એકમ

8

d અને *f* - વિભાગનાં તત્ત્વો

(The *d* and *f*-Block Elements)

હેતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે ....

- આવર્તકોષ્ટકમાં *d*- અને *f*-વિભાગના તત્ત્વોના સ્થાન વિષે શીખી શકશો.
- સંક્રાંતિ (*d*-વિભાગ) અને આંતરસંક્રાંતિ (*f*-વિભાગ) તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાને જાણી શકશો.
- વિવિધ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની સાપેક્ષ સ્થાયીતાને વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલના મૂલ્યો સ્વરૂપે બિરદાવશો.
- $K_2Cr_2O_7$ અને $KMnO_4$ જેવા કેટલાક અગત્યના સંયોજનોની બનાવટ, ગુણધર્મો, બંધારણો અને ઉપયોગોને વર્ણવી શકશો.
- *d*-અને *f*-વિભાગનાં તત્ત્વોનાં સમાન્ય લક્ષણો તથા તેમાં સામાન્ય સમક્ષિતિજ અને સમૂહ વલણોને સમજી શકશો.
- *f*-વિભાગનાં તત્ત્વોના ગુણધર્મો વર્ણવી શકશો તથા લેન્થેનોઇડ્સ અને એક્ટિનોઇડ્સનો તેમની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના, ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને રાસાયણિક વર્તણૂક સંદર્ભે તુલનાત્મક અભ્યાસ કરી શકશો.

"સંક્રાંતિ તત્ત્વો પૈકીના આયર્ન, કૉપર, સિલ્વર અને ગોલ્ડ તત્ત્વોએ માનવ સંસ્કૃતિના વિકાસમાં અગત્યનો ભાગ ભજવ્યો છે. Th, Pa અને U જેવા આંતરસંક્રાંતિ તત્ત્વો આધુનિક સમયમાં ન્યુક્લિયર ઊર્જાના શ્રેષ્ઠ સ્રોતો તરીકે પુરવાર થઈ રહ્યા છે."

આવર્તકોષ્ટકમાં *d*-વિભાગ સમૂહ 3-12નાં તત્ત્વો ધરાવે છે જેમાં ચાર દીર્ઘ આવર્તોમાંના દરેક આવર્તમાં *d* કક્ષકો ક્રમશઃ ભરાય છે. *f*-વિભાગ બનાવતા તત્ત્વો જેમાં બે દીર્ઘ આવર્તોમાં 4*f* અને 5*f* કક્ષકો ક્રમશઃ ભરાય છે. તેમને આવર્તકોષ્ટકના તળીયે અલગ સ્થાન આપવામાં આવ્યું છે. *d*-અને *f*-વિભાગોનાં તત્ત્વોને અનુક્રમે સંક્રાંતિ ધાતુઓ અને આંતરસંક્રાંતિ ધાતુઓ તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.

સંક્રાંતિ ધાતુઓની મુખ્યત્વે ચાર શ્રેણીઓ છે. 3*d* શ્રેણી (Sc થી Zn), 4*d* શ્રેણી (Y થી Cd); 5d શ્રેણી (La તથા Hf થી Hg) અને 6*d* શ્રેણી જેમાં Ac તથા Rf થી Cn સુધીના તત્ત્વો છે. આંતરસંક્રાંતિ ધાતુઓની બે શ્રેણીઓ 4*f* (Ce થી Lu) અને 5*f* (Th થી Lr) અનુક્રમે લેન્થેનોઇડ્સ અને એક્ટિનોઇડ્સ તરીકે ઓળખાય છે.

વાસ્તવમાં સંક્રાંતિ ધાતુઓ નામ તે હકીકત પરથી તારવવામાં આવ્યું હતું કે તે ધાતુઓના રાયાણિક ગુણધર્મો s અને p વિભાગના તત્ત્વોના ગુણધર્મો વચ્ચે સંક્રાંતિ પામતા હતા. હાલમાં IUPAC મુજબ, જે ધાતુઓના તટસ્થ પરમાણુ અથવા આયનોમાં d-પેટાકક્ષકો અપૂર્ણ ભરાયેલી હોય તેમને સંક્રાંતિ ધાતુઓ તરીકે વ્યાખ્યાયિત કરવામાં આવી છે. સમૂહ 12ના ઝિંક, કેડમિયમ અને મરક્યુરિ તેમની ધરાઅવસ્થામાં અને તેમની સામાન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં સંપૂર્ણ d^{10} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ધરાવતા હોવાથી તેમને સંક્રાંતિ ધાતુઓ તરીકે ગણવામાં આવતી નથી. જોકે તેઓ ત્રણેય સંક્રાંતિ શ્રેણીઓ 3*d*, 4*d* અને 5*d*ના અંતિમ સભ્યો હોવાથી તેમના રસાયાણવિજ્ઞાનનો અભ્યાસ સંક્રાંતિ ધાતુઓના રસાયણવિજ્ઞાન સાથે કરવામાં આવે છે.

તેમના પરમાણુઓમાં આંશિક ભરાયેલી *d*- અથવા *f*-કક્ષકોની હાજરીના કારણે સંક્રાંતિ તત્ત્વો અને તેના સંયોજનોનો અભ્યાસ તેમને

મુખ્ય સમૂહોનાં તત્ત્વોથી જુદા પાડી દે છે. તેમ છતાં સંયોજકતાનો સામાન્ય સિદ્ધાંત જે મુખ્ય સમૂહોના તત્ત્વોને લાગુ પડે છે, તે સંક્રાંતિ તત્ત્વો પર પણ સફળતાપૂર્વક લાગુ પાડી શકાય છે.

વિવિધ કિંમતી ધાતુઓ જેવી કે સિલ્વર, ગોલ્ડ અને પ્લેટિનમ તથા ઔદ્યોગિક મહત્ત્વ ધરાવતી ધાતુઓ જેવી કે આયર્ન, કૉપર અને ટાઇટેનિયમ સંક્રાંતિ ધાતુ શ્રેણીમાં સમાવિષ્ટ છે.

આ એકમમાં સંક્રાંતિ તત્ત્વોના પરિચય ઉપરાંત આપણે પ્રથમ તેમની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના, પ્રાપ્તિસ્થાન અને સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓનો વિચાર કરીશું, જેમાં પ્રથમ હરોળની (3*d*) સંક્રાંતિ ધાતુઓના ગુણધર્મોમાં વલણ તથા કેટલાક અગત્યના સંયોજનોની બનાવટ અને ગુણધર્મો પર વિશેષ ધ્યાન આપીશું. ત્યારબાદ આંતરસંક્રાંતિ ધાતુઓના કેટલાક સામાન્ય ખ્યાલો જેવા કે ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના, ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતાનો વિચાર કરીશું.

સંક્રાંતિ તત્ત્વો (*d*-વિભાગ)

8.1 આવર્તકોષ્ટકમાં સ્થાન (Position in the Periodic Table)

d-વિભાગ આવર્તકોષ્ટકમાં મોટો મધ્ય ભાગ રોકે છે, જેની બંને બાજુએ *s*-અને *p*-વિભાગો રહેલા હોય છે. *d*-વિભાગનાં તત્ત્વો *s*- અને *p*- વિભાગના તત્ત્વોની મધ્યમાં રહેલા હોવાથી તેમનું નામ 'સંક્રાંતિ' આપવામાં આવ્યું છે. તેમના પરમાણુઓમાં ઉપાંતિમ (penultimate) ઊર્જાસ્તરોની *d*-કક્ષકોમાં ઈલેક્ટ્રૉન ભરાય છે અને આ રીતે સંક્રાંતિ ધાતુઓની ચાર હરોળ એટલે કે 3*d*, 4*d*, 5*d* અને 6*d* બને છે. ચોથી હરોળ (6*d*) હાલમાં અપૂર્ણ છે. સંક્રાંતિ તત્ત્વોની આ શ્રેણીઓને કોષ્ટક 8.1માં દર્શાવેલી છે.

8.2 *d*-વિભાગનાં તત્ત્વોની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના (Electronic Configuration of the *d*-block Elements)

આ તત્ત્વોની સામાન્ય ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના $(n-1)d^{1-10}\ ns^{1-2}$ છે. (n-1) આંતર *d*-કક્ષકો દર્શાવે છે જે એકથી દસ ઈલેક્ટ્રૉન ધરાવી શકે છે અને બાહ્યતમ ns કક્ષક એક અથવા બે ઈલેક્ટ્રૉન ધરાવી શકે છે. જોકે આ સામાન્યીકરણ ઘણા અપવાદો ધરાવે છે કારણ કે (n-1)*d* અને ns કક્ષકો વચ્ચે બહુ જ ઓછો ઊર્જા તફાવત છે. વિશેષમાં અર્ધભરાયેલી અને પૂર્ણભરાયેલી કક્ષકોનું જૂથ સાપેક્ષમાં વધુ સ્થાયી હોય છે. આ પરિબળનું પરિણામ 3*d* શ્રેણીમાં Cr અને Cuની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચનામાં પ્રતિબિંબિત થાય છે. Crના કિસ્સાને ઉદાહરણ તરીકે લઈએ તો તેની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના $3d^4\ 4s^2$ ને બદલે $3d^5\ 4s^1$ છે. કક્ષકોના (3*d* અને 4*s*) બે જૂથો વચ્ચે ઊર્જાનો તફાવત એટલો ઓછો છે કે તે ઈલેક્ટ્રૉનનો 3*d* કક્ષકમાં પ્રવેશ રોકી શકતો નથી. આજ પ્રમાણે Cuના કિસ્સામાં ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના $3d^{10}4s^1$ છે નહિ કે $3d^9 4s^2$. સંક્રાંતિ તત્ત્વોની બાહ્યતમ ઈલેક્ટ્રૉનીય રચનાને કોષ્ટક 8.1માં દર્શાવેલી છે.

કોષ્ટક 8.1 : સંક્રાંતિ તત્ત્વોની બાહ્યતમ ઈલેક્ટ્રૉનીય રચનાઓ (ધરાઅવસ્થા)

પ્રથમ શ્રેણી										
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
4*s*	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3*d*	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

દ્વિતીય શ્રેણી

	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Z	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
5*s*	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4*d*	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

તૃતીય શ્રેણી

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Z	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
6*s*	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
5*d*	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10

ચતુર્થ શ્રેણી

	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn
Z	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112
7*s*	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2
6*d*	1	2	3	4	5	6	7	8	10	10

Zn, Cd , Hg અને Cnની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાને સામાન્ય સૂત્ર $(n-1)d^{10}ns^2$ વડે દર્શાવાય છે. આ તત્ત્વોમાં ધરાઅવસ્થા અને તેમની સામાન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં કક્ષકો સંપૂર્ણ ભરાયેલી હોય છે, તેથી તેઓને સંક્રાંતિ તત્ત્વો તરીકે ગણવામાં આવતા નથી.

સંક્રાંતિ તત્ત્વોની *d*-કક્ષકો, અન્ય કક્ષકો (એટલે કે *s* અને *p*) કરતાં પરમાણુના પરિઘ પર વધારે પ્રક્ષેપિત થાય છે, તેથી તેઓ તેની ચોફેરથી અસર પામે છે તેમજ તેમની ચોફેર રહેલા પરમાણુઓ અને અણુઓને અસર કરે છે. કેટલીક બાબતોમાં d^n (n = 1-9) ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાવાળા આયનોમાં સમાન ચુંબકીય અને ઇલેક્ટ્રૉનીય ગુણધર્મો જોવા મળે છે. આંશિક રીતે ભરાયેલી *d*-કક્ષકોના કારણે આ તત્ત્વો કેટલાક લાક્ષણિક ગુણધર્મો દર્શાવે છે જેવા કે વિવિધ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવવી, રંગીન આયનોનું નિર્માણ કરવું, વિવિધ લિગેન્ડ સાથે સંકીર્ણ બનાવવામાં ભાગ લેવો.

સંક્રાંતિ તત્ત્વો અને તેમના સંયોજનો ઉદ્દીપકીય ગુણધર્મ અને અનુચુંબકીય વર્તણૂક પણ દર્શાવે છે. આ બધી લાક્ષણિકતાઓની આ એકમમાં આગળ ઉપર ઊંડાણમાં ચર્ચા કરેલી છે.

મુખ્ય સમૂહનાં તત્ત્વોથી વિપરિત સંક્રાંતિ તત્ત્વોના ગુણધર્મોમાં સમક્ષિતિજ સામ્યતા વધુ જોવા મળે છે. જોકે કેટલીક સમૂહ સામ્યતા પણ જોવા મળે છે. આપણે પ્રથમ સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓ અને સમક્ષિતિજ હરોળો (ખાસ કરીને 3*d* હરોળ)માં તેમના વલણોનો અભ્યાસ કરીશું તથા ત્યારબાદ કેટલીક સમૂહ સામ્યતાનો વિચાર કરીશું.

કોયડો 8.1 તમે કયા આધારે કહી શકો છો કે સ્કેન્ડિયમ (Z=21) સંક્રાંતિ તત્ત્વ છે પણ ઝિંક (Z = 30) નહીં ?

ઉકેલ : સ્કેન્ડિયમ પરમાણુની ધરાઅવસ્થામાં 3*d* કક્ષકો અપૂર્ણ ભરાયેલી ($3d^1$) છે, તેથી તેને સંક્રાંતિ તત્ત્વ ગણવામાં આવે છે. જ્યારે બીજી તરફ ઝિંક પરમાણુની ધરાઅવસ્થામાં તેમજ તેની ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં *d*-કક્ષકો સંપૂર્ણ ભરાયેલી ($3d^{10}$) હોય છે, તેથી તેને સંક્રાંતિ તત્ત્વ ગણવામાં આવતું નથી.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.1 સિલ્વર પરમાણુની ધરાઅવસ્થામાં d કક્ષકો સંપૂર્ણ ભરાયેલી ($4d^{10}$) છે, તો તમે કઈ રીતે કહી શકો કે તે સંક્રાંતિ તત્ત્વ છે ?

8.3 સંક્રાંતિ તત્ત્વો (*d*-વિભાગ) ના સામાન્ય ગુણધર્મો (General Properties of the Transition Elements)

નીચેના વિભાગમાં આપણે ફક્ત પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણીના તત્ત્વોના ગુણધર્મોની ચર્ચા કરીશું.

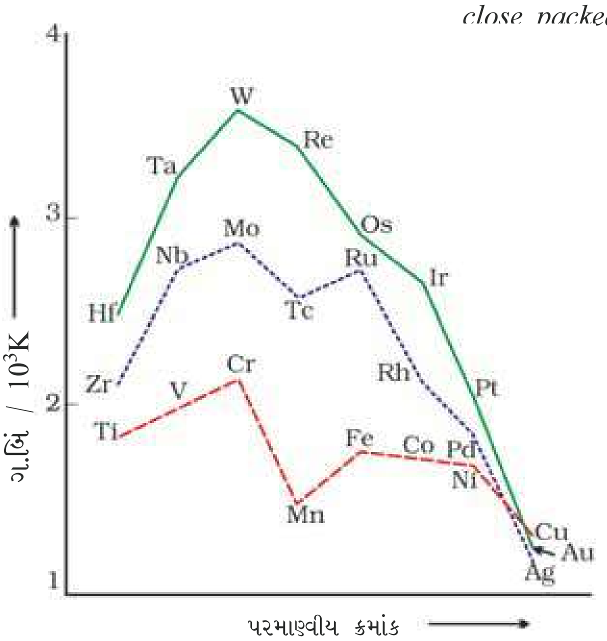
8.3.1 ભૌતિક ગુણધર્મો (Physical Properties)

લગભગ બધા સંક્રાંતિ તત્ત્વો વિશિષ્ટ ધાત્વીય ગુણધર્મો જેવા કે ઉચ્ચ તનન પ્રબળતા, તણાવપણુ, ટિપાઉપણુ, ઉચ્ચ-ઉષ્મીય અને વિદ્યુતવાહકતા તથા ધાત્વીય ચમક દર્શાવે છે. Zn, Cd, Hg અને Mn જેવા અપવાદો સિવાય સામાન્ય તાપમાને તેઓ એક અથવા વધારે વિશિષ્ટ ધાત્વીય બંધારણો ધરાવે છે.

સંક્રાંતિ ધાતુઓના લૅટિસ બંધારણો

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
hcp (bcc)	hcp (bcc)	bcc	bcc (bcc,ccp)	X (bcc,ccp)	bcc (hcp)	ccp (hcp)	ccp	ccp	X (hcp)
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
hcp (bcc)	hcp (bcc)	bcc	bcc	hcp	hcp	ccp	ccp	ccp	X (hcp)
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
hcp (ccp,bcc)	hcp (bcc)	bcc	bcc	hcp	hcp	ccp	ccp	ccp	X

[bcc = અંતઃકેન્દ્રિત સમઘનીય (body centred cubic); hcp = ષટ્કોણીય સંવૃત સંકુલિત (hexagonal close packed); ccp = સમઘનીય સંવૃત સંકુલિત (cubic close packed); X = એક વિશિષ્ટ ધાતુ બંધારણ]

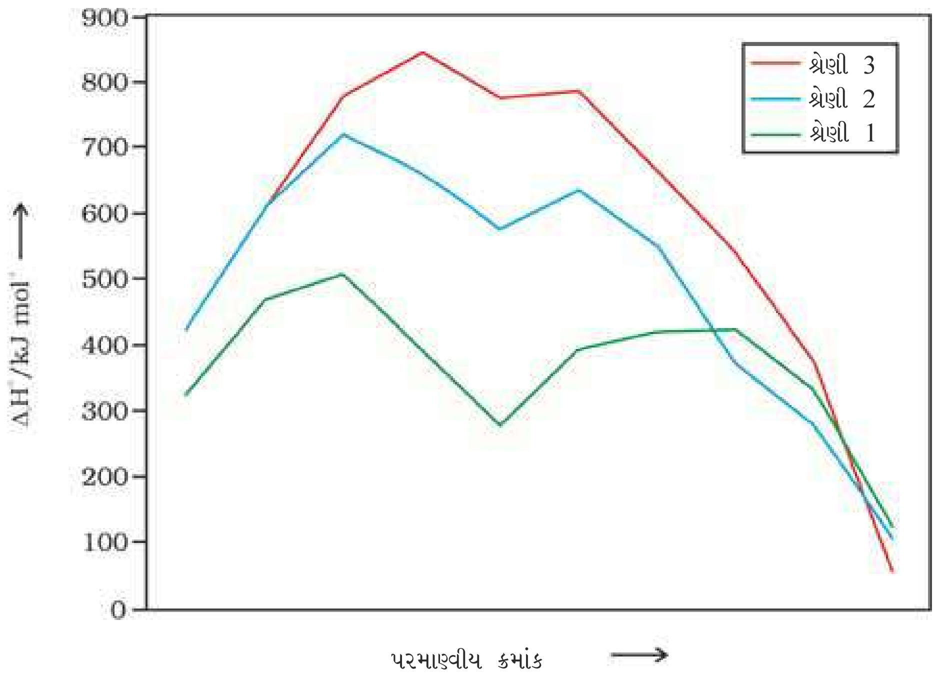


આકૃતિ 8.1 : સંક્રાંતિ તત્ત્વોના ગલનબિંદુઓમાં વલણો

સંક્રાંતિ ધાતુઓ (Zn, Cd અને Hg અપવાદ સહિત) અત્યંત કઠણ હોય છે અને નીચી બાષ્પશીલતા ધરાવે છે. તેમના ગલન અને ઉત્કલનબિંદુ ઊંચા હોય છે. આકૃતિ 8.1 3*d*, 4*d* અને 5*d* સંક્રાંતિ ધાતુઓના ગલનબિંદુ દર્શાવે છે. ઊંચા ગલનબિંદુનું કારણ આંતરપરમાણ્વીય ધાત્વીય બંધનમાં ns ઈલેક્ટ્રૉન ઉપરાંત (n-1)d કક્ષકોના વધુ ઈલેક્ટ્રૉનની સહભાગીતા છે. Mn અને Tcના અનિયમિત મૂલ્યો સિવાય કોઈ પણ હરોળમાં આ ધાતુઓના ગલનબિંદુ d^5 ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના પર મહત્તમ હોય છે અને પરમાણ્વીયક્રમાંક વધવાની સાથે ગલનબિંદુ નિયમિત રીતે ઘટે છે. તેઓ પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પી (enthalpies of atomisation)ના ઊંચા મૂલ્યો ધરાવે છે, જેને આકૃતિ 8.2માં દર્શાવેલ છે. દરેક શ્રેણીમાં લગભગ મધ્યમાં મહત્તમ મૂલ્ય સૂચવે છે કે પ્રબળ આંતરપરમાણ્વીય પારસ્પરિક ક્રિયા માટે પ્રતિ *d* કક્ષક એક અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉન હોવો વિશેષરીતે અનુકૂળ હોય છે.

સામાન્ય રીતે સંયોજકતા ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા જેટલી વધારે હશે તેટલું પરિણામી બંધન પ્રબળ હશે. જોકે ધાતુના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલના માપનમાં પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પી અગત્યનું પરિબળ છે, તેથી ઘણી ઊંચી પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પી (એટલે કે ઘણું ઊંચું ઉત્કલનબિંદુ) વાળી ધાતુઓનું વલણ તેમની પ્રક્રિયાઓમાં ઉમદા રહેવાનું હોય છે (વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ માટે આગળ ઉપર જૂઓ).

આકૃતિ 8.2 પરથી અન્ય એક સામાન્યીકરણ નીકળી શકે છે કે દ્વિતીય અને તૃતીય શ્રેણીની ધાતુઓની પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો પ્રથમ શ્રેણીના અનુવર્તી તત્ત્વો કરતાં વધુ હોય છે; આ પરિબળ ભારે સંક્રાંતિ ધાતુઓના સંયોજનોમાં વધુ પ્રમાણમાં ધાતુ-ધાતુ બંધન બનવામાં મહત્ત્વનું છે.

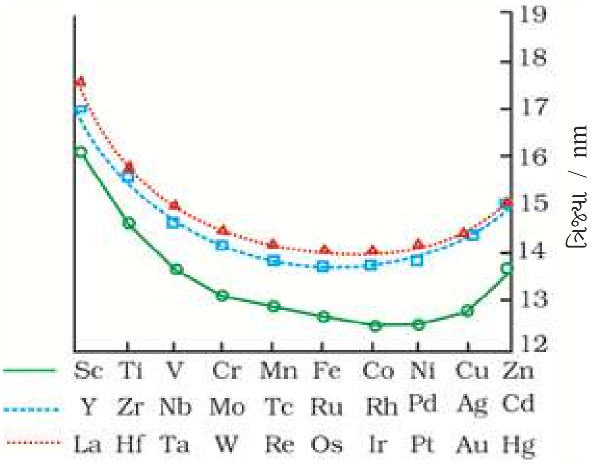


આકૃતિ 8.2 :
સંક્રાંતિ તત્ત્વોની પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પીઓમાં વલણો

8.3.2 સંક્રાંતિ ધાતુઓના પરમાણ્વીય અને આયનીય કદમાં ફેરફાર (Variation in Atomic and Ionic Sizes of Transition Metals)

સામાન્ય રીતે શ્રેણીમાં વધતા જતા પરમાણ્વીય ક્રમાંકની સાથે સમાન વીજભાર ધરાવતા આયનોની ત્રિજ્યામાં ક્રમાનુસાર ઘટાડો થતો જાય છે. આનું કારણ એ છે કે જ્યારે કેન્દ્રિય વીજભારમાં વધારો થાય છે ત્યારે નવો ઇલેક્ટ્રૉન દર વખતે *d*-કક્ષકમાં દાખલ થાય છે. ફરીથી યાદ કરી એ કે *d* ઇલેક્ટ્રૉનની શીલ્ડિંગ અસર ઓછી અસરકારક હોય છે, તેથી કેન્દ્રિય વીજભાર અને બાહ્યતમ ઇલેક્ટ્રૉન વચ્ચેના ચોખ્ખા (net) સ્થિરવિદ્યુત આકર્ષણમાં વધારો થાય છે. જેથી આયનીય ત્રિજ્યા ઘટે છે. આવું જ વલણ કોઈ પણ શ્રેણીમાં પરમાણ્વીય ત્રિજ્યામાં જોવા મળે છે. જોકે એકશ્રેણીમાં ત્રિજ્યાઓમાં જોવા મળતો આ તફાવત બહુ જ થોડો હોય છે. જ્યારે કોઈ એક શ્રેણીના પરમાણ્વીય કદની સરખામણી બીજી અન્ય શ્રેણીના અનુવર્તી તત્ત્વોના પરમાણ્વીય કદ સાથે કરવામાં આવે છે ત્યારે એક રસપ્રદ મુદ્દો બહાર આવે છે. આકૃતિ 8.3માં રહેલા વક્રો દર્શાવે છે કે પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણી (3*d*)ના તત્ત્વોની સરખામણીમાં દ્વિતીય સંક્રાંતિ શ્રેણી (4*d*)ના તત્ત્વોના પરમાણ્વીયકદ મોટા હોય છે, પરંતુ તૃતીય સંક્રાંતિ શ્રેણી (5*d*)ના તત્ત્વોના પરમાણ્વીયકદ લગભગ દ્વિતીય સંક્રાંતિ શ્રેણીના અનુવર્તી સભ્યોના પરમાણ્વીયકદ જેટલા જ હોય છે. આ પરિઘટના 4*f* કક્ષકો માટે નડતરરૂપ બનવાનું કારણ હોય છે, આ 4*f* કક્ષકો 5*d* શ્રેણીના તત્ત્વોની શરૂઆત પહેલા ભરાવી જ જોઈએ. 5*d* કક્ષક પહેલા 4*f* કક્ષક ભરાવાના કારણે પરમાણ્વીય ત્રિજ્યાઓમાં નિયમિત ઘટાડો જોવા મળે છે, જેને લેન્થેનોઇડ સંકોચન

(Lanthanoid Contraction) કહે છે, જે પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે પરમાણ્વીય કદમાં થતા અપેક્ષિત વધારા માટે આવશ્યક રીતે ક્ષતિપૂર્તિ કરે છે. લેન્થેનોઇડ સંકોચનનું ચોખ્ખું પરિણામ એ છે કે દ્વિતીય અને તૃતીય શ્રેણીના તત્ત્વો સમાન ત્રિજ્યા (દા.ત., Zr 160 pm; HF 159 pm) દર્શાવે છે અને તેઓ ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં વધુ સામ્યતા ધરાવે છે, જે સામાન્ય પરિવાર સંબંધો (Family relationship)ના આધારે જોવા મળતી અપેક્ષિત સામ્યતા કરતા ઘણી વધારે હોય છે.



આકૃતિ 8.3 : સંક્રાંતિ તત્ત્વોની પરમાણ્વીય ત્રિજ્યાઓમાં વલણ

લેન્થેનોઇડ સંકોચન માટે જવાબદાર પરિબળ લગભગ તે છે જે એક સામાન્ય સંક્રાંતિ શ્રેણીમાં જોવા મળે છે તથા તે સમાન કારણ માટે જવાબદાર છે, એટલે કે કક્ષકોના સમાન જૂથમાં એક ઇલેક્ટ્રૉન દ્વારા બીજા અન્ય ઇલેક્ટ્રૉન પર અપૂર્ણ શીલ્ડિંગ અસર. જોકે અન્ય ઇલેક્ટ્રૉન દ્વારા એક $4f$ ઇલેક્ટ્રૉનનું શીલ્ડિંગ, અન્ય ઇલેક્ટ્રૉન દ્વારા એક d ઇલેક્ટ્રૉનના શીલ્ડિંગ કરતાં ઓછું હોય છે તથા જેમ જેમ એક શ્રેણીમાં કેન્દ્રિય વીજભાર વધતો જાય છે તેમ તેમ બધી જ $4f^n$ કક્ષકોના કદમાં ઘટાડો થતો જાય છે.

ધાત્વીય ત્રિજ્યામાં ઘટાડાના સાથે પરમાણ્વીય દળમાં થતા વધારાના પરિણામે આ તત્ત્વોની ઘનતામાં સામાન્ય વધારો થાય છે. આમ ઘનતામાં અર્થસૂચક વધારો ટાઇટેનિયમ (Z = 22)થી કૉપર (Z = 29) સુધી જોવા મળશે (કોષ્ટક 8.2).

કોષ્ટક 8.2 : સંક્રાંતિ તત્ત્વોની પ્રથમ શ્રેણીના તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાઓ અને કેટલાક અન્ય ગુણધર્મો

તત્ત્વ		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
પરમાણ્વીય ક્રમાંક		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના											
	M	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
	M^+	$3d^1 4s^1$	$3d^2 4s^1$	$3d^3 4s^1$	$3d^5$	$3d^5 4s^1$	$3d^6 4s^1$	$3d^7 4s^1$	$3d^8 4s^1$	$3d^{10}$	$3d^{10} 4s^1$
	M^{2+}	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
	M^{3+}	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$		
પરમાણ્વીય એન્થાલ્પી, $\Delta_a H^\ominus$/kJ mol^{-1}		326	473	515	397	281	416	425	430	339	126
આયનીકરણ એન્થાલ્પી, $\Delta_i H^\ominus$/kJ mol^{-1}											
$\Delta_i H^\ominus$	I	631	656	650	653	717	762	758	736	745	906
$\Delta_i H^\ominus$	II	1235	1309	1414	1592	1509	1561	1644	1752	1958	1734
$\Delta_i H^\ominus$	III	2393	2657	2833	2990	3260	2962	3243	3402	3556	3837
ધાત્વીય/આયનીય	M	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137
ત્રિજ્યા/pm	M^{2+}	-	-	79	82	82	77	74	70	73	75
	M^{3+}	73	67	64	62	65	65	61	60	-	-
પ્રમાણિત											
વિદ્યુતધ્રુવ	M^{2+}/M	-	-1.63	-1.18	-0.90	-1.18	-0.44	-0.28	-0.25	+0.34	-0.76
પોટૅન્શિયલ$E^\ominus$/V	M^{3+}/M^{2+}	-	-0.37	-0.26	-0.41	+1.57	+0.77	+1.97	-	-	-
ઘનતા/g cm^{-3}		3.43	4.1	6.07	7.19	7.21	7.8	8.7	8.9	8.9	7.1

કોયડો 8.2 સંક્રાંતિ તત્ત્વો શા માટે ઊંચી પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પી દર્શાવે છે ?

ઉકેલ : તેમના પરમાણુઓમાં વધુ સંખ્યામાં અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન હોવાના કારણે તેઓ પ્રબળ આંતરપરમાણ્વીય પારસ્પરિક ક્રિયા કરે છે અને તેથી પરમાણુઓ વચ્ચેના પ્રબળ બંધનના પરિણામે પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય ઊંચું હોય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.2 Sc (Z = 21) થી Zn (Z = 30) શ્રેણીમાં ઝિંકની પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય સૌથી નીચું એટલે કે 126 $kJmol^{-1}$ હોય છે. શા માટે ?

8.3.3 આયનીકરણ એન્થાલ્પી (Ionization Enthalpies)

આંતરિક *d* કક્ષકો ભરાવાની સાથે કેન્દ્રિય વીજભારમાં વધારો થવાના કારણે દરેક શ્રેણીમાં ડાબીબાજુથી જમણીબાજુ તરફ જતાં સંક્રાંતિ તત્ત્વોની આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં વધારો થાય છે. કોષ્ટક 8.2 પ્રથમ શ્રેણીના તત્ત્વોની પ્રથમ ત્રણ આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો દર્શાવે છે. આ મૂલ્યો દર્શાવે છે કે આ તત્ત્વોની ક્રમિક આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં થતો વધારો એટલો તીવ્ર નથી હોતો જેટલો બિનસંક્રાંતિ તત્ત્વોમાં હોય છે. જોકે સામાન્ય રીતે પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યમાં વધારો થાય છે, પરંતુ ક્રમિક તત્ત્વોની દ્વિતીય અને તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યોમાં થતા વધારાની માત્રા ઘણી વધારે હોય છે.

જોકે 3*d* ધાતુઓની પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં અનિયમિત વલણની રાસાયણિક અર્થસૂચકતા ઘણી ઓછી હોય છે, પરંતુ એક બાબત એ ધ્યાને લઈ શકીએ કે એક ઇલેક્ટ્રૉન દૂર કરવાથી 4*s* તથા 3*d* કક્ષકોની સાપેક્ષ ઊર્જાઓમાં ફેરફાર થાય છે. તમે એ શીખ્યા છો કે જ્યારે d-વિભાગના તત્ત્વો આયનો બનાવે છે ત્યારે (n-1)d ઇલેક્ટ્રૉન પહેલા ns ઇલેક્ટ્રૉન દૂર થાય છે. 3d શ્રેણીનાં આવર્તમાં ડાબીથી જમણીબાજુ તરફ જતા આપણે જોઈશું કે સ્કેન્ડિયમથી ઝિંક સુધીમાં કેન્દ્રિય વીજભાર વધે છે પરંતુ આંતરિક પેટાકોશમાં ઇલેક્ટ્રૉન ઉમેરાય છે, દા.ત. 3d કક્ષકો. બાહ્યકક્ષાના ઇલેક્ટ્રૉન એકબીજાને પરિરક્ષિત કરી શકે તેની સરખામણીમાં આ 3d ઇલેક્ટ્રૉન કેન્દ્રિય વીજભારના વધારા સાથે 4s ઇલેક્ટ્રૉનને વધુ અસરકારક રીતે પરિરક્ષિત કરે છે. તેથી પરમાણ્વીય ત્રિજ્યા ધીમેથી ઘટે છે. આમ 3d શ્રેણીમાં આયનીકરણ ઊર્જા નજીવી માત્રામાં વધે છે. બે કે તેથી વધુ વીજભાર ધરાવતા આયનો 4s ઇલેક્ટ્રૉન સિવાયની d^n ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ધરાવે છે. દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો વધવાનું સામાન્ય વલણ અપેક્ષિત છે કારણ કે d-કક્ષકોની જુદી-જુદી દિશાને કારણે કેન્દ્રિય વીજભારની અસરમાં એક d-ઇલેક્ટ્રૉન બીજા ઇલેક્ટ્રૉનનું પરિરક્ષણ કરી શકતો નથી. તેમ છતાં દ્વિતીય અને તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં સ્થિર વધારાનું વલણ અનુક્રમે Mn^{2+} અને Fe^{3+} ના નિર્માણને અટકાવે છે. આ બંને કિસ્સામાં આયનો d^5 ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ધરાવે છે. આ પ્રકારનો અટકાવ તે પછીની સંક્રાંતિ શ્રેણીના અનુવર્તી તત્ત્વોમાં જોવા મળે છે.

d^n ઇલેક્ટ્રૉનીય ગોઠવણી માટે આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં થતા વિચલનનું અર્થઘટન નીચે મુજબ છે :

કેન્દ્ર તરફ પ્રત્યેક ઇલેક્ટ્રૉનનું આકર્ષણ, બે ઇલેક્ટ્રૉન વચ્ચેનું અપાકર્ષણ અને

વિનિમય ઊર્જા આ ત્રણ પર્યાયો આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો માટે જવાબદાર છે. ઊર્જા સ્તરના સ્થાયીકરણ માટે વિનિમય ઊર્જા જવાબદાર હોય છે. વિનિમય ઊર્જા આશરે સમશક્તિય કક્ષકોમાં સમાંતર સ્પિનના શક્ય યુગ્મોની કુલ સંખ્યાના સમપ્રમાણમાં હોય છે. જ્યારે કેટલાંક ઇલેક્ટ્રોન સમશક્તિય કક્ષકોના સેટમાં ભરાય છે ત્યારે સમાંતર સ્પિન અને કક્ષકની મહત્તમ એકલ ભરણી ન્યૂનતમ ઊર્જા દર્શાવે છે (હુંડનો નિયમ). વિનિમય ઊર્જામાં થતો ઘટાડો સ્થાયીતા વધારે છે. જેમ સ્થાયીતા વધે તેમ આયનીકરણ વધુ મુશ્કેલ બને છે. d^6 ઇલેક્ટ્રોનીય રચનામાં વિનિમય ઊર્જામાં ઘટાડો થતો નથી. Mn^+ની ઇલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^5\,4s^1$ છે અને Cr^+ d^5 ઇલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવે છે. તેથી Mn^+ની આયનીકરણ એન્થાલ્પી Cr^+ કરતા નીચી છે. આવી રીતે Fe^{2+} ની ઇલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^6$ છે અને Mn^{2+}ની ઇલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^5$ છે. તેથી Fe^{2+}ની આયનીકરણ એન્થાલ્પી Mn^{2+} કરતા નીચી છે. બીજા શબ્દોમાં આપણે કહી શકીએ કે Feની તૃતીય આયનીકરણ ઊર્જા Mn કરતા નીચી હોય છે.

આ ધાતુઓની સૌથી નીચી સામાન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થા +2 છે. વાયુમય પરમાણુઓમાંથી M^{2+} આયનો બનાવવા માટે કુલ પ્રથમ અને દ્વિતીય આયનીકરણ ઊર્જા ઉપરાંત દરેક તત્ત્વ માટેની પરમાણ્વીયકરણ ઊર્જાની જરૂર પડે છે. દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પી પ્રભાવી શબ્દ છે, જે Cr અને Cu માટે અસામાન્ય ઉચ્ચ મૂલ્યો દર્શાવે છે, જેમાં M^+ આયનોની અનુક્રમે d^5 અને d^{10} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના છે. Zn માટે અનુવર્તી મૂલ્ય નીચાં હોય છે કારણ કે આયનીકરણથી એક ઇલેક્ટ્રૉન દૂર થતો હોવાથી સ્થાયી d^{10} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના પ્રાપ્ત થાય છે. $4s$ કક્ષક પરિબળ દ્વારા તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં વલણ જટિલ બનતું નથી અને d^5 (Mn^{2+}) અને d^{10} (Zn^{2+}) આયનોમાંથી એક ઇલેક્ટ્રૉન દૂર કરવામાં વધુ મુશ્કેલી જોવા મળે છે. સામાન્ય રીતે તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પી પ્રમાણમાં ઘણી ઊંચી હોય છે વળી, કૉપર, નિકલ અને ઝિંકના ઊંચા મૂલ્યો સૂચવે છે કે આ તત્ત્વોની +2 કરતાં ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થા શા માટે મુશ્કેલ છે.

જોકે આયનીકરણ એન્થાલ્પી, ઑક્સિડશન અવસ્થાની સાપેક્ષ સ્થાયીતાને સંબંધિત કેટલુંક માર્ગદર્શન આપે છે. આ સમસ્યા અત્યંત જટિલ છે તથા તેનું હાથવગું સામાન્યીકરણ (ready generalisation) સ્વીકારવાલાયક નથી હોતું.

8.3.4 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ (Oxidation States)

સંક્રાંતિ તત્ત્વોની વિશેષતાઓ પૈકીની એક નોંધપાત્ર વિશેષતા તેમના સંયોજનોમાં વધુ જુદી જુદી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવવાની છે. કોષ્ટક 8.3 પ્રથમ હરોળના સંક્રાંતિ તત્ત્વોની સામાન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની યાદી દર્શાવે છે.

કોષ્ટક 8.3 : પ્રથમ હરોળની સંક્રાંતિ ધાતુઓની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ (સૌથી વધુ સામાન્ય અવસ્થાઓને ઘાટા અક્ષરોમાં દર્શાવેલી છે.)

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

સૌથી વધુ સંખ્યામાં ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવનારા તત્ત્વો શ્રેણીની મધ્યમાં અથવા તેની નજીકમાં હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે મૅંગેનીઝ + 2થી + 7 સુધી બધી જ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે. શ્રેણીના બંને છેડા પર ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની ઓછી સંખ્યા જોવા મળે છે. તેનું કારણ તત્ત્વોમાં ગુમાવવા માટે અથવા ભાગીદારી માટે ઘણા ઓછા ઇલેક્ટ્રૉનની પ્રાપ્યતા (Sc, Ti) અથવા ઊંચી સંયોજકતા માટે ઘણા બધા *d* ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા (પરિણામે ઓછી કક્ષકો પ્રાપ્ય હોય છે કે જેમાં અન્ય સાથે ઇલેક્ટ્રૉનની ભાગીદારી થાય છે) (Cu, Zn) છે. આમ, શ્રેણીના પ્રારંભમાં સ્કેન્ડિયમ (II) વાસ્તવિક રીતે અજ્ઞાત છે તથા Ti (II) અથવા Ti (III)ની સરખામણીમાં Ti (IV) વધુ સ્થાયી છે. શ્રેણીના બીજા છેડે ઝિંકની ઑક્સિડેશન અવસ્થા માત્ર +2 છે (*d* ઇલેક્ટ્રૉન સમાયેલા નથી). સામાન્ય સ્થાયીતાવાળી મહત્તમ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની સંખ્યા મૅંગેનીઝ સુધી *s* અને *d* કક્ષકોમાં રહેલા ઇલેક્ટ્રૉનના સરવાળા બરાબર હોય છે ($Ti^{IV}O_2$, $V^{V}O_2^{+}$, $Cr^{VI}O_4^{2-}$, $Mn^{VII}O_4^{-}$). ત્યારબાદ તત્ત્વોની ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની સ્થાયીતામાં આકસ્મિક ઘટાડો થાય છે. તેથી તેને અનુસરવાવાળી વિશિષ્ટ સ્પિસીઝ $Fe^{II,III}$, $Co^{II,III}$, Ni^{II}, $Cu^{I,II}$, Zn^{II} છે.

ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની પરિવર્તનશીલતા સંક્રાંતિ તત્ત્વોની એક લાક્ષણિકતા છે, તેનું કારણ એ છે કે અપૂર્ણ ભરાતી *d* કક્ષકો એવી રીતે ભરાય છે કે તેમની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં ફેરફાર એકબીજાથી એક એકમ જેટલો હોય, દા.ત., V^{II}, V^{III}, V^{IV}, V^{V}. આ બાબત બિનસંક્રાંતિ તત્ત્વો (nontransition elements)ની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની પરિવર્તનશીલતાથી વિપરિત હોય છે, જ્યાં સામાન્ય રીતે ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં ફેરફાર બે એકમ જેટલો હોય છે.

d-વિભાગના તત્ત્વોના સમૂહમાં (સમૂહ 4થી 10) ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની પરિવર્તનશીલતામાં એક રસપ્રદ લક્ષણ જોવા મળે છે. જોકે *p*-વિભાગમાં ભારે તત્ત્વો (નિષ્ક્રિય યુગ્મ અસરના કારણે) નીચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં સાનુકૂળતા દર્શાવે છે, *d*-વિભાગના સમૂહોમાં તેનાથી વિપરિત બાબત સાચી બને છે. ઉદાહરણ તરીકે સમૂહ 6માં Mo(VI) અને W(VI)ની સ્થાયીતા Cr(VI) કરતાં વધુ જોવા મળે છે. આમ, એસિડિક માધ્યમમાં Cr(VI) ડાયક્રોમેટ સ્વરૂપમાં પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા છે, જ્યારે MoO_3 અને WO_3 પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા નથી.

નીચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ ત્યારે જોવા મળે છે જ્યારે સંકીર્ણ સંયોજનોમાં લિગેન્ડ σ-બંધન ઉપરાંત π-ગ્રાહી લક્ષણની ક્ષમતા ધરાવતા હોય. ઉદાહરણ તરીકે $Ni(CO)_4$ અને $Fe(CO)_5$ માં નિકલ અને આયર્નની ઑક્સિડશન અવસ્થા શૂન્ય છે.

કોયડો 8.3 એવા સંક્રાંતિ તત્ત્વનું નામ જણાવો કે જે પરિવર્તનીય ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ ન દર્શાવતા હોય.

ઉકેલ : સ્કેન્ડિયમ (Z = 21) પરિવર્તનીય ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવતું નથી.

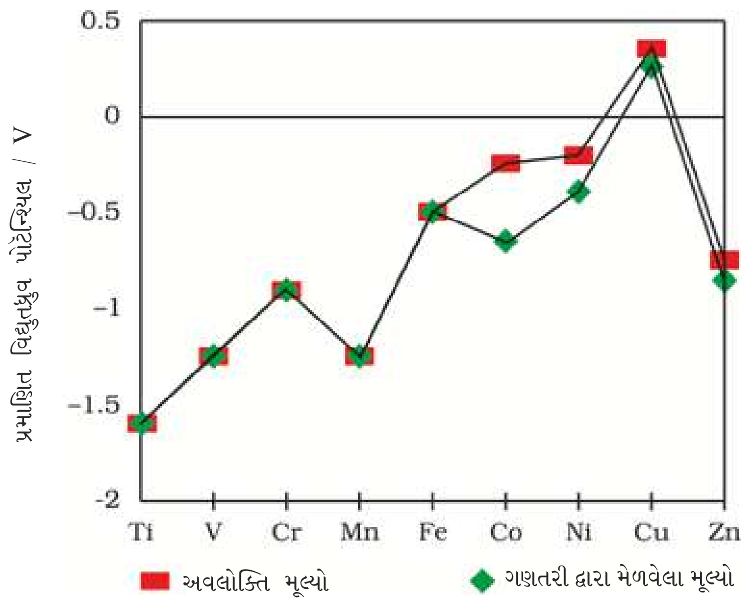
લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.3 3*d* શ્રેણીની કઈ સંક્રાંતિ ધાતુ સૌથી વધુ સંખ્યામાં ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે. શા માટે ?

8.3.5 M^{2+}/M પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલમાં વલણો (Trends in the M^{2+}/M Standard Electrode Potential)

કોષ્ટક 8.4 દ્રાવણમાં ઘન ધાતુ પરમાણુઓનું M^{2+} આયનોમાં રૂપાંતરણ સંબંધિત ઉષ્મારાસાયણિક પ્રાચલો, તેમના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ મૂલ્યો દર્શાવે છે. કોષ્ટક 8.4ના મૂલ્યોનો ઉપયોગ કરીને ગણતરી કરેલા મૂલ્યો અને $E^{\ominus}$ના અવલોકિત મૂલ્યોની સરખામણી આકૃતિ 8.4માં કરવામાં આવી છે.

Cuના $E^{\ominus}$નું ધન મૂલ્ય તેની અદ્વિતીય વર્તણૂક - તેની ઍસિડ સંયોજનમાંથી H_2 મુક્ત કરવાની અક્ષમતાનું સ્પષ્ટીકરણ આપે છે. માત્ર ઑક્સિડેશનકર્તા ઍસિડ સંયોજનો (નાઇટ્રિક ઍસિડ અને ગરમ સાંદ્ર સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ) Cu સાથે પ્રક્રિયા કરે છે અને ઍસિડ સંયોજનો રિડક્શન પામે છે. Cu(s)માંથી Cu^{2+}(aq)ના રૂપાંતરણ



આકૃતિ 8.4 : Tiથી Zn તત્ત્વોના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ ($M^{2+} \rightarrow M^0$) માટે અવલોકિત અને ગણતરી દ્વારા મેળવેલા મૂલ્યો

માટેની જરૂરી ઊંચી ઊર્જા, તેમની જલીયકરણ ઊર્જા દ્વારા સમતોલિત થતી નથી. શ્રેણીમાં $E^{\ominus}$ના ઓછા ઋણ મૂલ્યોનું સામાન્ય વલણ ધાતુઓની પ્રથમ અને દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના સરવાળામાં સામાન્ય વધારા સાથે સંબંધિત છે. તે નોંધવું રસપ્રદ છે કે Mn, Ni અને Znના મૂલ્યો સામાન્ય વલણ દ્વારા અપેક્ષિત મૂલ્યો કરતાં વધુ ઋણ હોય છે.

કોયડો 8.4 શા માટે Cr^{2+} રિડક્શન પામે છે અને Mn^{2+} ઑક્સિડેશન પામે છે ? જોકે બંને d^4 ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ધરાવે છે.

ઉકેલ : Cr^{2+} તેની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના d^4 માંથી d^3માં રૂપાંતર કરી રિડક્શન પામે છે, જેથી તેની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલ t_{2g} સ્તરની બને છે (જુઓ એકમ 9). બીજી તરફ Mn^{2+}માંથી Mn^{3+}માં રૂપાંતરણથી અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલ (d^5) ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના પ્રાપ્ત થાય છે જે વિશેષ સ્થાયીતા ધરાવે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.4 કૉપરનું $E^{\ominus}$ (M^{2+} / M) મૂલ્ય ધન (+ 0.34V) છે. આ માટેનું શક્ય કારણ શું છે ?

(સંકેત : તેનું ઊંચું $\Delta_a H^{\ominus}$ અને નીચું $\Delta_{hyd}H^{\ominus}$ મૂલ્ય ધ્યાને લો)

કોષ્ટક 8.4 : પ્રથમ શ્રેણીના સંક્રાંતિ તત્ત્વો માટે ઉષ્મારાસાયણિક મૂલ્યો ($kJmol^{-1}$) અને M^{II}થી Mમાં રિડક્શન માટેના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ

તત્ત્વ (M)	$\Delta_a H^{\theta}(M)$	$\Delta_i H_1^{\theta}$	$\Delta_i H_2^{\theta}$	$\Delta_{hyd} H^{\theta}(M^{2+})$	E^{θ}/V
Ti	469	656	1309	-1866	-1.63
V	515	650	1414	-1895	-1.18
Cr	398	653	1592	-1925	-0.90
Mn	279	717	1509	-1862	-1.18
Fe	418	762	1561	-1998	-0.44
Co	427	757	1644	-2079	-0.28
Ni	431	736	1752	-2121	-0.25
Cu	339	745	1958	-2121	0.34
Zn	130	906	1734	-2059	-0.76

Mn^{2+} અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી d પેટાકોશ અને Zn^{2+}માં સંપૂર્ણ ભરાયેલી d^{10} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાની સ્થાયીતા તેમના $E^{\ominus}$ મૂલ્યો સાથે સંબંધિત છે, જ્યારે Niનું $E^{\ominus}$ મૂલ્ય સૌથી ઊંચાં ઋણ $\Delta_{hyd}H^{\ominus}$ મૂલ્ય સાથે સંબંધિત છે.

8.3.6 પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ M^{3+}/M^{2+}માં વલણો (Trends in the M^{3+}/M^{2+} Standard Electrode Potentials)

$E^{\ominus}$ (M^{3+}/M^{2+}) મૂલ્યોનું (કોષ્ટક 8.2) અવલોકન પરિવર્તનશીલ વલણો દર્શાવે છે. Scનું નીચું મૂલ્ય Sc^{3+}ની સ્થાયીતા દર્શાવે છે, જે ઉમદાવાયુ જેવી ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ધરાવે છે. Zn^{2+}ની સ્થાયી d^{10} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનામાંથી એક ઇલેક્ટ્રૉન દૂર થવાના કારણે Zn માટે તેનું મૂલ્ય સૌથી ઊંચું હોય છે. Mn માટેનું સાપેક્ષીય ઊંચું મૂલ્ય દર્શાવે છે કે $Mn^{2+}(d^5)$ વિશેષ રીતે સ્થાયી છે, જ્યારે Fe માટેનું સાપેક્ષીય નીચું મૂલ્ય Fe^{3+} (d^5)ની સવિશેષ સ્થાયીતા દર્શાવે છે. V માટેનું સાપેક્ષીય નીચું મૂલ્ય V^{2+}ની સ્થાયીતા (અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલું t_{2g} સ્તર, એકમ 9) સાથે સંબંધિત છે.

8.3.7 ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની સ્થાયીતાના વલણો (Trends in Stability of Higher Oxidation States)

કોષ્ટક 8.5 સંક્રાંતિ ધાતુઓની $3d$ શ્રેણીના સ્થાયી હેલાઇડ સંયોજનો દર્શાવે છે. TiX_4 (ટ્રેટ્રાહેલાઇડ સંયોજનો), VF_5 અને CrF_6માં સૌથી ઊંચા ઑક્સિડેશન આંક પ્રાપ્ત થાય છે. સાદા હેલાઇડ સંયોજનોમાં Mn ઑક્સિડેશન અવસ્થા +7 દર્શાવતું નથી પરંતુ MnO_3F જાણીતું છે અને Mn પછી ધાતુઓ ટ્રાયહેલાઇડ સંયોજનો ધરાવતા નથી સિવાય કે FeX_3 અને CoF_3. સૌથી ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાના સ્થાયીત્વ માટે ફ્લોરિનની ક્ષમતાનું કારણ CoF_6ના કિસ્સાની જેમ ઊંચી લૅટિસ ઊર્જા અથવા ઉચ્ચતર સહસંયોજક સંયોજનો દા.ત., VF_5 અને CrF_6 માટેની ઉચ્ચતર બંધન એન્થાલ્પી છે.

જોકે V^{+5}ને માત્ર VF_5 દ્વારા દર્શાવાય છે, જ્યારે અન્ય હેલાઇડ સંયોજનો જળવિભાજન પામીને ઑક્સોહેલાઇડ સંયોજનો VOX_3 આપે છે. ફ્લોરાઇડ સંયોજનોનું

કોષ્ટક 8.5 : $3d$ ધાતુઓના હેલાઇડ સંયોજનોના સૂત્રો

ઑક્સિડેશન આંક									
+ 6			CrF_6						
+ 5		VF_5	CrF_5						
+ 4	TiX_4	VX^I_4	CrX_4	MnF_4					
+ 3	TiX_3	VX_3	CrX_3	MnF_3	FeX^I_3	CoF_3			
+ 2	TiX_2^{III}	VX_2	CrX_2	MnX_2	FeX_2	CoX_2	NiX_2	CuX_2^{II}	ZnX_2
+1								CuX^{III}	

કૂંચી (key) : X = F → I; X^I = F → Br; X^{II} = F, Cl : X^{III} = Cl → I

બીજું લક્ષણ નીચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં તેઓની અસ્થાયીતા છે દા.ત., VX_2 (X = Cl, Br અથવા I) અને CuX માટે આ જ લાગુ પડે છે. આયોડાઇડ સિવાય બધા Cu^{II} હેલાઇડ સંયોજનો જાણીતા છે. આ કિસ્સામાં Cu^{2+} એ I^-નું I_2માં ઑક્સિડેશન કરે છે.

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow Cu_2I_2(s) + I_2$$

તેમ છતાં જલીય દ્રાવણમાં ઘણા કૉપર (I) સંયોજનો અસ્થાયી હોય છે અને વિષમીકરણ અનુભવે છે.

$$2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$$

$Cu^{2+}(aq)$ની $Cu^+(aq)$ કરતાં વધુ સ્થાયીતાનું કારણ Cu^+ કરતાં Cu^{2+}નું $\Delta_{hyd}H^\theta$નું મૂલ્ય બહુ વધુ ઋણ છે, જે Cuની દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીની ક્ષતિપૂર્તિ કરતા વધુ હોય છે.

ઑક્સિજનની સૌથી ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાને સ્થાયીત્વ આપવા માટેની ક્ષમતા ઑક્સાઇડ સંયોજનોમાં જોવા મળે છે. ઑક્સાઇડ સંયોજનોમાં સૌથી ઊંચો ઑક્સિડેશન આંક (કોષ્ટક 8.6) અને તેમનો સમૂહ ક્રમાંક એકસમાન હોય છે અને તે Sc_2O_3થી Mn_2O_7 સુધી જોવા મળે છે. સમૂહ 7 પછી Fe_2O_3 ઉપરના Feના ઑક્સાઇડ સંયોજનો જાણીતા નથી. જોકે આલ્કલાઇન માધ્યમમાં ફેરેટ (VI) $(FeO_4)^{2-}$ બને છે પરંતુ તેઓ Fe_2O_3 અને O_2માં વિઘટન પામે છે. ઑક્સાઇડ સંયોજનો ઉપરાંત ઑક્સોકેટાયનો V^Vને VO_2^+ તરીકે, V^{IV}ને VO^{2+} તરીકે અને Ti^{IV}ને TiO^{2+} તરીકે સ્થાયીતા આપે છે. ઑક્સિજનની આ ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓને સ્થાયીતા આપવાની ક્ષમતા ફ્લોરિન કરતાં વધુ હોય છે. તેથી Mnનું ઉચ્ચતમ ફ્લોરાઇડ સંયોજન MnF_4 જ્યારે ઉચ્ચતમ ઑક્સાઇડ સંયોજન Mn_2O_7 છે. ઑક્સિજનની ધાતુઓ સાથે બહુબંધો બનાવવાની ક્ષમતા તેની શ્રેષ્ઠતાને સમજાવે છે. સહસંયોજક ઑક્સાઇડ Mn_2O_7માં દરેક Mn પરમાણુ એક Mn-O-Mn સેતુ સહિત O પરમાણુઓ દ્વારા સમચતુષ્ફલકીય રીતે ઘેરાયેલો હોય છે. V^V, Cr^{VI}, Mn^V, Mn^{VI} અને Mn^{VII} માટે સમચતુષ્ફલકીય $[MO_4]^{n-}$ આયનો જાણીતા છે.

કોષ્ટક 8.6 : 3*d* ધાતુઓના ઑક્સાઇડ સંયોજનો

ઑક્સિડેશન આંક	સમૂહો 3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
+ 7					Mn_2O_7					
+ 6				CrO_3						
+ 5			V_2O_5							
+ 4		TiO_2	V_2O_4	CrO_2	MnO_2					
+ 3	Sc_2O_3	Ti_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3				
					Mn_3O_4*	Fe_3O_4*	Co_3O_4*			
+ 2		TiO	VO	(CrO)	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
+1									Cu_2O	

* *મિશ્રિત ઑક્સાઇડ સંયોજનો*

કોયડો 8.5 તમે શ્રેણી $VO_2^+ < Cr_2O_7^{2-} < MnO_4^-$ માં ઑક્સિડેશન ક્ષમતામાં વધારાને કેવી રીતે સ્પષ્ટ કરશો ?

ઉકેલ : આનું કારણ તેઓ જેમાં રિડક્શન પામે છે તે નિમ્ન સ્પિસીઝની સ્થાયીતામાં થતો વધારો છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.5 સંક્રાંતિ તત્ત્વોની પ્રથમ શ્રેણીમાં આયનીકરણ એન્થાલ્પી (પ્રથમ અને દ્વિતીય)માં અનિયમિત ફેરફારને તમે કેવી રીતે સમજાવશો ?

8.3.8 રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતા અને $E^{\ominus}$ મૂલ્યો (Chemical Reactivity and $E^{\ominus}$ Values)

સંક્રાંતિ ધાતુઓ તેમની રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતામાં વ્યાપક રીતે પરિવર્તનશીલ હોય છે. તે પૈકીની અનેક ધાતુઓ પૂરતી વિદ્યુતધન હોય છે કે જેથી તેઓ ખનીજ ઍસિડ સંયોજનોમાં ઓગળે છે, જોકે થોડીક ધાતુઓ 'ઉમદા' હોય છે એટલે કે તેઓ સાદા ઍસિડ સંયોજનો દ્વારા અસર પામતી નથી.

કૉપર ધાતુ સિવાય પ્રથમ શ્રેણીની ધાતુઓ સાપેક્ષીય વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે અને 1M H^+ દ્વારા ઑક્સિડેશન પામે છે, જોકે આ ધાતુઓની હાઇડ્રોજન આયન (H^+) જેવા ઑક્સિડેશનકર્તાઓ સાથે પ્રક્રિયા કરવાના વાસ્તવિક વેગમાં ક્યારેક ઘટાડો થાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, વ્યવહારમાં ઓરડાના તાપમાને ટાઇટેનિયમ અને વેનેડિયમ મંદ ઑક્સિડેશનકર્તા ઍસિડ સંયોજનો પ્રત્યે નિષ્ક્રિય હોય છે. M^{2+}/M માટે $E^{\ominus}$ના મૂલ્યો (કોષ્ટક 8.2) શ્રેણી દ્વિસંયોજક કેટાયનો બનવાના વલણમાં ઘટાડો સૂચવે છે. $E^{\ominus}$ના ઓછા ઋણ મૂલ્યો તરફનું સામાન્ય વલણ પ્રથમ અને દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના સરવાળામાં વધારા સાથે સંકળાયેલુ છે. તે નોંધવું રસપ્રદ છે કે Mn, Ni અને Znના $E^{\ominus}$ મૂલ્યો સામાન્ય વલણની અપેક્ષા કરતાં વધુ ઋણ હોય છે. જ્યારે Mn^{2+}માં અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી *d* પેટાકોશ (d^5) અને ઝિંકમાં પૂર્ણ ભરાયેલી *d* પેટાકોશની (d^{10}) સ્થાયીતા તેમના $E^{\ominus}$ મૂલ્યો સાથે સંબંધિત છે. નિકલ માટે $E^{\ominus}$નું મૂલ્ય તેની સૌથી વધુ ઋણ જલીયકરણ એન્થાલ્પી સાથે સંબંધિત છે.

M^{3+} / M^{2+} રેડૉક્ષ યુગ્મના $E^{\ominus}$ મૂલ્યો (કોષ્ટક 8.2)ના અવલોકનો દર્શાવે છે કે જલીય દ્રાવણોમાં Mn^{3+} અને Co^{3+} આયનો પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તાઓ છે. Ti^{2+}, V^{2+} અને Cr^{2+} પ્રબળ રિડક્શનકર્તાઓ છે અને તેઓ મંદ ઍસિડમાંથી હાઇડ્રોજન મુક્ત કરે છે. દા.ત.,

$$2Cr^{2+}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + H_2(g)$$

કોયડો 8.6 સંક્રાંતિ ધાતુઓની પ્રથમ હરોળ માટે E^{θ} મૂલ્યો :

$E^{\ominus}$	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
(M^{2+}/M)	-1.18	-0.91	-1.18	-0.44	-0.28	-0.25	+0.34

ઉપરના મૂલ્યોમાં અનિયમિતતાને સમજાવો.

ઉકેલ : $E^{\ominus}$ (M^{2+}/M) મૂલ્યો નિયમિત નથી, જેને આયનીકરણ એન્થાલ્પી $(\Delta_i H_1 + \Delta_i H_2)$માં અનિયમિત પરિવર્તન અને ઊર્ધ્વપાતન એન્થાલ્પી કે જે મૅંગેનીઝ અને વેનેડિયમ માટે સાપેક્ષીય રીતે ઘણી ઓછી હોય છે તેના દ્વારા સમજાવી શકાય છે.

કોયડો 8.7 Mn^{3+}/Mn^{2+} યુગ્મ માટે $E^{\ominus}$નું મૂલ્ય Cr^{3+}/Cr^{2+} અથવા Fe^{3+}/Fe^{2+} ના $E^{\ominus}$ મૂલ્ય કરતાં ઘણું વધારે ધન શા માટે હોય છે ? સમજાવો.

ઉકેલ : આ માટે Mnની તૃતીય આયનીકરણ ઊર્જાનું વધુ મૂલ્ય (જ્યાં જરૂરી ફેરફાર d^5થી d^4નો છે) મુખ્યત્વે જવાબદાર છે. આ તે પણ સમજાવે છે કે Mnની +3 અવસ્થાનું મહત્ત્વ શા માટે ઓછું છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

8.6 કોઈ ધાતુ તેની સૌથી ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થા શા માટે માત્ર તેના ઑક્સાઇડ અને ફ્લોરાઇડ સંયોજનમાં દર્શાવે છે ?

8.7 Cr^{2+} અથવા Fe^{2+} પૈકી કોણ પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે ? શા માટે ?

8.3.9 ચુંબકીય ગુણધર્મો (Magnetic Properties)

પદાર્થ પર જ્યારે ચુંબકીય ક્ષેત્ર લાગુ પાડવામાં આવે છે ત્યારે મુખ્યત્વે બે પ્રકારોની ચુંબકીય વર્તણૂક જોવા મળે છે. *પ્રતિચુંબકત્વ (diamangetism)* અને *અનુચુંબકત્વ (paramagentism)* (એકમ 1). પ્રતિચુંબકીય પદાર્થો લાગુ પાડેલા ક્ષેત્ર દ્વારા અપાકર્ષાય છે જ્યારે અનુચુંબકીય પદાર્થો આકર્ષાય છે. જે પદાર્થો લાગુ પાડેલા ક્ષેત્ર દ્વારા અતિ

પ્રબળ રીતે આકર્ષાય છે તેમને લોહચુંબકીય પદાર્થો (Ferromagnetic) કહે છે. વાસ્તવમાં લોહચુંબકત્વ (Ferromagnetism) અનુચુંબકત્વનું ચરમ સ્વરૂપ છે. મોટા ભાગના સંક્રાંતિ ધાતુ આયનો અનુચુંબકીય છે.

અનુચુંબકત્વ અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનોની હાજરીના કારણે ઉત્પન્ન થાય છે, દરેક આવા ઇલેક્ટ્રૉન ચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે, જે તેના ભ્રમણ કોણીય વેગમાન (spin angular momentum) અને કક્ષકીય કોણીય સંવેગ (orbital angular momentum) સાથે સંકળાયેલ હોય છે. સંક્રાંતિ ધાતુઓની પ્રથમ શ્રેણીના સંયોજનો માટે કક્ષકીય કોણીય સંવેગનો ફાળો અસરકારક રીતે શમિત (quenched) થાય છે અને તેથી તેની કોઈ અર્થસૂચકતા રહેતી નથી. આ માટે ચુંબકીય ચાકમાત્રાને અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા દ્વારા નક્કી કરવામાં આવે છે અને તેની ગણતરી 'ભ્રમણ-માત્ર' સૂત્ર દ્વારા કરવામાં આવે છે એટલે કે

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

જ્યાં n અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા છે અને μ ચુંબકીય ચાકમાત્રા છે, જેનો એકમ **બોહ્‌ર મૅગ્નેટોન (BM)** છે. એક અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની ચુંબકીય ચાકમાત્રા 1.73 બોહ્‌ર મૅગ્નેટોન (BM) હોય છે.

અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા વધવાની સાથે ચુંબકીય ચાકમાત્રા વધે છે આમ, અવલોકિત ચુંબકીય ચાકમાત્રા પરમાણુ, અણુ અથવા આયનમાં રહેલા અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા અંગેનું ઉપયોગી સૂચન કરે છે. પ્રથમ શ્રેણીના સંક્રાંતિ તત્ત્વોના કેટલાક આયનો માટે 'ભ્રમણ-માત્ર' સૂત્રથી ગણતરી કરેલા (સૈદ્ધાંતિક) અને પ્રાયોગિક રીતે મેળવેલા ચુંબકીય ચાકમાત્રાના મૂલ્યોને કોષ્ટક 8.7માં દર્શાવેલા છે. પ્રાયોગિક મૂલ્યો મુખ્યત્વે દ્રાવણમાં જળયુક્ત આયનો અથવા ઘન અવસ્થા માટે છે.

કોષ્ટક **8.7** : ગણતરી કરેલી અને અવલોકિત ચુંબકીય ચાકમાત્રા **(BM)**

આયન	ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના	અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન	ચુંબકીય ચાકમાત્રા	
			ગણતરી કરેલી	અવલોકિત
Sc^{3+}	$3d^0$	0	0	0
Ti^{3+}	$3d^1$	1	1.73	1.75
Ti^{2+}	$3d^2$	2	2.84	2.76
V^{2+}	$3d^3$	3	3.87	3.86
Cr^{2+}	$3d^4$	4	4.90	4.80
Mn^{2+}	$3d^5$	5	5.92	5.96
Fe^{2+}	$3d^6$	4	4.90	5.3 - 5.5
Co^{2+}	$3d^7$	3	3.87	4.4 - 5.2
Ni^{2+}	$3d^8$	2	2.84	2.9 - 3.4
Cu^{2+}	$3d^9$	1	1.73	1.8 - 2.2
Zn^{2+}	$3d^{10}$	0	0	

કોયડો 8.8 જો કોઈ પરમાણુનો પરમાણ્વીય ક્રમાંક 25 હોય તો, તેના જલીય દ્રાવણમાં દ્વિસંયોજક આયનની ચુંબકીય ચાકમાત્રા ગણો.

ઉકેલ : જલીયદ્રાવણમાં પરમાણ્વીયક્રમાંક 25 વાળો દ્વિસંયોજક આયન d^5 ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના (પાંચ અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન) ધરાવે છે. તેથી ચુંબકીય ચાકમાત્રા $\mu = \sqrt{5(5+2)} = 5.92$ BM થાય.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.8 M^{2+} (aq) આયન (Z = 27)ની ‘ભ્રમણ-માત્ર’ ચુંબકીય ચાકમાત્રા ગણો.

8.3.10 રંગીન આયનોનું નિર્માણ (Formation of Coloured Ions)

જ્યારે નીચી ઊર્જાવાળી *d* કક્ષકમાંથી ઇલેક્ટ્રૉન ઊંચી ઊર્જાવાળી *d* કક્ષકમાં ઉત્તેજિત થાય છે ત્યારે ઉત્તેજિત ઊર્જા અવશોષિત પ્રકાશની આવૃત્તિને અનુરૂપ હોય છે (એકમ 9). સામાન્ય રીતે આ આવૃત્તિ દૃશ્ય ક્ષેત્રમાં હોય છે. અવલોકિત રંગ અવશોષિત પ્રકાશના પૂરક રંગને અનુરૂપ હોય છે. અવશોષિત પ્રકાશની આવૃત્તિ લિગેન્ડના સ્વભાવ દ્વારા નક્કી કરવામાં આવે છે. જલીય દ્રાવણોમાં જ્યાં પાણીના અણુઓ લિગેન્ડ તરીકે હોય છે ત્યારે આયનોના જોવા મળતા રંગોની યાદીને કોષ્ટક 8.8માં દર્શાવેલી છે. *d*-વિભાગના કેટલાંક તત્ત્વોના રંગીન દ્રાવણોને આકૃતિ 8.5માં ઉદાહરણ તરીકે દર્શાવ્યા છે.

આકૃતિ 8.5 : પ્રથમ શ્રેણીના કેટલાક ધાતુ આયનોના જલીય દ્રાવણોના રંગ, ડાબીથી જમણી બાજુ તરફ : V^{4+}, V^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} અને Cu^{2+}

કોષ્ટક 8.8 : પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણીના કેટલાક ધાતુ આયનોના (જળયુક્ત) રંગ

ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના	ઉદાહરણ	રંગ
$3d^0$	Sc^{3+}	રંગવિહીન
$3d^0$	Ti^{4+}	રંગવિહીન
$3d^1$	Ti^{3+}	જાંબુડીયો
$3d^1$	V^{4+}	વાદળી
$3d^2$	V^{3+}	લીલો
$3d^3$	V^{2+}	જાંબલી
$3d^3$	Cr^{3+}	જાંબલી
$3d^4$	Mn^{3+}	જાંબલી
$3d^4$	Cr^{2+}	વાદળી
$3d^5$	Mn^{2+}	ગુલાબી
$3d^5$	Fe^{3+}	પીળો
$3d^6$	Fe^{2+}	લીલો
$3d^6 3d^7$	$Co^{3+} Co^{2+}$	વાદળી ગુલાબી
$3d^8$	Ni^{2+}	લીલો
$3d^9$	Cu^{2+}	વાદળી
$3d^{10}$	Zn^{2+}	રંગવિહીન

8.3.11 સંકીર્ણ સંયોજનોનું નિર્માણ (Formation of Complex Compounds)

સંકીર્ણ સંયોજનો એવા સંયોજનો છે કે જેમાં ધાતુ આયનો નિશ્ચિત સંખ્યામાં ઋણાયન અથવા તટસ્થ અણુઓ સાથે બંધ બનાવીને લાક્ષણિક ગુણધર્મોવાળી સંકીર્ણ સ્પિસીઝ બનાવે છે. આના કેટલાક ઉદાહરણો : $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ અને $[PtCl_4]^{2-}$ (એકમ 9માં સંકીર્ણ સંયોજનોના રસાયણવિજ્ઞાનની

ઊંડાણમાં ચર્ચા કરવામાં આવી છે). સંક્રાંતિ ધાતુઓ મોટી સંખ્યામાં સંકીર્ણ સંયોજનો બનાવે છે. આમ થવાનું કારણ ધાતુઆયનોનું સાપેક્ષીય નાનું કદ, તેઓના ઊંચા આયનીય વીજભાર અને બંધ બનાવવા માટે *d* કક્ષકોની પ્રાપ્યતા છે.

8.3.12 ઉદ્દીપકીય ગુણધર્મો (Catalytic Properties)

સંક્રાંતિ ધાતુઓ અને તેમના સંયોજનો તેમની ઉદ્દીપકીય સક્રિયતા માટે જાણીતા છે. આ સક્રિયતા તેમની બહુ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓને અનુસરવાની અને સંકીર્ણો બનાવવાની ક્ષમતાને કારણે હોય છે. આના કેટલાક ઉદાહરણો વેનેડિયમ (V) ઑક્સાઇડ (સંપર્ક પ્રક્રમમાં), સૂક્ષ્મવિભાજિત આયર્ન (હેબર પ્રક્રમમાં) અને નિકલ (ઉદ્દીપકીય હાઇડ્રોજનીકરણમાં) છે. ઉદ્દીપકના ઘન પૃષ્ઠ પર પ્રક્રિયકોના અણુઓ અને ઉદ્દીપકની પૃષ્ઠના પરમાણુઓ વચ્ચે બંધ બનેલા હોય છે (પ્રથમ શ્રેણીની સંક્રાંતિ ધાતુઓ 3*d* અને 4*s* ઇલેક્ટ્રૉનોને બંધન માટે ઉપયોગમાં લે છે). આના પરિણામે ઉદ્દીપકના પૃષ્ઠ પર પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતામાં વધારો થાય છે અને પ્રક્રિયકોના અણુઓમાં રહેલા બંધો પણ નિર્બળ બને છે (સક્રિયકરણ ઊર્જા ઘટે છે). ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં ફેરફાર થવાના કારણે પણ સંક્રાંતિ ધાતુઓ ઉદ્દીપક તરીકે વધુ અસરકારક બને છે. ઉદાહરણ તરીકે આયર્ન(III), આયોડાઇડ અને પરસલ્ફેટ આયનો વચ્ચેની પ્રક્રિયાને ઉદ્દીપિત કરે છે.

$$2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2\,SO_4^{2-}$$

આ ઉદ્દીપકીય ક્રિયાનું સ્પષ્ટીકરણ નીચે મુજબ આપી શકાય છે :

$$2Fe^{3+} + 2\,I^- \rightarrow 2\,Fe^{2+} + I_2$$

$$2\,Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

8.3.13 આંતરાલીય સંયોજનોનું નિર્માણ (Formation of Interstitial Compounds)

જ્યારે સંક્રાંતિ ધાતુઓના સ્ફટિક લૅટિસમાં અંદરના ભાગમાં નાના અણુઓ જેવા કે H, C અથવા N ગોઠવાય છે ત્યારે આંતરાલીય સંયોજનો બને છે. સામાન્ય રીતે તેઓ બિનતત્ત્વયોગમિતિય હોય છે અને તેઓ નથી આયનીય હોતા કે નથી સહસંયોજક હોતા, ઉદાહરણ તરીકે, TiC, Mn_4N, Fe_3H, $VH_{0.56}$ અને $TiH_{1.7}$ વગેરે દર્શાવેલા સૂત્રો ધાતુની સામાન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવતા નથી. તેમના સંઘટનના સ્વભાવના કારણે આ સંયોજનોને આંતરાલીય સંયોજનો તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. આ સંયોજનોની મુખ્ય ભૌતિક અને રાસાયણિક લાક્ષણિકતાઓ નીચે મુજબની છે :

(i) તેઓ ઊંચા ગલનબિંદુ ધરાવે છે, જે તેમની શુદ્ધ ધાતુઓના ગલનબિંદુ કરતાં પણ ઊંચા હોય છે.

(ii) તેઓ વધુ સખત હોય છે, કેટલાક બોરાઇડ સંયોજનો કઠિનતામાં હીરા જેવા છે.

(iii) તેઓ ધાત્વીય વાહકતા જાળવી રાખે છે.

(iv) તેઓ રાસાયણિક રીતે નિષ્ક્રિય હોય છે.

8.3.14 મિશ્રધાતુ નિર્માણ (Alloy Formation)

મિશ્રધાતુ ધાતુઓનું મિશ્રણ છે, જે તેના ઘટક તત્ત્વોને મિશ્ર કરીને બનાવાય છે. મિશ્રધાતુ સમાંગી ઘન દ્રાવણો હોઈ શકે છે જેમાં એક ધાતુના પરમાણુઓ, બીજી ધાતુના પરમાણુઓમાં યાદચ્છિક (અનિયમિત) રીતે વિતરિત થયેલા હોય છે. આવી મિશ્રધાતુઓની બનાવટ એવા પરમાણુઓ દ્વારા થાય છે કે જેમની ધાત્વીય ત્રિજ્યાઓમાં 15 %થી ઓછો તફાવત હોય. સંક્રાંતિ ધાતુઓની ત્રિજ્યાઓ અને અન્ય લાક્ષણિકતાઓમાં સામ્યતાના કારણે તેઓ સરળતાથી મિશ્રધાતુઓ બનાવે છે. આ રીતે મળતી મિશ્રધાતુ સખત હોય છે અને તેઓ ઊંચા ગલનબિંદુ ધરાવે છે. ફેરસ મિશ્રધાતુઓ સૌથી વધુ પ્રચલિત છે. વિવિધ પ્રકારના સ્ટીલ અને સ્ટેનલેસ સ્ટીલના ઉત્પાદન માટે ક્રોમિયમ, વેનેડિયમ, ટંગસ્ટન, મોલિબ્ડેનમ અને મૅંગેનીઝનો ઉપયોગ થાય છે. સંક્રાંતિ ધાતુઓ અને અસંક્રાંતિ ધાતુઓ સાથેની મિશ્રધાતુઓ જેવી કે પિત્તળ (કૉપર-ઝિંક) અને કાંસુ (કૉપર-ટિન) પણ ઘણું ઔદ્યોગિક મહત્ત્વ ધરાવે છે.

કોયડો 8.9 ઑક્સિડેશન અવસ્થાના 'વિષમીકરણ'નો અર્થ શું થાય છે ? એક ઉદાહરણ આપો.

ઉકેલ : જ્યારે એક ચોક્કસ ઑક્સિડેશન અવસ્થા તેનાથી નીચી અને ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની સરખામણીમાં ઓછી સ્થાયી હોય તો તેનું વિષમીકરણ થાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, મૅંગેનીઝ (VI) ઍસિડિક દ્રાવણમાં મૅંગેનીઝ (VII) અને મૅંગેનીઝ (IV) ની સરખામણીમાં ઓછું સ્થાયી છે.

$3\ Mn^{VI}O_4^{2-} + 4\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{VII}\ O^-_4 + Mn^{IV}O_2 + 2H_2O$

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.9 સમજાવો કે Cu^+ આયન જલીય દ્રાવણોમાં શા માટે સ્થાયી હોતો નથી ?

8.4 સંક્રાંતિ તત્ત્વોના કેટલાક અગત્યના સંયોજનો (Some Important Compounds of Transition Elements)

8.4.1 ધાતુઓના ઑક્સાઇડ અને ઑક્સોએનાયન સંયોજનો (Oxides and Oxoanions of Metals)

સામાન્ય રીતે ઊંચા તાપમાને સંક્રાંતિ ધાતુઓની ઑક્સિજન સાથેની પ્રક્રિયા દ્વારા આ ઑક્સાઇડ સંયોજનો બનાવવામાં આવે છે. સ્કેન્ડિયમ સિવાયની બધી ધાતુઓ MO ઑક્સાઇડ સંયોજનો બનાવે છે, જે આયનીય હોય છે. આ ઑક્સાઇડ સંયોજનોમાંથી સૌથી ઊંચો ઑક્સિડેશન આંક તેમના સમૂહ ક્રમાંકને સમાન હોય છે, જેવું Sc_2O_3 થી Mn_2O_7 સુધી જોવા મળે છે. સમૂહ 7 પછી Fe_2O_3 ઉપરના Feના ઑક્સાઇડ સંયોજનો જાણીતા નથી. ઑક્સાઇડ સંયોજનો ઉપરાંત ઑક્સોકેટાયનો V^Vને VO^{2+} તરીકે V^{IV}ને VO^{2+} તરીકે અને Ti^{IV}ને TiO^{2+} તરીકે સ્થાયીતા આપે છે.

જેમ ધાતુઓનો ઑક્સિડેશન આંક વધે છે તેમ ઑક્સાઇડ સંયોજનોનું આયનીય લક્ષણ ઘટે છે. Mnના કિસ્સામાં Mn_2O_7 સહસંયોજક લીલો તૈલી પદાર્થ છે. જ્યારે CrO_3 અને V_2O_5 નીચા ગલનબિંદુઓ ધરાવે છે. આ ઊંચા ઑક્સાઇડ સંયોજનોમાં ઍસિડિક લક્ષણ મુખ્ય હોય છે.

આમ, Mn_2O_7, $HMnO_4$ આપે છે તથા CrO_3, H_2CrO_4 અને $H_2Cr_2O_7$ આપે છે. V_2O_5 ઊભયધર્મી હોવા છતાં મુખ્યત્વે ઍસિડિક છે અને તે VO_4^{3-} તેમજ VO_2^+ ક્ષાર આપે છે. વેનેડિયમના કિસ્સામાં બેઝિક V_2O_3થી ઓછું બેઝિક V_2O_4 અને ઊભયધર્મી V_2O_5 સુધી ક્રમિક ફેરફાર થાય છે. V_2O_4 ઍસિડ સંયોજનોમાં દ્રાવ્ય થઈને VO^{2+} ક્ષાર બનાવે છે. આવી જ રીતે V_2O_5 બેઇઝ તેમજ ઍસિડ સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરી અનુક્રમે VO_4^{3-} અને VO_4^+ બનાવે છે. પૂર્ણપણે અભિલક્ષણિત CrO બેઇઝ છે પરંતુ Cr_2O_3 ઉભયધર્મી છે.

પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ $K_2Cr_2O_7$

પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ ચર્મ ઉદ્યોગમાં વધુ અગત્યના રસાયણ તરીકે અને ઘણા એઝો સંયોજનોની બનાવટ માટે ઑક્સિડેશનકર્તા તરીકે વપરાય છે. સામાન્ય રીતે ડાયક્રોમેટ સંયોજનોને ક્રોમેટમાંથી બનાવાય છે, ક્રોમાઇટ અયસ્કની ($FeCr_2O_4$) વધુ પડતી હવાની હાજરીમાં સોડિયમ અથવા પોટૅશિયમ કાર્બોનેટ સાથેની સંગલન પ્રક્રિયા દ્વારા ક્રોમેટ મેળવવામાં આવે છે. સોડિયમ કાર્બોનેટ સાથેની આ પ્રક્રિયા નીચે મુજબ થાય છે:

$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

સોડિયમ ક્રોમેટના પીળા દ્રાવણને ગાળ્યા બાદ તેને સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ વડે ઍસિડિક બનાવતા મળતા દ્રાવણમાંથી નારંગી રંગના સોડિયમ ડાયક્રોમેટનું $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ સ્ફટિકીકરણ કરી શકાય છે.

$$2Na_2CrO_4 + 2H^+ \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + 2Na^+ + H_2O$$

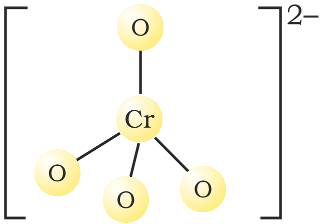
સોડિયમ ડાયક્રોમેટ, પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ કરતાં વધુ દ્રાવ્ય હોય છે. તેથી સોડિયમ ડાયક્રોમેટના દ્રાવણની પોટૅશિયમ ક્લોરાઇડ સાથેની પ્રક્રિયાથી પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટને બનાવવામાં આવે છે.

$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2NaCl$$

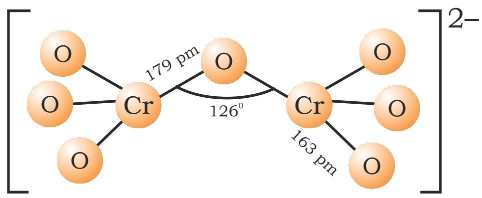
પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટના નારંગી રંગના સ્ફટિકોનું સ્ફટિકીકરણ થાય છે. જલીય દ્રાવણમાં ક્રોમેટ આયનો અને ડાયક્રોમેટ આયનો આંતરપરિર્વનશીલ હોય છે, જેનો આધાર દ્રાવણની pH પર રહેલો છે. ક્રોમેટ અને ડાયક્રોમેટમાં ક્રોમિયમની ઑક્સિડેશન અવસ્થા સમાન હોય છે.

$$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$$



ક્રોમેટ આયન



ડાયક્રોમેટ આયન

ક્રોમેટ આયન, CrO_4^{2-} અને ડાયક્રોમેટ આયન, $Cr_2O_7^{2-}$ ના બંધારણો નીચે દર્શાવ્યા છે. ક્રોમેટ આયન સમચતુષ્ફલકીય હોય છે, જ્યારે ડાયક્રોમેટ આયનમાં બે સમચતુષ્ફલકોના શીર્ષ એકબીજા સાથે ભાગીદારીમાં હોય છે, જેમાં Cr-O-Cr બંધકોણનું મૂલ્ય 126^0 હોય છે.

સોડિયમ અને પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ સંયોજનો પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તાઓ છે. સોડિયમ ક્ષાર પાણીમાં વધુ દ્રાવ્યતા ધરાવતા હોય છે અને તે કાર્બનિક રસાયણવિજ્ઞાનમાં ઑક્સિડેશનકર્તા તરીકે વધુ ઉપયોગમાં લેવાય છે. કદમાપક પૃથક્કરણમાં પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટને પ્રાથમિક પ્રમાણિત પદાર્થ તરીકે ઉપયોગમાં લેવાય છે. ઍસિડિક દ્રાવણમાં તેની ઑક્સિડેશન કરવાની ક્રિયાને નીચે મુજબ નિરૂપિત કરી શકાય છે :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (E^{\ominus} = 1.33V)$$

આમ, ઍસિડમય પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ આયોડાઇડનું આયોડિનમાં, સલ્ફાઇડનું સલ્ફરમાં, ટિન(II)નું ટિન(IV)માં અને આયર્ન(II) ક્ષારોનું આયર્ન(III)માં ઑક્સિડેશન કરશે. આ અર્ધપ્રક્રિયાઓને નીચે નોંધવામાં આવી છે.

$$6\,I^- \rightarrow 3I_2 + 6e^- \; ; \qquad 3Sn^{2+} \rightarrow 3Sn^{4+} + 6e^-$$

$$3\,H_2S \rightarrow 6H^+ + 3S + 6e^- \; ; \qquad 6Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6e^-$$

રિડક્શનકર્તા માટેની અર્ધપ્રક્રિયામાં પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ માટેની અર્ધપ્રક્રિયાને ઉમેરીને સંપૂર્ણ આયનીય સમીકરણ મેળવી શકાય છે. દા.ત.,

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

પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ, $KMnO_4$

MnO_2ને આલ્કલી ધાતુ હાઇડ્રૉક્સાઇડ અને KNO_3 જેવા ઑક્સિડેશનકર્તાની સાથે સંગલિત કરીને પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ બનાવવામાં આવે છે. આ ઘેરા લીલા રંગનો K_2MnO_4 બનાવે છે, જે તટસ્થ અથવા ઍસિડિક દ્રાવણમાં વિષમીકરણ પામીને પરમૅંગેનેટ આપે છે.

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

વ્યાપારિક સ્તરે તેને MnO_2નું આલ્કલાઇન માધ્યમમાં ઑક્સિડેશન કરનારી સંગલન (fusion) પ્રક્રિયા કર્યા બાદ મૅંગેનેટ(VI)ના વિદ્યુત વિભાજનીય ઑક્સિડેશન દ્વારા બનાવવામાં આવે છે.

$$MnO_2 \xrightarrow[\text{હવા અથવા } KNO_3 \text{ સાથે ઑક્સિડેશન}]{\text{KOH સાથે સંગલન,}} \underset{\text{મૅંગેનેટ આયન}}{MnO_4^{2-}} \; ; \qquad \underset{\text{મૅંગેનેટ આયન}}{MnO_4^{2-}} \xrightarrow[\text{વિદ્યુતવિભાજનીય ઑક્સિડેશન}]{\text{આલ્કલાઇન દ્રાવણમાં}} \underset{\text{પરમૅંગેનેટ આયન}}{MnO_4^-}$$

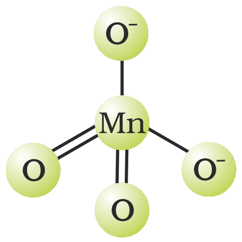
પ્રયોગશાળામાં મૅંગેનીઝ (II) આયનના ક્ષાર પરઑક્સોડાયસલ્ફેટ દ્વારા પરમૅંગેનેટમાં ઑક્સિડેશન પામે છે.

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

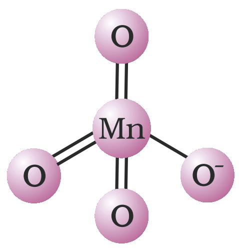
પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ ઘેરા જાંબુડીયા (લગભગ કાળો) રંગના સ્ફટિકો બનાવે છે, જે $KClO_4$ સાથે સમબંધારણીય હોય છે. આ ક્ષાર પાણીમાં વધુ દ્રાવ્ય નથી (293 K તાપમાને 6.4 g / 100 g પાણીમાં) પરંતુ જ્યારે તેને 513 K તાપમાને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે તે વિઘટન પામે છે.

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

તેના બે ભૌતિક ગુણધર્મો વધુ રસપ્રદ છે : તેનો અત્યંત ઘેરો રંગ અને પ્રતિચુંબકત્વ હોવાની સાથે તાપમાન પર આધારિત નિર્બળ અનુચુંબકત્વ છે. આ બાબતને અણુકક્ષક વાદના ઉપયોગ દ્વારા સમજાવી શકાય છે, જે આ પુસ્તકના અભ્યાસ બહારનું છે.



સમચતુષ્ફલકીય મૅંગેનેટ (લીલો) આયન



સમચતુષ્ફલકીય પરમૅંગેનેટ (જાંબુડીયો) આયન

મૅંગેનેટ અને પરમૅંગેનેટ આયનો સમચતુષ્ફલકીય છે. ઑક્સિજનની *p* કક્ષકો અને મૅંગેનીઝની *d* કક્ષકોના સંમિશ્રણથી π બંધ બને છે. લીલો મૅંગેનેટ આયન એક અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનના કારણે અનુચુંબકીય હોય છે પરંતુ પરમૅંગેનેટ આયન પ્રતિચુંબકીય હોય છે.

એસિડમય પરમૅંગેનેટ દ્રાવણ ઓક્ઝેલેટનું કાર્બન ડાયૉક્સાઇડમાં, આયર્ન (II)નું આયર્ન(III)માં, નાઇટ્રાઇટનું નાઇટ્રેટમાં અને આયોડાઇડનું મુક્ત આયોડિનમાં ઑક્સિડેશન કરે છે. રિડક્શનકર્તાઓની અર્ધપ્રક્રિયાઓ :

$$5\ \begin{matrix} COO^- \\ | \\ COO^- \end{matrix} \longrightarrow 10CO_2 + 10e^-$$

$$5\,Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e^-$$

$$5NO_2^- + 5H_2O \rightarrow 5NO_3^- + 10H^+ + 10e^-$$

$$10I^- \rightarrow 5I_2 + 10e^-$$

રિડક્શનકર્તાની અર્ધપ્રક્રિયામાં $KMnO_4$ માટેની અર્ધપ્રક્રિયાને ઉમેરીને સંપૂર્ણ પ્રક્રિયા લખી શકાય છે, જો જરૂર જણાય તો તેને સમતોલિત કરવામાં આવે છે.

આપણે પરમૅંગેનેટનું મૅંગેનેટ, મૅંગેનીઝ ડાયૉક્સાઇડ અને મૅંગેનીઝ (II) ક્ષારમાં રિડક્શનને અર્ધપ્રક્રિયા દ્વારા નીચે મુજબ નિરૂપિત કરી શકીએ.

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-} \qquad (E^{\ominus} = +0.56\ V)$$

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad (E^{\ominus} = +1.69\ V)$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (E^{\ominus} = +1.52\ V)$$

આપણે સારી રીતે જોઈ શકીએ છીએ કે દ્રાવણમાં હાઇડ્રોજન આયનની સાંદ્રતા પ્રક્રિયાને અસર કરવામાં મહત્ત્વનો ભાગ ભજવે છે. જોકે ઘણી પ્રક્રિયાઓને રેડોક્ષ પોટૅન્શિયલની મદદથી સમજાવી શકાય છે, પ્રક્રિયાની ગતિકી પણ એક અગત્યનું પરિબળ છે. પરમૅંગેનેટે $[H^+] = 1$ પર પાણીનું ઑક્સિડેશન કરવું જોઈએ પરંતુ પ્રાયોગિક રીતે આ પ્રક્રિયા અત્યંત ધીમી હોય છે જ્યાં સુધી મૅંગેનીઝ(II) આયનો હાજર ન હોય અથવા તાપમાન વધારવામાં ન આવે.

$KMnO_4$ની કેટલીક અગત્યની ઑક્સિડેશન પ્રક્રિયાઓ નીચે આપેલી છે.

1. એસિડ દ્રાવણોમાં :

(a) પોટૅશિયમ આયોડાઇડમાંથી આયોડિન મુક્ત થાય છે.

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5I_2$$

(b) Fe^{2+} આયન(લીલા)નું Fe^{3+} (પીળા)માં રૂપાંતર થાય છે.

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

(c) 333 K તાપમાને ઓક્ઝેલેટ આયન અથવા ઓક્ઝેલિક ઍસિડનું ઑક્સિડેશન થાય છે.

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

(d) હાઇડ્રોજન સલ્ફાઇડ સલ્ફરમાં ઑક્સિડેશન પામે છે, જેમાં સલ્ફર અવક્ષેપિત થાય છે.

$$H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{2-}$$

$$5S^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5S$$

(e) સલ્ફ્યુરસ ઍસિડ અથવા સલ્ફાઇટનું સલ્ફેટ અથવા સલ્ફ્યુરિક ઍસિડમાં ઑક્સિડેશન થાય છે.

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5SO_4^{2-}$$

(f) નાઇટ્રાઇટનું નાઇટ્રેટમાં ઑક્સિડેશન થાય છે.

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

2. તટસ્થ અથવા નિર્બળ બેઝિક દ્રાવણોમાં :

(a) આયોડાઇડનું આયોડેટમાં ઑક્સિડેશન પ્રક્રિયા નોંધનીય પ્રક્રિયા છે.

$$2MnO_4^- + H_2O + I^- \rightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + IO_3^-$$

(b) થાયોસલ્ફેટનું સલ્ફેટમાં લગભગ જથ્થાત્મક રીતે ઑક્સિડેશન થાય છે.

$$8MnO_4^- + 3S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow 8MnO_2 + 6SO_4^{2-} + 2OH^-$$

(c) મૅંગેનસ ક્ષારનું MnO_2માં ઑક્સિડેશન થાય છે. ઝિંક સલ્ફેટ અથવા ઝિંક ઑક્સાઇડની હાજરી આ ઑક્સિડેશન પ્રક્રિયાને ઉદ્દીપિત કરે છે.

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

નોંધ : હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડની હાજરીમાં પરમૅંગેનેટ અનુમાપન અસંતોષકારક હોય છે, કારણ કે હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડ ક્લોરિનમાં ઑક્સિડેશન પામે છે.

ઉપયોગો : પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટનો વૈશ્લેષિક રસાયણવિજ્ઞાનમાં ઉપયોગ ઉપરાંત સાંશ્લેષિત કાર્બનિક રસાયણવિજ્ઞાનમાં તેનો ઉપયોગ પસંદગીયુક્ત ઑક્સિડેશનકર્તા તરીકે થાય છે. તેનો ઉપયોગ ઊન, રૂ, રેશમ અને અન્ય કાપડના રેસાઓના વિરંજનમાં થાય છે. તે તૈલીપદાર્થોને રંગવિહીન બનાવવામાં પણ ઉપયોગી થાય છે, જેનો આધાર તેની ઑક્સિડેશન કરવાની ક્ષમતાની પ્રબળતા પર રહેલો છે.

આંતરસંક્રાંતિ તત્ત્વો (*f*-વિભાગ)

f-વિભાગ બે શ્રેણીઓ ધરાવે છે, લેન્થેનોઇડ્સ (લેન્થેનમ પછીના ચૌદ તત્ત્વો) અને એક્ટિનોઇડ્સ (એક્ટિનિયમ પછીનાં ચૌદ તત્ત્વો). લેન્થેનમ, લેન્થેનોઇડ્સને બહુ જ મળતો આવે છે, તેથી લેન્થેનોઇડ્સની દરેક ચર્ચામાં લેન્થેનમને સમાવવામાં આવે છે. આ તત્ત્વો માટે સામાન્ય સંજ્ઞા Ln ઉપયોગમાં લેવાય છે. આવી જ રીતે એક્ટિનોઇડ્સની ચર્ચામાં આ શ્રેણીનાં ચૌદ તત્ત્વો ઉપરાંત એક્ટિનિયમને પણ સમાવવામાં આવે છે. કોઈ પણ શ્રેણીના સંક્રાંતિ તત્ત્વોની સરખામણીમાં લેન્થેનોઇડ્સ એકબીજા સાથે વધુ નજીકની સમાનતા દર્શાવે છે. આ તત્ત્વો માત્ર એક જ ઑક્સિડેશન અવસ્થા ધરાવે છે અને તેમનું રસાયણવિજ્ઞાન આ સમાન ગુણધર્મોવાળાં તત્ત્વોના કદ અને કેન્દ્રિય વીજભારમાં થતા અલ્પ ફેરફારથી શ્રેણીમાં થતી અસરની સમીક્ષા કરવાની ઉત્તમ તક પૂરી પાડે છે. બીજી તરફ એક્ટિનોઇડ્સનું રસાયણવિજ્ઞાન ઘણું વધારે જટિલ છે. જટિલતાનું એક કારણ આ તત્ત્વોની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓનો વિસ્તૃત વિસ્તાર અને બીજું કારણ આ તત્ત્વોની રેડિયોસક્રિયતા છે, જે આ તત્ત્વોના અભ્યાસમાં વિશેષ મુશ્કેલીઓ ઊભી કરે છે. અહીંયા આ બે શ્રેણીઓનો અભ્યાસ અલગ રીતે કરીશું.

8.5 લેન્થેનોઇડ્સ (The Lanthanoids)

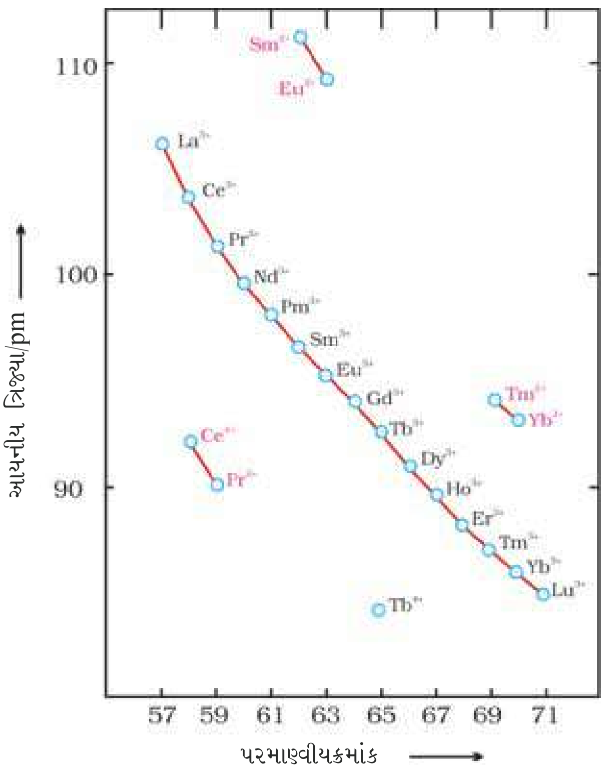
લેન્થેનમ અને લેન્થેનોઇડ્સના નામ (જેમના માટે સામાન્ય સંજ્ઞા Lnનો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે), સંજ્ઞા, પરમાણ્વીય અને કેટલીક આયનીય અવસ્થાઓની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાઓ તથા પરમાણ્વીય અને આયનીય ત્રિજ્યાઓના મૂલ્યોને કોષ્ટક 8.9માં દર્શાવેલા છે.

8.5.1 ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના (Electronic Configuration)

અહીં એવું જોવા મળે છે કે આ તત્ત્વોના પરમાણુઓની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનામાં $6s^2$ એકસમાન છે, પરંતુ $4f$ સ્તર જુદી જુદી રીતે ભરાય છે (કોષ્ટક 8.9). જોકે બધા ત્રિધનાયનો (બધા લેન્થેનોઇડ્સની સૌથી વધુ સ્થાયી ઑક્સિડેશન અવસ્થા)ની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના $4f^n$ (વધતા જતા પરમાણ્વીય ક્રમાંકની સાથે n = 1થી 14) સ્વરૂપે હોય છે.

8.5.2 પરમાણ્વીય અને આયનીય કદ (Atomic and Ionic Sizes)

લેન્થેનમથી લ્યુટેશિયમ સુધી પરમાણ્વીય અને આયનીય ત્રિજ્યાઓમાં થતો એકંદર ઘટાડો (**લેન્થેનોઇડ સંકોચન**) લેન્થેનોઇડ્સના રસાયણવિજ્ઞાનમાં એક અદ્વિતીય લક્ષણ છે. આની તૃતીય સંક્રાંતિ શ્રેણીનાં તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાન પર દૂરગામી અસર થાય છે. પરમાણ્વીય ત્રિજ્યાઓમાં થતો ઘટાડો (ધાતુઓના બંધારણોમાંથી વ્યુત્પત્તિ) વધુ નિયમિત હોતો નથી જેવો M^{3+} આયનોમાં નિયમિત હોય છે (આકૃતિ 8.6). આ સંકોચન લગભગ એવું છે કે જે સામાન્ય સંક્રાંતિ શ્રેણીઓમાં જોવા મળે છે તથા કારણ પણ સમાન છે એટલે કે એક જ પેટાકોશમાં એક ઇલેક્ટ્રૉન પર બીજા ઇલેક્ટ્રૉન દ્વારા અપૂર્ણ શીલ્ડિંગ અસર જોકે શ્રેણીમાં કેન્દ્રિય વીજભાર વધવાની સાથે એક d-ઇલેક્ટ્રૉન પર બીજા d-ઇલેક્ટ્રૉન શીલ્ડિંગ અસરની સરખામણીમાં એક $4f$ ઇલેક્ટ્રૉનની બીજા $4f$ ઇલેક્ટ્રૉન પર શીલ્ડિંગ અસર ઓછી હોય છે. શ્રેણીમાં પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે પરમાણ્વીય કદમાં નિયમિત ઘટાડો થાય છે.



આકૃતિ 8.6 : લેન્થેનોઇડ્સની આયનીય ત્રિજ્યાઓમાં વલણો

લેન્થેનોઇડ શ્રેણીના સંકોચનની સંચયી અસર લેન્થેનોઇડ સંકોચન તરીકે ઓળખાય છે, જેના કારણે તૃતીય સંક્રાંતિ શ્રેણીના તત્ત્વોની ત્રિજ્યાઓ, બીજી સંક્રાંતિ શ્રેણીના અનુવર્તી તત્ત્વોની ત્રિજ્યાઓને સમાન થાય છે. Zr (160 pm) અને HF (159 pm)ની સમાન ત્રિજ્યા લેન્થેનોઇડ સંકોચનનું પરિણામ છે. આ બાબત આ ધાતુઓની કુદરતમાં સાથે મળી આવવા માટે તથા તેમના અલગીકરણમાં પડતી તકલીફો માટે જવાબદાર છે.

8.5.3 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ (Oxidation States)

લેન્થેનોઇડ્સમાં La(II) અને Ln(III) સંયોજનો મુખ્ય સ્પિસીઝ છે. તેમ છતાં દ્રાવણમાં અથવા ઘન સંયોજનોમાં ક્યારેક +2 અને +4 આયનો પણ પ્રાપ્ત થાય છે. આ અનિયમિતતા (જેમ કે આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં) ખાલી, અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી અથવા પૂર્ણ ભરાયેલી f પેટાકોશની સવિશેષ સ્થાયીતાના કારણે જોવા મળે છે. આમ, Ce^{IV} બનવામાં તેની ઉમદાવાયુ ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના મદદરૂપ થાય છે પરંતુ તે પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા છે, જે સામાન્ય +3 અવસ્થામાં પાછા ફરી શકે છે. Ce^{4+} / Ce^{3+} માટે E^{θ}નું મૂલ્ય + 1.74 V છે જે સૂચવે છે કે તે પાણીનું ઑક્સિડેશન કરી શકે છે. જોકે આ પ્રક્રિયાનો વેગ ઘણો ધીમો હોય છે અને તેથી Ce(IV) એક સારો વૈશ્લેષિક પ્રક્રિયક છે. Pr, Nd, Tb અને Dy પણ +4 અવસ્થા દર્શાવે છે પરંતુ માત્ર MO_2 ઑક્સાઇડ સંયોજનોમાં જ. Eu^{2+} બે s ઇલેક્ટ્રૉન ગુમાવાના કારણે બને છે અને તેની f^7ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના આ આયન બનવાના કારણે હોય છે. જો કે Eu^{2+} એક પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે, જે સામાન્ય +3 અવસ્થામાં ફેરવાય છે. તેવી જ રીતે Yb^{2+} જે f^{14} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ધરાવતો રિડક્શનકર્તા છે. Tb^{IV} અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી f-કક્ષકો ધરાવે છે અને તે ઑક્સિડેશનકર્તા છે. સમેરિયમની વર્તણૂક યુરોપિયમ સાથે ઘણી બધી મળતી આવે છે, જે +2 અને +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે.

કોષ્ટક 8.9 : લેન્થેનમ અને લેન્થેનોઇડ્સની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના અને ત્રિજ્યાઓ

પરમાણવીય ક્રમાંક	નામ	સંજ્ઞા	ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના*			ત્રિજ્યા/pm		
			Ln	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln	Ln^{3+}
57	લેન્થેનમ	La	$5d^1 6s^2$	$5d^1$	$4f^0$		187	106
58	સિરિયમ	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2$	$4f^1$	$4f^0$	183	103
59	પ્રેસિઓડિમિયમ	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^3$	$4f^2$	$4f^1$	182	101
60	નિઓડિમિયમ	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	181	99
61	પ્રોમિથિયમ	Pm	$4f^5 6s^2$	$4f^5$	$4f^4$		181	98
62	સમેરિયમ	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$		180	96
63	યુરોપિયમ	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$		199	95
64	ગેડોલિનિયમ	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1$	$4f^7$		180	94
65	ટર્બિયમ	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^9$	$4f^8$	$4f^7$	178	92
66	ડાયસ્પ્રોસિયમ	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{10}$	$4f^9$	$4f^8$	177	91
67	હોલમિયમ	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{11}$	$4f^{10}$		176	89
68	અર્બિયમ	Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{12}$	$4f^{11}$		175	88
69	થુલિયમ	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$		174	87
70	યટરબિયમ	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$		173	86
71	લ્યુટેશિયમ	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1$	$4f^{14}$	-	-	-

* *માત્ર [Xe] અંતર્ભાગથી બહારના ઈલેક્ટ્રૉન દર્શાવવામાં આવ્યા છે.*

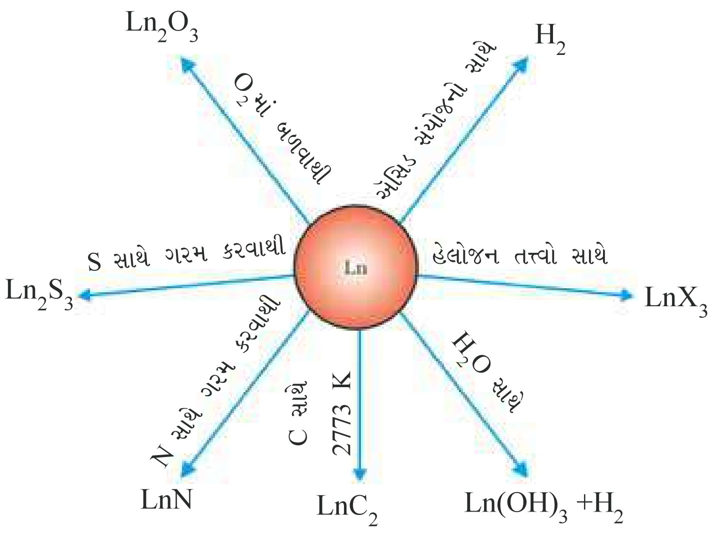
8.5.4 સામાન્ય લાક્ષણિક્તાઓ (General Characteristics)

બધા લેન્થેનોઇડ્સ ચાંદી જેવી સફેદ નરમ ધાતુઓ છે અને હવામાં ઝડપથી નિસ્તેજ બને છે. પરમાણવીયક્રમાંક વધવાની સાથે કઠિનતા વધે છે, સમેરિયમ સ્ટીલ જેવી કઠિન હોય છે. તેમના ગલનબિંદુઓનો વિસ્તાર 1000થી 1200 Kવચ્ચેનો હોય છે પરંતુ સમેરિયમ 1623 K તાપમાને પીગળે છે. તેઓ વિશિષ્ટ ધાત્વીય બંધારણ ધરાવે છે અને તેઓ ઉષ્મા અને વિદ્યુતના સુવાહકો છે. માત્ર Eu અને Yb અને ક્યારેક-ક્યારેક Sm અને Tm સિવાયના તત્ત્વો માટે ઘનતા અને અન્ય ગુણધર્મો સરળતાથી બદલાય છે.

અનેક ત્રિસંયોજક લેન્થેનોઇડ્સ આયનો ઘન અવસ્થામાં અને જલીય દ્રાવણોમાં રંગીન હોય છે. આ આયનોના રંગ f ઈલેક્ટ્રૉનોની હાજરીના કારણે હોઈ શકે છે. La^{3+} અને Lu^{3+} કોઈ રંગ ધરાવતા નથી પરંતુ બાકીના આયનો રંગ ધરાવે છે. તેમ છતાં સંભવિત રીતે f સ્તરની ઉત્તેજનાના કારણે અવશોષણ પટ સાંકડો હોય છે. f^0 પ્રકાર (La^{3+} અને Ce^{4+}) અને f^{14} પ્રકાર (Yb^{2+} અને Lu^{3+}) આયનો સિવાયના બધા લેન્થેનોઇડ્સ આયનો અનુચુંબકીય હોય છે. નિયોડિમિયમમાં અનુચુંબકત્વ મહત્તમ હોય છે.

લેન્થેનોઇડ્સની પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પી લગભગ 600 $kJmol^{-1}$, દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પી લગભગ 1200 $kJmol^{-1}$ હોય છે, જે કેલ્શિયમને સમતુલ્ય હોય છે. તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં ફેરફારની ઊંડાણમાં ચર્ચા સૂચવે છે કે વિનિમય એન્થાલ્પીનું મહત્ત્વ (જેમ કે પ્રથમ સંક્રાંતિશ્રેણીની $3d$ કક્ષકોમાં) ખાલી, અર્ધ ભરાયેલી અને સંપૂર્ણ ભરાયેલી કક્ષકો f સ્તરને કેટલીક મર્યાદા સુધી સ્થાયીતા પ્રદાન કરવામાં જોવા મળે છે. આ બાબત લેન્થેનમ, ગેડોલિનિયમ અને લ્યુટેશિયમની તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના અસામાન્ય નીચા મૂલ્યો સૂચવે છે.

સામાન્ય રીતે શ્રેણીના પ્રારંભમાં રહેલા સભ્યો તેમની રાસાયણિક વર્તણૂકમાં કેલ્શિયમની જેમ વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે પરંતુ પરમાણવીય ક્રમાંક વધવાની સાથે તે ઍલ્યુમિનિયમની જેમ વર્તન કરે છે. અર્ધપ્રક્રિયા $Ln^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Ln(s)$ માટે Eu



આકૃતિ 8.7 : લેન્થેનોઈડ્સની રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ

સિવાય E^{θ}નું મૂલ્ય -2.2થી -2.4Vના ગાળામાં હોય છે. Eu માટે E^{θ}નું મૂલ્ય -2.0V હોય છે. સ્વાભાવિક રીતે આ નાનો ફેરફાર છે. જ્યારે ધાતુઓઓને હાઈડ્રોજન વાયુ સાથે ધીમેથી ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે ધાતુઓ હાઈડ્રોજન સાથે સંયોજાય છે. જ્યારે ધાતુઓને કાર્બન સાથે ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે કાર્બાઈડ સંયોજનો Ln_3C, Ln_2C_3 અને LnC_2 બને છે. તેઓ મંદ ઍસિડ સંયોજનોમાંથી હાઈડ્રોજન વાયુ મુક્ત કરે છે અને હેલોજન સંયોજનો સાથે બળીને હેલાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. તેઓ M_2O_3 ઑક્સાઈડ સંયોજનો અને $M(OH)_3$ હાઈડ્રૉક્સાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. હાઈડ્રૉક્સાઈડ સંયોજનો નિશ્ચિત સંયોજનો છે નહીં કે જળયુક્ત ઑક્સાઈડ સંયોજનો. તેઓ આલ્કલાઈન અર્થધાતુ ઑક્સાઈડ સંયોજનો અને હાઈડ્રૉક્સાઈડ સંયોજનોની જેમ બેઝિક છે. તેમની સામાન્ય પ્રક્રિયાઓ આકૃતિ 8.7માં દર્શાવેલી છે.

લેન્થેનોઈડ્સનો એક ઉત્તમ ઉપયોગ પતરાં (plates) અને નળીઓ (pipes) બનાવવા માટે મિશ્રધાતુ સ્ટીલના ઉત્પાદનમાં થાય છે. એક સુપ્રસિદ્ધ મિશ્રધાતુ મિશધાતુ (Mischmetall) લેન્થેનોઈડ ધાતુ (~ 95 %) અને આયર્ન (~ 5 %) અને અલ્પપ્રમાણમાં S, C, Ca અને Al ધરાવે છે. **મિશધાતુ**નો મોટો જથ્થો Mg આધારિત મિશ્રધાતુ બનાવવામાં ઉપયોગી થાય છે, જેને બંદૂકની ગોળી, કવચ અને લાઈટરમાં ચકમક માટેના પથ્થર બનાવવામાં ઉપયોગમાં લેવામાં આવે છે. લેન્થેનોઈડ્સના મિશ્ર ઑક્સાઈડ સંયોજનોનો ઉપયોગ પેટ્રોલિયમ ભંજનમાં ઉદ્દીપક તરીકે કરવામાં આવે છે. લેન્થેનોઈડ્સના કેટલાક ઑક્સાઈડ સંયોજનોનો ઉપયોગ ટેલિવિઝનના પડદામાં સંદીપક (phosphors) તરીકે અને તેવી જ રીતે પ્રસ્ફુરણ પૃષ્ઠોમાં થાય છે.

8.6 એક્ટિનોઈડ્સ (The Actinoids)

એક્ટિનોઈડ્સમાં Th થી Lr સુધીનાં ચૌદ તત્ત્વો હોય છે. આ તત્ત્વોના નામ, સંજ્ઞા અને કેટલાક ગુણધર્મોને કોષ્ટક 8.10માં દર્શાવેલા છે.

કોષ્ટક 8.10 : એક્ટિનિયમ અને એક્ટિનોઈડ્સના કેટલાક ગુણધર્મો

પરમાણ્વીય ક્રમાંક	નામ	સંજ્ઞા	ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના			ત્રિજ્યા/pm	
			M	M^{3+}	M^{4+}	M^{3+}	M^{4+}
89	એક્ટિનિયમ	Ac	$6d^1 7s^2$	$5f^0$		111	
90	થોરિયમ	Th	$6d^2 7s^2$	$5f^1$	$5f^0$		99
91	પ્રોટેક્ટિનિયમ	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^2$	$5f^1$		96
92	યુરેનિયમ	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^3$	$5f^2$	103	93
93	નેપ્ચ્યુનિયમ	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^4$	$5f^3$	101	92
94	પ્લુટોનિયમ	Pu	$5f^6 7s^2$	$5f^5$	$5f^4$	100	90
95	અમેરિશિયમ	Am	$5f^7 7s^2$	$5f^6$	$5f^5$	99	89
96	ક્યુરિયમ	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^7$	$5f^6$	99	88
97	બર્કેલિયમ	Bk	$5f^9 7s^2$	$5f^8$	$5f^7$	98	87
98	કેલિફોર્મિયમ	Cf	$5f^{10} 7s^2$	$5f^9$	$5f^8$	98	86
99	આઈન્સ્ટાઈનિયમ	Es	$5f^{11} 7s^2$	$5f^{10}$	$5f^9$	-	-
100	ફર્મિયમ	Fm	$5f^{12} 7s^2$	$5f^{11}$	$5f^{10}$	-	-
101	મેન્ડેલિનિયમ	Md	$5f^{13} 7s^2$	$5f^{12}$	$5f^{11}$	-	-
102	નોબેલિયમ	No	$5f^{14} 7s^2$	$5f^{13}$	$5f^{12}$	-	-
103	લોરેન્સિયમ	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	$5f^{14}$	$5f^{13}$	-	-

એક્ટિનોઇડ્સ રેડિયોસક્રિય તત્ત્વો છે અને તેની શરૂઆતનાં તત્ત્વો સાપેક્ષીય લાંબો અર્ધઆયુષ્ય સમય ધરાવે છે, ત્યારપછીના તત્ત્વોના અર્ધઆયુષ્ય સમય એક દિવસથી 3 મિનિટના ગાળામાં હોય છે. લોરેન્શિયમ (Z = 103)નો અર્ધઆયુષ્ય સમય 3 મિનિટનો છે. પછીનાં તત્ત્વો માત્ર નેનોગ્રામમાં જ બનાવી શકાય છે. આ હકીકતોના કારણે તેમનો અભ્યાસ વધુ મુશ્કેલ બને છે.

8.6.1 ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના (Electronic Configurations)

એવું માનવામાં આવે છે કે બધા એક્ટિનોઇડ્સમાં $7s^2$ ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના હોય છે અને $5f$ તથા $6d$ પેટાકોશો જુદી જુદી રીતે ભરાય છે. ચૌદ ઇલેક્ટ્રૉન $5f$ કક્ષકોમાં ભરાઈ શકે છે, થોરિયમ (Z = 90) સુધી નહીં પરંતુ Pa અને તે પછીનાં તત્ત્વોમાં ઇલેક્ટ્રૉન ભરાતા જઈ તત્ત્વ 103 આગળ $5f$ કક્ષકો સંપૂર્ણ ભરાઈ જાય છે. લેન્થેનોઇડ્સની જેમ એક્ટિનોઇડ્સની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાઓમાં અનિયમિતતા $5f$ પેટાકોશમાં રહેલી f^0, f^7 અને f^{14} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાઓની સ્થાયીતા સાથે સંબંધિત છે. આમ, Am અને Cmની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના અનુક્રમે $[Rn]5f^7 7s^2$ અને $[Rn]5f^7 6d^1 7s^2$ છે. જોકે $5f$ કક્ષકો, $4f$ કક્ષકો સાથે તેમના તરંગવિધેયના કોણીય ભાગના સંદર્ભમાં સમાનતા દર્શાવે છે. 5f કક્ષકો, $4f$ કક્ષકો જેટલી અંદરના ભાગમાં દબાયેલી હોતી નથી તેથી $5f$ કક્ષકો બંધ બનાવવામાં વધુ પ્રમાણમાં ભાગ લઈ શકે છે.

8.6.2 આયનીય કદ (Ionic Sizes)

એક્ટિનોઇડ્સમાં લેન્થેનોઇડ્સમાં જોવા મળતા સામાન્ય વલણ જેવું જ વલણ જોવા મળે છે. શ્રેણીમાં પરમાણુઓના અથવા M^{3+} આયનોના કદ ક્રમશઃ ઘટે છે. આને **એક્ટિનોઇડ સંકોચન** (લેન્થેનોઇડ સંકોચન જેવું) તરીકે ગણવામાં આવે છે. આ સંકોચન $5f$ ઇલેક્ટ્રૉનની નબળી શિલ્ડિંગ અસરના કારણે એક તત્ત્વથી બીજા તત્ત્વમાં ક્રમશઃ વધતું જાય છે.

8.6.3 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ (Oxidation States)

એક્ટિનોઇડ્સમાં ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓનો મોટો ગાળો હોય છે, આંશિક રીતે તેનું કારણ $5f$, $6d$ અને $7s$ સ્તરોની સમતુલ્ય ઊર્જા છે. એક્ટિનોઇડ્સની જાણીતી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની યાદી કોષ્ટક 8.11માં દર્શાવેલી છે.

એક્ટિનોઇડ્સ સામાન્ય રીતે +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે. શ્રેણીના પ્રથમ અડધા ભાગના તત્ત્વો સામાન્ય રીતે ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, મહત્તમ ઑક્સિડેશન અવસ્થા Thમાં +4 છે, Pa, U અને Npમાં અનુક્રમે +5, +6 અને +7 સુધી વધે છે, પરંતુ પછીનાં તત્ત્વોમાં તે ઘટે છે (કોષ્ટક 8.11). એક્ટિનોઇડ્સ, લેન્થેનોઇડ્સની જેમ +4 ઑક્સિડશન અવસ્થા કરતાં +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં વધુ સંયોજનો ધરાવે છે. જોકે +3 અને +4 આયનો જળવિભાજન પામવાનું વલણ ધરાવે છે. શરૂઆતના અને પછીના એક્ટિનોઇડ્સની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓના વિતરણમાં એટલી બધી અનિયમિતતા અને ભિન્નતા જોવા મળે છે કે ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓના સંદર્ભમાં આ તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાનની સમીક્ષા કરવી સંતોષકારક નથી.

કોષ્ટક 8.11: એક્ટિનિયમ અને એક્ટિનોઇડ્સની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Mo	Lr
3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4						
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									

8.6.4 સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓ અને લેન્થેનોઇડ્સ સાથે સરખામણી (General Characteristics and Comparison with Lanthanoids)

બધી એક્ટિનોઇડ ધાતુઓ દેખાવમાં ચાંદી જેવી લાગે છે પરંતુ તેઓ વિભિન્ન પ્રકારના બંધારણો દર્શાવે છે. બંધારણીય ભિન્નતાનું કારણ ધાત્વીય ત્રિજ્યાઓમાં અનિયમિતતા છે, જે લેન્થેનોઇડ્સ કરતા ઘણી વધારે છે.

એક્ટિનોઇડ્સ અત્યંત પ્રતિક્રિયાત્મક ધાતુઓ છે, ખાસ કરીને જ્યારે તેઓ સૂક્ષ્મ વિભાજિત હોય ત્યારે. ઉદાહરણ તરીકે, ઉકળતા પાણીની તેમની સાથેની પ્રક્રિયા ઑક્સાઇડ અને હાઇડ્રાઇડનું મિશ્રણ આપે છે અને મધ્યમ તાપમાને તેઓ મોટા ભાગની અધાતુઓ સાથે સંયોજાય છે. હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડ બધી ધાતુઓ પર હુમલો કરે છે પરંતુ મોટા ભાગની ધાતુઓ નાઇટ્રિક ઍસિડથી ઓછી અસર પામે છે, કારણ કે આ ધાતુઓ પર ઑક્સાઇડનું સંરક્ષી સ્તર બને છે; આલ્કલીની આ ધાતુઓ પર કોઈ અસર થતી નથી.

એક્ટિનોઇડ્સના ચુંબકીય ગુણધર્મો લેન્થેનોઇડ્સની સરખામણીમાં વધુ જટિલ હોય છે. જોકે *5f* માં અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા સાથે એક્ટિનોઇડની ચુંબકીય ગ્રાહ્યતામાં ફેરફાર લગભગ એવો હોય છે જેવો લેન્થેનોઇડ્સના અનુવર્તી પરિણામોમાં હોય છે. જોકે આ મૂલ્યો લેન્થેનોઇડ્સમાં થોડાક વધારે હોય છે.

એક્ટિનોઇડ્સની વર્તણૂકના આધારે તે સાબિત થાય છે કે શરૂઆતના એક્ટિનોઇડ્સની આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો ચોક્કસ રીતે જાણીતા નથી પરંતુ તેઓ શરૂઆતના લેન્થેનોઇડના આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો કરતાં ઓછા હોય છે. આ બાબત યોગ્ય છે કારણ કે જ્યારે *5f* કક્ષક ભરાવાનું શરૂ થાય છે ત્યારે તે અંતર્ભાગમાં (inner core)ઓછું ભેદન કરશે. તેથી *5f* ઇલેક્ટ્રૉન કેન્દ્રિય વીજભાર પ્રત્યે અનુવર્તી લેન્થેનોઇડ્સના *4f* ઇલેક્ટ્રૉનની સરખામણીમાં વધુ અસરકારક રીતે શિલ્ડિંગ અસર પામેલા હોય છે, એક્ટિનોઇડ્સમાં બાહ્ય ઇલેક્ટ્રૉન ઓછી દઢતાથી બંધાયેલા હોવાથી બંધન માટે પ્રાપ્ય હોય છે.

જુદી જુદી લાક્ષણિકતાઓના આધારે એક્ટિનોઇડ્સની સરખામણી લેન્થેનોઇડ્સ સાથે ઉપર ચર્ચા કર્યા મુજબ કરવામાં આવે છે, પરિણામે એક્ટિનોઇડ્સમાં લેન્થેનોઇડ્સ જેવી વર્તણૂક એક્ટિનોઇડ્સ શ્રેણીના બીજા અડધા ભાગ સુધી સ્પષ્ટ હોતી નથી. જોકે એક્ટિનોઇડ્સના શરૂઆતના સભ્યો, એકબીજા સાથે અત્યંત સામ્યતા દર્શાવતા લેન્થેનોઇડ્સ સાથે અને ગુણધર્મોમાં ક્રમિક ફેરફારમાં કે જે ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં કારણભૂત ફેરફાર હોતા નથી તેની સાથે સામ્યતા ધરાવે છે. લેન્થેનોઇડ અને એક્ટિનોઇડ સંકોચનોની તત્ત્વોના આકાર પર વિસ્તૃત અસર પડે છે અને તેથી અનુવર્તી આવર્તમાં તેમના પછીનાં તત્ત્વોનાં ગુણધર્મો પર અસર પડે છે. લેન્થેનોઇડ સંકોચન વધુ મહત્ત્વનું છે કારણ કે એક્ટિનોઇડ પછીનાં તત્ત્વોનું રસાયણવિજ્ઞાન હાલમાં ઓછું જાણીતું છે.

કોયડો 8.10 લેન્થેનોઇડ શ્રેણીના એક સભ્યનું નામ આપો કે જે +4 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવવા માટે સુપ્રસિદ્ધ છે.

ઉકેલ : સિરિયમ (Z = 58)

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.10 એક તત્ત્વથી બીજા તત્ત્વની વચ્ચે લેન્થેનોઇડ સંકોચનની સરખામણીમાં એક્ટિનોઇડ સંકોચન વધારે હોય છે. શા માટે ?

8.7 *d* અને *f*-વિભાગનાં તત્ત્વોના કેટલાક અનુપ્રયોગો (Some Applications of *d*-and *f*-Block Elements)

લોખંડ અને સ્ટીલ અત્યંત મહત્ત્વની બાંધકામ સામગ્રી છે. તેમનું ઉત્પાદન આયર્ન ઑક્સાઇડ સંયોજનોના રિડક્શન, અશુદ્ધિઓનુ દૂર થવું તથા કાર્બનનું ઉમેરણ તથા Cr, Mn અને Ni જેવી ધાતુઓના મિશ્રણીકરણ પર આધારિત છે. કેટલાક સંયોજનોનું ઉત્પાદન વિશિષ્ટ હેતુઓ માટે કરવામાં આવે છે જેમ કે TiO વર્ણક ઉદ્યોગ માટે અને MnO_2 સૂકા બૅટરી કોષોમાં ઉપયોગ માટે, બૅટરી ઉદ્યોગમાં Zn અને Ni/Cdની પણ જરૂર પડે છે. સમૂહ 11નાં તત્ત્વો મૂલ્યવાન હોવાના કારણે મુદ્રાધાતુઓ કહેવાય છે. જોકે Ag અને Auની વસ્તુઓનું મહત્ત્વ તેના સંગ્રહ સુધી જ મર્યાદિત થઈ ગયું છે તથા હાલમાં UK

'કૉપર' સિક્કા વાસ્તવમાં કૉપરનું સ્તર ચઢાવેલ સ્ટીલ છે. UK 'સિલ્વર' સિક્કા Cu/Ni મિશ્રધાતુ છે. ઘણી ધાતુઓ અને / અથવા તેમના સંયોજનો રાસાયણિક ઉદ્યોગો માટે આવશ્યક ઉદ્દીપકો છે. V_2O_5 સલ્ફ્યુરિક ઍસિડના ઉત્પાદનમાં SO_2ના ઑક્સિડેશનને ઉદ્દીપિત કરે છે. $Al(CH_3)_3$ યુક્ત $TiCl_4$ ઝિગ્લર ઉદ્દીપકનો આધાર બનાવે છે. ઝિગ્લર ઉદ્દીપકનો ઉપયોગ પૉલિઇથીલીન (પૉલિથીન)ના ઉત્પાદનમાં થાય છે. આયર્ન ઉદ્દીપકોનો ઉપયોગ N_2/H_2 મિશ્રણમાંથી એમોનિયાના ઉત્પાદન માટેના હેબર પ્રક્રમમાં થાય છે. ચરબીના હાઇડ્રોજનીકરણ કરવામાં નિકલ ઉદ્દીપક તરીકે વર્તે છે. ઇથાઇનના ઑક્સિડેશનથી ઇથેનાલ બનાવવાની વાકર પ્રક્રમ (Wacker process) $PdCl_2$ દ્વારા ઉદ્દીપિત થાય છે. નિકલ સંકીર્ણો આલ્કાઇન સંયોજનો અને બેન્ઝિન જેવા અન્ય કાર્બનિક સંયોજનોના પૉલિમરાઇઝેશનમાં ઉપયોગી થાય છે. ફોટોગ્રાફી ઉદ્યોગ AgBrના વિશિષ્ટ પ્રકાશ સંવેદનશીલતા ગુણધર્મો પર આધારિત છે.

સારાંશ

3-12 સમૂહો ધરાવતો *d* વિભાગ આવર્તકોષ્ટકનો મોટો મધ્ય ભાગ રોકે છે. આ તત્ત્વોમાં આંતર *d* કક્ષકો ક્રમશઃ ભરાય છે. *f*-વિભાગને આવર્તકોષ્ટકની નીચે બહારની બાજુએ રાખવામાં આવ્યો છે અને આ વિભાગનાં તત્ત્વોમાં 4*f* અને 5*f* કક્ષકો ક્રમશઃ ભરાય છે.

3*d*, 4*d* અને 5*d* કક્ષકોમાં ઇલેક્ટ્રૉન ભરાવાને અનુવર્તી સક્રાંતિ તત્ત્વોની ત્રણ શ્રેણીઓ જાણીતી છે. બધા સંક્રાંતિ તત્ત્વો વિશિષ્ટ ધાત્વીય ગુણધર્મો જેવા કે ઉચ્ચ તનન પ્રબળતા, તણાવપણુ, ટિપાઉપણુ, ઉષ્મીય અને વિદ્યુતવાહકતા તથા ધાત્વીય લક્ષણ દર્શાવે છે. તેઓના ગલન અને ઉત્કલનબિંદુઓ ઊંચા હોય છે, જેનું કારણ (n-1) *d* ઇલેક્ટ્રૉનની સહભાગીતાના કારણે નીપજતું **પ્રબળ આંતરપરમાણ્વીય બંધન** છે. આ બધા ગુણધર્મો માટે દરેક શ્રેણીમાં લગભગ મધ્યમાં મહત્તમ મૂલ્ય એમ સૂચવે છે કે પ્રબળ આંતરપરમાણ્વીય પારસ્પરિક ક્રિયા માટે પ્રતિ *d* કક્ષક એક અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન હોવો વિશેષ રીતે અનુકૂળ હોય છે.

પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે સંક્રાંતિ તત્ત્વોની **ક્રમિક આયનીકરણ એન્થાલ્પી**માં થતો વધારો એટલો તીવ્ર નથી હોતો જેટલો મુખ્ય સમૂહના તત્ત્વોમાં હોય છે. આથી (n-1) *d* કક્ષકોમાંથી ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યામાં ફેરફારનો ઘટાડો ઊર્જાની દૃષ્ટિએ પ્રતિકૂળ નથી હોતો. સંક્રાંતિ ધાતુઓના સ્વભાવના સંદર્ભમાં **(n-1) *d* ઇલેક્ટ્રૉનની** સહભાગીતા આ તત્ત્વોને કેટલીક વિશિષ્ટ લાક્ષણિકતાઓ પ્રદાન કરે છે.

આમ, બદલાતી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ ઉપરાંત સંક્રાંતિ ધાતુઓ અનુચુંબકીય વર્તણૂક, ઉદ્દીપકીય ગુણધર્મો દર્શાવે છે તથા રંગીન આયનો, આંતરાલીય સંયોજનો અને સંકીર્ણ સંયોજનોના નિર્માણનું વલણ પણ દર્શાવે છે.

સંક્રાંતિ તત્ત્વો તેમની રાસાયણિક વર્તણૂકો વ્યાપક રીતે બદલતા રહે છે. આમાંની ઘણી ધાતુઓ ખનિજ ઍસિડ સંયોજનોમાં દ્રાવ્ય થવા માટે પૂરતી વિદ્યુતધન હોય છે. જોકે આમાંનાં કેટલાંક તત્ત્વો ઉમદા છે. પ્રથમ સંક્રાંતિશ્રેણીમાં કૉપર સિવાય બધી ધાતુઓ સાપેક્ષીય રીતે પ્રતિક્રિયાત્મક છે.

સંક્રાંતિ ધાતુઓ ઘણી અધાતુઓ જેવી કે ઑક્સિજન, નાઇટ્રોજન, સલ્ફર અને હેલોજન તત્ત્વો સાથે પ્રક્રિયા કરીને દ્વિઅંગી સંયોજનો બનાવે છે. સામાન્ય રીતે પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણીની ધાતુઓ ઊંચા તાપમાને ઑક્સિજન સાથે પ્રક્રિયા કરીને ધાતુ ઑક્સાઇડ સંયોજનો બનાવે છે. આ ઑક્સાઇડ સંયોજનો ઍસિડ અને બેઇઝ સંયોજનોમાં દ્રાવ્ય થઈને ઑક્સોધાત્વીય ક્ષારો બનાવે છે. પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ અને પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ આના સામાન્ય ઉદાહરણો છે. પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ બનાવવા માટે ક્રોમિક અયસ્કને હવાની હાજરીમાં આલ્કલી સાથે સંગલિત કર્યા બાદ નિષ્કર્ષને ઍસિડમય બનાવવામાં આવે છે. પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ બનાવવા માટે પાયરોલુસાઇટ અયસ્કનો (MnO_2) ઉપયોગ થાય છે. ડાયક્રોમેટ અને પરમૅંગેનેટ બંને આયનો પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તાઓ છે.

આંતરસંક્રાંતિ તત્ત્વોની બે શ્રેણીઓ **લેન્થેનોઇડ્સ** અને **એક્ટિનોઇડ્સ** આવર્તકોષ્ટકના ***f*-વિભાગ**ની રચના કરે છે. 4*f* આંતર કક્ષકોમાં ઇલેક્ટ્રૉન ક્રમશઃ ભરાવાની સાથે શ્રેણીની ધાતુઓના પરમાણ્વીય અને આયનીય કદમાં ક્રમશઃ ઘટાડો થાય છે (**લેન્થેનોઇડ સંકોચન**), જેની અસર પછીનાં તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાન પર થાય છે. લેન્થેનમ અને બધા લેન્થેનોઇડ્સ પ્રમાણમાં નરમ સફેદ ધાતુઓ છે. તેઓ પાણી સાથે સહેલાઈથી પ્રક્રિયા કરીને +3 આયનોવાળા દ્રાવણો આપે છે. મુખ્ય

ઑક્સિડેશન અવસ્થા +3 છે તેમ છતાં ક્યારેક +4 અને +2 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ પણ દર્શાવે છે. વિવિધ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં અસ્તિત્વ ધરાવવાની ક્ષમતાના કારણે ઍક્ટિનોઇડ્સનું રસાયણવિજ્ઞાન વધુ જટિલ છે. આ ઉપરાંત ઘણા ઍક્ટિનોઇડ તત્ત્વો રેડિયોસક્રિય છે જે આ તત્ત્વોના અભ્યાસને પ્રમાણમાં મુશ્કેલ બનાવે છે.

d- અને *f*-વિભાગનાં તત્ત્વો અને તેમના સંયોજનોના બહુ ઉપયોગી અનુપ્રયોગો છે અને તે પૈકીમાં વિભિન્ન પ્રકારના સ્ટીલ, ઉદ્દીપકો, સંકીર્ણ સંયોજનો, કાર્બનિક સંશ્લેષણ વગેરે નોંધનીય છે.

સ્વાધ્યાય

8.1 નીચે દર્શાવેલા આયનોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના લખો :

(i) Cr^{3+} (iii) Cu^{+} (v) Co^{2+} (vii) Mn^{2+}

(ii) Pm^{3+} (iv) Ce^{4+} (vi) Lu^{2+} (viii) Th^{4+}

8.2 +3 અવસ્થામાં ઑક્સિડેશન પામવા સંદર્ભે Mn^{2+} સંયોજનો Fe^{2+} કરતાં શા માટે વધારે સ્થાયી હોય છે ?

8.3 ટૂંકમાં સમજાવો કે પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણીના પ્રથમ અડધા તત્ત્વોમાં પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે +2 અવસ્થા કેવી રીતે વધુ ને વધુ સ્થાયી બને છે ?

8.4 પ્રથમ સંક્રાંતિ તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના કયા ગાળા સુધી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓને નક્કી કરે છે ? તમારા ઉત્તરને ઉદાહરણસહિત સમજાવો.

8.5 નીચે દર્શાવેલી સંક્રાંતિ તત્ત્વોના પરમાણુઓની ધરાઅવસ્થામાં *d* ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનામાં કઈ ઑક્સિડેશન અવસ્થા સ્થાયી હશે ? $3d^3$, $3d^5$, $3d^8$ અને $3d^4$?

8.6 સંક્રાંતિ ધાતુઓની પ્રથમ શ્રેણીના ઑક્સોધાતુ ઋણાયનોના નામ જણાવો કે જે ધાતુ તેના સમૂહક્રમાંકની સમાન ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે.

8.7 લેન્થેનોઇડ સંકોચન એટલે શું ? લેન્થેનોઇડ સંકોચનનું પરિણામ શું હોય છે ?

8.8 સંક્રાંતિ તત્ત્વોની લાક્ષણિકતાઓ શું હોય છે અને તેઓ શા માટે સંક્રાંતિ તત્ત્વો કહેવાય છે ? *d*-વિભાગના કયા તત્ત્વોને સંક્રાંતિ તત્ત્વો તરીકે ગણી શકાતા નથી ?

8.9 સંક્રાંતિ તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના કેવી રીતે અસંક્રાંતિ તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાથી ભિન્ન છે ?

8.10 લેન્થેનોઇડ્સ કઈ જુદી જુદી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે ?

8.11 કારણો આપીને સમજાવો :

(i) સંક્રાંતિ તત્ત્વો અને તેમના ઘણા સંયોજનો અનુચુંબકીય વર્તણૂક દર્શાવે છે.

(ii) સંક્રાંતિ ધાતુઓની પરમાણ્વીકરણ એન્થાલ્પી ઊંચી હોય છે.

(iii) સામાન્ય રીતે સંક્રાંતિ ધાતુઓ રંગીન સંયોજનો બનાવે છે.

(iv) સંક્રાંતિ ધાતુઓ અને તેમના ઘણા સંયોજનો સારા ઉદ્દીપક તરીકે વર્તે છે.

8.12 આંતરાલીય સંયોજનો એટલે શું ? સંક્રાંતિ ધાતુ માટે આવા સંયોજનો શા માટે સુપ્રસિદ્ધ હોય છે ?

8.13 સંક્રાંતિ ધાતુઓની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં પરિવર્તનશીલતા, અસંક્રાંતિ ધાતુઓની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં પરિવર્તનશીલતા કરતાં કેવી રીતે જુદી છે ? ઉદાહરણો સહિત સમજાવો.

8.14 આયર્ન ક્રોમાઇટ અયસ્કમાંથી પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટની બનાવટ વર્ણવો. પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટના દ્રાવણ પર pHના વધારાની શું અસર થાય છે ?

8.15 પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટની ઑક્સિડેશન ક્રિયા વર્ણવો અને તેની નીચે દર્શાવેલા સાથેની પ્રક્રિયાના આયનીય સમીકરણો લખો :

(i) આયોડાઇડ (ii) આયર્ન (II) દ્રાવણ અને (iii) H_2S

8.16 પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટની બનાવટ વર્ણવો. ઍસિડમય પરમૅંગેનેટ દ્રાવણ કેવી રીતે (i) આયર્ન (II) આયનો (ii) SO_2 અને (iii) ઓક્ઝેલિક ઍસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ? આ પ્રક્રિયાઓ માટે આયનીય સમીકરણો લખો.

8.17 M^{2+}/M અને M^{3+}/M^{2+} પ્રણાલીઓ માટે કેટલીક ધાતુઓના E^{θ} મૂલ્યો નીચે દર્શાવેલા છે.

Cr^{2+}/Cr	-0.9V	Cr^{3}/Cr^{2+}	-0.4V
Mn^{2+}/Mn	-1.2V	Mn^{3+}/Mn^{2+}	+1.5V
Fe^{2+}/Fe	-0.4V	Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0.8V

આ મૂલ્યોનો ઉપયોગ કરી નીચે દર્શાવેલાની આલોચના કરો :

(i) ઍસિડિક દ્રાવણમાં Cr^{3+} અથવા Mn^{3+}ની સરખાણીમાં Fe^{3+}ની સ્થાયીતા અને

(ii) સમાન પ્રક્રમ માટે ક્રોમિયમ અથવા મૅંગેનીઝ ધાતુઓની સરખામણીમાં આયર્નના ઑક્સિડેશનમાં સરળતા.

8.18 અનુમાન કરો કે નીચેના પૈકી કયા આયન જલીય દ્રાવણમાં રંગ આપશે ?

Ti^{3+}, V^{3+}, Cu^{+}, Sc^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} અને Co^{2+}. દરેક માટે કારણ આપો.

8.19 પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણીનાં તત્ત્વો માટે +2 ઑક્સિડેશન અવસ્થાની સ્થાયીતાની સરખામણી કરો.

8.20 એક્ટિનોઇડ્સના રસાયણવિજ્ઞાનની લેન્થેનોઇડ્સના રસાયણવિજ્ઞાન સાથે નીચે દર્શાવેલા વિશિષ્ટ સંદર્ભ માટે સરખામણી કરો :

(i) ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના

(ii) પરમાણ્વીય અને આયનીય કદ

(iii) ઑક્સિડેશન અવસ્થા

(iv) રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતા

8.21 નીચે દર્શાવેલા વિધાનોને કેવી રીતે સ્પષ્ટ કરશો ?

(i) d^4 સ્પિસીઝના Cr^{2+} પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે જ્યારે મૅંગેનીઝ(III) પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા છે.

(ii) કોબાલ્ટ(II) જલીય દ્રાવણમાં સ્થાયી છે પરંતુ સંકીર્ણકર્તા પ્રક્રિયકોની હાજરીમાં તે સહેલાઈથી ઑક્સિડેશન પામે છે.

(iii) આયનોમાં d^1 ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના અત્યંત અસ્થાયી છે.

8.22 'વિષમીકરણ'નો અર્થ શું થાય ? જલીય દ્રાવણમાં વિષમીકરણ પ્રક્રિયા માટેના બે ઉદાહરણો જણાવો.

8.23 સંક્રાંતિ ધાતુઓની પ્રથમ શ્રેણીની કઈ ધાતુ સૌથી વધુ વખત +1 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે ?

8.24 નીચે દર્શાવેલા વાયુમય આયનોમાં અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનોની સંખ્યા ગણો : Mn^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} અને Ti^{3+}. આ પૈકીનું કયું ધનાયન જલીયદ્રાવણમાં સૌથી વધુ સ્થાયી છે ?

8.25 સંક્રાંતિય રસાયણવિજ્ઞાનના નીચે દર્શાવેલા લક્ષણો માટે ઉદાહરણો આપો અને કારણો જણાવો :

(i) સંક્રાંતિ ધાતુના સૌથી નીચેનો ઑક્સાઇડ બેઝિક છે, જ્યારે સૌથી ઊંચો ઑક્સાઇડ ઊભયધર્મી / ઍસિડિક છે.

(ii) સંક્રાંતિ ધાતુ ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થા ઑક્સાઇડ સંયોજનો અને ફ્લોરાઇડ સંયોજનોમાં દર્શાવે છે.

(iii) ધાતુના ઑક્સોએનાયનો સૌથી ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે.

8.26 નીચે દર્શાવેલી બનાવટમાંના તબક્કાઓ સૂચવો :

(i) ક્રોમાઇટ અયસ્કમાંથી $K_2Cr_2O_7$ (ii) પાયરોલ્યુસાઇટ અયસ્કમાંથી $KMnO_4$

8.27 મિશ્રધાતુઓ એટલે શું ? અગત્યની મિશ્રધાતુ કે જે થોડી લેન્થેનોઇડ ધાતુઓ ધરાવે છે તેનું નામ આપો. તેના ઉપયોગો જણાવો.

8.28 આંતરસંક્રાંતિ તત્ત્વો એટલે શું ? નક્કી કરો કે નીચે દર્શાવેલામાંથી કયા પરમાણ્વીય ક્રમાંકો આંતરસંક્રાંતિ તત્ત્વોના છે : 29, 59, 74, 95, 102, 104

8.29 એક્ટિનોઇડ તત્ત્વોનું રસાયણવિજ્ઞાન, લેન્થેનોઇડ તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાન જેટલું સરળ હોતું નથી. આ તત્ત્વોની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓના આધારે કેટલાક ઉદાહરણો દ્વારા આ વિધાનનું વાજબીપણું ચર્ચો.

8.30 એક્ટિનોઇડ્સ શ્રેણીમાં અંતિમ તત્ત્વ કયું છે ? આ તત્ત્વની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના લખો. આ તત્ત્વની શક્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થા પર આલોચના કરો.

8.31 હુંડના નિયમનો ઉપયોગ કરી Ce^{3+} આયનની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના તારવો અને તેની ચુંબકીય ચાકમાત્રા 'ભ્રમણ-માત્ર' સૂત્રના આધારે ગણો.

8.32 લેન્થેનોઇડ શ્રેણીના એવા સભ્યોનાં નામ આપો કે જે +4 અને જે +2 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે. આ તત્ત્વોની આ પ્રકારની વર્તણૂકને તેમની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના સાથે સહસંબંધિત કરવાનો પ્રયત્ન કરો.

8.33 નીચે દશાવેલી બાબતોના સંદર્ભમાં એક્ટિનોઇડ્સના રસાયણવિજ્ઞાનની સરખામણી લેન્થેનોઇડ્સના રસાયણવિજ્ઞાન સાથે કરો :

(i) ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના (ii) ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને (iii) રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતા

8.34 પરમાણ્વીય ક્રમાંક 61, 91, 101 અને 109 વાળા તત્ત્વોની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના લખો.

8.35 સંક્રાંતિ તત્ત્વોની પ્રથમ શ્રેણીની સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓની દ્વિતીય અને તૃતીય શ્રેણીની ધાતુઓ સાથે અનુવર્તી ઊભા સ્તંભોમાં સરખામણી કરો. નીચે દર્શાવેલા મુદ્દાને વિશેષ મહત્ત્વ આપો :

(i) ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના (ii) ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ (iii) આયનીકરણ એન્થાલ્પી અને (iv) પરમાણ્વીય કદ

8.36 નીચે દર્શાવેલા દરેક આયનોમાં ઈલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા લખો :

Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} અને Cu^{2+}. આ જળયુક્ત આયનો (અષ્ટફલકીય) માટે પાંચ $3d$ કક્ષકો કેવી રીતે ભરાશે તે અંગે તમારી અપેક્ષા જણાવો.

8.37 પ્રથમસંક્રાંતિના તત્ત્વો, ભારે સંક્રાંતિ તત્ત્વો કરતાં ઘણા જુદા ગુણધર્મો ધરાવે છે. આ વિધાનની આલોચના કરો.

8.38 નીચે દર્શાવેલી સંકીર્ણ સ્પિસીઝો માટેના ચુંબકીય ચાકમાત્રાના મૂલ્યો પરથી શું નિષ્કર્ષ નીકળી શકે છે ?

ઉદાહરણ	**ચુંબકીય ચાકમાત્રા (BM)**
$K_4\ [Mn(CN)_6]$	2.2
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	5.3
$K_2[MnCl_4]$	5.9

લખાણ સંબંધિત કેટલાક પ્રશ્નોના જવાબો

8.1 સિલ્વર (Z = 47) +2 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવી શકે છે, જેમાં તે અપૂર્ણ ભરાયેલી d-કક્ષકો ($4d$) ધરાવશે. તેથી તે સંક્રાંતિ તત્ત્વ છે.

8.2 ઝિંકના કિસ્સામાં ધાત્વીય બંધના નિર્માણમાં $3d$-કક્ષકોના ઈલેક્ટ્રૉન સહભાગી થતા નથી, જ્યારે $3d$ શ્રેણીની અન્ય બધી ધાતુઓમાં ધાત્વીય બંધના નિર્માણમાં d-કક્ષકોના ઈલેક્ટ્રૉન હંમેશાં સહભાગી થાય છે.

8.3 મૅંગેનીઝ (Z = 25) પરમાણુ અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉનની મહત્તમ સંખ્યા ધરાવે છે.

8.5 આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં અનિયમિત ફેરફારનું મુખ્ય કારણ જુદી જુદી $3d$-ઈલેક્ટ્રૉનીય રચનાની સ્થાયીતા અંશમાં ફેરફાર છે (દા.ત., d^0, d^5, d^{10} વિશિષ્ટ રીતે સ્થાયી છે).

8.6 ઑક્સિજન અથવા ફ્લોરિનના નાના કદ અને ઊંચી વિદ્યુતઋણતાના કારણે તેઓ ધાતુનું તેની સૌથી ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં ઑક્સિડેશન કરી શકે છે.

8.7 Cr^{2+}, Fe^{2+} કરતાં પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે

કારણ : Cr^{2+} થી Cr^{3+}ના કિસ્સામાં $d^4 \rightarrow d^3$ થાય છે

પરંતુ Fe^{2+}થી Fe^{3+} ના કિસ્સામાં $d^6 \rightarrow d^5$ થાય છે.

માધ્યમમાં (જેમ કે પાણી) d^5 કરતા d^3 વધુ સ્થાયી છે (જૂઓ CFSE)

8.9 જલીયદ્રાવણમાં Cu^+નું વિષમીકરણ થાય છે, એટલે કે

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

આનું E^θ મૂલ્ય અનુકૂળ છે.

8.10 $5d$ ઈલેક્ટ્રૉન કેન્દ્રિય વીજભારથી વધુ અસરકારક રીતે શીલ્ડિંગ પામેલા છે. બીજા શબ્દોમાં કહીએ તો શ્રેણીમાં એક તત્ત્વથી બીજા તત્ત્વ તરફ જતા $5d$ ઈલેક્ટ્રૉનની શીલ્ડિંગ અસર નબળી થતી જાય છે.