)}$$

समी॰(1) व समी॰(2) की तुलना करने पर -

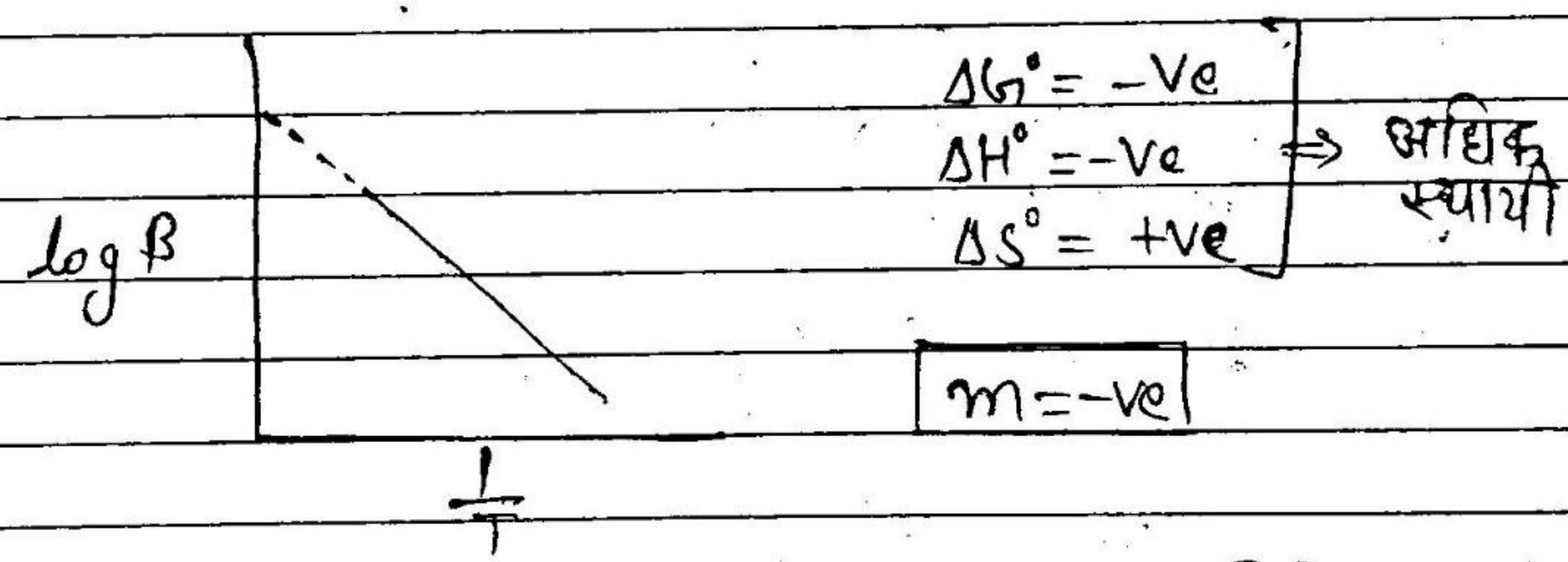
$$\Delta H^\circ - T\Delta S = -2.303\, RT \log \beta$$

$$\boxed{-\frac{\Delta H^\circ}{T} + \Delta S^\circ = 2.303\, RT \log \beta} \quad \text{——— (3)}$$

सरल रेखा समीकरण से -

$$y = mx + c \quad \text{——— (4)}$$

समी॰ (3) व समी॰ (4) की तुलना करने पर -



→ संपूर्ण स्थायित्व नियतांक, वियोजन नियतांक के प्रतिलोमानुपाती होता है।

Eg:- $HL \rightleftharpoons H^{\oplus} + L^{\ominus}$

$$K_a = \frac{[H^{\oplus}][L^{\ominus}]}{[HL]}$$

दोनो तरफ $-\log$ लेने पर -

$$-\log K_a = -\log H^{\oplus} - \log \frac{[L^{\ominus}]}{[HL]}$$

$\because -\log K_a = pK_a$

$$pK_a = pH - \log \frac{[L^{\ominus}]}{[HL]}$$

$$\boxed{\beta = \frac{1}{K_a}}$$

β = संपूर्ण स्थायित्व गुणांक

Imp.

स्थायित्व को प्रभावित करने वाले कारक :-

(i) धातु आयन पर आवेश
(ii) धातु आयन की प्रकृति
(iii) धातु की विद्युत ऋणता
(iv) स्थायित्व नियतांक
(v) C.F.S.E
(vi) धातु का इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा विन्यास

(i) धातु आयन पर आवेश -

→ धातु आयन पर धनावेश बढ़ने के साथ-साथ धनायनिक आकार घट जाता है। व धात्विक त्रिज्या भी घट जाती है।

→ आवेश अधिक होने पर आयनिक विभव का मान अधिक पाया जाता है।

Page No.
Date

आयनिक विभव (क) = $\frac{\text{आवेश}}{\text{त्रिज्या}}$

→ धातु का आकार छोटा होने पर लिगेण्ड की ओर आकर्षण बढ़ जाता है।

→ आकर्षण के कारण अधिक ऊर्जा उत्सर्जित होती है। जिससे धातु लिगेण्ड का स्थायित्व घट जाता है।

(ii) धातु आयन का आकार -

- Soft
- hard
- Borderline

← S →								↑H					← P →				
Li	Be												B	C	N	F	Ne
Na	mg	← d → (a)											Al	Si	P	Cl	Ar
k	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh Rg	Pd	Ag	Cd	In	Si	Sb	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Th	Pb	Bi	At	Rn
Fr	Ra	AC	F-block ⇒ (Hard acid)						Ag Cd (b)							

group (a) - soft acid (लिगेण्ड की ओर)
group (b) = Borderline
group (c) = hard acid

Hard metal + hard ligand = स्थायित्व ↑
soft metal + soft ligand = स्थायित्व ↑

→ सहजीवन बढ़ने के साथ-साथ स्थायित्व बढ़ जाता है।

Page No. _____
Date

(iii) धातु का इलैक्ट्रॉनिक विन्यास -

→ धातु के इलैक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर

→ d^0 व f^{14} इलैक्ट्रॉनिक विन्यास, धातु अक्रिय इलैक्ट्रॉनिक विन्यास कहलाता है।

→ इस विन्यास के कारण कुलाम्बिक आकर्षण बढ़ जाते हैं। जिससे लिगेण्ड की ओर ध्रुवणता बढ़ जाती है। अर्थात् सहसंयोजक लक्षण भी बढ़ जाते हैं।

→ p^6 इलैक्ट्रॉनिक विन्यास, अक्रिय गैस विन्यास कहलाता है। इस विन्यास में ध्रुवणता नहीं पायी जाती है। अर्थात् यह विन्यास आयनिक लक्षण दर्शाता है।

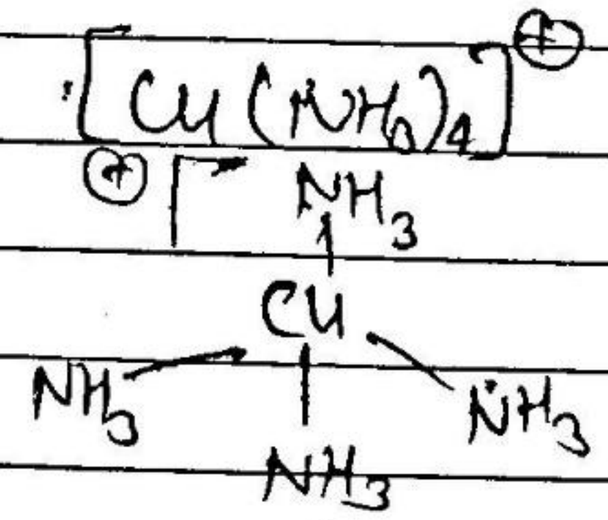
→ d^0, d^1, d^2, d^3 विन्यास में अष्टफलकीय ज्यामिती पायी जाती है जबकि d^7, d^8, d^9 और d^{10} इलैक्ट्रॉनिक विन्यास में अधिकतर चतुष्फलकीय ज्यामिती पायी जाती है। इनमें सहसंयोजक लक्षण अधिक पाये जाते हैं।

→ चतुष्फलकीय यौगिकों में सहसंयोजक लक्षण बढ़ने के साथ-साथ स्थायित्व बढ़ जाता है।

→ इसी तरह अष्टफलकीय ज्यामिती में आयनिक लक्षण बढ़ने के साथ-साथ अष्टफलकीय ज्यामिती का स्थायित्व बढ़ जाता है।

(धातु अक्रिय इलैक्ट्रॉनिक विन्यास) $Cu^{\oplus}$ (d^{10}) + L (NH_3) (क्षारीय प्रकृति) → $[Cu(NH_3)_4]^{\oplus}$

ध्रुवणता → सहसंयोजक लक्षण

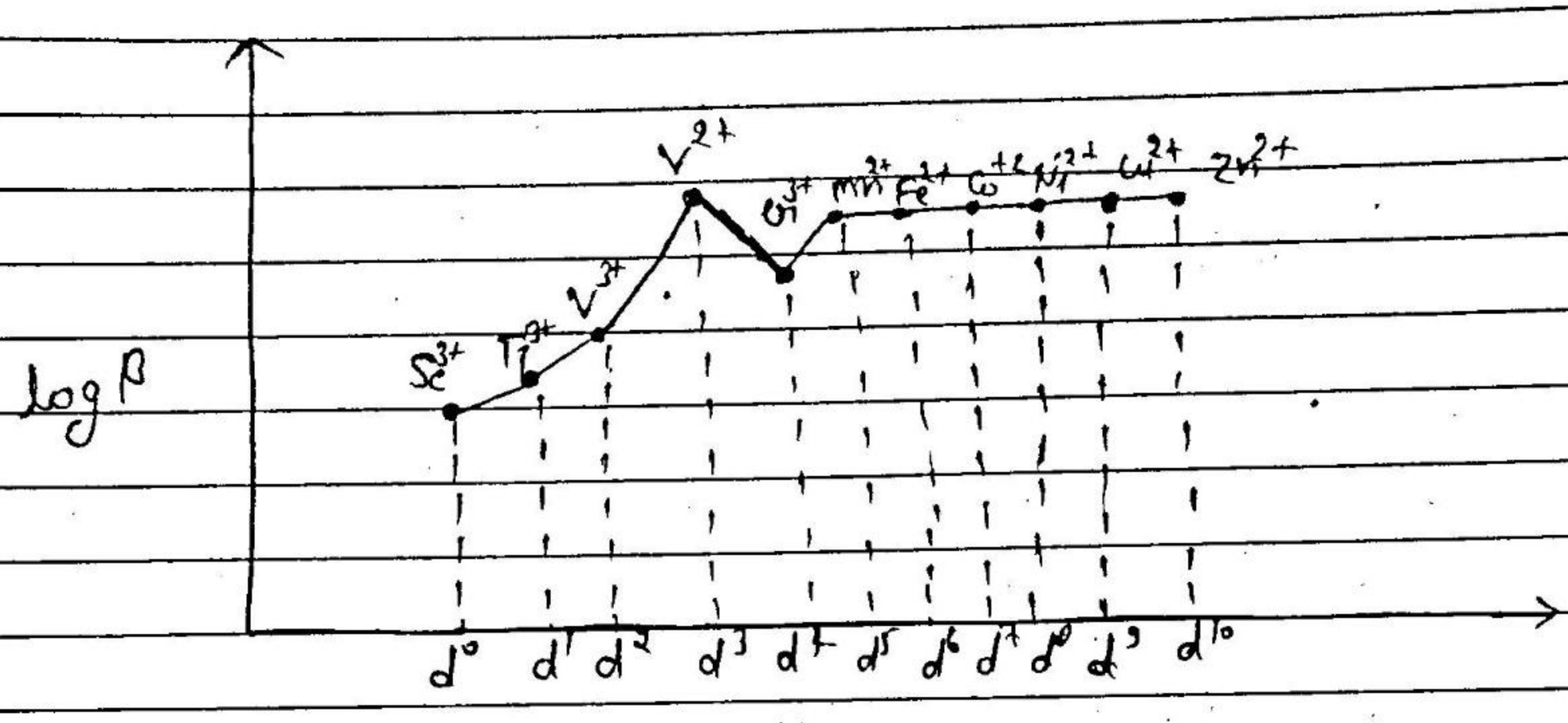


आयनिक लक्षण

धातु आकार ↑ Cr^{3+} + L → $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

d^3 (NH_3)

(iv) स्थायित्व गुणांक -



$\log\beta \propto$ स्थायित्व

$\log\beta \propto$ ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व

(v) C.F.S.E. ऊर्जा -

→ C.F.S.E. ऊर्जा बढ़ने के साथ - साथ संकुलों का स्थायित्व बढ़ जाता है।

C.F.S.E. $\propto$ स्थायित्व

जब एक ही प्रकार के लिगेण्ड जुड़े हो तो यह क्रम मान्य होता है। ⇐ Δ ⇒ tetrahedral < octahedral < Sq. planar < trigonal

(vi) ~~विद्युत~~ धातु की विद्युत ऋणता -

→ धातु पर धनावेश बढ़ने के साथ-साथ विद्युत ऋणता बढ़ जाती है। जिससे लिगेण्ड की ओर आकर्षण बढ़ जाता है। अतः धातु लिगेण्ड का स्थायित्व बढ़ जाता है।

Imp: लिगेण्ड से संबंधित प्रभावित करने वाले कारक :-

(i) लिगेण्ड आवेश / लिगेण्ड क्षारीय प्रकृति
(ii) लिगेण्ड आकार
(iii) कीलेटीकरण → कीलेट वलय की संख्या
→ एन्ट्रॉपी
→ त्रिविम बाधा
(iv) समाधिस्थ लिगेण्ड → कीलेट वलय का आकार
(v) टेम्प्लेट लिगेण्ड / टेम्प्लेट प्रभाव
(vi) मासूम लिगेण्ड
(vii) चंचल लिगेण्ड
(viii) लिगेण्ड की प्रकृति

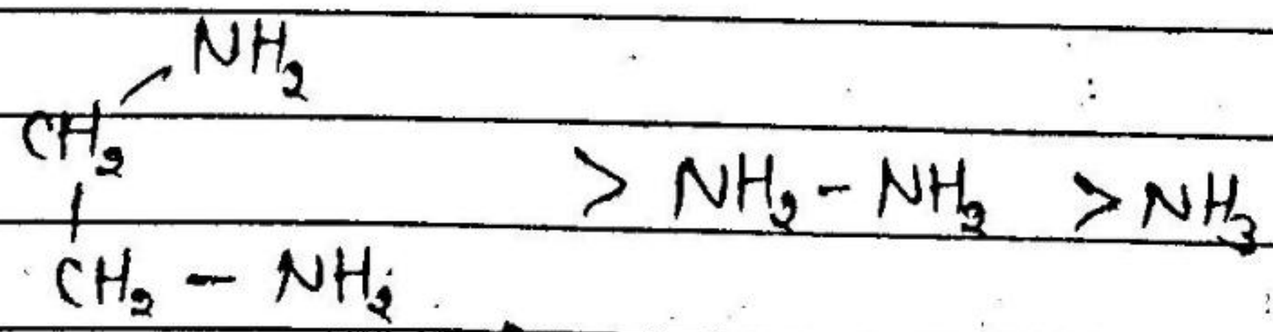
(i) लिगेण्ड आवेश -

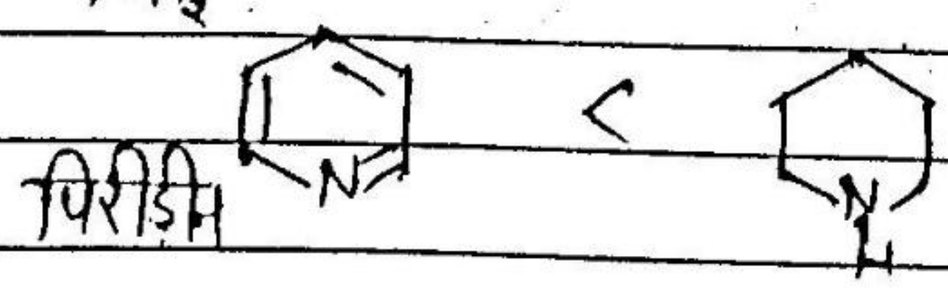
→ लिगेण्ड पर आवेश बढ़ने के साथ-साथ धातु की ओर आकर्षण बढ़ जाता है।

→ लिगेण्ड की क्षारीय प्रकृति अधिक होने पर इलैक्ट्रान करने की प्रकृति बढ़ जाती है। अर्थात् स्थायित्व बढ़ जाता है।

अतः क्षारीय प्रकृति बढ़ने के साथ-साथ स्थायित्व बढ़ जाता है।

Eg:-





Page No.
Date

(ii) लिगेण्ड का आकार -

→ लिगेण्ड का आकार बढ़ने के साथ बंध की प्रबलता घट जाती है।

(iii) कीलेटीकरण -

→ बहुदन्तुक लिगेण्ड धातु के चारों ओर साइक्लो वलय का निर्माण करते हैं। इस वलय को कीलेट वलय कहा जाता है।

→ कीलेट वलय के निर्माण की प्रक्रिया कीलेटीकरण कहलाती है।

→ कीलेट वलय चार कारकों के द्वारा प्रभावित होती है -

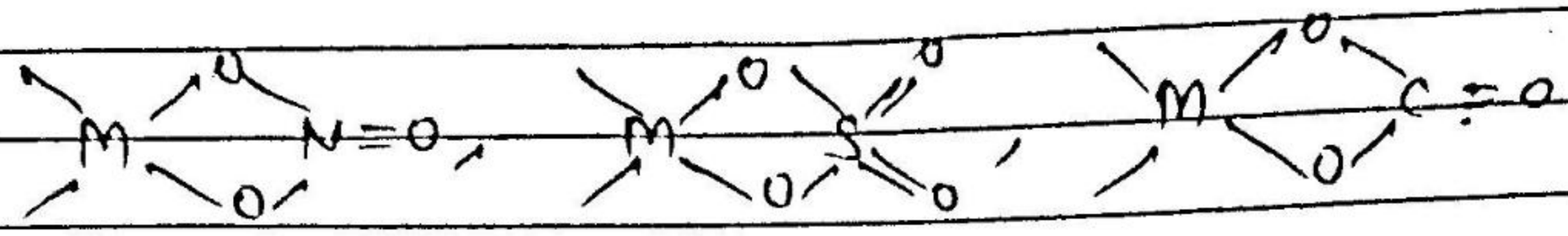
(a) कीलेट वलय का आकार
(b) कीलेट वलय की संख्या
(c) ऐन्ट्रॉपी
(d) त्रिविम बाधा.

→ कीलेटीकरण बढ़ने के साथ-साथ धातु लिगेण्ड का स्थायित्व बढ़ जाता है।
→ यदि कीलेट वलय का आकार अत्यधिक हो तो ऐन्ट्रॉपी प्रभावित होती है।
→ कीलेट वलय में 6 परमाणु से अधिक होने पर ऐन्ट्रॉपी का मान घट जाता है।
→ स्थायित्व बढ़ाने के लिए ऐन्ट्रॉपी का मान अधिक होना चाहिए।
→ यदि संकुल अभिक्रिया में अणुओं की संख्या बढ़ जाती है तो ऐन्ट्रॉपी का मान बढ़ जाता है।

[स्थायित्व व कीलेटीकरण]

Page No.
Date

Eg:- (i) $NO_3^{\ominus}$, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} → एकदन्तुक लिगेण्ड



एन्ट्रॉपी ∝ कणों की संख्या

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta S = +ve$, $\Delta G = -ve$
(स्वायी)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta S = -ve$ (स्वायित्व ↓)

(ii) $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ + 2 CH_2-NH_2 | CH_2-NH_2 → $[Be(CH_2-NH_2)_2(CH_2-NH_2)_2]^{2+}$ + $4H_2O$

एन्ट्रॉपी = S_1
कणों की संख्या = 3

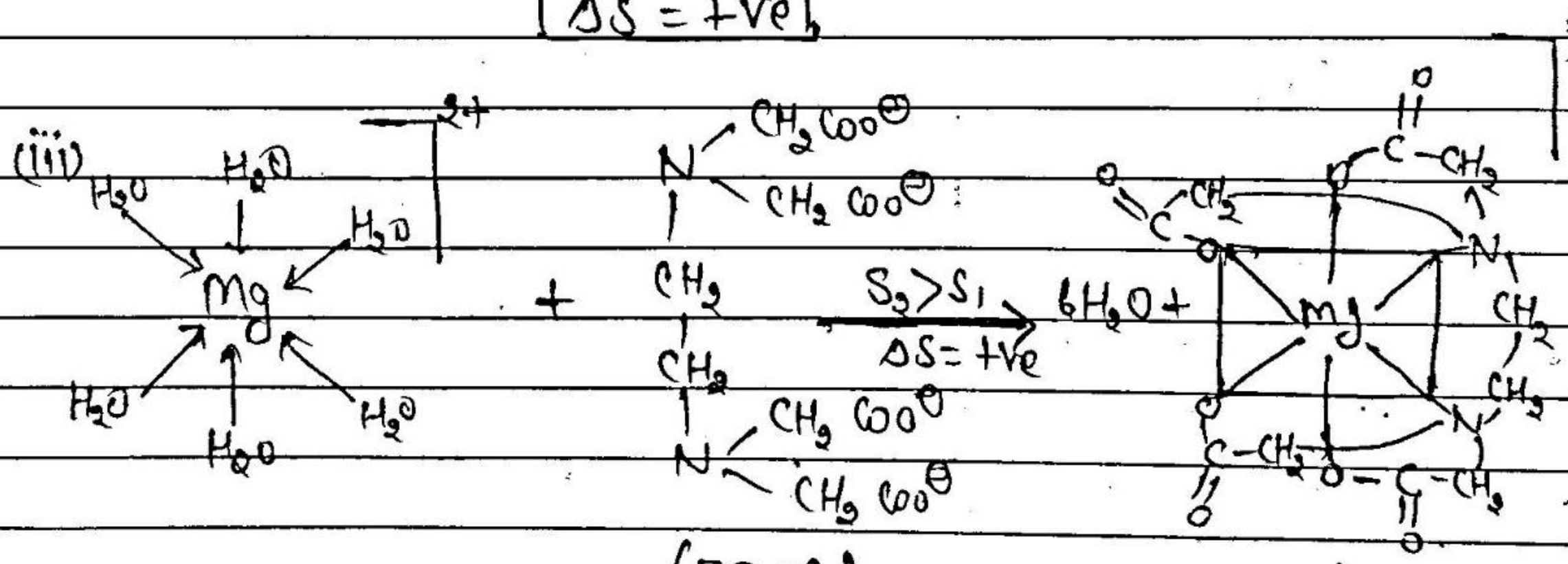
(एथीलीन डाई एमीन)
द्विदन्तुक लिगेण्ड

एन्ट्रॉपी = S_2
कणों की संख्या = 5

$\Delta S = S_2 - S_1$ अतः $S_2 > S_1$

$\boxed{\Delta S = +ve}$

(iii)



(EDTA)
(षट्दन्तुक लिगेण्ड)

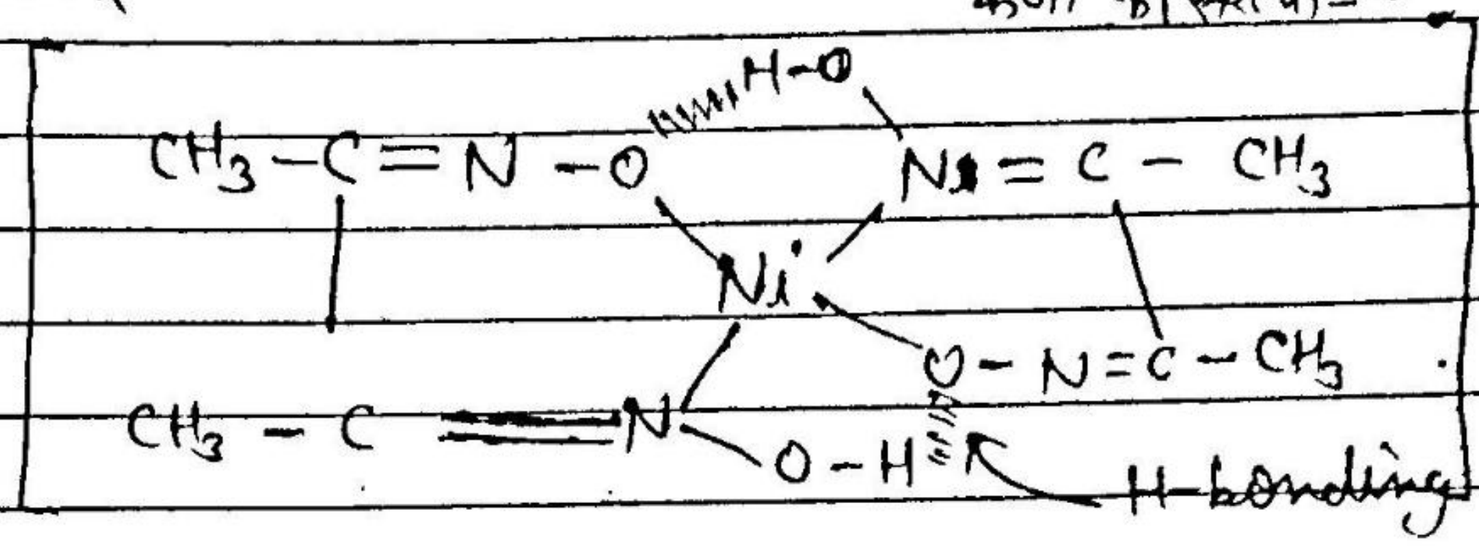
or
$[Mg(EDTA)]^{2-}$

कणों की संख्या = 2

कणों की संख्या = 7

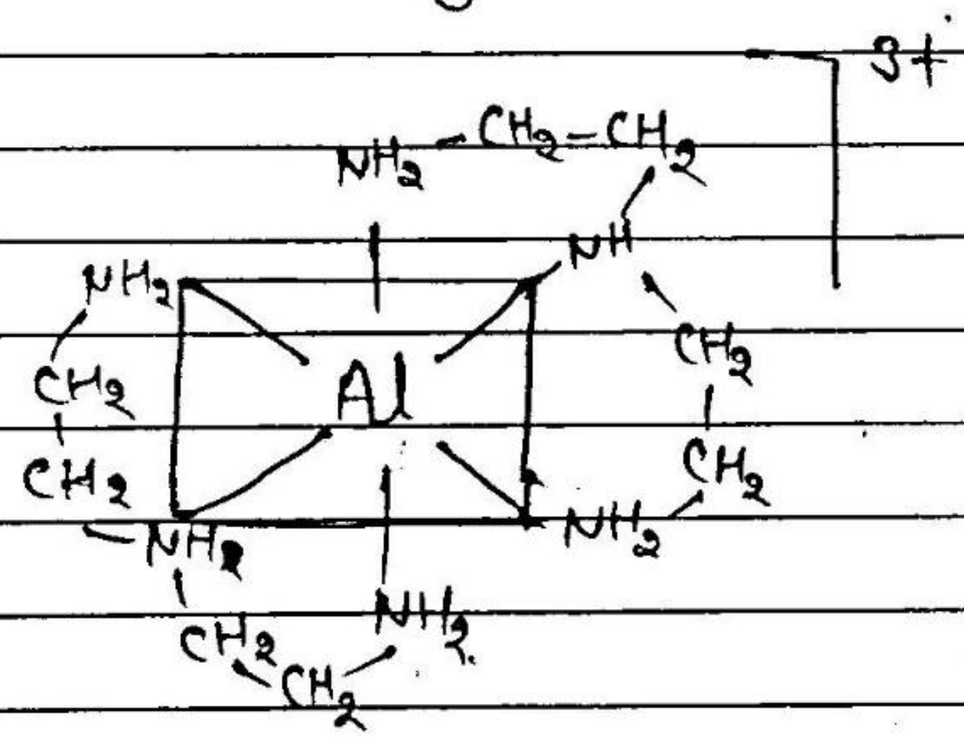
(iv) $[NiCl_4]^{2-} + DMG \longrightarrow [Ni(DMG)] + 4Cl^-$

कणों की संख्या = 2 (S₁) — dimethyl — कणों की संख्या = 5 (S₂)



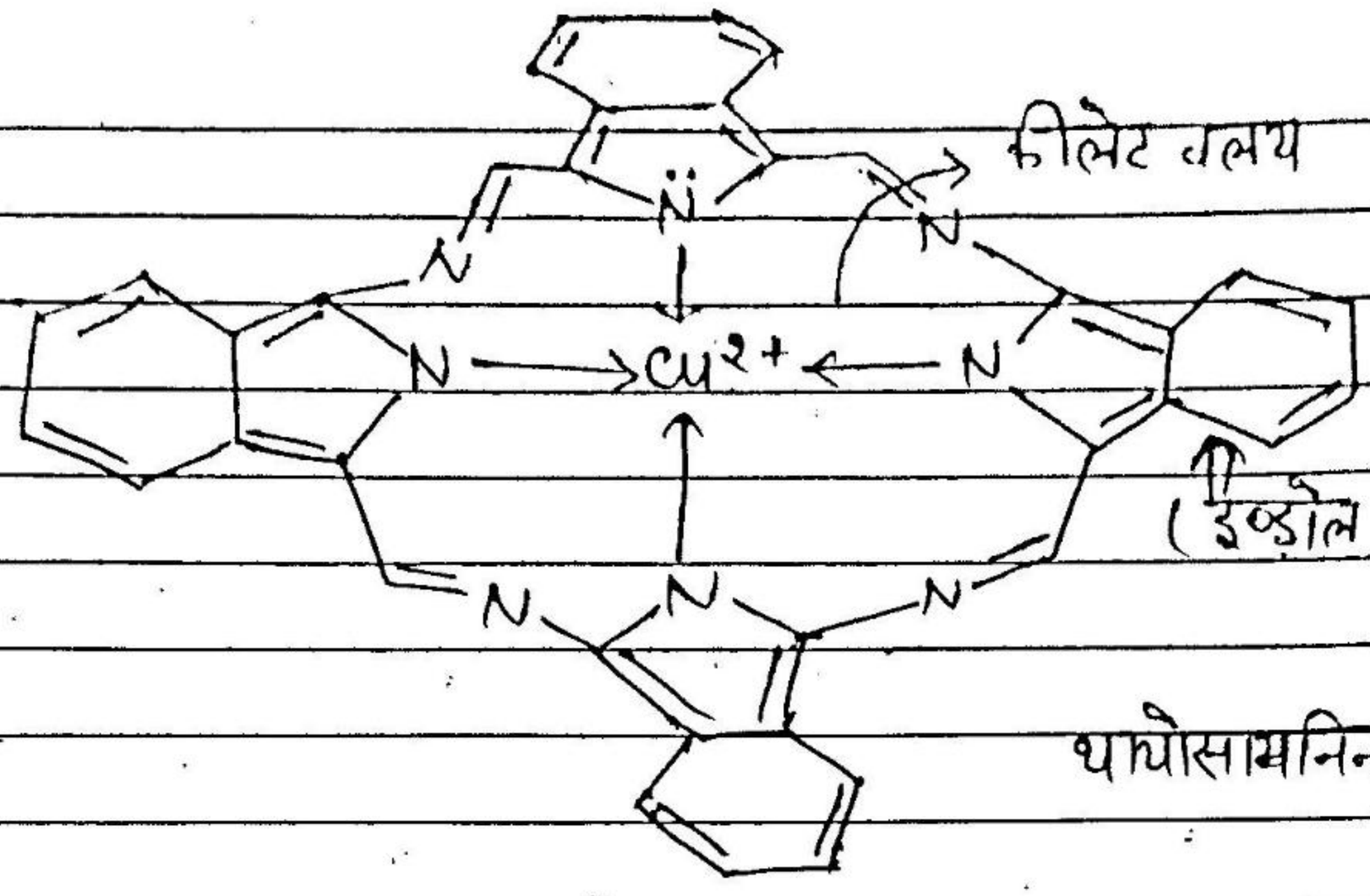
$\Delta S = S_2 - S_1 = +ve$

(v) $[Al(dien)_2]^{3+}$
(diethylene triamine)



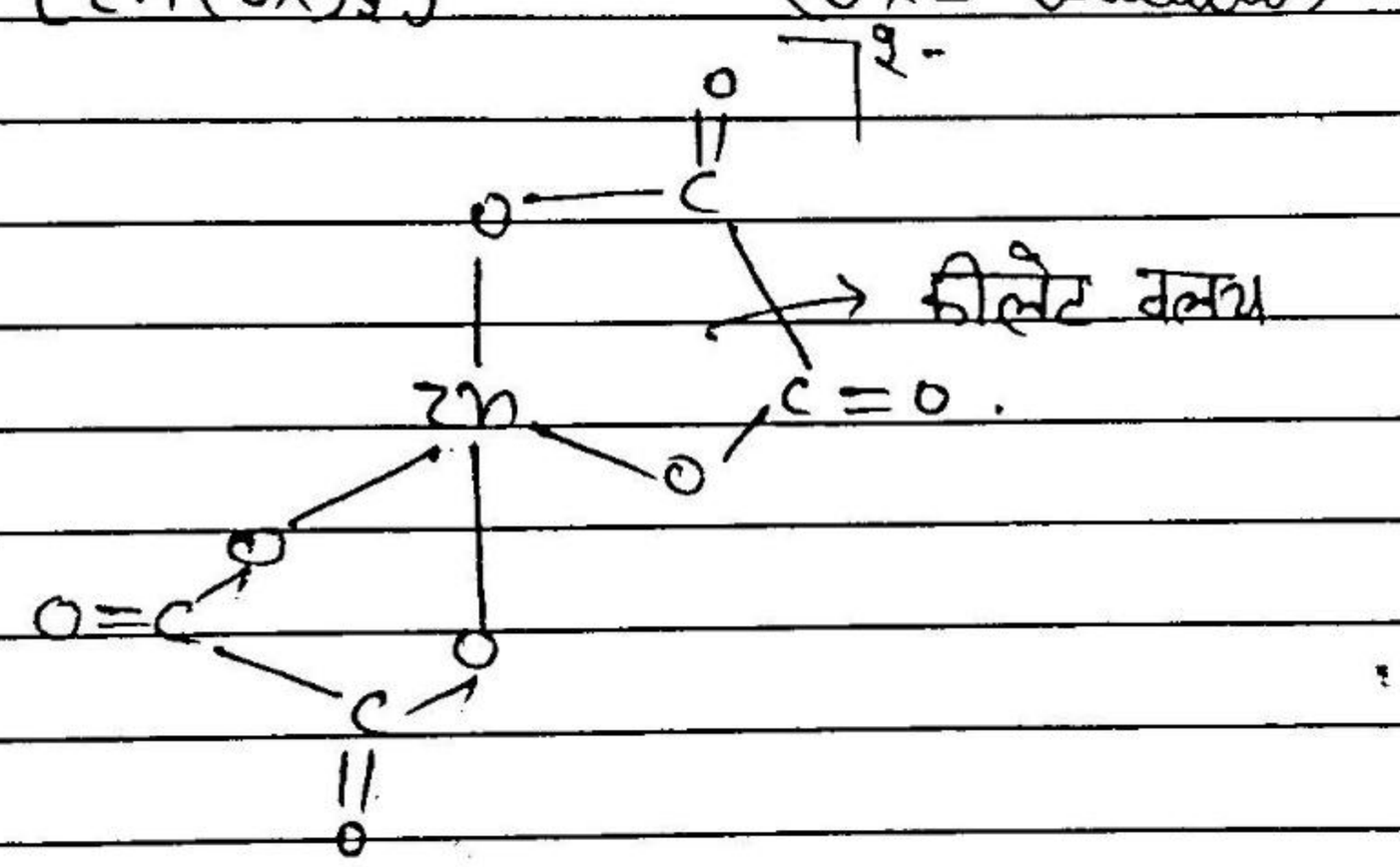
(vi) चैलोसायनीन में कॉपर वलय पायी जाती है। जिसमें इण्डोल उपस्थित होता है।

संरचना — P.T.O.

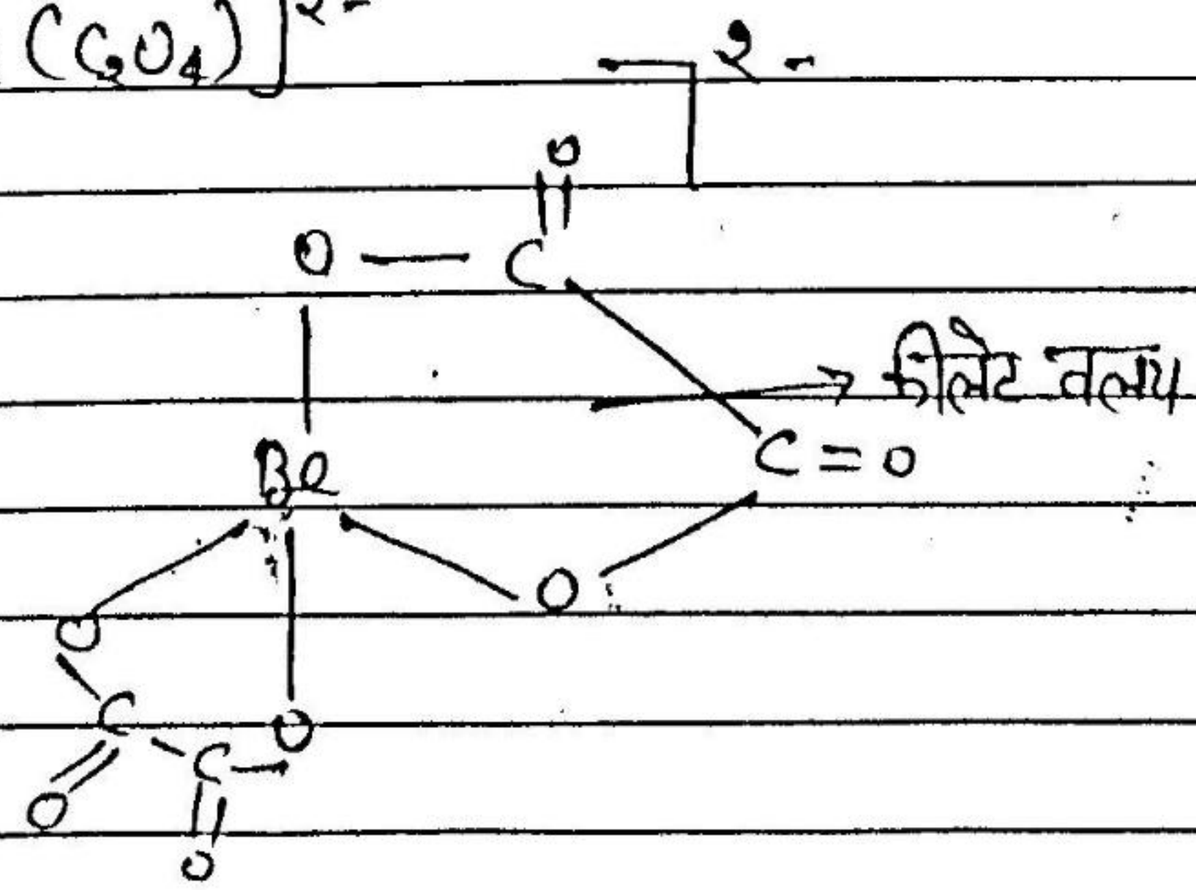


थायोसायनिन Cu(II) संकुल

vii) $[Zn(ox)_2]^{2-}$ (ox = oxalato)



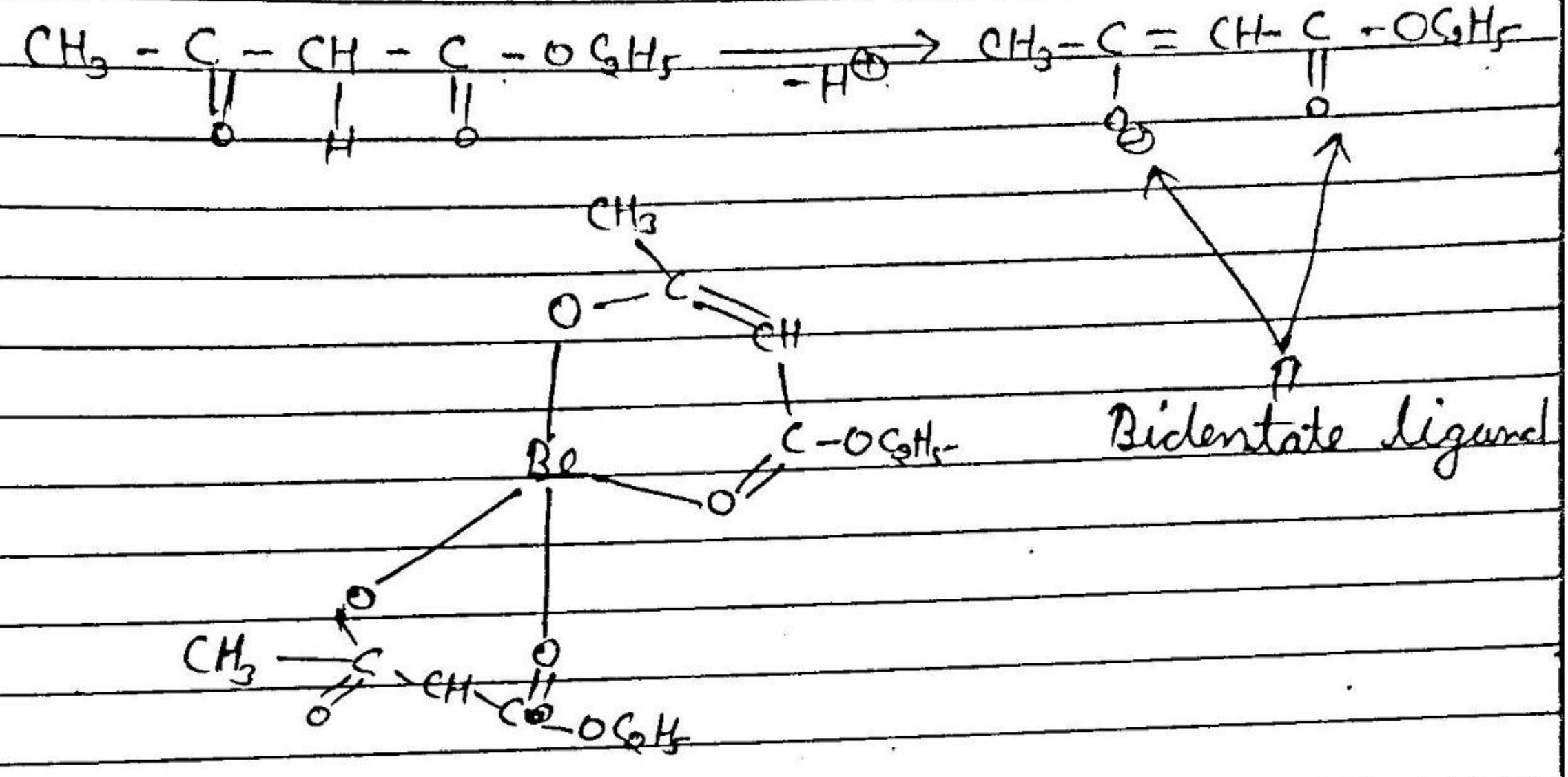
viii) $[Be(C_2O_4)]^{2-}$



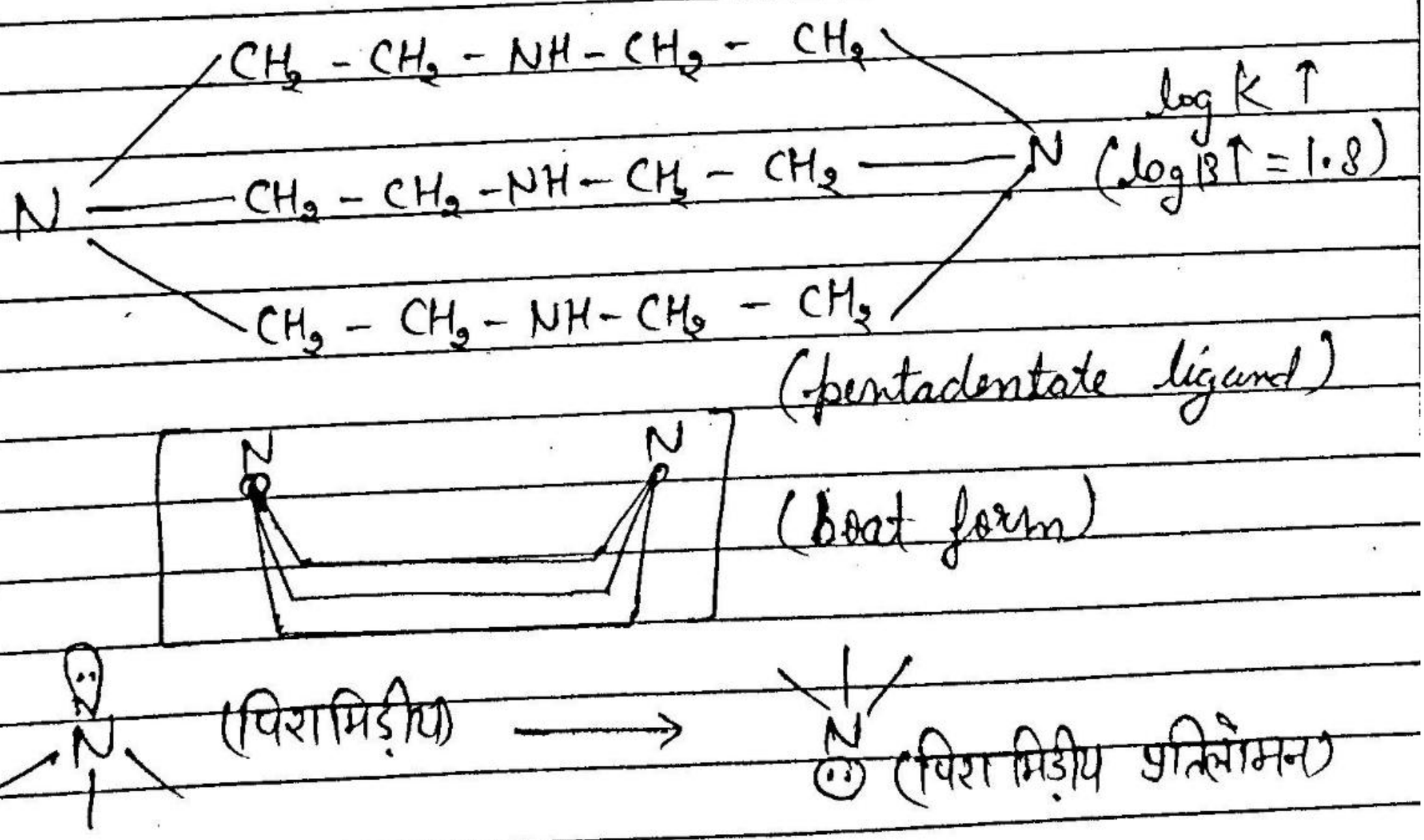
Page No.
Date

(ix) [Be (acac)$_2$]

(acac = ऐसीटो ऐसीटिक ऐसिड)



(iv) समाधीस्थ लिगेण्ड :-



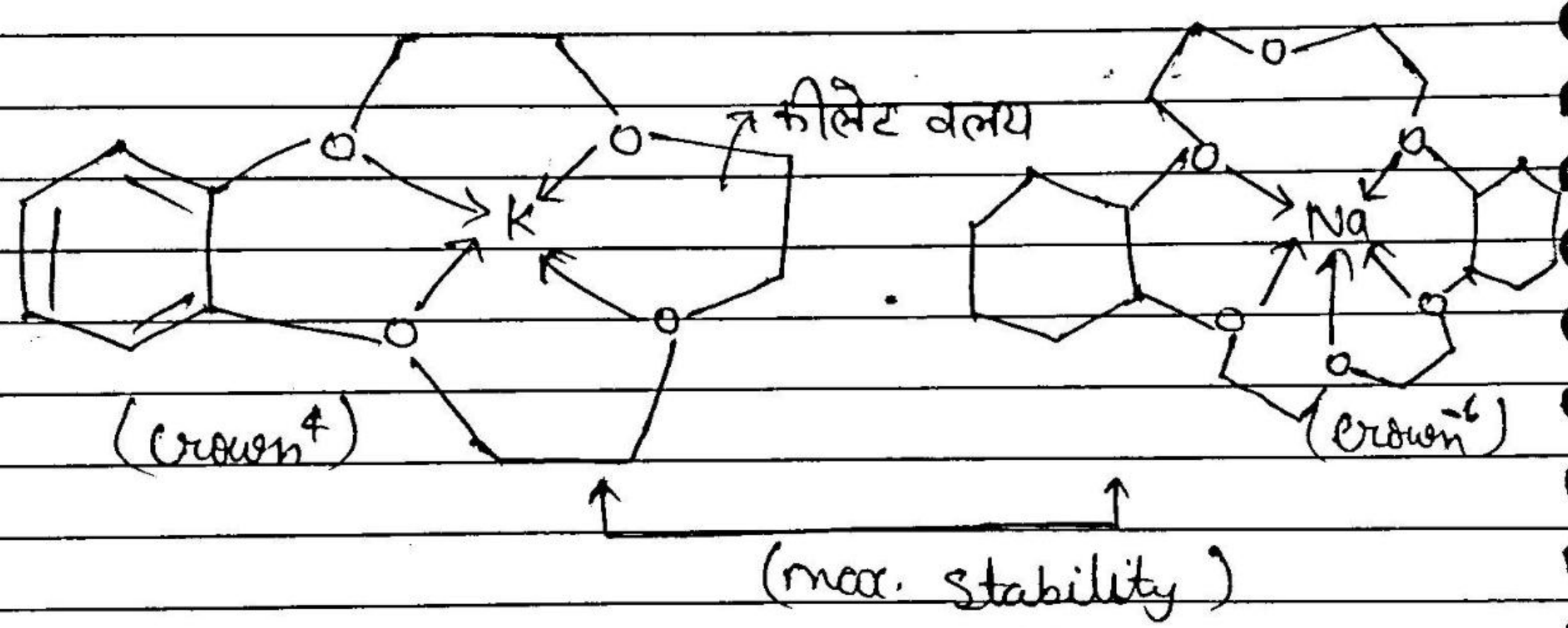
→ नाइट्रोजन व ऐपीलीन समाधीस्थ लिगेण्ड का निर्माण करते है।

→ जब समाधीस्थ लिगेण्ड धातु से जुड़ता है तो अधिकतम ऊर्जा उत्सर्जित होती है क्योंकि नाइट्रोजन में पिरामिडीय प्रतिलोमन पाया जाता है।

→ पिरामिडीय प्रतिलोमन को रोकने पर अधिकतम ऊर्जा उत्सर्जित होती है।

अतः समाधीस्थ लिगेण्ड के कारण $\log \beta$ का मान भी बढ़ जाता है। जिससे अधिकतम स्थायित्व प्राप्त होता है।

(v) टेम्प्लेट प्रभाव -



→ टेम्प्लेट प्रभाव, ऑक्सीजन लिगेण्ड के लिये लागू होता है।

→ जब ऑक्सीजन लिगेण्ड s-ब्लॉक की धातुओं के साथ जुड़ता तो टेम्प्लेट वलय का निर्माण होता है।

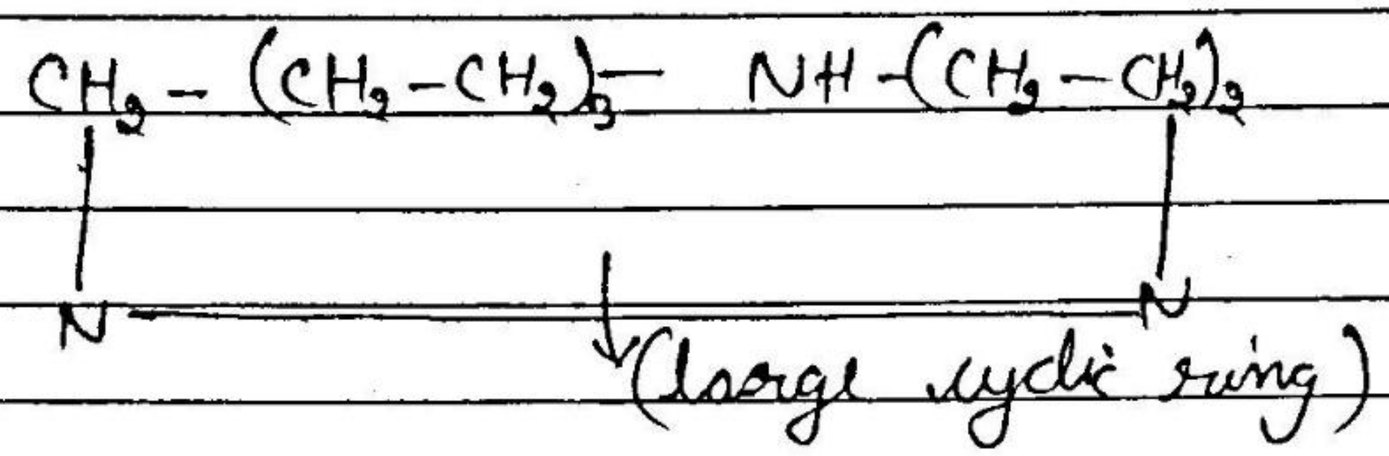
→ टेम्प्लेट वलय केवल तापमान द्वारा प्रभावित होती है।

→ टेम्प्लेट वलय के निर्माण के प्रभाव को टेम्प्लेट प्रभाव कहते हैं।

Page No.
Date

दीर्घचक्रीय प्रभाव -

→ ऐलीफेटिक श्रृंखला से अधिक प्रभावी चक्रीय वलय होती हैं।
→ यदि साइक्लो वलय का आकार अधिक हो तो तनाव कम पाया जाता हैं।
→ यदि बड़े आकार की वलय धातु से जुड़ती हैं तो अधिकतम स्थायित्व प्राप्त होता है।



(vi) मासूम लिगेण्ड -

→ वे लिगेण्ड जिनकी ऑक्सीकरण अवस्था नियत रहती हैं। मासूम लिगेण्ड कहलाते हैं। F- मासूम लिगेण्ड कहलाता हैं।

→ वे लिगेण्ड जिनकी ऑक्सीकरण अवस्था परिवर्तित होती रहती हैं अमासूम लिगेण्ड कहलाते हैं।

→ नाइट्रोसिल लिगेण्ड अमासूम लिगेण्ड कहलाते हैं क्योंकि इसमें 0, -1, +1 ऑक्सीकरण अवस्था पायी जाती हैं।

→ मासूम लिगेण्ड मे कठोर व मृदु पायी जाती हैं।
→ यदि मासूम लिगेण्ड सहजीवन की पालना करता हैं तो अधिकतम स्थायित्व प्राप्त होता हैं उदाहरण के लिए कठोर- मासूम लिगेण्ड, कठोर धातु के साथ जुड़ने पर सहजीवन पाया जाता हैं जिससे अधिकतम स्थायित्व प्राप्त होता हैं।

→ यदि मृदु मासूम लिगेण्ड कठोर धातु से आबंधित होता है तो सहजीवन नही पाया जाता है। जिससे स्थायित्व घट जाता है।

$F^{\ominus} \longrightarrow -1$ → मासूम लिगेण्ड

H → +1, −1 Cl → +1, −1, +3, +5, +7 Br → +1, −1, +3, +5, +7 I → +1, −1, +3, +5, +7	→ परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था ⇓ अमासूम लिगेण्ड

मासूम लिगेण्ड सहजीवन की पालना करता है।

मासूम लिगेण्ड
- कठोर
- मृदु

Hard + hard = सहजीवन उपस्थित
(metal) (मासूम लिगेण्ड) ⇓ अधिकतम स्थायित्व

Hard + Soft = सहजीवन अनुपस्थित
(metal) (मासूम लिगेण्ड)

वर्ग समतलीय ज्यामिती में प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं :-

→ वर्ग समतलीय ज्यामिती विशेष प्रकार की प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं दर्शाता है।

→ सामान्यत: प्रतिस्थापन अभिक्रियाऐं तीन भागों में विभाजित की जाती है।

→ धातुओं के d^n इलैक्ट्रॉनिक विन्यास में वर्ग समतलीय ज्यामिती पायी जाती है।

→ कुछ धातुएँ जैसे - Ni(II), Co(II), Mn(II), Pt(II), Au(III), Ir(I), Rh(III) Pd(II) वर्ग समतलीय ज्यामिती में पाये जाते हैं।

→ जब एक लिगेण्ड उपसहसंयोजक आवरण के दूसरे लिगेण्ड को प्रतिस्थापित कर देता है, तो अभिक्रिया, प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहलाती है।

(A) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया -

→ ऋणावेशित लिगेण्ड, दूसरे ऋणावेशित लिगेण्ड को हटा देते है तो ऐसी अभिक्रिया, नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहलाती है।

Eg:- $[Pt\,CH_3Cl(PPh_3)_2] + I^{\ominus} \xrightarrow{-Cl^{\ominus}} [Pt\,CH_3I(PPh_3)_2]$

(B) इलैक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया -

→ जब धनावेशित लिगेण्ड उदासीन या आवेशित लिगेण्ड को प्रतिस्थापित कर देता है तो अभिक्रियाएँ, इलैक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहलाती है।

Eg:-
$[Pt(CH_3)Cl(SR_2)_2] + NO^{\oplus} \xrightarrow{-Cl^{\ominus}} [Pt(NO)(CH_3)(SR_2)_2]$

(C) योगात्मक प्रकार की प्रतिस्थापन अभिक्रिया - → larger size of metal

Eg:-
$[Pd\,Cl\,NH_3\{Si(CH_3)_3\}_2] \xrightarrow{Cl^{\ominus}} [Pd\,Cl_2\,NH_3\{Si(CH_3)_3\}_2]$

↓ तियोजन

Page No.
Date

नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रकार -

→ नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ, छद्म प्रथम कोटि अभिक्रिया की पालना करती हैं।

$$T-M(L_1)(L_2)-X + L' \longrightarrow T-M(L_1)(L_2)-L' + X$$

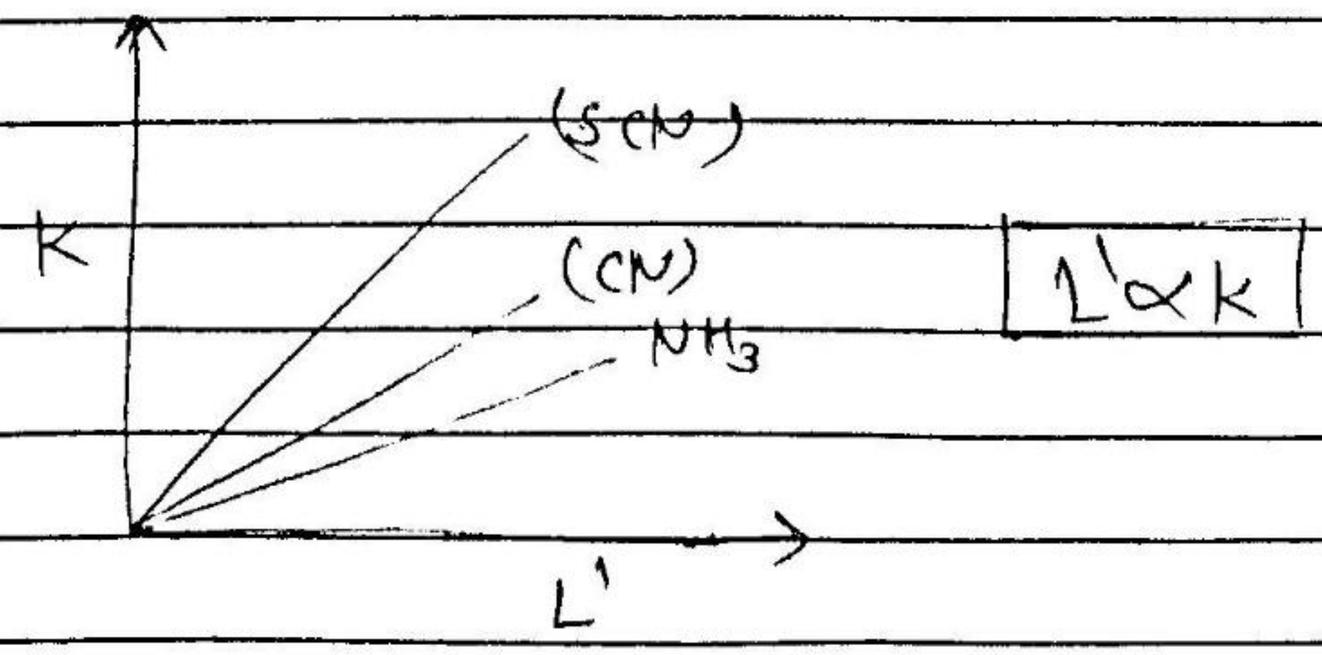
(आक्रमणकारी लिगेण्ड)

T = विपक्ष लिगेण्ड
X = वियोजनी लिगेण्ड

अभिक्रिया दर $= K[MLL_1TX]^1$
$=$ first order kinetics

→ अकार्बनिक नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ आक्रमणकारी लिगेण्ड की सांद्रता पर निर्भर नहीं करती हैं। इसलिए इन अभिक्रियाओं को छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रिया कहते हैं।

→ परंतु कमरे के तापमान पर दर नियतांक आक्रमणकारी लिगेण्ड की सांद्रता से प्रभावित होता है। [प्रायोगिक] इसलिए दर नियतांक व लिगेण्ड की सांद्रता के मध्य आरेख, सीधी रेखा प्राप्त होती है।



Page No.
Date

नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन के प्रकार (चार प्रकार)

(a) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन सहस्थित अभिक्रिया

प्रथम - बंध का निर्माण
द्वितीय - बंध वियोजन

→ इस अभिक्रिया में पहले लिगेण्ड, बंध का निर्माण करता है उसके बाद उप-सहसंयोजक आवरण से लिगेण्ड वियोजित होता है।

(b) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन सहजीवन अन्तः परिवर्तन अभिक्रिया

→ इस अभिक्रिया में बंध निर्माण, बंध वियोजन की तुलना में महत्वपूर्ण होता है।

प्रथम - बंध निर्माण
द्वितीय - बंध वियोजन

(c) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन वियोजनी अभिक्रिया

प्रथम - बंध वियोजन
द्वितीय - बंध निर्माण

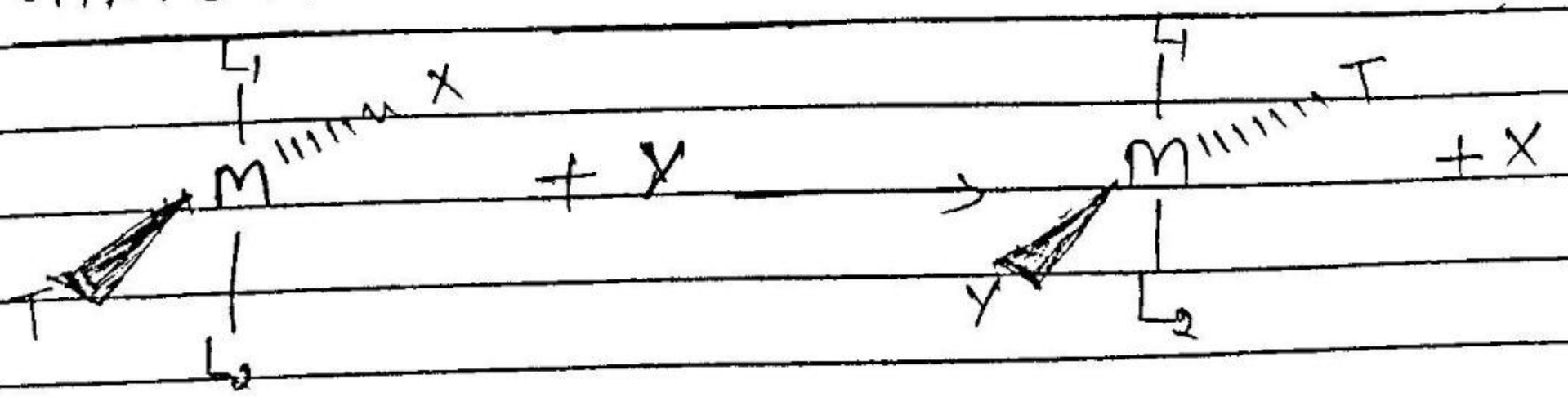
→ इस अभिक्रिया के पहले पद में लिगेण्ड, बंध वियोजन के द्वारा धातु पर धनावेश उत्पन्न करता है व दूसरे पद में आक्रमणकारी लिगेण्ड, धातु पर आक्रमण करता है।

(d) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन वियोजनी अन्तः परिवर्तन

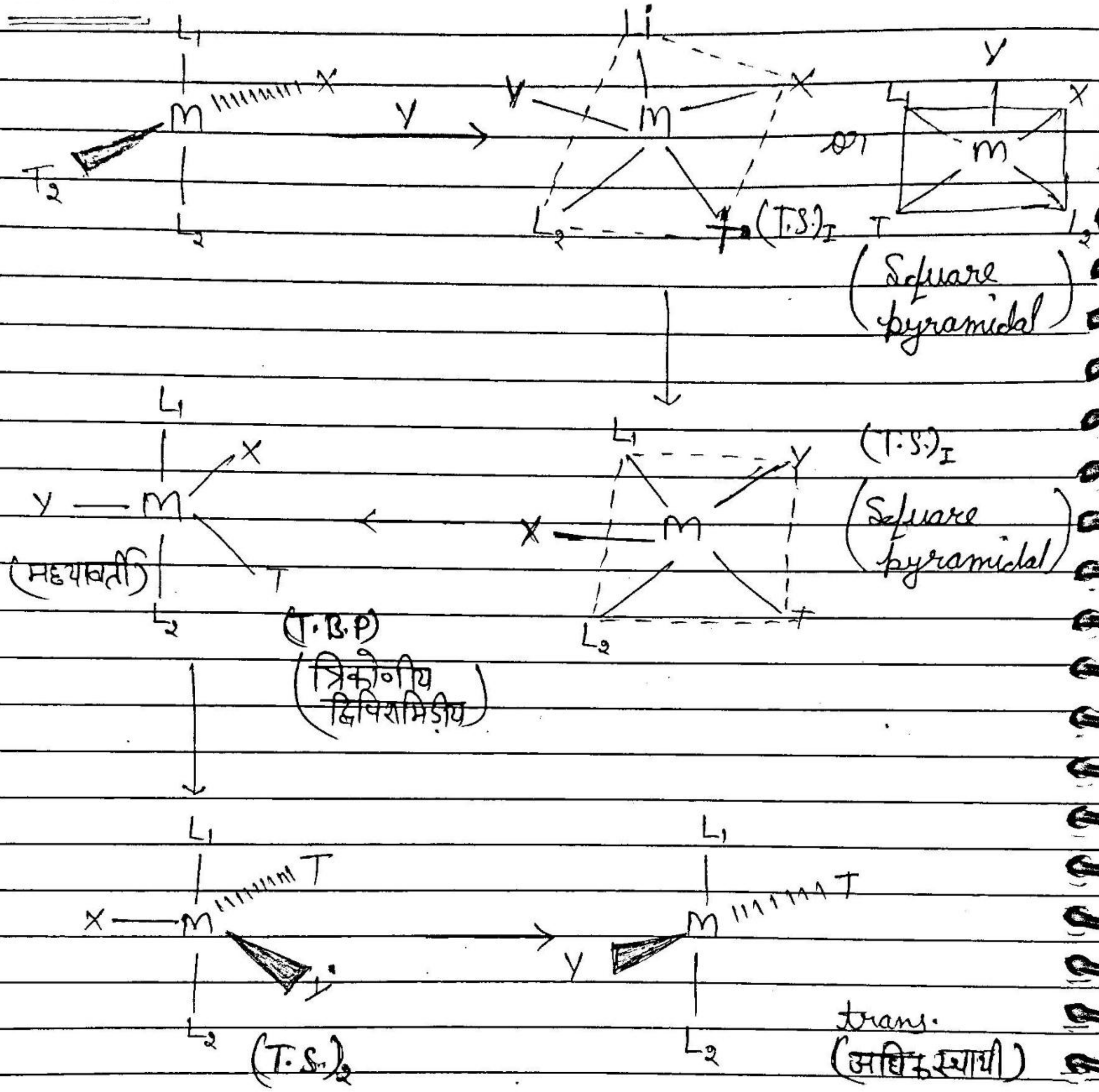
→ बंध वियोजन, बंध निर्माण की तुलना में अधिक महत्वपूर्ण स्थायी होता है।

प्रथम - बंध वियोजन
द्वितीय - बंध निर्माण

(a) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन सहस्थित अभिक्रिया की क्रियाविधि -



क्रियानिधि -



→ अभिक्रिया दो पद में उपस्थित होती है।

→ अभिक्रिया के पहले पद में आक्रमणकारी लिगेन्ड विपरीत ओर से आक्रमण करता है। तो वर्गाकार पिरामिडीय संक्रमण अवस्था का निर्माण होता है। जिसमें अधिकतम प्रतिकर्षण पाया जाता है।

→ प्रतिकर्षण के कारण $(T.S.)_I$ की ऊर्जा बढ़ जाती है।

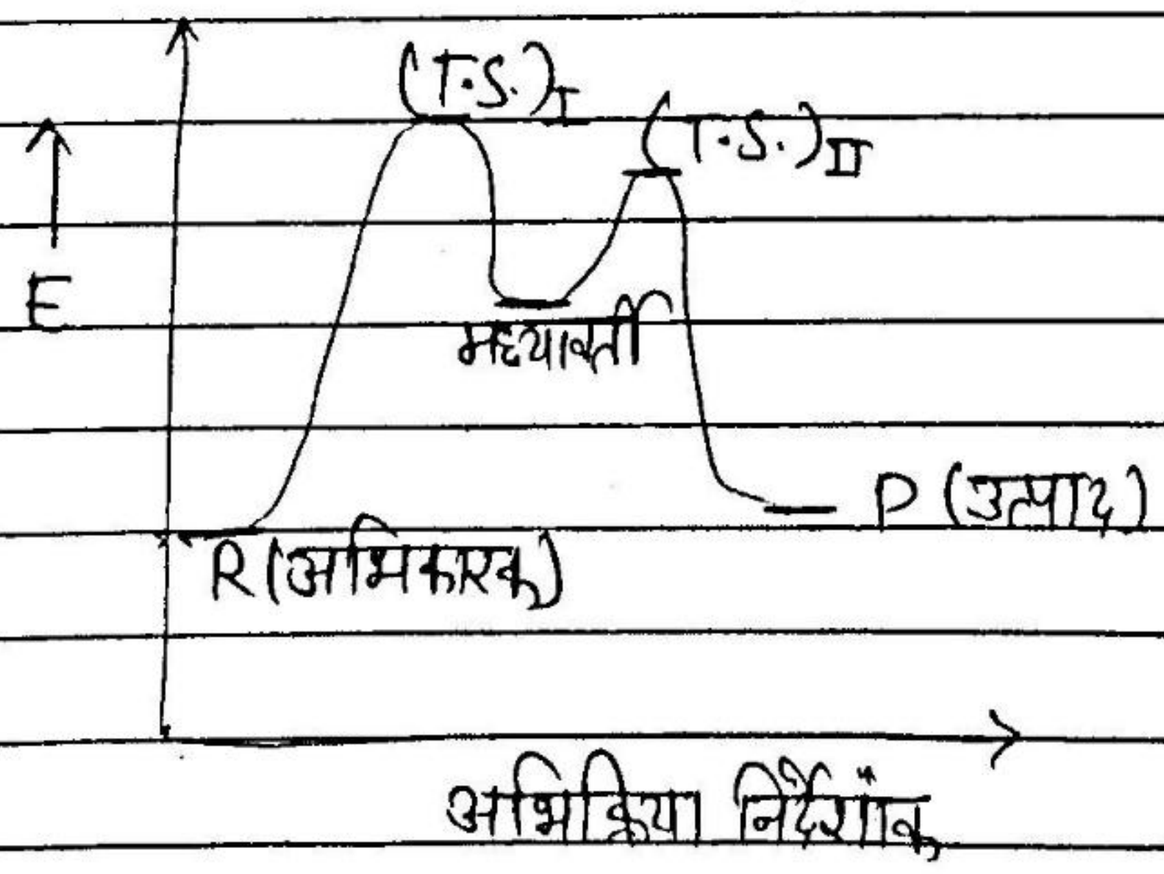
→ वर्गाकार पिरामिड़ीय ज्यामिती पुर्नविन्यास के द्वारा दूसरी वर्गाकार पिरामिड़ीय ज्यामिती में परिवर्तित होती है। परंतु ऊर्जा अप्रभावित रहती है।

→ अभिक्रिया के दूसरें पद में वर्गाकार पिरामिड़ीय ज्यामिती कुछ ऊर्जा का उत्सर्जन कर त्रिकोणीय द्विपिरामिड़ीय मध्यावर्ती में परिवर्तित हो जाती है।

→ त्रिकोणीय द्विपिरामिड़ीय ज्यामिती, असमतलीय अवस्था का निर्माण करती है। व ऊर्जा को बढ़ा देती है। जिसे $(T.S.)_{II}$ कहते है।

→ अभिक्रिया के अन्त में X लिगेन्ड वियोजित होकर पुनः वर्गाकार समतलीय ज्यामिती प्राप्त करता है।

ऊर्जा ⇒ $(T.S.)_I > (T.S.)_{II} >$ मध्यावर्ती



Page No.
Date

अभिक्रिया की क्रियाविधि की निर्भरता -

→ धातु संकुल की प्रकृति
→ धातु संकुल की क्रियाशीलता
→ आक्रमणकारी लिगेण्ड की प्रकृति
→ विपक्ष प्रभाव (trans. effect)

Imp Imp
विपक्ष प्रभाव :- (trans. effect)

ट्रांस- प्रभाव → जब वर्गाकार समतलीय ज्यामिती में आक्रमणकारी लिगेण्ड के कारण विपक्ष स्थिति से लिगेण्ड का प्रतिस्थापित हो जाना, ट्रांस प्रभाव कहलाता है।

ट्रांस प्रभाव की क्रियाविधि व सिद्धान्त -

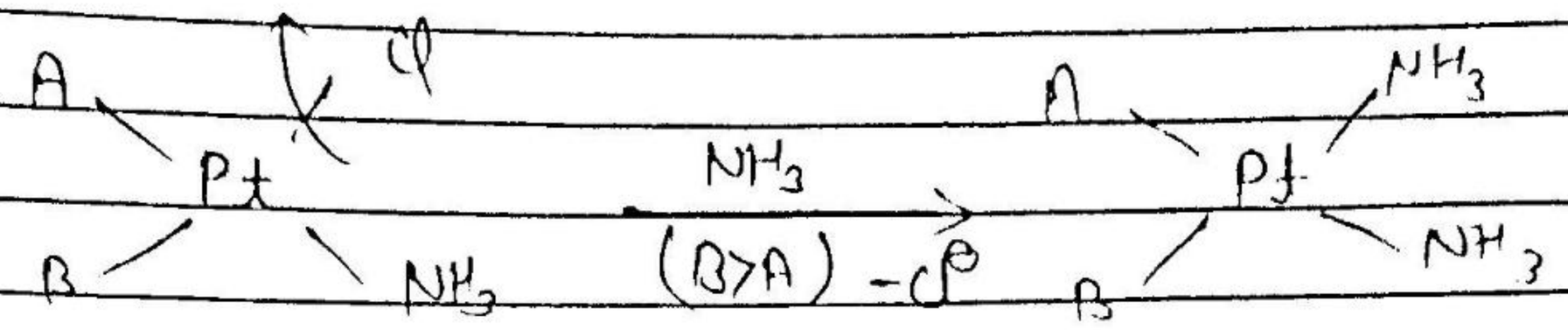
→ जब $[PtCl_4]^{2-}$ की अभिक्रिया अमोनिया से करवायी जाती है। तो दो प्रकार के उत्पाद प्राप्त होते हैं।
→ इसी तरह से $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ की अभिक्रिया Cl लिगेण्ड से करवायी जाती है तो दो प्रकार के उत्पाद प्राप्त होते हैं।

→ जिसमें एक उत्पाद अधिक मात्रा में तथा दूसरा उत्पाद कम मात्रा में बनता है।
→ ट्रांस प्रभाव, ट्रांस प्रबलता पर निर्भर करता है।
→ वे लिगेण्ड जिनकी ट्रांस प्रबलता अधिक होती है उसके सामने वाले लिगेण्ड प्रतिस्थापन होते हैं।

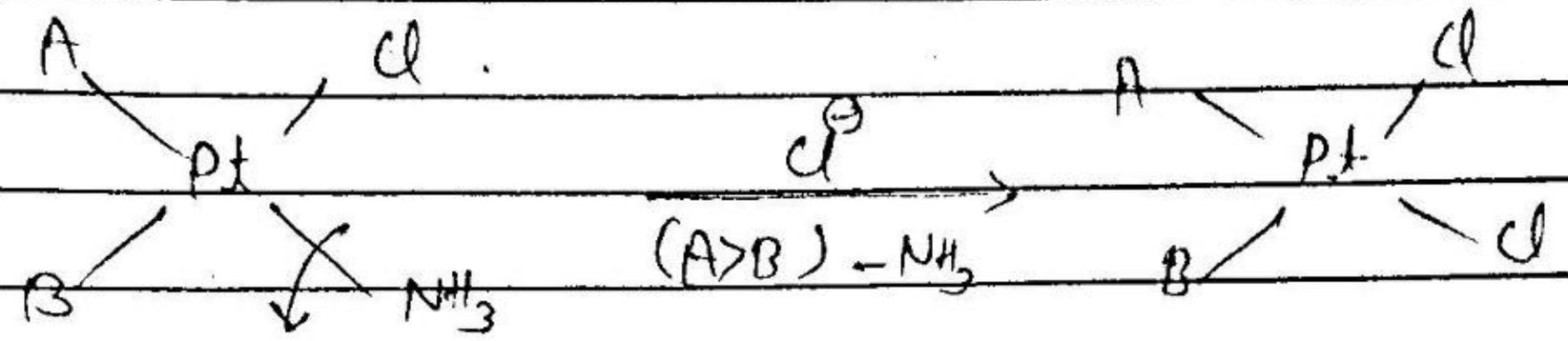
order of trans. effect -
[$CN^{\ominus}$, CO, NO, $CH_2=CH_2$ > $H^{\ominus}$ > $CH_3^{\ominus}$ > $C_6H_5^{\ominus}$ > SR_2 > $NO_2^{\ominus}$, $SO_3^{\ominus}H$ > $I^{\ominus}$ > $SCN^{\ominus}$ > $Br^{\ominus}$ > $Cl^{\ominus}$ > PR_3, PPH_3 > NR_3 > NH_3 > en]

Page No.
Date

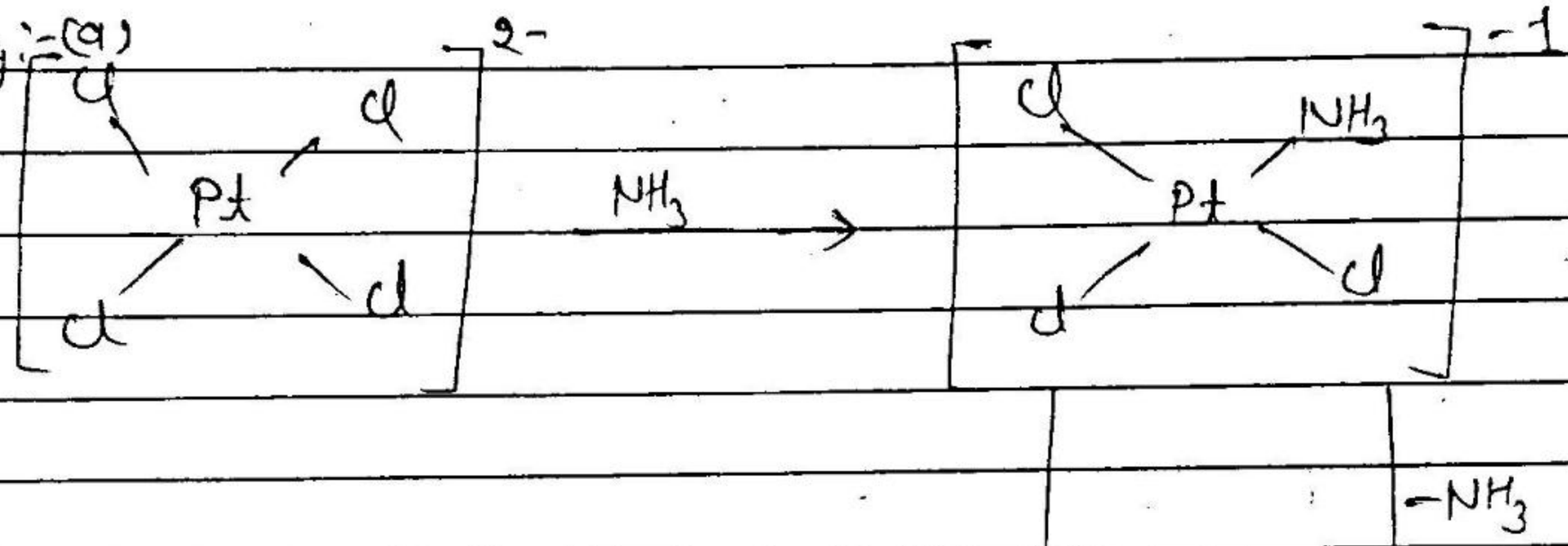
(i)

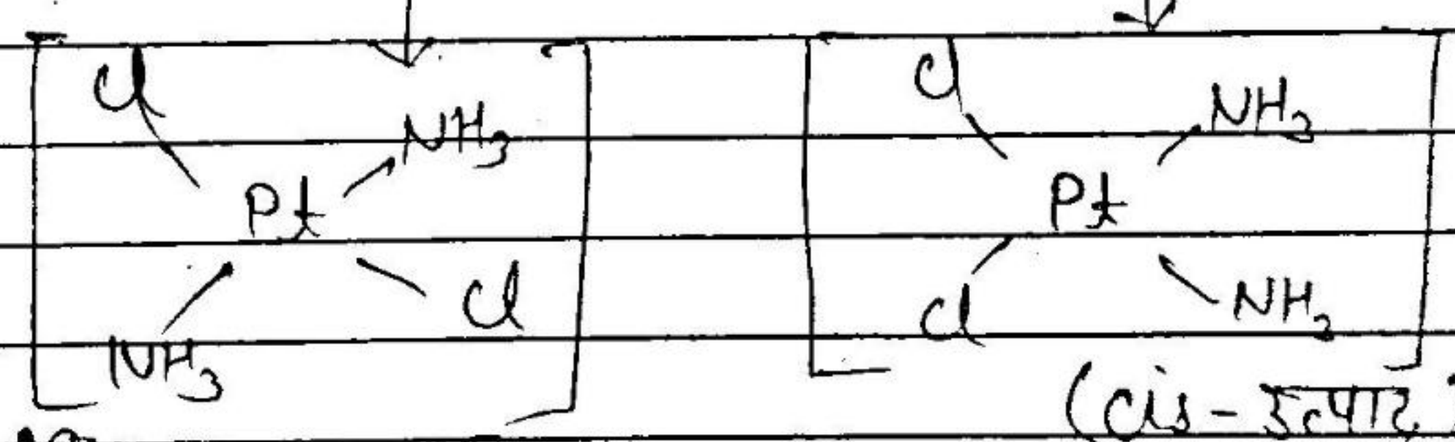


(ii)



Eg:-(a)

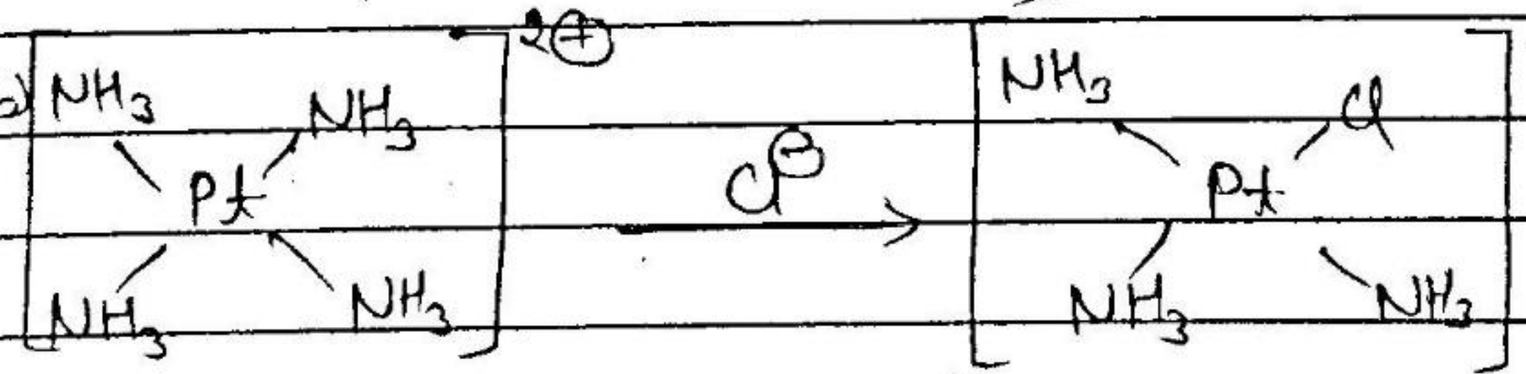


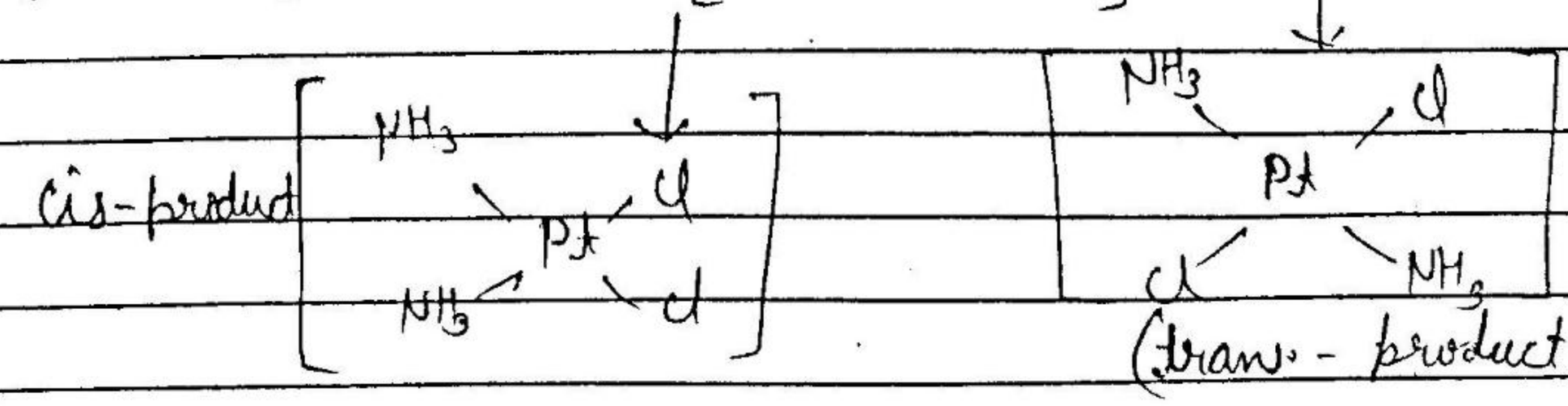


(trans. isomer)

(cis - isomer)

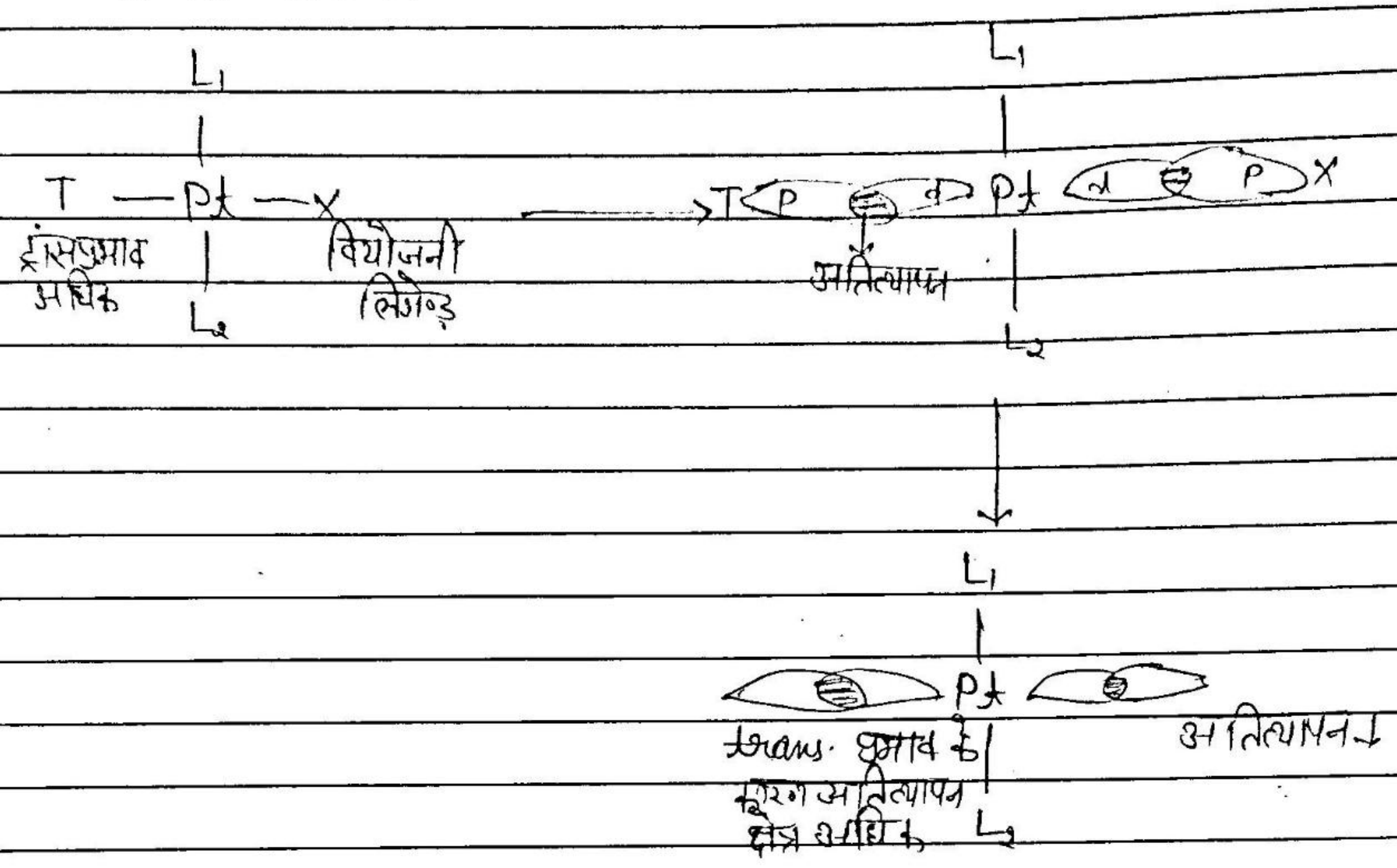
Eg:(b)





(trans - product)

→ वे लिगेण्ड जिनका ट्रांसप्रभाव अधिक होता है, उनकी ध्रुवणता भी अधिक होती है।



ट्रांस प्रभाव के सिद्धान्त :-

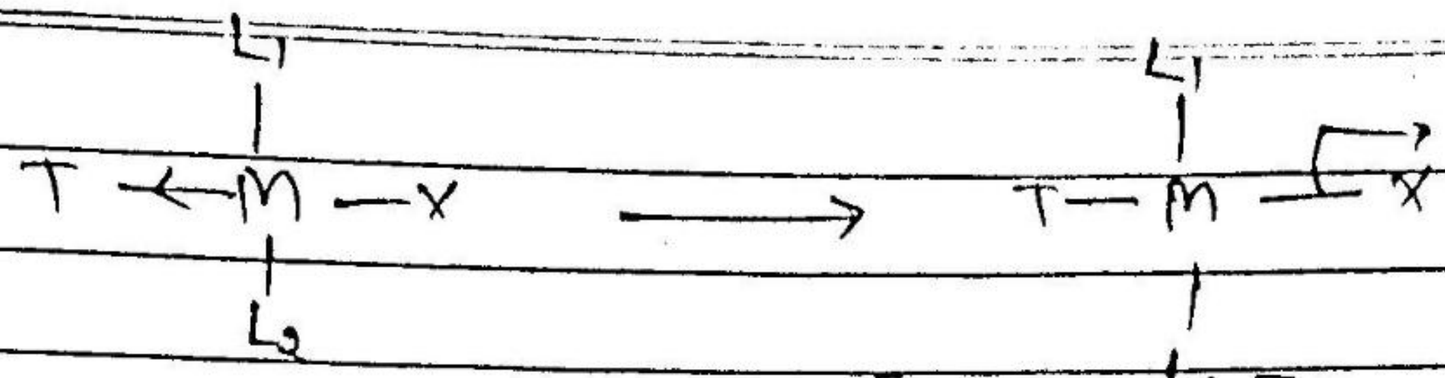
(i) ध्रुवणता सिद्धान्त
(ii) आबंधन सिद्धान्त

(i) ध्रुवणता सिद्धान्त -

ध्रुवणता सिद्धान्त बंध लंबाई पर आधारित है।

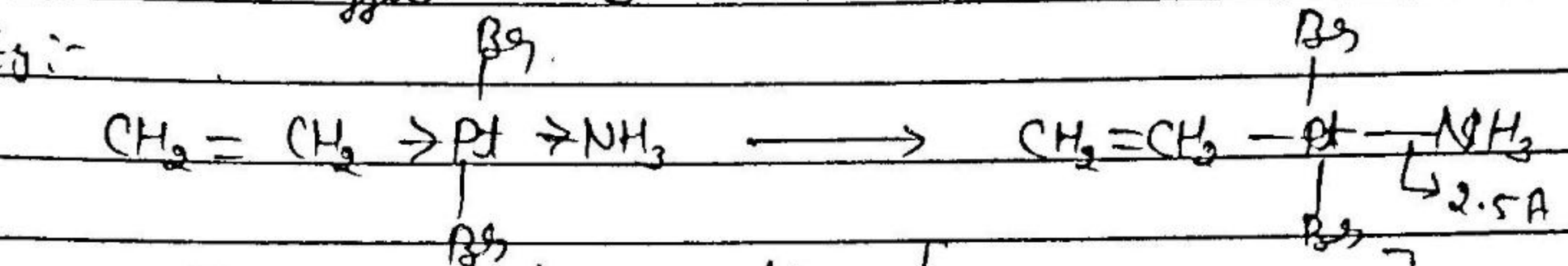
→ ट्रांस प्रभाव के कारण विपक्ष स्थिति पर उपस्थित लिगेण्ड की बंध लंबाई बढ़ जाती है। अर्थात् बंध लंबाई बढ़ने के साथ बंध दुर्बल हो जाते है।

→ ट्रांस प्रभाव के कारण विपरीत स्थिति में उपस्थित लिगेण्ड प्रतिस्थापन अभिक्रिया देते है। क्योंकि दुर्बल बंध आसानी से वियोजित हो जाते है।

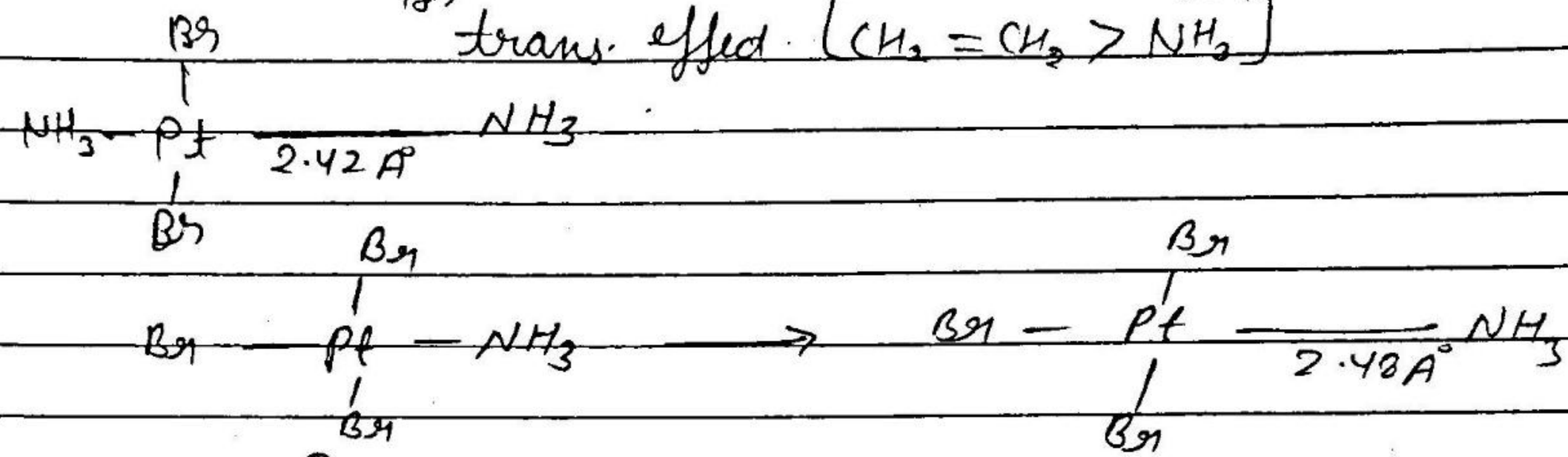


trans. effect – [T > L > L_2]

Eg:-



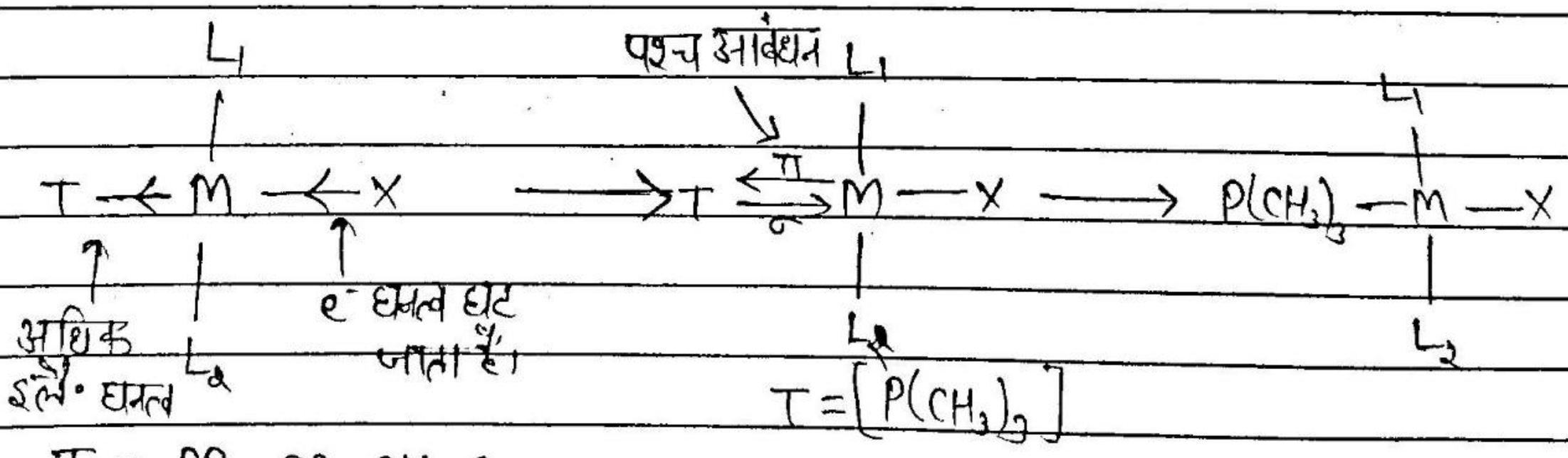
trans. effect [$CH_2 = CH_2 > NH_3$]



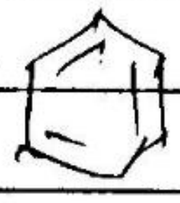
π - आबंधन सिद्धान्त –

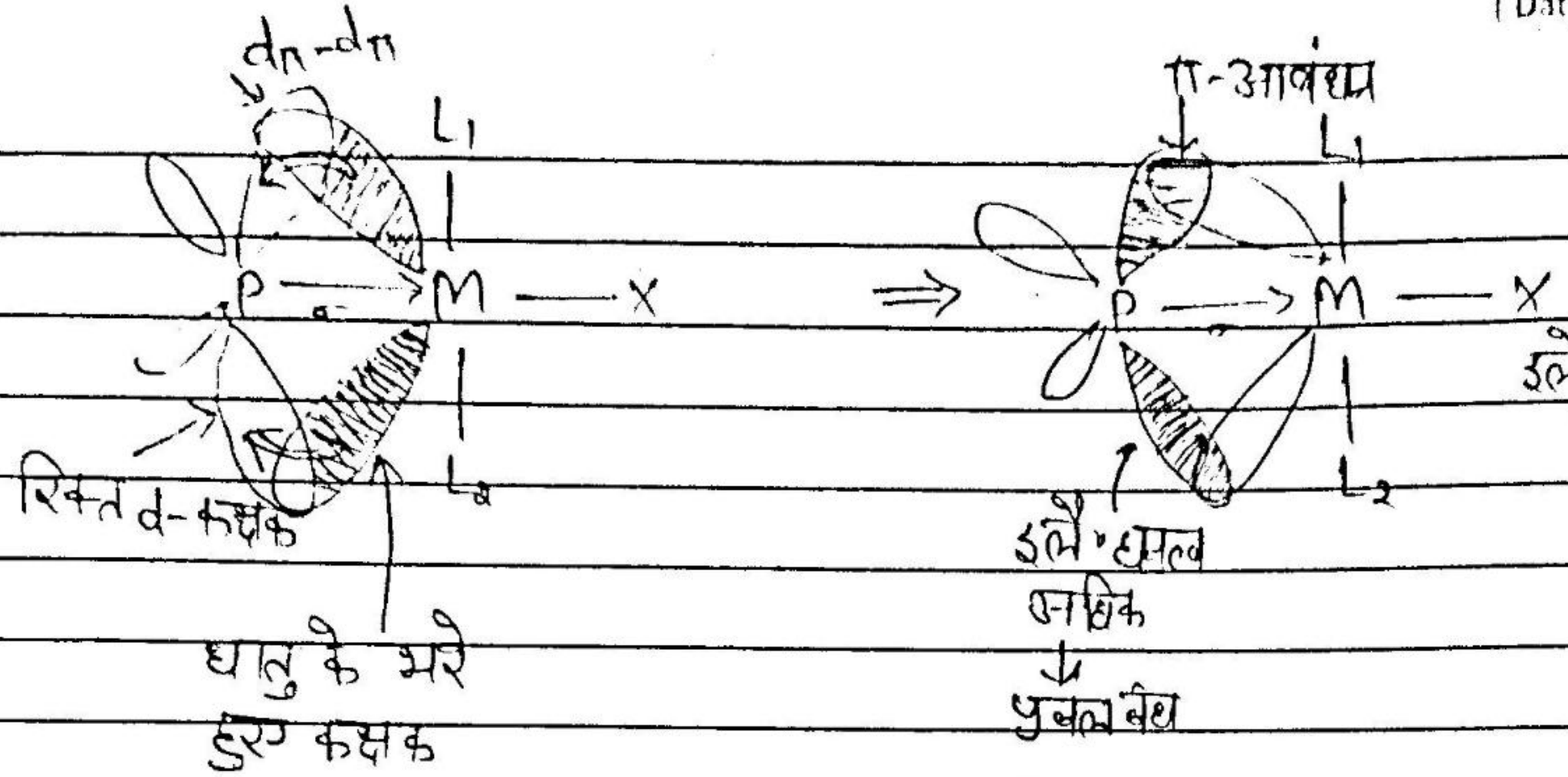
→ वे लिगेण्ड जिनमें रिक्त d-कक्षक पाया जाता है या रिक्त p-कक्षक पाया जाता है, धातु के साथ π-आबंध का निर्माण करते हैं।

→ यदि लिगेण्ड में π-बंध उपस्थित हो तो भी π-आबंध में भाग लेते हैं।



T = PR_3, SR_2, CN, CO,

$CH_2 = CH_2$,  etc



→ यदि ट्रांस प्रभाव दर्शाने वाले लिगेण्ड में रिक्त d-कक्षक या π-बंध उपस्थित हो तो विपरीत दिशा में उपस्थित लिगेण्ड की ओर से इलैक्ट्रॉनों को आकर्षित कर लेता है।

→ जिससे इलैक्ट्रॉनिक घनत्व का मान बढ़ जाता है। व बंध प्रबल सामर्थ्य दर्शाता है।

→ सामान्यतः पश्च आबंधन में भाग लेने वाले लिगेण्ड इलैक्ट्रॉनिक घनत्व को बढ़ा लेते हैं।

→ यदि लिगेण्ड में d-कक्षक रिक्त हो तो $d_\pi - d_\pi$ अतिव्यापन पाया जाता है।

→ यदि लिगेण्ड में p-कक्षक रिक्त हो तो $d_\pi - p_\pi$ अतिव्यापन होता है।

→ विपरीत दिशा में उपस्थित बंध में इलैक्ट्रॉनिक घनत्व कम होने के कारण बंध दुर्बल हो जाता है।

अतः प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में भाग लेता है।

Page No.
Date

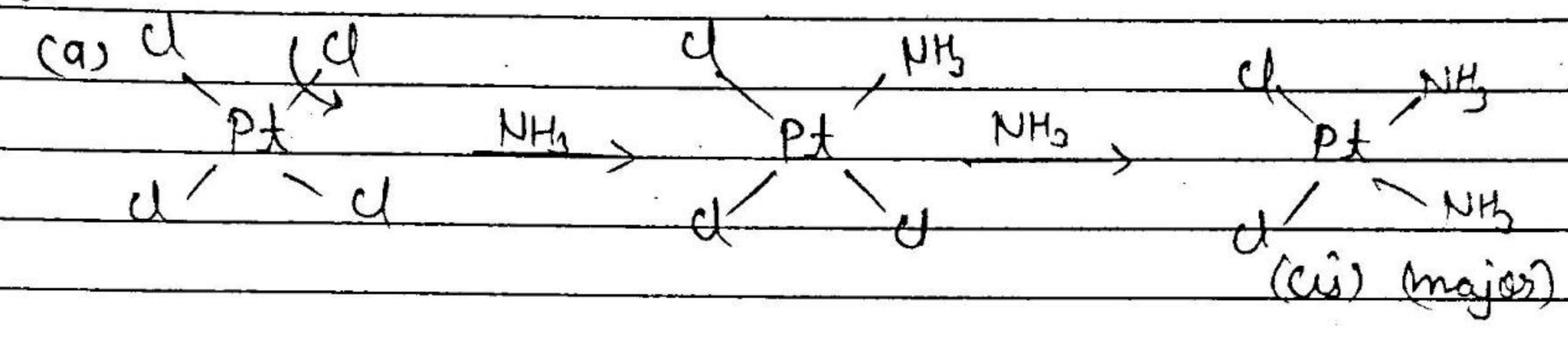
ट्रांस प्रभाव के अनुप्रयोग -

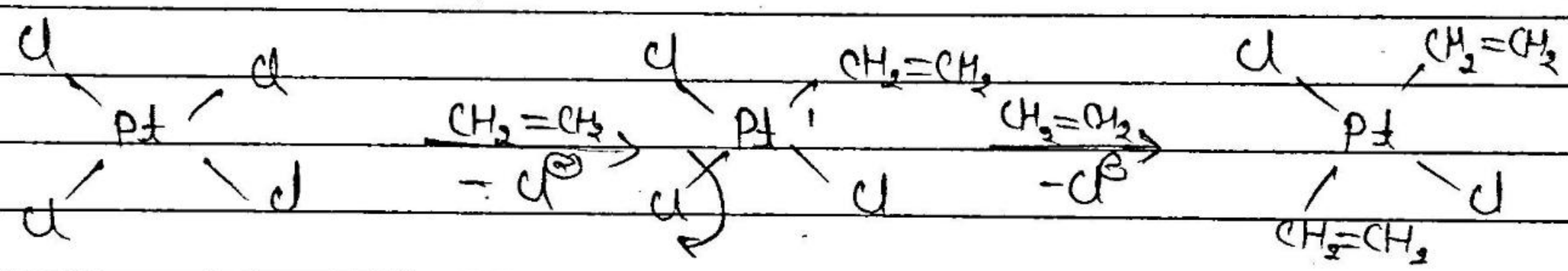
(i) cis व trans. यौगिक का निर्धारण -

यदि संकुल यौगिक में trans. प्रभाव का सामर्थ्य कम होती cis यौगिक का निर्माण होता है। इसके विपरीत trans. प्रभाव अधिक होने पर trans. यौगिक का निर्माण होता है।

Eg:-

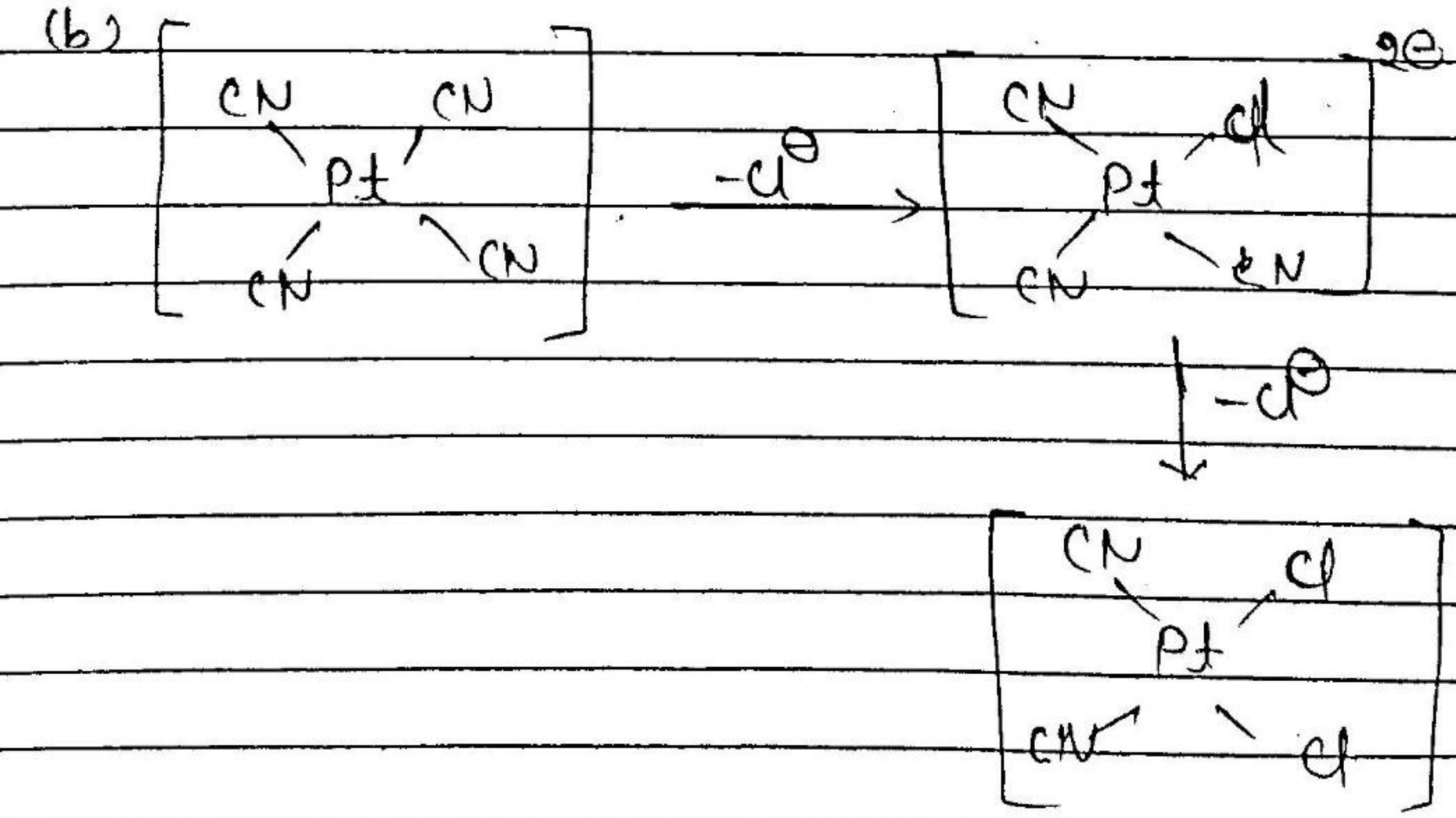
(a)





trans. (major)

(b)



Page No.
Date

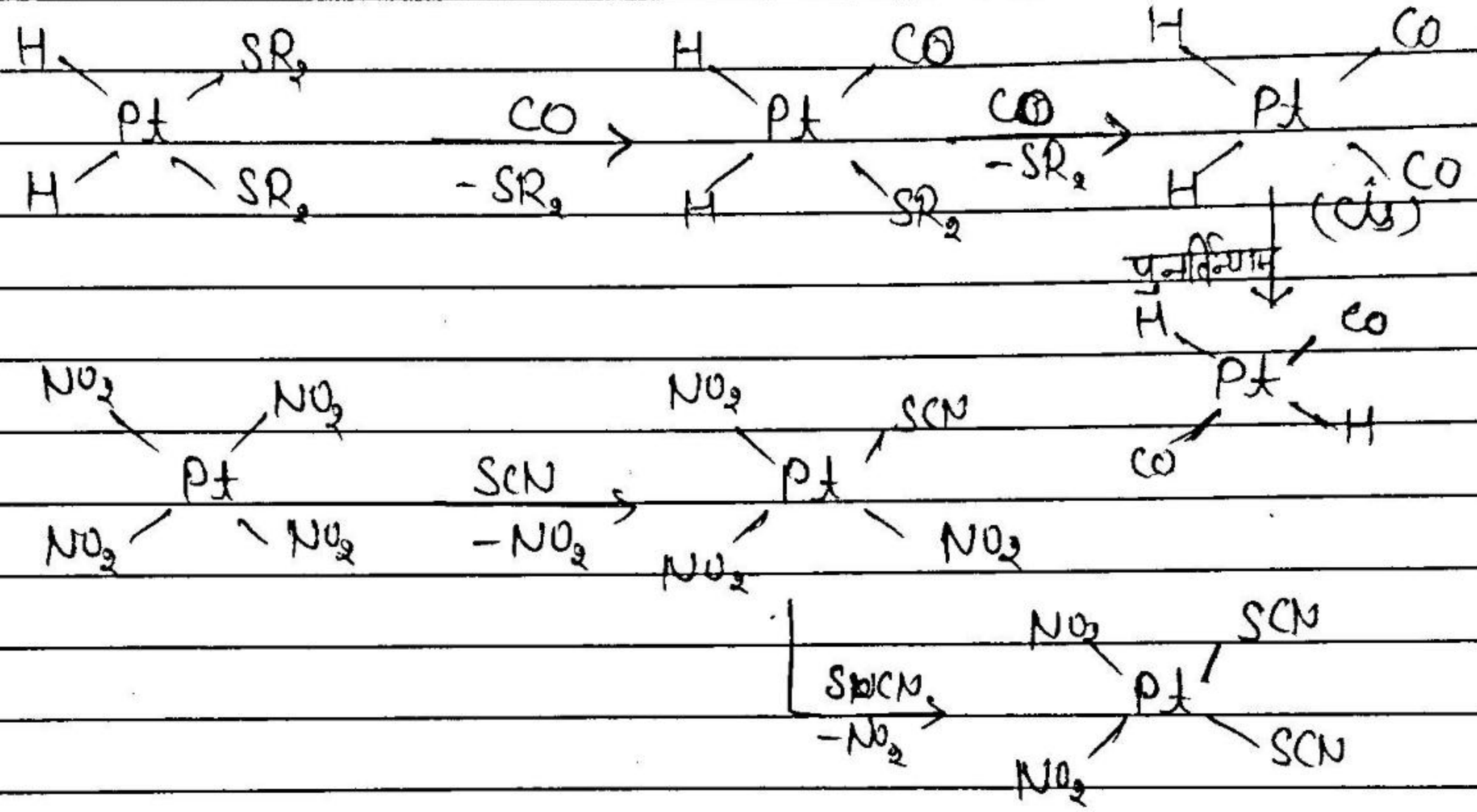
(ii) उत्पाद की मात्रा का निर्धारण -

→ यदि आक्रमणकारी लिगेण्ड का trans प्रभाव अधिक होता है तो उत्पाद अधिक प्राप्त होता है।

→ यदि आक्रमणकारी लिगेण्ड का trans. प्रभाव कम होता है तो उत्पाद की मात्रा घट जाती है।

Eg:-

(a)



→ यदि यौगिक में अलग-अलग trans. प्रभाव वाले लिगेण्ड जुड़े हो तो पुनर्विन्यास के द्वारा अधिक स्थायी उत्पाद का निर्माण होता है।

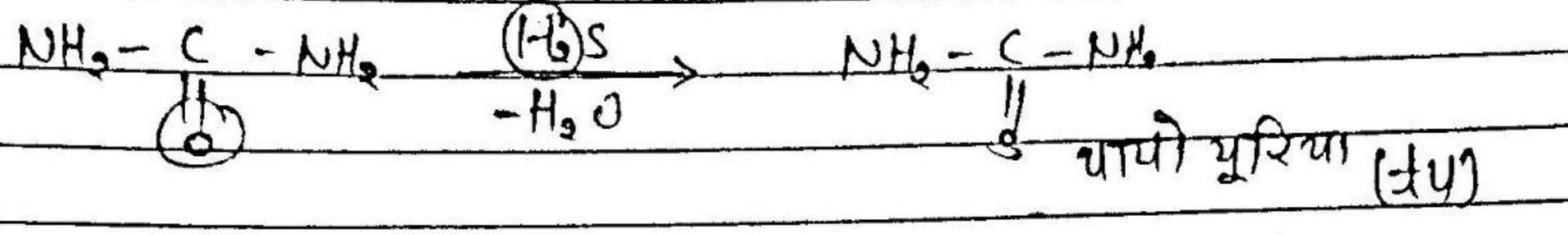
ट्रांस प्रभाव का परीक्षण -

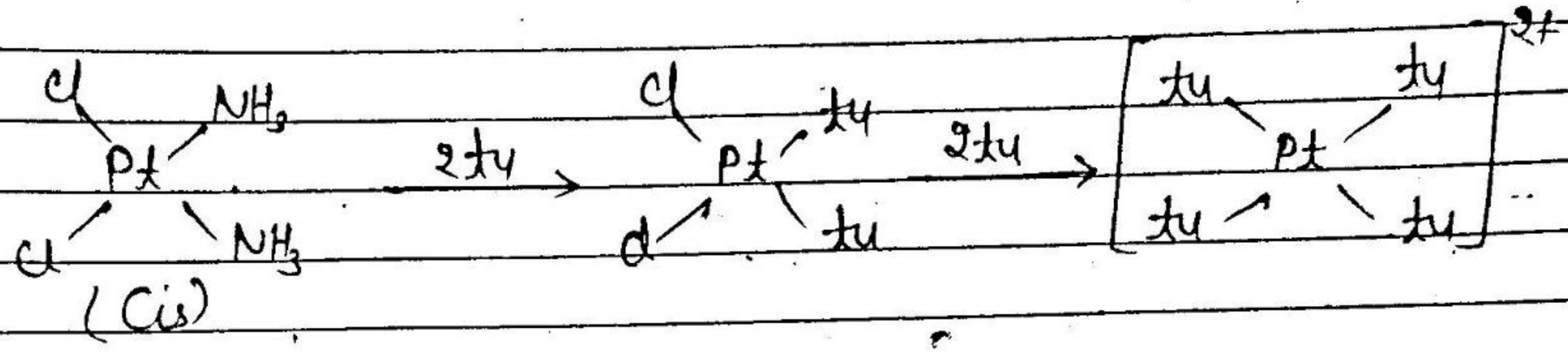
→ ट्रांस प्रभाव का विभेदन थायो यूरिया लिगेण्ड के द्वारा किया जाता है।

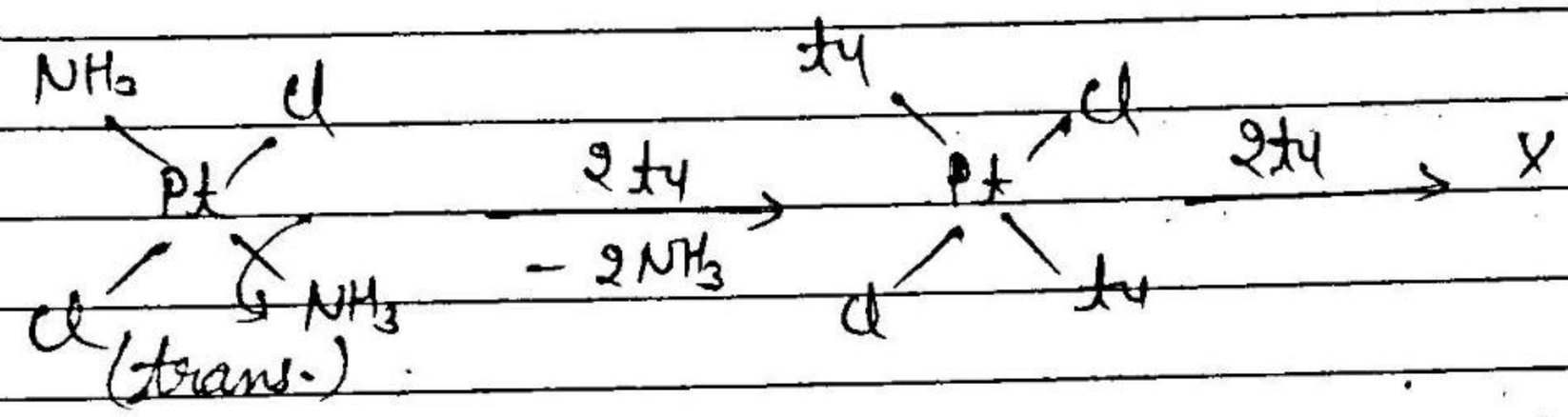
→ यदि cis अणु उपस्थित होता है तो थायो यूरिया सभी लिगेण्ड को प्रतिस्थापित कर देता है।

→ यदि trans अणु उपस्थित होता है तो केवल trans. स्थिति पर उपस्थित कम trans. वाले लिगेण्ड प्रतिस्थापित होते हैं।

थायो यूरिया का निर्माण -







इस परीक्षण को कुरनाकोव परीक्षण भी कहते हैं।

→ इस परीक्षण में थायो यूरिया के स्थान पर $S_2O_3^{2-}$ (थायोसल्फेट) को भी उपयोग में लिया जा सकता है।

अष्टफलकीय ज्यामिती में प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं :-

→ अष्टफलकीय ज्यामिती इलै. स्नेही प्रतिस्थापन व नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन दोनो अभिक्रिया दर्शाता है।

(A) इलैक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया -

→ जब धनावेशित धातु आयन उपसहसंयोजक आवरण में उपस्थित अन्य धातु आयन को प्रतिस्थापित कर देती है तो अभिक्रिया इलै. स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहलाती है।

Eg:- $[Co(H_2O)_6]^{3+} + Fe^{3+} \longrightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+} + Co^{+3}$
(इलै॰स्नेही)

(B) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया - (लिगेण्ड प्रतिस्थापन अभिक्रिया)

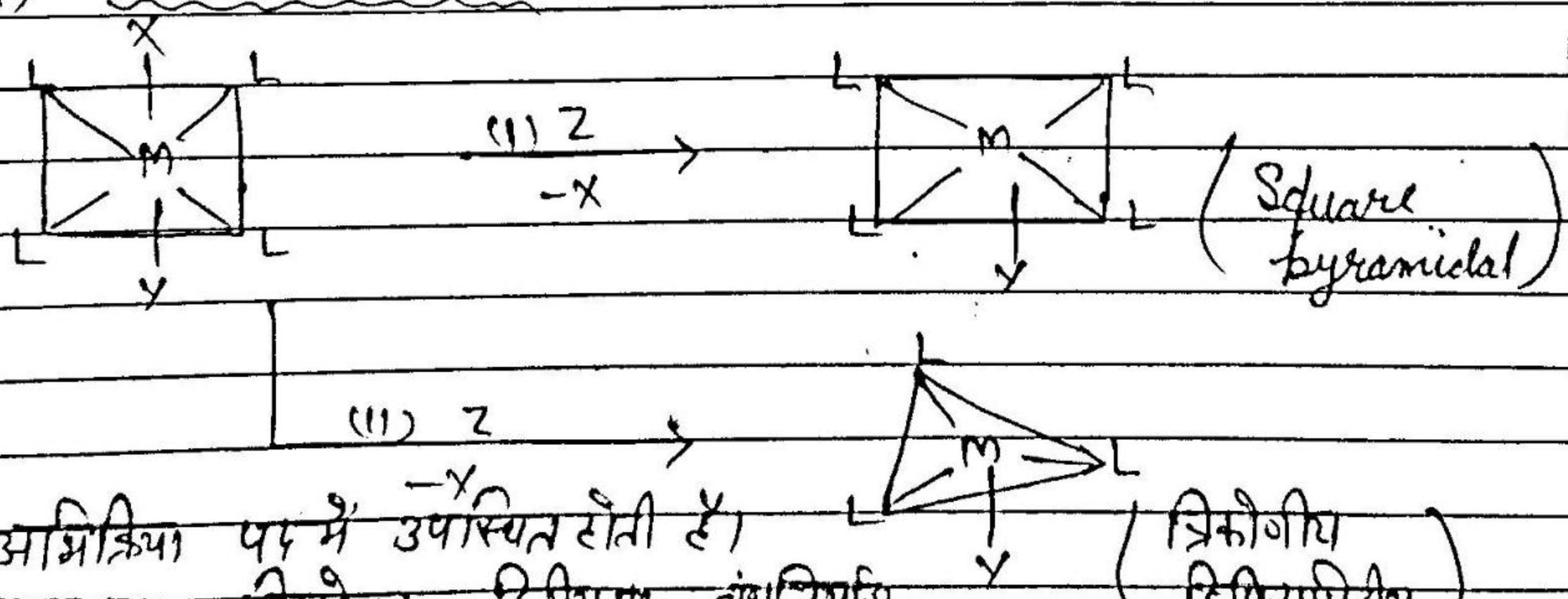
Eg:- $[Cr(Cl)_2(NH_3)_4]^{+} + 4CO \longrightarrow [CrCl_2(CO)_4]^{+} + 4NH_3$
(नाभिक स्नेही)

→ जब उदासीन या आवेशित लिगेण्ड उपसह संयोजक आवरण में उपस्थित उदासीन या आवेशित लिगेण्ड को प्रतिस्थापित कर देता है तो इस अभिक्रिया को नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहते हैं।

→ लिगेण्ड का व्यवहार नाभिक स्नेही होता है जबकि धातु आयन का व्यवहार इलैक्ट्रॉन स्नेही होता है।

→ अष्टफलकीय ज्यामिती में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं दो भागों में विभाजित की जाती है -
(a) एकाणुक अभिक्रिया / वियोजनी अभिक्रिया
(b) द्विअणुक अभिक्रिया / सहस्थित अभिक्रिया

(a) एकाणुक अभिक्रिया -



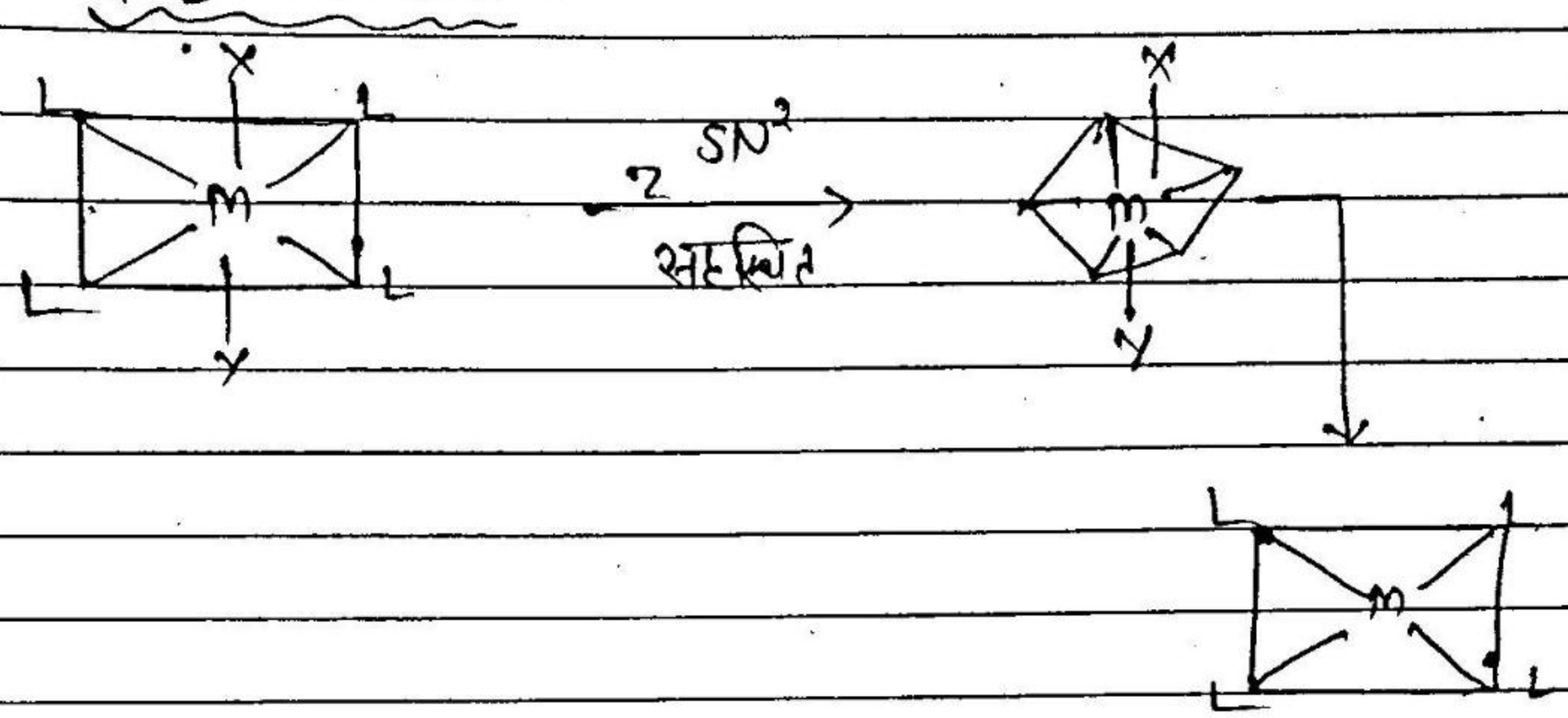
→ अभिक्रिया पद में उपस्थित होती है।
पहला पद - वियोजन, द्वितीय पद - बंधनिर्माण

अभिक्रिया की दर = $k[ML_4XY]^1$

= एकाणुक

→ इस अभिक्रिया में cis प्रभाव लागू होता है।

(b) द्विअणुक अभिक्रिया -

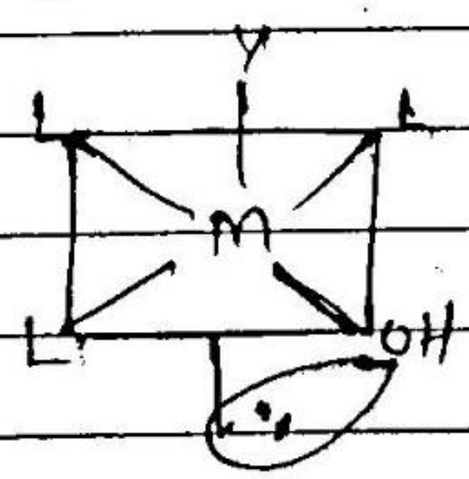


अभिक्रिया की दर = $k[ML_4XY]^1[Z]^1$

= द्विअणुक

★ cis प्रभाव -

→ यदि वर्गाकार पिरामिडीय ज्यामिती में OH, OR, NH_2, SH, NH इत्यादि लिगेण्ड उपस्थित हो तो इनके lp प्रतिस्थापन स्थिति से संयुग्मित हो जाते हैं। इसे cis प्रभाव कहा जाता है।



Ex:- → अष्टफलकीय ज्यामिती जल अपहरण व ऐनेकरण अभिक्रिया दर्शाती है।

Page No.
Date

→ जब अष्टफलकीय संकुल की अभिक्रिया H_2O लिगेण्ड से करवायी जाती है तो इस अभिक्रिया को जल अपघटन अभिक्रिया कहते हैं।

→ यदि ऋणावेशित लिगेण्ड H_2O को प्रतिस्थापित करता है - तो इस अभिक्रिया को ऐनेकरण अभिक्रिया कहते हैं।

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + OH^{\ominus} \xrightarrow[\text{ऐनेकरण}]{} [Fe(H_2O)_5OH]^{\oplus} + H_2O$$

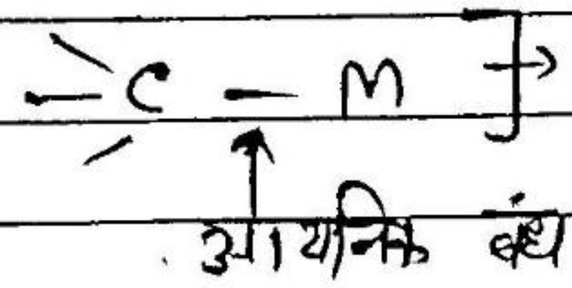
$$[ScCl_3(H_2O)_3] + H_2O \xrightarrow{\text{जल अपघटन}} [ScCl_2(H_2O)_4]^{\oplus} + Cl^{\ominus}$$

कार्बधात्विक यौगिक

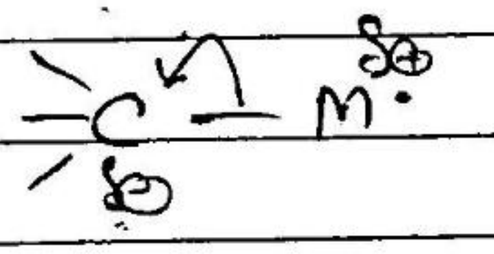
कार्बधात्विक यौगिक :-

→ वे यौगिक जिनमे कार्बन व धातु बंध पाये जाते हैं, कार्बधात्विक यौगिक कहलाते हैं।

→ कार्बधात्विक यौगिक ध्रुवीय प्रकृति के होते हैं। अर्थात धातु व कार्बन के मध्य आयनिक बंध पाया जाता है। इसलिए आसानी से जल अपघटन अभिक्रिया मे भाग लेते हैं।



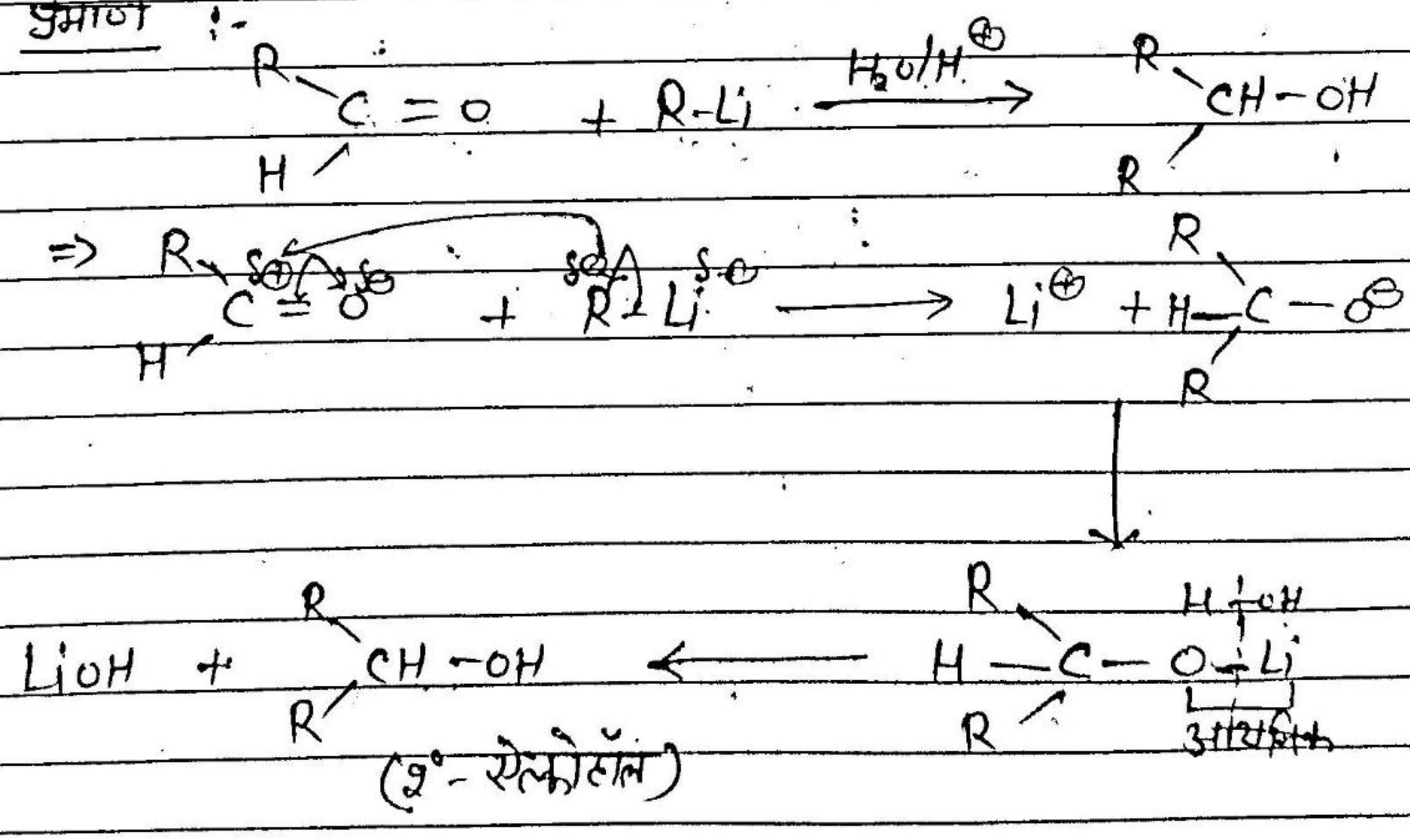
जल अपघटन अभिक्रिया मे भाग लेता है।



ध्रुवीय

Eg :- R-Li $[R^{\delta-} - Li^{\delta+}]$

प्रमाण :-



(ii) $CH_3-\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{C}H_2 + \overset{\delta-}{R}\overset{\delta+}{Li} \longrightarrow CH_3-\underset{R}{CH}-\overset{\ominus}{C}H_2 + Li^{\oplus}$

$\downarrow$

$LiOH + CH_3-\underset{R}{CH}-CH_3 \longleftarrow CH_3-\underset{R}{CH}-\underbrace{CH_2-Li}_{\text{आयनिक}}$ (H–OH)

~~Eg:-~~ Ex:-

$R-Li \rightarrow$ Alkyl Lithium
$C_4H_9-Li \rightarrow$ Butyl lithium
$Al_2(CH_3)_6 \rightarrow$ Hexa methyl di aluminium
$R_2Cd \rightarrow$ di alkyl cadmium
$R_2Zn \rightarrow$ Frenkeland reagent
$R_2CuLi \rightarrow$ Tillmann Reagent
(di Alkyl copper lithium)
$Fe(C_6H_6)_2 \rightarrow$ di benzene ion
$HgR_2 \rightarrow$ di alkyl mercury
$R_2SnX_2 \rightarrow$ di alkyl tin halide
$R-MgX \rightarrow$ grignard Reagent
(Alkyl magnesium halide)

कार्बधात्विक यौगिक

- आयनिक
- सहसंयोजक
  - सेतु यौगिक
- विस्थानीकृत कार्बधात्विक यौगिक (delocalised)
  - सेण्डविच यौगिक
  - ओलेफिनिक यौगिक

→ कार्बधात्विक यौगिक बंध की प्रकृति के आधार पर तीन भागों में विभाजित किये जाते हैं। जबकि Valkyl समूह के आधार पर तीन भागों में विभाजित किये जाते हैं।

Orgnometallic

- Simple
- Symmtrical
- Assymmtrical

आयनिक :-

→ वे कार्बधात्विक यौगिक जिनमें विद्युत ऋणता का अन्तर अधिक पाया जाता है, आयनिक कार्बधात्विक यौगिकों का निर्माण करते हैं।

→ सामान्यतः S-ब्लॉक की धातुओं की विद्युत ऋणता कम पायी जाती है इसलिए आयनिक कार्बधात्विक यौगिक का निर्माण करते हैं।

Ex:- R-Li, R-Mgx, R-Na, R_2Mg

* Cs व Ba कार्बधात्विक यौगिक का निर्माण नहीं करते हैं।

→ यदि कार्बन व धातु के मध्य विद्युत ऋणता का अन्तर लगभग 2.5 हो तो कार्बधात्विक यौगिकों की प्रकृति आयनिक प्रकार की होती है।

Ex:- R-Mgx, R-Li, R-Na, R_2-Mg etc.

* केवल S-ब्लॉक की धातुओं के कार्बधात्विक यौगिक आयनिक प्रकृति को दर्शाते हैं।

सहसंयोजक कार्बधात्विक यौगिक :-

→ B व Al, Si etc. के कार्बधात्विक यौगिक सहसंयोजक प्रकृति दर्शाते हैं।

→ इन यौगिकों में ध्रुवीय प्रकृति अत्यधिक कम पायी जाती है।

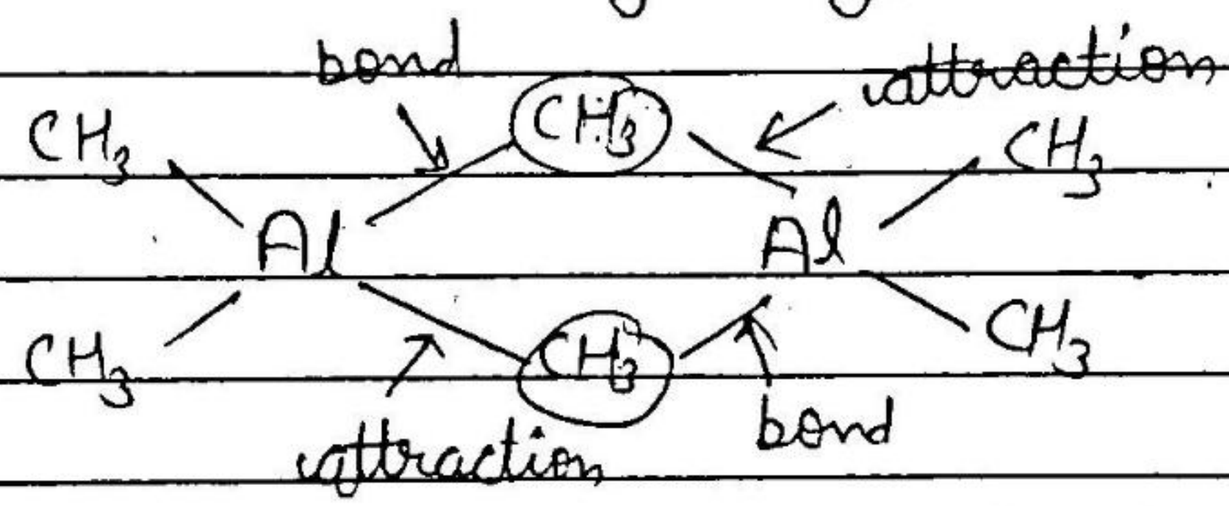
→ इनका आसानी से जल अपघटन नहीं करवाया जा सकता है।

π विस्थानीकृत कार्बधात्विक यौगिक -

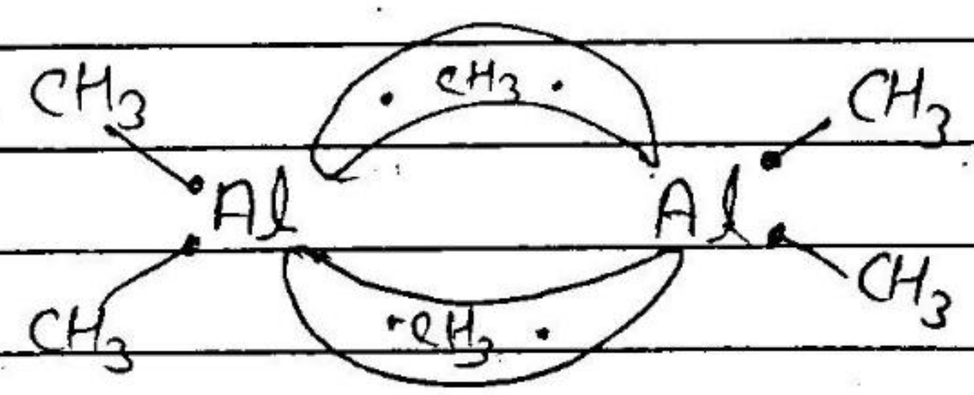
(i) Bridge organometallic compound -

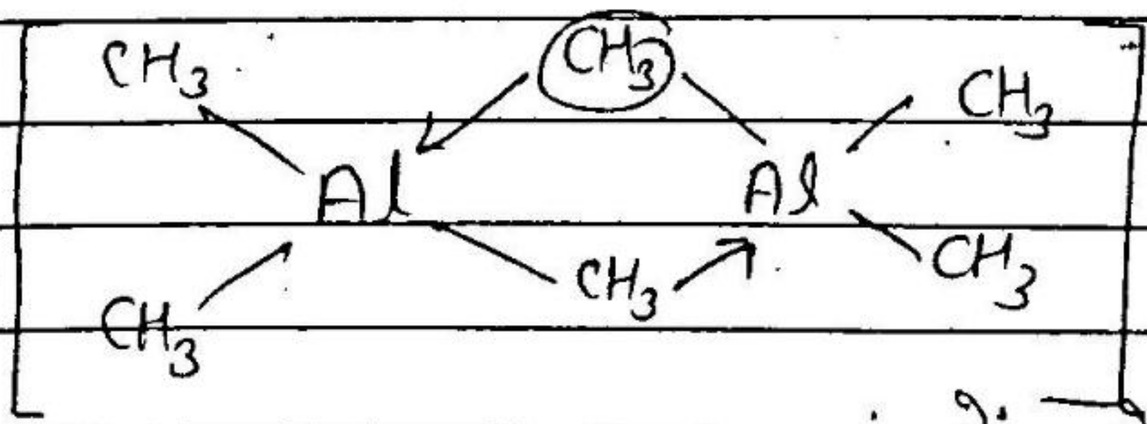
(a) $[Al_2(CH_3)_6]$

↳ bridge ligand



3-C - 2e⁻ structure



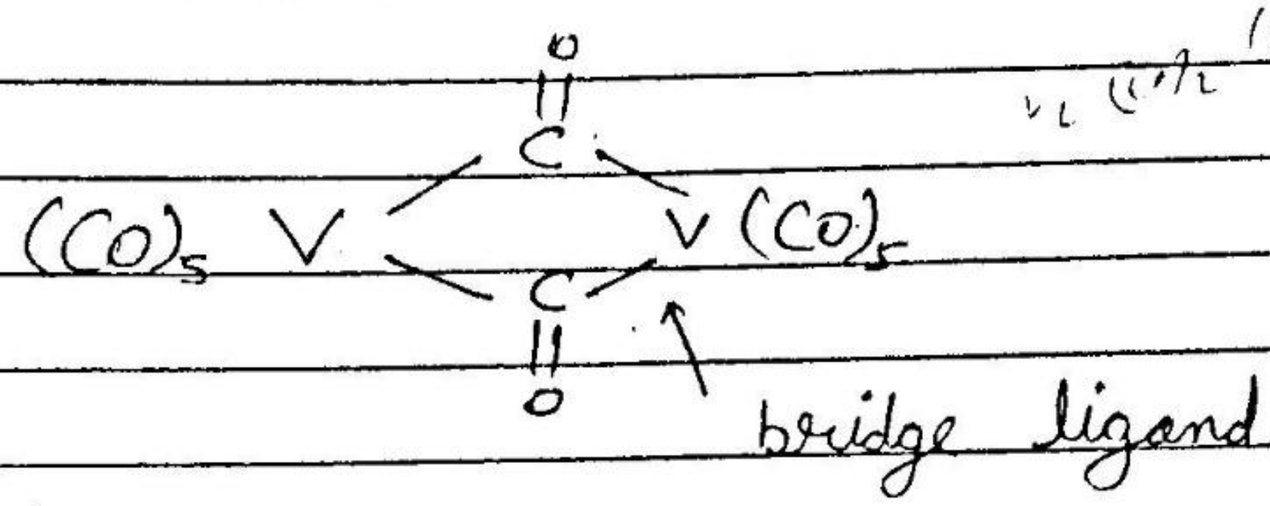


→ सामान्यतः Al, B, V, Co etc. धातुएँ सेतु कार्बधात्विक यौगिक का निर्माण करती हैं। इनमें 3C - 2e⁻ संरचनाएँ पायी जाती हैं।

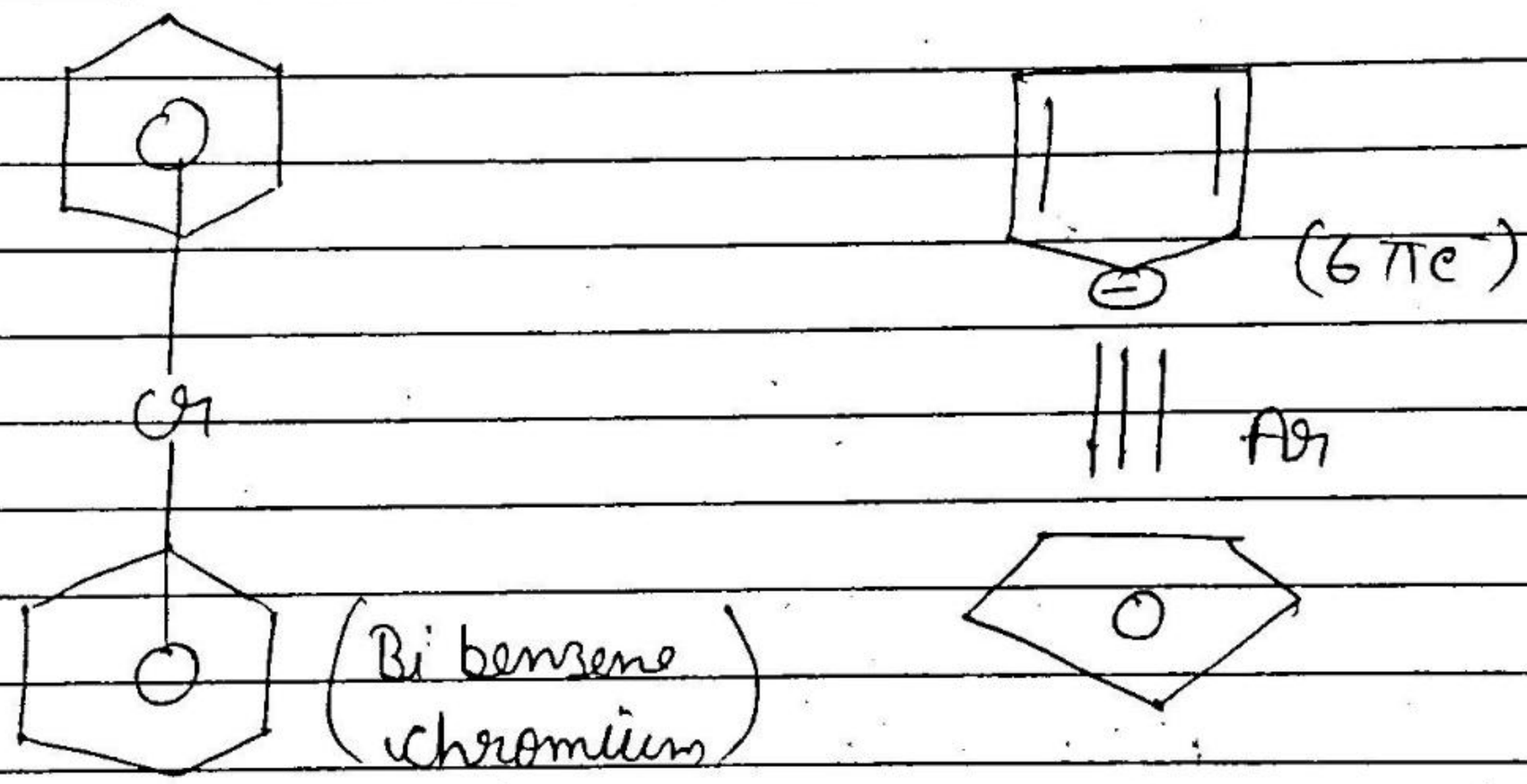
→ सेतु लिगेण्ड एक ओर आकर्षण के द्वारा व दूसरी ओर bond द्वारा जुड़ा रहता है।

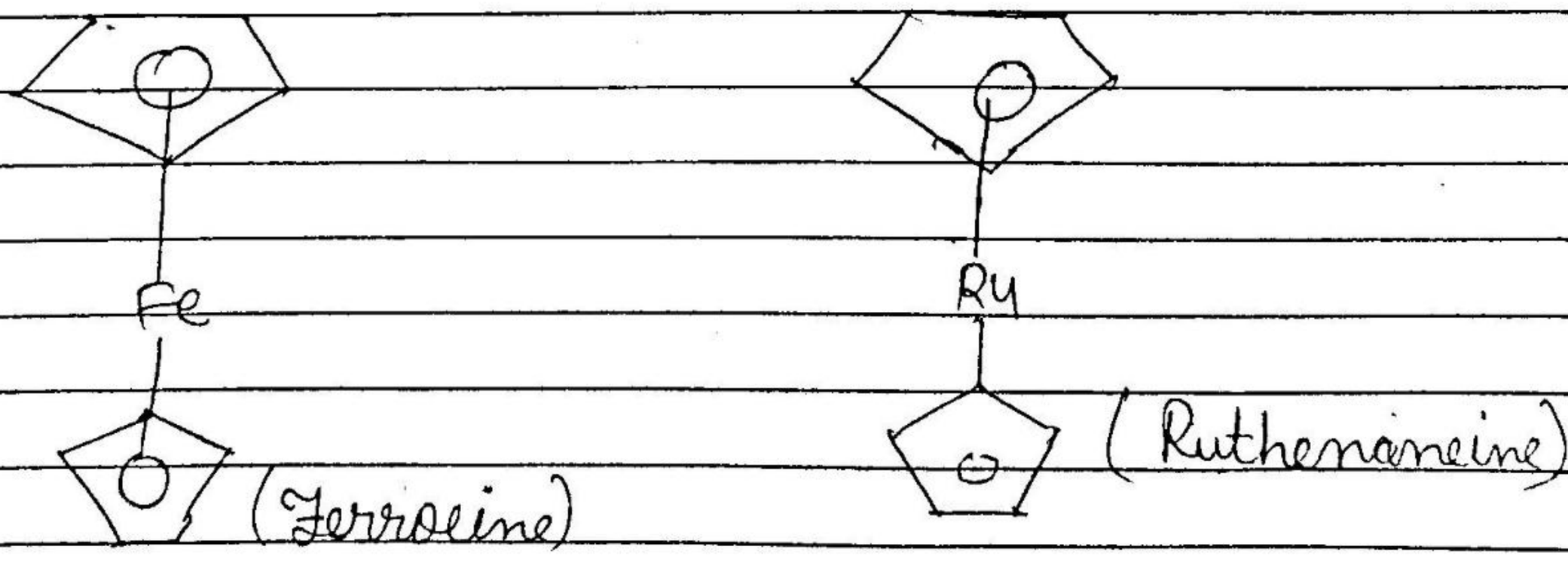
→ कार्बोनिल व ऐल्किल, सेतु लिगेण्ड की तरह कार्य करते हैं।

(b)



(ii) Sandwitch compound -

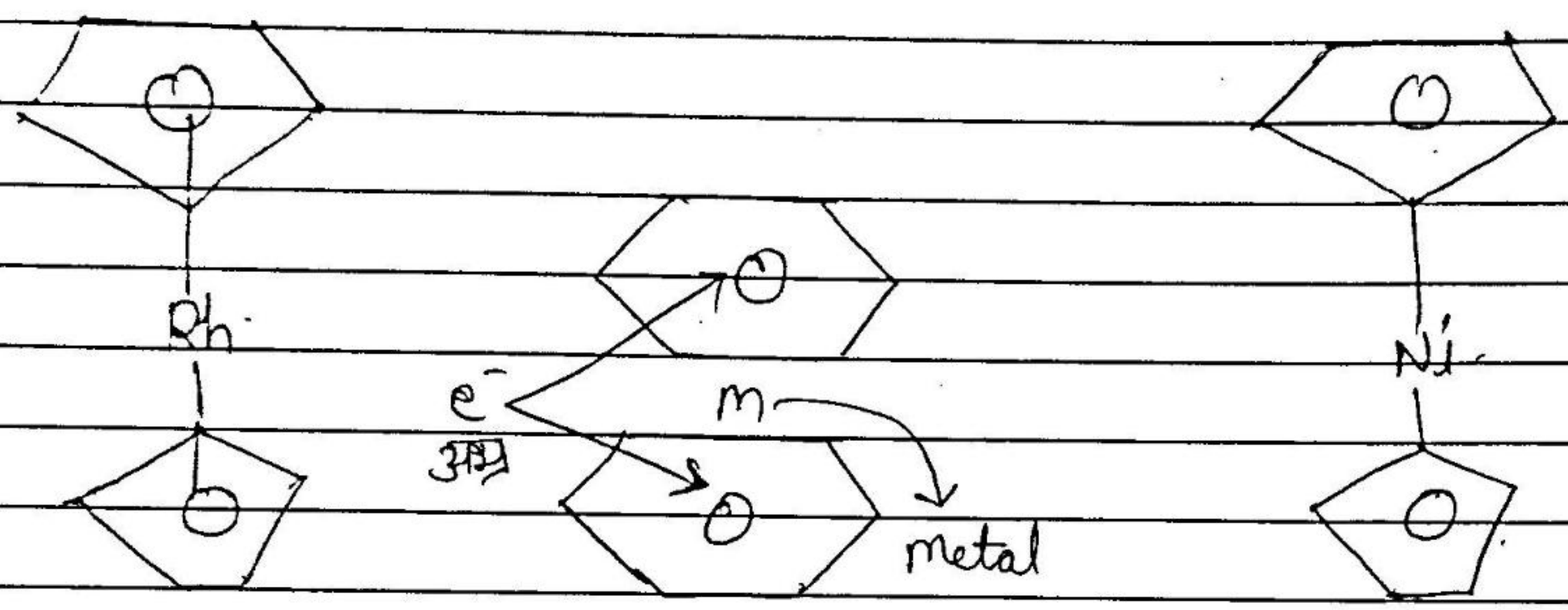




→ d- ब्लॉक की धातुएँ ऐरोमैटिक यौगिकों के साथ सैण्डविच यौगिक का निर्माण करती हैं।

→ इनमें ध्रुवीय प्रकृति कम पायी जाती है। इसलिए इनका जलअपघटन नहीं करवाया जा सकता है।

→ धातुएँ e^- अभ्र मे धंसी हुई पायी जाती हैं।
↓
ऐरोमैटिक



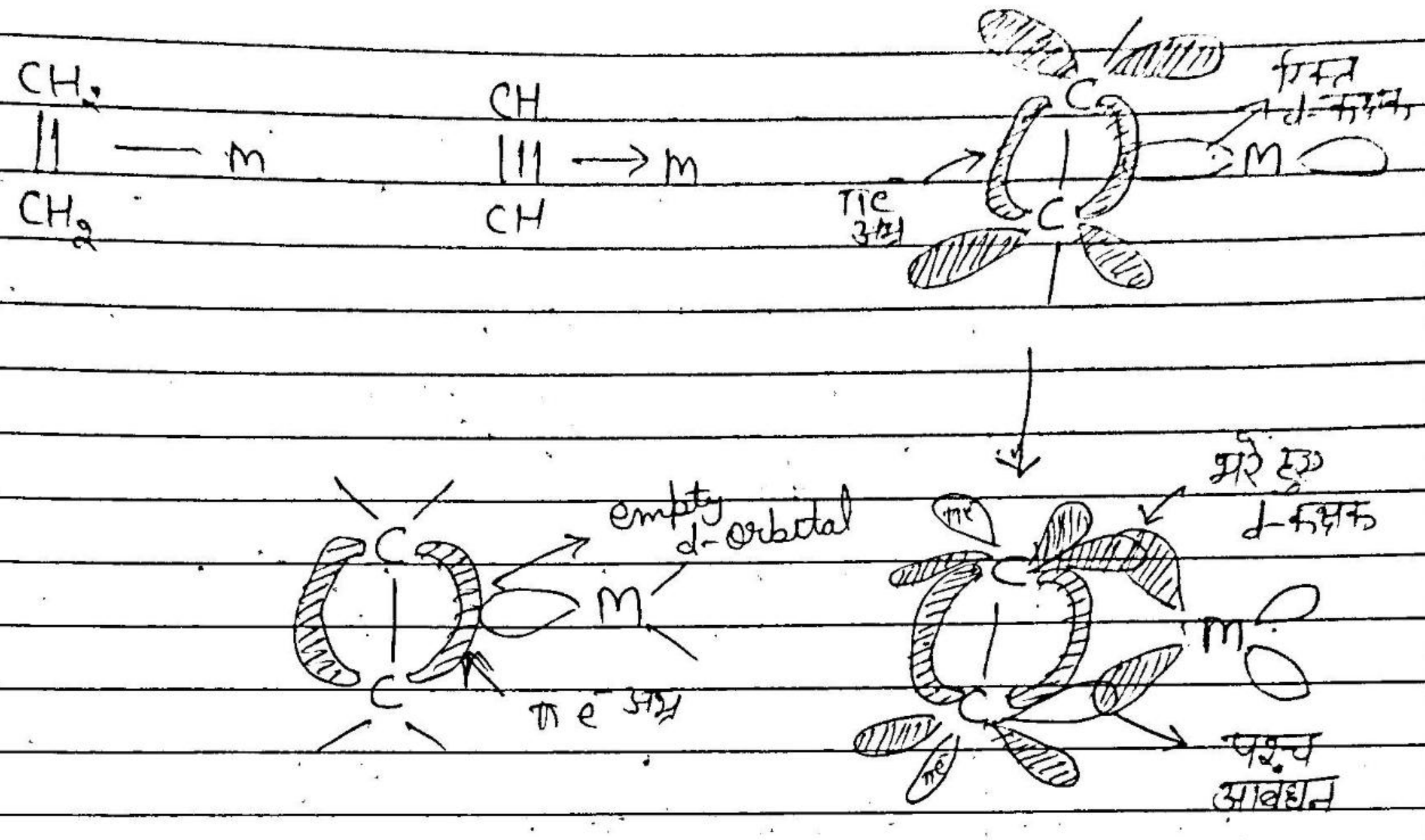
(Rodenocine) (Nicolocine)

(iii) olifinic organometallic compound -

* [धातुएँ ⇒ d- ब्लॉक धातु
↳ रिक्त d-कक्षकों की उपस्थिति के कारण]।

* द्विबंधित / त्रिबंधित कार्बन लिगेण्ड उपस्थित होने चाहिए।

→ धातुओं में रिक्त d- कक्षक उपस्थित होना चाहिए जिससे द्विबंधित या त्रिबंधित कार्बन लिगेण्ड पश्च आबंधन का निर्माण कर सकें। इन यौगिकों में ध्रुवीय प्रकृति कम पायी जाती है।



→ d- ब्लॉक की धातुएँ एरोमैटिक सरल प्रकार के कार्बधात्विक यौगिक -

R-Li, R-Na, R_2Mg etc.

सममित प्रकार के कार्बधात्विक यौगिक -

$(CH_3)_4Li_4$, $(CH_3)_6Al_2$, $(C_2H_5)_5Mg$

असममित प्रकार के कार्बधात्विक यौगिक -

CH_3-Mg-X, $CH_3-Hg-C_6H_5$ etc.

Li के कार्बधात्विक यौगिक :- [कार्ब-लीथियम यौगिक]

→ R-Li ध्रुवीय प्रकृति का यौगिक है। क्योंकि ऋणावेश दान करता है। इसलिए इससे अधिकतर यौगिक रैल्केन बनाये जाते हैं।

→ इसको सुपरग्रिन्यार अभिकर्मक भी कहते हैं क्योंकि Li की इलैक्ट्रॉन विभव का मान अधिक ऋणात्मक होने के कारण अधिक क्रियाशीलता उत्पन्न होती है।

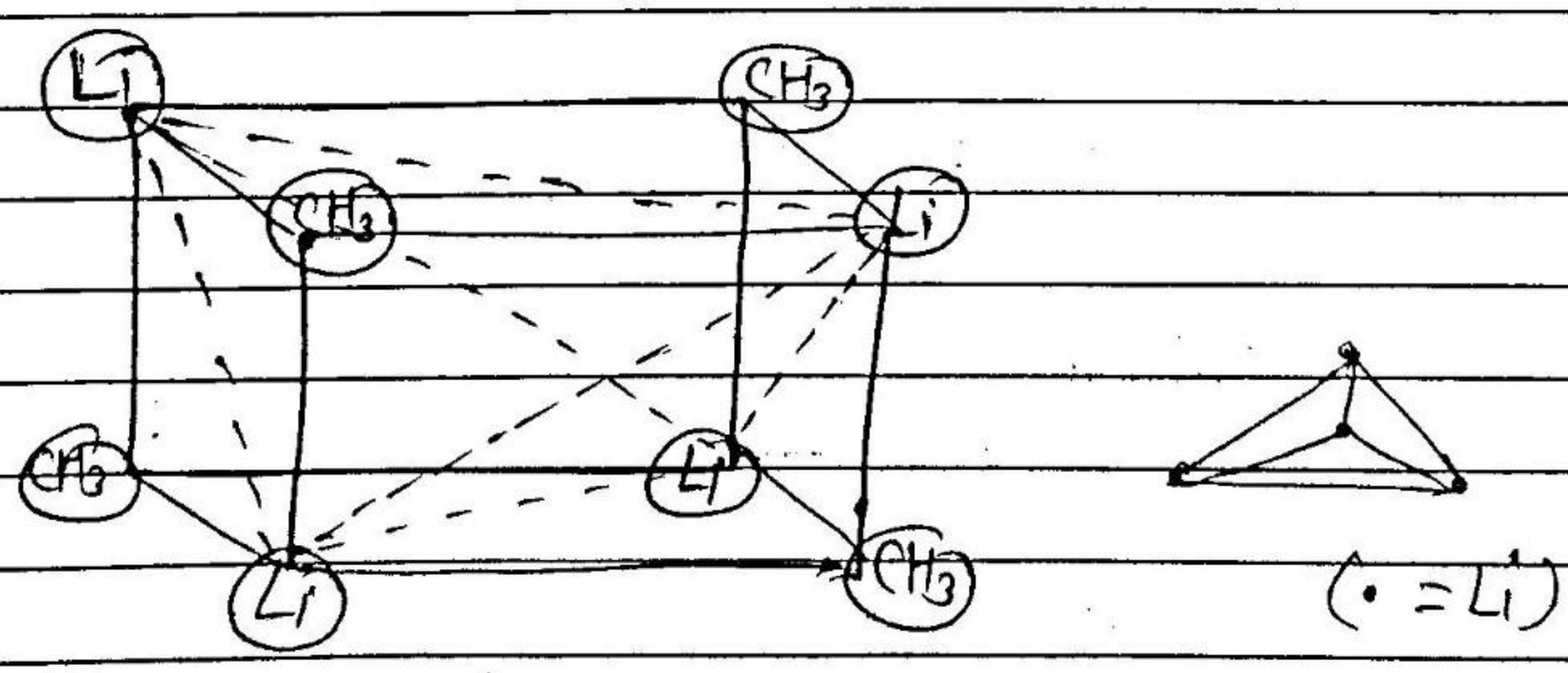
→ Li की क्रियाशीलता Mg धातु से अधिक है। इसलिए अभिक्रियाओं की दर अधिक पायी जाती है।

→ Li धातु, अधातुओं के साथ आयनिक बंध का निर्माण करते हैं। इसलिए आसानी से जल अपघटन अभिक्रियाओं में भाग लेते हैं।

$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li}$ ध्रुवीय प्रकृति

[R = $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_6H_5$, $-C_4H_9$ etc.]

Eg:- $(CH_3)_4Li_4$ - tetrahedral geometry



(i) from R-X -

$$R-X + 2Li \longrightarrow R-Li + LiX$$

Page No.
Date

$$2Li \longrightarrow 2Li^{\oplus} + 2e^-$$

$$R-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}} + Li^{\oplus} \longrightarrow R^{\oplus} + LiX$$

$$R^{\oplus} + 2e^- \longrightarrow R^{\ominus} \xrightarrow{Li^{\oplus}} R-Li$$

(ii) from metal transfer rex^n -

$Li^{\oplus}$ की क्रियाशीलता सबसे अधिक होती है।

$$CH_2=CH-Na + LiBr \longrightarrow NaBr + CH_2=CH-Li$$

$$(CH\equiv C)_4Sn + LiBr \longrightarrow SnBr_4 + \boxed{4\,HC\equiv C-Li}$$

$$C_4H_9Li + C_6H_6 \longrightarrow C_4H_{10} + C_6H_5-Li$$

$$R-HgX + LiX \longrightarrow HgX_2 + R-Li$$

★ रासायनिक अभिक्रिया :-

(i) Rex^n with Br_2 -

$$R-Li + Br_2 \longrightarrow LiBr + R-Br$$

(ऐल्किल ब्रोमाइड)

(ii) Rex^n with HX -

$$R-Li + HX \longrightarrow R-H + LiX$$

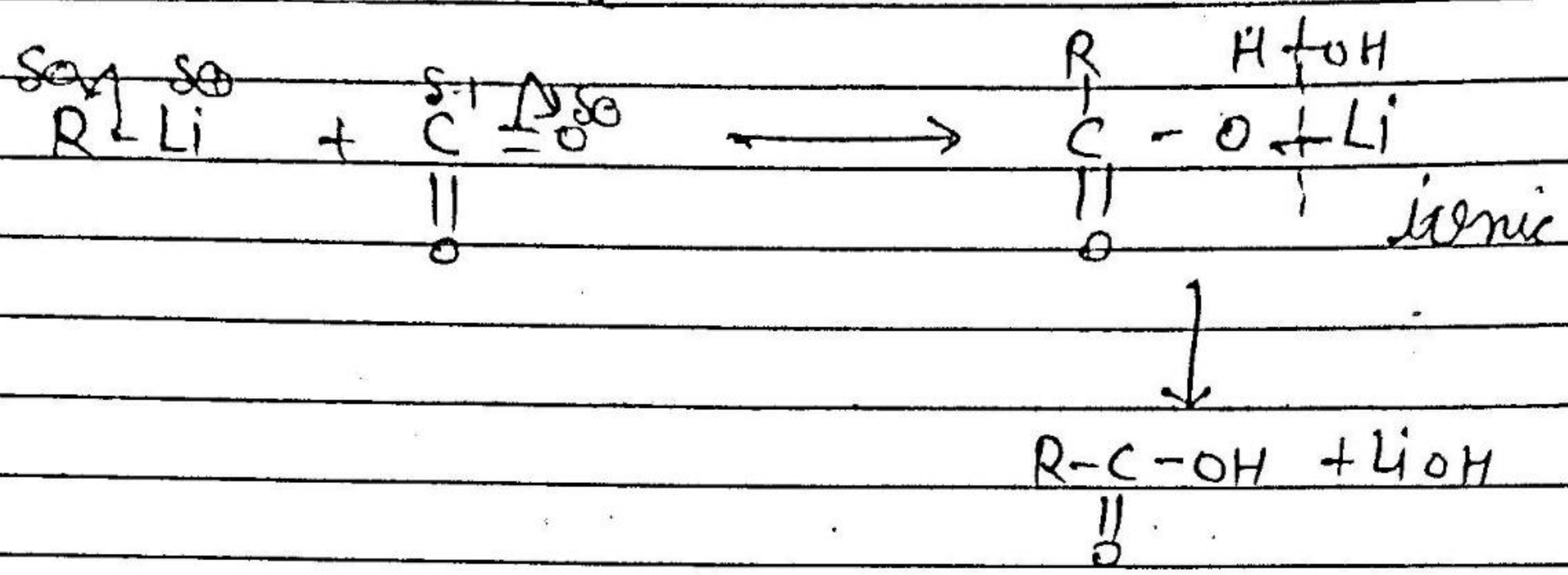
(iii) Hydrolysis -

$$R-Li + H-OH \longrightarrow R-H + LiOH$$

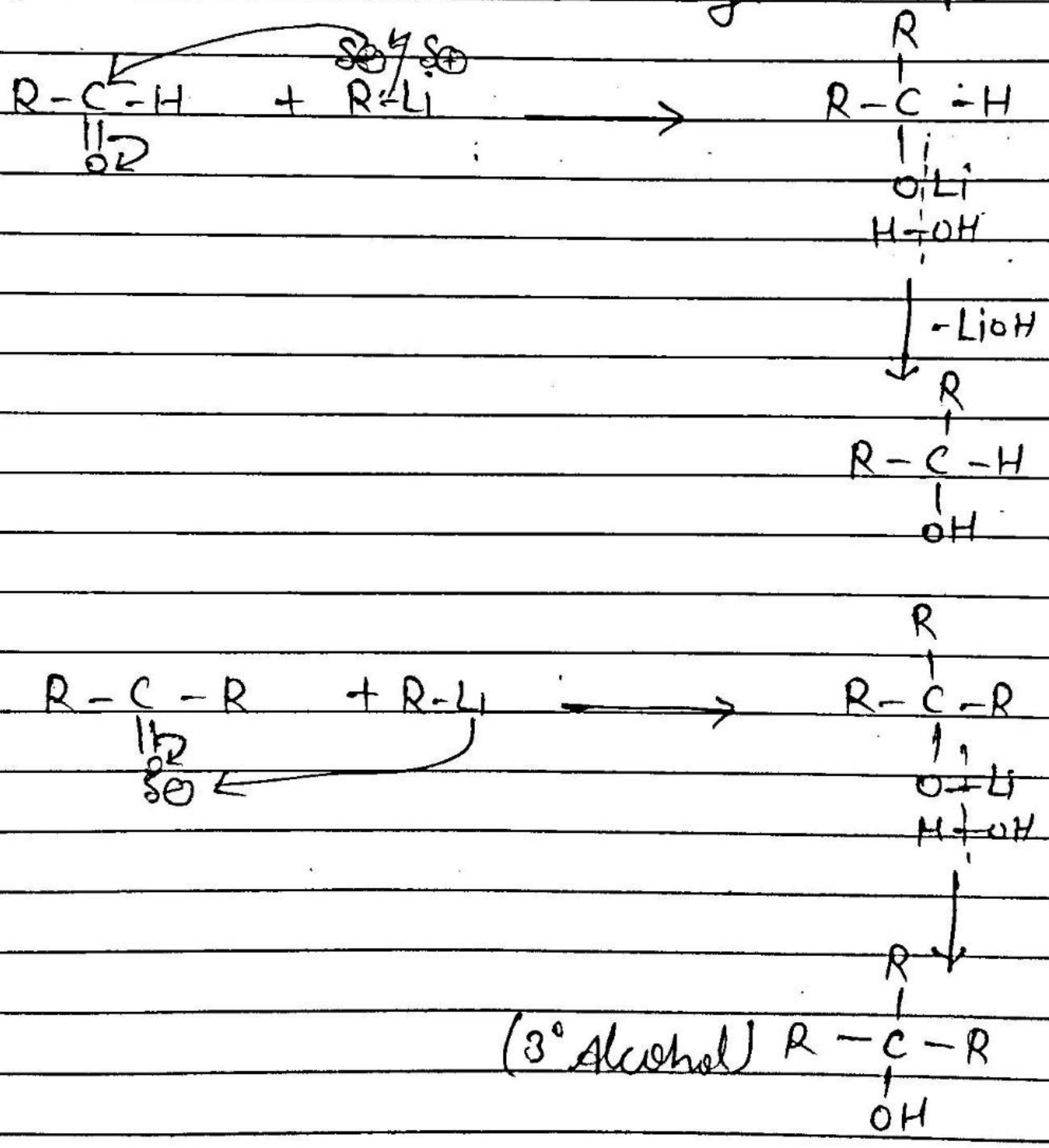
(iv) Rex^n with NH_3 -

$$R-Li + NH_3 \longrightarrow R-H + LiNH_2$$

(v) Rexⁿ with CO_2 -



(vi) Rexⁿ with carbonyl compound -



Page No.
Date

Imp

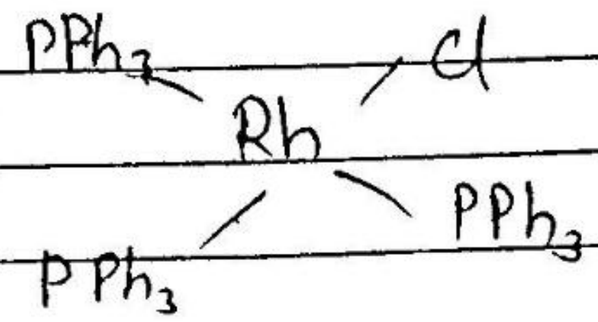
समांग हाइड्रोजनीकरण :-

→ इसके ~~विलकिंसन~~ उत्प्रेरक उपयोग में लिया जाता है।

→ अभिक्रिया एक से अधिक पद में उपस्थित होती है।

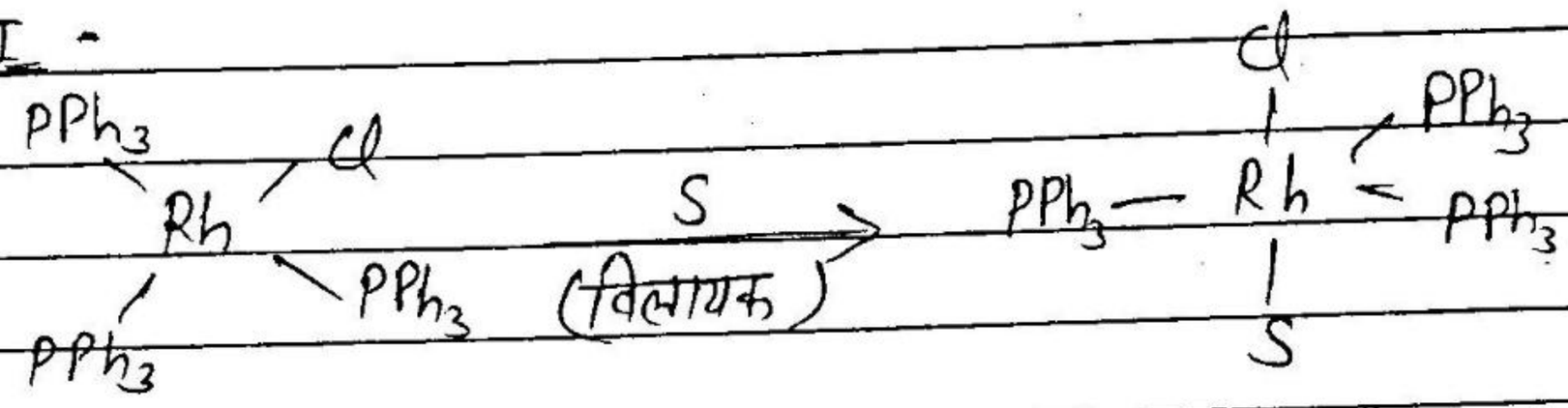
→ सामान्यतः ऐल्कीन व ऐल्काइन का हाइड्रोजनीकरण किया जाता है।

(विलकिंसन उत्प्रेरक)

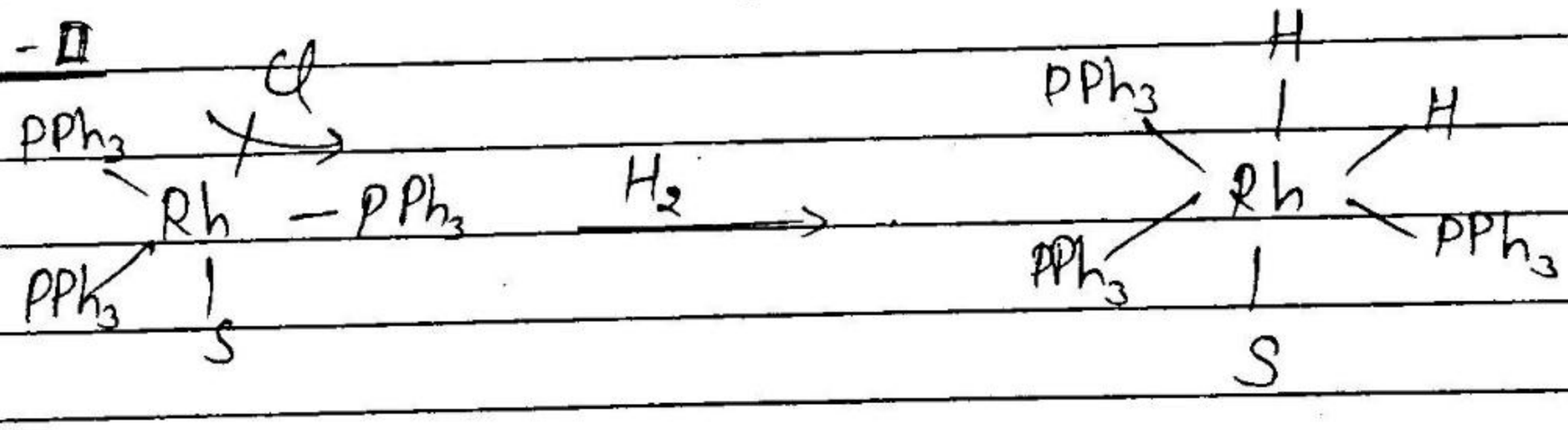


PPh_3 = ट्राईफेनिल फास्फीन

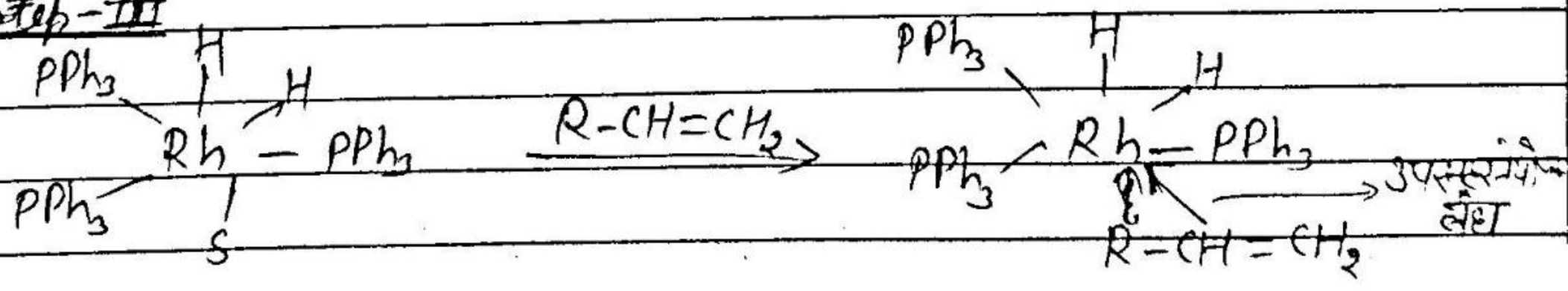
Step - I -



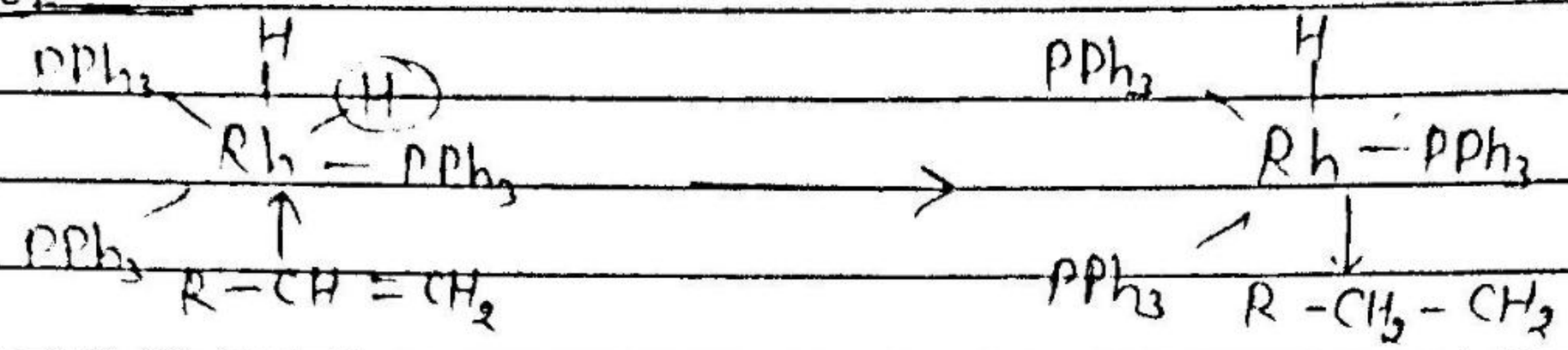
Step - II



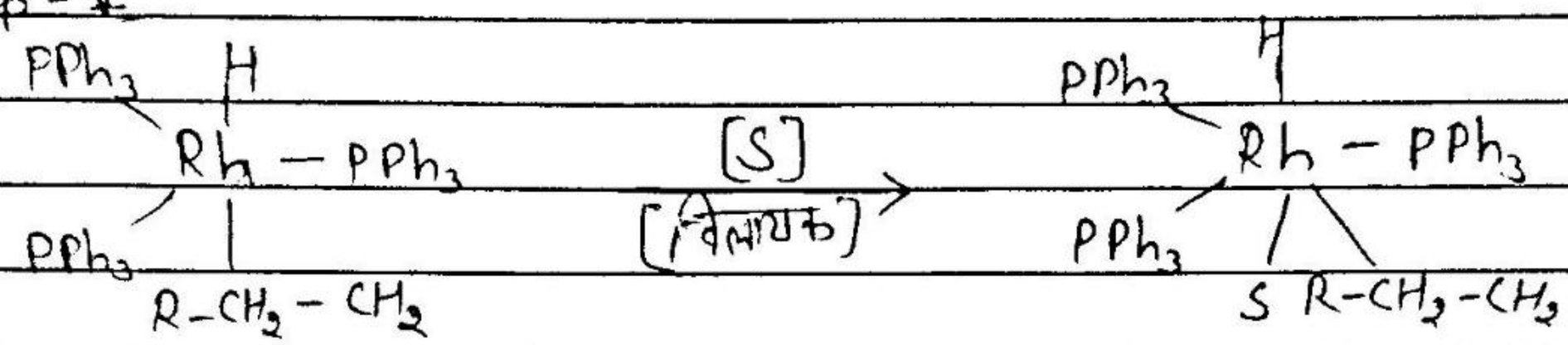
Step - III



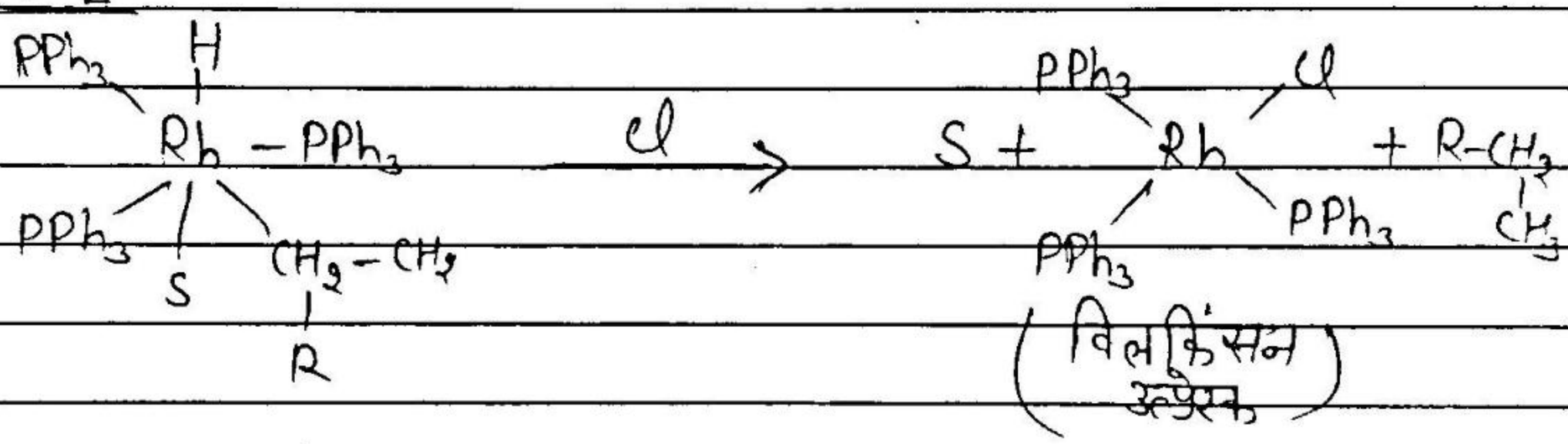
Step - IV



Step - V



Step - VI



→ इस प्रक्रिया में ऐल्केन की मात्रा अधिकतम प्राप्त होती है।

→ ऐल्कीन व हाइड्रोजन, दोनो की गैसीय अवस्था में Rh धातु के पृष्ठीय क्षेत्र पर अभिक्रिया करवायी जाती है।

→ हाइड्रोजनीकरण के लिए उपयुक्त विलायक की आवश्यकता होती है।

→ सामान्यतः ऐथेनॉल विलायक उपयोग में लिया जाता है।

Page No.
Date

Ti के कार्बधात्विक यौगिक :-

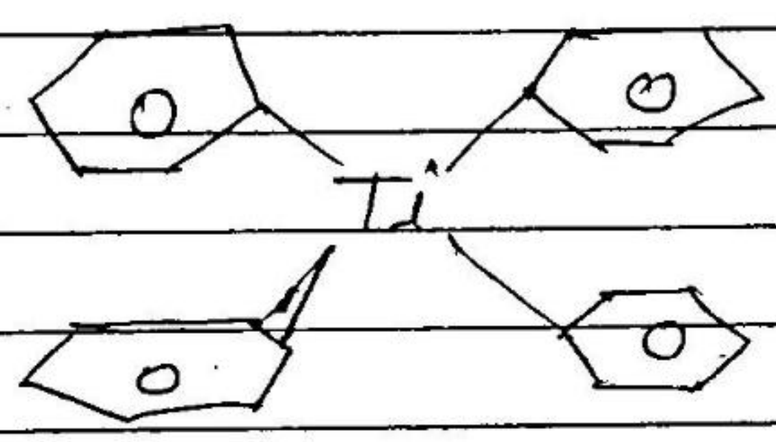
→ जीगलर- नाटा उत्प्रेरक से अधिकतम मात्रा में पॉलीथीन उत्पाद प्राप्त किया जाता है।

→ अभिक्रिया के पहले पद में $(C_2H_5)_3Al$, $TiCl_4$ से अभिक्रिया करता है।

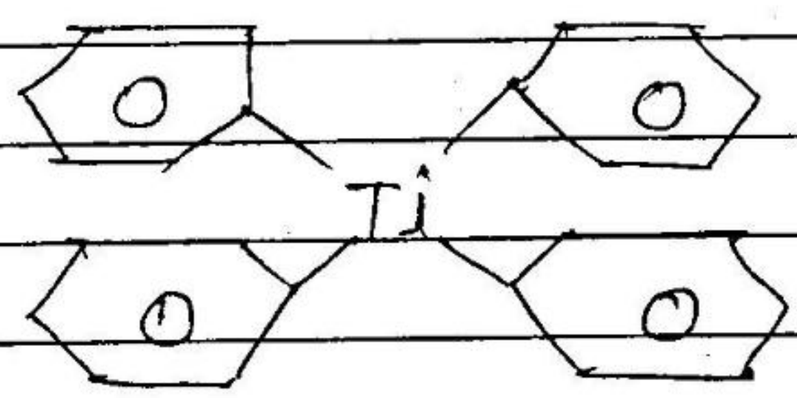
→ अभिक्रिया के दूसरे पद में एकलक इकाई ऐल्कीन की अभिक्रिया करवायी जाती है।

→ अभिक्रिया के तीसरे पद मे ऐल्कीन के n अणु भाग लेते हैं।

→ अभिक्रिया के अंत में अधिक तापमान पर गर्म किया जाता है तो पॉलीथीन उत्पाद प्राप्त होता है।

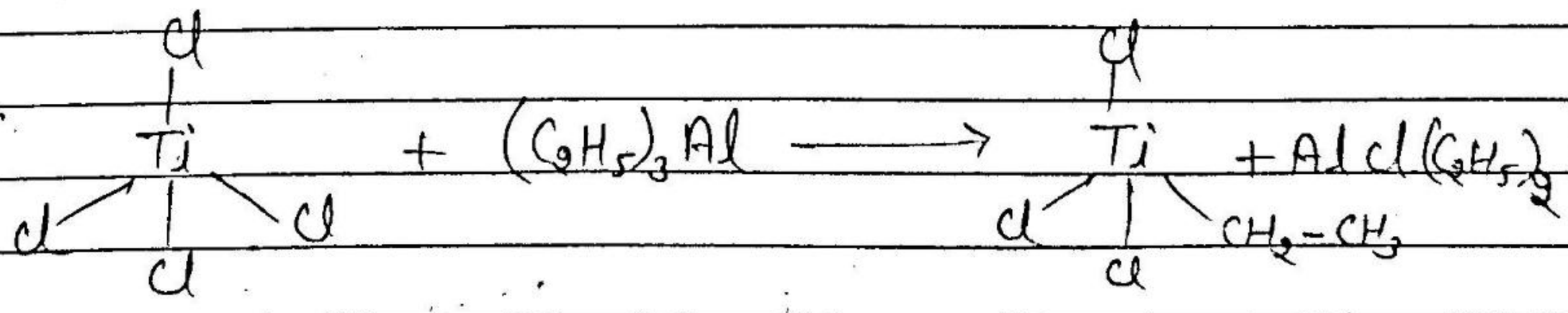


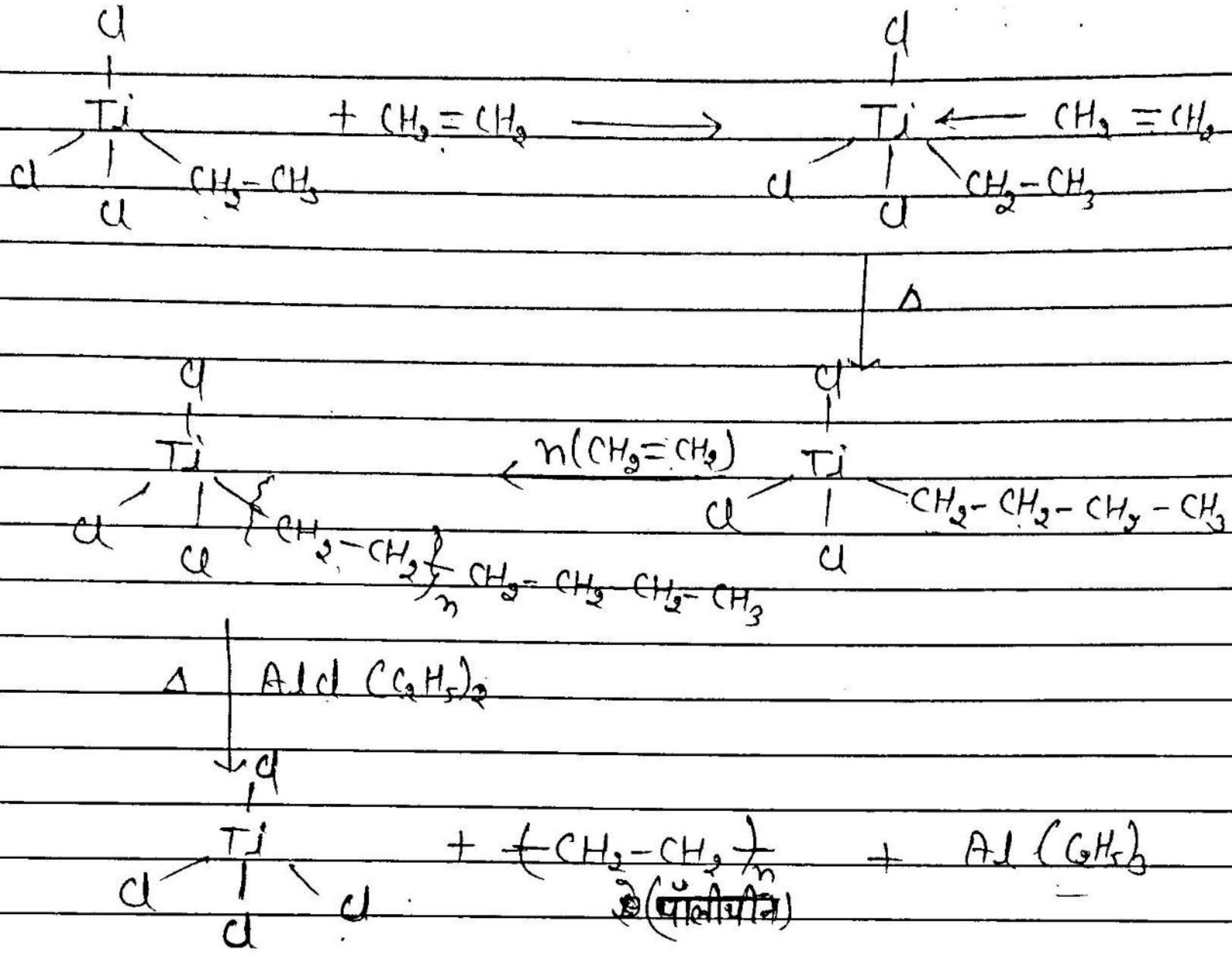
→ (ऐल्कीन के लिए)



(ऐल्कीन के हाइड्रोजनीकरण)

$TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ ⇒ जीगलर नाटा उत्प्रेरक





Imp

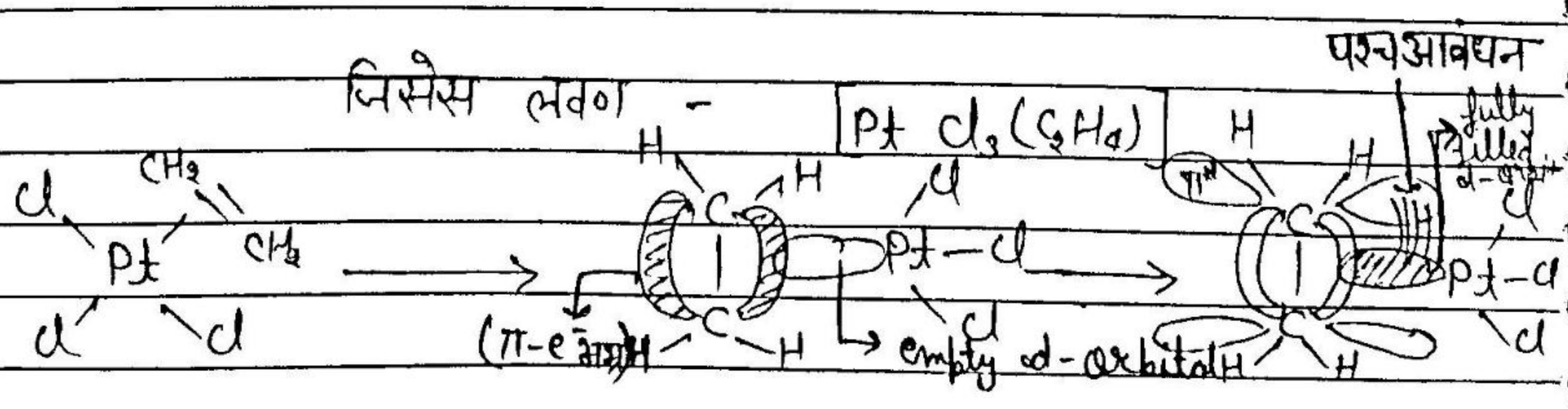
जिसेस लवण :-

→ जिसेस लवण में Pt धातु आयन पाये जाते हैं।

→ इसमें पश्च आबंधन पाया जाता है। जिसमें ऐथीलीन लिगेण्ड पश्च आबंधन दर्शाता है।

→ सामान्यतः इसका उपयोग ऐल्कीन के हाइड्रोजनीकरण के लिए व ऐल्कीन के बहुलकीकरण के लिए उपयोग में लिया जाता है।

जिसेस लवण - [Pt Cl3 (C2H4)]



$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow[-Cl^-]{[PtCl_4]^{2-}} \left[\begin{matrix} Cl & & CH_2 \\ & Pt & \\ & | & CH_2 \\ & Cl & \\ & Cl & \end{matrix}\right]^{\ominus} \xrightarrow[Cl^{\ominus}]{H_2} \left[\begin{matrix} Cl & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & Cl \end{matrix}\right]^{2-} + CH_3-CH_3$$

(ईथेन)

$$n\,CH_2 = CH_2 \xrightarrow[\Delta]{[PtCl_3C_2H_4]} \left(CH_2-CH_2\right)_n$$

(पॉलीथीन)

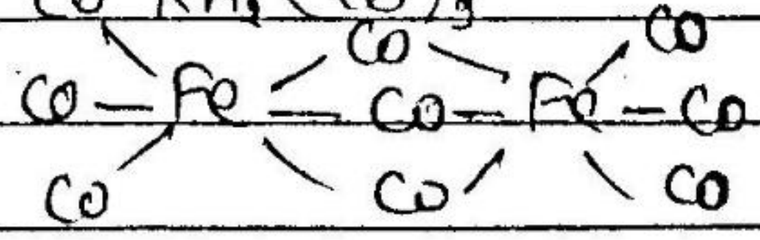
धातु - कार्बोनिल यौगिक :-

→ धातु कार्बोनिल में CO लिगेण्ड उपस्थित होता है। CO लिगेण्ड, धातु से पश्च आबंधन के द्वारा जुड़ा होता है।

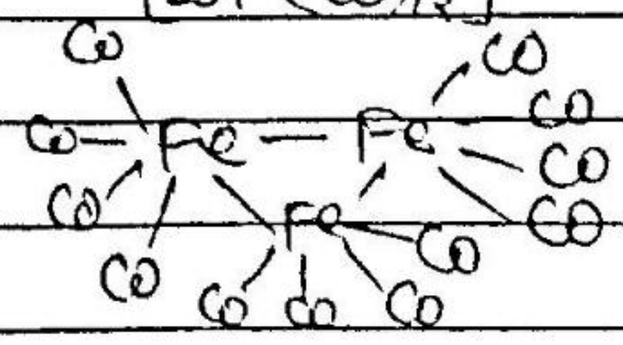
→ धातु कार्बोनिल कार्बधात्विक यौगिकों का स्थायित्व, EAN (प्रभावी परमाणु क्रमांक संख्या) या 18e⁻ नियम से किया जाता है।

धातु - कार्बोनिल यौगिक

- एकनाभिकीय
  - $[M(CO)_x]$
  - Eg:- $[Ni(CO)_4]$, $[Fe(CO)_5]$, $[W(CO)_5]$, $[Cr(CO)_6]$
- द्विनाभिकीय
  - सेतु यौगिक
  - $Fe_2(CO)_9$
  - $Co_2(CO)_8$
  - $Rh_2(CO)_8$



- बहुनाभिकीय
  - $[Fe_3(CO)_{12}]$, $[Fe_4(CO)_{12}]$, $[Os_4(CO)_{12}]$, $[Ir(CO)_{12}]$



प्रभावी परमाणु क्रमांक संख्या - [EAN]

→ CO लिगेण्ड धातु आयन के साथ परन्तु आबंधन के साथ जुड़ा होता है।

→ इसी दौरान कुछ ऊर्जा उत्सर्जित होती है। अर्थात आण्विक ऊर्जा स्तर घट जाते हैं।

→ जिससे स्थायित्व बढ़ जाता है।

→ EAN नियम, उत्सर्जित ऊर्जा का निर्धारण करता है।

→ EAN नियम के आधार पर धातु - धातु बंध की गणना की जा सकती है।

→ यदि धातु के चारों ओर उपस्थित CO लिगेण्ड के कुल ~~लिगेण्ड~~ इलेक्ट्रॉनों की संख्या अक्रिय परमाणु क्रमांक के बराबर हो तो EAN नियम की पालना होती है।

→ वे कार्बोनिल यौगिक जो EAN नियम की पालना करते हैं, तुलनात्मक रूप से अधिक स्थायी होते हैं।

→ विलोमतः EAN नियम की पालना नहीं करने वाले कार्बोनिल यौगिक कम स्थायी होते हैं।

EAN = 18, 36; 54, 86 etc. (अक्रिय परमाणु क्रमांक)

EAN = (स्थायित्व ↑) Inert atomic No.

EAN ≠ Inert atomic No. ⇒ स्थायित्व ↓

EAN =	धातु का परमाणु क्रमांक	−	ऑक्सीकरण अवस्था	+ 2× कार्बोनिल लिगेण्ड की संख्या।

$NiCO_4$ ⇒ EAN = (28−0) + 2×4 = 36 ✓

$Cr(CO)_4$ ⇒ EAN = (24 − 0) + 2×4 = 32 ✗

$Mn(CO)_5$ ⇒ EAN = (25−0) + (2×5) = 35 ✗

$Fe(CO)_5$ ⇒ EAN = (26−0) + (2×5) = 36 ✓

Page No.
Date

$W(CO)_6 \Rightarrow$ EAN $= (74 - 0) + 2\times6 = 86$ ✓

$V(CO)_6 \Rightarrow$ EAN $= (23 - 0) + 2\times5 = 33$ ✗

$Zr(CO)_6 \Rightarrow$ EAN $= (40 - 0) + 2\times6 = 52$ ✗

$Pt(CO)_6 \Rightarrow$ EAN $= (78 - 0) + 2\times6 = 90$ ✗

$Ru_2(CO)_{12} \Rightarrow$ EAN $= (44$

18e⁻ नियम :-

→ यदि धातु के संयोजी इलैक्ट्रॉन व चारो ओर उपस्थित कुल इलैक्ट्रॉनों की संख्या Ar विन्यास के बराबर हो तो वह 18e⁻ नियम की पालना करता है।

→ वे यौगिक जो 18e⁻ नियम की पालना नही करते हैं, बहुलक यौगिक का निर्माण करते हैं।

Ex:- (i) $Ni(CO)_4 \Rightarrow$ N (Z = 28)

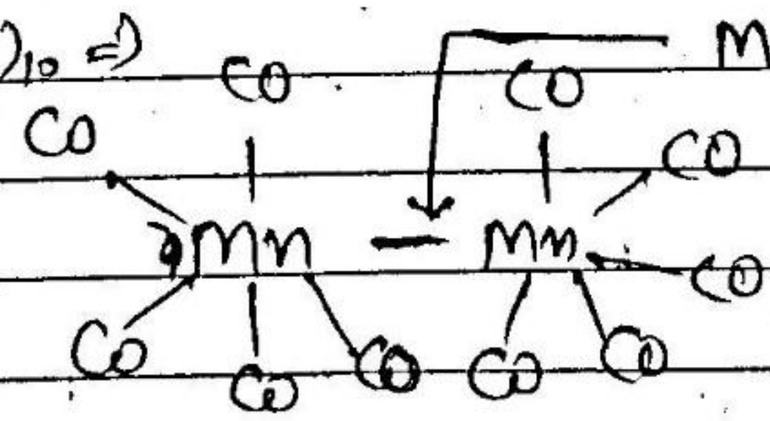
$[Ar_{18}]\ \underbrace{4s^2\ 3d^8}_{10e^-}\ 4p^0$

18e⁻ नियम	=	धातु के संयोजी इलै॰	±	ऑक्सीकरण अवस्था	+ 2× लिगेण्ड की संख्या

18e⁻ नियम $= 10 + 0 + 2\times4 = 18e^-$ ✓

(ii) $Mn(CO)_5 \Rightarrow$ 18e⁻ नियम $= 7 + 0 + 2\times5 = 17 \neq 18e^-$ (✗) अस्थायी।

(iii) $Mn_2(CO)_{10} \Rightarrow$



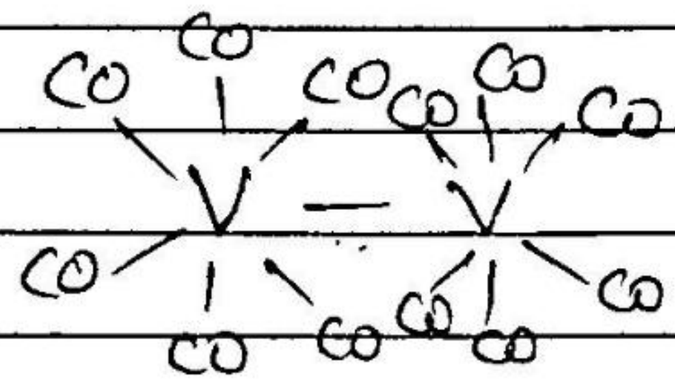
M-M बंध के 2e⁻

18e⁻ नियम $= (2\times7) + 0 + (2\times10) + 2 = 36 \Rightarrow 36/2 = 18e^-$ (स्थायी)

(iv) $V(CO)_6$ ⇒ (Z = 23) $[Ar]\,4s^2\,3d^3$

18 e^- नियम = 5 + 0 + 2×6 = 17 e^- (×) अस्थायी

(v) $V_2(CO)_{12}$ ⇒ (Z = 23)



18 e^- नियम = (2×5) + 0 + (2×12) + 2 = 36

⇒ 36 = 18 e^- स्थायी
2

(vi) $Cr(CO)_6$ $[Ar]\,4s^1\,3d^5$
(संयोजी इलै॰ = 6)

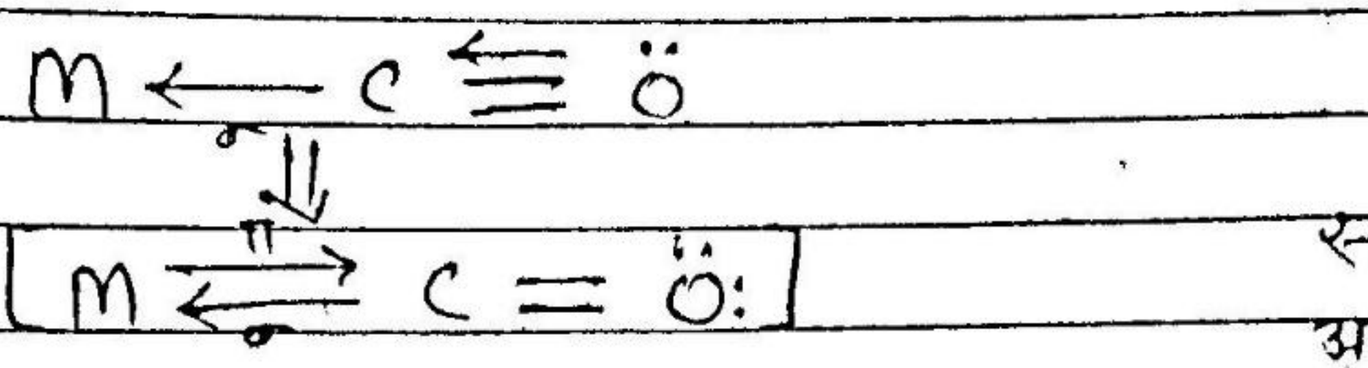
18 e^- नियम = 6 + 0 + 2×6 = 18 e^- (स्थायी)

(vii) $Fe(CO)_5$ $[Ar]\,4s^2\,3d^6$

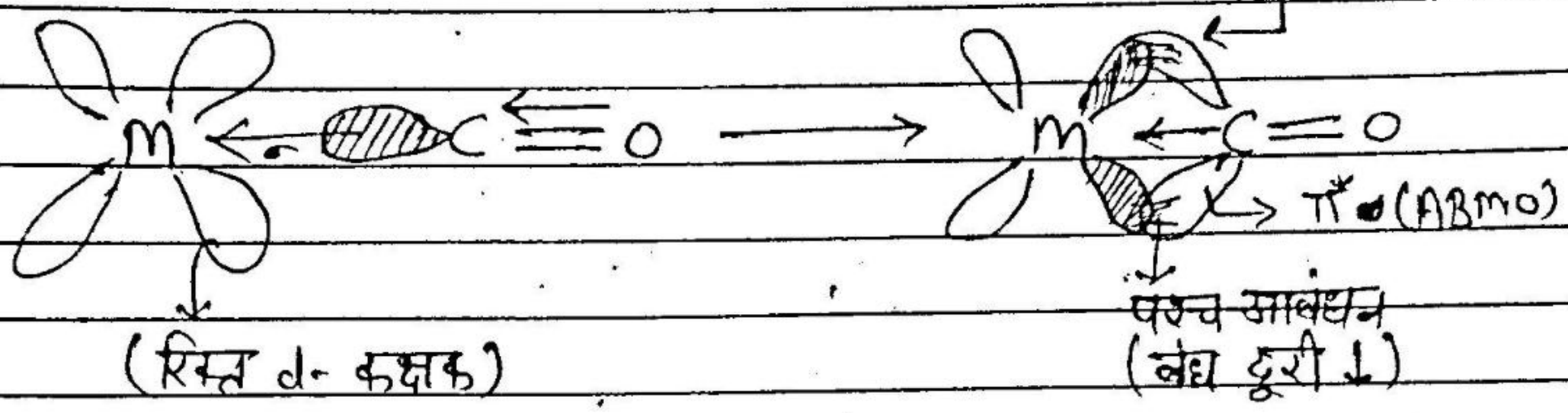
18 e^- नियम = 8 + 0 + 2×5 = 18 e^- (स्थायी)

→ वे यौगिक जो बहुलक यौगिक का निर्माण करते हैं, उनमे धातु - धातु बंध की उपस्थिति के कारण आन्विक ऊर्जा घट जाती है। जिससे धातु संकुल का अतिरिक्त स्थायित्व बढ़ जाता है।

M - CO बंध की प्रकृति :-
CO में, असंतृप्त बंध की उपस्थिति के कारण धातु के साथ पश्च आबंधन दर्शाता है।



सहसंयोजक लक्षण ↑
आयनिक लक्षण ↓



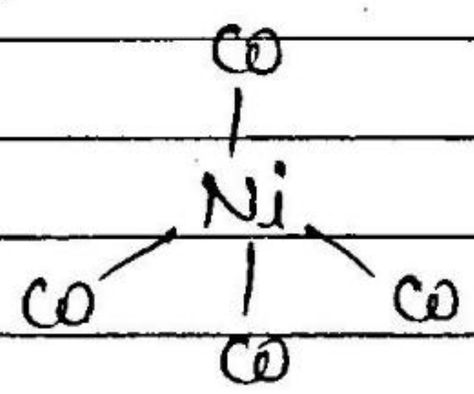
→ धातु - कार्बोनिल में पश्च आबंधन के कारण कुछ आयनिक लक्षण घट जाते हैं व सहसंयोजक लक्षण बढ़ जाते हैं।

→ धातु व कार्बन के मध्य बंध दूरी का मान घट जाता है।

Ex:- $[Ni(CO)_4]$

$[Ni(CO)_4]$:-

संरचना ⇒

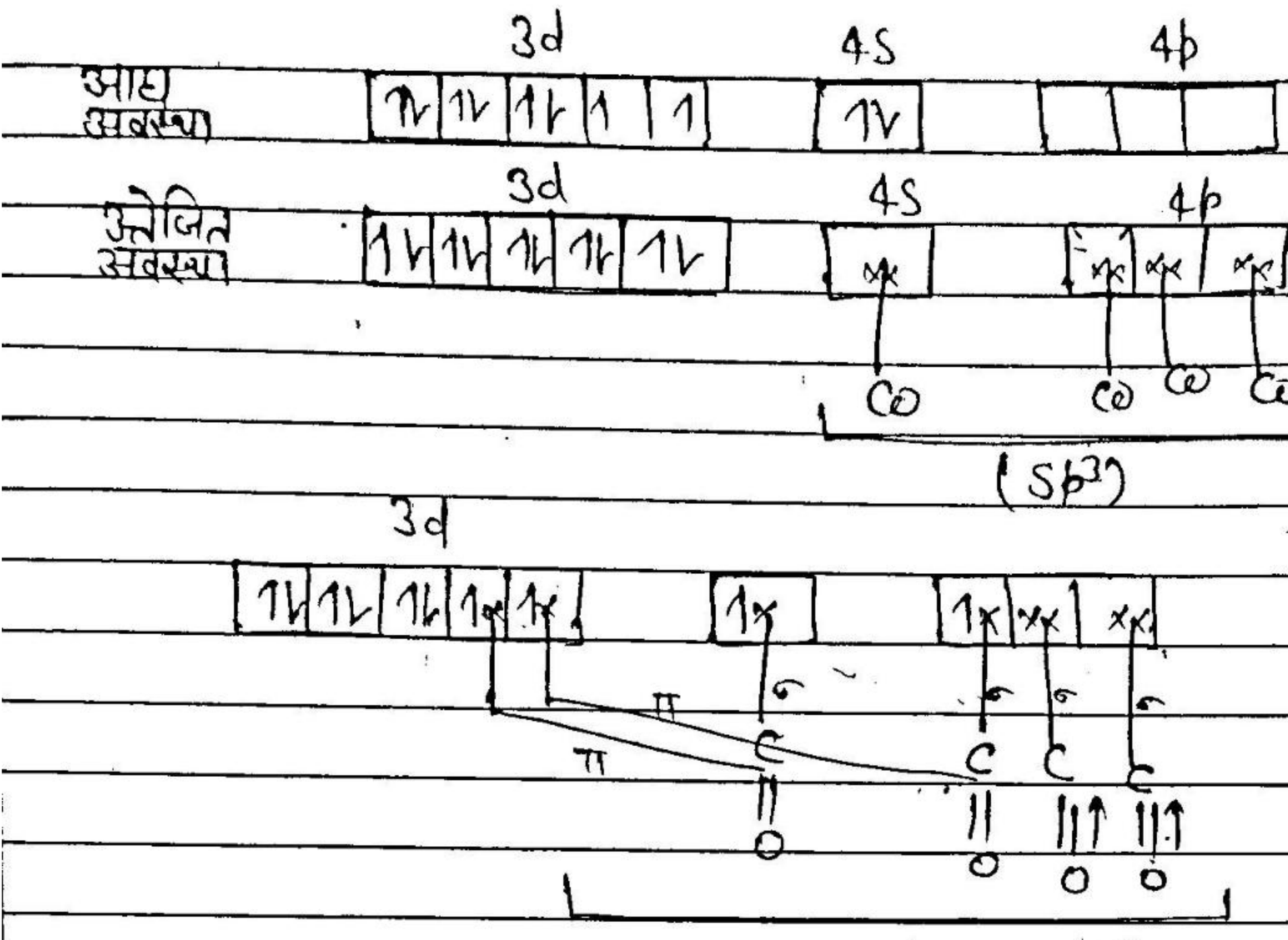


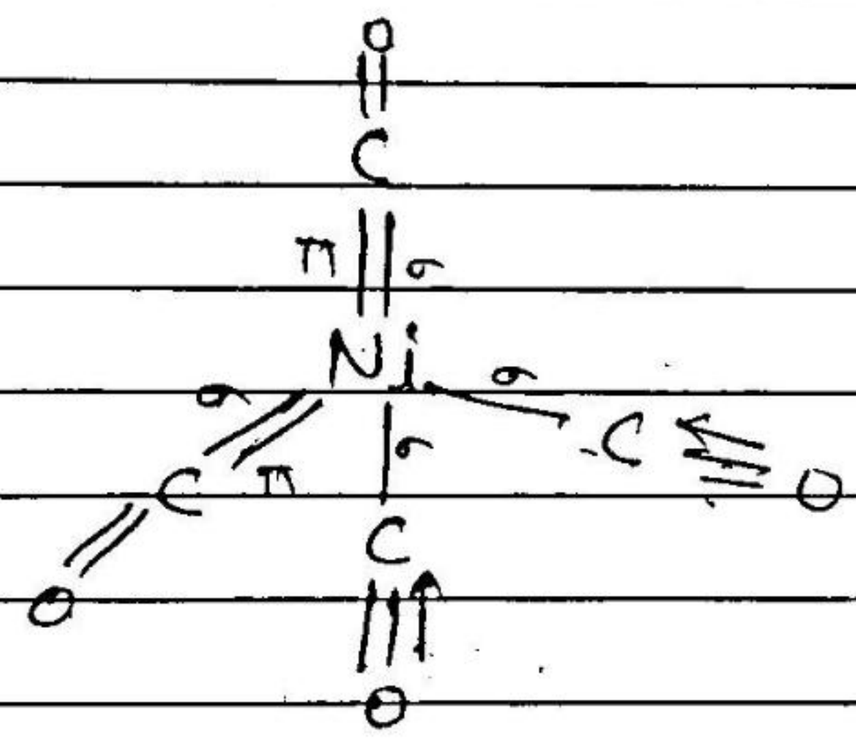
(tetra hedral)

संकरण ⇒ sp^3
$(4\sigma + 2\pi)$

$Ni(CO)_4$ $Ni(Z=28)$ $[Ar]4s^2 3d^8$ → आधार अवस्था

उत्तेजित अवस्था → $3d^{10} 4s^0 4p^0$





$[Ni(CO)_4]$ का निर्माण :-

→ $[Ni(CO)_4]$ अधिक तापमान पर या विस्थापन अभिक्रिया के द्वारा बनाया जाता है।

(i) सीधे योग के द्वारा -

$$Ni + 4CO \xrightarrow[200\ atm]{500K} [Ni(CO)_4]$$

Page No.
Date

(ii) विस्थापन अभिक्रिया के द्वारा -

$$NiCl_4 \xrightarrow{KOH} KCl + [NiCl_3(OH)]$$

$$\downarrow CO$$

$$[Ni(CO)_4] \xleftarrow[-Cl_3]{3CO} [NiCl_3(CO)] \xrightarrow{\Delta}$$

(iii) $[Ni(CN)_4] \xrightarrow[\text{अमलगम}]{Na-Hg} 2(CN)_2 + [Ni(CO)_4]$

$Ni(CO)_4$ की रासायनिक अभिक्रिया -

$\rightarrow Ni(CO)_4$ जल में अघुलनशील तथा कार्बनिक विलायक में घुलनशील है।

(a) $[Ni(CO)_4] \xrightarrow[\text{(उच्च तापपर)}]{H_2O} [Ni(CO)_2(H_2O)_2] + 2CO$

(b) $[Ni(CO)_4] \xrightarrow[\text{(उच्च ताप पर)}]{4R-CN} \cancel{[Ni(CN)_4]} + 4CO + [Ni(RCN)_4]$

(c) $[Ni(CO)_4] \xrightarrow[\text{(उच्च ताप पर)}]{en} [Ni(en)_2] + 4CO$

(d) $[Ni(CO)_4] \xrightarrow[180°/6-7atm]{\text{मांड प्रक्रम}} Ni + 4CO$

(e) $[Ni(CO)_4] \xrightarrow[\Delta]{4NH_3} [Ni(NH_3)_4] + 4CO$

(f) $[Ni(CO)_4] + 4R-NH_2 \xrightarrow{\Delta} [Ni(RNH_2)_4] + 4CO$

$Fe(CO)_5$ [आयरन पेन्टा कार्बोनिल] :-

निर्माण की विधि -

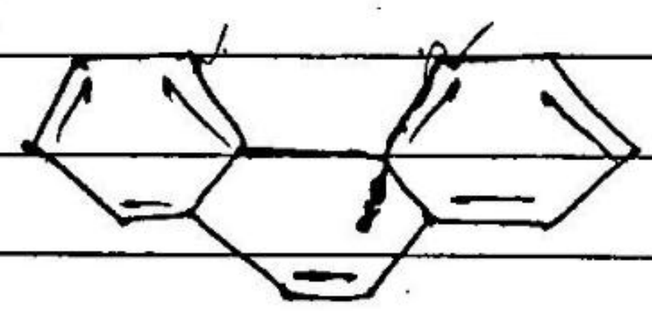
$$Fe + 5CO \xrightarrow[200-300\ atm]{443K-573K} [Fe(CO)_5]$$

रासायनिक अभिक्रिया -

$[Fe(CO)_5]$ जल मे अघुलनशील तथा कार्बनिक विलायकों में घुलनशील है।

$$[Fe(CO)_5] + (\text{O-फ्रिनेन्थ्रोलीन}) \xrightarrow{\Delta} [Fe(\text{O-phenan})_5] + 5CO$$

O-phenan ⇒



संकरण -

Type-I Fe (Z=26) ⇒ g.s. = $[Ar_{18}]\ 4s^2\ 3d^6$

e.s. = $[Ar_{18}]\ 4s^0, 4p^0, 3d^0$

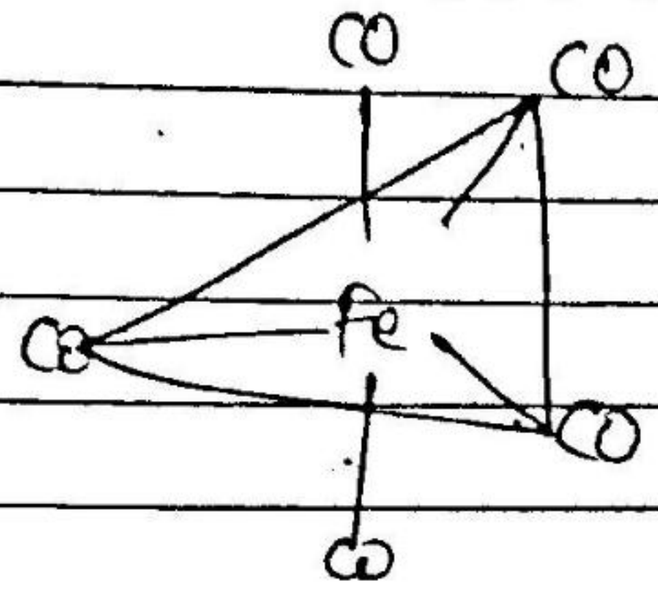
g.s. ⇒

3d					4s	4p		
↑↓	↑	↑	↑	↑	↑			

उत्तेजित अवस्था ⇒

3d					4s	4p		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	xx	xx	xx	xx	xx
CO					CO	CO	CO	CO

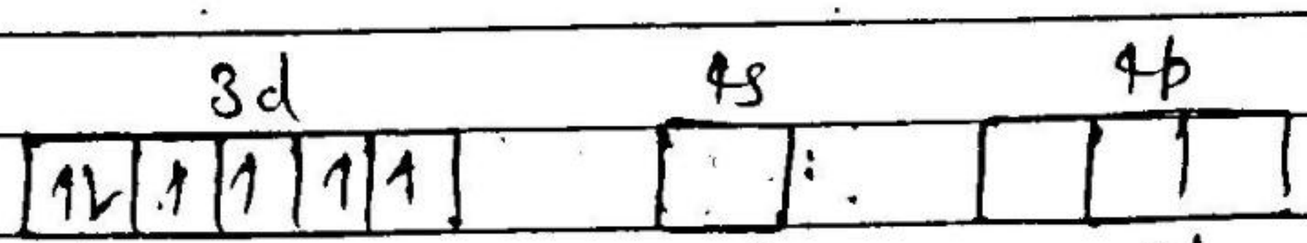
dsp^3



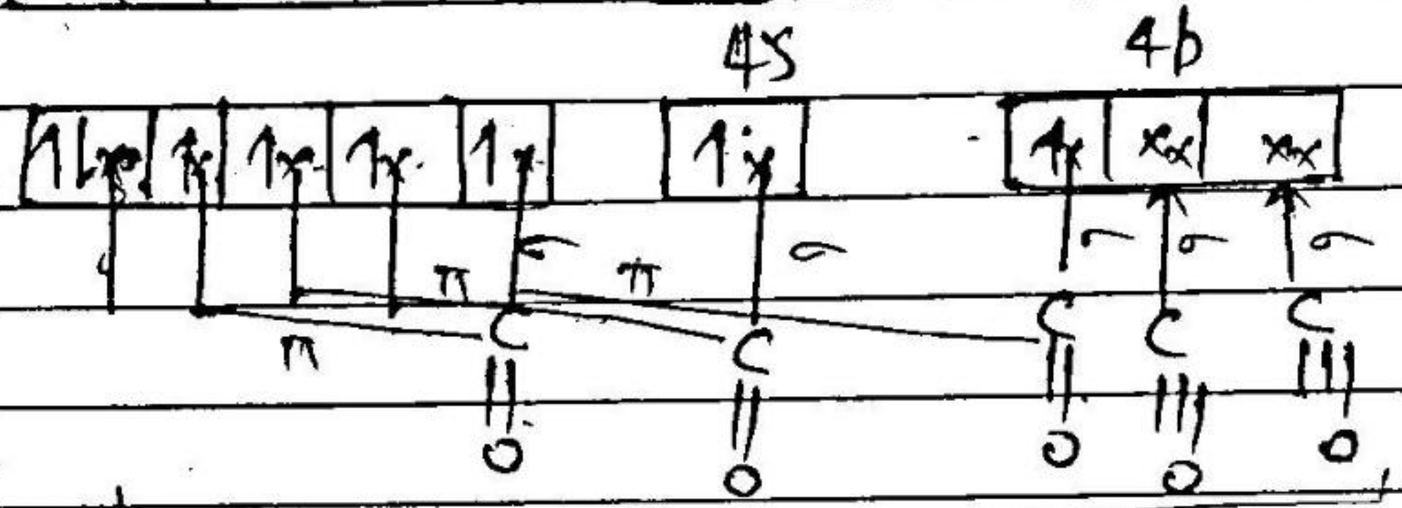
(त्रिभुजीय द्विपिरामिडीय)

Type-II

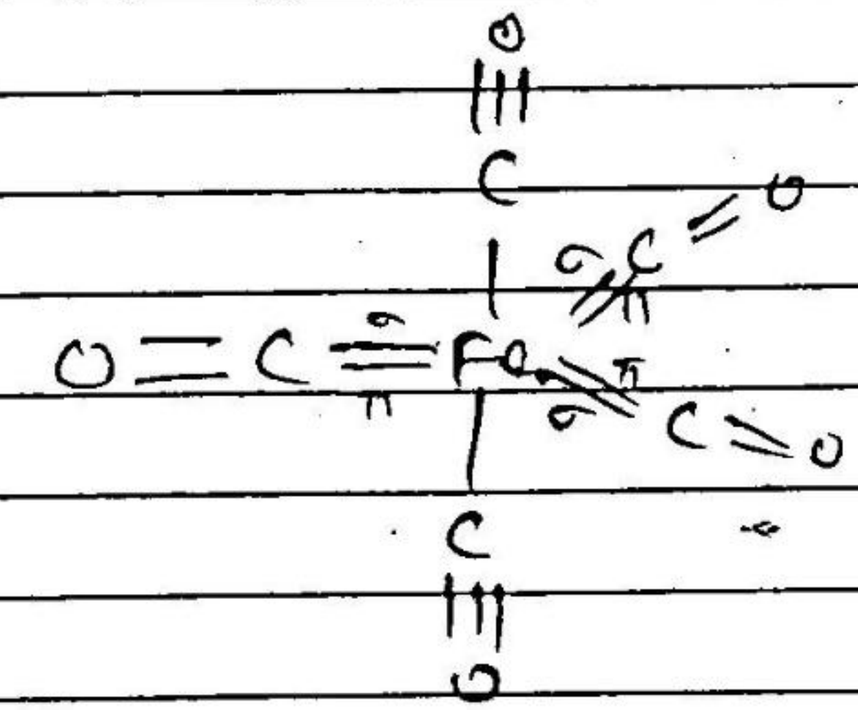
आद्य अवस्था ⇒



उत्तेजित अवस्था ⇒



$1d + 1s + 3p = 5\sigma \ (dsp^3)$

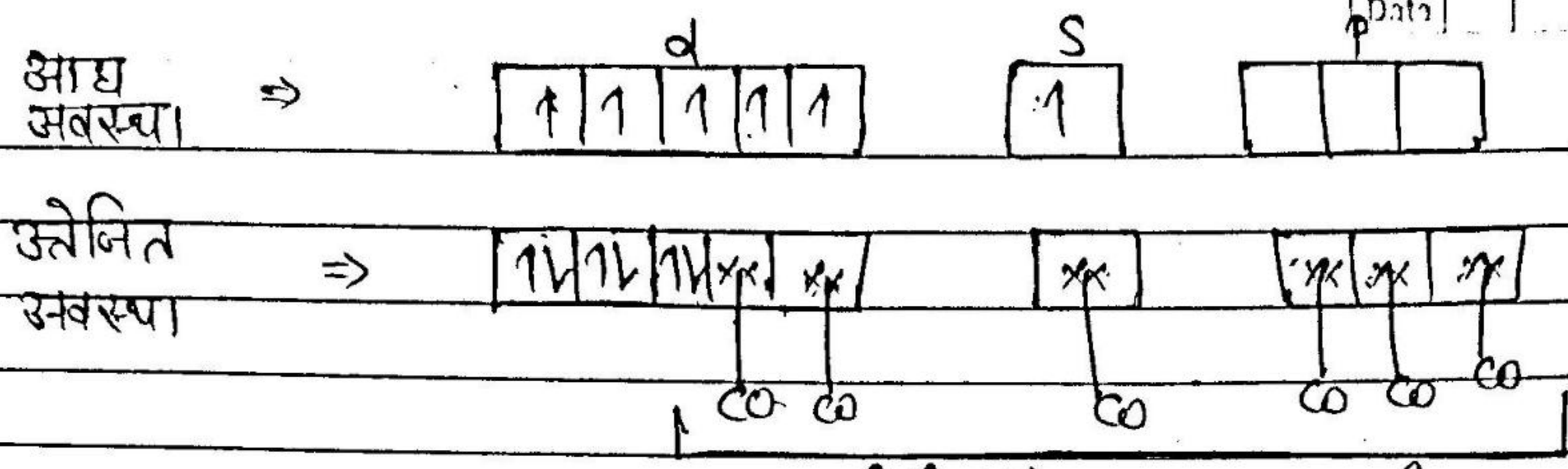


त्रिभुजीय द्विपिरामिडीय

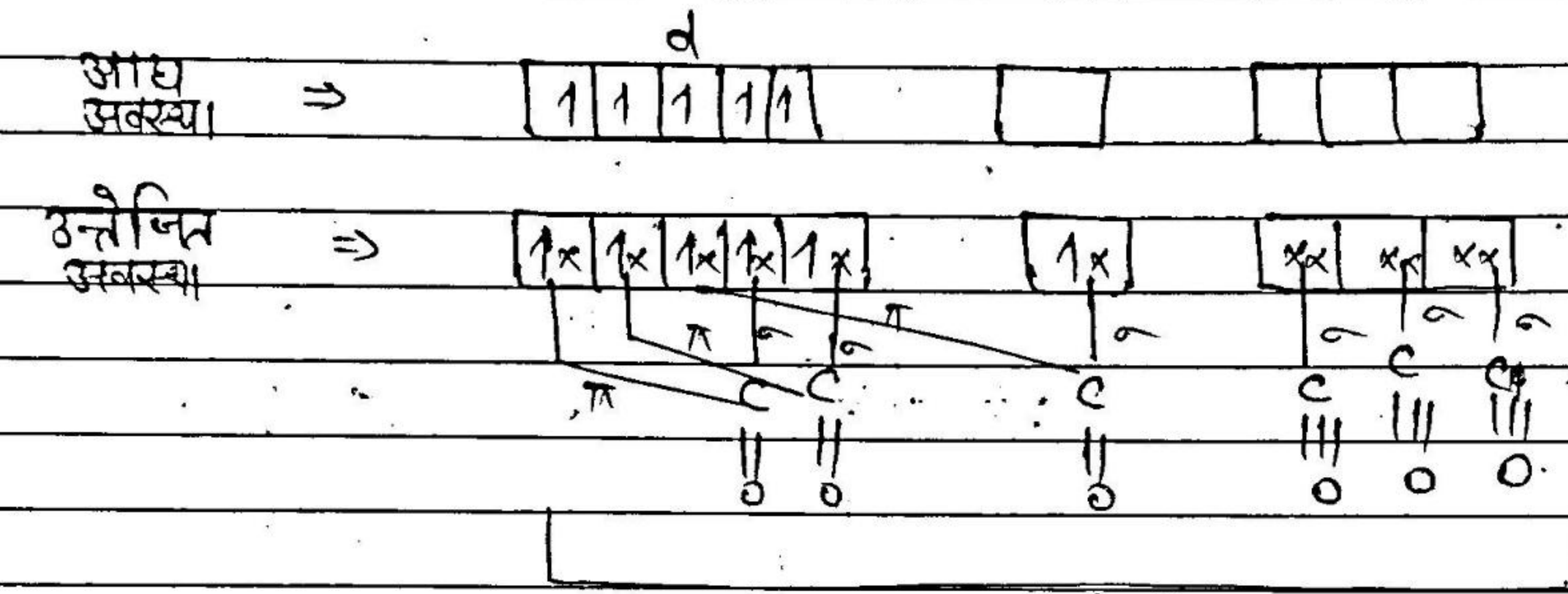
$[Cr(CO)_6]$:- $3d^4 4s^2$

$Cr\ (Z=24) \Rightarrow [Ar_{18}]\ 3d^5\ 4s^1$

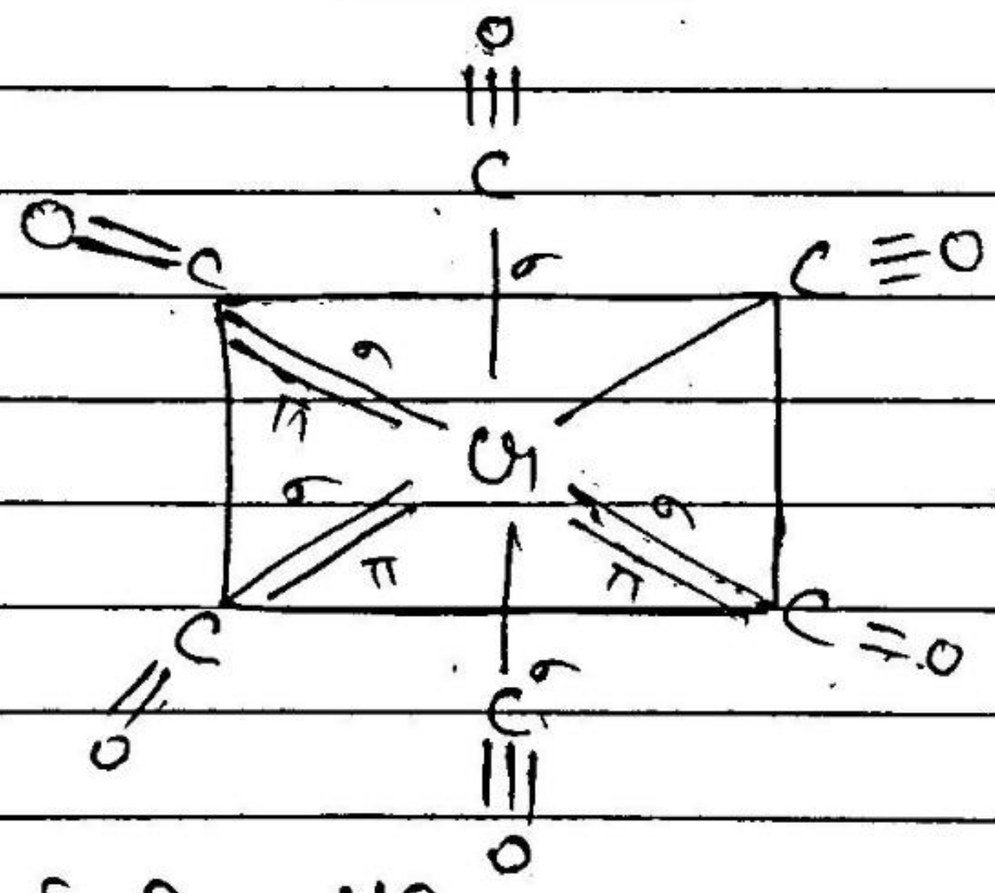
उत्तेजित अवस्था ⇒ $3d^6, 4s^0$



(d^2sp^3) - अष्टफलकीय



$2d + 1s + 3p = d^2sp^3$



Imp Al के कार्बधात्विक यौगिक :-

→ Al के कार्बधात्विक यौगिक दो प्रकार के होते हैं।

(i) वे यौगिक जिनमें ऐलुमिनियम व कार्बन के मध्य बंध पाया जाता है।

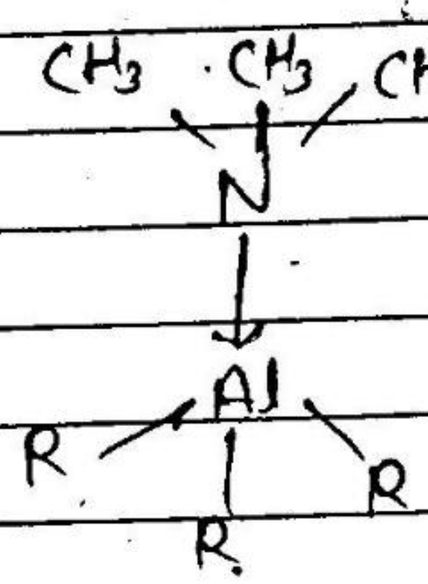
Page No.
Date

(ii) वे यौगिक जिनमे Al व N के मध्य सहसंयोजक बंध पाया जाता है।

→ यदि $LiAlH_4$ की अभिक्रिया ईथीन (C_2H_4) अणु से करवायी जाती है तो बहुलक यौगिक का निर्माण होता है। जिसमे लीथियम आयन CH_2 बंध द्वारा आकर्षित होते हैं।

→ यदि Al द्विगुणित अवस्था में पाया जाता है तो सेतु लिगेंड का निर्माण होता है।

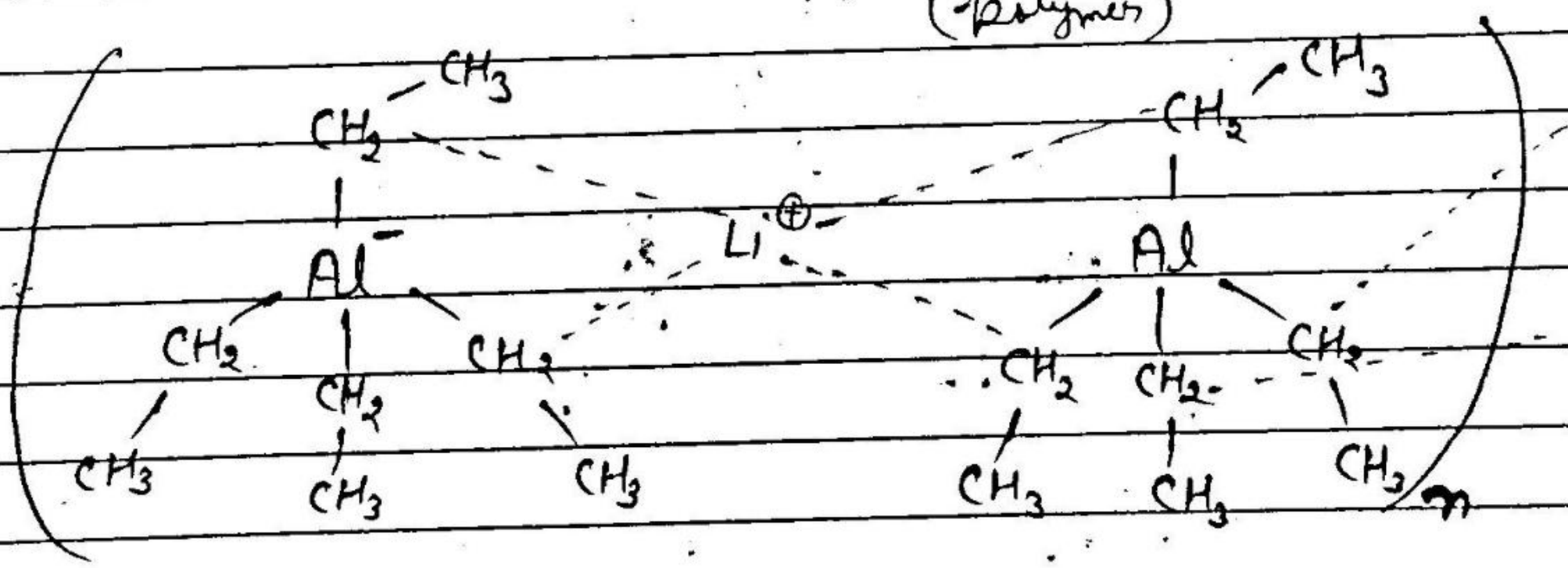
Ex:- $Al(R)_3$,



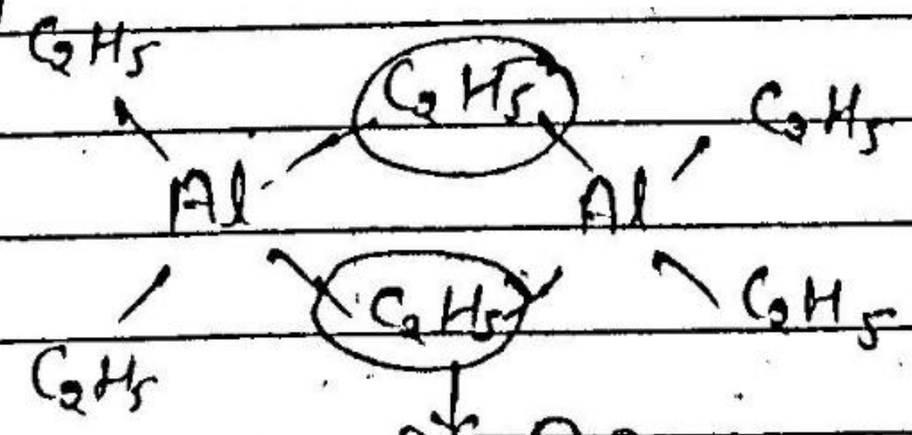
, $[Al_2(C_2H_5)_6]$

⇒ $LiAlR_4$ -

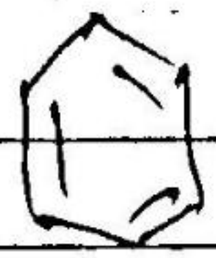
$LiAlH_4 + C_2H_4 \longrightarrow [LiAl(C_2H_5)_4]_n \Rightarrow Li^{\oplus} + [Al(C_2H_5)_4]^-$
(polymer)

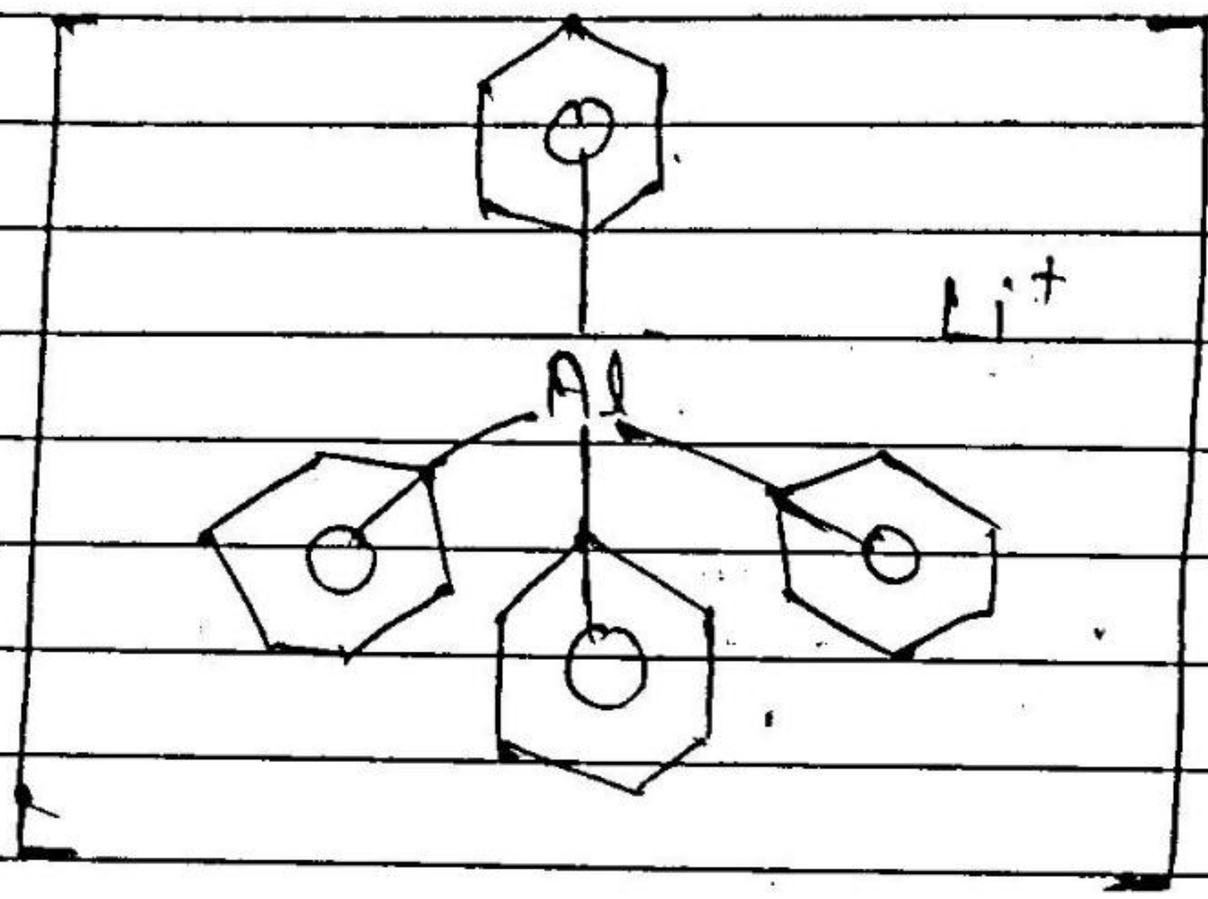


⇒ $[Al_2(C_2H_5)_6]$

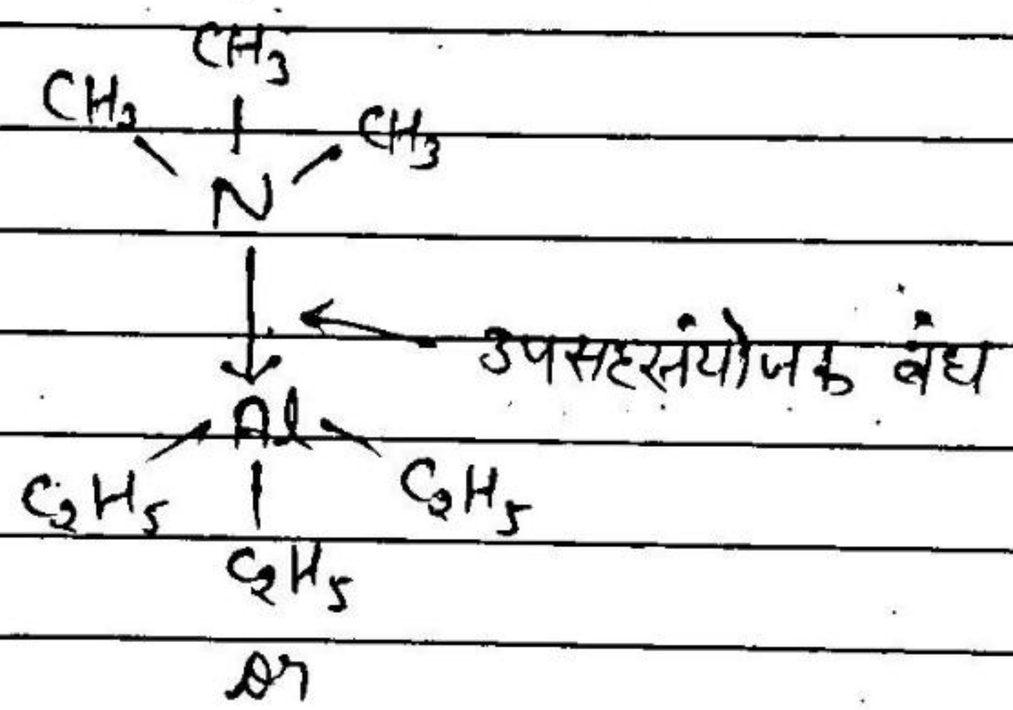


(सेतु लिगेण्ड)

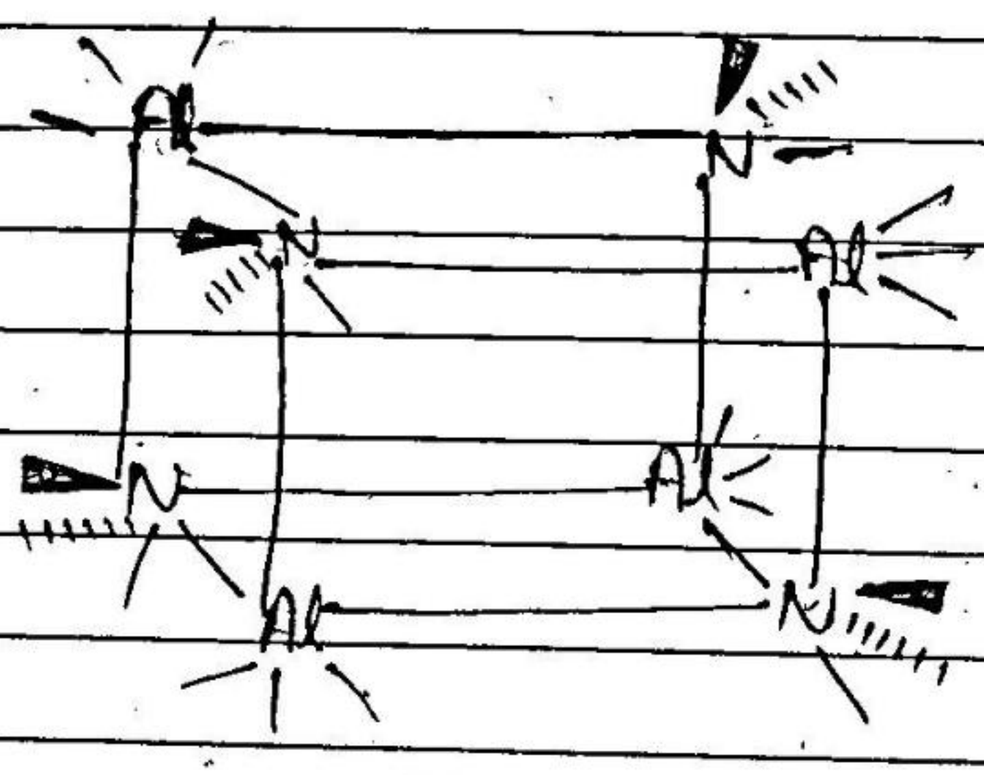
⇒ $LiAlCl_4$ + 4  ⟶ $[LiAl(C_6H_5)_4]$ + 4HCl



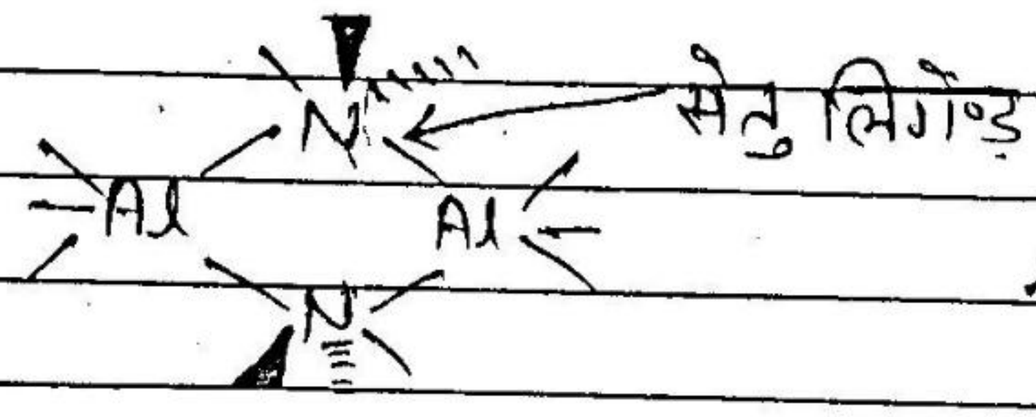
⇒ $[Al_4N_4]$
(tetramer)



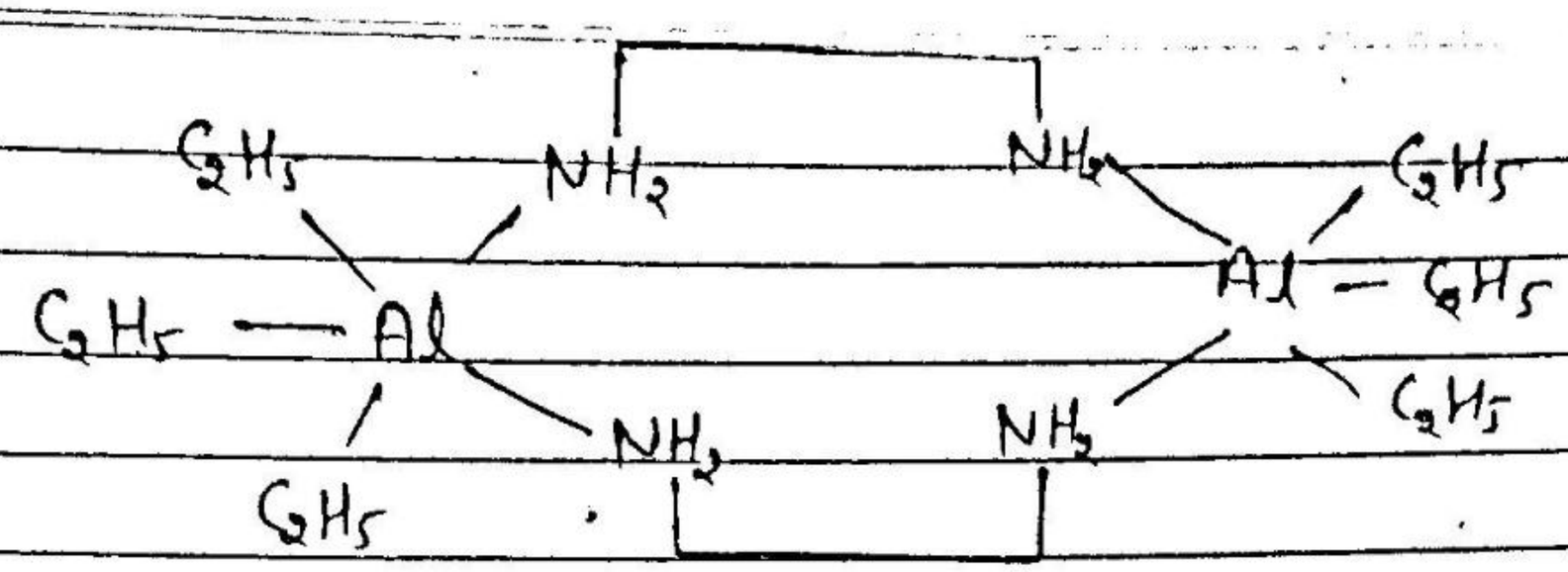
or



⇒ $[Al_2N_2]$
(Dimer)



or P.T.O.



CH_2-NH_2
|
CH_2-NH_2 = द्विदन्तुक लिगेण्ड

Al के कार्बधात्विक यौगिकों का निर्माण :-

(i) $AlCl_3$ से -

$$AlCl_3 + 3C_2H_6 \xrightarrow[\Delta]{373K} Al(C_2H_5)_3 + 3HCl$$

(ii) प्रतिस्थापन अभिक्रिया से -

$$AlCl_3 + 3R-Hg-X \longrightarrow 3Hg\begin{matrix}X\\Cl\end{matrix} + AlR_3$$

$$LiAlH_4 + 4C_2H_4 \longrightarrow Li[Al(C_2H_5)_4]$$

$$LiAlH_4 + 4C_2H_2 \longrightarrow Li[Al(C_2H_3)_4]$$

$$\underset{(Allane)}{AlH_3} + 3C_2H_4 \longrightarrow Al(C_2H_5)_3$$

$$AlH_3 + 3C_2H_2 \longrightarrow Al(C_2H_3)_3$$

$$2AlH_3 + 6C_2H_4 \longrightarrow Al_2(C_2H_5)_6 \quad (\text{dimer})$$

$$3R-MgX + AlX_3 \xrightarrow[\Delta]{6-7\,atm} AlR_3 + 3MgX_2$$

Page No.
Date

Al के कार्बधात्विक यौगिकों की रासायनिक अभिक्रिया -

(i) O_2 के साथ अभिक्रिया -

$$Al_2(C_2H_5)_6 + O_2 \longrightarrow Al_2O_3 + 3\,C_2H_5-C_2H_5$$
(Butane)

(ii) HCl के साथ अभिक्रिया -

$$Al(C_2H_5)_3 + HCl \longrightarrow C_2H_6 + AlCl_2(C_2H_5)_2$$

$$\downarrow -C_2H_6 \quad HCl$$

$$AlCl_3 + C_2H_6 \xleftarrow{HCl} AlCl_2(C_2H_5)$$

Sn के कार्बधात्विक यौगिक :-

→ Sn धातु दो प्रकार के कार्बधात्विक यौगिकों का निर्माण करती है।-

(i) वे कार्बधात्विक यौगिक जिनमें केवल ऐल्किल कार्बन परमाणु पाये जाते हैं।

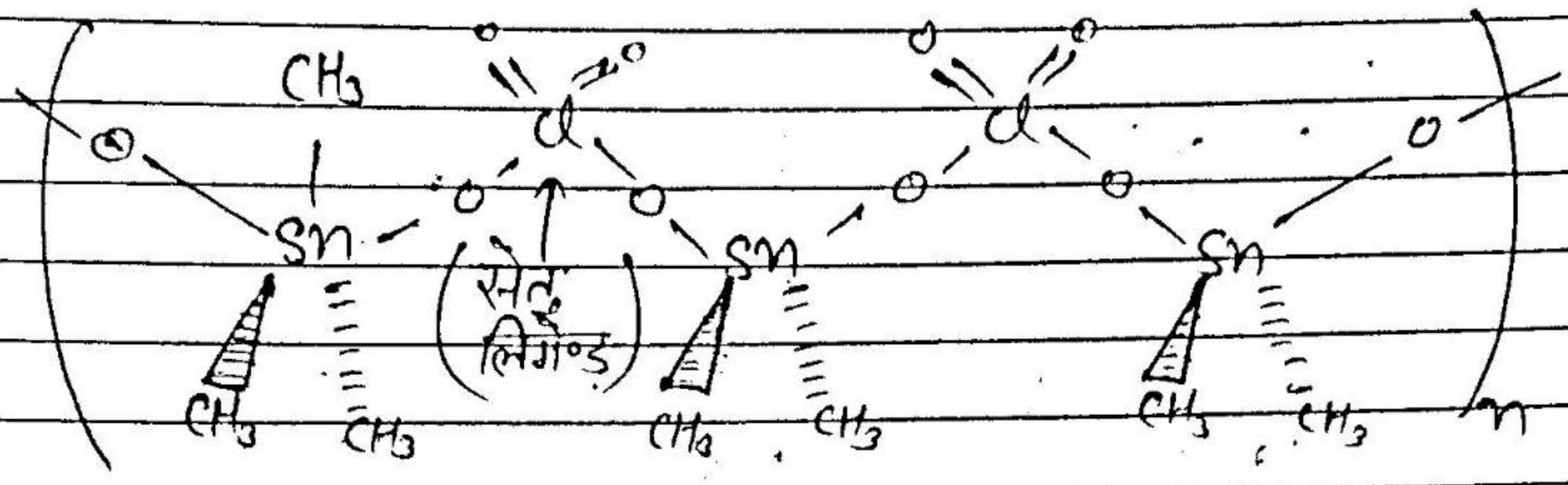
(ii) वे कार्बधात्विक यौगिक जिनमें हैलोजन व ऐल्किल दोनों परमाणु पाये जाते हैं।

Ex:- (i) R_4Sn (more stable), R_2Sn (least stable)

(ii) R_3SnX, R_2SnX_2

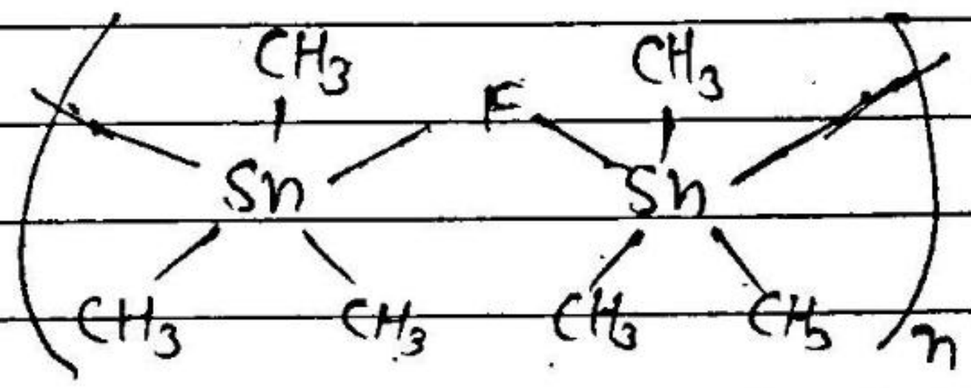
★ $R(CH_3)_3SnX + HClO_4 \longrightarrow HX + (CH_3)_3SnClO_4$
(परक्लोरिक अम्ल) (परक्लोरेट आयन)

$[(CH_3)_3 SnClO_4]_n$ ⇒ बहुलक श्रृंखला



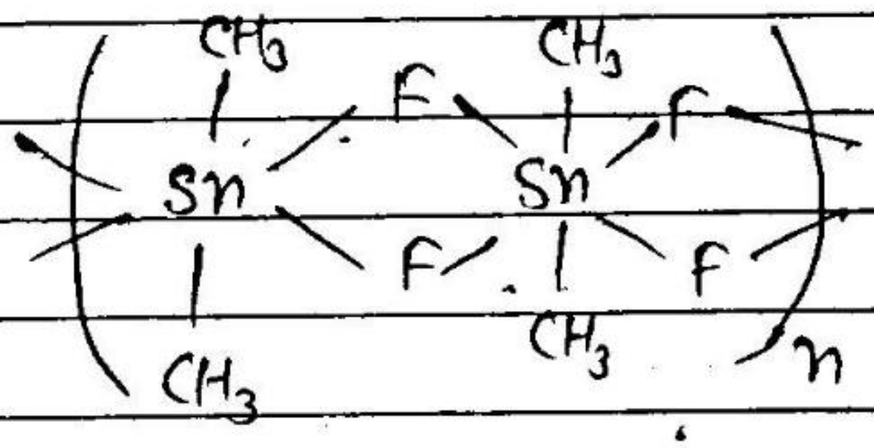
★ $(R_3SnX)_n$ ⇒ बहुलक श्रृंखला

$R = -CH_3$, $X = F$

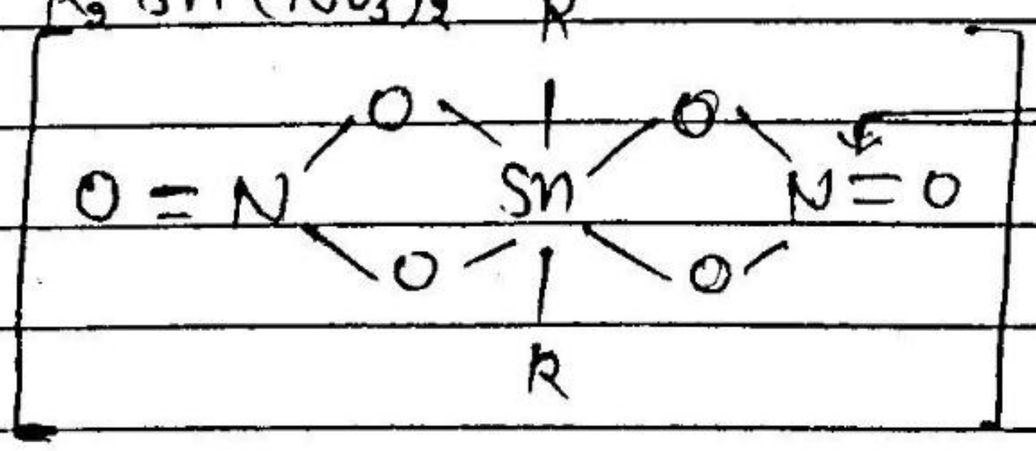


★ R_2SnX_2 ⇒ बहुलक संरचना

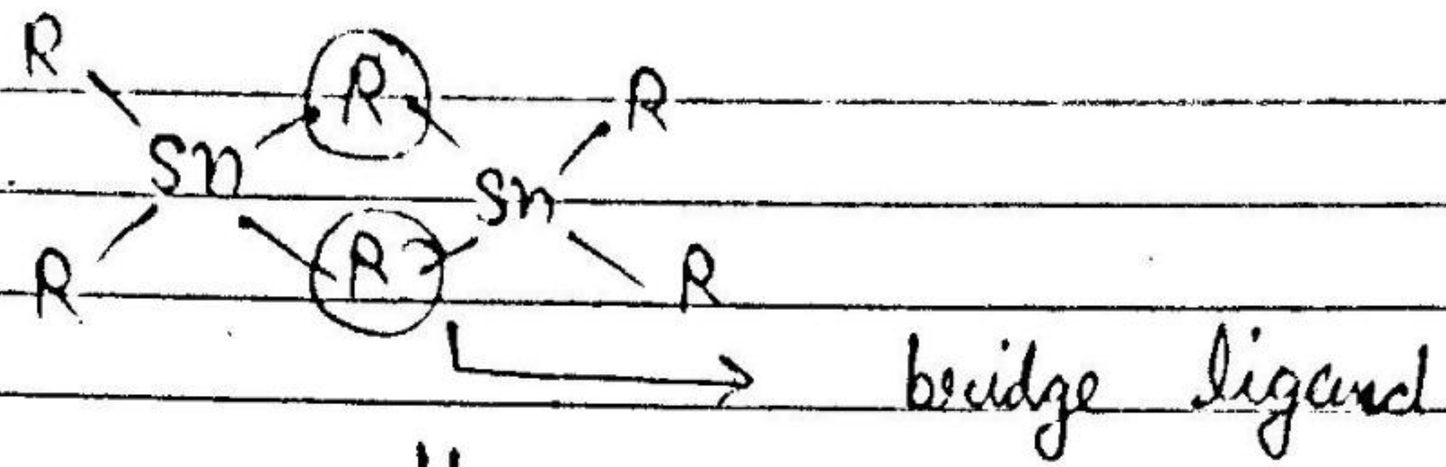
$R = -CH_3$, $X = F$

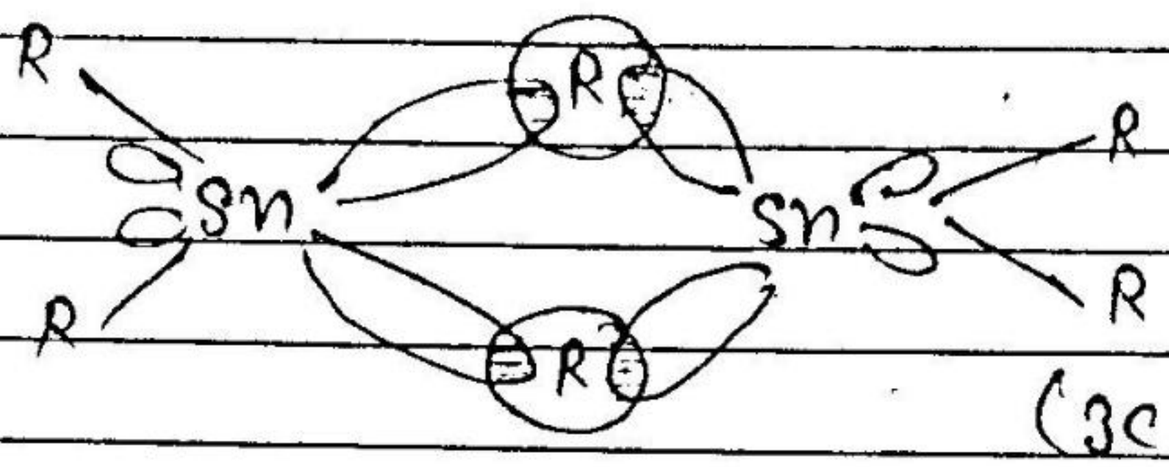


★ $R_2Sn(NO_3)_2$



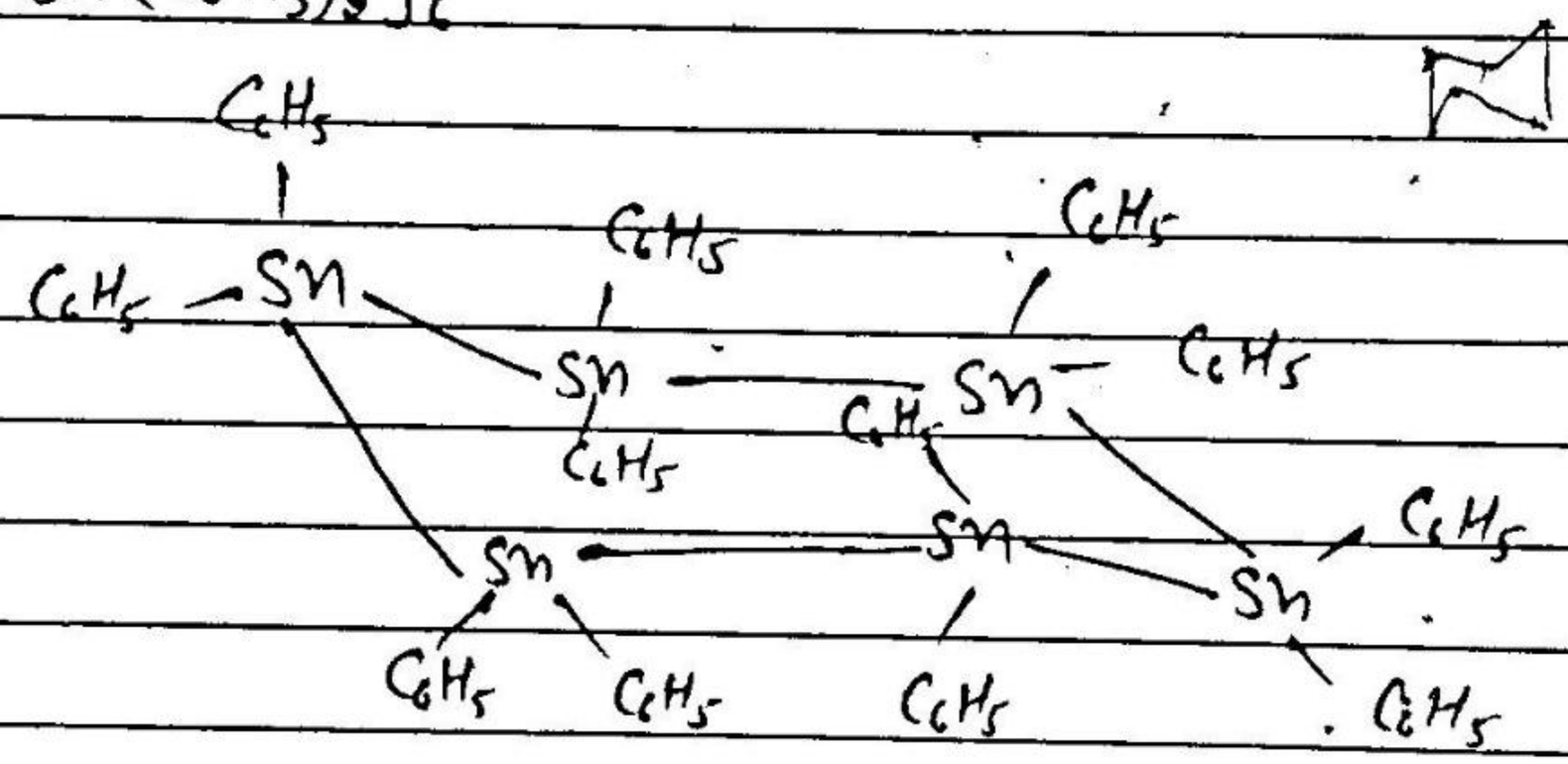
— द्विदन्तुक लिगेण्ड





(3C – 2e⁻)

$[Sn(C_6H_5)_2]_6$



(कुर्सी रूप)

Sn निर्माण की विधियाँ :-

(i) $SnCl_4$ से -

$$SnCl_4 + 2C_2H_6 \xrightarrow[-2HCl]{h\nu} (C_2H_5)_2SnCl_2$$

$$SnCl_4 + 3CH_4 \longrightarrow 3HCl + Sn(CH_3)_3Cl$$

$$SnCl_4 + MgR_2 \longrightarrow R_2SnCl_2 + MgCl_2$$

Page No.
Date

$$SnCl_4 + 2R\text{-}MgX \longrightarrow R_2SnCl_2 + 2Mg\begin{smallmatrix} X \\ Cl \end{smallmatrix}$$

(ii) योगात्मक अभिक्रिया से -

$$SnH_2 + CH_2=CH_2 \longrightarrow Sn(C_2H_5)_2$$
$$SnH_4 + 4CH_2=CH_2 \longrightarrow Sn(C_2H_5)_4$$

Sn की रासायनिक अभिक्रिया :-

(i) H_2O के साथ -

$$R_2SnCl_2 + 2H_2O \xrightarrow{-2HCl} R_2Sn\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$$

$$\downarrow -H_2O \quad \Delta$$

$$R_2SnO \text{ or } (R_2Sn=O)$$

(ii) O_2 के साथ -

$$R_3SnCl + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{h\nu} R_3SnO\begin{smallmatrix} H+OH \\ Cl \end{smallmatrix} \xrightarrow{-HOCl} R_3SnOH$$

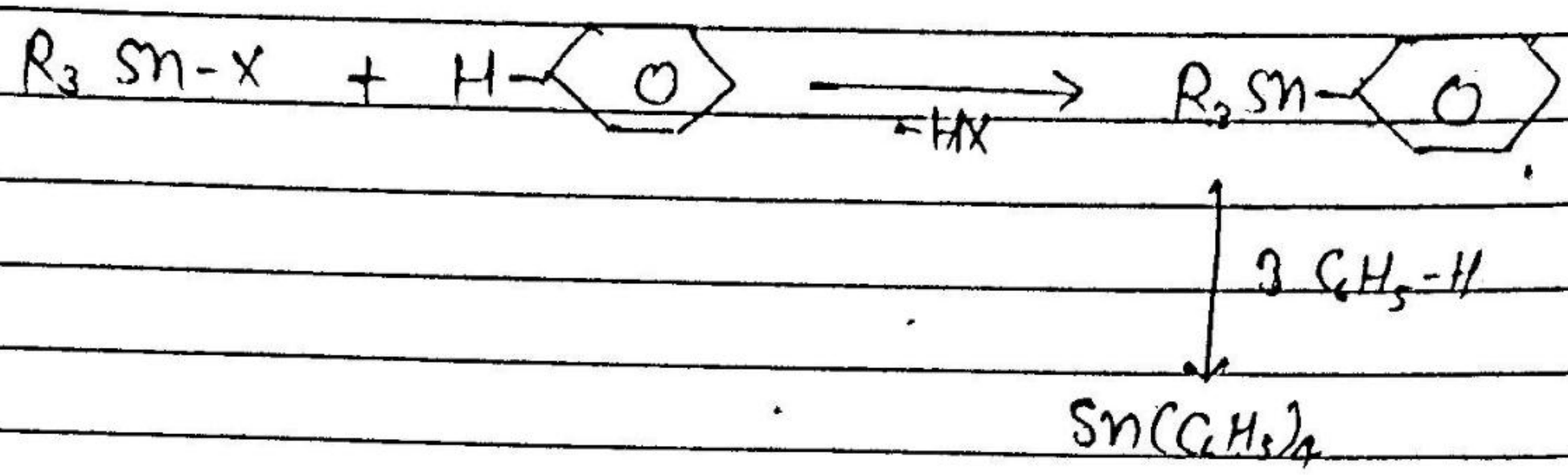
(iii) R-X के साथ -

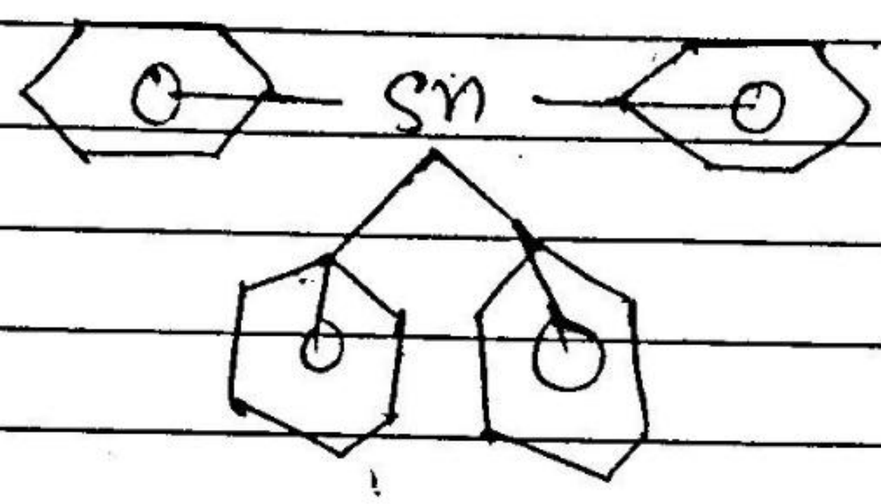
$$R_4Sn + R\text{-}X \longrightarrow R\text{-}R + R_3Sn\text{-}X \xrightarrow{R\text{-}X} R_2SnX_2 + R\text{-}R$$

$$\downarrow R\text{-}X$$

$$SnX_4 + R\text{-}R \xleftarrow{R\text{-}X} RSnX_3 + R\text{-}R$$

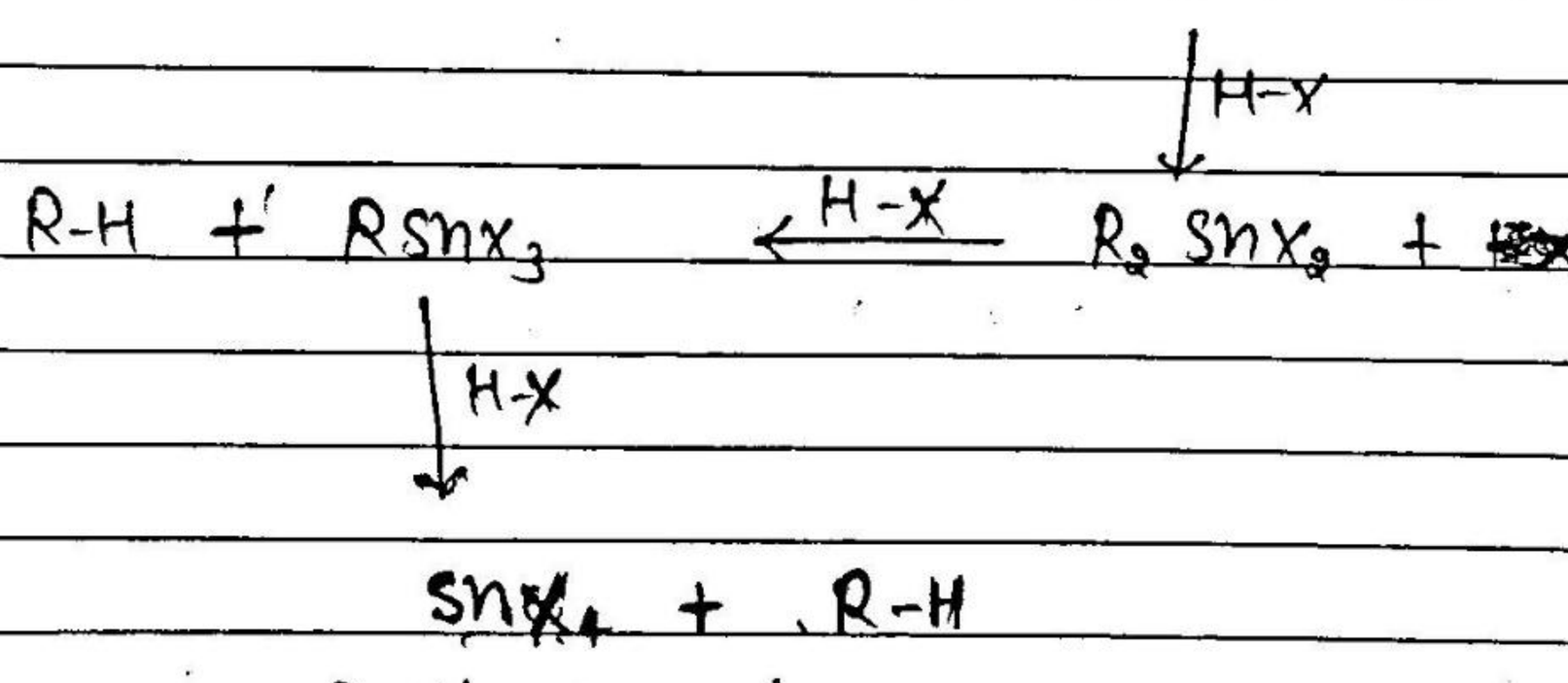
(iv) बैन्जीन के साथ -



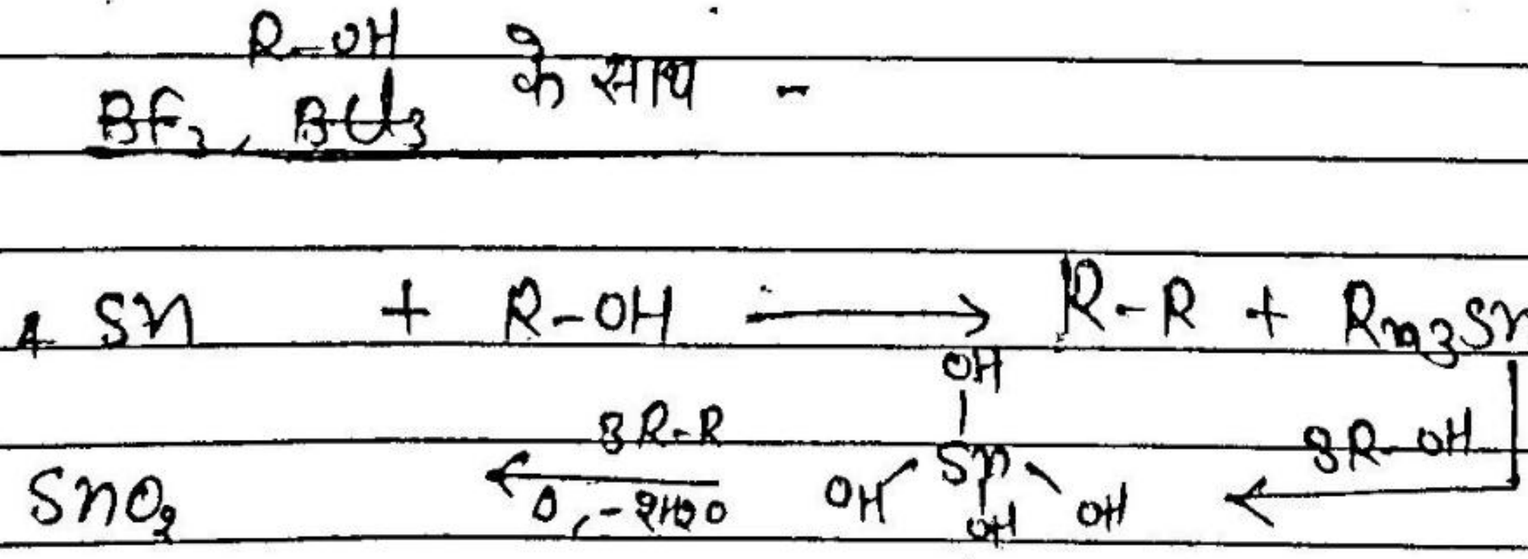


(सैन्डविच यौगिक)

(v) H-X के साथ -



(vi) BF_3, BCl_3 R-OH के साथ -



जैव अकार्बनिक बहुलक [Si / phosphogene] Unit - V^th

Date

जैव अकार्बनिक बहुलक :-

जब कार्बन के अलावा अन्य परमाणु जुड़कर लंबी श्रृंखला का निर्माण करते हैं तो उन्हे जैव अकार्बनिक बहुलक कहते हैं।

जैव अकार्बनिक बहुलक व कार्बनिक बहुलक में अन्तर :-

जैव अकार्बनिक बहुलक	जैव कार्बनिक बहुलक
(i) अकार्बनिक बहुलक में C को छोड़कर अन्य परमाणु लंबी श्रृंखला का निर्माण करते हैं।	(i) कार्बनिक बहुलक में C-C की लंबी श्रृंखला पायी जाती हैं।
(ii) सामान्यतः लंबी श्रृंखला, शाखित श्रृंखला तथा क्रॉसित संरचना पायी जाती हैं।	(ii) कार्बनिक बहुलक में सामान्यतः रैखीय श्रृंखला पायी जाती हैं।
(iii) सहसंयोजक बंध व उपसहसंयोजक बंध दोनो पाये जाते हैं।	(iii) सामान्यतः सह संयोजक बंध पाया जाता हैं।
(iv) H-bonding अनुपस्थित होती हैं।	(iv) इसमें H-bonding पायी जा सकती हैं।
(v) कठोर व भंगुर प्रकृति के होते हैं।	(v) कार्बनिक बहुलक सामान्यतः मुलायम प्रकृति के होते हैं।
(vi) गलनांक तुलनात्मक रूप से अधिक होता हैं।	(vi) इनका गलनांक तुलनात्मक रूप से कम होता हैं।
(vii) यह रासायनिक रूप से अक्रिय होते हैं।	(vii) यह रासायनिक रूप से सक्रिय होते हैं।
(viii) अकार्बनिक बहुलक अज्वलनशील होते हैं। अज्वलनशील	(viii) यह ज्वलनशील प्रकृति दर्शाते हैं।

अकार्बनिक बहुलक, परमाणु की प्रकृति के आधार पर दो प्रकार के होते हैं।

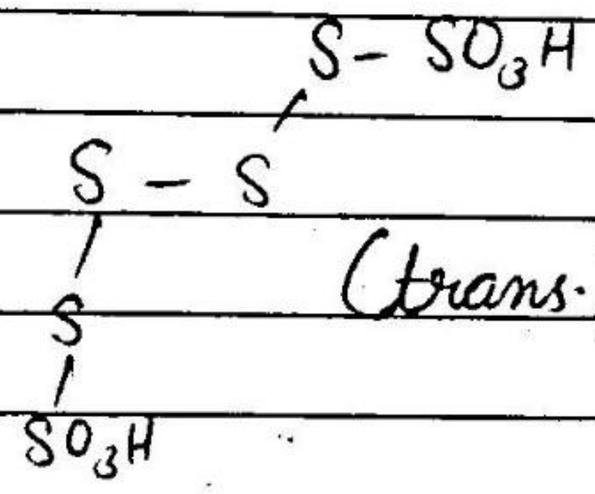
जैव अकार्बनिक बहुलक

(i) समपरमाण्विक

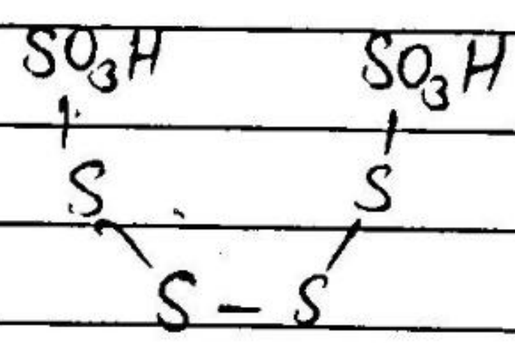
(ii) विषम परमाण्विक
- → रैखीय
- → टेढ़ी मेढ़ी संरचना / शाखित
- → क्रासित प्रकार
- → मिश्रित क्रॉसित प्रकार

(i) समपरमाण्विक बहुलक :-

Ex:- $(H_2S_6O_6)$



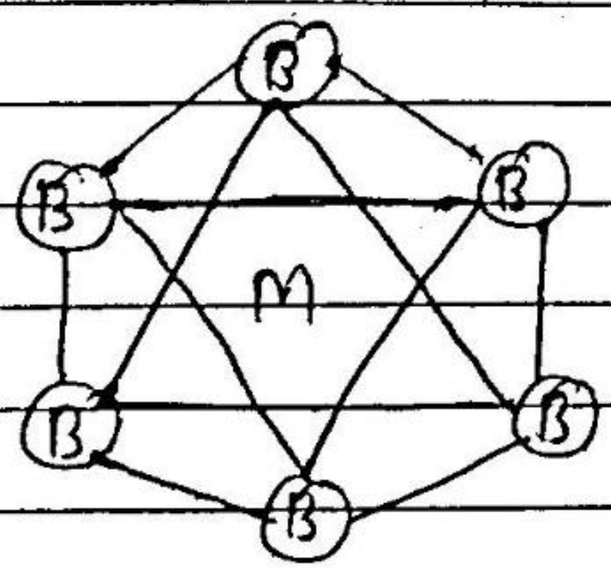
(trans.)



(cis)

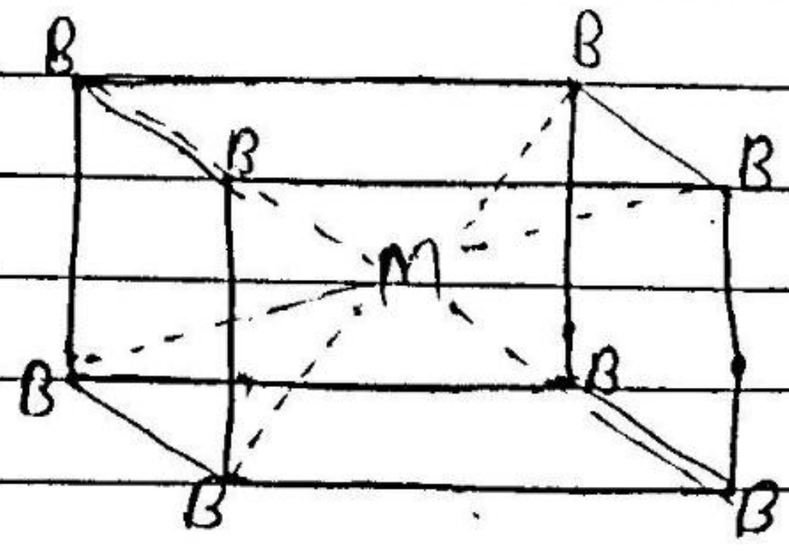
MB_6

Octahedral



MB_8

cubic

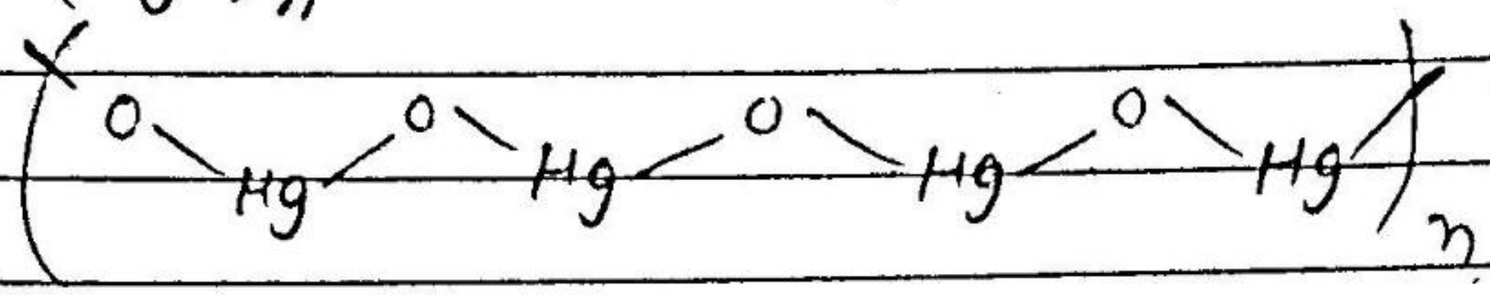


Page No.
Date

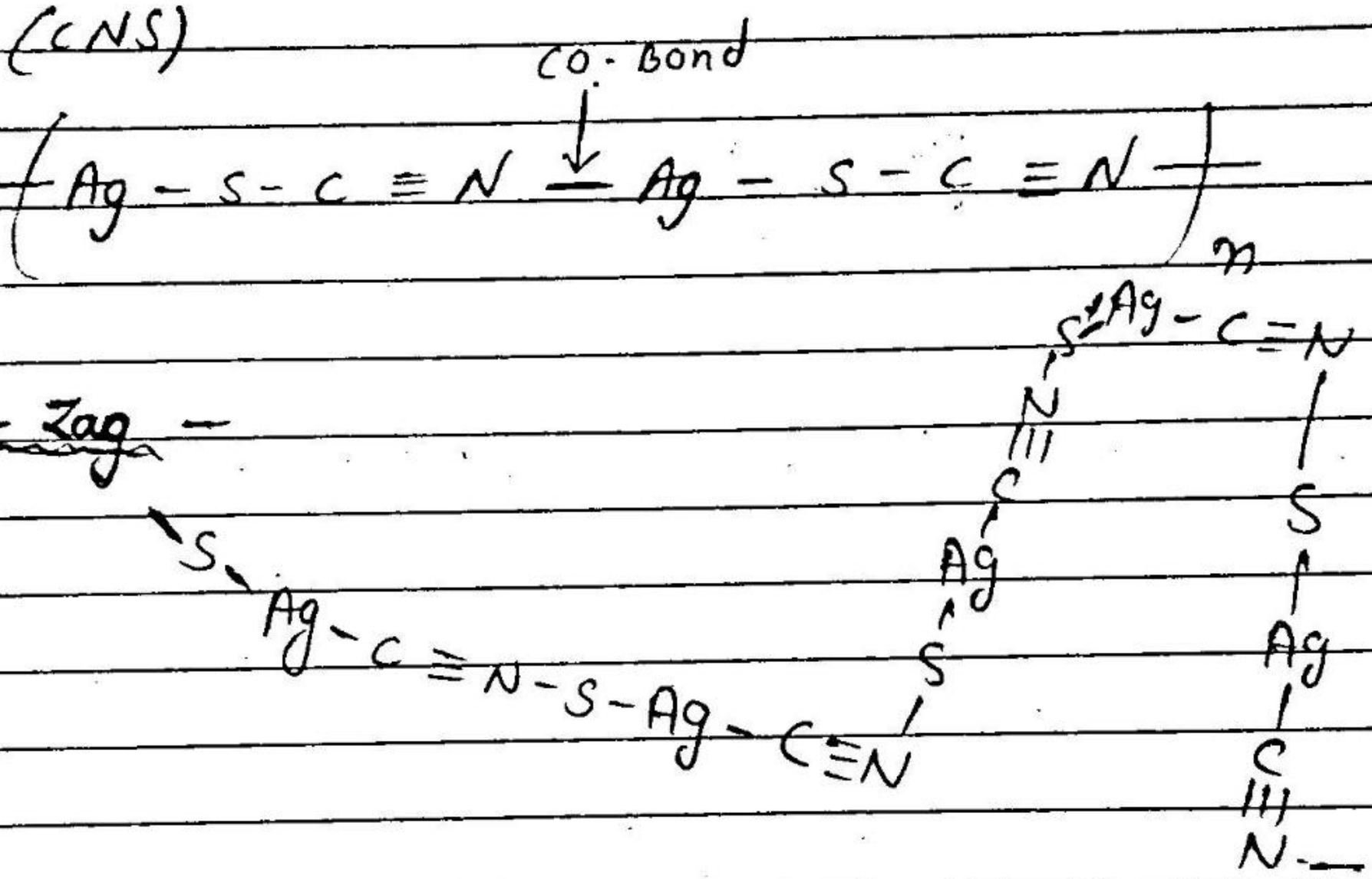
विभिन्न परमाणविक -

(i) Linear -

$(HgO)_n$

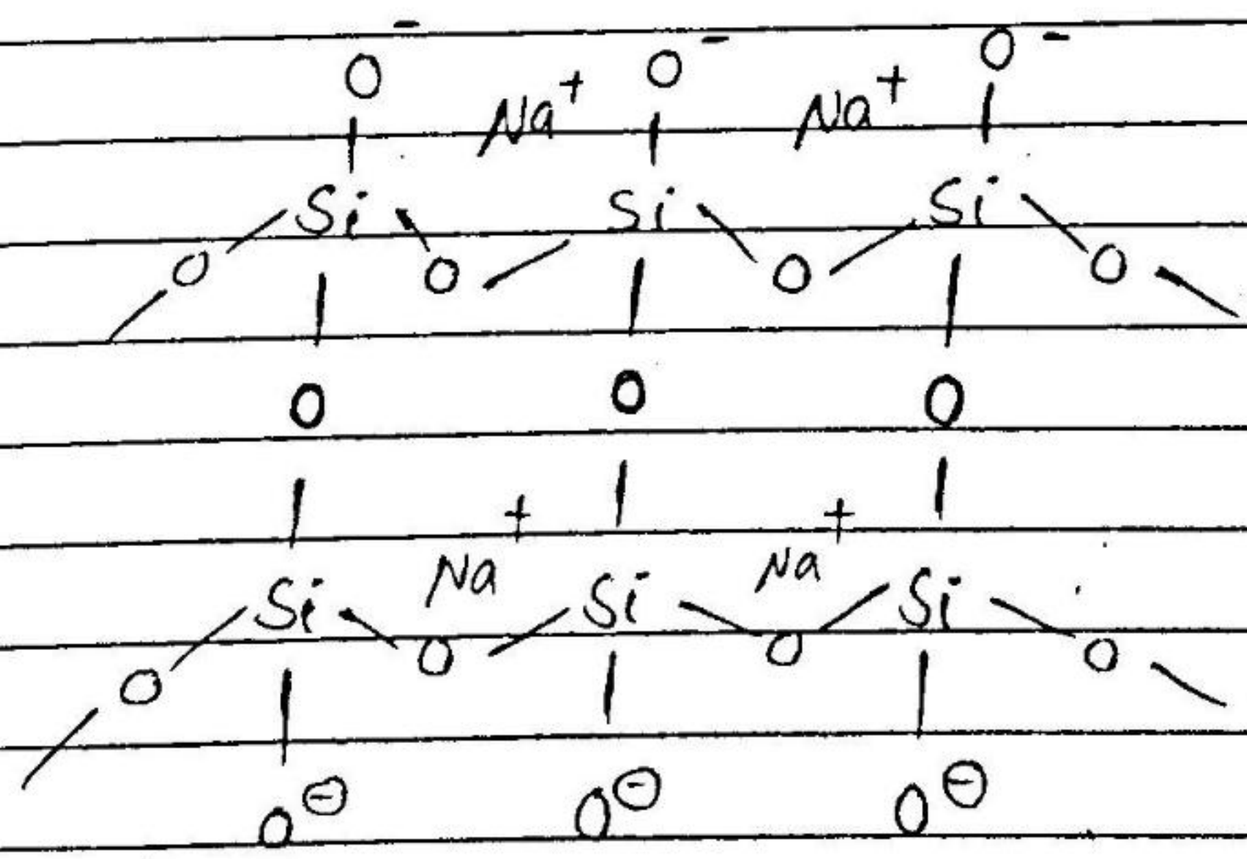


$Ag(CNS)$

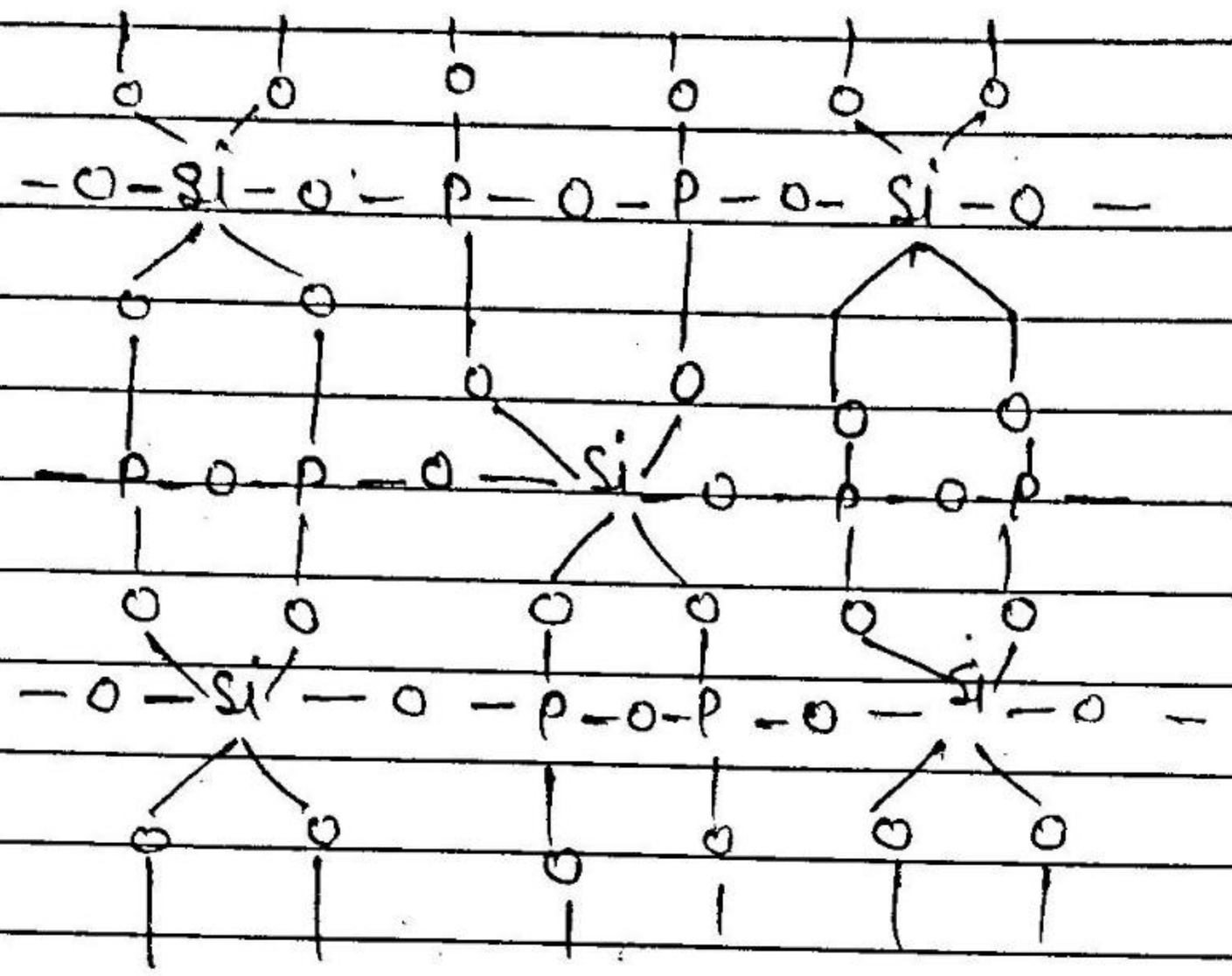


(ii) Zig-Zag -

(iii) Cross-linked -



(iv) Mixed cross linked -



बंध की प्रकृति के आधार पर अकार्बनिक बहुलक का वर्गीकरण :-

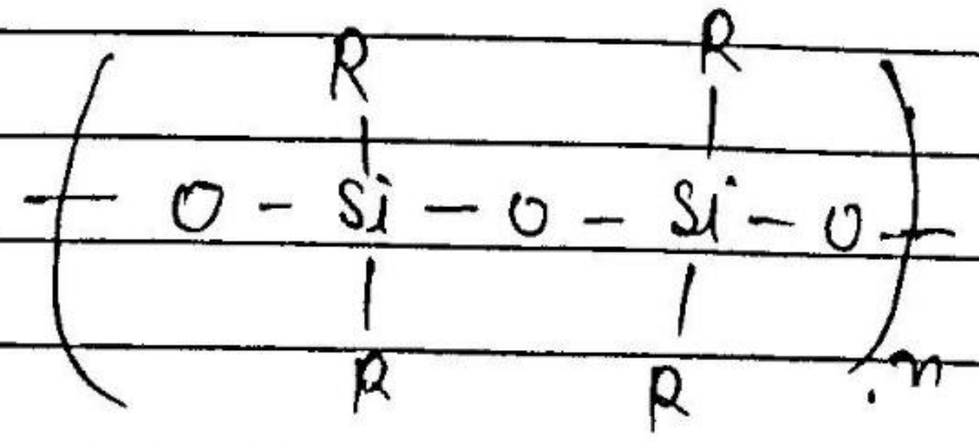
→ बंध की प्रकृति के आधार पर अकार्बनिक बहुलक को चार भागों में विभाजित किया जाता है।

(i) कार्बधात्विक बहुलक
(ii) उपसहसंयोजक बहुलक
(iii) इलेक्ट्रॉन न्यून बहुलक
(iv) फॉ बहुधनायन व बहुऋणायन बहुलक

(i) कार्बधात्विक बहुलक -

→ इनमें धातु व कार्बन के मध्य बंध पाया जाता है।

Ex :-



(पॉली सिलोक्सैन)

Page No.
Date

$(-O-Si-O-)$ सिलोक्सैन

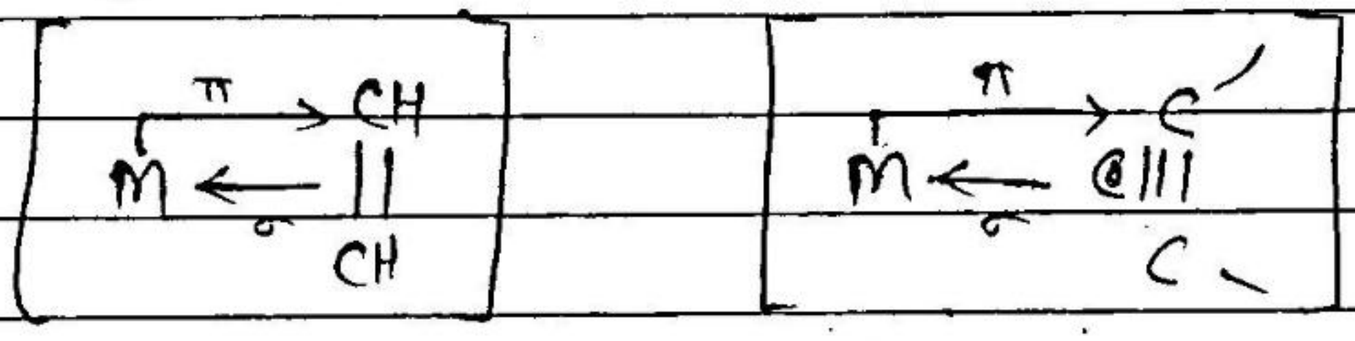
$$\left(-O-\underset{\underset{R}{|}}{Ti}-O-\underset{\underset{R}{|}}{Ti}-O-\right)_n$$ (टाइटेनोक्सैन)

$$\left(-O-\underset{\underset{R}{|}}{Al}-O-\underset{\underset{R}{|}}{Al}-O-\right)$$ (ऐलुमिनोक्सैन)

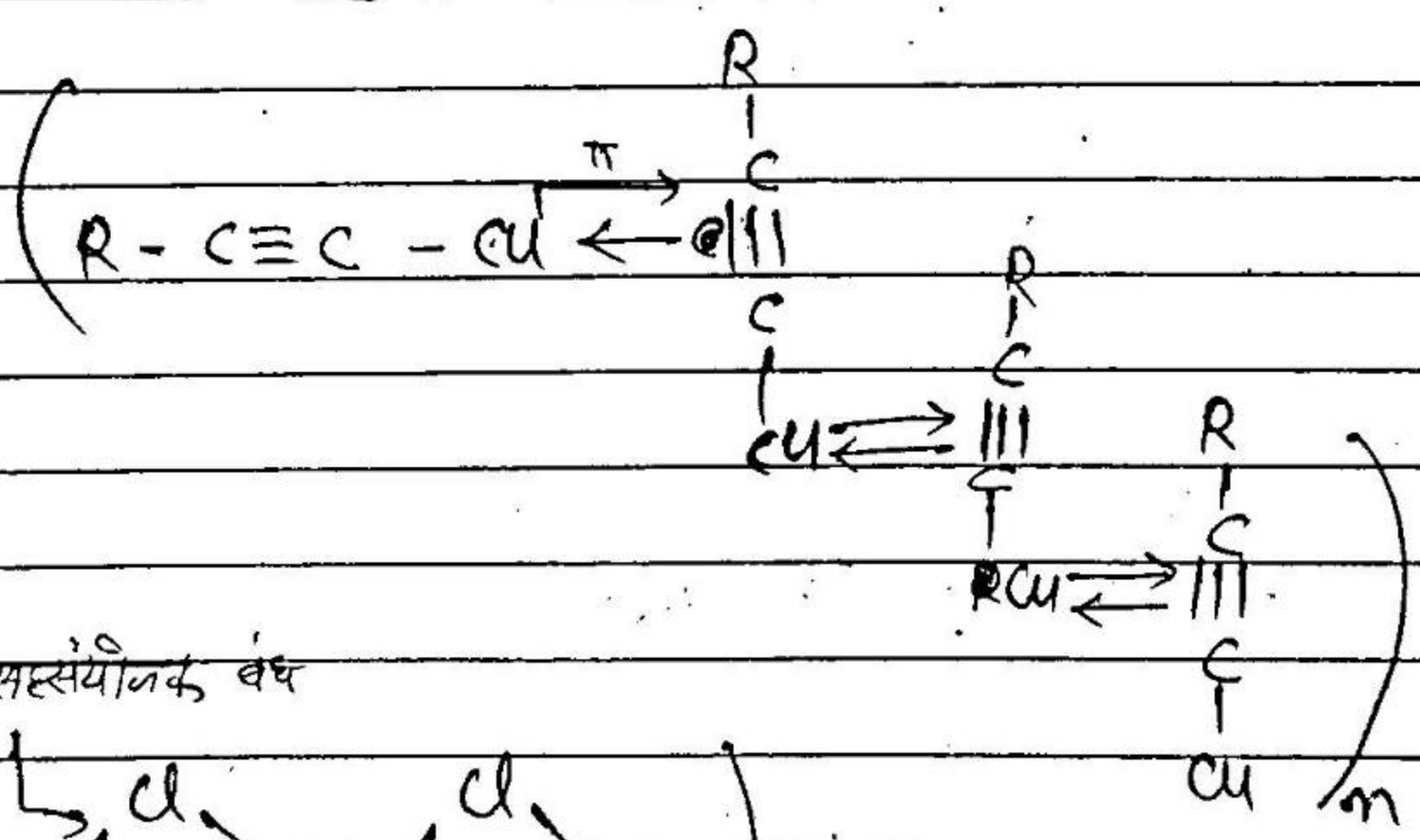
(ii) उपसहसंयोजक बहुलक -

→ इसमें धातु व लिगेण्ड के मध्य उपसहसंयोजक बंध पाया जाता है।

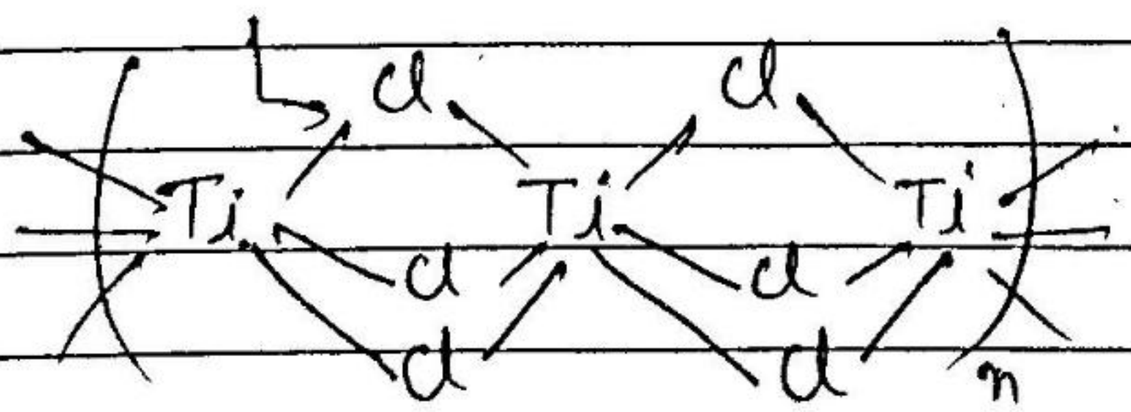
→ इन बहुलकों में पश्च आबंधन पाया जाता है।

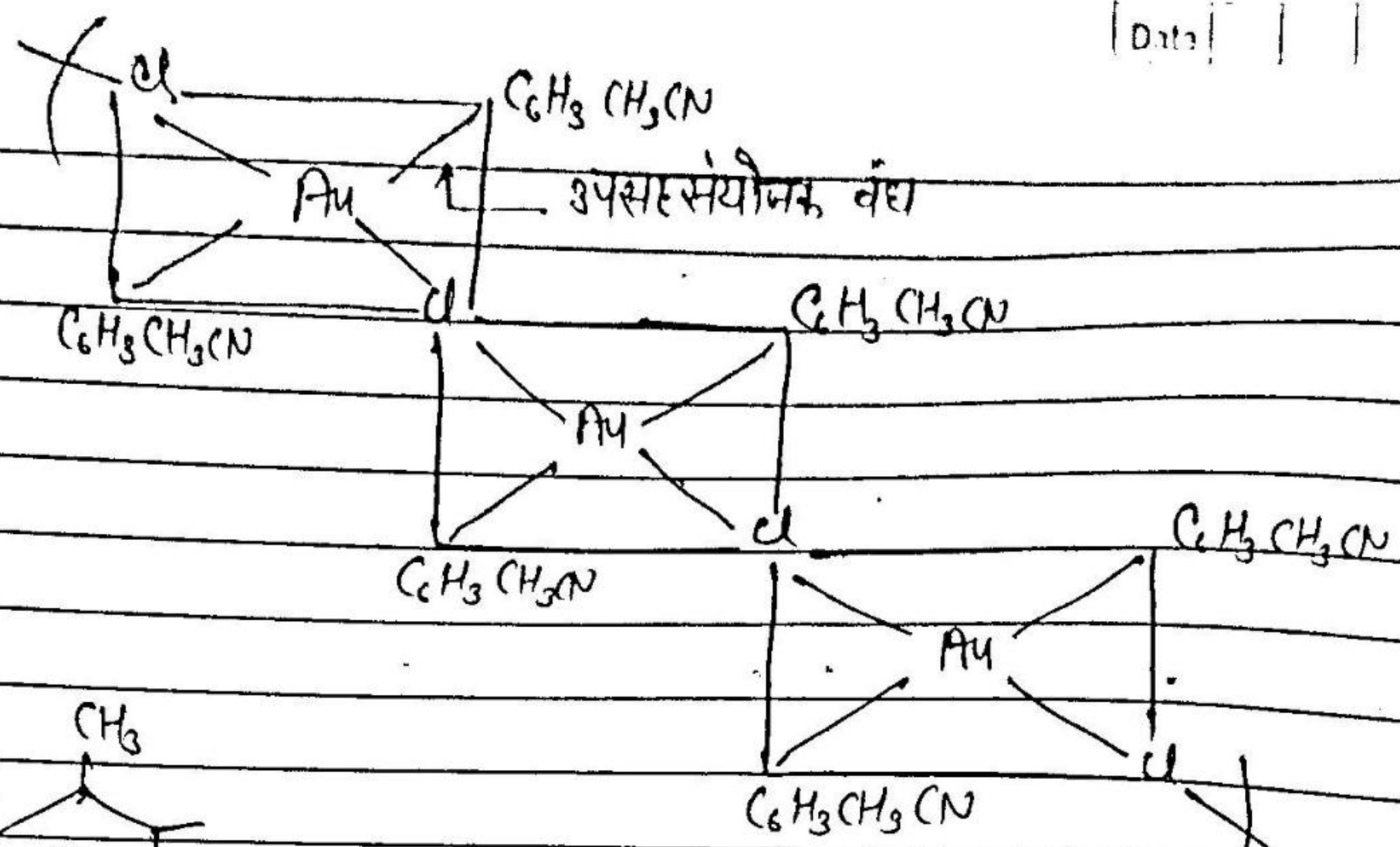


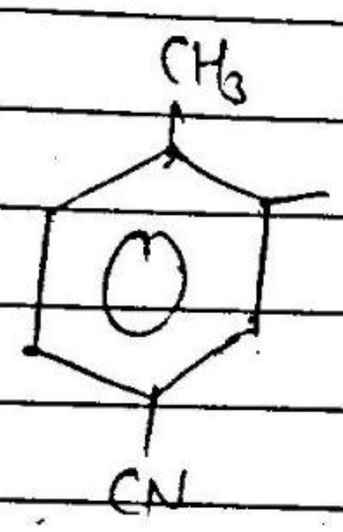
Ex:-



उपसहसंयोजक बंध





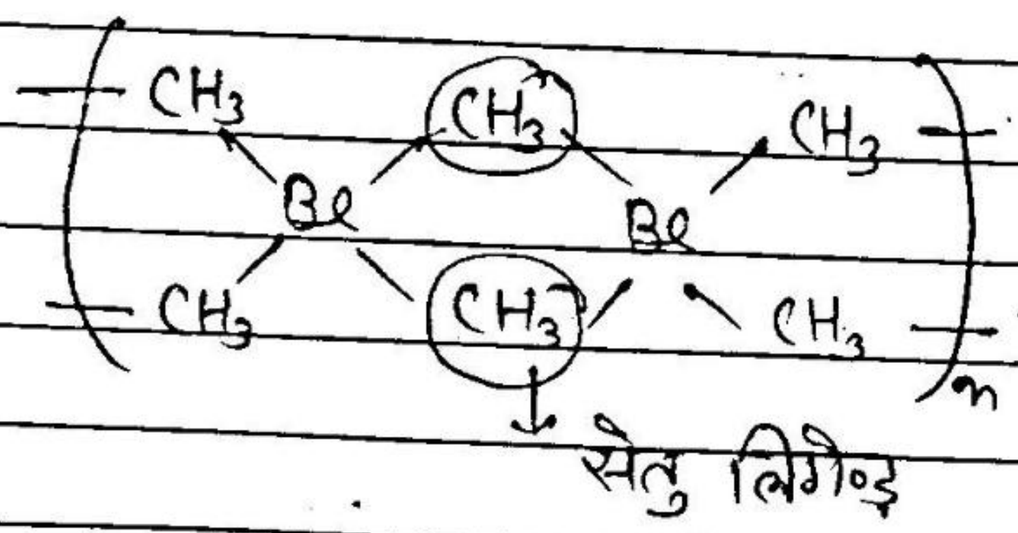


$= C_6H_3CH_3CN$

(iii) इलैक्ट्रॉन न्यून बहुलक -

→ इनमें अपूर्ण अष्टक पाया जाता है।

Ex:- Be, Al, B etc.

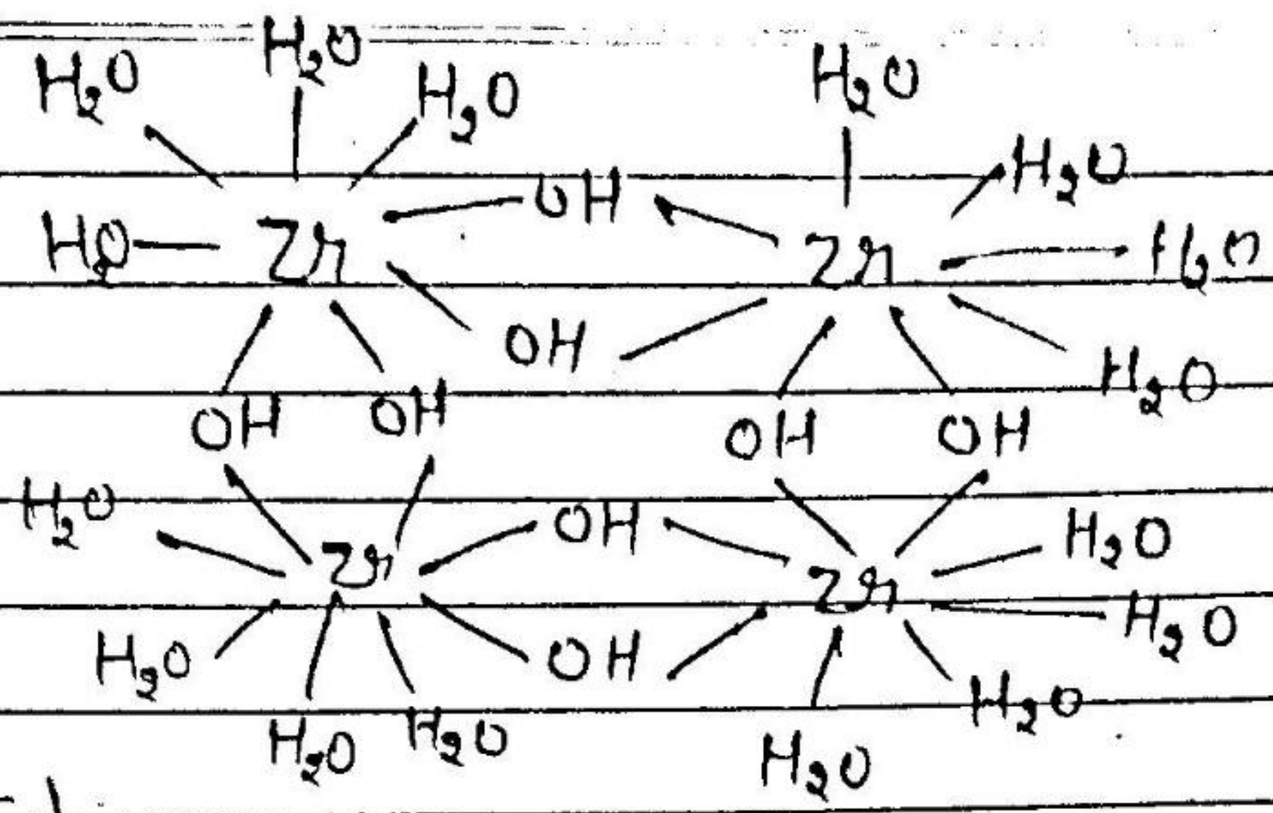


(3 centre - 2 electron structure)

(iv) बहुधनायन व बहुऋणायन बहुलक -

→ इन बहुलकों में धनायन व ऋणायन पाये जाते हैं। [OH^-, Cl^-, Br^-, I^-]

→ Zr, Nb, T etc. धातुएं इन बहुलकों का निर्माण करती हैं।



$[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]$

Imp

सिलिकॉन बहुलक :-

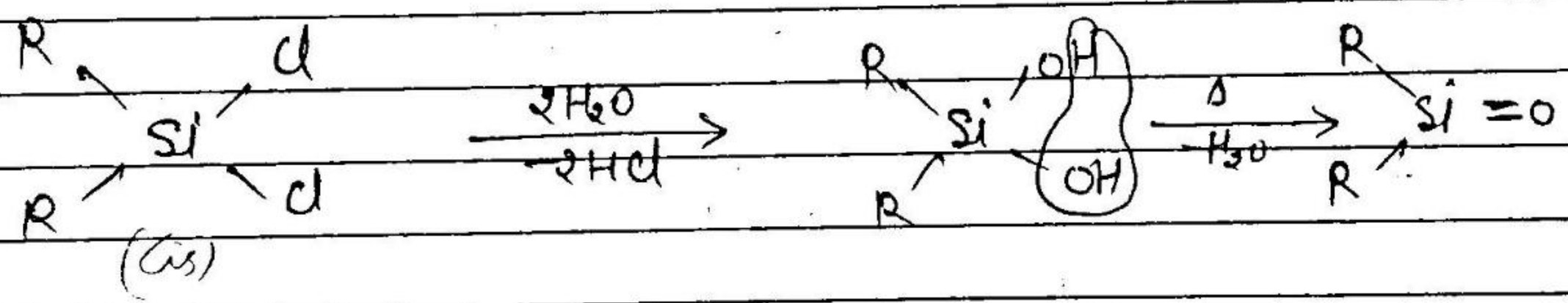
→ वे अकार्बनिक बहुलक जिनमें Si, O व कार्बन बंध पाये जाते हैं, सिलिकॉन बहुलक कहलाते हैं।

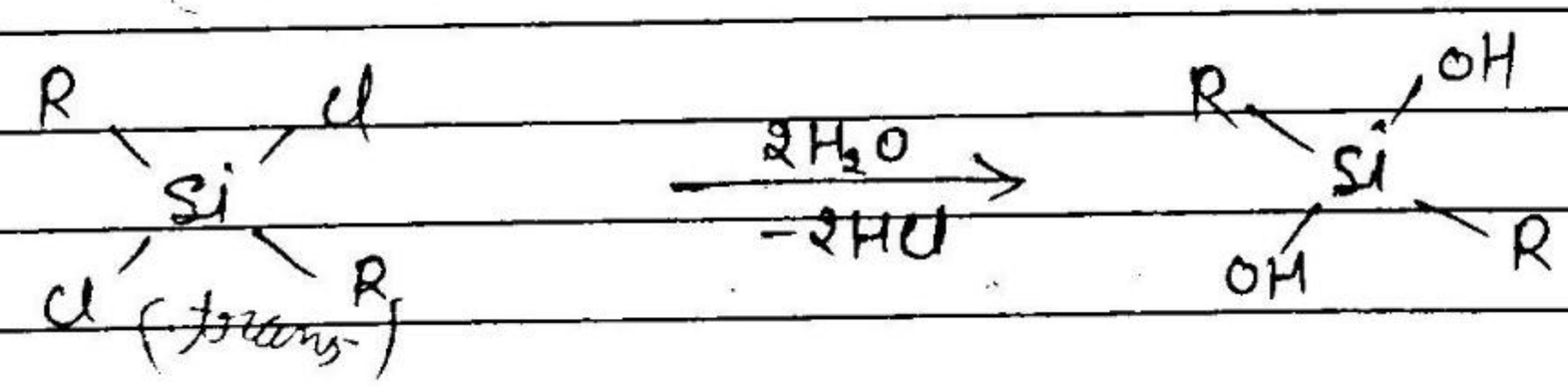
→ इनमें पॉली सिलोक्सीन बंध पाये जाते हैं।

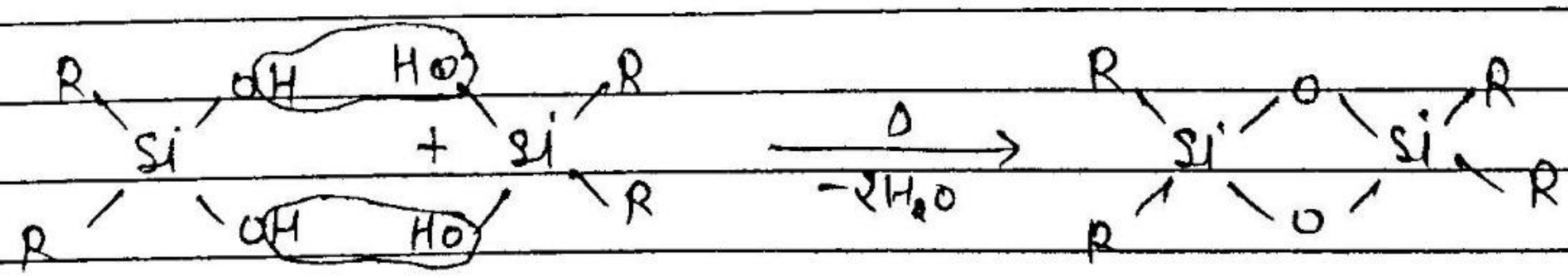
→ $SiCl_4$, रिक्त d - कक्षकों की उपस्थिति के कारण जल अपघटन दर्शाता है।

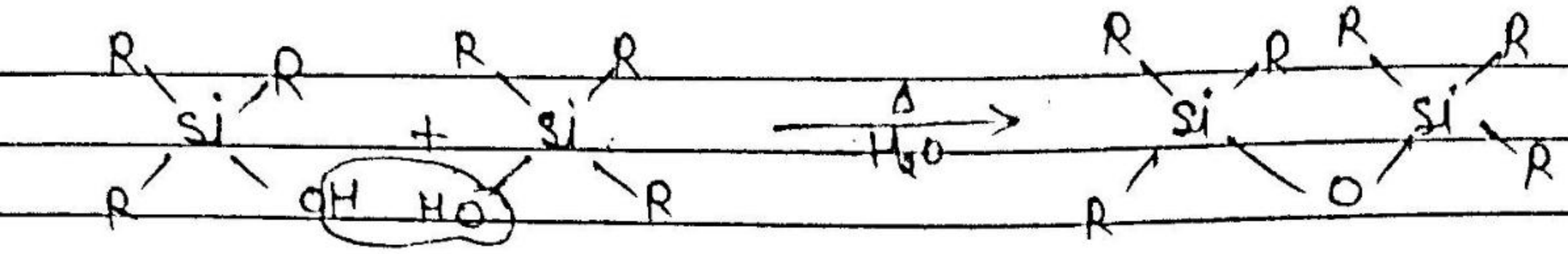
$$SiCl_4 + 2H_2O \xrightarrow[-2HCl]{} SiCl_2(OH)_2$$

इसी तरह आई क्लोराइड व ब्रई क्लोराइड भी जल अपघटन दर्शाता है।



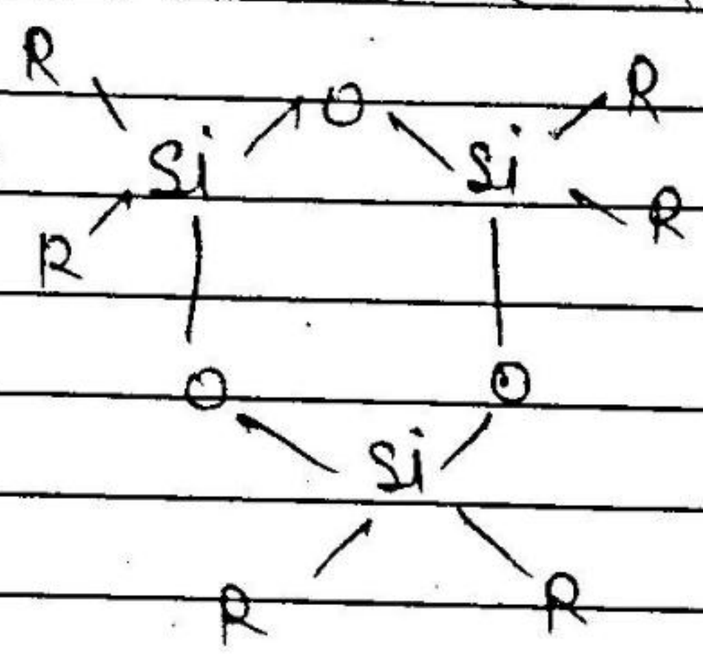


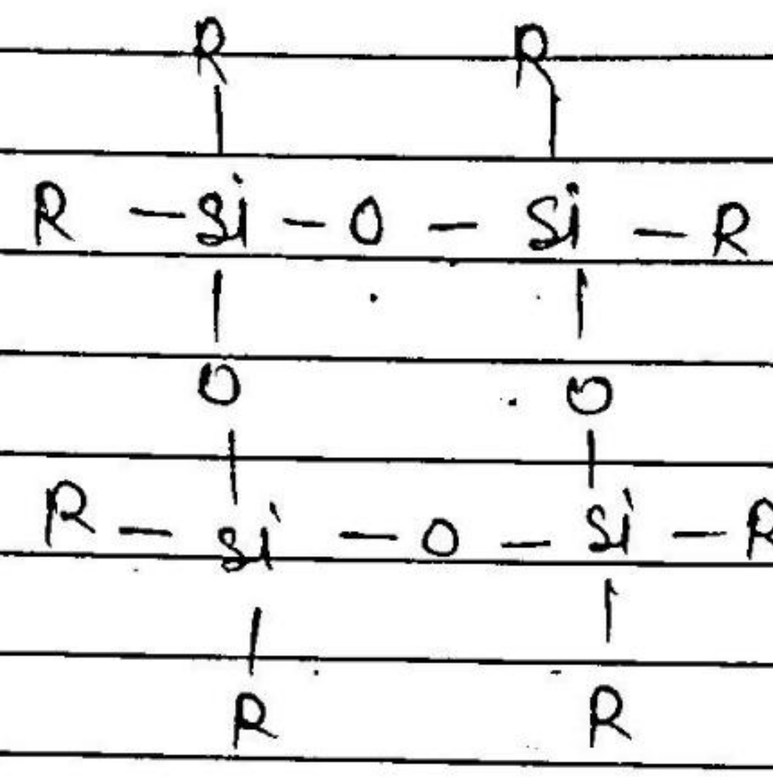




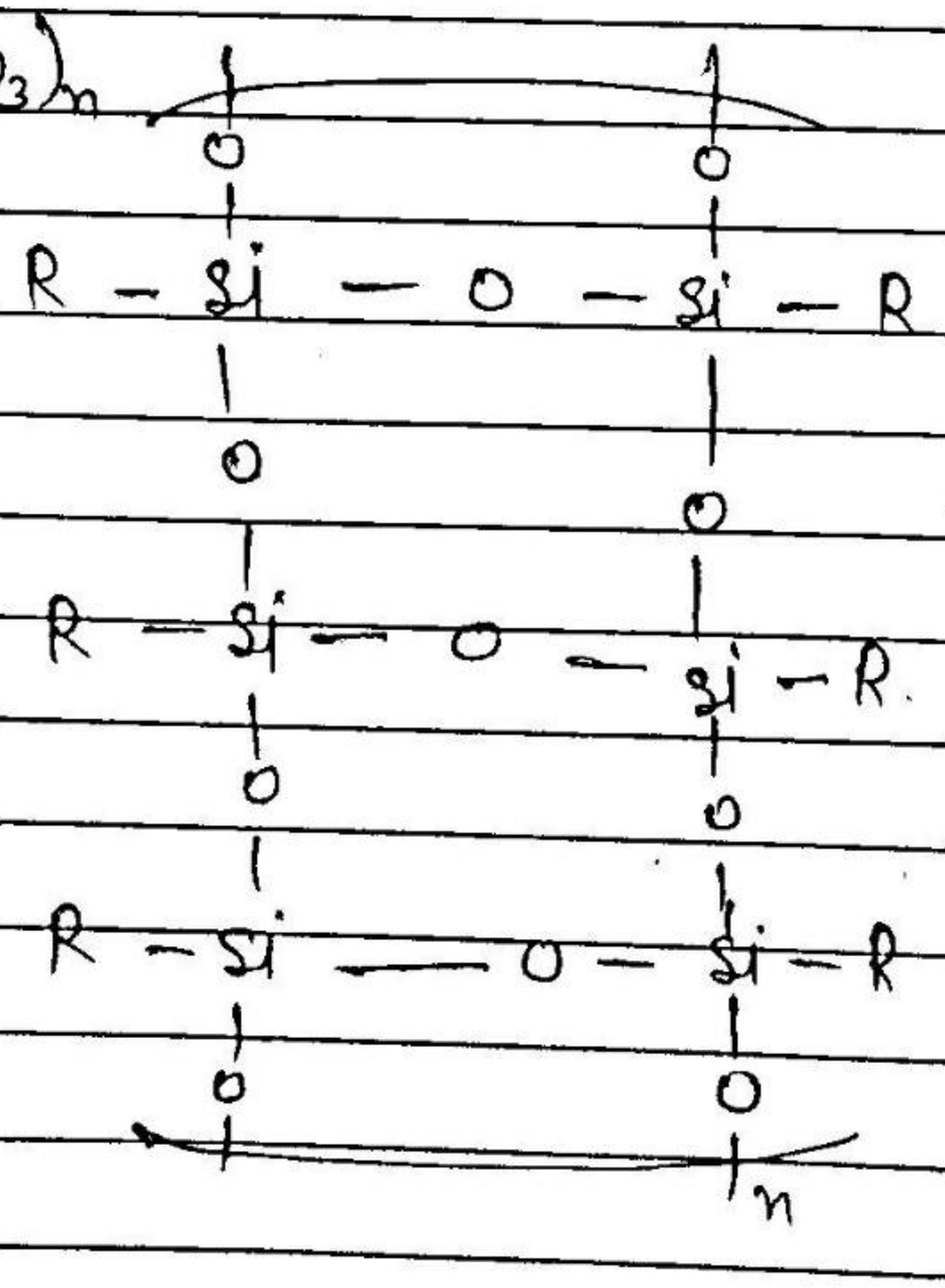
$R_2SiO_2 \longrightarrow$ चक्रीय संरचना

$(R_2SiO_2)_3$ $(R_2SiO_2)_4$





$(RSiO_3)_n$



पॉली सिलेक्सैन

Page No.
Date

ऐल्किल सिलिकॉन हैलाइड का संश्लेषण :-

(i) ऐल्किल हैलाइड से -

→ जब ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया Cu धातु की उपस्थिति मे सिलिकॉन से करवायी जाती है तो ऐल्किल सिलिकॉन हैलाइड का निर्माण होता है।

→ अभिक्रिया मुक्त मूलक प्रकार की होती है।

$$CH_3-Cl \xrightarrow[Cu]{Si} (CH_3)_2SiCl_2$$

क्रियाविधि -

$$CH_3-Cl + Cu \text{ or } Cu^{\circ} \longrightarrow CH_3-Cu + Cl^{\circ}$$

$$CH_3-Cu + Si \text{ or } Si^{\circ} \xrightarrow{CH_3Cl^{\circ}} CH_3-Si + Cu-Cl$$

$$\downarrow -Cu^{\circ} \text{ or } Cu$$

$$CH_3-Si \xrightarrow[Cu]{CH_3-Cl} CH_3-SiCl$$

(डाई क्लोरो डाई मेथिल सिलिकॉन) $(CH_3)_2SiCl_2$

(ii) योगात्मक अभिक्रिया से -

$$R_2SiClH \xrightarrow{R-CH=CH_2} R_2ClSi(CH(CH_3)R)$$

क्रियाविधि -

$$R_2SiCl + H \longrightarrow R_2ClSi^{\ominus} + H^{\oplus}$$

$$R-\overset{\delta\ominus}{CH}=\overset{\delta\ominus}{CH_2} + H^{\oplus} \longrightarrow R-\overset{\oplus}{CH}-CH_3$$

$$\downarrow R_2ClSi^{\ominus}$$

$$R_2ClSi(CH(CH_3)R)$$

(iii) $SiCl_4$ से -

$$SiCl_4 \xrightarrow[\text{विस्थापन अभिक्रिया}]{2R\text{-}MgX} R_2SiCl_2 + 2MgX_2$$

क्रियाविधि -

$$SiCl_4 \longrightarrow SiCl_2^{2+} + 2Cl^-$$

$$2R\text{-}\overset{\delta\oplus}{Mg}X \xrightarrow{2Cl^-} 2R^{\ominus} + 2MgX_2$$

$$SiCl_2^{2+} + 2R^{\ominus} \longrightarrow R_2SiCl_2$$

(iv) मिश्रण अभिक्रिया से -

$$R_4Si + SiCl_4 \xrightarrow{\text{उच्चतापपर}} 2R_2SiCl_2$$

क्रियाविधि -

$$SiCl_4 \longrightarrow SiCl_2^{2+} + 2Cl^-$$

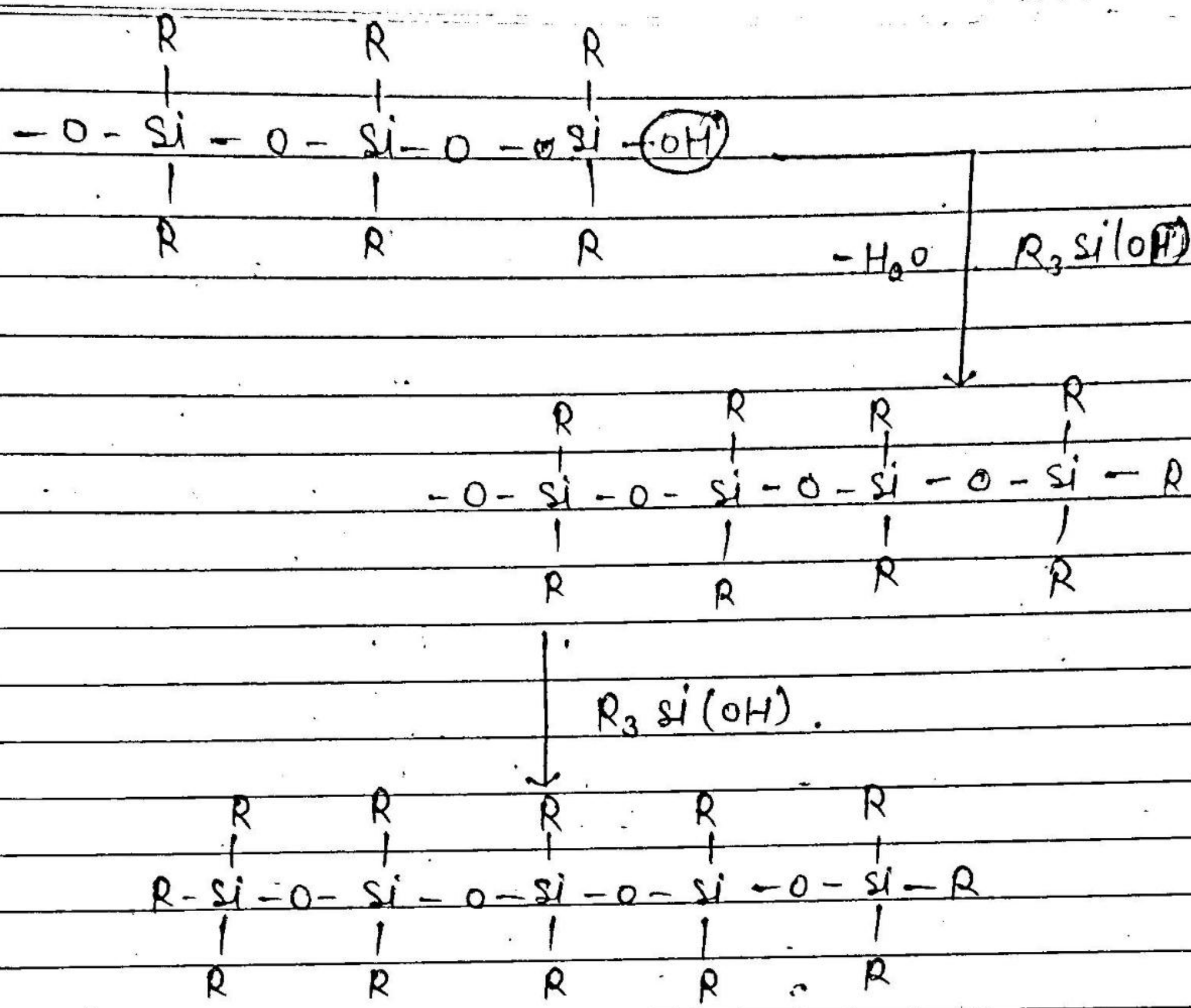
$$R_4\overset{\delta-}{Si} + 2Cl^- \longrightarrow R_2SiCl_2 + 2R^{\ominus}$$

$$2R^{\ominus} + SiCl_2^{2+} \longrightarrow R_2SiCl_2$$

→ यदि $SiCl_4$ की अभिक्रिया R_4Si से करवायी जाती है तो आयनिक अभिक्रिया के द्वारा R_2SiCl_2 का निर्माण होता है।

→ दूसरी ओर $SiCl_4$, R_4Si की तुलना में अधिक आयनिक प्रकृति दर्शाता है। इसलिए अभिक्रिया प्रारंभन में भाग लेता है।

→ सिलिकॉन अभिक्रिया को रोकने के लिए ट्राई ऐल्किल सिलिकॉन हाइड्रॉक्साइड मिलाया जाता है। जो एक और बहुलक शृंखला को बंद कर देता है।

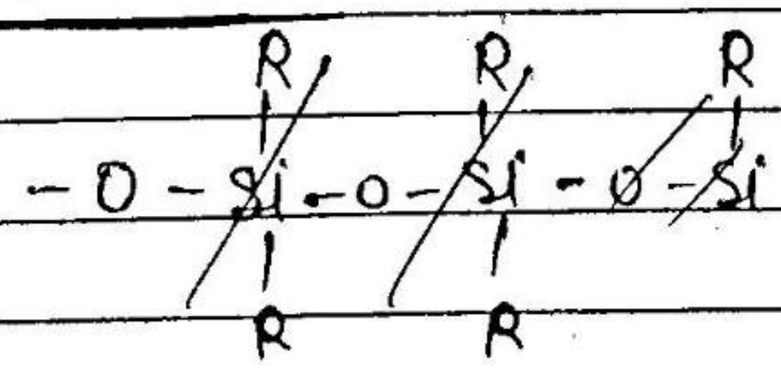


सिलिकॉन रबर का वल्कनीकरण :-

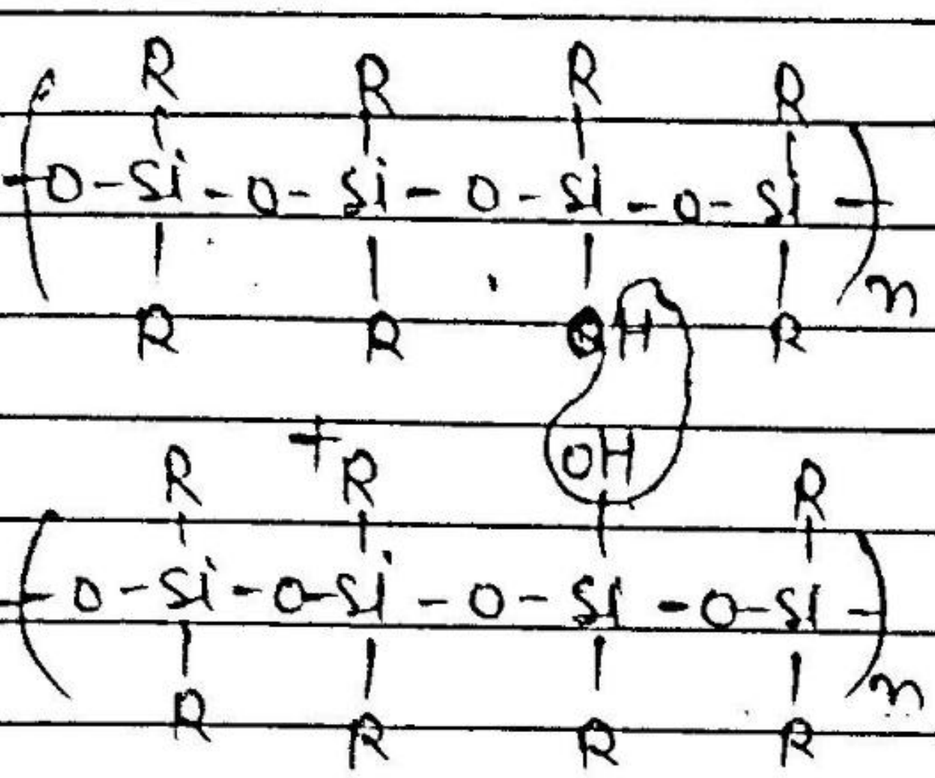
(a) एस्टरीकरण विधि

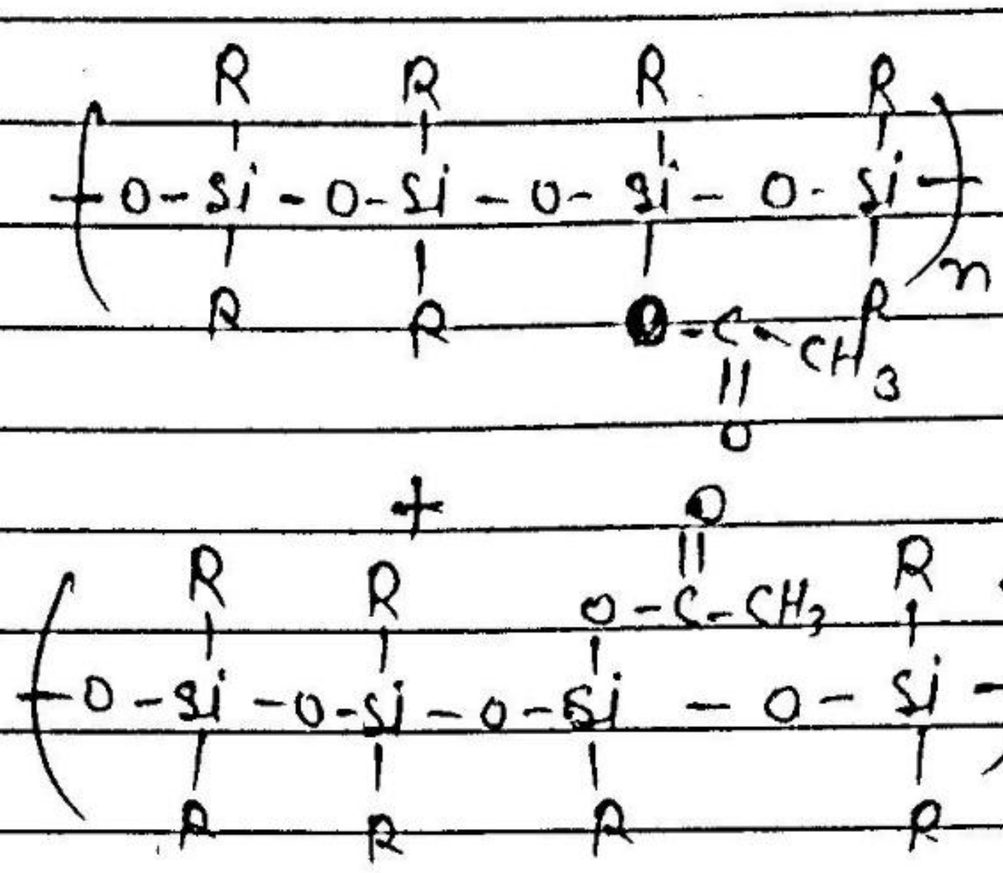
(b) हाइड्रोलसी विधि.

हाइड्रोलसी विधि -



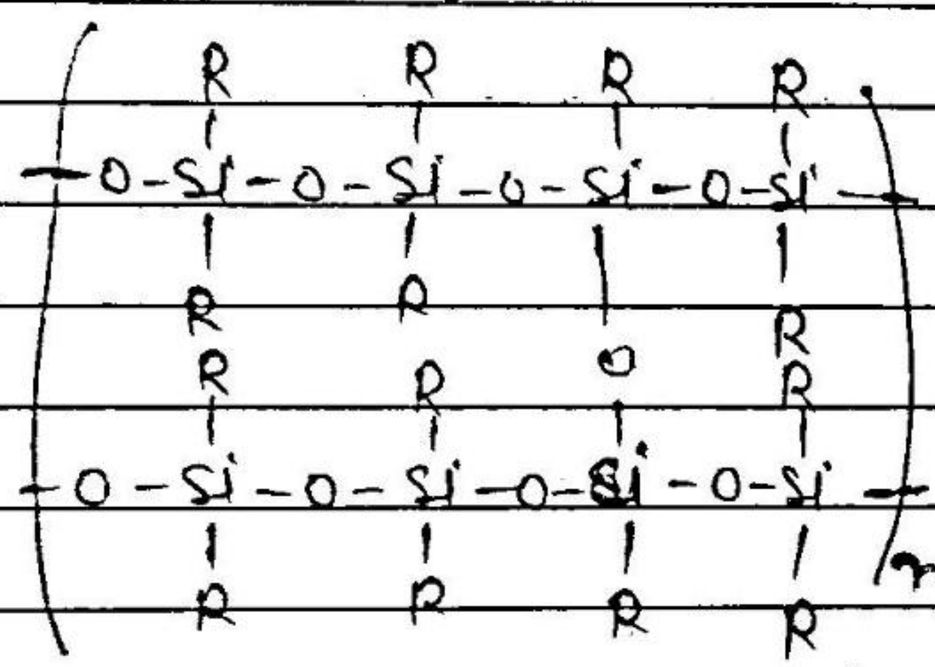
हाइड्रोक्सी विधि	एस्टरीकरण विधि

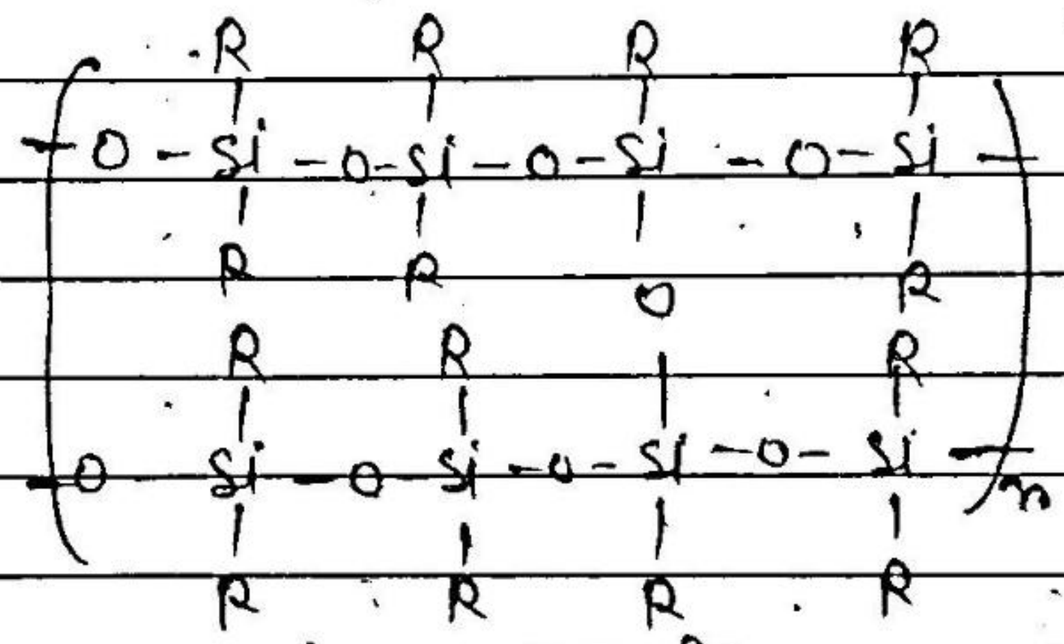




$\downarrow -H_2O$

एस्टर का जल अपघटन (i) H_2O (ii) Δ $(-H_2O)$





→ हाइड्रोक्सी विधि के द्वारा बने हुए उत्पाद कम मात्रा में प्राप्त होते हैं।	→ एस्टरीकरण विधि में उत्पाद की अधिकतम मात्रा प्राप्त होती है।
→ ~~एस्ट्रो~~ बेन्जाइक पर ऑक्सी उत्प्रेरक उपयोग में लिया जाता है।	→ जलीय माध्यम में अधिक तापमान पर अभिक्रिया करवायी जाती है।
→ हाइड्रोक्सी विधि में परऑक्सी उत्प्रेरक के कारण कुछ ऑक्सीकृत उत्पाद भी प्राप्त होते हैं।	→ ऑक्सीकृत उत्पाद, सहउत्पाद के रूप में प्राप्त नहीं होते हैं।

Page No.
Date

सिलिकॉन के गुणधर्म :-

→ सिलिकॉन में Si-C व Si-O बंध पाये जाते हैं।

→ ये बंध अधिकतम प्रबलता दर्शाते हैं क्योंकि इनकी बंध ऊर्जा का मान अधिकतम होता है।

→ सि Si-O बंध की बंध ऊर्जा 502 kJ/mole है।

→ Si-O बंध ध्रुवीय बंध है। ध्रुवीय बंध के कारण पृष्ठीय तनाव का मान घट जाता है। क्योंकि आंशिक आवेश पृष्ठीय बल, को लगभग निरस्त कर देते हैं।

→ सिलिकॉन, द्रव व कठोर पदार्थ दोनो मे पाया जाता है।

→ सिलिकॉन में Si-C बंध कुचालक व्यवहार पाया जाता है। क्योंकि Si-C बंध मे विद्युत ऋणता लगभग बराबर होने के कारण आवेश का स्थानान्तरण नही पाया जाता है।

→ Si-C बंध के कारण जल प्रतिकर्षी व्यवहार पाया जाता है। क्योंकि हाइड्रो कार्बन भाग जल मे अघुलनशील होता है। अतः सिलिकॉन भी जल में अविलेय होता है।

→ Si-O-Si जाल, 250° - 350° सेल्सियस तापमान तक तापीय स्थायित्व दर्शाता है।

→ ध्रुवीय बंध, अधिक दाब पर अस्थायी होते हैं।

→ Si-O-Si जाल, 3 atm से अधिक दाब पर वियोजित हो जाते हैं।

→ Si-O-Si जाल के कारण चिकनी सतह का निर्माण होता है। इसी कारण यह ल्युब्रिकेन्ट की तरह व्यवहार दर्शाता है। अर्थात् घर्षण बल को मशीनरी में कम कर देता है।

सिलिकॉन के अनुप्रयोग :-

(i) सिलिकॉन से वल्कनीकृत रबर का निर्माण किया जाता है। जिनकी बंध क्षमता अधिकतम होती है।

(ii) इनका उपयोग ग्लॉस व कठोरतम ग्लॉस के निर्माण में भी किया जाता है।

(iii) इस जाल के कारण इनका उपयोग द्रव स्नेहक के निर्माण में किया जाता है।

(iv) इसके द्वारा जलरोधी दीवार का निर्माण भी किया जाता है।

(v) रंग के निर्माण में भी विलायक की तरह व्यवहार करता है।

फॉस्फाजीन / फॉस्फोनाइट्राइल यौगिक :-

→ फॉस्फाजीन का निर्माण PCl_5 व अमोनिया से किया जाता है।

→ फास्फोरस व नाइट्रोजन के मध्य उपस्थित बंध, फास्फोनाइट्राइल बंध कहलाता है।

→ फॉस्फाजीन रैखीय बहुलक, सहसंयोजी बहुलक दोनों का निर्माण करता है।

→ फॉस्फाजीन का निर्माण अमोनियम क्लोराइड व PCl_5 से भी किया जा सकता है।

$$PCl_5 + NH_3 \xrightarrow{-2HCl} PCl_3 = NH$$

↳ फॉस्फोनाइट्राइल बंध

$$nPCl_5 + nNH_3 \xrightarrow{120^\circ - 130^\circ} (PCl_2 = N)_n$$

(बहुलक)

→ (1) $PCl_5 + NH_4Cl \xrightarrow{-2HCl} PCl_3 = NH_3Cl$

Page No.
Date

(ii) $PCl_3 = NH_2Cl + PCl_4 - Cl \xrightarrow[-2HCl]{} PCl_3 = N - PCl_4$

(अस्थायी)

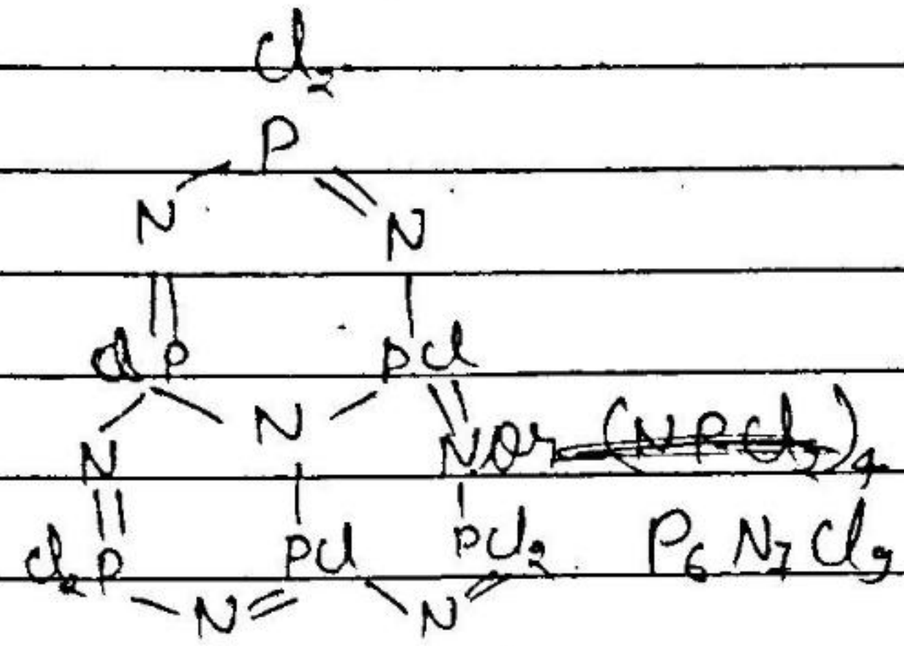
$\Uparrow$

$(PCl_3 = NH.HCl)$

(iii) $PCl_3 = N - PCl_4 + H_2NH_2Cl \xrightarrow[-2HCl]{} PCl_3 = N - \underset{Cl}{\overset{Cl}{P}} = NH.HCl$

$\downarrow -2HCl \quad PCl_5$

$PCl_3 = N - \underset{Cl}{\overset{Cl}{P}} = N - PCl_4$



$\Rightarrow$ (i) $PCl_5 + NH_3 \xrightarrow[-HCl]{} PCl_3 = NH \xrightarrow[-HCl]{PCl_5} PCl_3 = N - PCl_4$

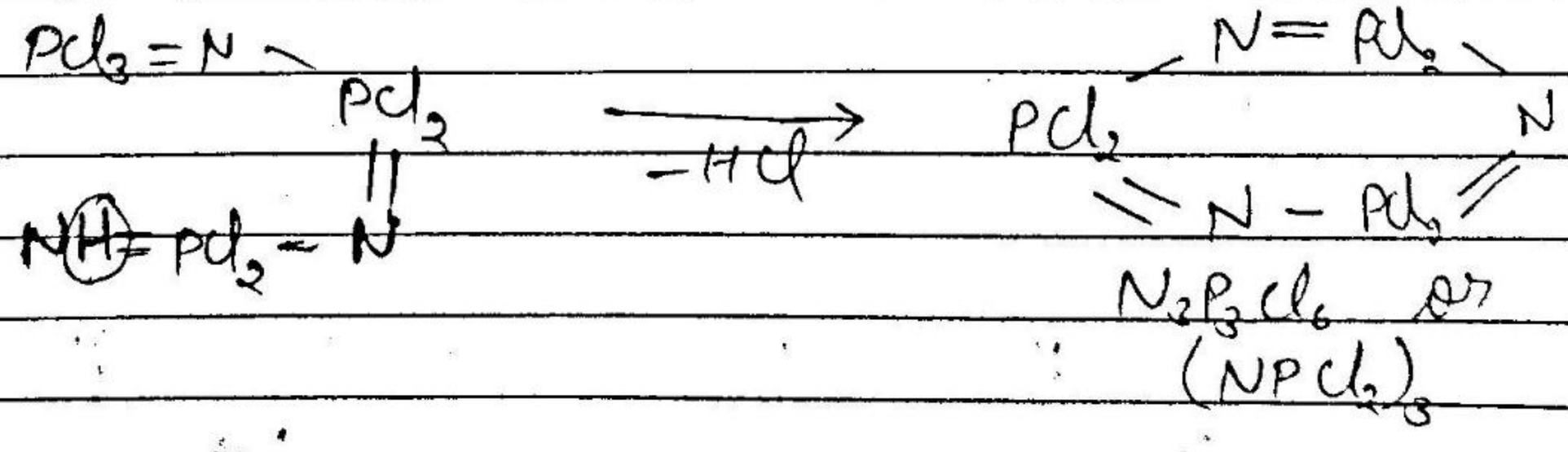
$\downarrow -2HCl \quad NH_3$

$PCl_3 = N - PCl_2 = NH \xrightarrow[-HCl]{PCl_5} PCl_3 = N = PCl_2$

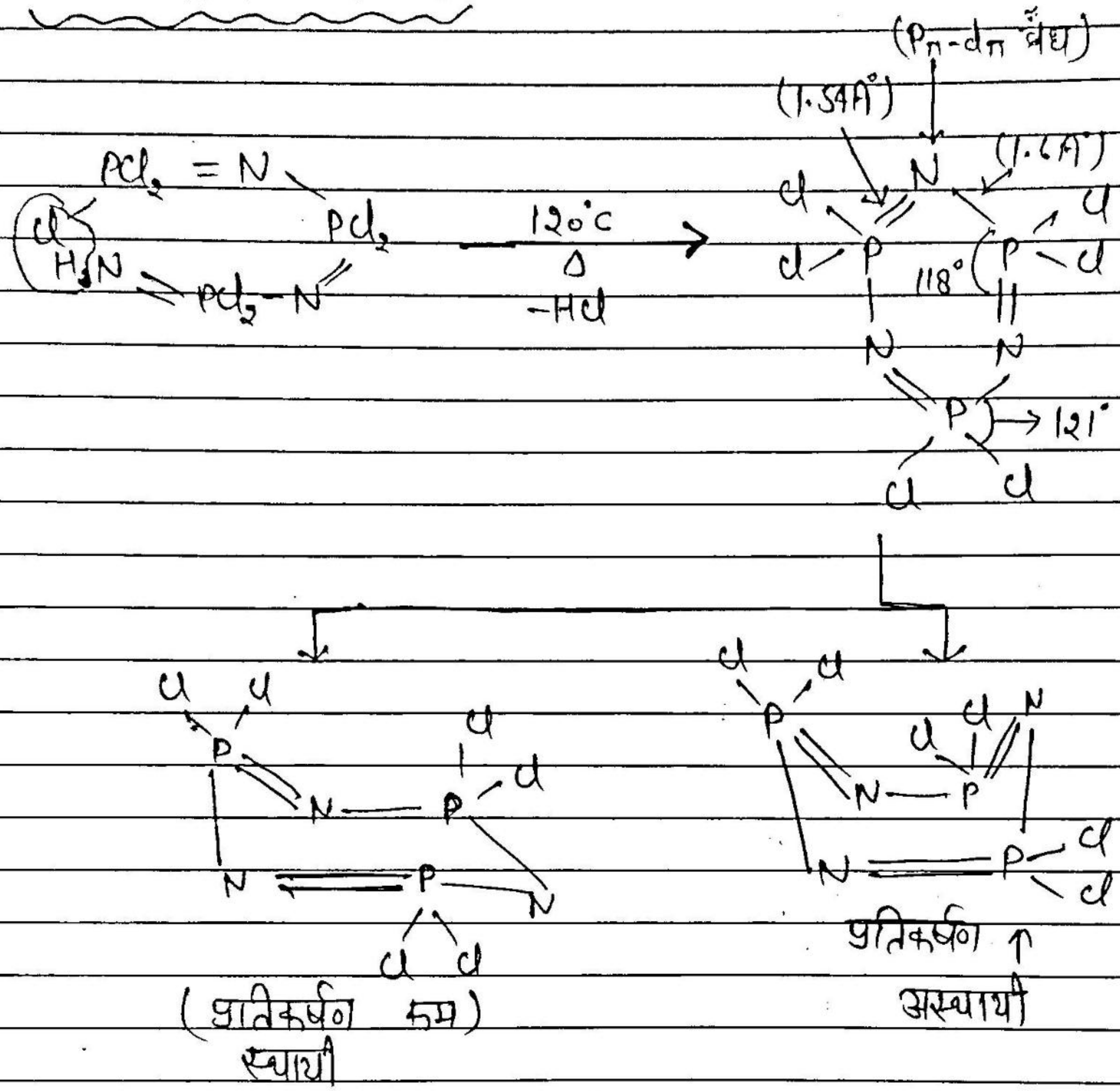
$\Downarrow$

$N - PCl_4$

$\downarrow -2HCl \quad NH_3$

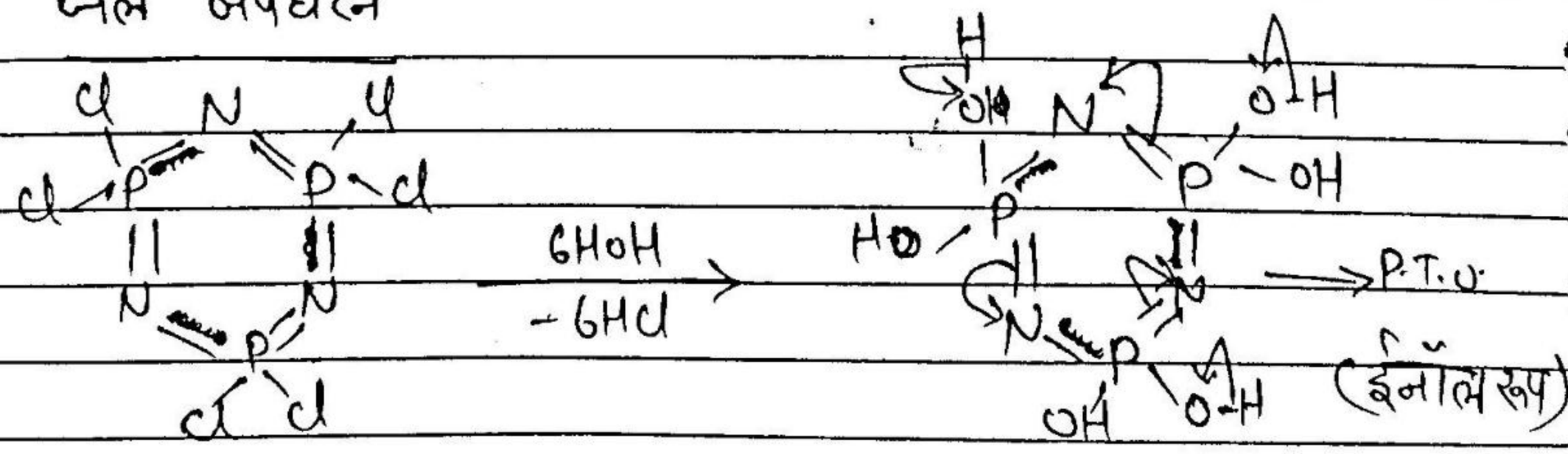


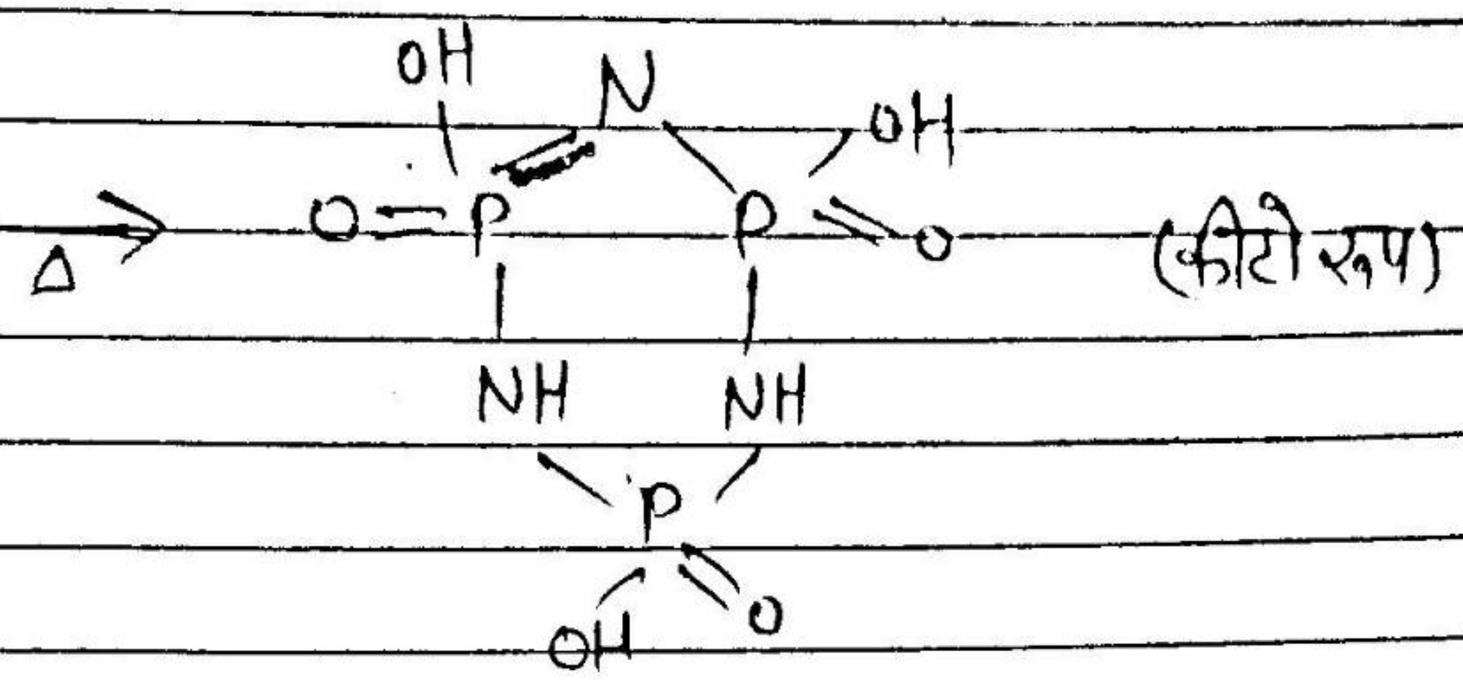
चक्रीय वलय का निर्माण -

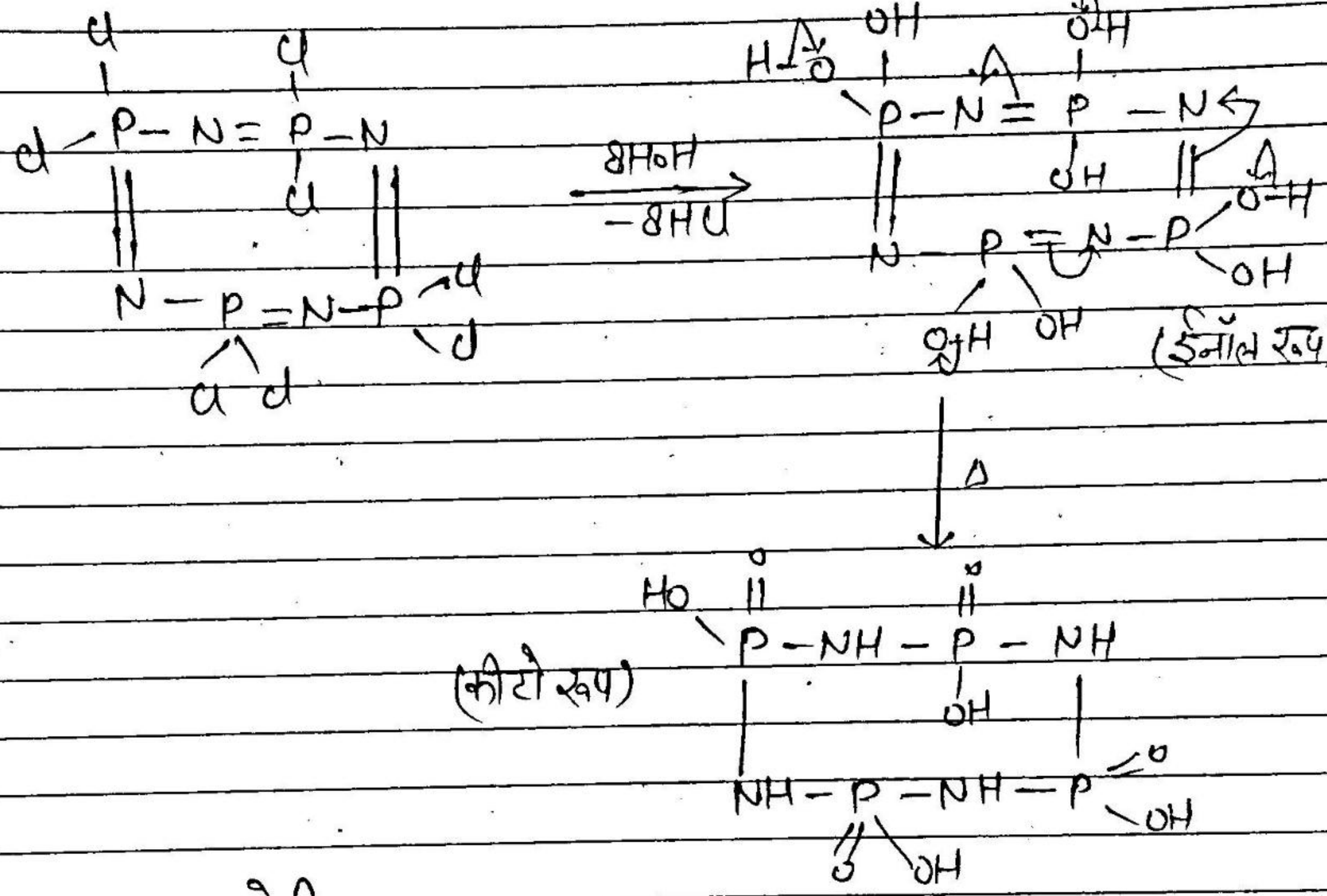


फॉस्फाजीन की रासायनिक अभिक्रियाएँ -

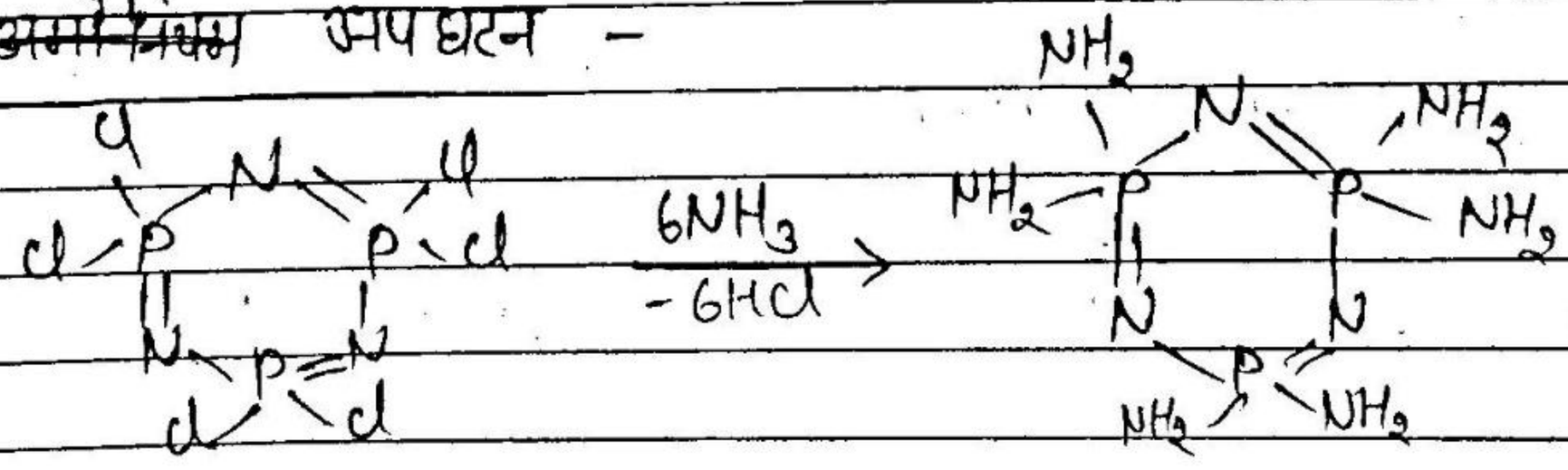
(a) जल अपघटन



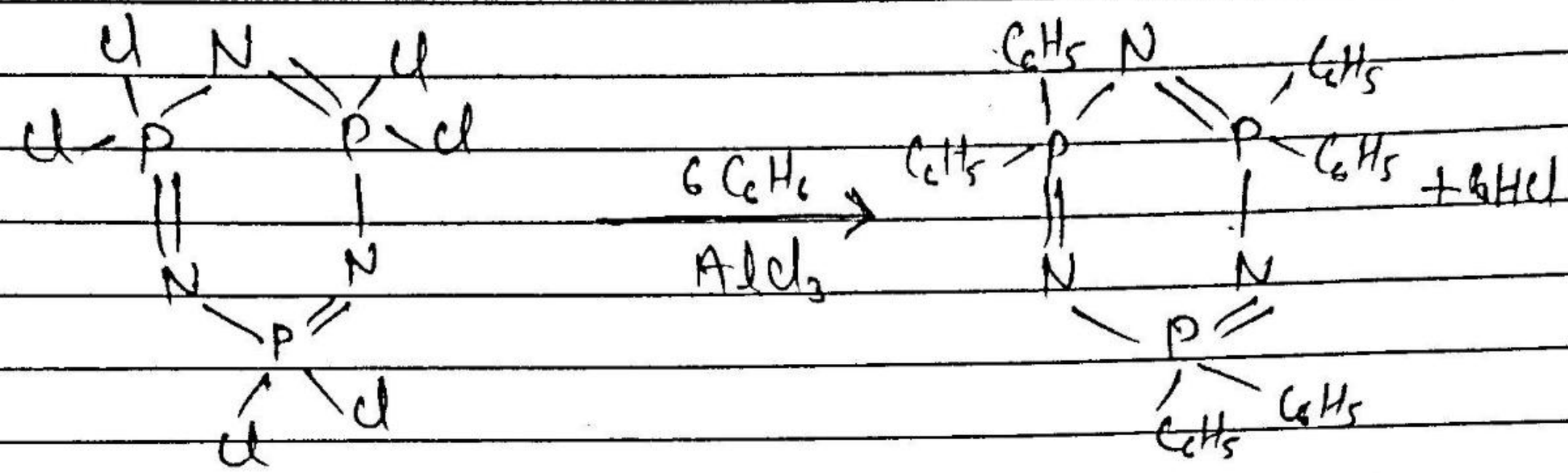




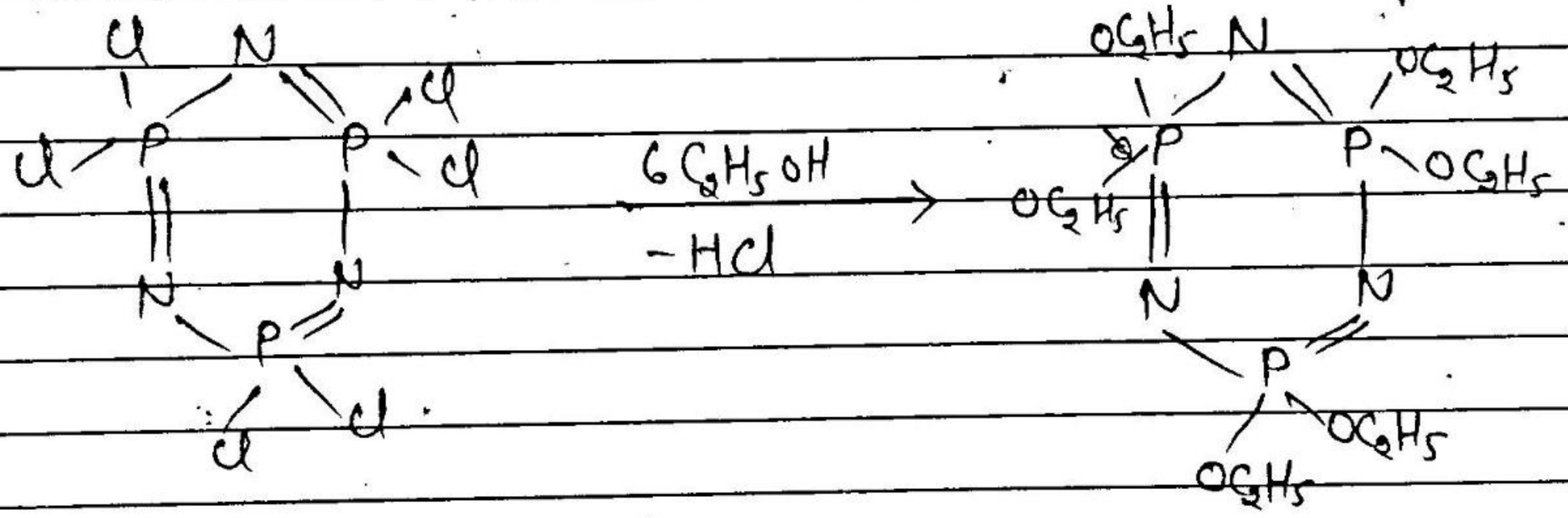
(b) ~~अमोनियम~~ अमोनी अपघटन –



(c) फ्रीडेल - क्रॉफ्टस अभिक्रिया -



(d) एल्कोहॉल के साथ अभिक्रिया -



(e) SO_3 के साथ अभिक्रिया -

$$N_3P_3Cl_6 + \overset{\oplus}{S}O_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{युग्मन}} N_3P_3Cl \cdot SO_3$$ विलायक संकर

(उपसहसंयोजक बंध)

(f) ~~RONa~~ ~~NaF~~ के साथ अभिक्रिया - ऐल्कॉक्साइड → RONa

$$N_3P_3Cl_6 + 6RONa \longrightarrow 6NaCl + N_3P_3(OR)_6$$

Page No.
Date

(g) NaF के साथ अभिक्रिया -

$$N_3P_3Cl_6 + 6NaF \longrightarrow N_3P_3F_6 + 6NaCl$$

(h) $HClO_4$ के साथ अभिक्रिया -

$$N_3P_3Cl_6 + HClO_4 \longrightarrow N_3P_3Cl_6 \cdot HClO_4$$

$$\downarrow -HCl$$

$$N_3P_3Cl_5 \cdot ClO_4$$

(i) $R-NH_2$ के साथ अभिक्रिया -

$$N_3P_3Cl_6 + R-NH_2 \longrightarrow N_3P_3Cl_6 \cdot R-NH_2$$

$$\downarrow -HCl$$

$$N_3P_3Cl_5 \cdot NHR$$