(v) વેગ અચળાંક ગણો.

(vi) k ઉપરથી અર્ધઆયુષ્ય સમય ગણો અને (ii) સાથે સરખાવો.

4.16 પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે વેગ અચળાંક 60 s^{-1} છે. પ્રક્રિયકની પ્રારંભિક સાંદ્રતાથી તેના $\frac{1}{6}$ ભાગના મૂલ્ય જેટલી સાંદ્રતા ઘટીને થવા માટે તે કેટલો સમય લેશે ?

4.17 કેન્દ્રિય વિસ્ફોટન દરમિયાન નીપજોમાંની એક ^{90}Sr છે જેનું અર્ધઆયુષ્ય 28.1 વર્ષ છે. જો તે જ સમયે તાજા જન્મેલા બાળકનાં હાડકાંમાં 1 μg ^{90}Sr કૅલ્શિયમને બદલે શોષાયેલ હોય, તો તે બાળકમાં જો બીજી કોઈ ચયાપચયની ક્રિયાથી ^{90}Sr ગુમાવાયું ન હોય, તો 10 વર્ષ અને 60 વર્ષના અંતે તેના શરીરમાં કેટલું ^{90}Sr રહ્યું હશે ?

4.18 પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે દર્શાવો કે 99 % પ્રક્રિયા પૂર્ણ થવા માટે જરૂરી સમય પ્રક્રિયા 90 % પૂરી થવા માટે જરૂરી સમય કરતાં બમણો છે.

4.19 એક પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા 30 % વિઘટન માટે 40 min લે છે. $t_{1/2}$ ગણો.

4.20 એઝોઆઇસોપ્રોપેનનું હેક્ઝેન અને નાઇટ્રોજનમાં વિઘટન 543 K તાપમાને કરવામાં આવે છે. માહિતી નીચે પ્રમાણે મળેલી છે :

t (sec)	P (mmHg)
0	35.0
360	54.0
720	63.0

વેગ અચળાંક ગણો.

4.21 અચળ કદે પ્રથમ ક્રમની SO_2Cl_2ની વિઘટન પ્રક્રિયા $SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$ દરમિયાન નીચેની માહિતી મળેલી છે :

પ્રયોગ	સમય/s^{-1}	કુલ દબાણ/atm
1	0	0.5
2	100	0.6

જો કુલ દબાણ 0.65 atm હોય, તો પ્રક્રિયાનો વેગ ગણો.

4.22 N_2O_5ના વિઘટનના વેગ અચળાંક જુદા જુદા તાપમાને નીચે આપેલા છે :

$T/^0C$	0	20	40	60	80
$10^5 \times k/s^{-1}$	0.0787	1.70	25.7	178	2140

$ln\ k$ અને 1/T વચ્ચે આલેખ દોરો અને A અને E_aના મૂલ્યો ગણો. 30 °C અને 50 °C તાપમાને વેગ અચળાંકનું પ્રાક્કથન કરો.

4.23 546 K તાપમાને હાઇડ્રોકાર્બનના વિઘટનનો વેગ અચળાંક 2.418×10^{-5} s^{-1} છે. જો સક્રિયકરણ ઊર્જા 179.9 kJ/mol હોય, તો પૂર્વઘાતાંક (pre exponential) અવયવ(factor)નું મૂલ્ય કેટલું હશે ?

4.24 કોઈ પ્રક્રિયા A → નીપજ તરીકે ગણો જેનો $k = 2.0 \times 10^{-2}$ s^{-1} છે. જો Aની પ્રારંભિક સાંદ્રતા 1.0 mol L^{-1} હોય, તો 100 s પછી Aની શેષ સાંદ્રતા ગણો.

4.25 સુક્રોઝ એસિડિક દ્રાવણમાં ગ્લુકોઝ અને ફ્રુક્ટોઝમાં પ્રથમ ક્રમ વેગ નિયમ પ્રમાણે વિઘટન પામે છે. જેનો $t_{1/2} = 3.00$ કલાક છે. 8 કલાક પછી સુક્રોઝના નમૂનાનો કેટલો અંશ શેષ રહ્યો હશે ?

4.26 હાઇડ્રોકાર્બનનું વિઘટન નીચેના સમીકરણને અનુસરે છે.

$k = (4.5 \times 10^{11} s^{-1})\ e^{-28000K/T}$

E_aની ગણતરી કરો.

4.27 H_2O_2ના પ્રથમ ક્રમ પ્રમાણે વિઘટનનો વેગ અચળાંક નીચેના સમીકરણ દ્વારા દર્શાવી શકાય.

$\log k = 14.34 - 1.25 \times 10^4$ K/T

આ પ્રક્રિયા માટે E_a ગણો અને કયા તાપમાને તેનું અર્ધ આયુષ્ય 256 મિનિટ થશે ?

4.28 Aનું નીપજોમાં વિઘટનમાં 10^o C તાપમાને kનું મૂલ્ય 4.5×10^3 s^{-1} દર્શાવે છે અને સક્રિયકરણ ઊર્જા 60kJ mol^{-1} દર્શાવે છે. કયા તાપમાને kનું મૂલ્ય 1.5×10^4 s^{-1} થશે ?

4.29 298 K તાપમાને પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાને 10 % પૂર્ણ થવા જરૂરી સમય 308 K તાપમાને તે જ પ્રક્રિયાને 25 % પૂર્ણ થવા માટે લાગતા સમય જેટલો જ છે. જો Aનું મૂલ્ય $4 \times 10^{10} s^{-1}$ હોય, તો 318 K તાપમાને k અને E_a ગણો.

4.30 એક પ્રક્રિયાનો વેગ તાપમાન 293 K થી 313 K વધારતાં ચાર ગણો થાય છે. પ્રક્રિયાનો સક્રિયકરણ ઊર્જા ગણો, એમ ધારીને કે તે તાપમાન સાથે બદલાતી નથી.

લખાણ સંબંધિત કેટલાક પ્રશ્નોના જવાબો

4.1 $r_{av} = 6.66 \times 10^{-6}$ Ms^{-1}

4.2 પ્રક્રિયાનો વેગ = Aનો અદૃશ્ય થવાનો વેગ = 0.005 mol $lite^{-1} min^{-1}$

4.3 પ્રક્રિયાનો ક્રમ 2.5 છે.

4.4 $X \rightarrow Y$

વેગ = $k [X]^2$

વેગ 9 ગણો વધશે.

4.5 $t = 444$ s

4.6 1.925×10^{-4} s^{-1}

4.8 $E_a = 52.987$ $kJmol^{-1}$

4.9 1.471×10^{-19}

એકમ

5

પૃષ્ઠ રસાયણવિજ્ઞાન (Surface Chemistry)

હેતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે ....

- અંતરાપૃષ્ઠીય પરિઘટનાનું વર્ણન કરી શકશો અને તેની અગત્ય સમજાવી શકશો.
- અધિશોષણને વ્યાખ્યાયિત કરી શકશો અને તેને ભૌતિક અધિશોષણ અને રાસાયણિક અધિશોષણમાં વર્ગીકૃત કરી શકશો.
- અધિશોષણની ક્રિયાવિધિ સમજાવી શકશો.
- ઘન પદાર્થો પર વાયુઓ અને દ્રાવણોના અધિશોષણને નિયંત્રિત કરતાં પરિબળો સમજાવી શકશો.
- અધિશોષણના પરિણામો ફ્રુન્ડલીચ (Freundlich) અધિશોષણ સમતાપીના આધારે સમજાવી શકશો.
- ઉદ્યોગોમાં ઉદ્દીપનનો ફાળો મૂલવી શકશો.
- કલિલીય અવસ્થાનો સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) ગણતરીમાં લઈ શકશો.
- કલિલોની બનાવટ, ગુણધર્મો અને શુદ્ધીકરણ વર્ણવી શકશો.
- પાયસનું વર્ગીકરણ કરી શકશો અને તેમની બનાવટ તથા ગુણધર્મો વર્ણવી શકશો.
- જેલ રચના(બનાવટ)ની પરિઘટના વર્ણવી શકશો.
- કલિલના ઉપયોગોની યાદી કરી શકશો.

"ખૂબ જ અગત્યના રસાયણોમાંના કેટલાક ઘન ઉદ્દીપકની સપાટી પર થતી પ્રક્રિયા દ્વારા પેદા કરવામાં આવે છે."

પૃષ્ઠ રસાયણવિજ્ઞાન સપાટી અથવા અંતરાપૃષ્ઠ પર થતી પરિઘટના સાથે સંકળાયેલ છે. અંતરાપૃષ્ઠ અથવા જથ્થામય કલાને જુદી પાડતી સપાટીને આડી લીટી (hyphen) અથવા ઊભી લીટી (slash) વડે દર્શાવાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, ઘન અને વાયુ વચ્ચે અંતરાપૃષ્ઠને ઘન-વાયુ અથવા ઘન/વાયુ તરીકે રજૂ કરી શકાય છે. સંપૂર્ણ મિશ્રણીયતા(miscibility)ને કારણે વાયુઓ વચ્ચે અંતરાપૃષ્ઠ હોતું નથી. પૃષ્ઠ રસાયણમાં સંપર્કમાં આવતી જથ્થામય કલા તરીકે શુદ્ધ સંયોજન અથવા દ્રાવણો હોઈ શકે છે. અંતરાપૃષ્ઠ સામાન્ય રીતે કેટલાક અણુઓની જાડાઈ જેટલા હોય છે. પરંતુ જથ્થામય કલાના કણોના કદ પર તેનું ક્ષેત્રફળ આધાર રાખે છે. ઘણી બધી અગત્યની પરિઘટનાઓ જે આ બધામાં બહુ નોંધનીય છે તે ક્ષારણ, વિદ્યુતધ્રુવ પ્રક્રમ, વિષમાંગ ઉદ્દીપન, વિલયન અને સ્ફટિકીકરણ અંતરાપૃષ્ઠ પર થાય છે. પૃષ્ઠ રસાયણનો વિષય ઉદ્યોગ, વૈશ્લેષિક કાર્ય અને રોજિંદા જીવનની પરિસ્થિતિઓમાં ઘણા અનુપ્રયોગો ધરાવે છે.

પૃષ્ઠ અભ્યાસને કાળજીપૂર્વક પૂર્ણ કરવા માટે એ આજ્ઞાત્મક બને છે કે સપાટી ખરેખર સ્વચ્છ હોવી જોઈએ. 10^{-8} થી 10^{-9} pascal જેટલું ઘણું ઉચ્ચ શૂન્યાવકાશ હેઠળ હવે શક્ય બન્યું છે કે ધાતુઓની સ્વચ્છ સપાટી પ્રાપ્ત કરી શકાય છે. આવી સ્વચ્છ સપાટીવાળા ધરાવતા ઘન પદાર્થોને શૂન્યાવકાશમાં રાખવામાં આવે છે નહિતો તે હવાના ઘણા ઘટકો જેવાં કે ડાયઑક્સિજન અને ડાયનાઇટ્રોજનના અણુઓથી ઢંકાઈ જાય છે.

આ એકમમાં, તમે પૃષ્ઠ રસાયણવિજ્ઞાનની કેટલીક અગત્યની ખાસિયતો (ઘટનાઓ) જેવી કે અધિશોષણ, ઉદ્દીપન અને પાયસ તથા જેલ સમાવિષ્ટ કલિલોનો અભ્યાસ કરશો.

5.1 અધિશોષણ (Adsorption)

એવા કેટલાક ઉદાહરણો જે સ્પષ્ટ કરે છે કે ઘન પદાર્થની સપાટી તેમના સંપર્કમાં આવતી કલાના અણુઓને આકર્ષે છે અને સપાટી પર જાળવી રાખે છે. આ અણુઓ માત્ર સપાટી પર જ રહે છે અને જથ્થાની અંદર ઊંડાણમાં જતા નથી. **આણ્વીય સ્પિસીઝનું ઘન અથવા પ્રવાહીના જથ્થા કરતાં તેની સપાટી પર વધારે એકઠા થવું અધિશોષણ પર્યાયથી ઓળખાય છે.** આ આણ્વીય સ્પિસીઝ અથવા પદાર્થ જે સપાટી પર સંકેન્દ્રિત અથવા એકઠા થાય છે તેને **અધિશોષિત** કહે છે અને જે પદાર્થની સપાટી પર એકઠા થાય છે અને અધિશોષણ કરે છે તેને **અધિશોષક** કહે છે.

અધિશોષણ ખરી રીતે પૃષ્ઠ ઘટના છે. ઘન પદાર્થો ખાસ કરીને ઝીણા ભૂકા રૂપ અવસ્થામાં હોય છે. તેમને વધારે સપાટી ક્ષેત્રફળ હોય છે અને આથી ચારકોલ, સિલિકા જેલ, ઍલ્યુમિના જેલ, માટી, કલિલ, ઘણા ઝીણા સ્વરૂપ અવસ્થામાં ધાતુઓ વગેરે સારા અધિશોષક તરીકે વર્તે છે.

અધિશોષણ ક્રિયામાં :

(i) જો એક બંધ પાત્ર જે ભૂકો કરેલ ચારકોલ ધરાવે છે, તેમાં વાયુઓ જેવા કે O_2, H_2, CO, Cl_2, NH_3 અથવા SO_2 લેવામાં આવે તો એ અવલોકન મળે છે કે બંધપાત્રમાં વાયુનું દબાણ ઘટે છે. વાયુના અણુઓ ચારકોલની સપાટી પર સંકેન્દ્રિત થાય છે એટલે કે સપાટી પર અધિશોષિત થાય છે.

(ii) કાર્બનિક રંગક ધારો કે, મીથીલીન બ્લ્યુના દ્રાવણમાં જ્યારે પ્રાણીજ કોલસો ઉમેરવામાં આવે અને દ્રાવણને બરાબર હલાવવામાં આવે તો એ અવલોક્તિ થાય છે કે ગાળણ રંગવિહિન છે. રંગકના અણુઓ આમ ચારકોલની સપાટી પર એકઠા થાય છે એટલે કે અધિશોષિત થાય છે.

(iii) અપરિષ્કૃત (raw) ખાંડના જલીય દ્રાવણને પ્રાણીજ ચારકોલના પડ (પથારી-bed) પરથી પસાર કરવામાં આવે છે ત્યારે તે રંગવિહીન બને છે કારણકે રંગ આપતા પદાર્થો ચારકોલ પર અધિશોષિત થાય છે.

(iv) હવા સિલિકા જેલની હાજરીમાં શુષ્ક બને છે કારણ કે પાણીના અણુઓ જેલની સપાટી પર અધિશોષિત થાય છે.

ઉપરના ઉદાહરણો પરથી સ્પષ્ટ થાય છે કે ઘન સપાટી વાયુ અથવા પ્રવાહીના અણુઓને અધિશોષણને કારણે ભેગા રાખી શકે છે. જે સપાટી પર અણુઓ અધિશોષિત થયેલા હોય તેના પરથી અણુઓને દૂર કરવાની પ્રક્રિયાને **અપશોષણ** કહેવામાં આવે છે.

5.1.1 અધિશોષણ અને અવશોષણ વચ્ચે તફાવત (Distinction between Adsorption and Absorption)

અધિશોષણમાં પદાર્થ માત્ર સપાટી પર જ સંકેન્દ્રિત થાય છે અને અધિશોષકના જથ્થામાં સપાટી મારફતે દાખલ થતાં નથી જ્યારે અવશોષણમાં ઘન પદાર્થના સમગ્ર જથ્થામાં એકસરખી રીતે વિતરિત થઈ જાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, જ્યારે ચાકના ટુકડાને શાહીમાં ડૂબાડવામાં આવે તો તેની સપાટી શાહીનો રંગ જાળવી રાખે છે જે રંગીન પદાર્થના અધિશોષણને કારણે છે. જ્યારે દ્રાવક ચાકના ટુકડાની અંદર ઊંડે સુધી અવશોષણને લીધે પ્રસરી જાય છે. ચાકના ટુકડાને તોડતાં જણાય છે કે તે અંદરની બાજુએ સફેદ છે. અધિશોષણ અને અવશોષણ વચ્ચેનો ભેદ પાણીની બાષ્પનું ઉદાહરણ લઈને સમજાવી શકીએ. પાણીની બાષ્પ નિર્જળીય કૅલ્શિયમ ક્લોરાઇડ વડે અવશોષિત થાય છે પરંતુ સિલિકા જેલ પર અધિશોષિત થાય છે. બીજા શબ્દોમાં કહીએ તો અધિશોષણમાં અધિશોષિતની સાંદ્રતા માત્ર અધિશોષકની સપાટી પર વધે છે. જ્યારે અવશોષણમાં ઘન પદાર્થના સમગ્ર જથ્થામાં સાંદ્રતા એકસરખી હોય છે.

અધિશોષણ અને અવશોષણ એકસાથે પણ થઈ શકે છે. બંને ઘટનાઓનું વર્ણન કરવા માટે પર્યાય શોષણ (Sorption) વપરાય છે.

5.1.2 અધિશોષણ ક્રિયાવિધિ (Mechanism of Adsorption)

અધિશોષણ ઉદ્‌ભવવાનું કારણ એ હકીકત છે કે અધિશોષકની સપાટી પરના કણો જથ્થામાં રહેલા કણોની જેમ એકસરખા પર્યાવરણ(environment)માં હોતા નથી. અધિશોષકમાં કણો વચ્ચે લાગુ પડતું બળ એકબીજાથી સમતોલિત હોય છે પણ સપાટી

પરના કણો બધી બાજુએથી તેમના પ્રકારના અણુઓ કે પરમાણુઓ વડે ઘેરાયેલા હોતા નથી અને તે અસમતોલિત અથવા અવશેષી (residual) આકર્ષણ બળો ધરાવે છે. અધિશોષકના આ બળો સપાટી પર અધિશોષિતના અણુઓને આકર્ષવા માટે જવાબદાર છે. આપેલ તાપમાન અને દબાણે અધિશોષકના એકમ દળની સપાટીના ક્ષેત્રફળના વધારા સાથે અધિશોષણ વધે છે.

અધિશોષણનું અગત્યનું બીજું પરિબળ જે અધિશોષણને ખાસિયત આપે છે તે અધિશોષણ ઉષ્મા છે. અધિશોષણ દરમિયાન હંમેશાં સપાટીના અવશેષી બળો ઘટે છે એટલે કે પૃષ્ઠ ઊર્જામાં ઘટાડો થાય છે જે ઉષ્મા રૂપે દૃશ્યમાન થાય છે. અધિશોષણ એટલા માટે હંમેશાં ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા છે. બીજા શબ્દોમાં અધિશોષણનું ΔHનું મૂલ્ય હંમેશાં ઋણ હોય છે. જ્યારે વાયુ અધિશોષિત થાય છે ત્યારે તેના અણુઓની હલચલની સ્વતંત્રતા પર બંધન આવે છે. આ અધિશોષણ પછી વાયુની એન્ટ્રોપી ઘટાડામાં પરિણામે છે. એટલે કે ΔS ઋણ હોય છે. આમ અધિશોષણ પ્રણાલીની એન્થાલ્પી અને એન્ટ્રોપીમાં ઘટાડામાં સાથે સંકળાયેલ છે. કોઈ પણ પ્રક્રિયાને સ્વયંસ્ફુરિત થવા માટે ઉષ્માગતિશાસ્ત્રીય જરૂરિયાત છે કે આપેલ તાપમાન અને દબાણે ΔG ઋણ હોવી જોઈએ એટલે કે ગિબ્સ ઊર્જામાં ઘટાડો હોવો જોઈએ. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ સમીકરણના આધારે, જો ΔHનું મૂલ્ય પૂરતા પ્રમાણમાં ઘણું ઋણ હોવું જોઈએ કે જેથી ΔG ઋણ બને કારણકે $- T\Delta S$ ધન હોય છે. આમ, અધિશોષણ પ્રક્રિયામાં જે સ્વયંસ્ફુરિત છે તેમાં ધન છે. આ બે ફેરફારોનું સંયોગીકરણ ΔGને ઋણ બનાવે છે. જેમ અધિશોષણ આગળ વધે છે તેમ ΔH ઓછી થતી જાય છે અને ઓછી ઋણ થતી જાય છે. અંતમાં ΔH, $T\Delta S$ બરાબર થશે અને ΔG શૂન્ય થશે. આ અવસ્થાએ સંતુલન પ્રાપ્ત થશે.

5.1.3 અધિશોષણના પ્રકાર (Types of Adsorption)

ઘન સપાટી પર વાયુના અધિશોષણના મુખ્ય બે પ્રકાર છે. જો ઘન પદાર્થની સપાટી પર વાયુનું એકઠા થવાનું નિર્બળ વાન ડર વાલ્સ બળોથી થતું હોય તો તેને **ભૌતિક અધિશોષણ અથવા 'ફિઝીસોર્પશન' (Physisorpiton)** કહે છે. જ્યારે વાયુ અણુઓ તથા પરમાણુઓ ઘન સપાટી પર રાસાયણિક બંધ દ્વારા એકઠા થાય છે તેને **રાસાયણિક અધિશોષણ અથવા 'કેમિસોર્પશન' (Chemisorption)** કહે છે. રાસાયણિક બંધ સ્વભાવે સહસંયોજક અથવા આયનીય હોઈ શકે છે. રાસાયણિક અધિશોષણ ઊંચી સક્રિયકરણ ઊર્જાનો સમાવેશ કરે છે અને તેથી તેને ઘણીવાર સક્રિયકૃત અધિશોષણ તરીકે પણ દર્શાવાય છે ઘણીવાર આ બંને પ્રક્રિયાઓ એકસાથે થતી હોય છે અને તેથી અધિશોષણના પ્રકારને ઓળખવું સહેલું નથી. નીચા તાપમાને થતું ભૌતિક અધિશોષણ તાપમાન વધારવામાં આવે તો તે રાસાયણિક અધિશોષણમાં ફેરવાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, ડાયહાઇડ્રોજન નિકલ પર પ્રથમ વાન ડર વાલ્સ બળોથી અધિશોષિત થાય છે. ડાયહાઇડ્રોજનના અણુઓ પછી હાઇડ્રોજન પરમાણુમાં વિયોજિત થાય છે જે સપાટી પર રાસાયણિક અધિશોષણ દ્વારા અધિશોષિત થાય છે.

બંને પ્રકારના અધિશોષણની કેટલીક અગત્યની લાક્ષણિકતાઓ નીચે દર્શાવેલ છે :

ભૌતિક અધિશોષણની લાક્ષણિકતાઓ :

(i) *વિશિષ્ટતાનો અભાવ :* આપેલ અધિશોષકની સપાટી કોઈ પણ વિશિષ્ટ વાયુ માટે પસંદગી દર્શાવતા નથી કારણ કે વાન ડર વાલ્સ બળો સાર્વત્રિક છે.

(ii) *અધિશોષકનો સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) :* ઘન વડે અધિશોષિત થયેલ વાયુનો જથ્થો વાયુના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર આધાર રાખે છે. સામાન્ય રીતે, સહેલાઈથી પ્રવાહીકૃત થતાં વાયુઓ (એટલે કે ઊંચા ક્રાંતિક તાપમાન ધરાવતા) ઝડપથી અધિશોષિત થાય છે કારણ કે વાન ડર વાલ્સ બળો ક્રાંતિક તાપમાનની નજીક વધારે પ્રબળ હોય છે આમ 1 g સક્રિયકૃત ચારકોલ સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડને (ક્રાંતિક તાપમાન 630 K) મિથેન (ક્રાંતિક તાપમાન 190 K) કરતાં વધુ અધિશોષિત કરે છે. જે હજુ પણ 4.5 mL ડાયહાઇડ્રોજન (ક્રાંતિક તાપમાન 33 K) કરતાં વધારે છે.

(iii) *પ્રતિવર્તીય સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) :* ઘન વડે વાયુનું ભૌતિક અધિશોષણ સામાન્ય રીતે પ્રતિવર્તીય છે.

$$\text{ઘન + વાયુ} \rightleftharpoons \text{વાયુ/ઘન + ઉષ્મા}$$

જ્યારે દબાણ વધારવામાં આવે છે ત્યારે વધુ વાયુ અધિશોષિત થાય છે કારણ કે કદમાં ઘટાડો થાય છે (લ-શેટેલિયરનો નિયમ) અને દબાણ ઘટાડવાથી અધિશોષિત વાયુ દૂર થાય છે. અધિશોષણ ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા છે તેથી ભૌતિક અધિશોષણ નીચા તાપમાને ઝડપી થાય છે અને તાપમાનના વધારા સાથે તે ઘટે છે (લ શેટેલિયરનો નિયમ).

(iv) *અધિશોષકની સપાટીનું ક્ષેત્રફળ :* અધિશોષકની સપાટીનું ક્ષેત્રફળ વધારવાથી અધિશોષણ વધુ થાય છે. આમ ઝીણી કરેલી (દળેલી) ધાતુઓ અને છિદ્રાળુ પદાર્થો જેમના સપાટી ક્ષેત્રફળ વધારે હોય છે તે સારા અધિશોષક છે.

(v) *અધિશોષણની એન્થાલ્પી :* એ નિર્વિવાદ છે કે ભૌતિક અધિશોષણ ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા છે પરંતુ અધિશોષણની એન્થાલ્પી ઘણી ઓછી (20-40 $kJmol^{-1}$) છે. આનું કારણ વાયુ અણુઓ વચ્ચેનું આકર્ષણ છે અને ઘન સપાટી માત્ર નિર્બળ વાન ડર વાલ્સ બળોને કારણે હોય છે.

રાસાયણિક અધિશોષણની લાક્ષણિકતાઓ :

(i) *ઊંચી વિશિષ્ટતા :* રાસાયણિક અધિશોષણ ખૂબ જ વિશિષ્ટ હોય છે અને અધિશોષક અને અધિશોષિત વચ્ચે રાસાયણિક બંધન શક્ય હશે તો જ તે થશે. ઉદાહરણ તરીકે, ધાતુઓ પર ઑક્સિજનનું અધિશોષણ ઑક્સાઇડ રચનાને લીધે છે અને હાઇડ્રોજન સંક્રાંતિ ધાતુઓ પર હાઇડ્રોજનનું અધિશોષણ હાઇડ્રાઇડની રચનાને લીધે છે.

(ii) *અપ્રતિવર્તીયતા :* રાસાયણિક અધિશોષણ સંયોજનની રચનાનો સમાવેશ કરે છે. તે સ્વભાવે અપ્રતિવર્તીય છે. રાસાયણિક અધિશોષણ પણ ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા છે પણ નીચા તાપમાને ઊંચી સક્રિયકરણ ઊર્જાને કારણે ઘણી ધીમી છે. મોટા ભાગની રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓની જેમ રાસાયણિક અધિશોષણ તાપમાનના વધારા સાથે વધે છે. નીચા તાપમાને વાયુનું ભૌતિક અધિશોષણ ઊંચા તાપમાને રાસાયણિક અધિશોષણમાં ફેરવાઈ જાય છે. સામાન્ય રીતે ઊંચું દબાણ રાસાયણિક અધિશોષણને લાભકારક છે.

(iii) *સપાટીનું ક્ષેત્રફળ :* ભૌતિક અધિશોષણની જેમ રાસાયણિક અધિશોષણ અધિશોષકની સપાટીમાં વધારા સાથે વધે છે.

(iv) *અધિશોષણની એન્થાલ્પી :* રાસાયણિક અધિશોષણની એન્થાલ્પી ઊંચી (80 - 240 $kJmol^{-1}$) છે કારણ કે તે રાસાયણિક બંધ રચનાનો સમાવેશ કરે છે.

કોષ્ટક 5.1 : ભૌતિક અધિશોષણ અને રાસાયણિક અધિશોષણની સરખામણી

ભૌતિક અધિશોષણ	રાસાયણિક અધિશોષણ
1. તે વાન ડર વાલ્સ બળોના કારણે ઉદ્ભવે છે.	1. તે રાસાયણિક બંધ રચનાને કારણે ઉદ્ભવે છે.
2. તે સ્વભાવે વિશિષ્ટ નથી.	2. તે સ્વભાવે ખૂબ જ વિશિષ્ટ છે.
3. તે સ્વભાવે પ્રતિવર્તી છે.	3. તે અપ્રતિવર્તી છે.
4. તે વાયુના સ્વભાવ પર આધાર રાખે છે. સહેલાઈથી પ્રવાહીકૃત કરી શકાતા વાયુઓ ઝડપથી અધિશોષિત થાય છે.	4. તે પણ વાયુના સ્વભાવ પર આધાર રાખે છે જે વાયુઓ અધિશોષક સાથે પ્રક્રિયા કરી શકે છે તે રાસાયણિક અધિશોષણ દર્શાવે છે.
5. આ કિસ્સામાં અધિશોષણની એન્થાલ્પી નીચી (20-40 $kJmol^{-1}$) છે.	5. આ કિસ્સામાં અધિશોષણની એન્થાલ્પી ઊંચી (80-240 $kJmol^{-1}$) છે.

6. નીચું તાપમાન અધિશોષણ માટે ફાયદાકારક છે તે તાપમાનના વધારા સાથે ઘટે છે.	6. ઊંચું તાપમાન અધિશોષણ માટે ફાયદાકારક છે. તે તાપમાનના વધારા સાથે વધે છે.
7. કોઈ ખાસ ચોક્કસ સક્રિયકરણ ઊર્જાની જરૂર પડતી નથી.	7. કેટલીક વખત ઊંચી સક્રિયકરણ ઊર્જાની જરૂર પડે છે.
8. તે સપાટી ક્ષેત્રફળ પર આધાર રાખે છે. સપાટી ક્ષેત્રફળના વધારા સાથે વધે છે.	8. તે પણ સપાટી ક્ષેત્રફળ પર આધાર રાખે છે. વળી તે સપાટી ક્ષેત્રફળના વધારા સાથે વધે છે.
9. ઊંચા દબાણે તે અધિશોષક સપાટી પર બહુ આણ્વીય સ્તરોમાં પરિણમે છે.	9. તે એક આણ્વીય સ્તરમાં પરિણમે છે.

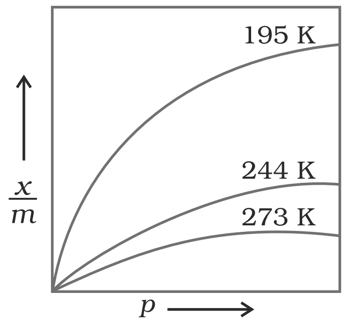
5.1.4 અધિશોષણ સમતાપ વક્ર (Adsorption Isotherms)

અચળ તાપમાને અધિશોષક વડે અધિશોષિત વાયુના જથ્થાનું વિચરણ દબાણના ફેરફાર સાથે એક વક્ર દ્વારા અભિવ્યક્ત કરાય છે. જેને અધિશોષણ સમતાપ વક્ર (રેખા) કહે છે.

ફ્રુન્ડલીચ (Freundlich) અધિશોષણ સમતાપ વક્ર :

ફ્રુન્ડલીચે, 1909માં કોઈ ખાસ તાપમાને ઘન અધિશોષકના એકમ દળ વડે અધિશોષિત થતાં વાયુ અને દબાણ વચ્ચેનો પ્રમાણસૂચક (empirical) સંબંધ આપ્યો. આ સંબંધ નીચેના સમીકરણથી અભિવ્યક્ત કરી શકાય.

$$\frac{x}{m} = k.p^{1/n} \quad (n > 1) \qquad (5.1)$$

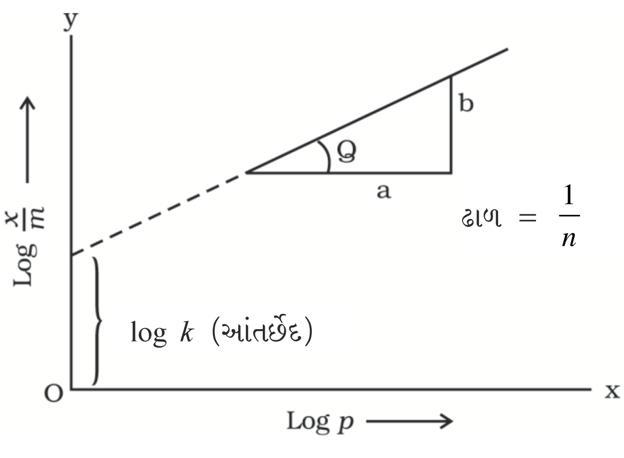


આકૃતિ 5.1 : અધિશોષણ સમતાપ વક્ર (રેખા)

જ્યાં x, p દબાણે અધિશોષકના m દળ પર અધિશોષિત વાયુનું દળ છે અને k તથા n અચળાંક છે જે કોઈ ખાસ તાપમાને અધિશોષક અને વાયુના સ્વભાવ પર આધાર રાખે છે. સામાન્ય રીતે આ સંબંધ વક્ર તરીકે રજૂ કરવામાં આવે છે. જ્યાં અધિશોષકના પ્રતિગ્રામે અધિશોષિત વાયુના દળનો દબાણ વિરુદ્ધ આલેખ દોરવામાં આવે છે (આકૃતિ 5.1). આ વક્રો સૂચવે છે કે ચોક્કસ દબાણે તાપમાનના વધારા સાથે ભૌતિક અધિશોષણમાં ઘટાડો થાય છે. આ વક્રો હંમેશાં ઊંચા દબાણે સંતૃપ્તતાને પહોંચતા જણાય છે.

સમીકરણ (5.1)નો ઘાતાંક લેતાં,

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log p \qquad (5.2)$$



આકૃતિ 5.2 : ફ્રુન્ડલીચ સમતાપ વક્ર (રેખા)

ફ્રુન્ડલીચની સમતાપ વક્રની યથાર્થતા (validity) Y-ધરી (કોટી) પર $\log \frac{x}{m}$ અને log p ને X-ધરી (યામ) પર લઈને ગ્રાફ દોરીને ખાતરી કરી શકાય છે. જો તે સીધી રેખા મળે તો ફ્રુન્ડલીચ સમીકરણ યથાર્થ છે નહિ તો નથી (આકૃતિ 5.2). સીધી રેખાનો ઢાળ $\frac{1}{n}$નું મૂલ્ય આપે છે. આકૃતિમાં Y-ધરી પર આંતર્છેદ log kનું મૂલ્ય આપે છે.

ફ્રુન્ડલીચ સમતાપ વક્ર અધિશોષણની આશરા પડતી વર્તણૂક સમજાવે છે. $\frac{1}{n}$નું 0 અને 1ની વચ્ચે મૂલ્ય (સંભવિત વિસ્તાર 0.1થી 0.5) હોય છે. સમીકરણ (5.2) દબાણના સીમિત વિસ્તાર પૂરતું વાજબી જણાય છે.

જ્યારે $\frac{1}{n}=0$, ત્યારે $\frac{x}{\mathrm{m}}=$ અચળાંક એટલે કે અધિશોષણ દબાણથી સ્વતંત્ર છે.

જ્યારે $\frac{1}{n}=1, \frac{x}{\mathrm{m}}=k\,\mathrm{p}$ એટલે કે $\frac{x}{m}\propto \mathrm{p}$ એટલે કે અધિશોષણ દબાણના સમપ્રમાણમાં છે.

બંને શરતોને પ્રાયોગિક પરિણામો દ્વારા ટેકો મળેલ છે. પ્રાયોગિક સમતાપ રેખા હંમેશાં ઊંચા દબાણે સંતૃપ્તતાએ પહોંચે છે. આ ફ્રુન્ડલીચના અધિશોષણ સમતાપ રેખાથી સમજાવી શકાય નહિ. આથી તે ઊંચા દબાણે નિષ્ફળ નીવડે છે.

5.1.5 દ્રાવણ કલામાંથી અધિશોષણ (Adsorption from Solution Phase)

ઘન પદાર્થો દ્રાવણોમાંથી પણ દ્રાવ્યનું અધિશોષણ કરી શકે છે. જ્યારે એસિટિક ઍસિડના પાણીમાંના દ્રાવણને ચારકોલ સાથે હલાવવામાં આવે છે. ઍસિડનો કેટલોક ભાગ ચારકોલ પર અધિશોષિત થાય છે અને દ્રાવણમાં ઍસિડની સાંદ્રતા ઘટે છે. એ જ પ્રમાણે લિટમસના દ્રાવણને ચારકોલ સાથે હલાવવામાં આવે છે ત્યારે તે રંગવિહીન થાય છે. $Mg(OH)_2$નું જ્યારે મૅગ્નેસન (megnesn) પ્રક્રિયકની હાજરીમાં અવક્ષેપન કરવામાં આવે છે ત્યારે તે વાદળી રંગ ગ્રહણ કરે છે. દ્રાવણ કલામાંથી અધિશોષણની બાબતમાં નીચેના અવલોકનો કરવામાં આવ્યા છે.

(i) અધિશોષણની માત્રા તાપમાનના વધારા સાથે ઘટે છે.
(ii) અધિશોષણની માત્રા અધિશોષકનું સપાટી ક્ષેત્રફળ વધારતાં વધે છે.
(iii) અધિશોષણની માત્રા દ્રાવણમાં રહેલા દ્રાવ્યની સાંદ્રતા પર આધાર રાખે છે.
(iv) અધિશોષણની માત્રા અધિશોષક અને અધિશોષિતના સ્વભાવ પર આધાર રાખે છે.

દ્રાવણમાંથી અધિશોષણની પરિશુદ્ધ (precise) ક્રિયાવિધિ જાણીતી નથી. ફ્રુન્ડલીચ સમીકરણ દ્રાવણમાંથી અધિશોષણની વર્તણૂંકને આશરે સમજાવે છે ફેરફાર એટલો જ છે કે દબાણને બદલે દ્રાવણની સાંદ્રતાને ગણતરીમાં લેવી પડે છે. એટલે કે,

$$\frac{x}{m}=k\mathrm{C}^{\frac{1}{n}} \quad (5.3)$$

(C સંતુલન સાંદ્રતા છે એટલે કે જ્યારે અધિશોષણ સંપૂર્ણ હોય ત્યારે). ઉપરના સમીકરણના ઘાતાંક (લઘુગણક) લેતાં આપણને મળશે.

$$\log\frac{x}{m}=\log k+\frac{1}{n}\log\mathrm{C} \quad (5.4)$$

$\log\frac{x}{m}$ વિરુદ્ધ log Cનો આલેખ દોરતાં સીધી રેખા મળશે. જે ફ્રુન્ડલીચ અધિશોષણ સમતાપ રેખાના વાજબીપણાને દર્શાવે છે. આને પ્રાયોગિક રીતે એસિટિક ઍસિડની જુદી જુદી સાંદ્રતાવાળા દ્રાવણો લઈ પારખી શકાય. જુદા જુદા ફ્લાસ્કમાં દ્રાવણના સરખા કદ સરખા જથ્થામાંના અધિશોષકમાં ઉમેરવામાં આવે છે જુદા જુદા ફ્લાસ્કમાં અધિશોષણ બાદ સાંદ્રતા નક્કી કરવામાં આવે છે. પ્રારંભિક અને અંતિમ સાંદ્રતાનો તફાવત xના મૂલ્ય આપે છે. ઉપરના સમીકરણનો ઉપયોગ કરીને ફ્રુન્ડલીચ સમીકરણનું વાજબીપણું પ્રસ્થાપિત કરી શકાય છે.

5.1.6 અધિશોષણના અનુપ્રયોગો (Applications of Adsorption)

અધિશોષણની પરિઘટના ઘણા બધા અનુપ્રયોગો ધરાવે છે. કેટલાક અગત્યના અનુપ્રયોગોની અહીંયા યાદી કરેલ છે.

(i) *ઉચ્ચ શૂન્યાવકાશ ઉત્પન્ન કરવા :* શૂન્યાવકાશ પંપ વડે શૂન્યાવકાશ કરેલા પાત્રમાંથી રહી ગયેલ અલ્પ પ્રમાણમાંની હવાને ચારકોલ વડે અધિશોષિત કરવામાં આવે છે. જેથી વધુ ઉચ્ચ શૂન્યાવકાશ પ્રાપ્ત કરી શકાય છે.

(ii) *ગૅસ માસ્ક :* ગૅસ માસ્ક (એક એવું ઉપકરણ છે જે સક્રિયકૃત ચારકોલ અથવા અધિશોષકનું મિશ્રણ ધરાવે છે.)નો સામાન્ય રીતે ઉપયોગ કોલસાની ખાણોમાંથી નીકળતા ઝેરી વાયુઓને અધિશોષી લેવા માટે શ્વાસોચ્છ્વાસ દરમ્યાન વપરાય છે.

(iii) *ભેજનું નિયંત્રણ :* સિલિકા અને ઍલ્યુમિનિયમ જેલ ભેજ દૂર કરવા માટે અને ભેજના નિયંત્રણ માટે અધિશોષક તરીકે વપરાય છે.

(iv) *દ્રાવણોમાંથી રંગીન દ્રવ્યને દૂર કરવા :* પ્રાણીજ ચારકોલ દ્રાવણમાંથી રંગને રંગીન અશુદ્ધિઓનું અધિશોષણ કરી દૂર કરે છે.

(v) *વિષમાંગ ઉદ્દીપન :* ઉદ્દીપકની ઘન સપાટી પર પ્રક્રિયકોનું અધિશોષણ પ્રક્રિયાનો વેગ વધારે છે. ઘણી બધી ઔદ્યોગિક દૃષ્ટિએ ઉપયોગી પ્રક્રિયાઓ છે જેમાં ઘન ઉદ્દીપક વપરાય છે. એમોનિયાનું ઉત્પાદન લોખંડને ઉદ્દીપક તરીકે વાપરીને, સંપર્ક પદ્ધતિ દ્વારા H_2SO_4નું ઉત્પાદન અને તેલના હાઇડ્રોજીનેશન માટે ઝીણી કરેલી નિકલનો ઉપયોગ વિષમાંગ સંતુલનના ઉત્તમ ઉદાહરણો છે.

(vi) *નિષ્ક્રિય વાયુઓનું અલગીકરણ :* ચારકોલ વડે વાયુઓના અધિશોષણમાંના તફાવતના ફેરફારને કારણે ઉમદા વાયુઓના મિશ્રણને જુદા જુદા તાપમાને નાળિયેર-ચારકોલ પર અધિશોષણ દ્વારા અલગ કરી શકાય છે.

(vii) *રોગ મટાડવા માટે :* ઘણા બધા ઔષધો જીવાણુને તેમના પર અધિશોષિત કરીને મારી નાંખવામાં આવે છે.

(viii) *ફીણ પ્લવન પદ્ધતિ :* નિમ્ન કક્ષાની સલ્ફાઇડ અયસ્ક(કાચી ધાતુ)ને સિલિકાથી અને અન્ય મૃતિકામય દ્રવ્યથી અલગ કરીને આ પદ્ધતિથી સંકેન્દ્રિત કરવામાં આવે છે. આમાં પાઇન ઑઇલ અને ફીણ ઉત્પન્નકારક પ્રક્રિયકને વાપરવામાં આવે છે (જુઓ એકમ 6).

(ix) *અધિશોષણ સૂચકો :* કેટલાક અવક્ષેપ જેમ કે સિલ્વર હેલાઇડની સપાટીને ઇઓસીન, ફ્લોરેસીન વગેરે કેટલાક રંગકોને અધિશોષિત કરવાનો ગુણધર્મ હોય છે અને તેને કારણે અંતિમબિંદુએ લાક્ષણિક રંગ પેદા કરે છે.

(x) *ક્રોમેટોગ્રાફિક વિશ્લેષણ :* અધિશોષણ પરિઘટના પર આધારિત ક્રોમેટોગ્રાફિક વૈશ્લેષિક અને ઔદ્યોગિક ક્ષેત્રોમાં ઘણા અનુપ્રયોગો ધરાવે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

5.1 રાસાયણિક અધિશોષણની ગમે તે બે લાક્ષણિકતાઓ લખો.

5.2 તાપમાનના વધારા સાથે ભૌતિક અધિશોષણ શા માટે ઘટે છે ?

5.3 પાઉડર કરેલા પદાર્થો તેમના સ્ફટિકમય સ્વરૂપ કરતાં શા માટે વધારે અસરકારક અધિશોષકો છે ?

5.2 ઉદ્દીપન (Catalysis)

પોટૅશિયમ ક્લોરેટને જ્યારે ખૂબ જ તીવ્રતાથી ગરમ કરવામાં આવે છે તો ધીમેથી વિઘટન પામીને ડાયઑક્સિજન આપે છે. વિઘટન 653 - 873 K તાપમાનના ગાળામાં (વિસ્તારમાં) થાય છે.

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

પરંતુ, જ્યારે થોડોક મૅંગેનીઝ ડાયૉક્સાઇડ તેમાં ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે સરખામણીમાં નીચા તાપમાને એટલે કે 473 - 633 K તાપમાને વિઘટન પામે છે અને ખૂબ જ પ્રવેગિત વેગે વિઘટન થાય છે. ઉમેરેલ મૅંગેનીઝ ડાયૉક્સાઇડ તેના દળના અને સંઘટનના સંદર્ભમાં તે ફેરફારહીન રહે છે. એ જ રીતે, ઘણી બધી રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓના વેગ વિજાતીય (foreign) પદાર્થની હાજરીમાં બદલી શકાય છે. જુદા

જુદા વિજાતીય (foreign) પદાર્થોની રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગ પરની અસરનો પદ્ધતિસર અભ્યાસ સૌપ્રથમ બર્ઝેલિયસે (Berzelius) 1835માં કરેલો. આવા પદાર્થો માટે તેમણે ઉદ્દીપક પર્યાય સૂચવેલો.

પદાર્થો જે રાસાયણિક પ્રક્રિયાનો વેગ વધારે છે અને પોતાની જાતે રાસાયણિક રીતે અથવા જથ્થાત્મક રીતે પ્રક્રિયા પછી ફેરફાર વગર રહે છે. તેમને ઉદ્દીપક તરીકે ઓળખવામાં આવે છે અને આ પરિઘટના ઉદ્દીપન તરીકે ઓળખાય છે. તમે વિભાગ 4.5માં ઉદ્દીપન અને તેના કાર્યનો અભ્યાસ કરી ગયા છો.

પ્રવર્ધક (promotors) અને વિષ (poisons) :

પ્રવર્ધકો એવા પદાર્થો છે જે ઉદ્દીપકની સક્રિયતામાં વધારો કરે છે. જ્યારે વિષ (ઝેર) ઉદ્દીપકની સક્રિયતામાં ઘટાડો કરે છે ઉદાહરણ તરીકે, એમોનિયાના ઉત્પાદનની હેબર વિધિમાં મોલિબ્ડેનમ, આયર્ન જે ઉદ્દીપક તરીકે વપરાયેલ છે તેને માટે પ્રવર્ધક તરીકે કાર્ય કરે છે.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow[Mo(s)]{Fe(s)} 2NH_3(g)$$

5.2.1 સમાંગ અને વિષમાંગ ઉદ્દીપન (Homogeneous and Heterogeneous Catalysis)

ઉદ્દીપન વિશાળરૂપે બે સમૂહમાં વહેંચી શકાય.

(a) સમાંગ ઉદ્દીપન :

જ્યારે પ્રક્રિયકો, નીપજો અને ઉદ્દીપક એક જ કલામાં હોય (એટલે કે પ્રવાહી અથવા વાયુ) ત્યારે પ્રક્રમને સમાંગ ઉદ્દીપન કહેવામાં આવે છે સમાંગ ઉદ્દીપનના કેટલાક ઉદાહરણો નીચે પ્રમાણે છે :

(i) લેડ ચેમ્બર વિધિમાં સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડનું સલ્ફર ટ્રાયૉક્સાઇડમાં ઑક્સિજન સાથેનું ઉદ્દીપક નાઇટ્રોજનના ઑક્સાઇડની હાજરીમાં ઑક્સિડેશન.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{NO(g)} 2SO_3(g)$$

પ્રક્રિયકો સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડ અને ઑક્સિજન અને ઉદ્દીપક નાઇટ્રિક ઑક્સાઇડ બધા જ એક જ કલામાં છે.

(ii) HCl વડે પૂરા પાડવામાં આવતા ઉદ્દીપક H^+ની હાજરીમાં મિથાઇલ એસિટેટનું જળવિભાજન.

$$CH_3COOCH_3(l) + H_2O(l) \xrightarrow{HCl(l)} CH_3COOH(aq) + CH_3OH(aq)$$

બંને પ્રક્રિયકો અને ઉદ્દીપક એક જ કલામાં છે.

(iii) સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ દ્વારા પૂરા પાડવામાં આવતા H^+ આયનથી ખાંડનું જળવિભાજન ઉદ્દીપીત થાય છે.

$$\underset{\text{દ્રાવણ}}{C_{12}H_{22}O_{11}(aq)} + H_2O(l) \xrightarrow{H_2SO_4(l)} \underbrace{\underset{\text{ગ્લુકોઝ}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{ફ્રુક્ટોઝ}}{C_6H_{12}O_6(aq)}}_{\text{દ્રાવણ}}$$

બંને પ્રક્રિયકો અને ઉદ્દીપક એક જ અવસ્થામાં છે.

(b) વિષમાંગ ઉદ્દીપન :

એવો ઉદ્દીપન પ્રક્રમ (પ્રક્રિયા) જેમાં પ્રક્રિયકો અને ઉદ્દીપક જુદી જુદી કલામાં હોય છે તો વિષમાંગ ઉદ્દીપન કહે છે. વિષમાંગ ઉદ્દીપનના કેટલાક ઉદાહરણો નીચે આપવામાં આવ્યા છે :

(i) Ptની હાજરીમાં સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડનું સલ્ફર ટ્રાયૉક્સાઇડમાં ઑક્સિડેશન.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{Pt(s)} 2SO_3(g)$$

પ્રક્રિયક વાયુમય અવસ્થામાં છે. જ્યારે ઉદ્દીપક ઘન અવસ્થામાં છે.

(ii) હેબર વિધિમાં ઝીણા કરેલ આયર્નની હાજરીમાં ડાયનાઇટ્રોજન અને ડાયહાઇડ્રોજનનું સંયોગીકરણ.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{Fe(s)} 2NH_3(g)$$

પ્રક્રિયકો વાયુમય અવસ્થામાં છે. જ્યારે ઉદ્દીપક ઘન અવસ્થામાં છે.

(iii) ઓસ્વાલ્ડ વિધિમાં પ્લેટિનમ ગૉજ(gauze)ની હાજરીમાં એમોનિયાનું નાઇટ્રિક ઑક્સાઇડમાં ઑક્સિડેશન.

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow{Pt(s)} 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

પ્રક્રિયકો વાયુમય અવસ્થામાં છે જ્યારે ઉદ્દીપક ઘન અવસ્થામાં છે.

(iv) ઝીણા કરેલા નિકલ ઉદ્દીપકની હાજરીમાં વનસ્પતિ તેલનું હાઇડ્રોજીનેશન.

વનસ્પતિ તેલ(l) $+ H_2(g) \xrightarrow{Ni(s)}$ વનસ્પતિ ઘી(s)

પ્રક્રિયકોમાંનો એક પ્રવાહી અવસ્થામાં અને બીજો વાયુમય અવસ્થામાં છે. જ્યારે ઉદ્દીપક ઘન અવસ્થામાં છે.

5.2.2 વિષમાંગ ઉદ્દીપનનો અધિશોષણ સિદ્ધાંત (Adsorption Theory of Heterogeneous Catalysis)

આ સિદ્ધાંત વિષમાંગ સંતુલનની ક્રિયાવિધિ સમજાવે છે. જુનો સિદ્ધાંત ઉદ્દીપનના અધિશોષણ સિદ્ધાંત તરીકે જાણીતો છે. જેમાં એમ ગણવામાં આવતું હતું કે વાયુમય અવસ્થા અથવા દ્રાવણમાંના પ્રક્રિયકો ઘન ઉદ્દીપકની સપાટી પર અધિશોષિત થાય છે. સપાટી પર પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતામાં વધારો પ્રક્રિયા વેગ વધારે છે. અધિશોષણ ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા હોવાથી અધિશોષણ ઉષ્માનો ઉપયોગ પ્રક્રિયાનો વેગ વધારવામાં થાય છે.

ઉદ્દીપિત ક્રિયા મધ્યવર્તી સંયોજનના નિર્માણ(બનાવટ)ના પર્યાયમાં સમજાવી શકાય. આ સિદ્ધાંત જેનો તમે વિભાગ 4.5.1માં અભ્યાસ કરી ચૂક્યા છો.

આધુનિક અધિશોષણ સિદ્ધાંત મધ્યવર્તી સંયોજનના નિર્માણનો સિદ્ધાંત અને જુના અધિશોષણ સિદ્ધાંતનું સંયોગીકરણ છે. ઉદ્દીપિત સક્રિયતા ઉદ્દીપકની સપાટી પર સ્થાનીકૃત (localised) થાય છે. આ ક્રિયાવિધિ પાંચ સોપાનોનો સમાવેશ કરે છે :

(i) પ્રક્રિયકોનું ઉદ્દીપકની સપાટી તરફ પ્રસરણ.

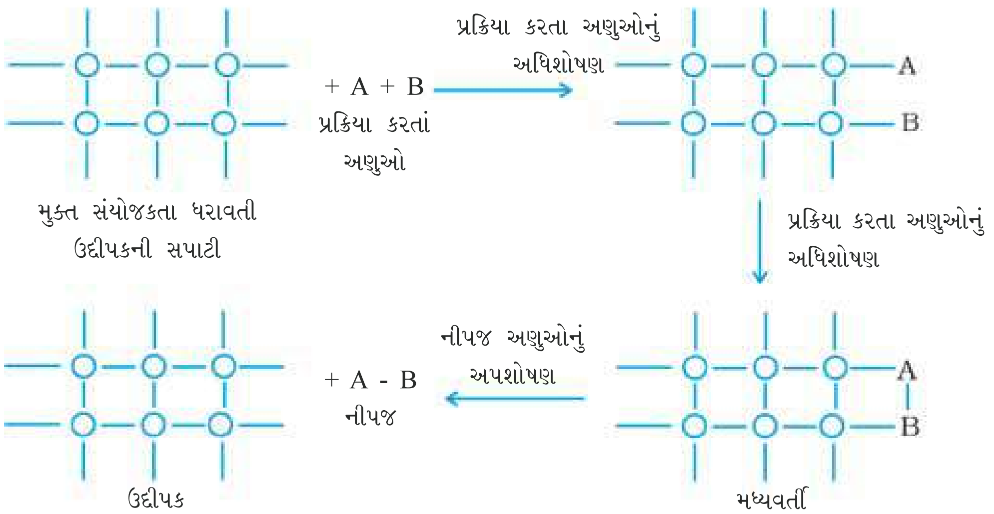
(ii) ઉદ્દીપકની સપાટી પર પ્રક્રિયક અણુઓનું અધિશોષણ.

(iii) મધ્યવર્તી સંયોજનના નિર્માણ દ્વારા ઉદ્દીપકની સપાટી પર રાસાયણિક પ્રક્રિયાનું થવું (આકૃતિ 5.3).

(iv) ઉદ્દીપક સપાટી પરથી પ્રક્રિયા નીપજનું અપશોષણ (desorption) થવું અને તેને પરિણામે ફરીથી સપાટી પ્રાપ્ય થવી જેથી વધુ પ્રક્રિયા થઈ શકે.

(v) પ્રક્રિયા નીપજનું ઉદ્દીપકની સપાટીથી દૂર પ્રસરણ થવું. ઉદ્દીપકની સપાટી પર અંદરના જથ્થા કરતાં મુક્ત સંયોજકતાઓ અણુઓ હોય છે જે રાસાયણિક આકર્ષણબળો માટે સ્થાનની જોગવાઈ કરે છે. આવી સપાટીના સંપર્કમાં જ્યારે વાયુ આવે છે, ત્યારે નિર્બળ (loose) રાસાયણિક સંયોગીકરણને કારણે એકસાથે ત્યાં ગોઠવાય છે. જો જુદા જુદા અણુઓ બાજુ બાજુમાં અધિશોષિત થયેલા હોય, તો તેઓ એકબીજા સાથે પ્રક્રિયા કરે જેને પરિણામે નવા અણુઓનું નિર્માણ થાય છે. આમ રચાયેલા અણુઓ સપાટી પરથી બાષ્પીભવન પામે જેથી તાજા પ્રક્રિયક અણુઓને સપાટી પૂરી પાડે.

આ સિદ્ધાંત સમજાવે છે કે પ્રક્રિયાને અંતે ઉદ્દીપકના દળમાં અને રાસાયણિક



આકૃતિ 5.3 : પ્રક્રિયા કરતાં અણુઓનું અધિશોષણ, મધ્યવર્તીનું નિર્માણ (બનાવટ) અને નીપજોનું અપશોષણ

સંઘટનમાં ફેરફાર થતો નથી અને તે અલ્પપ્રમાણમાં હોવા છતાં અસરકારક રહે છે. તેમ છતાં પણ આ સિદ્ધાંત ઉદ્દીપકીય પ્રવર્ધકો અને ઉદ્દીપકીય વિષના કાર્યને સમજાવી શકતા નથી.

ઘન ઉદ્દીપનની અગત્યની ખાસિયતો :

(a) *સક્રિયતા :*

ઉદ્દીપકની સક્રિયતા વિશેષ પ્રમાણમાં રાસાયણિક અધિશોષણની પ્રબળતા પર આધાર રાખે છે. પ્રક્રિયકો ઉદ્દીપક પર પ્રમાણમાં (reasonably) પ્રબળતાથી અધિશોષિત થવા જોઈએ. જેથી તે સક્રિય બને. વળી, તે એટલી બધી પ્રબળતાથી અધિશોષિત ન થવાં જોઈએ જેથી તેઓ ગતિશીલ રહે નહિ અને બીજા પ્રક્રિયક ઉદ્દીપકની સપાટી પર અધિશોષિત થવા માટે જગ્યા ન હોય. એ જાણવા મળ્યું છે કે હાઇડ્રોજીનેશન પ્રક્રિયામાં ઉદ્દીપકીય સક્રિયતા સમૂહ 5થી સમૂહ-11ના ધાતુ તત્ત્વો સાથે વધે છે. મહત્તમ સક્રિયતા આવર્ત કોષ્ટકના સમૂહ 7 - 9નાં તત્ત્વો દર્શાવે છે (ધોરણ-XI એકમ-3).

$$2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{Pt} 2H_2O(l)$$

(b) *વરણાત્મકતા (Selectivity) :*

ઉદ્દીપકની વરણાત્મકતા એટલે કે જ્યારે સમાન પ્રક્રિયા પરિસ્થિતિમાં અનેક નીપજો શક્ય હોય ત્યારે તેની ચોક્કસ નીપજ ઉત્પન્ન કરવાની દિશામાં લઈ જવાની ક્ષમતા. સમાન પ્રક્રિયકો માટે જુદા-જુદા ઉદ્દિપકોની વરણાત્મકતા જુદી-જુદી હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે, H_2 અને COથી શરૂઆત કરીને જો જુદા જુદા ઉદ્દીપકો વાપરીએ તો જુદી જુદી નીપજ મળે છે.

(i) $CO(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{Ni} CH_4(g) + H_2O(g)$

(ii) $CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow{Cu/ZnO-Cr_2O_3} CH_3OH(g)$

(iii) $CO(g) + H_2(g) \xrightarrow{Cu} HCHO(g)$

આથી એ અવલોકન કરી શકાય કે ઉદ્દીપકીય પ્રક્રિયા સ્વભાવે ખૂબ જ વરણાત્મક છે. એટલે કે કોઈ આપેલ ઉદ્દીપક કોઈ ખાસ પ્રક્રિયા માટે વર્તે છે અને બધી પ્રક્રિયાઓ માટે નહિ. આનો અર્થ એમ થાય છે કે એક પદાર્થ કોઈ એક પ્રક્રિયામાં ઉદ્દીપક તરીકે વર્તે છે, તે અન્ય પ્રક્રિયાઓને ઉદ્દીપીત કરવામાં નિષ્ફળ નીવડે.

5.2.3 ઝિયોલાઈટ વડે આકાર વરણાત્મક ઉદ્દીપન (Shape Selective Catalysis by Zeolites)

ઉદ્દીપકીય પ્રક્રિયાઓ જે ઉદ્દીપકની છિદ્ર રચના અને પ્રક્રિયક અને નીપજ અણુઓના કદ (size) પર આધાર રાખે છે. તેને **આકાર વરણાત્મક ઉદ્દીપન** કહે છે. ઝિયોલાઈટ સારા આકાર વરણાત્મક ઉદ્દીપક છે કારણ કે તેમની રચના મધપૂડા જેવી હોય છે તે ઍલ્યુમિનોસિલિકેટના સૂક્ષ્મછિદ્રો જેમને ત્રિ-પરિમાણીય જાળીદાર રચના હોવાથી

કેટલાક સિલિકૉન પરમાણુ ઍલ્યુમિનિયમ પરમાણુ વડે વિસ્થાપિત થાય છે અને Al-O-Si માળખું (frame work) આપે છે. ઝિયોલાઇટમાં ભાગ લેતી પ્રક્રિયાઓ પ્રક્રિયક અને નીપજ અણુઓના કદ અને આકાર ઉપરાંત ઝિયોલાઇટ છિદ્રો અને પોલાણ (cavity) પર આધાર રાખે છે. તે કુદરતમાં મળી આવે છે તેમજ ઉદ્દીપકીય વરણાત્મકતા માટે સાંશ્લેષિત સ્વરૂપ પણ મળે છે.

ઝિયોલાઇટના વિશાળ પાયા પર ઉદ્દીપક તરીકે ઉપયોગ પેટ્રોરસાયણ ઉદ્યોગમાં હાઇડ્રોકાર્બનના વિભંજન (cracking) અને સમઘટીકરણ (isomerisation) માટે થાય છે. પેટ્રોરસાયણ ઉદ્યોગમાં વપરાતો અગત્યનો ઝિયોલાઇટ ઉદ્દીપક ZSM-5 છે. તે આલ્કોહૉલનું નિર્જળીકરણ કરીને હાઇડ્રૉકાર્બન સંયોજનોનું મિશ્રણ બનાવે છે અને તેમનું સીધું જ ગેસોલીન(પેટ્રોલ)માં રૂપાંતર કરે છે.

5.2.4 ઉત્સેચક ઉદ્દીપન (Enzyme Catalysis)

ઉત્સેચકો જટિલ નાઇટ્રોજનયુક્ત કાર્બનિક સંયોજનો છે જે સજીવ વનસ્પતિ અને પ્રાણીઓ દ્વારા પેદા કરવામાં આવે છે. ખરેખર તો તેઓ ઉચ્ચ આણ્વીયદળ ધરાવતા પ્રોટીન અણુઓ છે અને પાણીમાં કલિલમય દ્રાવણ રચે છે. તે ઘણાં અસરકારક ઉદ્દીપકો છે, ઘણી બધી પ્રક્રિયાઓને ઉદ્દીપીત કરે છે ખાસ કરીને જે પ્રક્રિયાઓ કુદરતી પ્રક્રમ(પદ્ધતિ) સાથે સંકળાયેલ હોય છે. પ્રાણી તથા વનસ્પતિના શરીરમાં થતી ઘણી પ્રક્રિયાઓ જે જીવન-પ્રક્રમને જાળવી રાખે છે. તે બધી ઉત્સેચક દ્વારા ઉદ્દીપીત થાય છે. આમ, ઉત્સેચકો **જૈવરાસાયણિક ઉદ્દીપકો** તરીકે ઓળખાય છે અને આ પરિઘટના **જૈવરાસાયણિક ઉદ્દીપન** તરીકે ઓળખાય છે.

ઘણા ઉત્સેચકો જીવિત કોશોમાંથી શુદ્ધ સ્ફટિક સ્વરૂપે મેળવી શકાય છે. તેમ છતાં પ્રથમ ઉત્સેચકનું સંશ્લેષણ પ્રયોગશાળામાં 1969માં થયું હતું. નીચે ઉત્સેચક ઉદ્દીપીત પ્રક્રિયાઓના કેટલાક ઉદાહરણો આપેલા છે :

(i) *ખાંડનું વ્યુત્ક્રમણ :* ઇન્વર્ટેઝ ઉદ્દીપક ખાંડનું ગ્લુકોઝ અને ફ્રુક્ટોઝમાં પરિવર્તન કરે છે.

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{ઇન્વર્ટેઝ}} \underset{\text{ગ્લુકોઝ}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{ફ્રુક્ટોઝ}}{C_6H_{12}O_6(aq)}$$

(ii) *ગ્લુકોઝનું ઇથાઇલ આલ્કોહૉલમાં પરિવર્તન :* ઝાયમેઝ ઉદ્દીપક ગ્લુકોઝનું ઇથાઇલ આલ્કોહૉલ અને કાર્બન ડાયૉક્સાઇડમાં પરિવર્તન કરે છે.

$$\underset{\text{ગ્લુકોઝ}}{C_6H_{12}O_6(aq)} \xrightarrow{\text{ઝાયમેઝ}} 2\ \underset{\text{ઇથાઇલ આલ્કોહોલ}}{C_2H_5OH(aq)} + 2CO_2(g)$$

(iii) *સ્ટાર્ચનું માલ્ટોઝમાં પરિવર્તન :* ડાયાસ્ટેઝ ઉત્સેચક સ્ટાર્ચનું માલ્ટોઝમાં પરિવર્તન કરે છે.

$$\underset{\text{સ્ટાર્ચ}}{2(C_6H_{10}O_5)_n(aq)} + nH_2O(l) \xrightarrow{\text{ડાયાસ્ટેઝ}} \underset{\text{માલ્ટોઝ}}{nC_{12}H_{22}O_{11}(aq)}$$

(iv) *માલ્ટોઝનું ગ્લુકોઝમાં પરિવર્તન :* માલ્ટેઝ ઉત્સેચક માલ્ટોઝનું ગ્લુકોઝમાં રૂપાંતર કરે છે.

$$\underset{\text{માલ્ટોઝ}}{C_{12}H_{22}O_{11}(aq)} + H_2O(l) \xrightarrow{\text{માલ્ટેઝ}} \underset{\text{ગ્લુકોઝ}}{2C_6H_{12}O_6(aq)}$$

(v) *યૂરિયાનું એમોનિયા અને કાર્બન ડાયૉક્સાઇડમાં વિઘટન :* યુરેઝ ઉદ્દીપક આ વિઘટનને ઉદ્દીપીત કરે છે.

$$NH_2CONH_2(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{યુરેઝ}} 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

(vi) હોજરીમાં પેપ્સિન ઉદ્દીપક પ્રોટીનનું પેપ્ટાઇડમાં પરિવર્તન કરે છે. જ્યારે આંતરડાંમાં પેન્ક્રિયાટીક ટ્રિપ્સિન પ્રોટીનનું એમિનો ઍસિડમાં જળવિભાજન દ્વારા પરિવર્તન કરે છે.

(vii) *દૂધનું દહીંમાં પરિવર્તન :* તે ઉત્સેચકીય પ્રક્રિયા છે જે દહીંમાં રહેલા લેક્ટોબેસિલિ ઉત્સેચક વડે પ્રક્રિયા કરવામાં આવે છે.

કેટલીક અગત્યની ઉત્સેચકીય પ્રક્રિયાઓની સારાંશ કોષ્ટક 5.2માં દર્શાવેલો છે.

કોષ્ટક 5.2 : કેટલીક ઉત્સેચકીય પ્રક્રિયાઓ

ઉત્સેચક	સ્રોત	ઉત્સેચકીય પ્રક્રિયાઓ
ઇન્વર્ટેઝ	યીસ્ટ	સુક્રોઝ $\rightarrow$ ગ્લુકોઝ અને ફ્રુક્ટોઝ
ઝાયમેઝ	યીસ્ટ	ગ્લુકોઝ $\rightarrow$ ઇથાઇલ આલ્કોહૉલ અને કાર્બન ડાયૉક્સાઇડ
ડાયાસ્ટેઝ	માલ્ટ	સ્ટાર્ચ $\rightarrow$ માલ્ટોઝ
માલ્ટેઝ	યીસ્ટ	માલ્ટોઝ $\rightarrow$ ગ્લુકોઝ
યુરેઝ	સોયાબીન	યૂરિયા $\rightarrow$ એમોનિયા અને કાર્બન ડાયૉક્સાઇડ
પેપ્સીન	હોજરી	પ્રોટીન $\rightarrow$ એમિનો ઍસિડ

ઉત્સેચક ઉદ્દીપનની લાક્ષણિકતાઓ :

ઉત્સેચક ઉદ્દીપન તેની કાર્યક્ષમતામાં અદ્વિતીય છે અને ઉચ્ચ માત્રામાં વિશિષ્ટ છે. નીચેની લાક્ષણિકતાઓ ઉત્સેચકીય ઉદ્દીપનમાં નીચેની વિશિષ્ટતાઓ પ્રદર્શિત થાય છે :

(i) *ખૂબ જ વિશિષ્ટ કાર્યક્ષમ :* ઉત્સેચકનો એક અણુ પ્રક્રિયકના દસ લાખ અણુઓને પ્રતિમિનિટમાં રૂપાંતરિત કરી શકે છે.

(ii) *ઉચ્ચતમ વિશિષ્ટ સ્વભાવ(પ્રકૃતિ) :* દરેક ઉત્સેચક આપેલ પ્રક્રિયક માટે વિશિષ્ટ હોય છે. એટલે કે એક ઉદ્દીપક એક પ્રક્રિયા કરતાં વધુ પ્રક્રિયાને ઉદ્દીપીત કરી શકે નહિ. ઉદાહરણ તરીકે, યૂરિયાના જળવિભાજનમાં યુરેઝ ઉદ્દીપક માત્ર યૂરિયાનું જળવિભાજન કરે છે. તે બીજા કોઈ અમાઇડનું જળવિભાજન કરતું નથી.

(iii) *અનુકૂળતમ તાપમાને ઉચ્ચતમ સક્રિય :* ઉત્સેચક પ્રક્રિયાનો વેગ અમુક ચોક્કસ તાપમાને મહત્તમ બને છે જે તાપમાનને અનુકૂળતમ તાપમાન કહે છે. અનુકૂળતમ તાપમાનથી કોઈ પણ ઊંચા કે નીચા તાપમાને ઉત્સેચક સક્રિયતા ઘટે છે. અનુકૂળતમ તાપમાન ઉત્સેચકીય સક્રિયતા માટે 298-310 K તાપમાનના ગાળામાં હોય છે. માનવ શરીરનું તાપમાન 310 K હોવાથી તે ઉત્સેચક ઉદ્દીપકીય પ્રક્રિયાઓ માટે યોગ્ય રહે છે.

(iv) *અનુકૂળતમ pH હેઠળ ઉચ્ચતમ સક્રિય :* ઉત્સેચક ઉદ્દીપકીય પ્રક્રિયા અમુક pH મૂલ્યે મહત્તમ હોય છે અને આ pH મૂલ્યને અનુકૂળતમ pH કહે છે જે pH 5 - 7ની વચ્ચે હોય છે.

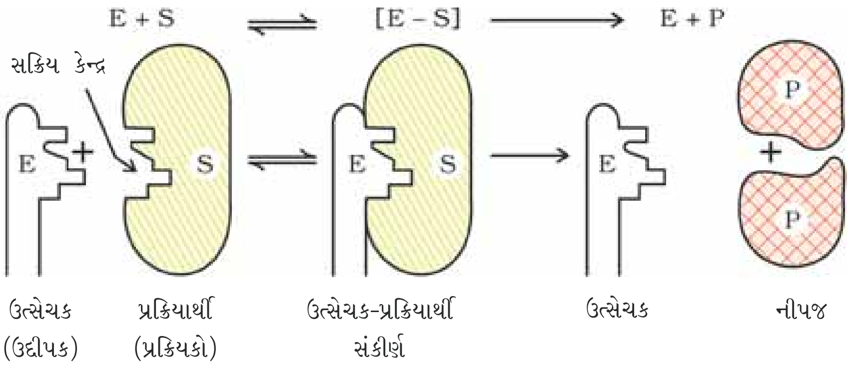
(v) *ઉત્તેજક અને સહઉત્સેચકની હાજરીમાં સક્રિયતા વધે છે :* ઉત્સેચકીય સક્રિયતા કેટલાક પદાર્થો જેને સહ-ઉત્સેચક કહેવામાં આવે છે તેની હાજરીમાં ઉત્સેચકીય સક્રિયતા વધે છે. આવા પદાર્થોનો સહ-ઉત્સેચક કહેવામાં આવે છે. એ નોંધવામાં આવ્યું છે કે જ્યારે બિન-પ્રોટિન(વિટામિન)નું અલ્પપ્રમાણ ઉત્સેચક સાથે હાજર હોય તો ઉત્સેચકીય સક્રિયતા નોંધપાત્ર રીતે વધે છે.

ઉત્તેજકો **(activators)** સામાન્ય રીતે Na^+, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} વગેરે જેવા ધાત્વીય આયનો હોય છે. આ ધાત્વીય આયનો જ્યારે ઉત્સેચક અણુઓ સાથે નિર્બળ રીતે બંધિત હોય છે ત્યારે તેમની ઉત્સેચકીય સક્રિયતા વધારે છે. એમાઇલેઝ સોડિયમ ક્લોરાઇડ એટલે કે Na^+ આયનની હાજરીમાં ઉદ્દીપકીય રીતે ખૂબ જ સક્રિય હોય છે.

(vi) *નિરોધકો અને વિષ(poison)ની અસર :* સામાન્ય ઉદ્દીપકની જેમ, ઉત્સેચક કેટલાક પદાર્થોની હાજરીમાં નિરોધન પામે છે અથવા વિષ-ઝેરીકરણ પામે છે. નિરોધકો અથવા વિષ ઉત્સેચક સપાટી પર સક્રિય ક્રિયાશીલ (functional) સમૂહ સાથે પારસ્પરિક ક્રિયા કરે છે અને તે ઉત્સેચકની ઉદ્દીપકીય સક્રિયતાને ઘટાડી નાંખે છે અથવા સંપૂર્ણપણે નાશ કરે છે. ઘણા ઔષધનો ઉપયોગ શરીરમાં ઉત્સેચક નિરોધકો તરીકેની તેમની ક્રિયા સાથે સંબંધ ધરાવે છે.

ઉત્સેચક ઉદ્દીપનની ક્રિયાવિધિ :

ઉત્સેચકોના કલિલમય કણોની સપાટી પર ઘણા છિદ્રો (cavities) રહેલા હોય છે. આ છિદ્રો લાક્ષણિક આકારના હોય છે અને $-NH_2$, -COOH, -SH, -OH વગેરે સક્રિય સમૂહ ધરાવતા હોય છે.



આકૃતિ 5.4 : ઉત્સેચક ઉદ્દીપીત પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ

ખરેખર તો આ ઉત્સેચક કણોની સપાટી પરના સક્રિય કેન્દ્રો હોય છે. પ્રક્રિયક (પ્રક્રિયાર્થી) (અવસ્તર) (substrate)ના અણુઓ જેમને પૂરક (complementary) આકાર હોય છે તે આ છિદ્રોમાં જેમ તાળામાં કૂંચી (ચાવી) ગોઠવાય છે તેવી જ રીતે ગોઠવાય છે. સક્રિય સમૂહની હાજરીને કારણે સક્રિયકૃત સંકીર્ણ રચાય છે જે પછીથી વિઘટિત થાય છે અને નીપજો આપે છે.

આમ ઉત્સેચક ઉદ્દીપીત પ્રક્રિયાઓને નીચેના બે તબક્કામાં આગળ વધતી પ્રક્રિયાઓ ગણી શકાય.

તબક્કો 1 : પ્રક્રિયાર્થી (અવસ્તર) સાથે ઉત્સેચકનું બંધન અને સક્રિયકૃત સંકીર્ણની રચના.

$$E + S \rightarrow ES^{\neq}$$

તબક્કો 2 : નીપજના નિર્માણ(બનાવટ)માં સક્રિયકૃત સંકીર્ણનું વિઘટન.

$$ES^{\neq} \rightarrow E + P$$

5.2.5 ઉદ્યોગોમાં ઉદ્દીપકો (Catalysts in Industry)

ઉદ્યોગોમાં ઉદ્દીપકોની ઉપયોગિતા વિશેના વિચારના અનુસંધાનમાં કેટલાક અગત્યના પ્રૌદ્યોગિક (technical) ઉદ્દીપકીય પ્રક્રમોની યાદી કોષ્ટક 5.3માં સમાવિષ્ટ કરેલ છે.

કોષ્ટક 5.3 : કેટલાક ઔદ્યોગિક ઉદ્દીપકીય પ્રક્રમો

પ્રક્રમ	ઉદ્દીપક
1. એમોનિયાની બનાવટ માટેની હેબર વિધિ $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$	ખૂબ જ ઝીણું કરેલ આયર્ન, પ્રવર્ધક તરીકે મોલિબ્ડેનમ, પરિસ્થિતિ (conditions) : 200 bar દબાણ અને 723 - 773 K તાપમાન. હાલમાં આયર્ન ઑક્સાઇડ, પોટૅશિયમ ઑક્સાઇડ અને ઍલ્યુમિનાના મિશ્રણનો ઉપયોગ થાય છે.
2. નાઇટ્રિક ઍસિડના ઉત્પાદન માટેનો ઑસ્વાલ્ડ પ્રક્રમ $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$ $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ $4NO_2(g) + 2H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4HNO_3(aq)$	પ્લેટિનાઇઝ્ડ એસ્બેસ્ટોસ, તાપમાન 573 K.
3. સલ્ફ્યુરિક ઍસિડના ઉત્પાદન માટેનો સંપર્ક પ્રક્રમ $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$ $SO_3(g) + H_2SO_4(aq) \rightarrow H_2S_2O_7(l)$ ધૂમાયમાન (oleum) $H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \rightarrow 2H_2SO_4(aq)$	પ્લેટિનાઇઝ્ડ એસ્બેસ્ટોસ અથવા વેનેડિયમ પેન્ટૉક્સાઇડ (V_2O_5), તાપમાન 673 - 723 K.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

5.4 હેબર વિધિમાં હાઇડ્રોજન મિથેનની NiO ઉદ્દીપકની હાજરીમાં વરાળ સાથેની પ્રક્રિયાથી મેળવવામાં આવે છે. આ પ્રક્રિયા વરાળ પુનરર્ચના (reforming) તરીકે ઓળખાય છે. શા માટે જ્યારે એમોનિયા હેબર વિધિથી મેળવવામાં આવે છે ત્યારે CO ને દૂર કરવું જરૂરી છે ?

5.5 એસ્ટરનું જળવિભાજન શરૂઆતમાં ધીમું હોય છે અને થોડાક સમય પછી ઝડપી શા માટે થાય છે ?

5.6 ઉદ્દીપન પ્રક્રિયામાં અપશોષણનું શું કાર્ય છે ?

5.3 કલિલ (Colloids)

આપણે એકમ 2માં અભ્યાસ કર્યો કે દ્રાવણો સમાંગ પ્રણાલી છે. આપણે એ પણ જાણીએ છીએ કે રેતીને પાણીમાં હલાવીએ તો નિલંબન (suspension) આપે છે. જે ધીમે ધીમે સમય સાથે બેસી જાય છે. નિલંબન અને દ્રાવણો બંને ચરમ (extremes) વચ્ચે આપણે વિશાળ સમૂહોની પ્રણાલી જેને કલિલમય પરિક્ષેપન અથવા સામાન્ય રીતે કલિલ કહીએ છીએ તે મળે છે.

કલિલ વિષમાંગ પ્રણાલી છે જેમાં એક પદાર્થ પરિક્ષેપિત કલા (dispersed phase) ખૂબ ઝીણા કણો સ્વરૂપે અને બીજો પદાર્થ જેને પરિક્ષેપન માધ્યમ (disperson medium) કહીએ છીએ તે હોય છે.

દ્રાવણ અને કલિલ વચ્ચેનો આવશ્યક તફાવત કણોના કદનો છે. દ્રાવણોમાં ઘટક કણો આયન અથવા નાના કણો સ્વરૂપે હોય છે જ્યારે કલિલમાં, પરિક્ષેપિત કલા એક બૃહદકણ (macromolecule) (જેમ કે પ્રોટીન અથવા સાંશ્લેષિત પોલિમર) અથવા ઘણા પરમાણુઓ, આયનો કે અણુઓનો સમુચ્ચય હોય છે. કલિલમય કણો સાદા કણો કરતાં મોટાં હોય છે પણ એટલા નાના હોય છે કે નિલંબિત રહે છે. તેમના વ્યાસનો ગાળો (range) 1થી 1000 nm (10^{-9} to 10^{-6} m)ની વચ્ચે હોય છે.

કલિલમય કણોને પ્રતિ એકમ દળે ઘણું વિશાળ પૃષ્ઠ ક્ષેત્રફળ તેમના નાના કદને પરિણામે હોય છે. એક 1 cm બાજુવાળો સમઘન વિચારો. તેનું કુલ સપાટી ક્ષેત્રફળ 6 cm^2 છે. જો તેને સમાન રીતે 10^{12} સમઘનમાં વિભાજિત કરવામાં આવે તો સમઘન મોટા કલિલમય કણોના જેટલું થશે અને તેનું કુલ સપાટી ક્ષેત્રફળ 60,000 cm^2 અથવા 6 m^2 થશે. આ વિશાળ સપાટી ક્ષેત્રફળ કલિલના કેટલાક વિશિષ્ટ ગુણધર્મો તરફ દોરે છે જેની આ એકમમાં આગળ ઉપર ચર્ચા કરવામાં આવશે.

5.4 કલિલનું વર્ગીકરણ (Classification of Colloids)

કલિલનું વર્ગીકરણ નીચેનાં અભિલક્ષણોના આધારે કરવામાં આવે છે :

(i) પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમની ભૌતિક અવસ્થા.

(ii) પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ વચ્ચેની પારસ્પારિક ક્રિયાના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર.

(iii) પરિક્ષેપિત કલાના કણોના પ્રકાર પર.

5.4.1 પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમની ભૌતિક અવસ્થા પર આધારિત વર્ગીકરણ (Classification Based on Physical State of Dispered Phase and Dispersion Medium)

પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ ઘન, પ્રવાહી કે વાયુ છે તેના આધારે આઠ પ્રકારની કલિલ પ્રણાલી શકય છે. એક વાયુ બીજા વાયુ સાથે ભળે ત્યારે સમાંગ મિશ્રણ બનાવે છે અને તેથી તે કલિલમય પ્રણાલી નથી. જુદા જુદા કલિલો અને તેમના વિશિષ્ટ નામ સાથેની યાદી કોષ્ટક 5.4માં આપેલ છે.

કોષ્ટક 5.4 : કલિલ પ્રણાલીના પ્રકાર

પરિક્ષેપિત કલા	પરિક્ષેપન માધ્યમ	કલિલનો પ્રકાર	ઉદાહરણ
ઘન	ઘન	ઘન સોલ	કેટલાક રંગીનકાચ અને જેમ સ્ટોન
ઘન	પ્રવાહી	સોલ	રંગ અને કોષદ્રવ્ય
ઘન	વાયુ	એરોસોલ	ધુમાડો અને ધૂળ
પ્રવાહી	ઘન	જેલ (gel)	ચીઝ, બટર, જેલી
પ્રવાહી	પ્રવાહી	પાયસ (ઇમલ્ઝન)	દૂધ, વાળ (હેર) ક્રીમ, માખણ
પ્રવાહી	વાયુ	એરોસોલ	ધુમ્મસ, ધૂમ્ર, વાદળ, જંતુનાશક સ્પ્રે
વાયુ	ઘન	ઘન સોલ	પ્યુમિસ પથ્થર, ફોમ રબર
વાયુ	પ્રવાહી	ફીણ (Foam)	ફીણ, કશા (whipped) ક્રીમ, સાબુનું ફીણ

ઘણી જાણીતી વ્યાપારિક પેદાશો અને કુદરતી વસ્તુઓ કલિલ છે. ઉદાહરણ તરીકે કશા (whipped) ક્રીમ ફીણ છે જે પ્રવાહીમાં પરિક્ષેપિત વાયુ છે. અગ્નિશામક ફીણ એરોપ્લેનના ઉતરાણ વખતના આપત્તિકાળ સમયે વપરાય છે તે પણ કલિલમય પ્રણાલી છે. મોટા ભાગના જૈવીય દ્રવ (પાણીમાં પરિક્ષેપિત ઘન) જલીય સોલ છે. કોઈ વિશિષ્ટ કોશમાં પ્રોટીન, ન્યુક્લિક ઍસિડ કલિલમય કદના કણો છે જે આયન અને નાના અણુઓના જલીય દ્રાવણમાં પરિક્ષેપિત હોય છે.

કોષ્ટક 5.4માં આપેલ કલિલના જુદા જુદા પ્રકારમાંથી વધુ જાણીતા **સોલ** (પ્રવાહીમાં ઘન), **જેલ** (ઘનમાં પ્રવાહી) અને **પાયસ** (ઇમલ્ઝન) (પ્રવાહીમાં પ્રવાહી) છે. આ એકમમાં આપણે માત્ર સોલ અને પાયસની ચર્ચા કરીશું. વળી, એ પણ દર્શાવવું જોઈએ કે પરિક્ષેપન માધ્યમ પાણી હોય તો સોલને એક્વાસોલ અથવા હાઇડ્રોસોલ કહે છે અને જો પરિક્ષેપન માધ્યમ આલ્કોહૉલ હોય, તો તેને આલ્કોસોલ કહે છે. આ પ્રમાણે બીજા દર્શાવી શકાય.

5.4.2 પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ વચ્ચેની પારસ્પરિક પ્રક્રિયાના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર આધારિત વર્ગીકરણ (Classification Based on Nature of Interaction Between Dispersed Phase and Dispersion Medium)

પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ વચ્ચે પારસ્પરિક ક્રિયાના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર આધારિત કલિલમય સોલ બે વિભાગમાં વિભાજિત કરેલા છે. જે **દ્રવઅનુરાગી** (દ્રાવક આકર્ષિત) અને **દ્રવવિરાગી** (દ્રાવક અપાકર્ષિત). જો પાણી પરિક્ષેપન માધ્યમ હોય તો વપરાતા પર્યાયો જળઅનુરાગી અને જળવિરાગી છે :

(i) *દ્રવઅનુરાગી કલિલ :* દ્રવઅનુરાગી શબ્દનો અર્થ થાય છે કે પ્રવાહી-ચાહક કલિલમય સોલ જે ગુંદર, જીલેટિન, સ્ટાર્ચ, રબર વગેરે જેવા પદાર્થોને યોગ્ય પ્રવાહી(પરિક્ષેપન માધ્યમ)માં મિશ્ર કરતાં ખૂબ જ સહેલાઈથી મળતા સોલને દ્રવઅનુરાગી સોલ કહે છે. આ સોલની અગત્યની લાક્ષણિકતા એ છે કે જો પરિક્ષેપન માધ્યમને પરિક્ષેપિત કલામાંથી અલગ કરવામાં આવે (માનો કે બાષ્પીભવન), ત્યારે સોલ પરિક્ષેપન માધ્યમ સાથે ફરીવાર મિશ્ર કરીને પુનઃરચિત કરી શકાય છે. આથી જ આ સોલને **પરિવર્તનીય સોલ** કહેવામાં આવે છે. વળી, આ સોલ ઘણા જ સ્થાયી હોય છે અને સહેલાઈથી અગાઉની ચર્ચા પ્રમાણે સ્કંદન પામતા નથી.

(ii) *દ્રવવિરાગી કલિલ :* દ્રવવિરાગી શબ્દનો અર્થ થાય છે પ્રવાહી - વિરાગી (ધિક્કાર-hating) ધાતુઓ, તેના સલ્ફાઇડ વગેરે જેવા પદાર્થો જ્યારે પરિક્ષેપન માધ્યમમાં મિશ્ર કરવામાં આવે છે ત્યારે, કલિલમય સોલ બનાવતા નથી. તેમના કલિલમય સોલ વિશિષ્ટ પદ્ધતિઓ દ્વારા જ બનાવી શકાય છે. (આગળ ઉપર ચર્ચા કર્યા પ્રમાણે). આવા સોલને દ્રવવિરાગી સોલ કહે છે. આ સોલ થોડા પ્રમાણમાં વિદ્યુતવિભાજ્ય ઉમેરતાં અથવા ગરમ કરતાં અથવા હલાવવાથી ઝડપથી અવક્ષેપિત થાય છે (સ્કંદન પામે છે). આથી તેઓ સ્થાયી નથી. વળી, એકવાર અવક્ષેપિત થયા પછી, ફરી પાછા પરત કલિલમય સોલ પરિક્ષેપન માધ્યમ ઉમેરવા છતાં પણ મેળવી શકાતા નથી. આથી, આ સોલને **અપ્રતિવર્તીય સોલ** કહે છે. દ્રવવિરાગી સોલને સાચવવા કરવા માટે સ્થાયીકારક પ્રક્રિયકોની જરૂર પડે છે.

5.4.3 અવક્ષેપિત કલાના કણોના પ્રકાર પર આધારિત વર્ગીકરણ બહુઆણ્વીય, વિરાટ (બૃહદ) આણ્વીય, અને સમુચ્ચયિત કલિલ (Classification Based on Type of Particales of the Dispersed phase, Multimolecular, Macromolecular and Associated Colloids)

પરિક્ષેપિત કલાના કણોના પ્રકાર પર આધારિત કલિલો બહુઆણ્વીય, વિરાટ આણ્વીય અને સમુચ્ચયિત કલિલો તરીકે વર્ગીકૃત કરવામાં આવેલ છે.

(i) *બહુ આણ્વીય કલિલ :* પદાર્થના નાના કણો અથવા વિપુલ પ્રમાણમાં અણુઓનું વિલયન કરતાં તેઓ એકબીજા સાથે સમુચ્ચયથી ભેગા થઈને કલિલ કણોના કદ (1 - 1000 nm) માપના અણુઓ બનાવે છે. આ રીતે રચાતી સ્પિસીઝને બહુઆણ્વીય કલિલ કહે છે. ઉદાહરણ તરીકે, ગોલ્ડ સોલ ઘણા પરમાણુ ધરાવતા જુદા જુદા કદના કણો ધરાવે છે. સલ્ફર સોલ હજાર અથવા વધારે S_8 સલ્ફર અણુઓના કણો ધરાવે છે.

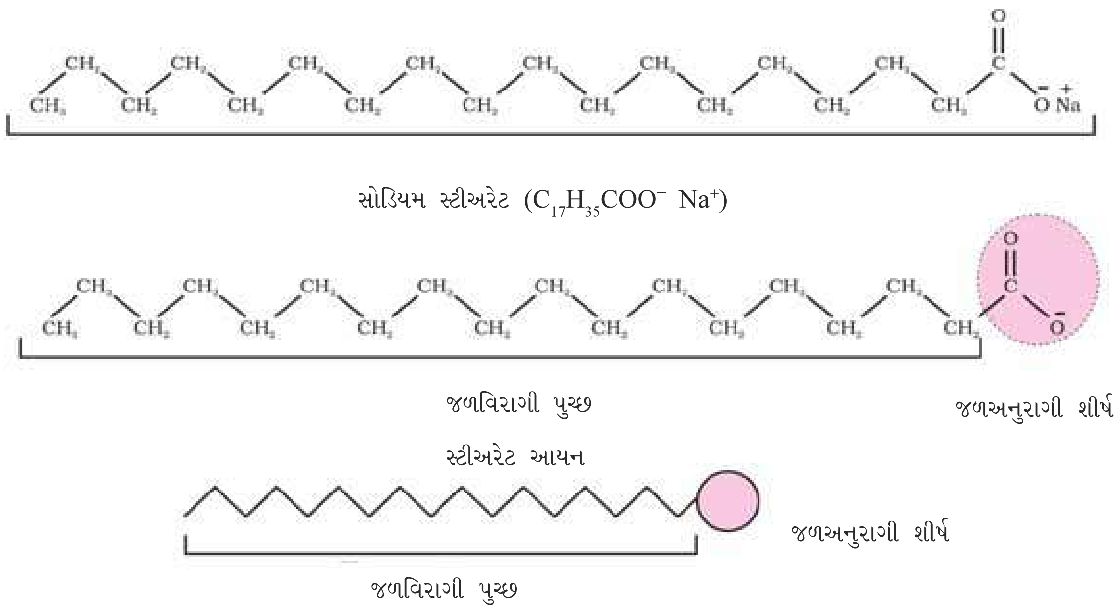
(ii) *વિરાટ આણ્વીય કલિલ :* વિરાટ અણુઓ (એકમ 15) યોગ્ય દ્રાવકમાં દ્રાવણ બનાવે છે જેમાં વિરાટ અણુઓનું કદ કલિલમયના કદના ગાળામાં હોય છે.

આવી પ્રણાલીને વિરાટ આણ્વીય કલિલ કહેવામાં આવે છે. આ કલિલ ઘણા જ સ્થાયી હોય છે અને ઘણી બાબતોમાં સાચા દ્રાવણને મળતાં (resemble) આવે છે. કુદરતી રીતે ઉદ્ભવતા વિરાટ અણુઓમાં સ્ટાર્ચ, સેલ્યુલોઝ, પ્રોટીન અને ઉત્સેચકનો સમાવેશ થાય છે અને માનવસર્જિત વિરાટ અણુઓમાં પૉલિથીન, નાયલોન, પૉલિસ્ટાયરીન, સાંશ્લેષિત રબર વગેરે છે.

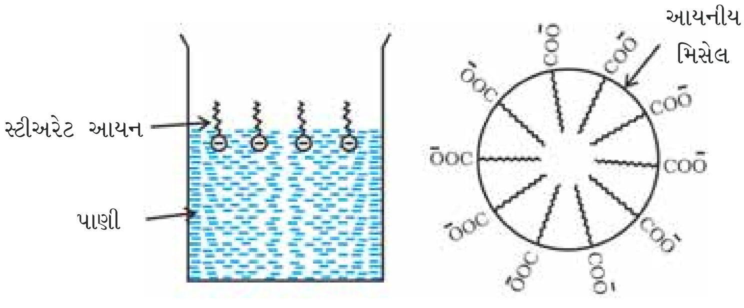
(iii) *સમુચ્ચયિત કલિલ (મિસેલ) :* આ કેટલાક એવા પદાર્થો છે જે નિમ્ન સાંદ્રતાએ સામાન્ય પ્રબળ વિદ્યુતવિભાજ્ય તરીકે વર્તે છે. પરંતુ ઊંચી સાંદ્રતાએ સમુચ્ચયની રચનાને કારણે કલિલમય વર્તણૂક દર્શાવે છે. આ રીતે રચાયેલા સમુચ્ચયિત કણોને **મિસેલ** કહેવામાં આવે છે. તેઓ **સમુચ્ચયિત કલિલ** તરીકે પણ ઓળખાય છે. મિસેલની રચના અમુક ખાસ તાપમન કરતાં ઊંચા તાપમાને જ થાય છે. જેને **ક્રાફ્ટ (Kraft) તાપમાન (T_k)** કહે છે અને અમુક ખાસ સાંદ્રતાથી ઊંચી સાંદ્રતાએ જેને **ક્રાંતિક મિસેલ સાંદ્રતા (CMC)** કહેવામાં આવે છે. મંદન કરતાં, આ કલિલ પરત વ્યક્તિગત આયનમાં ફેરવાય છે. પૃષ્ઠસક્રિય પદાર્થો જેવા કે, સાબુ અને સાંશ્લેષિત ડિટરજન્ટનો આ વર્ગમાં સમાવેશ થાય છે. સાબુ માટે CMC 10^{-4}થી 10^{-3} mol L^{-1} છે. આ કલિલ બંને દ્રવવિરાગી અને દ્રવઅનુરાગી ભાગો ધરાવે છે. મિસેલ 100 અણુ કે વધારે અણુઓ ધરાવે છે.

મિસેલ રચનાની ક્રિયાવિધિ :

આપણે સાબુના દ્રાવણનું ઉદાહરણ લઈએ. સાબુ ઉચ્ચ ફેટી ઍસિડના સોડિયમ અથવા પોટૅશિયમ ક્ષારના દ્રાવણ છે અને તેને $RCOONa^+$ (જેમ કે, સોડિયમ સ્ટીઅરેટ $CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+$ દર્શાવી શકાય. જે ઘણા લાટા (bar) સાબુના સંઘટક તરીકે હોય છે). પાણીમાં ઓગાળવામાં આવે ત્યારે તે $RCOO^-$ અને Na^+ આયનોમાં વિયોજિત થાય છે. $RCOO^-$ આયન બે ભાગ ધરાવે છે - લાંબી હાઇડ્રોકાર્બન શૃંખલા R (જેને અધ્રુવીય 'પુચ્છ' પણ કહેવામાં આવે છે). જે જળવિરાગી (પાણી-અપાકર્ષણ) અને ધ્રુવીય સમૂહ (COO^-) (જેને ધ્રુવીય આયનીય શીર્ષ કહેવામાં આવે છે) જે જળઅનુરાગી (પાણી આકર્ષિત) છે.



આકૃતિ 5.5 : સ્ટીઅરેટ આયનના જળવિરાગી અને જળઅનુરાગી ભાગ



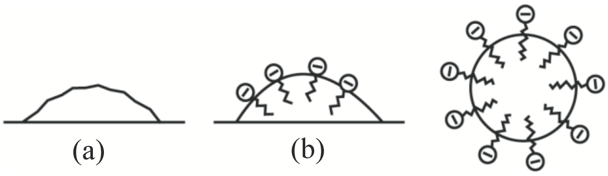
આકૃતિ 5.6 : (a) સાબુની નીચી સાંદ્રતાએ પાણીની સપાટી પર સ્ટીઅરેટ આયનની ગોઠવણી.
(b) સાબુની ક્રાંતિક મિસેલ સાંદ્રતાએ, સ્ટીઅરેટ આયનની પાણીની સપાટી પર (આયનીય મિસેલ) સ્ટીઅરેટ આયનની ગોઠવણી.

$RCOO^-$ આયન સપાટી પર તેમના COO^- સમૂહ સાથે પાણીમાં હાજર હોય છે અને હાઈડ્રોકાર્બન શૃંખલા R તેનાથી દૂર રહેલ હોય છે અને સપાટી પર રહે છે. પરંતુ ક્રાંતિક મિસેલ સાંદ્રતાએ ઋણાયન દ્રાવણના જથ્થા તરફ ખેંચાયેલ રહે છે અને સમુચ્ચય થાય છે અને હાઈડ્રોકાર્બન શૃંખલા સાથે ગોળાકાર આકારના બને છે, શૃંખલા ગોળાના કેન્દ્ર તરફની દિશામાં હોય છે. જ્યારે COO^- ભાગ ગોળાની બાહ્ય સપાટી પર રહેલા હોય છે. આ પ્રમાણે રચાતો સમુચ્ચય 'આયનીય મિસેલ' તરીકે ઓળખાય છે. આ મિસેલ આવા 100 જેટલા આયનો ધરાવે છે.

તે જ પ્રમાણે, પ્રક્ષાલકોની બાબતમાં જેમ કે, સોડિયમ લોરિલ સલ્ફેટ $CH_3(CH_2)_{11}SO_4^-Na^+$, ધ્રુવીય સમૂહ – SO_4^- લાંબી હાઈડ્રોકાર્બન શૃંખલા સાથે હોય છે. આથી અહિંયા થતી મિસેલ રચના સાબુમાં થતી રચના જેવી જ હોય છે.

સાબુની સ્વચ્છીકરણ ક્રિયા :

આગળ જણાવ્યું છે કે મિસેલ જળવિરાગી હાઈડ્રોકાર્બન - કેન્દ્રિય કોર(core)ની જેમ રહેલ છે. સાબુની સ્વચ્છીકરણ ક્રિયા હકીકતમાં એ છે કે સાબુના અણુઓ તેલના ટીપાં આસપાસ એવી મિસેલ રચના કરે છે જેથી સ્ટીઅરેટ આયનનો જળવિરાગી ભાગ તૈલીબિંદુમાં હોય છે અને જળઅનુરાગી ભાગ ગ્રીઝના બિંદુની બહાર કેશની જેમ પ્રક્ષેપિત હોય છે (આકૃતિ 5.7). ધ્રુવીય સમૂહ પાણી સાથે પારસ્પરિક ક્રિયા કરી શકે છે તેથી સ્ટીઅરેટ આયન વડે ઘેરાયેલ તૈલીબિંદુ પાણીમાં ખેંચાઈ આવે છે અને ગંદી સપાટી પરથી દૂર થાય છે. આથી સાબુ પાયસીકરણમાં અને તેલ તથા ચરબીને ધોઈ નાંખવામાં મદદ કરે છે. ગોલિકાની આજુબાજુનું ઋણ ભારિત ઢાંકણ (sheath) તેમને એકઠા થઈને સમુચ્ચય બનાવવામાં રોકે છે.



આકૃતિ 5.7 : (a) કાપડ પર ગ્રીઝ (b) ગ્રીઝના નાના બિંદુની આજુબાજુ સ્ટીઅરેટ આયનની ગોઠવણી (c) સ્ટીઅરેટ આયન વડે ઘેરાયેલા ગ્રીઝના નાના બિંદુઓ (મિસેલ રચાઈ છે.)

5.4.4 કલિલની બનાવટ (Preparation of Colloids)

કલિલ બનાવવાની કેટલીક અગત્યની પદ્ધતિઓ નીચે આપેલ છે :

(a) રાસાયણિક પદ્ધતિઓ :

કલિલમય દ્રાવણો રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓથી બનાવી શકાય જેથી અણુઓનું નિર્માણ દ્વિવિઘટન, ઑક્સિડેશન - રિડક્શન અથવા જળવિભાજનથી મેળવી શકાય. આ કણો સમુચ્ચય પામે છે અને પરિણામે સોલનું નિર્માણ થાય છે.

$$As_2O_3 + 3H_2S \xrightarrow{\text{દ્વિવિઘટન}} As_2S_3(sol) + 3H_2O$$

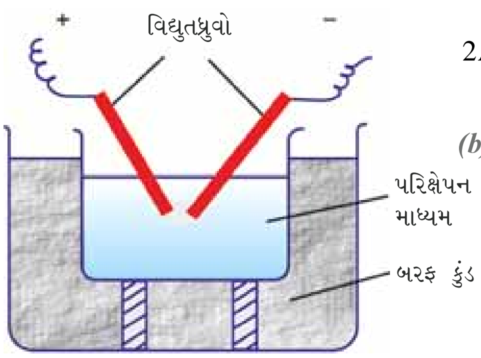
$$SO_2 + 2H_2S \xrightarrow{\text{ઑક્સિડેશન}} 3S(sol) + 2H_2O$$

$$2AuCl_3 + 3HCHO + 3H_2O \xrightarrow{\text{રિડક્શન}} 2Au(sol) + 3HCOOH + 6HCl$$

$$FeCl_3 + 3H_2O \xrightarrow{\text{જળવિભાજન}} Fe(OH)_3(sol) + 3HCl$$

(b) વિદ્યુતીય વિઘટન (disintegration) અથવા બ્રેડિગની (Bredig's) ચાપ (arc) પદ્ધતિ :

આ પદ્ધતિમાં પરિક્ષેપન અને સંઘનન સમાવિષ્ટ છે ધાતુના કલિલમય સોલ જેવાં કે ગોલ્ડ, સિલ્વર, પ્લેટિનમ વગેરે આ પદ્ધતિથી બનાવી શકાય. આ પદ્ધતિમાં પરિક્ષેપન માધ્યમમાં ડૂબાડેલા ધાતુના બે વિદ્યુતધ્રુવો વચ્ચે વિદ્યુતીય ચાપ અથડાવવામાં (struck) આવે છે (આકૃતિ 5.8). ઉત્પન્ન થયેલી સખત ગરમી ધાતુનું બાષ્પાયન કરે છે જે પછીથી કલિલ કદના કણોમાં સંઘનન થઈ કલિલની રચના કરે છે.



આકૃતિ 5.8 : બ્રેડિગની ચાપ પદ્ધતિ

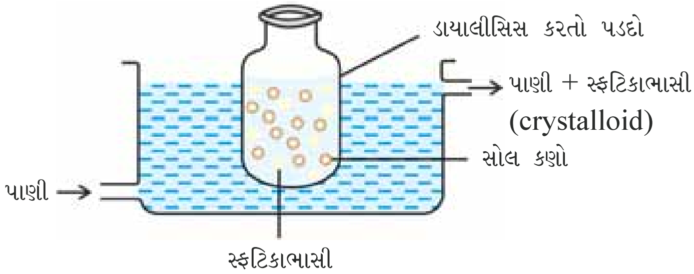
(c) *પેપ્ટીકરણ :*

પેપ્ટીકરણની એવી વ્યાખ્યા કરી શકાય કે અવક્ષેપને કલિલ કણોમાં રૂપાંતર કરવાનો પ્રક્રમ કે જેમાં અવક્ષેપને વિદ્યુતવિભાજ્યના અલ્પપ્રમાણની હાજરીમાં પરિક્ષેપન માધ્યમ સાથે હલાવવામાં આવે છે. આ હેતુ માટે વપરાતા વિદ્યુતવિભાજ્યને પેપ્ટીકરણકર્તા કહેવામાં આવે છે. આ પદ્ધતિ સામાન્ય રીતે તાજા બનાવેલા અવક્ષેપને કલિલમય સોલમાં પરિવર્તિત કરવા માટે થાય છે.

પેપ્ટીકરણ દરમિયાન અવક્ષેપ વિદ્યુતવિભાજ્યના કોઈ આયનને સપાટી પર અધિશોષિત કરે છે. તેથી અવક્ષેપ પર ધન કે ઋણ ભાર વિકાસ પામે છે અને છેવટે તે તૂટીને કલિલના કદ જેટલા નાના કણોમાં ફેરવાય છે. તમે વિભાગ 5.4.6માં શીર્ષક ''કલિલ કણો પર વીજભાર''માં ઘન કણો પર વીજભારની પ્રાપ્તિની ઘટના અને તેના પરિક્ષેપન વિષે અભ્યાસ કરશો.

5.4.5 કલિલમય દ્રાવણનું શુધ્ધીકરણ (Purification of Colloidal Solution)

જ્યારે કલિલમય દ્રાવણ બનાવવામાં આવે છે ત્યારે સામાન્ય રીતે તે વિદ્યુતવિભાજ્યનું વધુ પ્રમાણ ધરાવે છે તથા કેટલીક દ્રાવ્ય અશુદ્ધિઓ પણ હોય છે. કલિલમય દ્રાવણની સ્થાયીતા માટે વિદ્યુતવિભાજ્યનું અલ્પપ્રમાણ જરૂરી હોય છે પરંતુ વધારે પ્રમાણ સ્કંદન કરે છે. આથી એટલા માટે જરૂરી છે કે તેમની સાંદ્રતા ઘટાડીને યોગ્ય પ્રમાણમાં કરવામાં આવે. આ પ્રક્રમ જેનાથી અશુધ્ધિઓને નિમ્નતમ જથ્થામાં ઘટાડાય છે તેને કલિલમય દ્રાવણના શુધ્ધીકરણ તરીકે ઓળખાય છે. કલિલમય દ્રાવણનું શુધ્ધીકરણ નીચેની પદ્ધતિઓથી કરી શકાય છે.

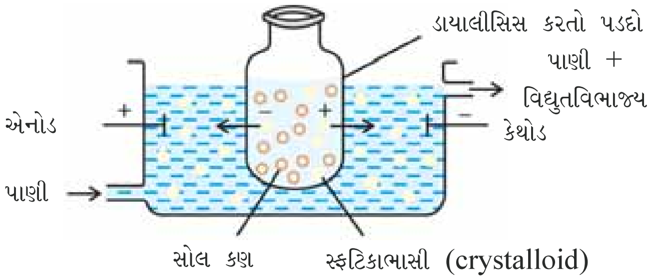


આકૃતિ 5.9 : પારશ્લેષણ અથવા ડાયાલીસિસ

(i) *પારશ્લેષણ અથવા ડાયાલીસિસ :* આ પદ્ધતિમાં ઓગળેલ પદાર્થનું કલિલમય દ્રાવણમાંથી દૂર કરવા માટે યોગ્ય પડદા મારફતે પ્રસરણ કરવામાં આવે છે. કણો (આયનો અથવા વધુ નાના અણુઓ) સાચા દ્રાવણમાંના આયનો, પ્રાણીજ પડદા (bladder) અથવા પાર્ચમેન્ટ પત્ર અથવા સેલોફેન શીટ કોથળી-બ્લેડરમાંથી પસાર થાય છે પરંતુ કલિલમય કણો પસાર થઈ શકતાં નથી. ડાયાલીસિસ માટે આ પડદા વાપરી શકાય છે. આ હેતુ માટે વપરાયેલ સાધનને પારશ્લેષક (ડાયાલાઈઝર) કહે છે. યોગ્ય પડદાવાળી બેગ જેમાં કલિલમય દ્રાવણ ભરીને એક પાત્રમાં લટકાવવામાં આવે છે અને તેનામાંથી તાજું પાણી સતત રીતે પસાર કરવામાં આવે છે (આકૃતિ 5.9). અણુઓ અને આયનો બહારના પાણીમાં પડદા મારફતે પ્રસરણ પામે છે અને શુદ્ધ કલિલ બેગમાં રહી જાય છે.

(ii) *વિદ્યુતીય-ડાયાલીસિસ :* સામાન્ય રીતે, ડાયાલીસિસ ઘણી ધીમી પ્રક્રિયા છે જો અશુદ્ધ કલિલમય દ્રાવણમાં માત્ર વિદ્યુતવિભાજ્યની અશુદ્ધિ હોય તો તેને વિદ્યુતીય ક્ષેત્ર લાગુ પાડી વધુ ઝપડથી શુદ્ધ કરી શકાય છે. આથી આવી પદ્ધતિને વિદ્યુતીય ડાયાલીસિસ નામ આપવામાં આવેલ છે. કલિલમય દ્રાવણને યોગ્ય પડદાવાળી બેગમાં અંદર ભરવામાં આવે છે જ્યારે શુદ્ધ પાણી બહારની બાજુ રાખવામાં આવે છે. વિદ્યુતધ્રુવો તે પાત્રમાં ફીટ કરેલા હોય છે જે આકૃતિ 5.10માં દર્શાવેલ છે. કલિલમય દ્રાવણમાં હાજર આયનો સ્થળાંતર પામે છે અને એકબીજાથી વિરુદ્ધ વિદ્યુતધ્રુવો તરફ ખસે છે.

(iii) *અલ્ટ્રાફિલ્ટ્રેશન (સૂક્ષ્મગાળણ) :* અલ્ટ્રાફિલ્ટ્રેશન એવી પ્રક્રિયા છે જેમાં કલિલમય દ્રાવણના દ્રાવક અને દ્રાવ્યને અલગ કરવામાં આવે છે. આ સાધનમાં ખાસ રીતે તૈયાર કરેલા ફિલ્ટર હોય છે. જે કલિલમય દ્રાવણ સિવાય બધા જ પદાર્થો માટે પારગમ્ય હોય છે. કલિલમય કણો સામાન્ય ફિલ્ટર પેપરમાંથી પસાર થઈ જાય કારણ કે તેના છિદ્રો ઘણા મોટા હોય છે. ફિલ્ટર પેપરમાંના છિદ્રો કોલોડિયન દ્રાવણમાં સંસેચિત કરી છિદ્રો નાના બનાવી શકાય છે જેથી કલિલમય દ્રાવણના કણો પસાર થતાં નથી. સામાન્ય કોલોડિયન 4 % નાઇટ્રોસેલ્યુલોઝનું આલ્કોહૉલ અને ઈથરના મિશ્રણમાં દ્રાવણ છે. અલ્ટ્રાફિલ્ટર પેપર કોલોડીયન દ્રાવણમાં



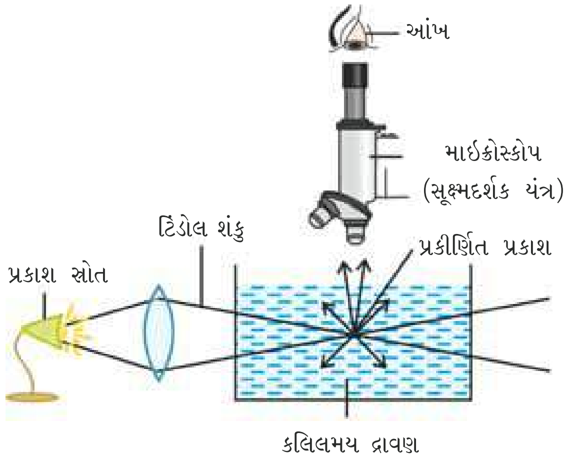
આકૃતિ 5.10 : વિદ્યુતીય ડાયાલીસિસ

ડુબાડી રાખી ફોર્માલ્ડિહાઈડથી સખત બનાવી અને છેવટે સૂકવીને બનાવી શકાય. આમ, અલ્ટ્રાફિલ્ટર પેપરનો ઉપયોગ કરીને કલિલમય કણોને અન્ય પદાર્થોથી અલગ કરી શકાય છે. અલ્ટ્રાફિલ્ટ્રેશન ધીમો પ્રક્રમ છે. પ્રક્રમને ઝડપી બનાવવા માટે, ચૂસણ (સક્શન), અથવા દબાણ લાગુ પાડવામાં આવે છે. કલિલમય કણો અલ્ટ્રાફિલ્ટર પેપર પર રહી જાય છે અને તેમને તાજા પરિક્ષેપન માધ્યમ (દ્રાવક) સાથે ઘુમાવવામાં આવે છે જેથી શુદ્ધ કલિલમય દ્રાવણ મળે.

5.4.6 કલિલમય દ્રાવણના ગુણધર્મો (Properties of Colloidal Solutions)

કલિલમય દ્રાવણ દ્વારા દર્શાવાતા જુદા જુદા ગુણધર્મોનું નીચે વર્ણન કરવામાં આવેલ છે.

(i) *સંખ્યાત્મક ગુણધર્મો :* કલિલમય કણો ખૂબ મોટા સમુચ્ચય હોવાથી કલિલમય દ્રાવણમાંના કણોની સંખ્યા સાચા દ્રાવણની સરખામણીની દૃષ્ટિએ ઘણા ઓછા હોય છે. આથી, તેના સંખ્યાત્મક ગુણધર્મો (અભિસરણ દબાણ, બાષ્પદબાણમાં ઘટાડો, ઠારબિંદુમાં અવનયન અને ઉત્કલનબિંદુમાં ઉન્નયન) સમાન સાંદ્રતા ધરાવતા સાચા દ્રાવણ દ્વારા દર્શાવાતા આ જ ગુણોના મૂલ્યો પ્રમાણમાં ઓછી માત્રામાં હોય છે.



આકૃતિ 5.11 : ટિંડોલ અસર

(ii) *ટિંડોલ (Tyndall) અસર :* જો સમાંગ દ્રાવણને અંધારામાં મૂકી પ્રકાશની દિશામાં અવલોકન કરવામાં આવે તો તે સ્વચ્છ દેખાય છે અને જો તેને પ્રકાશના પુંજની દિશાના કાટખૂણેથી અવલોકન કરવામાં આવે તો તે સંપૂર્ણપણે કાળી દેખાય છે. કલિલ દ્રાવણનુ આ જ રીતે અવલોકન કરવામાં આવે, તો પ્રેષિત પ્રકાશ વડે પસાર થતા કિરણના કાટખૂણે જોતાં લગભગ સ્વચ્છ અથવા પારભાસક જણાય છે પરંતુ તે મંદથી તીવ્ર દુધ્ધિલ (translucent) દેખાય છે એટલે કે પુંજનો માર્ગ વાદળી પ્રકાશથી પ્રદીપ્ત થાય છે. આ અસર સૌપ્રથમ ફેરાડે અને ત્યારબાદ ટિંડોલ વડે વિગતવાર અભ્યાસ કરવામાં આવેલ છે અને તેને ટિંડોલ અસર નામ આપવામાં આવ્યું. પ્રકાશના તે તેજસ્વી શંકુને ટિંડોલ શંકુ (આકૃતિ 5.11). ટિંડોલ અસરનું કારણ એ હકીકતને લીધે છે કે કલિલમય કણો પ્રકાશનું અવકાશમાં બધી જ દિશામાં પ્રકીર્ણન (scattering) કરે છે. આ પ્રકીર્ણન કલિલમય પરિક્ષેપનમાં પુંજના માર્ગને પ્રદીપ્ત કરે છે.

ટિંડોલ અસરનું અવલોકન સીનેમા હૉલમાં ચલચિત્રના પ્રક્ષેપણ દરમિયાન ત્યાં હાજર ધૂળ તથા ધુમાડાને લીધે પ્રકીર્ણન પામે છે. ટિંડોલ અસર જ્યારે નીચેની બે માત્ર શરતો સંતોષાય છે ત્યારે જ અવલોકિત થાય છે :

(i) ઉપયોગમાં લેવાયેલ પ્રકાશની તરંગલંબાઈ કરતાં પરિક્ષેપિત કણોના વ્યાસ વધુ નાના ન હોવા જોઈએ.

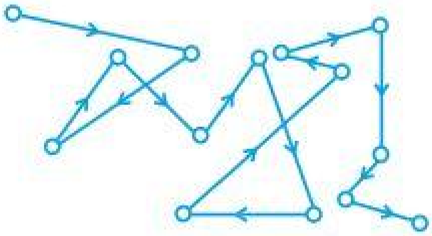
(ii) પરિક્ષેપિત કલાના અને પરિક્ષેપન માધ્યમના વક્રીભવન ઘાતાંક (indices) મોટી માત્રામાં અલગ પડતા હોવા જોઈએ.

ટિંડોલ અસરનો ઉપયોગ કલિલમય અને સાચા દ્રાવણ વચ્ચે વિભેદન કરવા માટે થાય છે. ઝિગમોન્ડી (Zsigmondy) એ 1903માં ટિંડોલ અસરનો ઉપયોગ એક સાધન જેને અલ્ટ્રામાઈક્રોસ્કોપ કહેવામાં આવે છે તેની રચના માટે કરેલો. પ્રકાશનું તીવ્ર પુંજ કાચના પાત્રમાં લીધેલ કલિલમય દ્રાવણ પર ફોક્સ (focus) કર્યું. ત્યારબાદ પ્રકાશના ફોક્સનું પુંજના માર્ગથી કાટખૂણે સૂક્ષ્મદર્શકયંત્ર (માઈક્રોસ્કોપ) વડે અવલોકન કરવામાં આવ્યું. વ્યક્તિગત કલિલમય કણ કાળી ભૂમિ (background) પર તેજસ્વી તારા જેવા દેખાયા, અલ્ટ્રામાઈક્રોસ્કોપ ખરેખર કલિલમય કણોને દૃશ્યમાન કરતાં નથી. પરંતુ તેમના વડે પ્રકીર્ણન થયેલ પ્રકાશનું અવલોકન કરીએ છીએ. આમ અલ્ટ્રામાઈક્રોસ્કોપ કલિલમય કણોના માપ (કદ) અને આકાર વિશે કોઈ માહિતી પૂરી પાડતું નથી.

(iii) *રંગ :* કલિલમય દ્રાવણનો રંગ પરિક્ષેપિત કણોથી પ્રકીર્ણન પામેલા પ્રકાશની તરંગલંબાઈ પર આધાર રાખે છે. પ્રકાશની તરંગલંબાઈ વળી કણોના માપ (કદ) અને સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર આધાર રાખે છે. કલિલમય કણોના રંગ વળી

અવલોકનકાર કઈ રીતે પ્રકાશ મેળવે છે તેના પ્રમાણે બદલાય છે. ઉદાહરણ તરીકે દૂધ અને પાણીનું મિશ્રણ પરાવર્તિત પ્રકાશ દ્વારા વાદળી દેખાય છે અને પ્રેષિત (transmitted) પ્રકાશથી જોતાં લાલ રંગનું દેખાય છે. ઝીણા ગોલ્ડ સોલની રંગ લાલ હોય છે; જેમ કણોનું માપ (કદ) વધે છે તેમ તે જાંબલી પછી વાદળી અને છેવટે સોનેરી દેખાય છે.

(iv) *બ્રાઉનિયન (Brownian) ગતિ :* જ્યારે કલિલમય દ્રાવણને શક્તિશાળી અલ્ટ્રામાઇક્રોસ્કોપ વડે જોવામાં આવે છે ત્યારે કલિલમય કણો દશ્યમાન ક્ષેત્રના સમગ્ર ક્ષેત્રમાં વાંકી-ચૂકી (zig-zag) ગતિની અવસ્થામાં હોવાનું દેખાય છે. આ ગતિ સૌપ્રથમ બ્રિટિશ વનસ્પતિશાસ્ત્રી (botanist) રોબર્ટ બ્રાઉન (Robert Brown) વડે અવલોક્તિ કરવામાં આવેલી અને તેથી બ્રાઉનિયન ગતિ તરીકે ઓળખાય છે (આકૃતિ 5.12) આ ગતિ કલિલના સ્વભાવ(પ્રકૃતિ)થી સ્વતંત્ર છે પરંતુ કણના માપ (કદ) અને દ્રાવણની સ્નિગ્ધતા પર આધાર રાખે છે. માપ (કદ) જેટલું વધારે નાનું અને સ્નિગ્ધતા જેટલી વધારે ઓછી તેટલી વધારે ઝડપી ગતિ.



આકૃતિ 5.12 : બ્રાઉનિયન ગતિ

બ્રાઉનિયન ગતિની સમજણનું કારણ એમ છે કે પરિક્ષેપન માધ્યમના અણુઓ વડે કણો પરનો અસંતુલિત બોમ્બમારો (bombardment). બ્રાઉનિયન ગતિને વિલોડન (stirring) અસર હોય છે જે કણોને ઠરવા (settle) દેતા નથી અને સોલની સ્થાયીતા માટે જવાબદાર છે.

(v) *કલિલમય કણો પર વીજભાર :* કલિલમય કણો હંમેશાં વીજભાર ધરાવે છે. આપેલ કલિલમય દ્રાવણમાંના બધા જ કણો પર એકસરખો વીજભાર હોય છે અને તે ધન અથવા ઋણ હોઈ શકે છે. કેટલાક સામાન્ય સોલ તેમના કણો પરના વીજભાર સાથે નીચે દર્શાવવામાં આવ્યા છે.

ધનભારિત સોલ	ઋણભારિત સોલ
જળયુક્ત ધાત્વીય ઑક્સાઇડ, જેમ કે, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, $CrO_3 \cdot xH_2O$ અને $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ વગેરે	ધાતુઓ : જેમ કે, કૉપર, સિલ્વર ગોલ્ડ સોલ
બેઝિક ડાયસ્ટફ જેમ કે, મિથિલિન બ્લ્યુ સોલ	ધાત્વીય સલ્ફાઇડ જેમ કે, As_2S_3, Sb_2S_3, CdS સોલ
હિમોગ્લોબીન (લોહી)	ઍસિડ ડાયસ્ટફ જેમ કે, ઈયોસીન, કોંગોરેડ સોલ
ઑક્સાઇડ જેમ કે, TiO_2 સોલ	સ્ટાર્ચ, ગુંદર, જીલેટીન, માટી, ચારકોલ વગેરેના સોલ

કલિલકણો પર સમાન અને સરખા વીજભારની હાજરી કલિલમય દ્રાવણની સ્થાયીતા માટે મોટે ભાગે જવાબદાર હોય છે. કારણ કે વીજભારિત કણો જે સમાન ભારવાળા હોય તો તેમની વચ્ચેના અપાકર્ષણીય બળો જ્યારે તેઓ એકબીજાની નજીક આવે છે ત્યારે સંમિલિત (coalescing) અથવા સમુચ્ચયિત થતાં રોકે છે.

સોલ કણો પરનો વીજભાર એક અથવા વધુ કારણોને લીધે હોય છે જેમકે, ધાતુઓના વિદ્યુતીય વિસર્જન દરમિયાન સોલ કણો વડે ઇલેક્ટ્રૉન ગ્રહણ (capture), દ્રાવણમાંથી આયનોનું પસંદગીયુક્ત અધિશોષણ અને/અથવા વિદ્યુતીય દ્વિસ્તરના સૂત્રણ (formulation) છે. સોલ કણો પર ઉદ્ભવતો વીજભાર આયનોના પસંદગીયુક્ત અધિશોષણ દ્વારા નીચે મુજબ વર્ણવી શકાય છે.

સોલના કણો ધનમય અથવા ઋણમય આયનો વડે પસંદગીકાર અધિશોષણને કારણે ધનભાર અથવા ઋણભાર પ્રાપ્ત કરે છે. જો બે કે વધારે આયનો પરિક્ષેપન

માધ્યમમાં હાજર હોય તો કલિલમય કણોના સમાન આયનોનું પસંદગીયુક્ત અધિશોષણ સામાન્ય રીતે થાય છે. આને નીચેના ઉદાહરણો લઈને સમજાવી શકાય.

(a) જ્યારે સિલ્વર નાઈટ્રેટનું અતિમંદ દ્રાવણ પોટૅશિયમ આયોડાઈડના અતિમંદ દ્રાવણમાં ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે, અવક્ષેપિત સિલ્વર આયોડાઈડ પરિક્ષેપન માધ્યમમાંથી આયોડાઈડ આયનનું અધિશોષણ કરે છે અને ઋણભારિત કલિલમય દ્રાવણ પરિણમે છે. જ્યારે KIના દ્રાવણને $AgNO_3$ના દ્રાવણમાં ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે ધનભારિત સોલ પરિણમે છે કારણ કે પરિક્ષેપન માધ્યમમાંથી Ag^+ આયનનું અધિશોષણ થાય છે.

AgI / I^- ઋણભારિત AgI/Ag^+ ધનભારિત

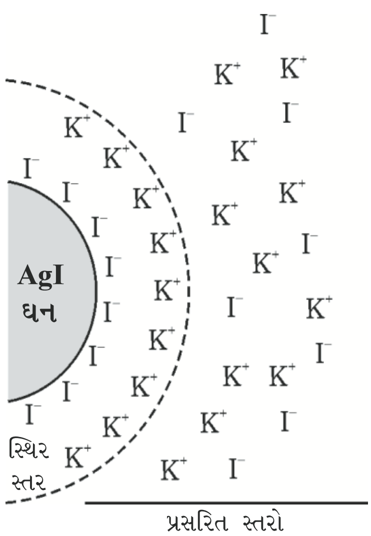
(b) જો $FeCl_3$ને વધુ પ્રમાણમાં ગરમ પાણીમાં ઉમેરવામાં આવે તો જળયુક્ત ફેરિક ઑક્સાઈડનો ધનભારિત સોલ મળે છે જે Fe^{3+} આયનના અધિશોષણને કારણે હોય છે. જો ફેરિક ક્લોરાઈડ NaOHમાં ઉમેરવામાં આવે તો ઋણભારિત સોલ મળે છે જે OH^- આયનના અધિશોષણને કારણે હોય છે.

$Fe_2O_3 \cdot xH_2O/Fe^{3+}$ ધનભારિત $Fe_2O_3 \cdot xH_2O/OH^-$ ઋણભારિત

ઉપર દર્શાવ્યા પ્રમાણે કલિલમય કણની સપાટી પર ધન અથવા ઋણભાર પસંદગીયુક્ત અધિશોષણને કારણે મેળવે છે. આ સ્તર માધ્યમમાંથી વિરોધી આયનોને આકર્ષે છે અને બીજું સ્તર રચે છે જે નીચે દર્શાવેલ છે.

$AgI / I^- K^+$ AgI/Ag^+I^-

કલિલમય કણોની આસપાસ આ બંને એકબીજાથી વિરોધી સ્તરોના સંયોગીકરણને હેલ્મહોલ્ટ્ઝ (Helmholtz) વિદ્યુતીય દ્વિસ્તર કહેવાય છે. આધુનિક ખ્યાલો પ્રમાણે આયોનોનું પ્રથમ સ્તર સખત રીતે ધારણ કરાયેલ છે અને તેને સ્થિર (fixed) સ્તર કહે છે. જ્યારે બીજું સ્તર છે તે ગતિશીલ (mobile) હોય છે જેને પ્રસરણ (diffusion) સ્તર કહે છે. આકૃતિ 5.3 દ્વિસ્તરરચના દર્શાવે છે. ભારનું અલગીકરણ પોટૅન્શિયલની બેઠક (રચના) (seat) છે, તેથી દ્વિસ્તરના સ્થિર (fixed) અને પ્રસરિત સ્તરો પરના વિરુદ્ધ વીજભારને લીધે આ સ્તરો પર પોટૅન્શિયલમાં તફાવત પરિણમે છે. જે કેપેસીટર (capacitor)માં ઉદ્ભવતા પોટૅન્શિયલ તફાવતની જેમ જ છે. સ્થિર (fixed) સ્તર અને વિરુદ્ધવીજભારના પ્રસરિત સ્તર વચ્ચેના પોટૅન્શિયલ તફાવતને **વીજગતિક (electrokinetic) પોટૅન્શિયલ અથવા ઝીટા (zeta) પોટૅન્શિયલ** કહેવામાં આવે છે.

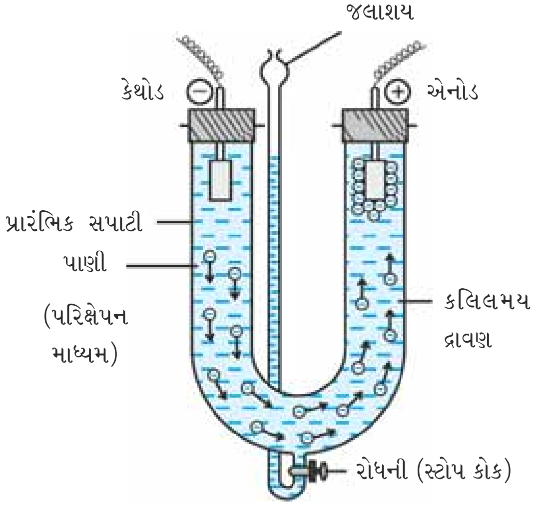


આકૃતિ 5.13 : દ્વિસ્તરનું નિર્માણ

જો અદ્રાવ્ય પદાર્થો (અવક્ષેપ)ના બે કણો પાસે દ્વિસ્તર ન હોય તો તે પૂરતા નજીક આવે છે અને વાન્ ડર વાલ્સ આકર્ષણ બળો તેમને ખેંચી જકડી રાખે છે. આકૃતિ 5.13માં દર્શાવ્યા મુજબ જ્યારે કણો પાસે દ્વિસ્તર હોય તો એકંદર અસર હેઠળ કણો એકબીજાને અપાકર્ષિત કરી વધારે અંતરથી જુદા પાડે છે. આ અપાકર્ષણ તેમના નજીક આવવાના અભિગમને રોકે છે. તેઓ પરિક્ષેપિત રહે છે અને કલિલ સ્થાયી બને છે.

સોલમાં વધુ વિદ્યુતવિભાજ્ય ઉમેરતાં પ્રસરિત દ્વિસ્તરને રોકે છે અને ઝિટા પોટૅન્શિયલ ઘટાડે છે. તે કણો વચ્ચેના સ્થિરવિદ્યુતીય અપાકર્ષણને વધુ પ્રમાણમાં ઘટાડે છે અને કલિલ અવક્ષેપિત થાય છે. આ કારણે કલિલ વિરુદ્ધ વીજભાર ધરાવતા આયનો પ્રત્યે વિશિષ્ટ રીતે સંવેદનશીલતા ધરાવે છે.

(vi) વિદ્યુતકણ સંચલન (Electrophoresis) : કલિલમય કણો પર ભારનું અસ્તિત્વ વિદ્યુતકણ સંચલન પ્રયોગથી સાબિત કરી શકાય છે. કલિલમય દ્રાવણમાં ડૂબાડેલા બે પ્લેટિનમ ધ્રુવો વચ્ચે વિદ્યુત પોટૅન્શિયલ પ્રયુક્ત કરવામાં આવે છે ત્યારે કલિલમય કણો એક અથવા બીજા ધ્રુવ તરફ ખસે છે. પ્રયુક્ત વિદ્યુત પોટૅન્શિયલ હેઠળ કલિલમય કણોના હેરફેર(movement)ને વિદ્યુતકણ સંચલન કહે છે.



આકૃતિ 5.14 : વિદ્યુતકણ સંચલન

ધનભારયુક્ત કણ કેથોડ તરફ જ્યારે ઋણભારયુક્ત કણ એનોડ તરફ ખસે છે. આને નીચેની પ્રાયોગિક ગોઠવણીને આધારે નિર્દેશિત કરી શકાય (આકૃતિ 5.14).

વિદ્યુત કણ સંચલન એટલે કે કણોની હેરફેરને કેટલીક યોગ્ય રીતથી (means) રોકવામાં આવે છે ત્યારે, એવું અવલોકન કરવામાં આવે છે કે પરિક્ષેપન માધ્યમ વિદ્યુતીય ક્ષેત્રમાં ખસવાનું શરૂ કરે છે. આ પરિઘટનાને **વિદ્યુતપરાસરણ (વિદ્યુત અભિસરણ) (electroosmosis)** કહેવામાં આવે છે.

(vii) સ્કંદન અથવા અવક્ષેપન : જળવિરાગી સોલની સ્થાયીતા કલિલ કણો પરના વીજભારની હાજરીને કારણે હોય છે. જો કોઈ કારણસર વીજભાર દૂર કરવામાં આવે તો કણો એકબીજાની નજીક આવશે અને સમુચ્ચય રચશે (અથવા સ્કંદન પામશે) અને ગુરુત્વબળ હેઠળ તે નીચે બેસી જશે (ઠરી જશે).

કલિલમય કણોનું બેસી જવાની (ઠરી જવાની) પ્રક્રિયા સોલનું સ્કંદન અથવા અવક્ષેપન કહેવાય છે.

જળવિરાગી સોલનું સ્કંદન નીચેની રીતે કરી શકાય છે :

(i) *વિદ્યુતકણ સંચલન વડે :* કલિલમય કણ વિરુદ્ધ વીજભારવાળા વિદ્યુતધ્રુવ તરફ ખસે છે અને વિભારિત થાય છે અને અવક્ષેપન પામે છે.

(ii) *બે વિરુદ્ધ વીજભારવાળા સોલને મિશ્ર કરતાં :* જ્યારે બે વિરુદ્ધ વીજભારવાળા સોલને લગભગ સરખા પ્રમાણમાં મિશ્ર કરવામાં આવે છે ત્યારે તેમના વીજભારનું તટસ્થીકરણ થાય છે અને અંશતઃ અથવા સંપૂર્ણપણે અવક્ષેપન પામે છે. જળયુક્ત ફેરિક ઑક્સાઇડ સોલ (ધનભારિત સોલ) અને આર્સેનિયસ સલ્ફાઇડ(ઋણભારિત સોલ)ને મિશ્ર કરતાં તેમને અવક્ષેપ સ્વરૂપમાં લાવે છે. આ પ્રકારના સ્કંદનને પારસ્પરિક (mutual) સ્કંદન કહે છે.

(iii) *ઉકાળતાં :* જ્યારે સોલને ઉકાળવામાં આવે છે ત્યારે અધિશોષિત સ્તર ખલેલ પામે છે જેને કારણે પરિક્ષેપન માધ્યમના અણુઓ સાથે અથડામણ વધી જાય છે. આ કણો પરનો વીજભાર ઘટાડે છે અને છેવટે અવક્ષેપન તરફ દોરાય છે.

(iv) *દીર્ઘસ્થાયી (persistent) પારશ્લેષણ (ડાયાલીસિસ) :* લાંબા સમય સુધીનું ડાયાલીસિસ કરવાથી હાજર વિદ્યુતવિભાજ્યની અલ્પ માત્રા લગભગ દૂર થાય છે અને કલિલ અસ્થાયી બને છે અને છેવટે સ્કંદન પામે છે.

(v) *વિદ્યુતવિભાજ્યના ઉમેરણથી :* જ્યારે વિદ્યુતવિભાજ્યનું વધુ પ્રમાણ ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે કલિલમય કણો અવક્ષેપન પામે છે. આનું કારણ એ છે કે કલિલ તેના પોતાનામાં હાજર રહેલા વીજભારથી વિરુદ્ધ વીજભાર ધરાવતા કણો સાથે પારસ્પરિક ક્રિયા કરે છે. આને પરિણામે વીજભારનું તટસ્થીકરણ થાય છે જે તેમના સ્કંદન તરફ દોરી જાય છે. જે આયન કણો પરના વીજભારને તટસ્થ કરવા માટે જવાબદાર છે તેને સ્કંદનકર્તા આયન કહે છે. ઋણાયન ધનવીજભાર ધરાવતા સોલનું અવક્ષેપન કરે છે તેમજ ધનાયન ઋણવીજભાર ધરાવતા સોલનું અવક્ષેપન કરે છે.

સામાન્ય રીતે એવું નોંધવામાં આવ્યું છે કે ઉમેરેલા ઉર્ણીતકર્તા આયન(flocculating ion)ની સંયોજકતા જેટલી વધારે (ઊંચી) તેટલી વધારે અવક્ષેપન કરવાની શક્તિ (power). આને હાર્ડી-શુલ્ઝ (Hardy Schulze) નિયમ કહે છે. ઋણભારિત સોલના સ્કંદનમાં ઉર્ણીતકર્તાની શક્તિનો ક્રમ $Al^{3+} > Ba^{2+} > Na^{+}$

એ જ પ્રમાણે ધનભારિત સોલના સ્કંદનમાં ઉર્ણીતકર્તાની શક્તિનો ક્રમ $[Fe(CN)_6]^{4-} > PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^{-}$

બે કલાકમાં સોલના અવક્ષેપન માટે જરૂરી વિદ્યુતવિભાજ્યની મિલિમોલ પ્રતિલિટર એકમમાં નિમ્ન સાંદ્રતાને સ્કંદન મૂલ્ય કહે છે. જેટલા ઓછા જથ્થાની જરૂર પડે તેટલી વધારે આયનની સ્કંદનશક્તિ.

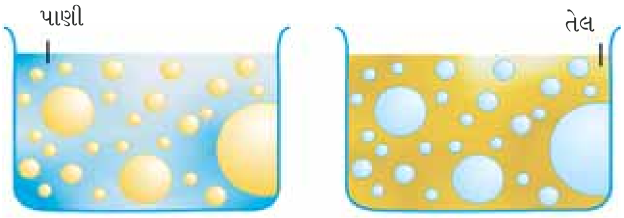
દ્રવઅનુરાગી સોલનું સ્કંદન :
દ્રવઅનુરાગી સોલની સ્થાયીતા માટે બે પરિબળો જવાબદાર છે. આ પરિબળો છે કલિલનો વીજભાર અને દ્રાવક-યોજન (solvation). જ્યારે આ બંને પરિબળો દૂર કરવામાં આવે છે ત્યારે દ્રવઅનુરાગી સોલનું અવક્ષેપન થઈ શકે છે. આને (i) વિદ્યુત વિભાજ્ય ઉમેરીને અને (ii) યોગ્ય દ્રાવક ઉમેરીને કરી શકાય છે. જ્યારે આલ્કોહૉલ કે એસિટોન જેવા દ્રાવક જળઅનુરાગી સોલમાં ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે પરિક્ષેપિત કલાનું નિર્જળીકરણ થાય છે આ પરિસ્થિતિમાં વિદ્યુતવિભાજ્યનું થોડુંક પ્રમાણ સ્કંદન લાવી શકે છે.

કલિલનું સંરક્ષણ :
દ્રવઅનુરાગી સોલ દ્રવવિરાગી સોલ કરતાં વધારે સ્થાયી છે. આ હકીકતનું કારણ છે કે દ્રવઅનુરાગી કલિલ વિપુલ પ્રમાણમાં જળયોજિત હોય છે એટલે કે કલિલમય કણો જે પ્રવાહીમાં તેઓ પરિક્ષેપિત થયેલા હોય છે તે પ્રવાહીના ઢાંકણથી (sheath) ઢંકાયેલા (covered) હોય છે.

દ્રવઅનુરાગી કલિલને દ્રવવિરાગી કલિલના સંરક્ષણનો વિશિષ્ટ (unique) ગુણધર્મ હોય છે. જ્યારે દ્રવઅનુરાગી સોલને દ્રવવિરાગી સોલમાં ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે દ્રવઅનુરાગી કણો દ્રવવિરાગી કણોની ચોપાસ એક સ્તરની રચના કરે છે અને આમ જલવિરાગી સોલનું વિદ્યુત વિભાજ્યથી સંરક્ષણ કરે છે. દ્રવઅનુરાગી કણો આ હેતુ માટેના ઉપયોગને સંરક્ષક કલિલ કહે છે.

5.5 પાયસ (Emulsion)

આ પ્રવાહી - પ્રવાહી કલિલમય પ્રણાલી છે એટલે કે ઝીણા ભૂકા જેવા સૂક્ષ્મબિંદુ-(droplet)નું બીજા પ્રવાહીમાં પરિક્ષેપન. બે અદ્રાવ્ય અથવા અંશતઃ દ્રાવ્ય પ્રવાહી લેવામાં આવે, તો એક પ્રવાહીનું બરછટ (coarse) પરિક્ષેપન મળે છે તેને પાયસ (ઇમલ્શન) કહે છે. સામાન્ય રીતે, બે માંથી એક પ્રવાહી પાણી હોય છે. પાયસના બે પ્રકાર છે. (i) પાણીમાં પરિક્ષેપિત તેલ (O/W પ્રકાર) અને (ii) તેલમાં પરિક્ષેપિત પાણી (W/O પ્રકાર).



આકૃતિ 5.15 : પાયસના પ્રકાર

પ્રથમ પ્રણાલીમાં પાણી પરિક્ષેપન માધ્યમ તરીકે વર્તે છે. આ પ્રકારના પાયસના ઉદાહરણોમાં દૂધ અને લોપી (વેનિશિંગ) (vanising) ક્રીમ છે. દૂધમાં પ્રવાહી ચરબી પાણીમાં પરિક્ષેપિત હોય છે. બીજી પ્રણાલીમાં, તેલ પરિક્ષેપન માધ્યમ તરીકે વર્તે છે. આ પ્રકારમાં સામાન્ય ઉદાહરણોમાં માખણ અને ક્રીમ છે.

પાણીમાં તેલનું પાયસ અસ્થાયી હોય છે અને કેટલીક વખત મૂકી રાખવાથી બે સ્તરમાં અલગ પડી જાય છે. પાયસના સ્થાયીકરણ માટે ત્રીજો ઘટક જેને પાયસીકારક કહેવામાં આવે છે તે સામાન્ય રીતે ઉમેરવામાં આવે છે. પાયસીકારક નિલંબિત કણો અને માધ્યમ વચ્ચે અંતરાપૃષ્ઠીય (interfacial) ફિલ્મ રચે છે. O/W પાયસ માટે મુખ્ય પાયસીકારક પ્રોટીન, ગુંદર, કુદરતી અને કૃત્રિમ સાબુ વગેરે છે. જ્યારે W/O પાયસ માટે ચરબીયુક્ત ઍસિડના ધાત્વીયક્ષાર, લાંબી શૃંખલાવાળા આલ્કોહૉલ, દીપકાજલ (lampblack) વગેરે છે.

પાયસને પરિક્ષેપન માધ્યમના કોઈ પણ જથ્થાથી મંદ કરી શકાય છે. બીજી બાજુ પરિક્ષેપિત પ્રવાહી જ્યારે મિશ્ર કરવામાં આવે છે ત્યારે તે અલગ સ્તર રચે છે. પાયસમાંના સૂક્ષ્મબિંદુ ઘણી વાર ઋણભારિત હોય છે અને તેમને વિદ્યુતવિભાજ્ય વડે અવક્ષેપિત કરી શકાય છે. તેઓ બ્રાઉનિયન ગતિ અને ટિંડોલ અસર પણ દર્શાવે છે. પાયસીકરણને તેના ઘટક પ્રવાહીમાં ગરમ કરીને, ઠંડું પાડીને અથવા સેન્ટ્રિફ્યુઝ વગેરે કરીને તોડી (breaking) શકાય છે.

5.6 આપણી ચોપાસ કલિલ (Colloids Around Us)

આપણા રોજિંદા જીવનમાં આપણે જેના સંપર્કમાં આવીએ છીએ તેમાંના મોટા ભાગના પદાર્થો કલિલ છે. જે ખોરાક આપણે ખાઈએ છીએ, જે વસ્ત્રો આપણે પહેરીએ છીએ, લાકડાનું ફર્નિચર જેનો આપણે ઉપયોગ કરીએ છીએ, ઘર જેમાં આપણે રહીએ છીએ, વર્તમાનપત્રો જે આપણે વાંચીએ છીએ, તે મહદ્અંશે કલિલના બનેલા હોય છે.

નીચે દર્શાવેલા કલિલોના ઉદાહરણ રસપ્રદ અને નોંધવા યોગ્ય છે :

(i) *આકાશનો વાદળી રંગ :* પાણી સાથેના ધૂળના રજકણો જે હવામાં નિલંબિત થયેલા હોય છે તે વાદળી પ્રકાશનું પ્રકીર્ણન કરે છે જે આપણી આંખોએ પહોંચે છે અને આકાશ આપણને વાદળી દેખાય છે.

(ii) *ગાઢ ધુમ્મસ (fog), ધુમ્મસ (mist) અને વરસાદ :* જ્યારે ધૂળના રજકણો ધરાવતી હવાનો વિશાળ જથ્થો તેના ઝાકળબિંદુથી નીચે ઠંડો પાડવામાં આવે છે ત્યારે હવામાંનો ભેજ આ કણોની સપાટી પર સંઘનન પામે છે અને ઝીણા સૂક્ષ્મબિંદુ રચે છે. આ સૂક્ષ્મબિંદુઓ સ્વભાવ(પ્રકૃતિ)માં કલિલમય હોવાથી તે ધુમ્મસ (mist) અથવા ગાઢ ધુમ્મસ (fog) સ્વરૂપે હવામાં તરતા રહે છે. વાદળો એરોસોલ છે જે હવામાં નિલંબિત થયેલા પાણીના સૂક્ષ્મબિંદુઓ હોય છે. ઉપરના વાતાવરણમાંના સંઘનનને કારણે પાણીના કલિલમય સૂક્ષ્મબિંદુઓ કદમાં જ્યાં સુધી વરસાદના સ્વરૂપમાં નીચે ન આવે ત્યાં સુધી મોટાને મોટાં થતા જાય છે. ઘણીવાર બે વિરોધી વીજભારવાળા વાદળ મળે છે ત્યારે વરસાદ વરસે છે.

એરોપ્લેન દ્વારા વાદળ પરના વીજભારની વિરુદ્ધ વીજભારવાળા સોલને અથવા વીજભારિત રેતી છાંટવાથી કૃત્રિમ વરસાદ વરસાવવાનું શક્ય બને છે.

(iii) *ખાદ્ય પદાર્થો :* દૂધ, માખણ, હલવો, આઇસક્રીમ, ફળોના રસ વગેરે બધા જ એક અથવા બીજા સ્વરૂપમાં કલિલ છે.

(iv) *લોહી :* લોહી આલ્બ્યુમિનોઇડ પદાર્થનું કલિલમય દ્રાવણ છે. ફટકડી અને ફેરિક ક્લોરાઇડનો લોહીના સ્રાવને રોકવાની ક્રિયા લાહીના સ્કંદનને કારણે છે જેથી લોહીનો ગઠ્ઠો રચાય છે અને તે લોહીને વધુ વહેતું રોકે છે.

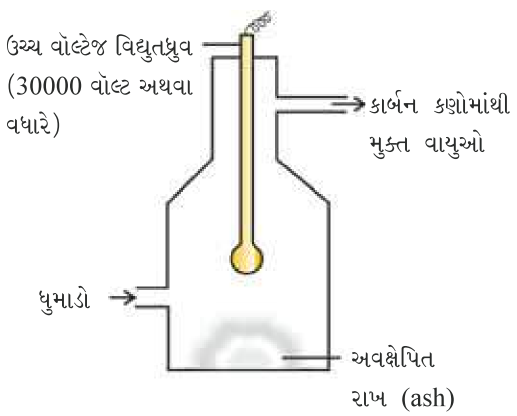
(v) *જમીન :* ફળદ્રુપ જમીન સ્વભાવે કલિલમય હોય છે. જેમાં મૃદુવેરક (humus) સંરક્ષક કલિલ તરીકે વર્તે છે. કલિલમય સ્વભાવના કારણે, જમીન ભેજ અને પોષક તત્ત્વોનું અધિશોષણ કરે છે.

(vi) *મુખત્રિકોણ(delta)ની રચના :* નદીનું પાણી માટીનું કલિલમય દ્રાવણ છે. દરિયાનું પાણી સંખ્યાબંધ વિદ્યુતવિભાજ્ય ધરાવે છે. જ્યારે નદીનું પાણી, દરિયાના પાણીને મળે છે ત્યારે, દરિયાના પાણીમાં રહેલા વિદ્યુતવિભાજ્યો માટીના કલિલમય દ્રાવણનું સ્કંદન કરે છે જેના પરિણામે તે મુખત્રિકોણ સ્વરૂપે જમા થાય છે.

કલિલના અનુપ્રયોગો :

કલિલોનો વિશાળ ઉપયોગ ઉદ્યોગોમાં થાય છે. નીચેના કેટલાક ઉદાહરણો છે.

(i) *ધુમાડાનું વિદ્યુતીય અવક્ષેપન :* ધુમાડો હવામાં કાર્બન, આર્સેનિક સંયોજનો, ધૂળ વગેરે ધરાવતું કલિલમય દ્રાવણ છે. ધુમાડો ચીમનીમાંથી બહાર આવે તે પહેલાં તેને એક ચેમ્બર જેમાં ધુમાડા વડે વહન કરતાં વીજભારની વિરુદ્ધભાર ધરાવતી પ્લેટો હોય છે. કણો જ્યારે આ પ્લેટોના સંપર્કમાં આવે છે ત્યારે તેમનો વીજભાર ગુમાવે છે અને અવક્ષેપિત થાય છે. આમ કણો ચેમ્બરની તળિયા પર ઠરી (ગોઠવાઈ) જાય છે (settle down) આ અવક્ષેપકને કોટ્રેલ (Cottrell) અવક્ષેપક કહે છે (આકૃતિ 5.15).



આકૃતિ 5.16 : કોટ્રેલ ધુમાડો અવક્ષેપક

(ii) *પીવાના પાણીનું શુદ્ધીકરણ :* કુદરતી સ્રોતમાંથી મેળવવામાં આવતું પાણી ઘણી વાર નિલંબિત અશુદ્ધિઓ ધરાવતું હોય છે. આવા પાણીમાં ફટકડી ઉમેરવામાં આવે છે જે નિલંબિત અશુદ્ધિઓને અવક્ષેપિત કરે છે અને પાણીને પીવાલાયક બનાવે છે.

(iii) *ઔષધિઓ :* મોટા ભાગની ઔષધિઓ સ્વભાવે કલિલમય હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે, આર્ગીરોલ (argyrol) જે સિલ્વર સોલ છે તેનો ઉપયોગ આંખના મલમ(લોશન)માં થાય છે. કલિલમય એન્ટીમની કાલાઝારની સારવારમાં વપરાય છે. કલિલમય ગોલ્ડ અંતઃસ્નાયુવી (intramuscular) ઇંજેક્શનમાં વપરાય છે. મિલ્ક ઑફ મૅગ્નેશિયમ જે પાયસ છે. તે હોજરીની ગરબડ (disorder) માટે વપરાય છે. કલિલમય ઔષધિઓ વધુ અસરકારક હોય છે કારણ કે તેમને વિશાળ સપાટી ક્ષેત્ર હોય છે અને તેથી તેઓ સહેલાઈથી પરિપાચન (assimicated) પામે છે.

(iv) *ચર્મશોધન (Tanning) :* પ્રાણીઓનાં ચર્મ સ્વભાવે કલિલમય છે. જ્યારે ચર્મ, જેમાં ધનભારિત કલિલમય કણો હોય છે તેને ટેનિનમાં ડૂબાડવામાં આવે છે ત્યારે પારસ્પરિક (mutual) સ્કંદન થાય છે. આને પરિણામે ચામડું કઠણ બને છે. આ પ્રક્રમને(પદ્ધતિ) ચર્મશોધન કહે છે. ટેનિનના બદલે ક્રોમિયમ ક્ષાર પણ વપરાય છે.

(v) *સાબુ અને પ્રક્ષાલકોની સ્વચ્છીકરણ ક્રિયા :* આનું વિભાગ 5.4.3માં વર્ણન કરવામાં આવેલ છે.

(vi) *ફોટોગ્રાફિક પ્લેટ અને ફિલ્મ :* ફોટોગ્રાફિક પ્લેટ અથવા ફિલ્મો ગ્લાસ પ્લેટ પર અથવા સેલ્યુલોઇડ (સેલ્યુલોઝયુક્ત) પ્લેટ પર જીલેટીનમાં પ્રકાશ સંવેદનશીલ સિલ્વર બ્રોમોઇડના પાયસનું આવરણ તૈયાર કરેલું હોય છે.

(vii) *રબર ઉદ્યોગ :* ક્ષીર (Latex) રબર કણોનું કલિલમય દ્રાવણ છે જે ઋણભારિત હોય છે. રબરને ક્ષીરના સ્કંદનથી મેળવવામાં આવે છે.

(viii) *ઔદ્યોગિક નીપજો :* રંગ, શાહી, સાંશ્લેષિત પ્લાસ્ટિક, રબર, ગ્રેફાઇટ ઊંજણ, સિમેન્ટ વગેરે કલિલમય દ્રાવણ છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

5.7 હાર્ડી-શુલ્ઝ નિયમમાં તમે શું સુધારો સૂચવી શકો છો ?

5.8 અવક્ષેપનું માત્રાત્મક રીતે પરિમાપન કરતાં પહેલાં અવક્ષેપને ધોવા શા માટે જરૂરી છે ?

સારાંશ

અધિશોષણ એવી પરિઘટના છે જેમાં પદાર્થના અણુઓને આકર્ષવા અને ઘન પદાર્થની સપાટી પર જાળવી રાખવા જેથી સપાટી પરની સાંદ્રતા જથ્થામાંની સાંદ્રતા કરતાં વધારે હોય. જે પદાર્થ અધિશોષાય છે તેને **અધિશોષિત** અને જે પદાર્થ પર અધિશોષત થાય છે તેને **અધિશોષક** કહેવામાં આવે છે. ભૌતિક અધિશોષણમાં અધિશોષક અધિશોષિત સપાટી પર નિર્બળ વાન્ ડર વાલ્સ બળો દ્વારા જાળવી રાખે છે અને રાસાયણિક અધિશોષણમાં અધિશોષક અધિશોષિત પર પ્રબળ રાસાયણિક બંધથી જાળવી રખાયા હોય છે. લગભગ બધા જ ઘન પદાર્થો વાયુઓનું અધિશોષણ કરી શકે છે. ઘન પદાર્થ પર વાયુના અધિશોષણની માત્રા વાયુના સ્વભાવ, ઘન પદાર્થનો સ્વભાવ, ઘનની સપાટીનું ક્ષેત્રફળ, વાયુનું દબાણ અને વાયુના તાપમાન પર આધાર રાખે છે. અધિશોષણ માત્રા (x/m) અને વાયુના દબાણ (p) વચ્ચેનો સંબંધ અચળ તાપમાને **અધિશોષણ સમતાપ વક્ર** તરીકે ઓળખાય છે.

ઉદ્દીપક એવો પદાર્થ છે જે રાસાયણિક પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રક્રિયામાં પોતાના વપરાઈ જવા સિવાય વધારે છે. ઉદ્દીપકનો ઉપયોગ કરાતી પરિઘટનાને **ઉદ્દીપન** કહે છે. સમાંગ ઉદ્દીપનમાં ઉદ્દીપક અને પ્રક્રિયકો એક જ કલામાં હોય છે અને વિષમાંગ ઉદ્દીપનમાં ઉદ્દીપક પ્રક્રિયકોની કલા કરતાં જુદી કલામાં હોય છે.

કલિલમય દ્રાવણો સાચાં દ્રાવણો અને નિલંબિત પ્રણાલીની વચ્ચે (મધ્યમાં) હોય છે. કલિલમય કણોના માપ (કદ) 1થી 1000 nmના ગાળામાં હોય છે. કલિલમય પ્રણાલી બે કલા ધરાવે છે - પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ. કલિલમય પ્રાણીઓ પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ વચ્ચેની પારસ્પરિક ક્રિયાઓના આધારે ત્રણ પ્રકારમાં વર્ગીકૃત કરવામાં આવેલ છે. (i) પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમની ભૌતિક અવસ્થા (ii) પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ વચ્ચેની પારસ્પરિક ક્રિયાના સ્વભાવ પ્રમાણે અને (iii) પરિક્ષેપિત કલાના કણોનો સ્વભાવ. કલિલમય પ્રણાલી રસપદ પ્રકાશીય, યાંત્રિક અને વિદ્યુતીય ગુણધર્મો દર્શાવે છે. સોલમાંના કલિલમય કણોને કેટલાક યોગ્ય વિદ્યુતવિભાજ્યો ઉમેરીને અદ્રાવ્ય અવક્ષેપમાં ફેરવાની પ્રક્રિયાને **સ્કંદન** કહે છે. **પાયસ** કલિલમય પ્રણાલી છે. જેમાં પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ બંને પ્રવાહી અવસ્થામાં હોય છે. તેઓ **(i) પાણીમાં તેલ પ્રકાર** અને **(ii) તેલમાં પાણી પ્રકાર**ના હોય છે. પાયસને બનાવવાની ક્રિયાને **પાયસીકરણ** કહે છે. પાયસને સ્થાયી બનાવવા માટે પાયસીકારક પ્રક્રિયક અથવા પાયસીકારક ઉમેરવામાં આવે છે. સાબુ અને પ્રક્ષાલકો વારંવાર પાયસીકારક તરીકે ઉપયોગમાં લેવામાં આવે છે. કલિલનો ઉદ્યોગ તેમજ રોજિંદા જીવનમાં ઘણા બધા અનુપ્રયોગો છે.

સ્વાધ્યાય

5.1 અધિશોષણ અને અવશોષણ પર્યાયોના અર્થને વિભેદિત કરો. દરેકનું એક ઉદાહરણ આપો.

5.2 ભૌતિક અધિશોષણ અને રાસાયણિક અધિશોષણ વચ્ચે શું તફાવતો છે ?

5.3 ઝીણો ભૂકા રૂપ પદાર્થ અધિશોષક તરીકે વધારે અસરકારક શા માટે હોય છે ? તેનું કારણ આપો.

5.4 ઘન ઉપર વાયુના અધિશોષણને અસર કરતાં પરિબળો કયાં છે ?

5.5 અધિશોષણ સમતાપ વક્ર શું છે ? ફ્રુન્ડલીચ અધિશોષણ સમતાપ વક્ર વર્ણવો.

5.6 અધિશોષકના સક્રિયકરણથી તમે શું સમજો છો ? તે કેવી રીતે મેળવી શકાય છે ?

5.7 વિષમાંગ ઉદ્દીપનમાં અધિશોષણ શું ભાગ ભજવે છે ?

5.8 અધિશોષણ શા માટે હંમેશાં ઉષ્માક્ષેપક હોય છે ?

5.9 પરિક્ષેપન માધ્યમ અને પરિક્ષેપિત કલાની ભૌતિક અવસ્થાના આધારે કલિલમય દ્રાવણોનું વર્ગીકરણ કેવી રીતે કરવામાં આવે છે ?

5.10 ઘન ઉપર વાયુના અધિશોષણમાં દબાણ અને તાપમાનની અસરની ચર્ચા કરો.

5.11 દ્રવઅનુરાગી (લાયોફિલિક) અને દ્રવવિરાગી (લાયોફોબિક) સોલ શું છે ? દરેક પ્રકારનું એક ઉદાહરણ આપો. જલવિરાગી સોલ શા માટે સહેલાઈથી સ્કંદન પામે છે ?

5.12 બહુઆણ્વીય અને વિરાટ આણ્વીય કલિલ વચ્ચે શું તફાવત છે ? દરેક પ્રકારનું એક ઉદાહરણ આપો. સમુચ્ચયિત કલિલ આ બંને પ્રકારના કલિલથી કઈ રીતે અલગ પડે છે ?

5.13 ઉત્સેચકો શું છે ? ઉત્સેચક ઉદ્દીપનની ક્રિયાવિધિ ટૂંકમાં લખો.

5.14 નીચેનાના આધારે કલિલનું વર્ગીકરણ કેવી રીતે કરવામાં આવે છે ?
(i) ઘટકોની ભૌતિક અવસ્થા (ii) પરિક્ષેપિત કલાનો સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) (iii) પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ વચ્ચે પારસ્પરિક ક્રિયા.

5.15 શું અવલોકિત થાય છે તે સમજાવો :
(i) કલિલ સોલમાંથી પ્રકાશનું પુંજ (બીમ) (beam) પસાર કરવામાં આવે ત્યારે
(ii) જળયુક્ત ફેરિક ઑક્સાઇડ સોલમાં વિદ્યુતવિભાજ્ય NaCl ઉમેરવામાં આવે ત્યારે
(iii) કલિલમય સોલમાંથી વિદ્યુતપ્રવાહ પસાર કરવામાં આવે ત્યારે

5.16 પાયસ શું છે ? તેમના જુદા જુદા પ્રકારો કયા છે ? દરેક પ્રકારનું ઉદાહરણ આપો.

5.17 પાયસીકારક (ઇમલ્શીફાયર) પાયસને કેવી રીતે સ્થાયી બનાવે છે ? બે ઇમલ્શીફાયરના નામ આપો.

5.18 સાબુની ક્રિયા પાયસીકરણ અને મિસેલ રચનાને કારણે છે, આલોચના કરો.

5.19 વિષમાંગ ઉદ્દીપનના ચાર ઉદાહરણ આપો.

5.20 ઉદ્દીપનની સક્રિયતા અને વરણાત્મકતાથી તમે શું સમજો છો ?

5.21 ઝીયોલાઇટ વડે ઉદ્દીપનની કેટલીક ખાસિયતો વર્ણવો.

5.22 આકારવરણાત્મક ઉદ્દીપન શું છે ?

5.23 નીચેના પર્યાયો સમજાવો :
(i) વિદ્યુતકણ સંચલન (ઇલેક્ટ્રૉફોરેસીસ) (ii) સ્કંદન (iii) પારશ્લેષણ (ડાયાલીસિસ) (iv) ટિંડોલ અસર

5.24 પાયસના ચાર ઉપયોગ જણાવો.

5.25 મિસેલ શું છે ? મિસેલ પ્રણાલીનું ઉદાહરણ આપો.

5.26 યોગ્ય ઉદાહરણ વડે નીચેના પર્યાયો સમજાવો :
(i) આલ્કોસોલ (ii) એરોસોલ (iii) હાઇડ્રોસોલ

5.27 ''કલિલ પદાર્થ નથી પણ પદાર્થની અવસ્થા છે'' આ નિવેદન પર આલોચના કરો.

એકમ

6

તત્ત્વોના અલગન(અલગીકરણ)ના સામાન્ય સિદ્ધાંતો અને પ્રક્રમો (General Principles and Processes of Isolation of Elements)

હેતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે ....

- ધાતુ કર્મ વિધિઓમાં ભારતીય પરંપરાઓના યોગદાનની કદર કરશો.
- ખનીજ, અયસ્ક (કાચીધાતુ), સંકેન્દ્રણ, સમરિષ્કરણ (Benefaction), નિસ્તાપન, ભૂંજન, શુદ્ધીકરણ વગેરે પર્યાયો સમજાવી શકશો.
- નિષ્કર્ષણ પદ્ધતિઓને લાગુ પાડવામાં આવતા ઑક્સિડેશન અને રિડક્શન સિદ્ધાંતો સમજી શકશો.
- Al, Cu, Zn અને Feના નિષ્કર્ષણના સિદ્ધાંતોને ઉષ્માગતિકીય ખ્યાલો જેવા કે ગિબ્સ-ઊર્જા, એન્ટ્રોપી પ્રયુક્ત કરી શકશો.
- શા માટે કેટલાક ઑક્સાઇડ જેવા કે Cu_2Oનું રિડક્શન Fe_2O_3 કરતાં વધારે સરળ છે તે સમજાવી શકશો.
- શા માટે CO અમુક તાપમાને અનુકૂળ રિડક્શનકર્તા છે. જ્યારે કોક બીજી કેટલાક અન્ય કિસ્સાઓમાં વધારે સારો રિડક્શનકર્તા છે તે સમજાવી શકશો.
- શા માટે રિડક્શન હેતુ માટે વિશિષ્ટ રિડક્શનકર્તા વપરાય છે તે સમજાવી શકશો.

ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર શા માટે નિષ્કર્ષણમાં ધાતુ ઑક્સાઇડના રિડક્શન માટે માત્ર રિડક્શનકર્તા તત્ત્વ અને નિમ્નતમ અમુક વિશિષ્ટ તાપમાન યોગ્ય છે તેમ દર્શાવે છે ?

સંસ્કૃતિનો ઇતિહાસ પ્રાચીન નમૂનાઓમાં ઉપયોગ થયેલી ધાતુઓ સાથે ઘણી રીતે સંકળાયેલ છે. માનવ સંસ્કૃતિના જુદા-જુદા સમયગાળાને જુદી-જુદી ધાતુઓના નામ આપવામાં આવ્યા છે. ધાતુઓના નિષ્કર્ષણના કૌશલ્યે ઘણી ધાતુઓ આપી છે અને માનવ સમાજમાં ઘણા ફેરફારો લાવી છે. તેણે શસ્ત્રો, સાધનો, આભૂષણો, વાસણો વગેરે આપ્યા છે અને સાંસ્કૃતિક જીવનને સમૃદ્ધ કર્યુ છે. ધાતુઓ જેને કેટલીક વખતે **'પ્રાચીન નમૂનાની સાત ધાતુઓ'** કહેવામાં આવે છે સોનું, તાંબું, ચાંદી, સીસું, કલાઈ, લોખંડ અને પારો છે. વળી, ઔદ્યોગિક ક્રાંતિ પછી આધુનિક ધાતુકર્મવિધિનો વિકાસ ઘાતાંકીય રીતે થયો છે. અહી તે નોંધવુ રસપ્રદ છે કે ધાતુકર્મવિધિમાંની ઘણી સંકલ્પનાઓના મૂળ ઔદ્યોગિક ક્રાંતિ પહેલાની પ્રાચીન પદ્ધતિઓમાં રહેલા છે. ભારત 7000 વર્ષો અગાઉથી ધાતુકર્મવિધિના કૌશલ્યોની પ્રણાલીમાં સમૃદ્ધ હતું.

ભારતીય ધાતુકર્મવિધિના ઇતિહાસ માટે બે અગત્યના સ્રોતો- પુરાતત્ત્વીય ઉત્ખનન (ખોદકામ) અને સાહિત્યિક પુરાવાઓ છે. ધાતુનો પ્રથમ પુરાવો ભારતીય ઉપખંડમાંના બલુચિસ્તાનમાં મેહગઢમાંથી આશરે 6000 BCE સમયનો મળી આવેલો તાંબાનો મણકો છે.તેના વિશે એમ વિચારવામાં આવ્યુ છે કે તે મૂળ કોપર ધાતુનો છે નહીં કે તેની કાચી ધાતુમાંથી નિષ્કર્ષિત થયેલ છે. રાજસ્થાનના ખેતરીની પૌરાણિક ખાણોમાંથી અને હરિયાણાના મીટાથાળમાંથી મળેલા હડપ્પા સંસ્કૃતિના કલાનમૂનાઓ અને રાજસ્થાન, ગુજરાત, મધ્યપ્રદેશ અને મહારાષ્ટ્રમાં પથરાયેલા આઠ સ્થાનોમાંથી મળેલા કોપરના નમૂનાના વર્ણપટમિતિય અભ્યાસ ભારતમાં કોપર ધાતુકર્મવિધિ ઉપખંડમાંના ચાલ્કોલિથિક સંસ્કૃતિનો સમય સાબિત કરે છે. ભારતીય ચાલ્કોલિથિક તાંબાની વસ્તુઓ મહદ્અંશે

ભારતીય રીતે બનાવેલી હોય તેવી સંભાવના જણાય છે. વસ્તુઓ બનાવવા માટેની ધાતુના નિષ્કર્ષણ માટેની કાચીધાતુ અરવલ્લી પર્વતમાળામાં નિક્ષેપિત કાચીધાતુ ચાલ્કોપાઈરાઈટમાંથી મેળવવામાં આવી હતી. તામ્રપત્રો અને શિલાલેખોમાંથી લખાણના એકત્રીકરણ કરીને આર્કીયોલોજીકલ સર્વે ઑફ ઇન્ડિયા દ્વારા પૂર્વ શતક દરમ્યાન સંકલન અને પ્રકાશન કરવામાં આવ્યુ છે. રાજવી (royal) દસ્તાવેજોને તાંબાના પતરામાં કોતરવામાં આવતા હતા (તામ્રપત્ર). સૌપ્રથમ જાણીતુ તામ્રપત્ર મૌર્ય સમયનો દસ્તાવેજ છે જે દુષ્કાળ રાહત પ્રયાસો દર્શાવે છે. તે ભારતમાં પૂર્વકાલીન અશોક બ્રાહ્મી શિલાલેખો પૈકીનો એક છે.

હડપ્પાના લોકોએ ગોલ્ડ અને સિલ્વર ઉપરાંત તેમની મિશ્રધાતુ ઇલેક્ટ્રમ (electrom)નો પણ ઉપયોગ કરતા હતા. અનેક પ્રકારના ઘરેણાં (આભૂષણો) જેવાં કે હાર (pendant), બંગડીઓ, કીડીયું (beads) અને વીંટીઓ સીરેમીક અથવા કાંસાના પાત્રો (pots)માં જોવા મળેલા છે. અગાઉ ગોલ્ડ અને સિલ્વરના ઘરેણાં સિંધુ ખીણના સ્થળો જેવાં કે મોહેંજોદડો (3000 BCE)માં પણ મળેલાં છે. આ બધા નેશનલ મ્યુઝિયમમાં નવી દિલ્હીમાં મૂકવામાં આવ્યાં છે. ભારતની એક વિશિષ્ટતા (distinction) એ છે કે તેમાં કર્ણાટકની માસ્કી (Maski) વિસ્તારમાં આવેલી દુનિયાની સૌથી ઊંડી પ્રાચીન સોનાની ખાણ છે, જે કાર્બન ડેટિંગનાં અભ્યાસ અનુસાર પ્રથમ સહસ્રાબ્દિ અવધિ (milleniun) BCEની મધ્યમાં સમય દર્શાવે છે.

ઋગ્વેદના સ્તોત્રો ભારતમાં કાંપવાળી (alluvial) ગોલ્ડ નિક્ષેપની જગ્યાઓ દર્શાવે છે. પ્રાચીન સમયમાં સિંધુ નદી ગોલ્ડનો એક અગત્યનો સ્રોત હતો. એ રસપ્રદ છે કે કાંપવાળું ગોલ્ડ આધુનિક સમયમાં પણ નોંધવામાં આવેલ છે. એવું હાલમાં નોંધવામાં આવ્યું છે કે માનસરોવરના વિસ્તારમાં અને થોક્યાલુંગ (Thokayug)માં ગોલ્ડની મોટી ખાણો છે. *પાલી લખાણ અંગુતારા નિકાયમાં* કાંપવાળી સુવર્ણ (ગોલ્ડ) રજ (dust)માંથી અથવા કણમાંથી ગોલ્ડની પુનઃપ્રાપ્તિ (recovery)નો ઉલ્લેખ કરે છે. વેદિક લખાણોમાં પણ ગોલ્ડના શુદ્ધીકરણના પુરાવા પ્રાપ્ય છે. ત્રીજી અથવા ચોથી સદી BCEમાં મૌર્યયુગમાં લખાયેલ કૌટિલ્યના *અર્થશાસ્ત્રમાં* પણ ખાણો અને ખનીજો અંગેના લાંબા વિભાગમાં રાસાયણિક પદ્ધતિઓ વિશેની માહિતી દર્શાવે છે જેમાં ગોલ્ડ, સિલ્વર, કોપર, લેડ, ટિન અને આયર્નની કાચીધાતુઓનો સમાવેશ કરવાાં આવેલ છે. કૌટિલ્ય અનેક પ્રકારના ગોલ્ડનું વર્ણન કરે છે, જેને *રસવિદ્યા* કહે છે, જે કુદરતી રીતે મળતું ગોલ્ડ દ્રાવણ છે. *કાલિદાસે* પણ આવા દ્રાવણો વિશે જણાવેલ છે. એ નવાઈની વાત છે કે લોકોએ આવા દ્રાવણોને કેવી રીતે ઓળખી કાઢ્યા.

પ્રાકૃતિક સોનું તેમાં રહેલી અશુદ્ધિઓના પ્રમાણ અને પ્રકૃતિ (સ્વભાવ) પ્રમાણે જુદા જુદા રંગ ધરાવે છે. એ સ્વભાવિક છે કે પ્રાકૃતિક સોનાના રંગ ગોલ્ડના શુદ્ધીકરણના વિકાસ માટેનું મુખ્ય (major) ચાલક બળ (driving force) હોઈ શકે.

ગંગાની ખીણ અને વિદર્ભની ટેકરીઓમાંના મધ્ય ભાગમાં તાજેતરના ખોદકામ પરથી એમ દર્શાવવામાં આવે છે કે 1800 BCE જેટલા અગાઉના સમયમાં ત્યાં લોખંડ નીપજયું હશે. ઉત્તરપ્રદેશ પુરાતત્ત્વ વિભાગ દ્વારા કરવામાં આવેલા તાજેતરના ખોદકામમાં લોખંડની ભઠ્ઠીઓ, કલાકૃતિઓ, ટ્વીયર (tuyers) અને સ્લેગના સ્તર મળી આવ્યા છે. રેડિયોકાર્બન ડેટિંગ તે વસ્તુઓનો સમયગાળો 1800 અને 1000 BCE વચ્ચેનો છે, તેવો નિર્દેશ કરે છે. ખોદકામના પરિણામો સૂચવે છે કે લોખંડ પ્રગલન (smelting) અને લોખંડની કલાકૃતિઓના ઉત્પાદન વિશે પૂર્વીય વિંધ્યમાં સારી એવી જાણકારી હશે અને તે અગાઉના દ્વિતીય સહસ્રાબ્દીમાં પણ મધ્ય ગંગાના મેદાનોમાં ઉપયોગમાં હશે. લોખંડની કલાકૃતિઓના જથ્થા (પ્રમાણ) અને

તેમના પ્રકાર તથા ટેકનિકલ પ્રગતિ (advancement) સૂચવે છે કે લોખંડનું કાર્ય અગાઉના સમયથી દાખલ થયેલ હોવું જોઈએ. પૂરાવા છે કે દેશના અન્ય ભાગોમાં અગાઉથી લોખંડના કાર્યના વિકાસ માટે એક સ્વતંત્ર કેન્દ્ર હતું.

લોખંડનું પ્રગલન અને લોખંડનો ઉપયોગ દક્ષિણભારતના મહાપાષાણી (megalitbic) સંસ્કૃતિમાં પણ વિશેષ કરીને પ્રસ્થાપિત થયેલ છે. ઘડતર લોખંડના ઘડતર (forging)માં ભારત પ્રથમ સહસ્રાબ્દિ CEમાં ટોચ ઉપર હોવું જોઈએ. ગ્રીક અહેવાલ ભારતમાં ક્રુસિબલ પદ્ધતિથી સ્ટીલનું ઉત્પાદન દર્શાવે છે. આ પદ્ધતિમાં લોખંડ, ચારકોલ અને કાચને એકસાથે ક્રુસિબલમાં મિશ્ર કરવામાં આવતાં અને લોખંડ પીગળે અને કાર્બનને અવશોષિત કરી લે ત્યાં સુધી ગરમ કરવામાં આવતા હતા. આધુનિક ગુણવત્તાવાળા સ્ટીલના ઉત્પાદન માટે ભારત એક મુખ્ય (major) નાવિન્ય લાવનાર તરીકે હતું. ભારતીય સ્ટીલને 'wonder material of the orient' કહેવામાં આવતું. રોમન ઈતિહાસકાર ક્યુન્ટ્સ કાર્ટિયસે (quintus Cartius) નોંધ્યું છે કે તક્ષશિલા (326BC)ના પોરસે મહાન સિકંદરને આપેલી ભેટોમાંની એક અઢી ટન વુટ્ઝ (wootz) સ્ટીલ હતી. વુટ્ઝ સ્ટીલ પ્રાથમિક રીતે વધુ પ્રમાણમાં કાર્બન (1.0 - 1.9%) ધરાવતું સ્ટીલ છે. વુટ્ઝ 'ઉકકૂ (ukku)' શબ્દનો અંગ્રેજી અનુવાદ છે. જે કર્ણાટક અને આંધ્રપ્રદેશમાં સ્ટીલ માટે વપરાય છે. સાહિત્યિક અહેવાલો સૂચવે છે કે ભારતીય ઉપખંડના દક્ષિણ ભાગમાંથી ભારતીય વુટ્ઝ સ્ટીલની યુરોપ અને આરબ પ્રદેશોમાં નિકાસ કરવામાં આવતી હતી. તે મધ્યપૂર્વમાં અગ્રેસર (prominent) બન્યું તેને દમાસશ સ્ટીલ નામ આપવામાં આવ્યું હતું. માઈકલ ફેરાડેએ લોખંડને અનેક પ્રકારની ધાતુઓ જેમાં ઉમદા ધાતુઓનો પણ સમાવેશ કરાયેલ છે સાથે મિશ્ર કરી તેના જેવી જ (duplicate) મિશ્રધાતુઓ બનાવવા પ્રયત્ન કરેલા પરંતુ નિષ્ફળ રહ્યા હતા.

જ્યારે લોખંડની અયસ્કને ઘન સ્વરૂપમાં ચારકોલનો ઉપોયગ કરી રિડક્શન કરવામાં આવે છે ત્યારે છિદ્રાળુ લોખંડનાં ચોસલા (બ્લોક) બને છે આથી રિડક્શન પામેલા લોખંડના ચોસલાંને છિદ્રાળુ લોખંડના ચોસલા કહેવામાં આવે છે. આ પદાર્થમાંથી ગરમ ઘડતર દ્વારા છિદ્રાળુતા દૂર કરીને કોઈપણ ઉપયોગી વસ્તુ મેળવી શકાય છે. આ રીતે મેળવેલ લોખંડને ઘડતર લોખંડ કહે છે. ઘડતર લોખંડનું આશ્ચર્યજનક ઉદાહરણ પ્રાચીન ભારતમાં બનાવેલ જાણીતો લોહસ્તંભ છે તેને દિલ્હીમાં હાલની સ્થિતિમાં છે તેવો 5મી સદી CEમાં સ્થાપિત કરવામાં આવેલો. તેના પર કોતરેલું સંસ્કૃતભાષામાંનું લખાણ સૂચવે છે કે ગુપ્તયુગ દરમ્યાન તેને અન્ય કોઈ જગ્યાએથી અહિંયા લાવવામાં આવ્યો હતો. તેનું સરેરાશ સંઘટન (વજન %માં) દર્શાવે છે કે સ્તંભના ઘડતર લોખંડમાં લોખંડ ઉપરાંત 0.15% C, 0.05% Si, 0.05% Mn, 0.25 % P, 0.005% Ni, 0.03% Cu અને 0.02% N હાજર છે. આ સ્તંભની સૌથી અગત્યની બાબત એ છે કે 1600વર્ષથી વાતાવરણમાં ખુલ્લો રહેલો હોવા છતાં ક્ષારણનું કોઈ ચિહ્ન દેખાતું નથી.

સ્લેગમાંથી ચારકોલના રેડિયોકાર્બન ડેટિંગ પરથી પૂરવાર થયું છે કે મેઘાલયની ખાસી (khasi) ટેકરીઓમાં સતત પ્રગલન થાય છે. આ સ્લેગનું સ્તર 353 BCE થી CE128ના સમયનું છે. આ અભ્યાસ સૂચવે છે કે ઉત્તરપૂર્વ ભારતના સમગ્ર વિસ્તારમાં લોખંડ પ્રગલનના પ્રાચીન સ્થળો છે. અગાઉના લોખંડ અયસ્કના ખોદકામના અવશેષો અને લોખંડનું ઉત્પાદન અત્યારે હાલમાં પણ ખાસી ટેકરીઓની દશ્યભૂમિ (landscape)માં જોવા મળે છે. બ્રિટિશ પ્રકૃતિવિદો (Naturalist) જેમણે પૂર્વ 19મી સદીમાં મેઘાલયની મુલાકાત લીધી હતી. તેમણે ખાસી ટેકરીઓના ઉપરના ભાગમાં લોખંડ ઉદ્યોગના વિકાસનું વર્ણન કરેલ છે.

રાજસ્થાનની જાવર (Zawar) ખાણોમાં છઠ્ઠી અથવા પાંચમી BCE દરમ્યાનના ઝિંકના ઉત્પાદનના પુરાતત્ત્વીય પુરાવા મળી આવેલ છે. ભારત સૌપ્રથમ દેશ હતો જેણે ઝિંકના નિસ્યંદન અંગેની પારંગતતા મેળવી હતી. નીચા ઉત્કલન બિંદુને કારણે ઝિંકની અયસ્કનું પ્રગલન કરવામાં આવે છે ત્યારે ઝિંક બાષ્પમાં ફેરવાય છે. શુદ્ધ ઝિંક વ્યવહારદક્ષ (sophistiated) અધોમુખ (downward) નિસ્યંદન પ્રવિધિથી ઉત્પન્ન કરી શકાય છે જેમાં બાષ્પને નીચેના સંગ્રહપાત્ર (container)માં સંઘનિત કરવામાં

આવે છે. આ પદ્ધતિ પારાને પણ લાગુ પાડવામાં આવી હતી. ભારતીય ધાતુકર્મવીરો આ પ્રવિધિમાં નિષ્ણાંત હતા. આનું 14મી સદીના સંસ્કૃત લખાણમાં વર્ણન કરવામાં આવ્યું છે.

ભારતીયોને પારા વિશેનું જ્ઞાન હતું.તેઓએ તેનો વૈદકીય હેતુ માટે ઉપયોગ કર્યો હતો. ખોદકામ અને ધાતુકર્મવિધિના વિકાસમાં બ્રિટિશ સાંસ્થાનિક યુગ દરમ્યાન અધોગતિ (decline) આવી હતી. 19મી સદીમાં ફરી રાજસ્થાનની ખાણો જે લગભગ લુપ્ત થવા આવેલી હતી અને લગભગ છોડી દેવામાં આવેલી તેના ખોદકામમાં વેગ આવ્યો. 1947માં જ્યારે ભારતે આઝાદી મેળવી ત્યારે વિજ્ઞાન વિશેના યુરોપીય સાહિત્યે પોતાની મેળે દેશમાં ધીમે ધીમે માર્ગ શોધી કાઢ્યો હતો. આમ, પશ્ચાત સ્વાતંત્ર્ય (post independnce) યુગમાં ભારત સરકારે રાષ્ટ્ર ઘડતરની પ્રક્રિયાની શરૂઆત જુદી જુદી વિજ્ઞાન અને ટેકનોલોજી સંસ્થાઓની સ્થાપના દ્વારા કરી. નીચેના વિભાગોમાં આપણે તત્ત્વોના નિષ્કર્ષણની આધુનિક પદ્ધતિઓ વિશે શીખીશું.

6.1 ધાતુઓના પ્રાપ્તિસ્થાન (Occurrence of Metals)

કેટલાંક તત્ત્વો જેવાં કે કાર્બન, સલ્ફર, ગોલ્ડ અને ઉમદા વાયુ પૃથ્વીના પોપડામાં મુક્ત અવસ્થામાં જ્યારે બીજા સંયોજિત સ્વરૂપે મળી આવે છે. આ તત્ત્વો પ્રચુરતામાં વિચરણ (vary) ધરાવે છે. ધાતુઓમાં, ઍલ્યુમિનિયમ ખૂબ જ વિપુલ પ્રમાણમાં છે. તે પૃથ્વીના પોપડામાં સૌથી વધુ પ્રમાણ (8.3 % લગભગ વજનથી) ધરાવતું ત્રીજા ક્રમે છે. તે અબરખ (mica) અને માટી (clay) સહિત ઘણા બધા અગ્નિકૃત ખડકોનો મુખ્ય ઘટક છે. કેટલાક જેમસ્ટોન (gemstone) Al_2O_3ના અશુદ્ધ સ્વરૂપ છે ઉદાહરણ તરીકે 'માણેક(ruby)' અને 'નીલમ (sapphire)' જેવા જેમસ્ટોનમાં અનુક્રમે Cr અને Co અશુદ્ધિઓ તરીકે હોય છે. આયર્ન (લોખંડ-લોહ) પૃથ્વીના પોપડામાં સૌથી વધુ પ્રમાણમાં મળી આવતી ધાતુ તરીકે બીજા સ્થાને છે. તે અનેક સંયોજનો બનાવે છે અને તેમના વિવિધ ઉપયોગ તેને ખૂબ જ અગત્યના તત્ત્વનું સ્થાન આપે છે. ઉપરાંત તે જૈવિક પ્રણાલીઓમાં આવશ્યક તત્ત્વોમાંનું એક છે.

કોઈ ધાતુ મેળવવા માટે, આપણે સૌપ્રથમ એવા **ખનીજ**ને શોધીએ છીએ જે પૃથ્વીના પોપડામાં મળી આવતા હોય અને તેનું ખનન (mining) કરી શકાય છે. ધાતુના મળી આવતા ઘણા ખનીજોમાંથી માત્ર કેટલાકનો જ તે ધાતુના સ્રોત તરીકે ઉપયોગ કરી શકાય છે. આવા ખનીજ **અયસ્ક (કાચી ધાતુ) (ore)** તરીકે ઓળખાય છે.

ઍલ્યુમિનિયમ, આયર્ન, કૉપર અને ઝિંકના મુખ્ય અયસ્ક કોષ્ટક 6.1માં આપેલ છે.

કોષ્ટક 6.1 : કેટલીક અગત્યની ધાતુઓની મુખ્ય અયસ્ક

ધાતુ	અયસ્ક	સંઘટન (composition)
ઍલ્યુમિનિયમ	બૉક્સાઇટ	$AlO_x(OH)_{3-2x}$ (જ્યાં $0 < x < 1$)
	કેઓલીનાઇટ (માટીના સ્વરૂપે)	$[Al_2(OH)_4Si_2O_5]$
આયર્ન	હેમેટાઇટ	Fe_2O_3
	મૅગ્નેટાઇટ	Fe_3O_4
	સિડેરાઇટ	$FeCO_3$
	આયર્ન પાયરાઇટસ	FeS_2
કૉપર	કૉપર પાયરાઇટસ	$CuFeS_2$
	મેલેકાઇટ	$CuCO_3$, $Cu(OH)_2$
	ક્યુપ્રાઇટ	Cu_2O
	કૉપરગ્લાન્સ	Cu_2S
ઝિંક	ઝિંક બ્લેન્ડ અથવા સ્ફાલેરાઈટ	ZnS
	કેલેમાઇન	$ZnCO_3$
	ઝિંકાઇટ	ZnO

કોઈ ચોક્કસ તત્ત્વ વિવિધ સંયોજનોસ્વરૂપે હોય છે. તત્ત્વની તેના સંયોજનમાંથી અલગકરણ પ્રક્રમ એવીહોવી જોઈએ કે તે રાસાયણરીતે સુગમ અને વ્યાપારિક દૃષ્ટિએ ટકી રહે.

નિષ્કર્ષણના હેતુ માટે ઍલ્યુમિનિયમ માટે બૉક્સાઇટ પસંદ કરવામાં આવે છે. આયર્ન માટે સામાન્ય રીતે ઑક્સાઇડ અયસ્ક જે વિપુલ પ્રમાણમાં હોય છે તે અને SO_2 જેવા પ્રદૂષક વાયુઓ ઉત્પન્ન ન કરતા હોય (જેમ કે આયર્ન પાયરાઇટસ વડે પેદા થાય છે.) તેનો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે. કૉપર અને ઝિંક માટે યાદીમાં દર્શાવેલ કોઈ પણ અયસ્ક (કોષ્ટક 6.1) જેનો આધાર તેની પ્રાપ્તિ અને અન્ય સંબંધિત પરિબળો છે તે લેવામાં આવે છે.

ધાતુનું તેના અયસ્કમાંથી અલગીકરણ કરવા માટેની સંપૂર્ણ વૈજ્ઞાનિક અને ટેકનોલોજીય પ્રક્રમને **ધાતુકર્મવિધિ** તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. તત્ત્વનું તેના સંયોજિત સ્વરૂપમાંથી નિષ્કર્ષણ અને અલગીકરણમાં રસાયણિવિજ્ઞાનના વિવિધ સિધ્ધાંતો સમાવેલા હોય છે. જો કે ધાતુઓના બધા નિષ્કર્ષણ પ્રક્રમોમાં કેટલાક સામાન્ય સિદ્ધાંતો સમાન હોય છે.

ભાગ્યે જ કોઈ અયસ્ક ઇચ્છિત પદાર્થ ધરાવતો હોય છે. તે સામાન્ય રીતે ભૂમીય (earthly) અથવા અનિચ્છિત પદાર્થો જે **ગેંગ** (gangue) તરીકે ઓળખાય છે તેના વડે સંદૂષિત (contiminated) થયેલો હોય છે. ધાતુઓનું અયસ્કમાંથી નિષ્કર્ષણ અને અલગનમાં નીચેના મુખ્ય તબક્કાઓનો સમાવેશ થાય છે.

- અયસ્કનું સંકેન્દ્રણ
- ધાતુનું તેની સંકેન્દ્રિત અયસ્કમાંથી અલગન અને
- ધાતુનું શુદ્ધીકરણ

આ એકમમાં આપણે પ્રથમ અયસ્કના અસરકારક સંકેન્દ્રણ માટેના જુદા જુદા તબક્કાની ચર્ચા કરીશું. ત્યારબાદ આપણે કેટલાક સામાન્ય ધાતુકર્મવિધિના પ્રક્રમોના સિદ્ધાંતોની ચર્ચા કરીશું. તે સિદ્ધાંતોમાં આપણે ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર અને સંકેન્દ્રિત અયસ્કનું ધાતુમાં અસરકારક રિડક્શન માટે સમાવિષ્ટ વિદ્યુતરાસાયણિક બાબતોની પણ ચર્ચા કરીશું.

6.2 અયસ્કનું સંકેન્દ્રણ (Concentration of Ores)

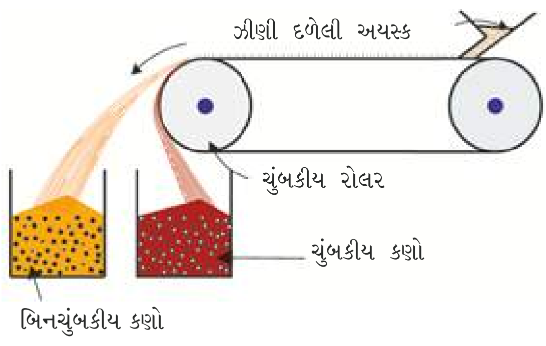
અનિચ્છનીય પદાર્થો(જેમ કે, રેતી, માટી વગેરે)ને અયસ્કમાંથી દૂર કરવાનું સંકેન્દ્રણ, સજાવટ (dressing), સમપરિષ્કરણ (benefaction) તરીકે ઓળખાય છે. સંકેન્દ્રણ માટે આગળ વધતાં પહેલાં અયસ્કનું ક્રમણ અથવા વર્ગીકરણ કરવામાં આવે છે અને યોગ્ય માપમાં કચરવામાં આવે છે. તે કેટલાક તબક્કાઓનો સમાવેશ કરે છે અને આ તબક્કાઓની પસંદગી હાજર ધાતુના સંયોજનના અને ગેંગના ભૌતિક ગુણધર્મો પર આધાર રાખે છે. ધાતુનો પ્રકાર, પ્રાપ્ય સગવડતાઓ અને પર્યાવરણીય પરિબળોને પણ ધ્યાનમાં લેવામાં આવે છે. કેટલીક અગત્યની પદ્ધતિઓનું નીચે વર્ણન કરેલ છે.

6.2.1 જલીય પ્રક્ષાલન (Hydraulic Washing)

આ પદ્ધતિ અયસ્કની અને ગેંગકણોની વિશિષ્ટ ઘનતાના તફાવત પર આધારિત છે એટલે જ તે ઘનતા (gravity) અલગીકરણ છે. આવા એક પ્રક્રમમાં ઉપર તરફ જતાં પાણીના વહેણ(પ્રવાહ)નો ઉપયોગ ચૂર્ણ કરેલ(પાઉડર કરેલ)ને ધોવા માટે વાપરવામાં આવે છે. હલકા ગેંગકણો ધોવાઈ જાય છે અને ભારે અયસ્ક પાછળ રહી જાય છે.

6.2.2 ચુંબકીય અલગીકરણ (Magnetic Separation)

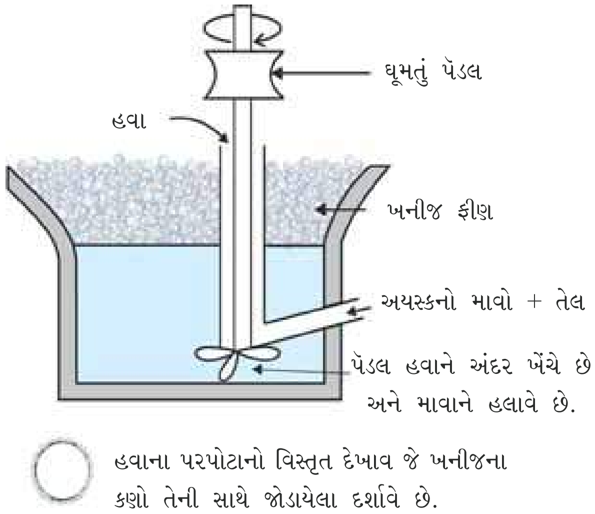
આ અયસ્ક સંયોજનોના ચુંબકીય ગુણધર્મમાં તફાવત પર આધારિત છે. અયસ્ક અથવા ગેંગ (આ બેમાંથી એક) જો ચુંબકીય ક્ષેત્ર વડે આકર્ષિત થવાને માટે સક્ષમ હોય, તો આવું અલગીકરણ કરવામાં આવે છે. દા.ત., આયર્નની અયસ્ક ચુંબક વડે આકર્ષાય છે તેથી બિનચુંબકીય અશુદ્ધિઓને ચુંબકીય અલગીકરણ દ્વારા અલગ કરી શકાય છે. દળેલી અયસ્કને ચુંબકીય રોલર પર ફરતા કન્વેયર બેલ્ટ (વહન કરતો પટ્ટો) પરપડવા દેવામાં આવે છે (આકૃતિ 6.1) જેથી ચુંબકીય પદાર્થો બેલ્ટ તરફ આકર્ષાયેલા રહીને તેની નજીકમાં પડે છે.



આકૃતિ 6.1 : ચુંબકીય અલગીકરણ (વ્યવસ્થા રેખાચિત્ર)

6.2.3 ફીણપ્લવન પદ્ધતિ (Froth Floatation Method)

આ પદ્ધતિ ગેંગને સલ્ફાઇડયુક્ત અયસ્કમાંથી દૂર કરવા માટે ઉપયોગમાં લેવાય છે. આ પદ્ધતિમાં, પાઉડર કરેલી અયસ્કનું પાણી સાથેનું નિલંબન (suspension) બનાવવામાં આવે છે. તેમાં સંગ્રાહક (collector) અને *ફીણ સ્થાયીકારક* ઉમેરવામાં આવે છે. સંગ્રાહકો (જેમ કે, પાઈન ઑઇલ, ફેટી ઍસિડ, ઝેન્થેટ વગેરે) ખનીજ કણોની બિનઆર્દ્રતા (non-wettability) વધારે છે અને ફીણ સ્થાયીકારકો (જેમ કે, ક્રેસોલ, ઍનિલિન) ફીણને સ્થાયી કરે છે.



આકૃતિ 6.2 : ફીણ પ્લવન પદ્ધતિ (વ્યવસ્થા રેખાચિત્ર)

ખનીજના કણો તેલ વડે ભીંજાય છે. જ્યારે ગેંગકણો પાણીથી ભીંજાય છે. ઘૂમતું પૅડલ મિશ્રણને ક્ષોભિત (agitate) કરે છે અને તેમાં હવાને ખેંચે છે. આને પરિણામે ફીણની રચના થાય છે જે ખનીજના કણોને લઈ જાય છે. ફીણ હલકું છે અને તેથી તારવી લેવાય છે (skimmed). ત્યારબાદ અયસ્કના કણો મેળવવા માટે તેને સૂકવવામાં આવે છે.

કેટલીક વખત તેલ અને પાણીનું પ્રમાણ નક્કી કરીને અથવા 'અવનમક' (depressant) ઉમેરીને બે સલ્ફાઇડ અયસ્કોને અલગ કરવાનું શક્ય છે. ઉદાહરણ તરીકે ZnS અને PbS ધરાવતી અયસ્ક માટે વપરાતો અવનમક NaCN છે. તે પસંદગી આધારે ZnSને ફીણ તરફ આવતો અટકાવે છે અને PbSને ફીણ તરફ જવા દે છે.

નવસર્જક ધોબણ

જો કોઈનો વૈજ્ઞાનિક સ્વભાવ હોય અને અવલોકન માટે સજાગ (attentive) હોય તો તે ચમત્કાર (wonders) કરી શકે છે. એક ધોબણને પણ નવસર્જન કરવાનું મન હોય છે. તેણી ખાણીયાના બધાં જ ઉપવસ્ત્રો ધોતી હતી ત્યારે તેણીએ નોંધ્યું કે ધોવાના ટબના તળિયામાં રેતી અને એકસરખી ધૂળ (મેલ) પડ્યા. જે ખાસ હતું તે એ હતું કે ખાણમાંથી કૉપર ધરાવતા સંયોજનોના કણો કપડાં પર આવતા હતા અને તે સાબુના ફીણ સાથે સંયોજાઈને ઉપરના ભાગમાં આવ્યા હતા. તેણીના ગ્રાહકોમાંના એક શ્રીમતી કેરી એવરસન (Carrie Eversen) રસાયણશાસ્ત્રી હતા. ધોબણે શ્રીમતી એવરસનને પોતાનો અનુભવ કહ્યો. શ્રીમતી એવરસને વિચાર્યું કે આ વિચારનો કૉપર સંયોજનોને તેમના ખડકીય અને ભૂમીય પદાર્થોથી મોટા પાયા પર દૂર કરવા માટે ઉપયોગ કરી શકાય. આ પ્રમાણે શોધખોળનો જન્મ થયો. એ સમયે કૉપરની એ જ અયસ્ક નિષ્કર્ષણમાં જેમાં ધાતુ સવિશેષ પ્રમાણ હોય તે વપરાતી હતી. ફીણ પ્લવન પદ્ધતિની શોધ નિમ્ન કક્ષાની અયસ્કમાંથી કૉપરનું ખનન કરવામાં ફાયદાકારક જણાઈ. વિશ્વમાં કૉપરનું ઉત્પાદન વધી ગયું અને ધાતુ વધારે સસ્તી બની.

6.2.4 નિક્ષાલન (Leaching)

નિક્ષાલન સામાન્ય રીતે અયસ્ક જો કોઈ યોગ્ય દ્રાવકમાં દ્રાવ્ય હોય તો ઉપયોગમાં લેવાય છે. નીચેના ઉદાહરણો આ પદ્ધતિ દર્શાવે છે.

(a) ***બૉક્સાઇટમાંથી ઍલ્યુમિનાનું નિક્ષાલન :***

ઍલ્યુમિનિયમની મુખ્ય અયસ્ક બૉક્સાઇટ સામાન્ય રીતે SiO_2, આયર્ન ઑક્સાઇડ અને ટાઇટેનિયમ ઑક્સાઇડ (TiO_2) અશુદ્ધિ તરીકે ધરાવતી હોય છે. ચૂર્ણ કરેલી અયસ્કને 473 - 523 K તાપમાન અને 35 - 36 bar દબાણે NaOHના સાંદ્ર દ્રાવણ સાથે ગ્રંથિત (digested) કરવામાં આવે છે આ રીતે Al_2O_3નું સોડિયમ ઍલ્યુમિનેટ તરીકે નિષ્કર્ષણ કરવામાં આવે છે. અશુદ્ધિ

SiO_2 પણ સોડિયમ સિલિકેટ બનાવી દ્રાવ્ય થાય છે. અને અન્ય અશુદ્ધિઓ બાકી રહી જાય છે.

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow 2Na[Al(OH)_4](aq) \quad (6.1)$$

દ્રાવણમાંનો ઍલ્યુમિનેટ CO_2 વાયુ પસાર કરવાથી જળયુક્ત Al_2O_3માં અવક્ષેપન પામે છે. આ તબક્કે તાજા બનાવેલા જળયુક્ત Al_2O_3 સાથે દ્રાવણમાં બીજારોપણ કરવામાં આવે છે જે અવક્ષેપનને પ્રેરિત કરે છે.

$$2Na[Al(OH)_4](aq) + 2CO_2(g) \rightarrow Al_2O_3 \cdot xH_2O(s) + 2NaHCO_3(aq) \quad (6.2)$$

સોડિયમ સિલિકેટ દ્રાવણમાં રહી જાય છે અને જળયુક્ત ઍલ્યુમિનાને ગાળી લેવામાં આવે છે અને ગરમ કરીને શુદ્ધ Al_2O_3 પરત મેળવવામાં આવે છે.

$$Al_2O_3 \cdot xH_2O(s) \xrightarrow{1470K} Al_2O_3(s) + xH_2O(g) \quad (6.3)$$

(b) *અન્ય ઉદાહરણો :*

સિલ્વર અને ગોલ્ડ બંનેની ધાતુકર્મવિધિમાં જે-તે ધાતુનું NaCN અથવા KCNના મંદ દ્રાવણ સાથે હવા (O_2)ની હાજરીમાં નિક્ષાલન કરવામાં આવે છે ત્યારબાદ વિસ્થાપન દ્વારા તે ધાતુ મેળવી શકાય છે.

$$4M(s) + 8CN^-(aq) + 2H_2O(aq) + O_2(g) \rightarrow 4[M(CN)_2]^- (aq) + 4OH^-(aq) \text{ (M = Ag અથવા Au)} \quad (6.4)$$

$$2[M(CN)_2]^- (aq) + Zn(s) \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}(aq) + 2M(s) \quad (6.5)$$

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

6.1 કોષ્ટક 6.1માં જણાવેલ અયસ્કોમાંથી કઈ ચુંબકીય અલગીકરણ પદ્ધતિ વડે સંકેન્દ્રિત કરી શકાય છે ?

6.2 ઍલ્યુમિનિયમના નિષ્કર્ષણમાં પ્રક્ષાલનની શી અગત્ય (સાર્થકતા) છે ?

6.3 સંકેન્દ્રિત અયસ્કમાંથી અપરિષ્કૃત (અશુદ્ધ) ધાતુનું નિષ્કર્ષણ (Extraction of Crude Metal from Concentrated Ore)

સંકેન્દ્રિત અયસ્કને એવા સ્વરૂપમાં પરિવર્તિત કરવી જોઈએ જેથી તે રિડક્શન માટે યોગ્ય બને. સામાન્ય રીતે સલ્ફાઇડ અયસ્કને રિડક્શન પહેલાં ઑક્સાઇડમાં પરિવર્તિત કરવામાં આવે છે. ઑક્સાઇડનું રિડક્શન કરવું વધારે સરળ છે. આમ, સંકેન્દ્રિત અયસ્કમાંથી ધાતુનું અલગીકરણ બે મુખ્ય મુદ્દાઓનો સમાવેશ કરે છે. જેમ કે,

(a) ઑક્સાઇડમાં પરિવર્તન

(b) ઑક્સાઇડનું ધાતુમાં રિડક્શન

(a) ***ઑક્સાઇડમાં પરિવર્તન***

(i) *નિસ્તાપન (calcination) :* નિસ્તાપનમાં ગરમ કરવાની પ્રક્રિયાનો સમાવેશ થાય છે. આ પ્રક્રિયા બાષ્પશીલ દ્રવ્યોને દૂર કરે છે અને ધાતુ ઓક્સાઇડને બાકી રહેવા દે છે.

$$Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s) \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3(s) + xH_2O(g) \quad (6.6)$$

$$ZnCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} ZnO(s) + CO_2(g) \quad (6.7)$$

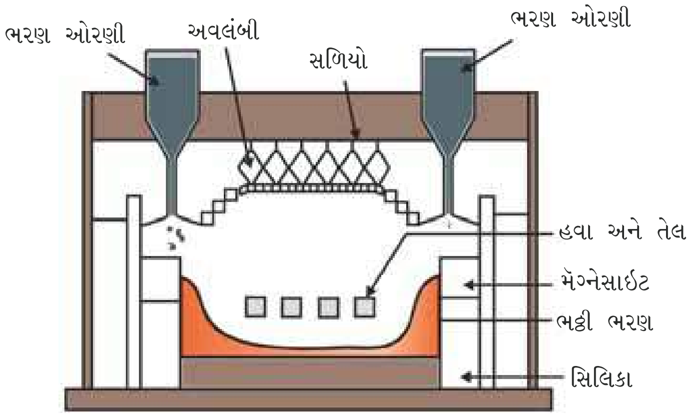
$$CaCO_3.MgCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + MgO(s) + 2CO_2(g) \quad (6.8)$$

(ii) *ભૂંજન (Roasting) :* ભૂંજનમાં અયસ્કને ધાતુના ગલનબિંદુથી નીચા તાપમાને હવાના નિયમિત પુરવઠા સાથે ગરમ કરવામાં આવે છે. સલ્ફાઇડ અયસ્કનો સમાવેશ કરતી કેટલીક પ્રક્રિયા આ પ્રમાણે છે :

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2 \quad (6.9)$$

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2 \quad (6.10)$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2 \quad (6.11)$$



આકૃતિ 6.3 : આધુનિક પરાવર્તની ભઠ્ઠીનો વિભાગ

કૉપરની સલ્ફાઇડ અયસ્કને પરાવર્તની ભઠ્ઠી(**reverberatory furnace**)માં ગરમ કરવામાં આવે છે. જો અયસ્ક આયર્ન ધરાવતી હોય તો તેને ગરમ કરતાં પહેલાં સિલિકા સાથે મિશ્ર કરવામાં આવે છે. આયર્ન ઑક્સાઇડ આયર્ન સિલિકેટના 'ધાતુમલ (slag)'* તરીકે અને કૉપર '**કૉપર મેટ્ટે (matte)**' સ્વરૂપમાં નીપજે છે, જે Cu_2S અને FeS ધરાવે છે. તે નીપજે છે.

$$FeO + SiO_2 \rightarrow FeSiO_3 \quad (6.12)$$

(ધાતુમલ)

ઉત્પાદન પામતો SO_2 વાયુ H_2SO_4 ઉત્પાદનમાં વપરાય છે.

(b) ઑક્સાઇડનું ધાતુમાં રિડક્શન

ધાતુ ઑક્સાઇડના રિડક્શનમાં તેને રિડક્શનકર્તા તરીકે (C અથવા CO અથવા અન્ય કોઈ ધાતુ પણ) વર્તતા કોઈ અન્ય પદાર્થ સાથે ગરમ કરવામાં આવે છે. રિડક્શનકર્તા (જેમ કે, કાર્બન) ધાતુ ઑક્સાઇડના ઑક્સિજન સાથે સંયોજાય છે.

$$M_xO_y + yC \rightarrow xM + yCO \quad (6.13)$$

કેટલાક ધાતુ ઑક્સાઇડ સહેલાઈથી રિડક્શન પામે છે જ્યારે કેટલાકને રિડક્શન કરવા ઘણા જ મુશ્કેલ હોય છે. (રિડક્શનનો અર્થ છે કે ધાતુ આયન દ્વારા ઇલેક્ટ્રૉન મેળવવો) કોઈ પણ કિસ્સામાં ગરમીની જરૂર પડે છે.

6.4 ધાતુકર્મવિધિના ઉષ્માગતિય સિદ્ધાંતો (Thermodynamic Principles of Metallurgy)

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રની કેટલીક પાયાની સંકલ્પનાઓ ધાતકર્મવિધિમાં રૂપાંતરણોના સિદ્ધાંતને સમજવામાં મદદ કરે છે. અહીંયા ગિબ્સ-ઊર્જા સૌથી વધુ સાર્થક પર્યાય છે. ઉષ્મીય રિડક્શન તાપધાતુકર્મવિધિ (pyrometallurgy)માં તાપમાનમાં વિચરણ (variation) માટે અને કયું તત્ત્વ આપેલ ધાતુ ઑક્સાઇડ (M_xO_y) માટે યોગ્ય રહેશે તે અંગેનું અર્થઘટન ગિબ્ઝ-ઊર્જાથી કરવામાં આવે છે. ઉષ્મીય રિડક્શન સરળતાથી થાય તે માટેનો માપદંડ આપેલા તાપમાને ગિબ્ઝ-ઊર્જા ફેરફારનું મૂલ્ય ઋણ થવું જોઈએ તે છે. ગિબ્સ-ઊર્જામાં ફેરફાર કોઈ દર્શાવેલા તાપમાને ΔGને નીચેના સમીકરણ વડે દર્શાવાય છે.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.14)$$

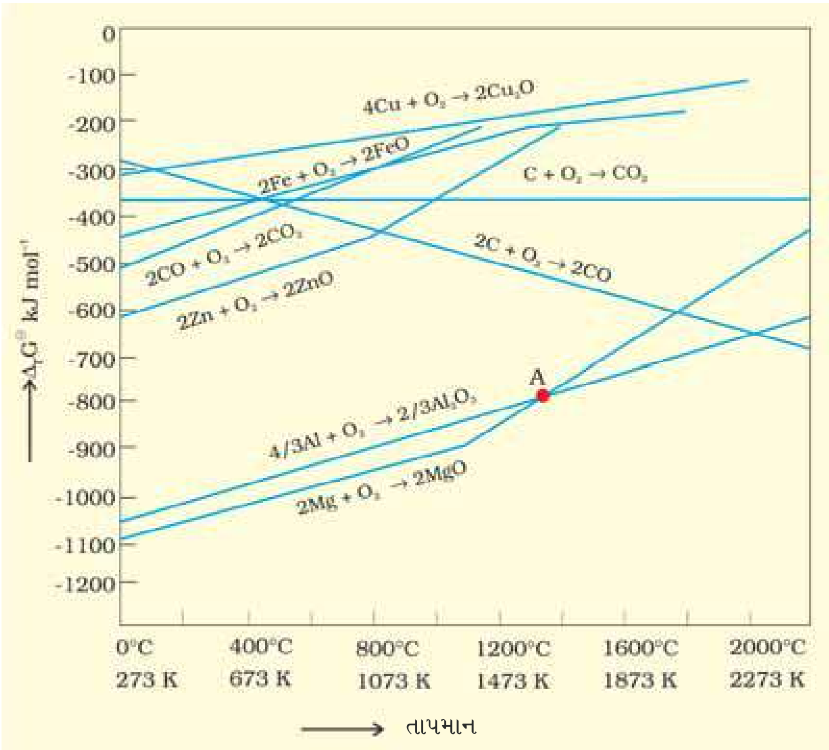
જ્યાં પ્રક્રિયા માટે ΔH એન્થાલ્પી ફેરફાર અને ΔS એન્ટ્રોપી ફેરફાર છે. સમીકરણ 6.14માં જ્યારે ΔGનું મૂલ્ય ઋણ હોય છે ત્યારે જ કોઈ પણ પ્રક્રિયા આગળ વધશે.

1. જો ΔS ધન હોય તો તાપમાન (T) વધારતાં $T\Delta S$નું મૂલ્ય વધશે તેથી $\Delta H < T\Delta S$ થાય, આ પરિસ્થિતિમાં તાપમાન વધતાં ΔG ઋણ બનશે.
2. જો બે પ્રક્રિયાઓ એટલે કે ઑક્સિડેશન અને રિડક્શનના યુગ્મનથી થતી એકંદર પ્રક્રિયા માટે ΔGનું મૂલ્ય ઋણ પરિણમે તો અંતિમ પ્રક્રિયા સરળતાથી થાય છે,

* *ધાતુકર્મવિધિ દરમિયાન 'અભિવાહ' (flux) ઉમેરવામાં આવે છે જે ગેંગ સાથે સંયોજાય છે અને સ્લેગની રચના કરે છે. સ્લેગ અયસ્કમાંથી ગેંગ કરતાં વધારે સરળતાથી અલગ થઈ શકે છે. આ રીતે, ગેંગને દૂર કરવું વધુ સરળ બને છે.*

આ રીતનું યુગ્મન ઓક્સાઇડના નિર્માણ માટે ગિબ્ઝ-ઊર્જા ($\Delta_r G^\theta$) વિરુદ્ધ Tના આલેખ દ્વારા સરળતાથી સમજી શકાય છે (આકૃતિ 6.4). આ આલેખ જ્યારે એક ગ્રામ મોલ ઑક્સિજન વપરાય ત્યારે થતાં મુક્ત ઊર્જા ફેરફાર માટેનો છે.

ગિબ્સ-ઊર્જાની આલેખીય રજૂઆત સૌપ્રથમ એચ. જે. ટી. એલિંગહામ (H.J.T. Ellingham) દ્વારા ઉપયોગમાં લેવામાં આવેલી. ઑક્સાઇડના રિડક્શનમાં રિડક્શનકર્તાની પસંદગીની ગણતરી માટે નિર્વિવાદ (sound) પાયો પૂરો પાડે છે. આ **એલિંગહામ આકૃતિ** તરીકે ઓળખાય છે. આવી આકૃતિઓ અયસ્કના તાપીય રિડક્શનની સુગમતા માટે મદદરૂપ થાય છે.



આકૃતિ 6.4 : કેટલાક ઑક્સાઇડની બનાવટ માટે વપરાતા પ્રતિ મોલ ઑક્સિજન (એલિંગહામ આકૃતિ) ગિબ્સ-ઊર્જા ΔG^θ વિરુદ્ધ Tના વક્ર

આપણે જાણીએ છીએ કે રિડક્શન દરમિયાન ધાતુનો ઑક્સાઇડ વિઘટન પામે છે અને રિડક્શનકર્તા ઑક્સિજન દૂર કરે છે. રિડક્શનકર્તાનો ફાળો રિડક્શનકર્તાનું ઑક્સિડેશન અને ધાતુ ઑક્સાઇડનું રિડક્શન એવી બે પ્રક્રિયાઓના $\Delta_r G^\theta$ નો સરવાળો પુરતો મોટો અને ઋણ કરવાનો છે.

$$M_xO(s) \rightarrow xM\,(\text{ઘન અ થવા પ્રવાહી }) + \frac{1}{2}O_2(g)\left[\Delta rG^\theta_{(M_xO,M)}\right] \quad (6.15)$$

જો રિડક્શન કાર્બન દ્વારા કરવામાં આવ્યું હોય તો રિડક્શનકર્તા (એટલે કે, C)નું ઑક્સિડેશન નીચે પ્રમાણે થાય :

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) \quad [\Delta_r G^\theta_{(C,CO)}] \quad (6.16)$$

જો કાર્બન સંપૂર્ણ ઑક્સિશેન CO_2માં થયું હોત તો,

$$\frac{1}{2}C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow \frac{1}{2}CO_2(g) \quad [\frac{1}{2}\Delta_r G^\theta_{(C,CO_2)}] \quad (6.17)$$

પ્રક્રિયા 6.15 અને 6.16 નું યુગ્મન કરતા આપણને

$M_xO(s) + C(s) \rightarrow xM$ (s અથવા l) $+ CO(g)$ મળે છે. (6.18)

પ્રક્રિયા 6.15 અને 6.17 નું યુગ્મન કરતા આપણને

$M_xO(s) + \frac{1}{2}C(s) \rightarrow xM$ (s અથવા l) $+ \frac{1}{2}CO_2(g)$ મળે છે. (6.19)

આજ પ્રમાણે, જો કાર્બન મોનોક્સાઇડ રિડક્શનકર્તા હોય તો, પ્રક્રિયા 6.15 અને નીચે દર્શાવેલી પ્રક્રિયા 6.20નું યુગ્મન કરવું પડશે.

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad [\Delta_r G^\theta_{(CO,CO_2)}] \tag{6.20}$$

એકંદર પ્રક્રિયા નીચે મુજબ થશે :

$M_xO(s) + CO(s) \rightarrow xM$ (s અથવા l) $+ CO_2(g)$ (6.21)

એલિંગહામ (Ellingham) આકૃતિ :

(a) એલિંગહામ આકૃતિ સામાન્ય રીતે કેટલીક ધાતુઓના ઑક્સાઇડ અને રિડક્શનકર્તાના નિર્માણ માટે $\Delta_r G^\theta$ વિરુદ્ધ Tનો આલેખ હોય છે એટલે કે પ્રક્રિયા,

$2xM(s) + O_2(g) \rightarrow 2M_xO(s)$ માટે

આ પ્રક્રિયામાં વાયુમય જથ્થો ઓક્સાઇડના નિર્માણમાં વપરાય છે, આથી ઓક્સાઇડના નિર્માણમાં આણ્વીય યાદચ્છિકતા ઘટે છે જે ΔS નું મૂલ્ય ઋણ બનાવે છે પરિણામે સમીકરણ (6.14)માં $T\Delta S$ પદની નિશાની ધન થશે. પરિણામે તાપમાન (T) વધવા છતાં પણ $\Delta_r G^\theta$ નું મૂલ્ય વધારા તરફ ખસે છે. પરિણામે $M_xO(s)$ ના નિર્માણની મોટાભાગની ઉપરોક્ત પ્રક્રિયાઓ માટેના વક્રમાંના ઢાળ ધન હોય છે.

(b) દરેક આલેખ સીધી રેખા છે અને ઢાળ ઉપરની તરફ હોય છે સિવાય કે જ્યારે કેટલાક કલામાં ફેરફાર (s⟶l અથવા l⟶g) થાય છે ત્યારે. એ તાપમાન કે જ્યારે આવો ફેરફાર થાય છે તેને ઢાળમાં વધારા સાથે ધન બાજુ પર દર્શાવલ છે. જેમ કે, Zn, ZnO આલેખ, ગલનબિંદુ વક્રમાં એકદમ (abrupt) ફેરફાર દર્શાવે છે.

(c) જ્યારે તાપમાન વધે ત્યારે વક્રમાં એક બિંદુ એવુ આવે છે જ્યારે વક્ર $\Delta_r G^\theta = 0$ રેખાને ઓળંગે છે. આ તાપમાનથી નીચેના તાપમાને ઓક્સાઇડ બનવા માટેનો $\Delta_r G^\theta$ ઋણ હોય છે, તેથી M_xO સ્થાયી હોય છે. આ બિંદુથી ઉપર ઓક્સાઇના નિર્માણની મૂક્ત ઊર્જા ધન હોય છે તેથી M_xO આપમેળે જ વિઘટન પામશે.

(d) સલ્ફાઇડ અને હેલાઇડ માટે આવા સરખા જ આલેખો તૈયાર કરવામાં આવેલ છે અને એ સ્પષ્ટ બને છે કે M_xSનું રિડક્શન શા માટે મુશ્કેલ છે.

એલિંગહામ આકૃતિની મર્યાદાઓ :

1. આલેખ માત્ર સૂચવે છે કે પ્રક્રિયા શક્ય છે કે નહિ ? એટલે કે રિડક્શનકર્તા વડે રિડક્શનનું વલણ દર્શાવે છે. આ એટલા માટે છે કારણ કે તે માત્ર ઉષ્માગતિકીય સંકલ્પનાઓ પર આધારિત છે. તે રિડક્શન પ્રક્રિયા માટેની ગતિકી વિશે કાંઈ કહેતું નથી. રિડકશન પ્રક્રિયા કેટલી ઝડપી હશે તેવા પ્રશ્નોનો ઉત્તર આપી શકતું નથી. તેમ છતાં તે સમજાવે છે કે પ્રક્રિયા જ્યારે દરેક સ્પિસીઝ ઘન અવસ્થામાં હોય ત્યારે કેમ ધીમી (sluggish) હોય છે અને જ્યારે પીગળે છે ત્યારે સરળ હોય છે. એ નોંધવું રસપ્રદ છે કે ΔH (એન્થાલ્પી ફેરફાર) અને ΔSના (એન્ટ્રોપી ફેરફાર) મૂલ્યો કોઈ પણ પ્રક્રિયા માટે તાપમાન બદલતા પણ લગભગ અચળ રહે છે. આથી સમીકરણ (6.14)માં પ્રભુત્વ ધરાવતો ચલ (variable) T બને છે. તેમ છતાં ΔS સંયોજનની ભૌતિક અવસ્થા પર વિશેષ આધાર રાખે છે. એન્ટ્રોપી પ્રણાલીમાં અવ્યવસ્થા (disorder) અથવા યાદચ્છિકતા (randomness) પર આધાર રાખે છે. જો સંયોજન પીગળશે તો (s⟶l) અથવા બાષ્પાયન પામશે તો (l ⟶ g) એન્ટ્રોપી વધે છે. કારણ કે કલા ઘનથી પ્રવાહીમાં અથવા પ્રવાહીમાંથી વાયુમાં ફેરવાતાં આણ્વીય યાદચ્છિકતા વધે છે.

2. $\Delta_r G^\theta$નું અર્થઘટન K પર ($\Delta G^\theta = -RT\ln K$) આધારિત છે. આમ તે ધારી લે છે કે પ્રક્રિયકો અને નીપજો સંતુલનમાં છે.

$M_xO + A_{red} \rightleftharpoons xM + AO_{ox}$

તે હંમેશાં સાચું હોતું નથી કારણ કે પ્રક્રિયક / નીપજ ઘન પદાર્થ હોઈ શકે. ઔદ્યોગિક પ્રક્રમોમાં પ્રક્રિયકો અને નીપજો બહુ જ ઓછા સમય માટે સંપર્કમાં હોય છે.

આ 6.18 અને 6.21 પ્રક્રિયાઓ ધાતુ ઑક્સાઇડ M_xOનું ખરેખર (actual) રિડક્શન વર્ણવે છે જેની આપણને પૂર્ણતા માટે જરૂર છે. સામાન્ય રીતે આ પ્રક્રિયાઓના Δ_rG^θના મૂલ્યો અનુવર્તી ઑક્સાઇડ Δ_fG^0 મૂલ્યોમાંથી મળશે.

આપણે જોયું તે પ્રમાણે, ગરમી આપવી (એટલે કે Tમાં વધારો કરવો) Δ_rG^θ ના ઋણ મૂલ્યની તરફેણ કરે છે. આથી તાપમાન એવું પસંદ કરવામાં આવે છે જેથી કરીને બંને સંયુક્ત રેડોક્ષ પ્રક્રિયામાં Δ_rG^θ નું મૂલ્ય ઋણ મળે. Δ_rG^θ વિરુદ્ધ Tના આલેખ (એલિંગહામ આકૃતિ 6.4)માં બંને વક્ર(M_xO બનવા માટેનો વક્ર અને રિડક્શનકર્તા પદાર્થના ઑક્સિડેશન માટેનો વક્ર)નું પ્રતિચ્છેદન (intersection) તે દર્શાવે છે. આ બિંદુ પછી Δ_rG^θ મૂલ્ય સંયુક્ત પ્રક્રિયા માટે વધુ ઋણ જેથી M_xOનું સરળતાથી રિડક્શન શક્ય બને છે. આ બિંદુ પછીની Δ_rG^θના બે મૂલ્યોનો તફાવત નક્કી કરે છે કે ઉપરની રેખાના ઑક્સાઇડનું રિડક્શન એવા તત્ત્વ વડે સરળતાથી થાય છે કે જેના ઓક્સાઇડ નિર્માણ નીચેની રેખા વડે દર્શાવેલ છે. જો આ તફાવત વધુ હોય તો આ રિડક્શન વધારે સરળ છે.

કોયડો 6.1 મૅગ્નેશિયમ ઍલ્યુમિનાનું રિડક્શન કરે તેની શરતો સૂચવો. બંને સમીકરણ નીચે પ્રમાણે છે :

ઉકેલ : (a) $\frac{4}{3}Al + O_2 \rightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3$ (b) $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$

Al_2O_3 અને MgO વક્ર(આકૃતિ 6.4માં ‘A’ તરીકે ચિહ્ન કરેલ છે)ના પ્રતિચ્છેદન બિંદુએ પ્રક્રિયા માટે ΔG^θ શૂન્ય થાય છે.

$$\frac{2}{3}Al_2O_3 + 2Mg \rightarrow 2MgO + \frac{4}{3}Al$$

આથી નીચા બિંદુએ મૅગ્નેશિયમ ઍલ્યુમિનાનું રિડક્શન કરી શકે.

કોયડો 6.2 ઉષ્માગતિકીય રીતે સુગમ હોવા છતાં ઍલ્યુમિનિયમની ધાતુકર્મવિધિની પદ્ધતિમાં ઍલ્યુમિનિયમના રિડક્શન માટે મૅગ્નેશિયમ વપરાતું નથી. શા માટે ?

ઉકેલ : Al_2O_3 અને MgO વક્રના પ્રતિચ્છેદનબિંદુની નીચેના તાપમાને મૅગ્નેશિયમ ઍલ્યુમિનાનું રિડક્શન કરી શકે પરંતુ પ્રક્રમ બિનવ્યવહારુ થશે.

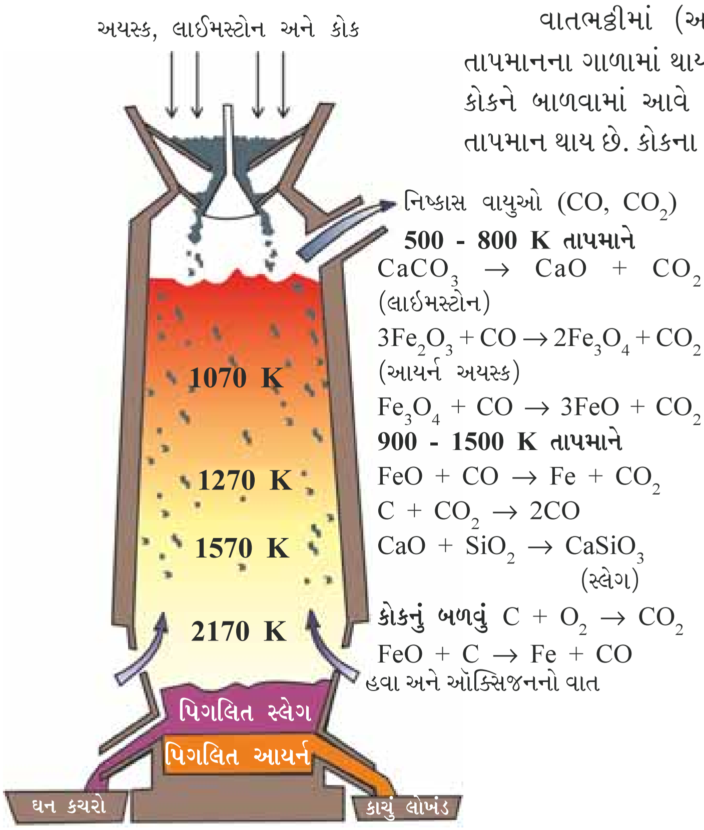
કોયડો 6.3 રિડક્શન તાપમાને જો બનતી ધાતુ પ્રવાહી સ્વરૂપમાં હોય તો ધાતુ ઑક્સાઇડનું રિડક્શન શા માટે વધારે સરળ હોય છે ?

ઉકેલ : ધાતુ જ્યારે ઘન અવસ્થામાં હોય તેના કરતાં જ્યારે તે પ્રવાહી અવસ્થામાં હોય તો એન્ટ્રોપી વધારે હોય છે. જ્યારે ધાતુ ઑક્સાઇડ ઘન અવસ્થામાં રિડક્શન પામે અને નીપજેલી ધાતુ પ્રવાહી અવસ્થામાં હોય ત્યારે રિડક્શન પ્રક્રિયાના એન્ટ્રોપી ફેરફાર (ΔS)નું મૂલ્ય વધારે ધન બાજુ હોય છે. આમ Δ_rG^θ નું મૂલ્ય ઋણ બાજુ તરફ વધારે હોય છે અને રિડક્શન વધુ સરળ બને છે.

6.4.1 અનુપ્રયોગો (Applications)

(a) આયર્નનું તેના ઑક્સાઇડમાંથી નિષ્કર્ષણ :

સાંદ્રણ કર્યા બાદ આયર્નની ઓક્સાઇડ અયસ્કો (Fe_2O_3, Fe_3O_4)ના મિશ્રણમાંથી પાણી દૂર કરવા, કાર્બોનેટના વિઘટન કરવા અને સલ્ફાઇડનું ઑક્સિડેશન કરવા માટે નિસ્તાપન / ભૂંજન કરવામાં આવે છે. ત્યારબાદ આયર્નના ઑક્સાઇડને લાઇમસ્ટોન અને કોક સાથે મિશ્ર કરી વાતભઠ્ઠીમાં ઉપરથી નાંખવામાં આવે છે. અહીંયા ઑક્સાઇડ ધાતુમાં રિડક્શન પામે છે.



આકૃતિ 6.5 : વાતભઠ્ઠી

વાતભઠ્ઠીમાં (આકૃતિ 6.5) આયર્ન ઑક્સાઈડનું રિડક્શન જુદા જુદા તાપમાનના ગાળામાં થાય છે. વાતભઠ્ઠીના તળિયેથી ગરમ હવા ફૂંકવામાં આવે છે અને કોકને બાળવામાં આવે છે જેથી ભઠ્ઠીના નીચેના ભાગમાં આશરે 2200 K જેટલું તાપમાન થાય છે. કોકના બળવાથી પ્રક્રમ માટે જરૂરી ઉષ્મા મળી રહે છે. CO અને ઉષ્મા ભઠ્ઠીના ઉપરના ભાગમાં જાય છે. ઉપરના ભાગમાં તાપમાન નીચું હોય છે અને ઉપરથી આવતા આયર્ન ઑક્સાઈડ (Fe_2O_3 અને Fe_3O_4) તબક્કાવાર FeOમાં રિડક્શન પામે છે. આ પ્રક્રિયાઓનો સારાંશ નીચે પ્રમાણે આપી શકાય.

500 - 800 K તાપમાને (વાત ભઠ્ઠીમાં નીચા તાપમાનનો ગાળો) -

Fe_2O_3 નું પ્રથમ Fe_3O_4 માં રિડક્શન થાય છે અને ત્યારબાદ FeOમાં રિડક્શન થાય છે.

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 \quad (6.22)$$
$$Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2 \quad (6.23)$$
$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO + CO_2 \quad (6.24)$$

લાઈમસ્ટોન પણ CaO માં વિઘટિત થાય છે જે અયસ્કની સિલિકેટ અશુદ્ધિને સ્લેગ તરીકે દૂર કરે છે. સ્લેગ પિગલિત સ્વરૂપમાં હોય છે અને આયર્નથી અલગ પડી જાય છે.

900 - 1500 K તાપમાને (વાતભઠ્ઠીમાં ઊંચા તાપમાનનો ગાળો)

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad (6.25)$$
$$FeO + CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2 \quad (6.26)$$

ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર આપણને કોક ઑક્સાઈડનું કેવી રીતે રિડક્શન કરે છે અને શા માટે આ ભઠ્ઠીનો ઉપયોગ કરવામાં આવ્યો છે તે સમજવામાં મદદ કરે છે. આ પ્રક્રમમાં મુખ્ય રિડક્શન તબક્કામાંનો એક નીચે પ્રમાણે છે.

$$FeO(s) + C(s) \rightarrow Fe(s/1) + CO(g) \quad (6.27)$$

તેને બે સાદી પ્રક્રિયાઓના યુગ્મ તરીકે વિચારી શકીએ એકમાં FeOનું રિડક્શન થાય છે અને બીજામાં Cનું COમાં ઑક્સિડેશન થાય છે.

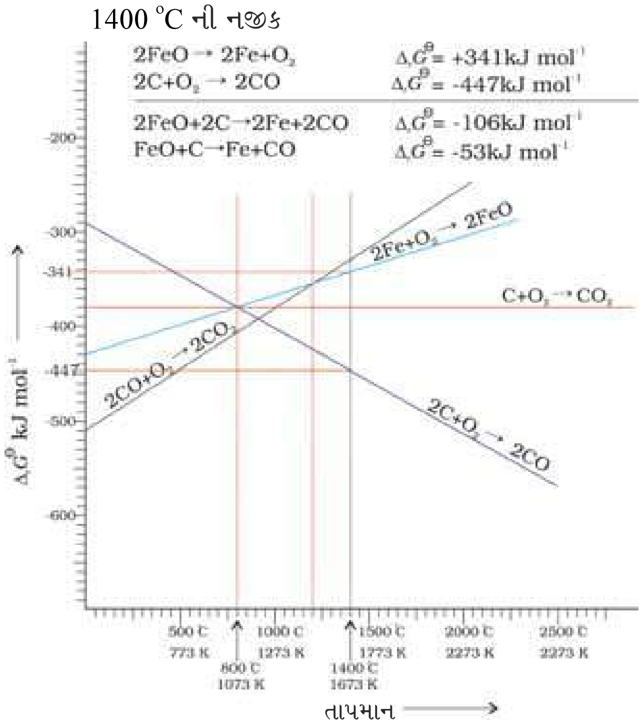
$$FeO(s) \rightarrow Fe(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad [\Delta_r G^{\theta}_{(FeO,\,Fe)}] \quad (6.28)$$

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) \quad [\Delta_r G^{\theta}_{(C,\,CO)}] \quad (6.29)$$

જ્યારે બંને પ્રક્રિયાઓ થઈને સમીકરણ (6.27) પ્રમાણે નીપજ મળે છે ત્યારે ચોખ્ખી (net) ગિબ્સ-ઊર્જા ફેરફાર નીચે પ્રમાણે થાય છે.

$$\Delta_r G^{\theta}_{(C,\,CO)} + \Delta_r G^{\theta}_{(FeO,\,Fe)} = \Delta_r G^{\theta} \quad (6.30)$$

એ સ્વાભાવિક છે જ્યારે સમીકરણ (6.30)ની જમણી બાજુ ઋણ બને ત્યારે જ પરિણામી પ્રક્રિયા થાય. $\Delta_r G^0$ વિરુદ્ધ Tના આલેખમાં Fe-FeO ફેરફાર દર્શાવતો વક્ર ઉપરની તરફ જાય છે અને $C \rightarrow CO$, [C, CO] ફેરફાર દર્શાવતો વક્ર નીચેની તરફ જાય છે. આ વક્રો એકબીજાને આશરે 1073 K તાપમાને પ્રતિચ્છેદન કરે છે. 1073 K (આશરે) કરતાં તાપમાન ઉપર જાય છે ત્યારે C, CO રેખા Fe, FeO રેખાની નીચે આવે છે. $[\Delta_r G^{\theta}_{(C,CO)}] < [\Delta_r G^{\theta}_{(Fe,\,FeC)}]$ આથી 1073 K થી ઉપર 900 - 1500 K તાપમાનના વિસ્તારમાં (ગાળામાં) કોક FeOનું રિડક્શન કરશે અને તે પોતે COમાં ઑક્સિડેશન પામશે. આ બાબતને આપણે આકૃતિ 6.6 ($\Delta_r G^{\theta}$ના અંદાજિત મૂલ્યો આપેલા છે) દ્વારા સમજીએ. આશરે 1673 K (1400 ^0C) તાપમાને થતી પ્રક્રિયા



આકૃતિ 6.6 : આયર્ન અને કાર્બનના ઑક્સાઇડની બનાવટ (રચના) માટે ગિબ્સ-ઊર્જા વિરૂદ્ધ T નો આલેખ. (એલિંગન આકૃતિ)

$2FeO \rightarrow 2Fe + O_2$ માટે $\Delta_r G^\theta$નું મૂલ્ય +341 $KJmol^{-1}$ છે કારણ કે તે Fe - FeO ફેરફારની વિરુદ્ધ પ્રક્રિયા છે તથા પ્રક્રિયા $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ માટે $\Delta_r G^\theta$નું મૂલ્ય -447 $KJmol^{-1}$ છે. જો આપણે એકંદર પ્રક્રિયા (6.27) માટે $\Delta_r G^\theta$ની ગણતરી કરીએ તો તેનું મૂલ્ય -53 $KJmol^{-1}$ થશે. તેથી પ્રક્રિયા 6.27 સરળતાથી થશે. આજ પ્રમાણે, Fe_3O_4 અને Fe_2O_3નું CO વડે પ્રમાણમાં નીચા તાપમાને રિડક્શન તેમના વક્રના CO, CO_2 વક્ર સાથેનું પ્રતિચ્છેદન (intersection) સરખામણીના આધારે સમજાવી શકાય.

વાતભઠ્ઠીમાંથી મેળવેલું આયર્ન આશરે 4% કાર્બન અને અલ્પ પ્રમાણમાં ઘણી અશુદ્ધિઓ (જેમ કે, S, P, Si, Mn) ધરાવે છે. આને કાચું લોખંડ કહે છે અને જુદા જુદા આકારમાં ઢાળી શકાય છે. ભરતર લોખંડ કાચા લોખંડથી અલગ છે અને તેને વાતભઠ્ઠીનો ઉપયોગ કરીને કાચા લોખંડને લોખંડના ભંગાર (scrap) અને કોક સાથે પીગાળીને મેળવાય છે. તે કાર્બન ઘટકનું થોડું ઓછું પ્રમાણ (આશરે 3 %) ધરાવે છે અને તે સખત અને બરડ હોય છે.

આગળ પરના (further) રિડક્શન :

ઘડતર લોખંડ (wrougth iron) અથવા દબનીય લોખંડ (malleable iron) વ્યાપારિક (commercial) ધોરણે લોખંડનું સૌથી શુદ્ધ સ્વરૂપ છે અને તેને ભરતર લોખંડમાંથી હેમેટાઇટ વડે પડ ચઢાવેલી (lined) પરાવર્તની ભઠ્ઠીમાં અશુદ્ધિઓનું ઑક્સિડેશન કરીને બનાવવામાં આવે છે. આ હેમેટાઇટ કાર્બનનું કાર્બન મોનૉક્સાઇડમાં ઑક્સિડેશન કરે છે.

$$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO \qquad (6.31)$$

લાઇમસ્ટોનને અભિવાહ (flux) તરીકે ઉમેરવામાં આવે છે અને સલ્ફર, સિલિકોન અને ફૉસ્ફરસ ઑક્સિડેશન પામે છે અને સ્લેગમાં પસાર થાય છે. ધાતુને કાઢી લેવામાં આવે છે અને રોલર(rollers)માંથી પસાર કરી સ્લેગમાંથી મુક્ત કરવામાં આવે છે.

(b) ક્યુપ્રસ ઑક્સાઇડ [કૉપર (I) ઑક્સાઇડ]માંથી કૉપરનું નિષ્કર્ષણ :

ઑક્સાઇડની બનાવટ અંગેનો $\Delta_r G^\theta$ વિરુદ્ધ T ના આલેખ (આકૃતિ 6.4) Cu_2O રેખા લગભગ ઉપર (ઊંચે) છે. આથી કૉપરની ઑક્સાઇડ અયસ્કને કોક સાથે ગરમ કરતાં સીધુ ધાતુમાં રિડક્શન સહેલાઈથી થાય છે. (C, CO) અને (C, CO_2) બંને રેખાઓ આલેખમાં ખાસ કરીને 500 - 600 K તાપમાનથી ઘણી જ નીચી જગ્યાએ છે. ઘણી અયસ્કો સલ્ફાઇડ છે અને કેટલીક આયર્ન પણ ધરાવતી હોય. સલ્ફાઇડ અયસ્કનું ભૂંજન / પ્રગલન (smelting) કરવાથી ઑક્સાઇડ મળે છે.

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2 \qquad (6.32)$$

ત્યારબાદ ઑક્સાઇડનું કોકનો ઉપયોગ કરીને સહેલાઈથી ધાત્વીય કૉપરમાં રિડક્શન કરી શકાય.

$$Cu_2O + 3C \rightarrow 2Cu + 2CO \qquad (6.33)$$

ખરેખર પ્રક્રમમાં અયસ્કને સિલિકા સાથે મિશ્ર કરીને પરાવર્તની ભઠ્ઠીમાં ગરમ કરવામાં આવે છે. ભઠ્ઠીમાં આયર્ન ઑક્સાઇડ, આયર્ન સિલિકેટના સ્લેગ તરીકે બને છે અને કૉપર મેટ્ટેના સ્વરૂપમાં કૉપર બને છે. આ Cu_2S અને FeS ધરાવે છે.

$$FeO + SiO_2 \rightarrow FeSiO_3\text{(સ્લેગ)} \qquad (6.34)$$

ત્યારબાદ કૉપર મેટ્ટેને સિલિકાના પડવાળા (lined) પરિવર્તક (converter)માં લેવામાં આવે છે. (ભરણ કરવામાં આવે છે). થોડીક સિલિકા પણ ઉમેરવામાં આવે છે અને ગરમ હવાનો વાત ફૂંકવામાં આવે છે

જેથી બાકી રહેલા FeSનું FeO અને Cu_2S/CuOનું કૉપર ધાતુમાં પરિવર્તન થાય. નીચેની પ્રક્રિયાઓ થાય છે.

$$2FeS + 3O_2 \rightarrow 2FeO + 2SO_2 \tag{6.35}$$

$$FeO + SiO_2 \rightarrow FeSiO_3 \tag{6.36}$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2 \tag{6.37}$$

$$2Cu_2O + Cu_2S \rightarrow 6Cu + SO_2 \tag{6.38}$$

ઘનસ્વરૂપમાં મળેલા કૉપર પર ફોલ્લા (blisters) દેખાય છે. જે SO_2ના ઉત્પન્ન થવાથી હોય છે અને તેથી આને ફોલ્લાવાળું કૉપર **(blister copper)** કહેવામાં આવે છે.

(c) ઝિંક ઑક્સાઈડમાંથી ઝિંકનું નિષ્કર્ષણ :

ઝિંક ઑક્સાઈડનું રિડક્શન કોક વાપરીને કરવામાં આવે છે. આ કિસ્સામાં તાપમાન/ગરમી કૉપરના કિસ્સા કરતાં વધારે ઊંચું હોય છે. ગરમ કરવાના હેતુ માટે ઑક્સાઈડની કોક અને માટી સાથે નાની ઈંટો (brickettes) બનાવવામાં આવે છે.

$$ZnO + C \xrightarrow{\text{કોક, 1673 K}} Zn + CO \tag{6.39}$$

ધાતુનું નિસ્યંદન કરવામાં આવે છે અને ઝડપી શીતન (chilling) કરીને એકઠી કરવામાં આવે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

6.3 પ્રક્રિયા $Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$ (Δ_rG^θ = - 421 kJ) ગિબ્સ-ઊર્જા મૂલ્યોના આધારે ઉષ્માગતિકીય રીતે સુગમ (feasible) છે. તે ઓરડાના તાપમાને શા માટે થતી નથી ?

6.4 શું એ સાચું છે કે કોઈક પરિસ્થિતિમાં Mg, Al_2O_3નું રિડક્શન કરી શકે અને MgOનું રિડક્શન Al કરી શકે ? આ પરિસ્થિતિ શું હશે ?

6.5 ધાતુકર્મવિધિના વિદ્યુત-રાસાયણિક સિદ્ધાંતો (Electrochemical Principles of Metallurgy)

આપણે તાપ ધાતુકર્મવિધિને **(pyrometallurgy)** ઉષ્માગતિકીય સિદ્ધાંતો કેવી રીતે લાગુ પાડી શકીએ તે શીખ્યા. આવા જ સિદ્ધાંતો દ્રાવણમાં અથવા પિગલિત અવસ્થામાંના ધાતુ આયનોના રિડક્શન કરવા માટે અસરકારક છે. અહીંયા તે વિદ્યુતવિભાજન દ્વારા અથવા કેટલાક રિડક્શનકર્તા તત્ત્વોના ઉમેરણથી રિડક્શન કરવામાં આવે છે.

પિગલિત ધાતુક્ષારના રિડક્શનમાં વિદ્યુતવિભાજન કરવામાં આવે છે. આવી પદ્ધતિઓ વિદ્યુતરાસાયણિક સિદ્ધાંત પર આધારિત છે જેને નીચેના સમીકરણ દ્વારા સમજી શકાય.

$$\Delta G^\ominus = -nE^\ominus F \tag{6.40}$$

અહીંયા, n ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા છે અને $E^\ominus$ પ્રણાલી દ્વારા રચાયેલા રેડોક્ષ યુગ્મ-(couple)નો પ્રમાણિત વિદ્યુત પોટૅન્શિયલ છે, વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક ધાતુઓના રિડક્શન પોટૅન્શિયલના મૂલ્યો વધુ ઋણ હોય છે. તેથી તેમનું રિડક્શન મુશ્કેલ છે. જો બે $E^\ominus$ મૂલ્યોનો તફાવત ધન $E^\ominus$ને અનુરૂપ હોય અને પરિણામે સમીકરણ (6.40)માં $\Delta G^\ominus$નું મૂલ્ય ઋણ બને તો ઓછી પ્રતિક્રિયાત્મક (reactive) ધાતુ દ્રાવણમાંથી બહાર આવી જશે અને વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક ધાતુ દ્રાવણમાં જશે. દા.ત.

$$Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq) \tag{6.41}$$

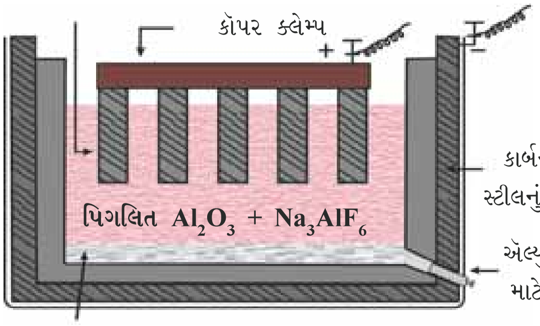
સાદા વિદ્યુતવિભાજનમાં M^{n+} આયન ઋણ વિદ્યુતધ્રુવ (કૅથોડ) તરફ વિભારિત થાય છે અને ત્યાં નિક્ષેપિત થાય છે. નીપજતી ધાતુની પ્રતિક્રિયાત્મકતાને ધ્યાનમાં રાખીને સાવચેતી રાખવામાં આવે છે અને યોગ્ય પદાર્થોનો વિદ્યુતધ્રુવ તરીક ઉપયોગ કરવામાં આવે છે. કેટલીક વખત અભિવાહ પિગલિત દ્રવ્યને વધુ વિદ્યુતવાહક બનાવવામાં માટે ઉમેરવામાં આવે છે.

ઍલ્યુમિનિયમ

ઍલ્યુમિનિયમની ધાતુકર્મવિધિમાં શુદ્ધ કરેલા Al_2O_3ને Na_3AlF_6 અથવા CaF_2 સાથે મિશ્ર કરવામાં આવે છે. જે મેટ્રિક્સ (matrix)નું ગલનબિંદુ નીચું લાવે છે અને વાહકતામાં વધારો કરે છે. પિગલિત મેટ્રિક્સ(matrix)નું વિદ્યુતવિભાજન કરવામાં આવે છે. કાર્બનનું પડ (lining) ચઢાવેલ સ્ટીલનું વાસણ કેથોડ તરીકે અને ગ્રેફાઇટ એનોડ તરીકે વપરાય છે. એકંદર પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે લખી શકાય.

$$2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2 \quad (6.42)$$

આ પ્રક્રમ વિશાળ પાયા પર હૉલ-હેરોલ્ટ **(Hall-Heroult)** પદ્ધતિ તરીકે ઓળખાય છે.



આકૃતિ 6.7 : ઍલ્યુમિનિયમના નિષ્કર્ષણ માટેનો વિદ્યુતવિભાજન કોષ

આમ, પિગલિત દ્રવ્યનું વિદ્યુતવિભાજન કોષમાં કાર્બન વિદ્યુતધ્રુવો વાપરીને કરવામાં આવે છે. એનોડ પર ઉત્પન્ન થતો ઑક્સિજન એનાડના કાર્બન સાથે પ્રક્રિયા કરે છે અને CO અને CO_2 નીપજે છે. આ પ્રમાણે દર એક કિલોગ્રામ ઍલ્યુમિનિયમની નીપજ માટે આશરે 0.5 કિલોગ્રામ કાર્બન એનોડ બળી જાય છે. વિદ્યુતવિભાજનની પ્રક્રિયાઓ નીચે પ્રમાણે છે.

કેથોડ : Al^{3+} (પિગલિત)$+ 3e^- \rightarrow Al(l)$ (6.43)

એનોડ : $C(s) + O^{2-}$ (પિગલિત) $\rightarrow CO(g) + 2e^-$ (6.44)

$C(s) + 2O^{2-}$ (પિગલિત) $\rightarrow CO_2(g) + 4e^-$ (6.45)

નિમ્ન કક્ષાની અયસ્ક અને ભંગારમાંથી કૉપર

નિમ્નકક્ષાની અયસ્કમાંથી કૉપર જલધાતુકર્મ વિધિ(hydrometallurgy)થી નિષ્કર્ષિત કરવામાં આવે છે. તેનું ઍસિડ અથવા બૅક્ટેરિયાનો ઉપયોગ કરી પ્રક્ષાલન (leaching) કરવામાં આવે છે. Cu^{2+} આયન ધરાવતા દ્રાવણની લોખંડના ભંગાર અથવા H_2 સાથે (સમીકરણ 6.40 : 6.46) પ્રક્રિયા કરવામાં આવે છે.

$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + 2H^+(aq) \quad (6.46)$$

કોયડો 6.4 એક જગ્યા પર નિમ્નકક્ષાની કૉપર અયસ્ક પ્રાપ્ય છે અને ઝિંક અને આયર્નનો ભંગાર પણ પ્રાપ્ય છે. આ બંને ભંગારમાંથી કયો ભંગાર પ્રક્ષાલન કરેલી અયસ્કનું રિડક્શન કરવા માટે વધુ યોગ્ય હશે અને શા માટે ?

ઉકેલ : ઝિંક વિદ્યુતરાસાયણિક શ્રેણીમાં આયર્ન કરતાં ઉપર છે (વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક ધાતુ ઝિંક છે) આથી ઝિંકના ભંગારમાં રિડક્શન વધારે ઝડપી થશે. પરંતુ ઝિંક આયર્ન કરતાં વધુ મોંઘી ધાતુ છે આથી આયર્નના ભંગારનો ઉપયોગ કરવો સલાહ ભરેલું છે અને ફાયદાકારક છે.

6.6 ઑક્સિડેશન - રિડક્શન (Oxidation-Reduction)

રિડક્શન ઉપરાંત કેટલાક નિષ્કર્ષણ ઑક્સિડેશન આધારિત છે ખાસ કરીને અધાતુઓ માટે છે. ઑક્સિડેશન પર આધારિત ખૂબ જ સામાન્ય ઉદાહરણ બ્રાઇન(ક્લોરિન દરિયાના પાણીમાં સામાન્ય ક્ષાર તરીકે પ્રચુર પ્રમાણમાં છે)માંથી ક્લોરિનનું નિષ્કર્ષણ છે.

$$2Cl^-(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow 2OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g) \quad (6.47)$$

આ પ્રક્રિયા માટે $\Delta G^\ominus$નું મૂલ્ય + 422 kJ છે. જ્યારે તેને $E^\ominus$માં ($\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$નો ઉપયોગ કરીને) ફેરવતાં આપણને $E^\ominus = -2.2$ V મળે છે. એ સ્વાભાવિક છે કે 2.2 V કરતાં વધારે બાહ્ય ઇ.એમ.એફ.ની જરૂર પડશે. પરંતુ વિદ્યુતવિભાજનમાં કેટલીક બાધક (hindering) પ્રક્રિયાઓને પણ ઉપરવટ (overcome) થવા માટે વધુ પોટૅન્શિયલની જરૂર પડે છે. આથી, વિદ્યુતવિભાજનથી ક્લોરિન વાયુ મેળવાય છે અને H_2 અને જલીય NaOH ઉપપેદાશો તરીકે મળે છે. પિગલિત NaClનું વિદ્યુતવિભાજન પણ કહી શકાય. પરંતુ, આ કિસ્સામાં Na ધાતુ મળશે અને નહિ કે NaOH.

અગાઉ શીખ્યા તે પ્રમાણે ગોલ્ડ અને સિલ્વરનું નિષ્કર્ષણ ધાતુના CN^- વડે નિક્ષાલન(leaching)નો સમાવેશ કરે છે. આ પણ ઑક્સિડેશન પ્રક્રિયા ($Ag \rightarrow Ag^+$ અથવા $Au \rightarrow Au^+$) છે. ધાતુને પાછળથી વિસ્થાપન (displacement) પદ્ધતિ વડે પુનઃ મેળવવામાં આવે છે.

$$4Au(s) + 8CN^-(aq) + 2H_2O(aq) + O_2(g) \rightarrow 4[Au(CN)_2]^-(aq) + 4OH^-(aq) \quad (6.48)$$

$$2[Au(CN)_2]^-(aq) + Zn(s) \rightarrow 2Au(s) + [Zn(CN)_4]^{2-}(aq) \quad (6.49)$$

આ પ્રક્રિયામાં ઝિંક રિડક્શનકર્તા તરીકે વર્તે છે.

6.7 શુદ્ધીકરણ (પરિષ્કરણ) (Refining)

કોઈ પણ પદ્ધતિથી મેળવેલ ધાતુ સામાન્ય રીતે કેટલીક અશુદ્ધિથી સંદૂષિત (contaminnated) હોય છે. ઊંચી શુદ્ધતાવાળી ધાતુઓ મેળવવા માટે કેટલીક પદ્ધતિઓ વપરાય છે, જે ધાતુઓ અને અશુદ્ધિઓના ગુણધર્મોમાં રહેલા જુદાપણા પર આધારિત હોય છે. તેમાંની કેટલીક નીચેની યાદીમાં આપેલ છે :

(a)	નિસ્યંદન	(b)	દ્રાવગલન (liquation)
(c)	વિદ્યુતવિભાજન	(d)	ઝોન શુદ્ધીકરણ
(e)	બાષ્પકલા શુદ્ધીકરણ	(f)	ક્રોમેટોગ્રાફિક પદ્ધતિઓ

અહીંયા તેમને વિસ્તૃતતાથી વર્ણવેલ છે.

(a) નિસ્યંદન :

ઝિંક અને મરક્યુરી જેવી નીચા ઉત્કલનબિંદુ ધરાવતી ધાતુઓ માટે આ વધારે ઉપયોગી છે અશુદ્ધ ધાતુનું બાષ્પીભવન કરવામાં આવે છે જેથી નિસ્યંદિત (distillate) તરીકે ધાતુ મેળવાય છે.

(b) દ્રાવગલન :

આ પદ્ધતિમાં ટિન જેવી નીચા તાપમાને ગલન પામતી ધાતુને ઢાળવાળી સપાટી પરથી વહેવડાવવામાં આવે છે. આ રીતે ઊંચા ગલનબિંદુવાળી અશુદ્ધિઓથી અલગ કરી શકાય છે.

(c) વિદ્યુતવિભાજનીય શુદ્ધીકરણ :

આ પદ્ધતિમાં અશુદ્ધ ધાતુ એનોડ તરીકે વર્તે છે. આ જ ધાતુની શુદ્ધ નાની પટ્ટીને કેથોડ તરીકે વાપરવામાં આવે છે. તેમને તે જ ધાતુના દ્રાવ્ય ક્ષાર ધરાવતા વિદ્યુતવિભાજ્ય પાત્ર(bath)માં મૂકવામાં આવે છે. વધુ બેઝિક ધાતુ દ્રાવણમાં રહી જાય છે અને ઓછી બેઝિક ધાતુ એનોડ પંક (mud) તરફ જાય છે. આ પ્રક્રમને વિદ્યુતધ્રુવના વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ, અધિવૉલ્ટતા (ovevoltage) અને ગિબ્સ-ઊર્જાના સંકલ્પનાના આધારે સમજાવી શકાય જેનો તમે અગાઉના વિભાગમાં અભ્યાસ કર્યો છે. પ્રક્રિયાઓ નીચે પ્રમાણે છે.

એનોડ : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$

કેથોડ : $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ (6.50)

કૉપરનું શુદ્ધીકરણ વિદ્યુતવિભાજનીય પદ્ધતિનો ઉપયોગ કરીને કરવામાં આવે છે. એનોડ અશુદ્ધ કૉપરના હોય છે શુદ્ધ કૉપરની પટ્ટી કેથોડ તરીકે લેવામાં આવે છે. વિદ્યુતવિભાજ્ય કૉપર સલ્ફેટનું ઍસિડિક દ્રાવણ હોય છે અને વિદ્યુત વિભાજનનું ચોખ્ખું (net) પરિણામ કૉપરનું એનોડમાંથી કેથોડમાં શુદ્ધ કૉપર તરીકે સ્થાનાંતરણ હોય છે.

એનોડ : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

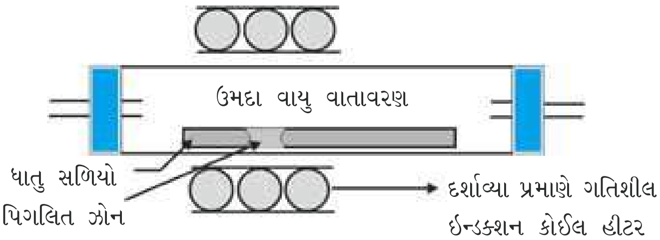
કેનોડ : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (6.51)

ફોલ્લાવાળા તાંબામાંથી અશુદ્ધિઓ એનોડ પંક તરીકે નિક્ષેપિત થાય છે જે એન્ટિમની, સેલેનિયમ, ટેલુરિયમ, સિલ્વર, ગોલ્ડ અને પ્લેટિનમ ધરાવે છે. આ તત્ત્વોની પુનઃપ્રાપ્તિ (recovery) શુદ્ધીકરણની કિંમતને સરભર કરી શકે છે.

ઝિંક પણ આ જ પ્રમાણે શુદ્ધ કરી શકાય.

(d) *ઝોન શુદ્ધીકરણ (રીફાઈનિંગ) :*

આ પદ્ધતિ એ સિદ્ધાંત પર આધારિત છે કે અશુદ્ધિઓ ધાતુના ઘન સ્વરૂપને બદલે પીગળેલ(melt)માં વધુ દ્રાવ્ય હોય છે. અશુદ્ધ ધાતુના સળિયાના એક છેડે ફરતે ગતિશીલ (mobile) હીટરને જડવામાં આવે છે (fixed) (આકૃતિ 6.8). પિગલિત ઝોન હીટરની સાથે સાથે આગળ વધે છે. જેમ હીટર આગળ વધે તેમ પાછળ રહી ગયેલી પિગલિત ધાતુમાંથી શુદ્ધ ધાતુ સ્ફટિકિકરણ પામતી જાય છે તથા હીટરની હલનચલન વડે ઉત્પન્ન થયેલા નવા પિગલિત ઝોનમાં અશુદ્ધિઓ પસાર થતી જાય છે. આ પદ્ધતિ કેટલીક વખત પુનરાવર્તિત કરવામાં આવે છે અને હીટરને તે જ દિશામાં ખસેડવામાં આવે છે. એક છેડે અશુદ્ધીઓ સંકેન્દ્રિત થાય છે. આ છેડાને કાપી નાંખવામાં આવે છે. આ પદ્ધતિ અર્ધવાહકો બનાવવામાં તથા અન્ય ધાતુઓને વધુ ઊંચી શુદ્ધતાવાળી મેળવવામાં ઘણી જ ઉપયોગી છે. જેમ કે, જર્મેનિયમ, સિલિકોન, બોરોન, ગેલિયમ અને ઇન્ડિયમ.



આકૃતિ 6.7 : ઝોન શુદ્ધીકરણ (રીફાઈનિંગ) પ્રક્રમ

(e) *બાષ્પકલા શુદ્ધીકરણ :*

આ પદ્ધતિમાં ધાતુને તેના બાષ્પશીલ સંયોજનમાં પરિવર્તિત કરી એકઠી કરવામાં આવે છે, જેનુ વિઘટન કરી શુદ્ધ ધાતુ મેળવી શકાય છે. આની બે જરૂરિયાતો નીચે પ્રમાણે છે.

(i) પ્રાપ્ય પ્રક્રિયક સાથે ધાતુએ બાષ્પશીલ સંયોજનનું નિર્માણ કરવું પડે છે.

(ii) બાષ્પશીલ સંયોજન સહેલાઈથી વિઘટનીય હોવો જોઈએ જેથી પુનઃપ્રાપ્તિ સરળ બને.

નીચેના ઉદાહરણો આ તક્નિકીને સમજાવશે.

નિકલના શુદ્ધીકરણ માટેનો મોન્ડ (Mond) પ્રક્રમ : આ પ્રક્રમમાં નિકલને કાર્બન મોનૉક્સાઇડના પ્રવાહમાં ગરમ કરવામાં આવે છે જેથી બાષ્પશીલ સંકીર્ણ નિકલ ટેટ્રાકાર્બોનિલ બને છે. આ સંકીર્ણનું ઊંચા તાપમાને વિઘટન થતાં શુદ્ધ ધાતુ મેળે છે.

$$Ni + 4CO \xrightarrow{330-350\ K} Ni(CO)_4 \qquad (6.52)$$

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{450-470\ K} Ni + 4CO \qquad (6.53)$$

ઝિર્કોનિયમ અને ટાઈટેનિયમના શુદ્ધીકરણ માટેના વાન આર્કેલ (van Arkel) પદ્ધતિ : આ પદ્ધતિ Zr અને Ti જેવી કેટલીક ધાતુઓમાં અશુદ્ધિ સ્વરૂપ રહેલા બધા જ ઑક્સિજન અને નાઇટ્રોજનને દૂર કરવા માટે ઘણી ઉપયોગી છે અપરિષ્કૃત (crude) ધાતુને આયોડિન સાથે શૂન્યાવકાશ કરેલ પાત્રમાં ગરમ કરવામાં આવે છે. ધાતુ આયોડાઇડ વધુ સહસંયોજક હોવાથી બાષ્પિત થાય છે (volatilised).

$$Zr + 2I_2 \rightarrow ZrI_4 \qquad (6.54)$$

ધાતુ આયોડાઇડને વિદ્યુતીય રીતે આશરે 1800 K તાપમાને ગરમ કરેલા ટંગસ્ટન તાર (filament) પર વિઘટિત કરવામાં આવે છે. આમ શુદ્ધ ધાતુ તે તાર પર નિક્ષેપિત થાય છે.

$$ZrI_4 \rightarrow Zr + 2I_2 \qquad (6.55)$$

(f) *ક્રોમેટોગ્રાફિક પદ્ધતિઓ :*

તમે ધોરણ XI (એકમ-12)માં પદાર્થોના શુદ્ધીકરણ માટેની ક્રોમેટોગ્રાફિક પદ્ધતિઓ વિષે શીખ્યા છો. સ્તંભ ક્રોમેટોગ્રાફી જે તત્ત્વો અલ્પ માત્રામાં પ્રાપ્ય હોય તેના માટે અને અશુદ્ધિઓ જે-તે તત્ત્વોના રાસાયણિક ગુણધર્મો સાથે વધુ જુદાપણુ ધરાવતી નથી તેના માટે વધુ ઉપયોગી છે.

6.8 ઍલ્યુમિનિયમ, કૉપર, ઝિંક અને આયર્નના ઉપયોગો (Uses of Aluminium, Copper, Zinc and Iron)

ઍલ્યુમિનિયમના વરખ (foils) ખાદ્ય પદાર્થોના ઢાંકણ (wrapper) તરીકે વપરાય છે. ધાતુની ઝીણી રજ રંગો અને લેકરમાં વપરાય છે. ઍલ્યુમિનિયમ ખૂબ જ સક્રિય હોવાથી તેનો ઉપયોગ ક્રોમિયમ અને મૅંગેનીઝ ધાતુઓને તેમના ઑક્સાઇડમાંથી મેળવવા માટે થાય છે. ઍલ્યુમિનિયમના તાર વિદ્યુતના વાહક તરીકે વપરાય છે. ઍલ્યુમિનિયમની મિશ્રધાતુઓ હલકી હોવાથી ઘણી જ ઉપયોગી છે.

કૉપરનો ઉપયોગ વિદ્યુતીય ઉદ્યોગોમાં તાર બનાવવા માટે તથા પાણી અને વરાળ માટેની પાઇપ બનાવવા પણ થાય છે. તે કેટલીક તેની મિશ્રધાતુઓમાં વપરાય છે જે કૉપર કરતાં વધુ મજબૂત હોય છે. જેમ કે, પિત્તળ (ઝિંક સાથે), બ્રોન્ઝ (ટિન સાથે) અને ચલણી સિક્કા (નિકલ સાથે).

ઝિંકનો ઉપયોગ આયર્ન પર જસતનો ઢોળ (galvanising) ચઢાવવા માટે થાય છે. તે મોટા પ્રમાણમાં બૅટરીમાં વપરાય છે, કેટલીક મિશ્રધાતુઓમાં ઘટક તરીકે વપરાય છે. જેમ કે, પિત્તળ [Cu 60 %, Zn 40 %] અને જર્મન સિલ્વર [Cu 25-30 %, Zn 25-30 %, Ni 40-50 %] ઝિંકની રજ (dust), રંગકો, રંગો વગેરેના ઉત્પાદનમાં રિડક્શનકર્તા તરીકે વપરાય છે.

ભરતર લોખંડ જે આયર્નનું સૌથી વધુ ઉપયોગી સ્વરૂપ છે તેનો ઉપયોગ, સ્ટવ, રેલવેના સ્લીપર, ગટરની પાઇપ, રમકડાં વગેરેમાં થાય છે. તેનો ઘડતર લોખંડ અને સ્ટીલના ઉત્પાદનમાં ઉપયોગ થાય છે. ઘડતર લોખંડનો ઉપયોગ લંગર, તાર, બોલ્ટ, સાંકળ અને કૃષિય સાધનોની બનાવટમાં થાય છે. સ્ટીલના ઘણા ઉપયોગ છે. તેમાં અન્ય ધાતુઓ ઉમેરવાથી સ્ટીલની મિશ્રધાતુ બને છે. નિકલ સ્ટીલનો ઉપયોગ કેબલ, ઓટોમોબાઇલ અને એરોપ્લેનના ભાગો, લોલક, માપન માટેની ટૅપ (માપપટ્ટી) બનાવવામાં, ક્રોમ સ્ટીલનો ઉપયોગ સાધનો કાપવા માટે અને દળવાના મશીન (ક્રશર)માં અને સ્ટેનલેસ સ્ટીલનો ઉપયોગ સાઇકલ, ઓટોમોબાઇલ, વાસણો, પેન વગેરે બનાવવામાં થાય છે.

સારાંશ

ઔદ્યોગિકક્રાંતિ પછી આધુનિક ધાતુકર્મવિધિની વૃદ્ધિ અનેક ગણી વધી છે, તેમ છતાં ધાતુકર્મવિધિમાં અનેક આધુનિક સંકલ્પનાઓના મૂળ ઔદ્યોગિકક્રાંતિ અગાઉના સમયની પ્રાચીન પદ્ધતિઓમાં રહેલા છે. 7000 વર્ષો કરતાં વધારે સમયથી ભારત ધાતુકર્મવિધિના કૌશલ્યોની ઉચ્ચ પ્રણાલી ધરાવે છે. પ્રાચીન ભારતીય ધાતુકર્મવિધિ જાણકારોએ આપેલા મુખ્ય ફાળાને કારણે તેઓનું નામ વિશ્વના ધાતુકર્મવિધિના ઇતિહાસમાં નોંધપાત્ર સ્થાન પામ્યુ છે. ઝિંક અને ઉચ્ચ કાર્બન ધરાવતા સ્ટીલના કિસ્સામાં પ્રાચીન ભારતે આધુનિક ધાતુકર્મવિધિની પ્રગતિના પાયાના વિકાસમાં નોંધપાત્ર ફાળો આપ્યો છે જે ધાતુકર્મવિધિના અભ્યાસને ઔદ્યોગિકક્રાંતિ તરફ દોરી જાય છે.

અનેક હેતુઓ માટે ધાતુઓની જરૂર પડે છે. આ માટે, આપણને તેઓ જેમાં હાજર હોય તેવા અને તેમનું વ્યાપારિક ધોરણે સુગમ થઈ શકે તેમ હોય તેવા તેમના ખનીજોમાંથી તેમના નિષ્કર્ષણની જરૂર પડે છે. આ ખનીજો અયસ્ક (કાચી ધાતુ) તરીકે ઓળખાય છે. ધાતુઓની અયસ્ક ઘણી બધી અશુદ્ધિઓ સાથે જોડાયેલી હોય છે. આ અશુદ્ધિઓને અમુક અંશે દૂર કરવી તે સંકેન્દ્રણ તબક્કામાં મેળવાય છે. સંકેન્દ્રિત અયસ્ક પછી ધાતુ રાસાયણિક રીતે મેળવાય છે. સામાન્ય રીતે ધાતુ-સંયોજનો(જેમ કે, ઑક્સાઇડ, સલ્ફાઇડ)નું ધાતુમાં રિડક્શન કરવામાં આવે છે. રિડક્શનકર્તા તરીકે વપરાતાં પદાર્થોમાં કાર્બન, CO અથવા કેટલીક

ધાતુઓ પણ હોય છે. આ રિડક્શન પ્રક્રિયામાં, ઉષ્માગતિકીય અને વિદ્યુતરાસાયણિક સંકલ્પનાઓ(ખ્યાલો)ને યોગ્ય અગત્ય આપવામાં આવે છે. ધાતુ ઑક્સાઇડ રિડક્શનકર્તા સાથે પ્રક્રિયા કરે છે; ચોખ્ખી (net) ગિબ્સઊર્જા ફેરફાર ઋણ હોય છે, જે તાપમાન વધારતાં વધારે ઋણ બને છે. ઘનમાંથી પ્રવાહી અથવા વાયુમાં ભૌતિક અવસ્થાનું પરિવર્તન અને વાયુમય અવસ્થાની રચના સમગ્ર પ્રણાલીની ગિબ્સઊર્જામાં ઘટાડાની તરફેણ કરે છે. આ સંકલ્પનાને આલેખીય રીતે ΔG^{θ} વિરુદ્ધ Tના (એલિંગહામ આકૃતિ) જુદા જુદા તાપમાને આવી ઑક્સિડેશન / રિડક્શન પ્રક્રિયાઓ માટે રજૂ કરવામાં આવે છે. વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલની સંકલ્પના ધાતુઓ (જેમ કે, Al, Ag, Au)ના અલગન માટે ઉપયોગી થાય છે. જ્યાં બે રેડોક્ષ યુગ્મોનો સરવાળો ધન હોય છે જેથી ગિબ્સઊર્જા ઋણ હોય છે. સામાન્ય પદ્ધતિઓથી મેળવાયેલ ધાતુઓ હજુ પણ ગૌણ (minor) અશુદ્ધિઓ ધરાવે છે. શુદ્ધ ધાતુઓ મેળવવામાં શુદ્ધીકરણની જરૂર પડે છે. શુદ્ધીકરણ પ્રક્રિયા ધાતુ અને અશુદ્ધિના ગુણધર્મો વચ્ચેના ફેરફારો (વિચલન) પર આધાર રાખે છે. ઍલ્યુમિનિયમનું નિષ્કર્ષણ સામાન્ય રીતે તેની બૉક્સાઇટ અયસ્કમાંથી NaOH વડે પ્રક્ષાલન દ્વારા કરવામાં આવે છે. આ રીતે બનાવાતો સોડિયમ ઍલ્યુમિનેટ અલગ કરવામાં આવે છે અને પછી તટસ્થીકરણ કરવામાં આવે છે જેથી જળયુક્ત ઑક્સાઇડ પાછો મળે છે. પછી તેનું ક્રાયોલાઇટને અભિવાહ (flux) તરીકે વાપરીને વિદ્યુતવિભાજિત કરવામાં આવે છે. આયર્નનું નિષ્કર્ષણ તેના ઑક્સાઇડ અયસ્કનું વાતભઠ્ઠીમાં રિડક્શન દ્વારા કરવામાં આવે છે. કૉપર પરાવર્તિની ભઠ્ઠીમાં પ્રગલન અને ગરમ કરીને નિષ્કર્ષિત કરવામાં આવે છે. ઝિંક ઑક્સાઇડમાંથી ઝિંકનું નિષ્કર્ષણ કોક વાપરીને કરવામાં આવે છે. ધાતુના શુદ્ધીકરણ માટે કેટલીક પદ્ધતિઓ વપરાય છે. ધાતુઓ સામાન્ય રીતે વધુ વિશાળ પ્રમાણમાં વપરાય છે અને તેણે અનેક પ્રકારના ઉદ્યોગોના વિકાસમાં સાર્થક રીતે ફાળો આપેલ છે.

નીચેના કોષ્ટકમાં કેટલીક ધાતુઓના પ્રાપ્તિસ્થાન અને નિષ્કર્ષણનો સારાંશ આપેલ છે.

ધાતુ	પ્રાપ્તિસ્થાન	નિષ્કર્ષણ માટે સામાન્ય પદ્ધતિ	નોંધ
ઍલ્યુમિનિયમ	1. બૉક્સાઇટ ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) 2. ક્રાયોલાઇટ (Na_3AlF_6)	પિગલિત Na_3AlF_6 માં દ્રાવ્ય કરેલ Al_2O_3નું વિદ્યુતવિભાજન	નિષ્કર્ષણ માટે વિદ્યુતનો સારો સ્રોત જરૂરી છે.
આયર્ન	1. હેમેટાઇટ (Fe_2O_3) 2. મૅગ્નેટાઇટ (Fe_3O_4)	વાતભઠ્ઠીમાં CO અને કોક સાથે ઑક્સાઇડનું રિડક્શન	2170 K જેટલું તાપમાન જરૂરી છે.
કૉપર	1. કૉપર,પાયરાઇટ્સ ($CuFeS_2$) 2. કૉપર ગ્લાન્સ (Cu_2S) 3. મેલેકાઇટ $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 4. ક્યુપ્રાઇટ (Cu_2O)	સલ્ફાઇડનું અંશતઃ ભૂંજન અને રિડક્શન	ખાસ બનાવેલા પરિવર્તકમાં તેનું સ્વયં-રિડક્શન સહેલાઈથી થાય છે. નિમ્ન કક્ષાની અયસ્કમાંથી જળ-ધાતુકર્મવિધિમાં સલ્ફ્યુરિક ઍસિડનો પ્રક્ષાલનમાં ઉપયોગ થાય છે.
ઝિંક	1. ઝિંક બ્લેન્ડ અથવા સ્ફાલેરાઇટ (ZnS) 2. કેલેમાઇન ($ZnCO_3$) 3. ઝિંકાઇટ (ZnO)	ભૂંજન અને ત્યારબાદ કોક સાથે રિડક્શન	ધાતુને વિભાગીય નિસ્યંદન દ્વારા શુદ્ધ કરી શકાય.

સ્વાધ્યાય

6.1 કૉપરનું જળધાતુકર્મવિધિથી નિષ્કર્ષણ કરી શકાય છે પણ ઝિંકનું નહિ. સમજાવો.

6.2 ફીણ પ્લવન પદ્ધતિમાં અવસાદક શું ભાગ ભજવે છે ?

6.3 રિડક્શન દ્વારા કૉપરનું નિષ્કર્ષણ તેની ઑક્સાઇડ અયસ્કમાંથી કરતાં તેની પાયરાઇટ અયસ્કમાંથી કરવું વધારે મુશ્કેલ શા માટે છે ?

6.4 સમજાવો : (i) ઝોન શુદ્ધીકરણ (રિફાઇનિંગ) (ii) સ્તંભ ક્રોમેટોગ્રાફી

6.5 673 K તાપમાને C અને COમાંથી કયો સારો રિડક્શનકર્તા છે ?

6.6 કૉપરના વિદ્યુતવિભાજન શુદ્ધીકરણમાં મળતા એનોડ પંકમાં હાજર રહેલા સામાન્ય તત્ત્વોના નામ લખો. તે શા માટે તે પ્રમાણે હાજર હોય છે ?

6.7 આયર્નના નિષ્કર્ષણ દરમિયાન વાત ભઠ્ઠીમાંના જુદા જુદા ઝોનમાં થતી રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ લખો.

6.8 ઝિંક બ્લેન્ડમાંથી ઝિંકના નિષ્કર્ષણમાં થતી પ્રક્રિયાઓના રાસાયણિક સમીકરણ લખો.

6.9 કૉપરની ધાતુકર્મવિધિમાં સિલિકા શો ભાગ ભજવે છે ?

6.10 જો તત્ત્વ ખૂબજ ઓછા જથ્થામાં પ્રાપ્ય હોય તો તેના શુદ્ધીકરણ માટે કઈ પદ્ધતિ વધુ યોગ્ય રહેશે ?

6.11 જો કોઈ તત્ત્વમાં તેના રાસાયણિક ગુણધર્મો સાથે વધુ સામ્યતા ધરાવતા રાસાયણિક ગુણધર્મોવાળી અશુદ્ધિઓ હાજર હોય તો તે તત્ત્વના શુદ્ધીકરણ માટે તમે કઈ પદ્ધતિ સૂચવશો ?

6.12 નિકલના શુદ્ધીકરણની પદ્ધતિનું વર્ણન કરો.

6.13 સિલિકા સાથે સંલગ્ન બૉક્સાઇટ અયસ્કમાંની સિલિકામાંથી ઍલ્યુમિનાને કેવી રીતે અલગ કરશો ?

6.14 ઉદાહરણ આપી 'ભૂંજન' અને 'નિસ્તાપન' વચ્ચે ભેદ દર્શાવો.

6.15 ભરતર લોખંડ, કાચું લોખંડ (pig iron)થી કેવી રીતે અલગ પડે છે ?

6.16 'ખનીજ' અને 'અયસ્ક' વચ્ચે ભેદ દર્શાવો.

6.17 કૉપર મેટ્ટેને શા માટે સિલિકાના સ્તરવાળા, પરિવર્તકમાં મૂકવામાં આવે છે ?

6.18 ઍલ્યુમિનિયમની ધાતુકર્મવિધિમાં ક્રાયોલાઇટ શું ભાગ ભજવે છે ?

6.19 નિમ્ન કક્ષાની કૉપર અયસ્કની બાબતમાં કેવી રીતે નિક્ષાલન કરવામાં આવે છે ?

6.20 COનો ઉપયોગ કરીને ઝિંક ઑક્સાઇડનું રિડક્શન કરીને ઝિંક ઑક્સાઇડમાંથી ઝિંકનું નિષ્કર્ષણ શા માટે કરવામાં આવતું નથી ?

6.21 Cr_2O_3ની $\Delta_rG^\ominus$નું મૂલ્ય -540 kJ mol^{-1} છે અને Al_2O_3ની $\Delta_rG^\ominus$નું મૂલ્ય -827 kJ mol^{-1} છે. Cr_2O_3નું Al સાથે રિડક્શન શક્ય છે ?

6.22 ZnO માટે C અને COમાંથી કયો વધારે સારો રિડક્શનકર્તા છે ?

6.23 કોઈ પણ વિશિષ્ટ બાબતમાં રિડક્શનકર્તાની પસંદગીનો આધાર ઉષ્માગતિકીય પરિબળ છે. આ નિવેદન સાથે તમે કેટલે અંશે સહમત છો ? તમારા જવાબને બે ઉદાહરણ સાથે આધારભૂત બનાવો.

6.24 જે પદ્ધતિમાં આડ પેદાશ (ઉપપેદાશ) તરીકે ક્લોરિન મેળવવામાં આવતો હોય તે પ્રક્રમ(પદ્ધતિ)નું નામ લખો. જો NaClના જલીય દ્રાવણનું વિદ્યુતવિભાજન કરવામાં આવે તો શું થશે ?

6.25 ઍલ્યુમિનિયમની ધાતુકર્મવિધિમાં ગ્રેફાઇટનાં સળિયા શું ભાગ ભજવે છે ?

6.26 નીચેની પદ્ધતિઓ વડે ધાતુઓના શુદ્ધીકરણમાંના સિદ્ધાંતોની રૂપરેખા આપો :

(i) ઝોન શુદ્ધીકરણ (રિફાઇનિંગ) (ii) વિદ્યુતવિભાજ્ય શુદ્ધીકરણ (iii) બાષ્પકલા શુદ્ધીકરણ

6.27 જેમાં MgOનું Al રિડક્શન કરે તેવી અપેક્ષા માટે પરિસ્થિતિઓનું પ્રાક્કથન કરો (સૂચન : લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન 6.4 જુઓ)

લખાણ સંબંધિત કેટલાક પ્રશ્નોના જવાબો

6.1 અયસ્ક જેમાં ઘટકોમાંનો એક (અશુદ્ધિ અથવા ખરેખર અયસ્ક) ચુંબકીય છે, તેને સંકેન્દ્રિત કરી શકાય. ઉદાહરણ તરીકે આયર્ન ધરાવતી અયસ્ક (હેમેટાઇટ, મૅગ્નેટાઇટ, સિડેરાઇટ અને આયર્ન પાયરાઇટસ).

6.2 નિક્ષાલન અર્થસૂચક છે કારણ કે તે SiO_2, Fe_2O_3 વગેરે અશુદ્ધિઓને બૉક્સાઇટ અયસ્કમાંથી દૂર કરવામાં મદદ કરે છે.

6.3 ઉષ્માગતિકીય રીતે સુગમ (feasible) પ્રક્રિયાઓમાં કેટલાક પ્રમાણમાં સક્રિયકરણ ઊર્જા આવશ્યક હોય છે. આથી જ ઉષ્માની જરૂર પડે છે.

6.4 હા, 1350 ^{o}Cથી નીચા તાપમાને Mg, Al_2O_3નું રિડક્શન કરી શકે અને 1350 ^{o}Cથી ઊંચા તાપમાને Al, MgOનું રિડક્શન કરી શકે. આને માટેનું અનુમાન $\Delta G^{\ominus}$ વિરુદ્ધ Tના આલેખ(આકૃતિ 6.4)માંથી કરી શકાય.

એકમ

7

p-વિભાગનાં તત્ત્વો
(The p-Block Elements)

હેતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે ....

- સમૂહો 15, 16, 17 અને 18નાં તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાનમાં સામાન્ય વલણોને બિરદાવી શકશો.
- ડાયનાઇટ્રોજન, ફૉસ્ફરસ સંયોજનો અને તેમના કેટલાક અગત્યના સંયોજનોની બનાવટ, ગુણધર્મો અને ઉપયોગો શીખી શકશો.
- ડાયઑક્સિજન અને ઓઝોનની બનાવટ, ગુણધર્મો અને ઉપયોગો તથા કેટલાક સાદા ઑક્સાઇડ સંયોજનોના રસાયણવિજ્ઞાનનું વર્ણન કરી શકશો.
- સલ્ફરના અપરરૂપો, તેના અગત્યના સંયોજનોનું રસાયણવિજ્ઞાન અને તેના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોના બંધારણો જાણી શકશો.
- ક્લોરિન અને હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડની બનાવટ, ગુણધર્મો અને ઉપયોગોને વર્ણવી શકશો.
- આંતરહેલોજન સંયોજનોનું રસાયણવિજ્ઞાન અને હેલોજનના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોના બંધારણોનું રસાયણવિજ્ઞાન જાણી શકશો.
- નિષ્ક્રિય વાયુઓના ઉપયોગો વર્ણવી શકશો.
- રોજિંદા જીવનમાં આ તત્ત્વો અને તેમના સંયોજનોના મહત્ત્વને બિરદાવી શકશો.

"રસાયણવિજ્ઞાનમાં વિવિધતા p-વિભાગના તત્ત્વોની સ્પષ્ટ ઓળખ છે, જે તેમની પોતાની સાથે અને s-, d- અને f-વિભાગનાં તત્ત્વો સાથે પ્રક્રિયા કરવાની ક્ષમતાથી સ્પષ્ટ થાય છે."

ધોરણ XIમાં તમે શીખી ગયો છો કે p-વિભાગનાં તત્ત્વોને આવર્તકોષ્ટકનાં સમૂહ 13થી 18માં મૂકવામાં આવ્યા છે. તેઓના સંયોજકતા કોષની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ns^2np^{1-6}હોય છે (He સિવાય, તેની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના $1s^2$ હોય છે). p-વિભાગનાં તત્ત્વોના ગુણધર્મો, અન્ય તત્ત્વોની જેમ પરમાણ્વીયકદ, આયનીકરણ એન્થાલ્પી, ઇલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી અને વિદ્યુતઋણતા દ્વારા અસર પામે છે. બીજા આવર્તમાં d-કક્ષકોની ગેરહાજરી તથા ભારે તત્ત્વોમાં d અથવા d અને f કક્ષકોની (ત્રીજા આવર્તથી શરૂ કરીને તે પછીના) હાજરીની તત્ત્વોના ગુણધર્મો પર સાર્થક અસર પડે છે. વધુમાં, ત્રણ પ્રકારનાં તત્ત્વો-ધાતુઓ, અર્ધધાતુઓ અને અધાતુઓની હાજરી આ તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાનમાં વિવિધતા લાવે છે.

ધોરણ XIમાં આવર્તકોષ્ટકમાં p-વિભાગના સમૂહો 13 અને 14ના તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાનના અભ્યાસ કર્યા પછી આ એકમમાં તમે તે પછીના સમૂહોનાં તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાનને શીખશો.

7.1 સમૂહ 15ના તત્ત્વો (Group 15 Elements)

સમૂહ 15માં નાઇટ્રોજન, ફૉસ્ફરસ, આર્સેનિક, એન્ટિમની, બિસ્મથ અને મોસ્કોવિયમ સમાવેશ થાય છે. જેમ સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જઈએ તેમ અધાત્વીય ગુણ, અર્ધધાત્વીયગુણ મારફતે ધાત્વીયગુણમાં ફેરવાય છે. નાઇટ્રોજન અને ફૉસ્ફરસ અધાતુતત્ત્વો, આર્સેનિક અને એન્ટિમની અર્ધધાતુઓ, બિસ્મથ અને મોસ્કોવિયમ વિશિષ્ટ ધાતુ છે.

7.1.1 પ્રાપ્તિસ્થાન (Occurrence)

વાતાવરણમાં કદનાં 78 % ભાગમાં આણ્વીય નાઇટ્રોજન સમાયેલો હોય છે. પૃથ્વીના પોપડામાં તે સોડિયમ નાઇટ્રેટ, $NaNO_3$ (જે ચિલી સોલ્ટપીટર કહેવાય છે) અને પોટૅશિયમ નાઇટ્રેટ (ઇન્ડિયન સોલ્ટપીટર) તરીકે મળી આવે છે. વનસ્પતિઓ અને પ્રાણીઓમાં તે પ્રોટીન સ્વરૂપે મળી આવે છે.

ફૉસ્ફરસ એપેટાઇટ વર્ગના ખનિજોમાં $Ca_9(PO_4)_6.CaX_2$ (X = F, Cl અથવા OH) (દા.ત., ફ્લોરએપેટાઇટ $Ca_9(PO_4)_6.CaF_2$) મળી આવે છે, જે ફોસ્ફેટ ખડકોના મુખ્ય ઘટકો છે. ફૉસ્ફરસ પ્રાણીજ અને વનસ્પતિજ પદાર્થોનો આવશ્યક ઘટક હોય છે. તે હાડકાંઓમાં અને અન્ય જીવંત કોષોમાં રહેલો હોય છે. ફૉસ્ફોપ્રોટીન દૂધ અને ઈંડાંઓમાં રહેલું હોય છે. આર્સેનિક, એન્ટિમની અને બિસ્મથ મુખ્યત્વે સલ્ફાઇડ ખનીજ સ્વરૂપે મળી આવે છે. મોસ્કોવિયમ એક સાંશ્લેષિત રેડિયોસક્રિય તત્ત્વ છે. તેની સંજ્ઞા Mc, પરમાણ્વીય ક્રમાંક 115, પરમાણ્વીય દળ 289 અને ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના [Rn] $5f^{14}6d^{10}7s^27p^3$ છે. આ તત્ત્વનું રસાયણવિજ્ઞાન તેના ખૂબ ઓછા અર્ધઆયુષ્ય સમય અને ખૂબજ ઓછા જથ્થામાં તેની પ્રાપ્યતા હોવાના કારણે હજુ પ્રસ્થાપિત થઈ શક્યુ નથી.

અહીં, મોસ્કોવિયમ તત્ત્વ સિવાયના આ સમૂહ તત્ત્વોના અગત્યના પરમાણ્વીય અને ભૌતિક ગુણધર્મો તેમની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના સહિત કોષ્ટક 7.1માં દર્શાવેલા છે.

કોષ્ટક 7.1 : સમૂહ 15ના તત્ત્વોના પરમાણ્વીય અને ભૌતિક ગુણધર્મો

ગુણધર્મો		N	P	As	Sb	Bi
પરમાણ્વીય ક્રમાંક		7	15	33	51	83
પરમાણ્વીયદળ/g mol^{-1}		14.01	30.97	74.92	121.75	208.98
ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના		$[He]2s^22p^3$	$[Ne]3s^23p^3$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
આયનીકરણ એન્થાલ્પી	I	1402	1012	947	834	703
$(\Delta_iH/kJmol^{-1})$	II	2856	1903	1798	1595	1610
	III	4577	2910	2736	2443	2466
વિદ્યુતઋણતા		3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
સહસંયોજક ત્રિજ્યા/ pm[a]		70	110	121	141	148
આયનીય ત્રિજ્યા/ pm		171[b]	212[b]	222[b]	76[c]	103[c]
ગલનબિંદુ / K		63*	317[d]	1089[e]	904	544
ઉત્કલનબિંદુ / K		77.2*	554[d]	888[f]	1860	1837
ઘનતા/[g cm^{-3} (298 K)]		0.879[g]	1.823	5.778[h]	6.697	9.808

[a] *E^{III} એકલબંધ (E = તત્ત્વ);* [b] *E^{3-};* [c] *E^{3+},* [d] *સફેદ ફૉસ્ફરસ;* [e] *38.6 atm પર રાખોડી α-સ્વરૂપ;* [f] *ઊર્ધ્વતાપન તાપમાન;* [g] *63 K તાપમાને;* [h] *રાખોડી α-સ્વરૂપ * આણ્વીય N_2*

આ સમૂહના કેટલાક પરમાણ્વીય, ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મોના વલણોની ચર્ચા નીચે કરવામાં આવી છે.

7.1.2 ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના (Electronic Configuration)

આ તત્ત્વોના સંયોજકતા કોષની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ns^2 np^3 છે. આ તત્ત્વોમાં s-કક્ષક સંપૂર્ણ ભરાયેલી હોય છે અને *p*-કક્ષકો અડધી ભરાયેલી હોય છે, જે તેમની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાને વધુ સ્થાયી બનાવે છે.

7.1.3 પરમાણ્વીય અને આયનીય ત્રિજ્યા (Atomic and Ionic Radii)

આ સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં સહસંયોજક અને આયનીય (કોઈ એક ચોક્કસ અવસ્થામાં) ત્રિજ્યાઓનાં કદમાં વધારો થાય છે. Nથી P તરફ જતા તેમની સહસંયોજક ત્રિજ્યામાં નોંધપાત્ર વધારો થાય છે. જોકે Asથી Bi સુધી સહસંયોજક ત્રિજ્યામાં બહુ ઓછો વધારો જોવા મળે છે, જે ભારે સભ્યોમાં સંપૂર્ણ ભરાયેલી *d* અને/અથવા *f*-કક્ષકોની હાજરીના કારણે છે.

7.1.4 આયનીકરણ એન્થાલ્પી (Ionization Enthalpy)

સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં આયનીકરણ એન્થાલ્પી પરમાણ્વીય કદમાં ક્રમિક વધારાના કારણે ઘટે છે. અર્ધભરાયેલી *p*-કક્ષકોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાની વિશેષ સ્થાયીતા અને નાના કદના કારણે સમૂહ 15ના તત્ત્વોની આયનીકરણ એન્થાલ્પી અનુવર્તી આવર્તોમાં રહેલા સમૂહ 14ના તત્ત્વોની આયનીકરણ એન્થાલ્પી કરતાં વધુ હોય છે. આયનીકરણ એન્થાલ્પીનો અપેક્ષિત ચઢતો ક્રમ $\Delta_iH_1 < \Delta_iH_2 < \Delta_iH_3$ છે (કોષ્ટક 7.1).

7.1.5 વિદ્યુતઋણતા (Electronegativity)

સામાન્ય રીતે સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા પરમાણ્વીય કદ વધવાની સાથે વિદ્યુતઋણતાનું મૂલ્ય ઘટે છે. જોકે ભારે તત્ત્વોમાં આ તફાવત બહુ નથી.

7.1.6 ભૌતિક ગુણધર્મો (Physical Properties)

આ સમૂહના બધાં તત્ત્વો બહુપરમાણ્વીય છે. ડાયનાઇટ્રોજન દ્વિ-પરમાણ્વીય વાયુ છે જ્યારે અન્ય બધા ઘન છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જઈએ તેમ ધાત્વીય ગુણ વધે છે. નાઇટ્રોજન અને ફૉસ્ફરસ અધાતુઓ, આર્સેનિક અને એન્ટિમની અર્ધધાતુઓ અને બિસ્મથ ધાતુ છે. આનું કારણ આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં ઘટાડો અને પરમાણ્વીય કદમાં વધારો છે. સામાન્ય રીતે સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં ઉત્કલનબિંદુમાં વધારો થાય છે પરંતુ ગલનબિંદુ આર્સેનિક સુધી વધે છે અને તે પછી બિસ્મથ સુધી ઘટે છે. નાઇટ્રોજન સિવાય બધાં તત્ત્વો અપરરૂપતા દર્શાવે છે.

7.1.7 રાસાયણિક ગુણધર્મો (Chemical Properties)

ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતામાં વલણો

આ તત્ત્વોની સામાન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ -3, +3 અને +5 છે. કદ અને ધાત્વીય લક્ષણ વધવાને કારણે સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં -3 ઑક્સિડેશન અવસ્થા પ્રદર્શિત કરવાની વૃત્તિમાં ઘટાડો જોવા મળે છે. વાસ્તવમાં આ સમૂહનો છેલ્લો સભ્ય બિસ્મથ ભાગ્યે જ -3 ઑક્સિડેશન અવસ્થાવાળું કોઈ સંયોજન બનાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા +5 ઑક્સિડેશન અવસ્થાની સ્થાયીતા ઘટે છે. Bi(V)નું એકમાત્ર અતિ લાક્ષણિક સંયોજન BiF_5 છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં +5 ઑક્સિડેશન અવસ્થાની સ્થાયીતા ઘટે છે અને +3 અવસ્થાની સ્થાયીતા વધે છે (નિષ્ક્રિયયુગ્મ અસરના કારણે). જ્યારે નાઇટ્રોજન, ઑક્સિજન સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ત્યારે નાઇટ્રોજન +5 ઑક્સિડેશન અવસ્થા ઉપરાંત +1, +2, +4 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ પણ દર્શાવે છે. જો કે નાઇટ્રોજન તત્ત્વ હેલોજન તત્ત્વો સાથે +5 ઑક્સિડેશન અવસ્થા ધરાવતા સંયોજનો બનાવતું નથી. કારણ કે નાઇટ્રોજન પાસે બીજા તત્ત્વોના ઇલેક્ટ્રૉનને સમાવીને બંધ બનાવવા માટે d-કક્ષકો હોતી નથી. કેટલાક ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોમાં ફૉસ્ફરસ પણ +1 અને +4 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે.

નાઇટ્રોજનના કિસ્સામાં, તેની +1થી +4 સુધીની બધી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની વૃત્તિ ઍસિડ દ્રાવણમાં વિષમપ્રમાણમાં હોય છે. દા.ત.,

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$$

તેવી જ રીતે ફૉસ્ફરસની લગભગ બધી મધ્યવર્તી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ બેઇઝ અને ઍસિડ બંનેમાં +5 અને -3 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં વિષમપ્રમાણમાં હોય છે. જોકે આર્સેનિક, એન્ટિમની અને બિસ્મથના કિસ્સામાં +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થા વિષમપ્રમાણના સાપેક્ષમાં બહુ વધારે સ્થાયી હોય છે.

નાઇટ્રોજનમાં માત્ર ચાર કક્ષકો (એક *s* અને ત્રણ *p*) જ બંધન માટે પ્રાપ્ય હોવાથી તેની મહત્તમ સહસંયોજકતા 4 સુધી મર્યાદિત હોય છે. ભારે તત્ત્વો તેમની બાહ્યતમકોશમાં ખાલી *d*-કક્ષકો ધરાવે છે કે જે બંધન (સહસંયોજકતા) માટે ઉપયોગી થઈ શકે છે અને તેથી તેમની સહસંયોજકતા વિસ્તરે છે જેમ કે PF_6^- માં છે તેમ.

નાઇટ્રોજનના અનિયમિત ગુણધર્મો

નાઇટ્રોજન તત્ત્વ તેના નાના કદ, ઊંચી વિદ્યુતઋણતા, ઊંચી આયનીકરણ એન્થાલ્પી અને *d*-કક્ષકોની અપ્રાપ્યતાના કારણે આ સમૂહના અન્ય સભ્યોથી જુદું પડે છે. નાઇટ્રોજન તેની સાથે અને નાના કદ અને ઊંચી વિદ્યુતઋણતા ધરાવતા અન્ય તત્ત્વો (દા.ત., C, O) સાથે $p\pi$-$p\pi$ બહુબંધો બનાવવાની અદ્વિતીય ક્ષમતા ધરાવે છે. આ સમૂહના ભારે તત્ત્વો $p\pi$-$p\pi$ બંધો બનાવતા નથી કારણ કે તેમની પરમાણ્વીય કક્ષકો એટલી મોટી અને વિસરીત હોય છે કે જે અસરકારક સંમિશ્રણ કરી શકતા નથી. આમ, નાઇટ્રોજન તેના બે પરમાણુઓ વચ્ચે ત્રિબંધ (એક *s* અને બે *p*) ધરાવતા દ્વિ-પરમાણ્વીય અણુ તરીકે અસ્તિત્વ ધરાવે છે. પરિણામે તેની બંધ એન્થાલ્પી ઘણી ઊંચી (941.4 kJ mol^{-1}) હોય છે. તેનાથી ઊલટું ફૉસ્ફરસ, આર્સેનિક અને એન્ટિમની P-P; As-As અને Sb-Sb એકલબંધ બનાવે છે, જ્યારે બિસ્મથ તત્ત્વીય અવસ્થામાં ધાત્વીય બંધ બનાવે છે.

જોકે N-N એકલબંધ P-P એકલબંધ કરતા નબળો હોય છે, કારણ કે ટૂંકી બંધ લંબાઈને લીધે અબંધકારક ઈલેક્ટ્રૉનનું આંતર ઈલેક્ટ્રૉનીય અપાકર્ષણ વધે છે. પરિણામે નાઇટ્રોજનમાં કેટેનેશન વલણ નબળું હોય છે. નાઇટ્રોજનના રસાયણવિજ્ઞાનને અસર કરતું બીજું પરિબળ તેની સંયોજકતા કોષમાં *d*-કક્ષકોની ગેરહાજરી છે. વધુમાં તેની સહસંયોજકતા 4 સુધી જ મર્યાદિત હોવાથી નાઇટ્રોજન $d\pi$-$p\pi$ બંધ બનાવી શકતો નથી જેવી રીતે ભારે તત્ત્વો બનાવે છે, દા.ત., $R_3P = O$ તથા $R_3P = CH_2$ (R = આલ્કાઈલ સમૂહ). જ્યારે ફૉસ્ફરસ અને આર્સેનિકના સંયોજનો જેવા કે $P(C_2H_5)_3$ અને $As(C_6H_5)_3$ લિગેન્ડ તરીકે વર્તે છે ત્યારે ફૉસ્ફરસ અને આર્સેનિક, સંક્રાંતિ તત્ત્વો સાથે પણ $d\pi$-$d\pi$ બંધ બનાવી શકે છે.

(i) *હાઈડ્રોજન પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા :* સમૂહ15ના બધાં તત્ત્વો EH_3 પ્રકારના હાઇડ્રાઇડ સંયોજનો બનાવે છે જ્યાં E = N, P, As, Sb અથવા Bi. આ હાઇડ્રાઇડ સંયોજનોના કેટલાક ગુણધર્મો કોષ્ટક 7.2માં દર્શાવેલા છે. આ હાઇડ્રાઇડ સંયોજનો તેમના ગુણધર્મોમાં નિયમિત ક્રમણ (gradation) દર્શાવે છે. હાઇડ્રાઇડ સંયોજનોની સ્થાયીતા NH_3થી BiH_3 તરફ ઘટતી જાય છે કે જેને બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી દ્વારા અવલોકી શકાય છે. પરિણામે હાઇડ્રાઇડ સંયોજનોનું રિડક્શનકર્તા લક્ષણ વધે છે. બધા હાઇડ્રાઇડ સંયોજનો પૈકી એમોનિયા એકમાત્ર મંદ રિડક્શનકર્તા છે જ્યારે BiH_3 સૌથી વધુ પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે. બેઝિકતા પણ આ ક્રમમાં ઘટે છે $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 \geq BiH_3$.

નાઇટ્રોજનની ઊંચી વિદ્યુતઋણતા અને નાના કદના કારણે NH_3 ઘન તેમજ પ્રવાહી અવસ્થામાં હાઇડ્રોજન બંધ ધરાવે છે, આ કારણે NH_3નું ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુ PH_3 કરતાં ઊંચુ હોય છે.

કોષ્ટક 7.2 : સમૂહ 15ના તત્ત્વોના હાઇડ્રાઇડ સંયોજનોના ગુણધર્મો

ગુણધર્મો	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
ગલનબિંદુ/K	195.2	139.5	156.7	185	-
ઉત્કલનબિંદુ/K	238.5	185.5	210.6	254.6	290
(E-H) અંતર/pm	101.7	141.9	151.9	170.7	-
HEH ખૂણો (^{o})	107.8	93.6	91.8	91.3	-
$\Delta_f H^\ominus$/kJ mol^{-1}	-46.1	13.4	66.4	145.1	278
$\Delta_{diss}H^\ominus$(E-H)/kJ mol^{-1}	389	322	297	255	-

(ii) *ઑક્સિજન પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા :* આ બધાં તત્ત્વો બે પ્રકારના ઑક્સાઇડ સંયોજનો : E_2O_3 અને E_2O_5 બનાવે છે. તત્ત્વની ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાવાળા ઑક્સાઇડ, નીચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાવાળા ઑક્સાઇડ કરતાં વધુ ઍસિડિક હોય છે. તેમનું ઍસિડિક લક્ષણ સમૂહમાં ઉપરથી નીચે તરફ જતા ઘટે છે. નાઇટ્રોજન અને ફૉસ્ફરસના E_2O_3 પ્રકારના ઑક્સાઇડ સંયોજનો સંપૂર્ણપણે ઍસિડિક હોય છે, તે પૈકીના આર્સેનિક અને એન્ટિમનીના ઑક્સાઇડ સંયોજનો ઊભયધર્મી અને બિસ્મથના ઑક્સાઇડ સંયોજનો મુખ્યત્વે બેઝિક હોય છે.

(iii) *હેલોજન સંયોજનો પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા :* આ તત્ત્વો હેલાઇડ સંયોજનોની બે શ્રેણીઓ EX_3 અને EX_5 બનાવવા માટે પ્રક્રિયા કરે છે. નાઇટ્રોજન તેની સંયોજકતા કોશમાં *d*-કક્ષકોની અપ્રાપ્યતાના કારણે પેન્ટાહેલાઇડ બનાવતા નથી. પેન્ટાહેલાઇડ સંયોજનો ટ્રાયહેલાઇડ સંયોજનો કરતાં વધુ સહસંયોજક હોય છે. આમ થવાનું કારણ પેન્ટાહેલાઇડ સંયોજનોમાં +5 ઑક્સિડેશન અવસ્થા હોય છે, જ્યારે ટ્રાયહેલાઇડ સંયોજનોમાં +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થા હોય છે. જો કે +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થા ધરાવતા તત્ત્વો કરતા +5 ઑક્સિડેશન અવસ્થા

ધરાવતા તત્ત્વોની ધ્રુવણક્ષમતા વધુ હોય છે. તેથી પેન્ટાહેલાઇડ સંયોજનોમાં સહસંયોજક લક્ષણ વધુ હોય છે. નાઇટ્રોજન સિવાયનાં આ તત્ત્વોના બધા ટ્રાયહેલાઇડ સંયોજનો સ્થાયી હોય છે. નાઇટ્રોજનના કિસ્સામાં માત્ર NF_3 સ્થાયી હોય છે. BF_3 સિવાયના ટ્રાયહેલાઇડ સંયોજનો મુખ્યત્વે સહસંયોજક સ્વભાવના હોય છે.

(iv) *ધાતુઓ પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા :* આ બધાં તત્ત્વો ધાતુઓ સાથે પ્રક્રિયા કરીને તેમના -3 ઑક્સિડેશન આંક દર્શાવતા દ્વિ-અંગી સંયોજનો જેવા કે Ca_3N_2 (કૅલ્શિયમ નાઇટ્રાઇડ), Ca_3P_2 (કૅલ્શિયમ ફૉસ્ફાઇડ), Na_3As_2 (સોડિયમ આર્સેનાઇડ), Zn_3Sb_2 (ઝિંક ઍન્ટિમોનાઇડ) અને Mg_3Bi_2 (મૅગ્નેશિયમ બિસ્મથાઇડ) બનાવે છે.

કોયડો 7.1 નાઇટ્રોજન +5 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે તેમ છતાં તે પેન્ટાહેલાઇડ સંયોજન બનાવતો નથી. કારણ જણાવો.

ઉકેલ : નાઇટ્રોજનમાં $n = 2$ છે, જેમાં માત્ર s અને p કક્ષકો જ હોય છે. નાઇટ્રોજન પાસે તેની ચાર સહસંયોજકતાના વધુ વિસ્તાર માટે d કક્ષકો નથી, તેથી તે પેન્ટાહેલાઇડ સંયોજનો બનાવી શકતો નથી.

કોયડો 7.2 PH_3નું ઉત્કલનબિંદુ NH_3ના ઉત્કલનબિંદુ કરતા નીચું હોય છે. શા માટે ?

ઉકેલ : NH_3ની જેમ PH_3 અણુઓ પ્રવાહી અવસ્થામાં હાઇડ્રોજન બંધ દ્વારા જોડાયેલા હોતા નથી. તેથી PH_3નું ઉત્કલનબિંદુ NH_3ના ઉત્કલનબિંદુ કરતા નીચું હોય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.1 ટ્રાયહેલાઇડ સંયોજનો કરતાં પેન્ટાહેલાઇડ સંયોજનો શા માટે વધુ સહસંયોજક છે ?

7.2 સમૂહ 15ના તત્ત્વોના બધા હાઇડ્રાઇડ સંયોજનો પૈકી BiH_3 શા માટે સૌથી વધુ પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે ?

7.2 ડાયનાઇટ્રોજન (Dinitrogen)

બનાવટ

ડાયનાઇટ્રોજનનું વ્યાપારિક ઉત્પાદન હવાના પ્રવાહીકરણ અને વિભાગીય નિસ્યંદન દ્વારા થાય છે. પ્રથમ ડાયનાઇટ્રોજન (ઉ.બિ. 77.2 K) નિસ્યંદિત થાય છે અને પ્રવાહી ઑક્સિજન (ઉ.બિ. 90 K) બાકી રહે છે.

પ્રયોગશાળામાં એમોનિયમ ક્લોરાઇડના જલીય દ્રાવણની સોડિયમ નાઇટ્રાઇટ સાથેની પ્રક્રિયાથી ડાયનાઇટ્રોજન બનાવવામાં આવે છે.

$$NH_4Cl(aq) + NaNO_2(aq) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l) + NaCl(aq)$$

આ પ્રક્રિયા દરમિયાન થોડા પ્રમાણમાં NO અને HNO_3 પણ બને છે; આ અશુદ્ધિઓને આ પ્રક્રિયા દરમિયાન ઉત્પન્ન થતા વાયુને પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ ધરાવતા જલીય સલ્ફ્યુરિક ઍસિડમાંથી પસાર કરીને દૂર કરી શકાય છે. એમોનિયમ ડાયક્રોમેટના ઉષ્મીય વિઘટન દ્વારા પણ ડાયનાઇટ્રોજન વાયુ બનાવી શકાય છે.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\text{ગરમી}} N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

સોડિયમ અથવા બેરિયમ એઝાઇડના ઉષ્મીય વિઘટન દ્વારા અતિશુદ્ધ ડાયનાઇટ્રોજન વાયુ બનાવી શકાય છે.

$$Ba(N_3)_2 \rightarrow Ba + 3N_2$$

ગુણધર્મો

ડાયનાઇટ્રોજન રંગવિહીન, વાસવિહીન, સ્વાદવિહીન અને બિનઝેરી વાયુ છે. નાઇટ્રોજન પરમાણુ બે સ્થાયી સમઘટકો : ^{14}N અને ^{15}N ધરાવે છે. તે પાણીમાં ઘણી ઓછી દ્રાવ્યતા (273 K તાપમાને અને 1 bar દબાણે 23.2 cm^3 પ્રતિ લિટર પાણી) તથા નીચા ઠારબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુ ધરાવે છે (કોષ્ટક 7.1).

N≡N બંધની ઊંચી બંધન એન્થાલ્પીના કારણે ડાયનાઇટ્રોજન ઓરડાના તાપમાને વધુ નિષ્ક્રિય હોય છે. જોકે તાપમાન વધવાની સાથે પ્રતિક્રિયાત્મકતામાં ઝડપી વધારો થાય છે. તે કેટલીક ધાતુઓ સાથે જોડાઈને મુખ્યત્વે આયનીય નાઇટ્રાઇડ સંયોજનો અને અધાતુઓ સાથે સહસંયોજક નાઇટ્રાઇડ સંયોજનો બનાવે છે. કેટલીક વિશિષ્ટ પ્રક્રિયાઓ :

$$6Li + N_2 \xrightarrow{\text{ગરમી}} 2Li_3N$$

$$3Mg + N_2 \xrightarrow{\text{ગરમી}} Mg_3N_2$$

તે આશરે 773 K તાપમાને ઉદ્દીપકની હાજરીમાં (હેબર પ્રક્રમ) હાઇડ્રોજન સાથે સંયોજાઈને એમોનિયા બનાવે છે.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightleftharpoons{773\ K} 2NH_3(g); \quad \Delta_f H^\ominus = -46.1\ kJ\ mol^{-1}$$

ડાયનાઇટ્રોજન માત્ર ઊંચા તાપમાને (આશરે 2000 K) ડાયઑક્સિજન સાથે સંયોજાઈને નાઇટ્રિક ઑક્સાઇડ, NO બનાવે છે.

$$N_2 + O_2(g) \xrightleftharpoons{\text{ગરમી}} 2NO(g)$$

ઉપયોગો : ડાયનાઇટ્રોજનનો મુખ્ય ઉપયોગ એમોનિયા અને નાઇટ્રોજન ધરાવતા અન્ય ઔદ્યોગિક રસાયણોના ઉત્પાદનમાં થાય છે (દા.ત., કૅલ્શિયમ સાયનેમાઇડ). જ્યાં નિષ્ક્રિય વાતાવરણની જરૂરિયાત હોય ત્યાં પણ તેનો ઉપયોગ જોવા મળે છે (દા.ત., લોખંડ અને સ્ટીલ ઉદ્યોગમાં પ્રતિક્રિયાત્મક રસાયણો માટે નિષ્ક્રિય મંદક). પ્રવાહી ડાયનાઇટ્રોજનનો ઉપયોગ જૈવિક પદાર્થો અને ખાદ્યસામગ્રીની જાળવણી માટે પ્રશીતક તરીકે તથા ક્રાયોસર્જરીમાં થાય છે.

કોયડો 7.3 સોડિયમ એઝાઇડની ઉષ્મીય વિઘટન પ્રક્રિયા લખો.

ઉકેલ : સોડિયમ એઝાઇડની ઉષ્મીય વિઘટન પ્રક્રિયા ડાયનાઇટ્રોજન વાયુ આપે છે.

$2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2$

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

7.3 ઓરડાના તાપમાને N_2 શા માટે ઓછો પ્રતિક્રિયાત્મક છે ?

7.3 એમોનિયા (Ammonia)

બનાવટ

એમોનિયા હવા અને જમીનમાં ઓછી માત્રામાં રહેલો હોય છે, જ્યાં તે નાઇટ્રોજનયુક્ત કાર્બનિક પદાર્થના સડવાથી બને છે. દા.ત., યૂરિયા

$$NH_2CONH_2 + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

નાના પાયા પર એમોનિયા, એમોનિયમ ક્ષારોમાંથી મેળવાય છે, કે જેની જ્યારે કૉસ્ટિક સોડા અથવા કૅલ્શિયમ હાઇડ્રૉક્સાઇડ સાથે પ્રક્રિયા કરવામાં આવે છે ત્યારે એમોનિયમ ક્ષાર વિઘટન પામે છે.

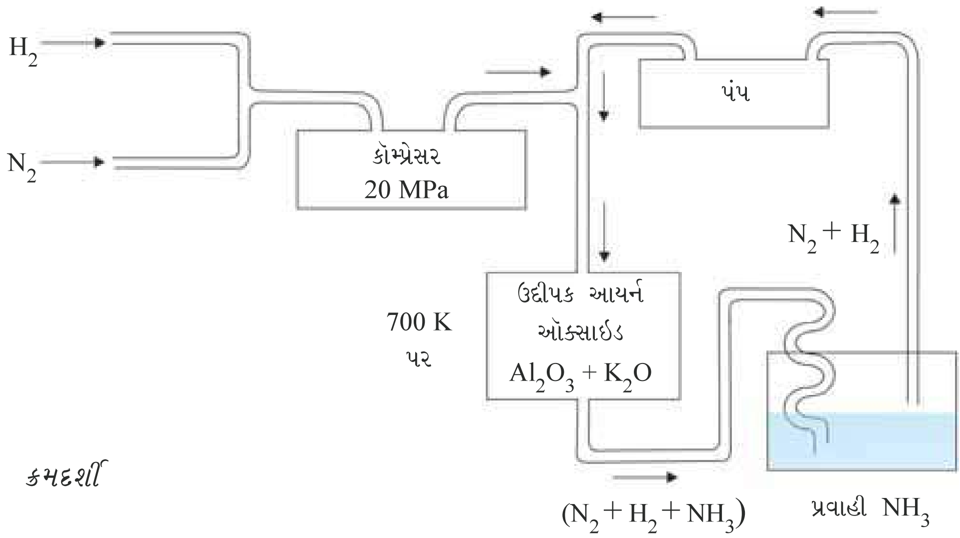
$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$$

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + Na_2SO_4$$

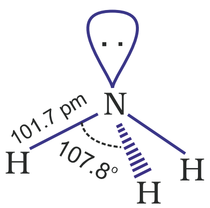
મોટા પાયા પર એમોનિયાને હેબર પ્રક્રમ (Haber's process) દ્વારા ઉત્પાદિત કરવામાં આવે છે.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g); \quad \Delta_f H^\ominus = -46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

લ-શટેલિયરના સિદ્ધાંત મુજબ ઊંચું દબાણ એમોનિયાના નિર્માણની તરફેણ કરે છે. એમોનિયાના ઉત્પાદન માટે અનુકૂળતમ પરિસ્થિતિઓ 200×10^5 Pa (આશરે 200 atm) દબાણ, ~ 700 K તાપમાન અને થોડા પ્રમાણમાં K_2O અને Al_2O_3 યુક્ત આયર્ન ઑક્સાઇડ જેવા ઉદ્દીપકનો ઉપયોગ છે, જેથી સંતુલન અવસ્થા પ્રાપ્ત કરવાનો વેગ વધારી શકાય છે. આકૃતિ 7.1માં એમોનિયા ઉત્પાદનનું ક્રમદર્શી રેખાચિત્ર દર્શાવેલ છે. અગાઉ આયર્ન ઉદ્દીપક તરીકે અને મોલિબ્ડેનમ પ્રવર્ધક (promotor) તરીકે ઉપયોગમાં લેવાતા હતા.



આકૃતિ 7.1 : એમોનિયાના ઉત્પાદન માટેનું ક્રમદર્શી રેખાચિત્ર



ગુણધર્મો

એમોનિયા તીવ્રવાસવાળો રંગવિહીન વાયુ છે. તેના ઠારબિંદુ (freezing point) અને ઉત્કલનબિંદુ (boiling point) અનુક્રમે 198.4 K અને 239.7 K છે. પાણીની જેમ ઘન અને પ્રવાહી અવસ્થાઓમાં તે હાઇડ્રોજન બંધ દ્વારા જોડાયેલા હોય છે, જેના કારણે તેના ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુના મૂલ્યો તેના આણ્વીયદળના આધારે અપેક્ષિત મૂલ્યો કરતાં વધુ હોય છે. એમોનિયા અણુ ત્રિકોણીય પિરામિડલ છે જેના શીર્ષ પર નાઇટ્રોજન પરમાણુ હોય છે. બંધારણમાં દર્શાવ્યા મુજબ તે ત્રણ બંધકારક ઇલેક્ટ્રૉન યુગ્મો અને એક અબંધકારક ઇલેક્ટ્રૉનયુગ્મ ધરાવે છે.

એમોનિયા વાયુ પાણીમાં વધુ દ્રાવ્ય હોય છે. OH^- આયનો બનવાને કારણે તેનું જલીય દ્રાવણ નિર્બળ બેઇઝ હોય છે.

$$NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

તે ઍસિડ સાથે એમોનિયમ ક્ષાર બનાવે છે, દા.ત., NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ વગેરે. એક નિર્બળ બેઇઝ તરીકે તે ઘણી ધાતુઓના ક્ષારના દ્રાવણોમાંથી તેમના હાઇડ્રૉક્સાઇડ સંયોજનોને (કેટલીક ધાતુઓના કિસ્સાઓમાં જળયુક્ત ઑક્સાઇડ સંયોજનો) અવક્ષેપિત કરે છે. ઉદાહરણ તરીકે,

$$ZnSO_4(aq) + 2NH_4OH(aq) \rightarrow Zn(OH)_2(s) + (NH_4)_2SO_4(aq)$$
(સફેદ અવક્ષેપ)

$$FeCl_3(aq) + NH_4OH(aq) \rightarrow Fe_2O_3.xH_2O(s) + NH_4Cl(aq)$$
(કથ્થાઈ અવક્ષેપ)

એમોનિયા અણુના નાઈટ્રોજન પરમાણુ પર અબંધકારક ઇલેક્ટ્રૉનયુગ્મની હાજરી તેને લુઈસ બેઇઝ બનાવે છે. તે ઇલેક્ટ્રૉનયુગ્મનું દાન કરે છે અને ધાતુઆયનો સાથે બંધ બનાવે છે. એવા સંકીર્ણ સંયોજનો બનાવાય છે કે જેનો અનુપ્રયોગ Cu^{2+}, Ag^{+} જેવા ધાતુઆયનોની પરખમાં થાય.

$$Cu^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$$
(વાદળી) (ઘેરો વાદળી)

$$Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) \rightarrow AgCl(s)$$
(રંગવિહીન) (સફેદ અવક્ષેપ)

$$AgCl(s) + 2NH_3(aq) \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl(aq)$$
(સફેદ અવક્ષેપ) (રંગવિહીન)

ઉપયોગો : એમોનિયાનો ઉપયોગ નાઈટ્રોજનયુક્ત જુદા જુદા ખાતરોના ઉત્પાદનમાં (એમોનિયમ નાઇટ્રેટ, યૂરિયા, એમોનિયમ ફૉસ્ફેટ અને એમોનિયમ સલ્ફેટ) તથા નાઈટ્રોજનયુક્ત કેટલાક અકાર્બનિક સંયોજનોના ઉત્પાદનમાં થાય છે, જેમાં નાઇટ્રિક ઍસિડ સૌથી અગત્યનો છે. પ્રવાહી એમોનિયા પ્રશીતક તરીકે પણ ઉપયોગી થાય છે.

કોયડો 7.4 શા માટે NH_3 લુઈસ બેઇઝ તરીકે વર્તે છે ?

ઉકેલ : NH_3 પાસે નાઈટ્રોજન પરમાણુ પર એક અબંધકારક ઇલેક્ટ્રૉનયુગ્મ દાન માટે પ્રાપ્ય હોય છે. તેથી તે લુઈસ બેઇઝ તરીકે વર્તે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.4 એમોનિયાના મહત્તમ ઉત્પાદન માટે જરૂરી પરિસ્થિતિઓ દર્શાવો.

7.5 Cu^{2+}ના દ્રાવણ સાથે એમોનિયા કેવી રીતે પ્રક્રિયા કરે છે ?

7.4 નાઈટ્રોજનના ઑક્સાઈડ સંયોજનો (Oxides of Nitrogen)

નાઈટ્રોજન જુદી જુદી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં અનેક ઑક્સાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. આ ઑક્સાઈડ સંયોજનોનાં નામ, સૂત્ર, બનાવટ અને ભૌતિક દેખાવ કોષ્ટક 7.3માં દર્શાવવામાં આવ્યા છે.

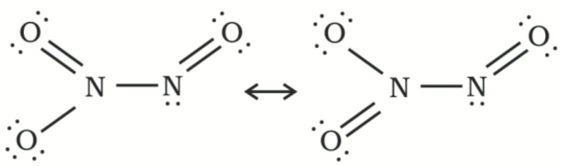
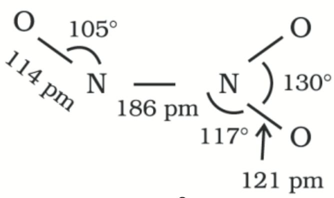
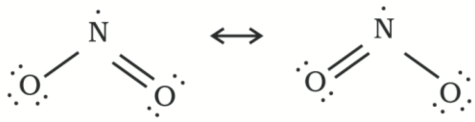
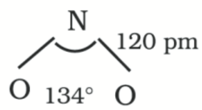
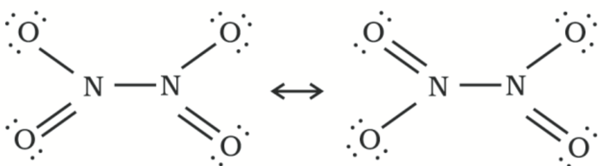
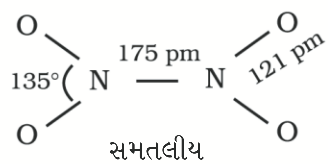
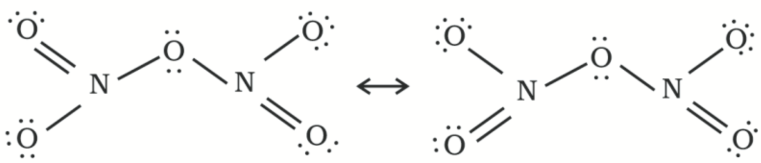
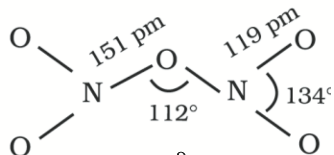
કોષ્ટક 7.3 : નાઈટ્રોજન ઑક્સાઈડ સંયોજનો

નામ	સૂત્ર	નાઈટ્રોજનની ઑક્સિડેશન અવસ્થા	બનાવટ માટેની સામાન્ય પદ્ધતિઓ	ભૌતિક દેખાવ અને રાસાયણિક સ્વભાવ
ડાયનાઈટ્રોજન ઑક્સાઈડ [નાઈટ્રોજન (I) ઑક્સાઈડ]	N_2O	+ 1	$NH_4NO_3 \xrightarrow{\text{ગરમી}} N_2O + 2H_2O$	રંગવિહીન વાયુ, તટસ્થ
નાઈટ્રોજન મોનૉક્સાઈડ [નાઈટ્રોજન (II) ઑક્સાઈડ]	NO	+ 2	$2NaNO_2 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + 2NO$	રંગવિહીન વાયુ, તટસ્થ

ડાયનાઇટ્રોજન ટ્રાયૉક્સાઇડ [નાઇટ્રોજન (III) ઑક્સાઇડ]	N_2O_3	+ 3	$2NO + N_2O_4 \xrightarrow{250K} 2N_2O_3$	વાદળી રંગનો ઘન, ઍસિડિક
નાઇટ્રોજન ડાયૉક્સાઇડ [નાઇટ્રોજન (IV) ઑક્સાઇડ]	NO_2	+ 4	$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{673K} 4NO_2 + 2PbO + O_2$	કથ્થાઈ વાયુ, ઍસિડિક
ડાયનાઇટ્રોજન ટેટ્રૉક્સાઇડ [નાઇટ્રોજન (IV) ઑક્સાઇડ]	N_2O_4	+ 4	$2NO_2 \underset{\text{ગરમી}}{\overset{\text{ઠંડક}}{\rightleftharpoons}} N_2O_4$	રંગવિહીન ઘન / પ્રવાહી, ઍસિડિક
ડાયનાઇટ્રોજન પેન્ટૉક્સાઇડ [નાઇટ્રોજન (V) ઑક્સાઇડ]	N_2O_5	+ 5	$4HNO_3 + P_4O_{10} \rightarrow 4HPO_3 + 2N_2O_5$	રંગવિહીન ઘન, ઍસિડિક

ઑક્સાઇડ સંયોજનોના લુઈસ બિંદુ નિરૂપિત સસ્પંદન બંધારણો અને બંધ પ્રાચલો કોષ્ટક 7.4માં દર્શાવવામાં આવ્યા છે.

કોષ્ટક 7.4 : નાઇટ્રોજનના ઑક્સાઇડ સંયોજનોના બંધારણો

સૂત્ર	સસ્પંદન બંધારણો	બંધ પ્રાચલો
N_2O	$\ddot{N}=N=\ddot{O} \longleftrightarrow :N\equiv N-\ddot{O}:$	N — N — O 113 pm 119 pm રેખીય
NO	$:N=\ddot{O}: \longleftrightarrow :\dot{N}=\ddot{O}:$	N — O 115 pm
N_2O_3		 સમતલીય
NO_2		 કોણીય
N_2O_4		 સમતલીય
N_2O_5		 સમતલીય

કોયડો 7.5 NO_2 શા માટે દ્વિઅણુ (dimer) બનાવે છે ?

ઉકેલ : NO_2 એકી સંયોજકતા ઇલેક્ટ્રૉન સંખ્યા ધરાવે છે. તે વિશિષ્ટ વિષમ અણુ તરીકે વર્તે છે. ડાયમરાઇઝેશનથી તે બેકી સંખ્યામાં ઇલેક્ટ્રૉન ધરાવતા સ્થાયી N_2O_4 અણુમાં રૂપાંતર પામે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

7.6 N_2O_5માં નાઇટ્રોજનની સહસંયોજકતા કેટલી છે ?

7.5 નાઇટ્રિક ઍસિડ (Nitric Acid)

નાઇટ્રોજન $H_2N_2O_2$ (હાઇપોનાઇટ્રસ ઍસિડ), HNO_2 (નાઇટ્રસ ઍસિડ) અને HNO_3 (નાઇટ્રિક ઍસિડ) જેવા ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો બનાવે છે. આ પૈકી HNO_3 સૌથી અગત્યનો છે.

બનાવટ

પ્રયોગશાળામાં કાચની વકનળીમાં KNO_3 અથવા $NaNO_3$ અને સાંદ્ર H_2SO_4ને ગરમ કરીને નાઇટ્રિક ઍસિડ બનાવવામાં આવે છે.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HNO_3$$

મોટા પાયે તેને મુખ્યત્વે ઑસ્વાલ્ડ પ્રક્રમ દ્વારા બનાવવામાં આવે છે. આ પદ્ધતિ વાતાવરણીય ઑક્સિજન દ્વારા NH_3ના ઉદ્દીપકીય ઑક્સિડેશન પર આધારિત હોય છે.

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow[500K,\ 9\ \text{બાર}]{\text{Pt/Rh ગૉઝ ઉદ્દીપક}} 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

(હવામાંથી)

આ રીતે ઉત્પન્ન થયેલ નાઇટ્રિક ઑક્સાઇડ, ઑક્સિજન સાથે જોડાઈને NO_2 આપે છે.

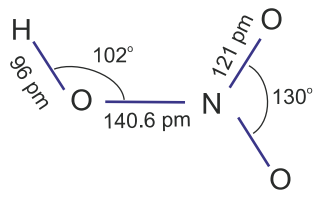
$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

ઉત્પન્ન થયેલ નાઇટ્રોજન ડાયૉક્સાઇડ પાણીમાં દ્રાવ્ય થઈને HNO_3 બનાવે છે.

$$3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$$

ઉત્પન્ન થયેલ NOનું પુનઃચક્રણ (recycle) થાય છે અને જલીય HNO_3ને નિસ્યંદન દ્વારા દળથી આશરે 68 % સુધી સાંદ્ર બનાવી શકાય છે. ત્યારબાદ સાંદ્ર H_2SO_4 સાથે નિર્જળીકરણ દ્વારા તેને 98 % સુધી સાંદ્ર બનાવી શકાય છે.

ગુણધર્મો



નાઇટ્રિક ઍસિડ રંગવિહીન પ્રવાહી (ઠા.બિ. 231.4 K અને ઉ.બિ 355.6 K) છે. પ્રયોગશાળા કક્ષાનો નાઇટ્રિક ઍસિડ દળથી આશરે 68 % HNO_3 ધરાવે છે અને વિશિષ્ટ ઘનતા 1.504 ધરાવે છે.

વાયુ અવસ્થામાં HNO_3, બંધારણમાં દર્શાવ્યા મુજબ સમતલીય અણુ તરીકે અસ્તિત્વ ધરાવે છે.

જલીય દ્રાવણમાં નાઇટ્રિક ઍસિડ, હાઇડ્રોનિયમ અને નાઇટ્રેટ આયનો આપીને પ્રબળ ઍસિડ તરીકે વર્તે છે.

$$HNO_3(aq) + H_2O\ (l) \rightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

સાંદ્ર નાઇટ્રિક ઍસિડ પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા છે અને તે ગોલ્ડ અને પ્લેટિનમ જેવી ઉમદા ધાતુઓ સિવાયની મોટા ભાગની ધાતુઓ પર હુમલો કરે છે.

ઑક્સિડેશનની નીપજોનો આધાર ઍસિડની સાંદ્રતા, તાપમાન અને ઑક્સિડેશન પામનાર પદાર્થના સ્વભાવ પર રહેલો હોય છે.

$3Cu + 8HNO_3$(મંદ) $\rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

$Cu + 4HNO_3$(સાંદ્ર) $\rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

ઝિંક મંદ નાઇટ્રિક ઍસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરીને N_2O બનાવે છે અને સાંદ્ર ઍસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરીને NO_2 બનાવે છે.

$4Zn + 10HNO_3$(મંદ) $\rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + 5H_2O + N_2O$

$Zn + 4HNO_3$(સાંદ્ર) $\rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$

કેટલીક ધાતુઓ (દા.ત., Cr, Al) સાંદ્ર નાઇટ્રિક ઍસિડમાં દ્રાવ્ય થતી નથી કારણ કે તેમની સપાટી પર ઑક્સાઇડનું નિષ્ક્રિય આવરણ બની જાય છે.

સાંદ્ર નાઇટ્રિક ઍસિડ અધાતુઓ અને તેમના સંયોજનોનું પણ ઑક્સિડેશન કરે છે. આયોડિન આયોડિક ઍસિડમાં, કાર્બન કાર્બન ડાયૉક્સાઇડમાં, સલ્ફર H_2SO_4માં અને ફૉસ્ફરસ ફૉસ્ફોરિક ઍસિડમાં ઑક્સિડેશન પામે છે.

$I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$

$C + 4HNO_3 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4NO_2$

$S_8 + 48HNO_3 \rightarrow 8H_2SO_4 + 48NO_2 + 16H_2O$

$P_4 + 20HNO_3 \rightarrow 4H_3PO_4 + 20NO_2 + 4H_2O$

કથ્થાઈ વલય કસોટી : નાઇટ્રેટ માટેની પ્રચલિત કથ્થાઈ વલય કસોટી નાઇટ્રેટનું નાઇટ્રિક ઑક્સાઇડમાં રિડક્શન કરવાની Fe^{2+}ની ક્ષમતા પર આધારિત હોય છે, જે Fe^{2+} સાથે પ્રક્રિયા કરીને કથ્થાઈ રંગનું સંકીર્ણ બનાવે છે. આ કસોટી સામાન્ય રીતે નાઇટ્રેટ આયન ધરાવતા જલીય દ્રાવણમાં મંદ ફેરસ સલ્ફેટનું દ્રાવણ ઉમેર્યા બાદ તેમાં કસનળીની દીવાલને અડકીને સાંદ્ર સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ ઉમેરીને કરવામાં આવે છે. દ્રાવણ અને સલ્ફ્યુરિક ઍસિડના સ્તરો વચ્ચે આંતરપૃષ્ઠ પર જોવા મળતું કથ્થાઈ વલય (brown ring) દ્રાવણમાં નાઇટ્રેટ આયનની હાજરી સૂચવે છે.

$$NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow NO + 3Fe^{3+} + 2H_2O$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + NO \rightarrow \underset{\text{(કથ્થાઈ)}}{[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}} + H_2O$$

ઉપયોગો : નાઇટ્રિક ઍસિડનો મુખ્ય ઉપયોગ ખાતરો માટે એમોનિયમ નાઇટ્રેટ અને વિસ્ફોટકો તથા પાયરોટેક્નિક્સમાં ઉપયોગી થતા અન્ય નાઇટ્રેટ સંયોજનોના ઉત્પાદનમાં થાય છે. તે નાઇટ્રોગ્લિસરીન, ટ્રાયનાઇટ્રોટોલ્યુઇન અને અન્ય કાર્બનિક નાઇટ્રો સંયોજનોની બનાવટમાં ઉપયોગી થાય છે. તેના અન્ય મુખ્ય ઉપયોગો સ્ટેનલેસ સ્ટીલના ઍસિડ ઉપચારમાં, ધાતુઓના નિક્ષારણમાં અને રૉકેટ બળતણોમાં ઑક્સિડેશન કર્તા તરીકે છે.

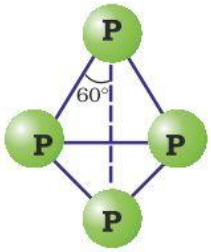
7.6 ફૉસ્ફરસ - અપરરૂપો (Phosphorus - Allotropic Forms)

ફૉસ્ફરસ અનેક અપરરૂપોમાં મળી આવે છે, તે પૈકીના સફેદ, લાલ અને કાળા ફૉસ્ફરસ અગત્યના છે.

સફેદ ફૉસ્ફરસ એક પારભાસક સફેદ મીણ જેવો ઘન પદાર્થ છે. તે ઝેરી, પાણીમાં અદ્રાવ્ય પણ કાર્બન ડાયસલ્ફાઇડમાં દ્રાવ્ય હોય છે તથા અંધારામાં દીપ્ત (glow) થાય છે (રાસાયણિક સંદીપ્તિ). તે નિષ્ક્રિય વાતાવરણમાં ઉકળતા NaOH દ્રાવણમાં દ્રાવ્ય થઈને PH_3 બનાવે છે.

$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + \underset{\text{(સોડિયમ હાઇપોફૉસ્ફાઇટ)}}{3NaH_2PO_2}$$

જ્યાં માત્ર 60^0 ખૂણાઓ છે તેવા P_4 અણુમાં કોણીય તાણના કારણે સફેદ ફૉસ્ફરસ ઓછો સ્થાયી છે અને તેથી તે સામાન્ય પરિસ્થિતિઓમાં અન્ય ઘન અવસ્થાઓ કરતા વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક છે. તે હવામાં ઝડપથી આગ પકડીને P_4O_{10}નો ઘટ્ટ સફેદ ધુમાડો ઉત્પન્ન કરે છે.



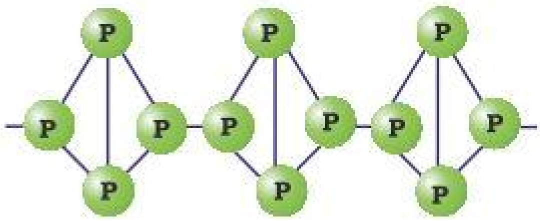
આકૃતિ 7.2 : સફેદ ફૉસ્ફરસ

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$$

તે આકૃતિ 7.2માં દર્શાવ્યા મુજબ અનોખો સમચતુષ્ફલકીય P_4 અણુ ધરાવે છે.

સફેદ ફૉસ્ફરસને કેટલાક દિવસો સુધી નિષ્ક્રિય વાતાવરણમાં 573 K તાપમાને ગરમ કરવાથી **લાલ ફૉસ્ફરસ** મળે છે. જ્યારે લાલ ફૉસ્ફરસને ઊંચા દબાણે ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે કાળા ફૉસ્ફરસની અવસ્થાઓની શ્રેણીઓ બને છે. લાલ ફૉસ્ફરસ લોખંડ જેવો રાખોડી ચળકાટ ધરાવે છે. તે વાસવિહીન, બિનઝેરી તથા પાણી અને કાર્બન ડાયસલ્ફાઇડમાં અદ્રાવ્ય હોય છે. લાલ ફૉસ્ફરસ રાસાયણિક રીતે સફેદ ફૉસ્ફરસ કરતાં ઘણો ઓછો પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે. તે અંધારામાં દીપ્ત પામતો નથી.

તે પોલિમેરિક છે જેમાં આકૃતિ 7.3માં દર્શાવ્યા મુજબ સમચતુષ્ફલકીય P_4 અણુઓ એકબીજા સાથે જોડાઈને શૃંખલા સ્વરૂપે હોય છે.



આકૃતિ 7.3 : લાલ ફૉસ્ફરસ

કાળો ફૉસ્ફરસ બે સ્વરૂપો - α - કાળો ફૉસ્ફરસ અને β-કાળો ફૉસ્ફરસ ધરાવે છે. જ્યારે બંધ નળીમાં લાલ ફૉસ્ફરસને 803 K તાપમાને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે α-કાળો ફૉસ્ફરસ બને છે. તેને હવામાં ઊર્ધ્વપાતિત કરી શકાય છે તથા તેના સ્ફટિકો અપારદર્શક મોનોકલિનિક (એકનતાક્ષ) અથવા રહોમ્બોહેડ્રલ (ત્રિસમનતાક્ષ) હોય છે. તે હવામાં ઑક્સિડેશન પામતા નથી. સફેદ ફૉસ્ફરસને 473 K તાપમાને અને ઊંચા દબાણે ગરમ કરીને β-કાળો ફૉસ્ફરસ બનાવવામાં આવે છે. તે હવામાં 673 K તાપમાન સુધી બળતો નથી.

7.7 ફોસ્ફીન (Phosphine)

બનાવટ

કૅલ્શિયમ ફૉસ્ફાઇડની પાણી અથવા મંદ HCl સાથેની પ્રક્રિયાથી ફોસ્ફીન બનાવવામાં આવે છે.

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

$$Ca_3P_2 + 6HCl \rightarrow 3CaCl_2 + 2PH_3$$

પ્રયોગશાળામાં CO_2ના નિષ્ક્રિય વાતાવરણમાં સફેદ ફૉસ્ફરસને સાંદ્ર NaOH સાથે ગરમ કરીને ફોસ્ફીન બનાવાય છે.

$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3NaH_2PO_2$$

(સોડિયમ હાઇપોફૉસ્ફાઇટ)

જ્યારે તે શુદ્ધ અવસ્થામાં હોય ત્યારે તે અજવલનશીલ હોય છે પરંતુ P_2H_4 અથવા P_4 બાષ્પની હાજરીમાં તે જ્વલનશીલ બને છે. અશુદ્ધિઓમાંથી શુદ્ધ કરવા માટે તેને HIમાં અવશોષિત કરવામાં આવે છે, જેથી ફૉસ્ફોનિયમ આયોડાઇડ (PH_4I) બને છે જેની KOH સાથે પ્રક્રિયા કરવાથી ફોસ્ફીન બને છે.

$$PH_4I + KOH \rightarrow KI + H_2O + PH_3$$

ગુણધર્મો

તે સડેલી માછલી જેવી વાસવાળો રંગવિહીન અને અતિઝેરી વાયુ છે. તે HNO_3, Cl_2 અને Br_2 જેવા ઑક્સિડેશનકર્તાઓની બાષ્પની અલ્પમાત્રાના સંપર્કમાં આવવાથી વિસ્ફોટિત થાય છે.

તે પાણીમાં અલ્પપ્રમાણમાં દ્રાવ્ય હોય છે. PH_3નું પાણીમાં દ્રાવણ પ્રકાશની હાજરીમાં લાલ ફૉસ્ફરસ અને H_2 બનાવે છે. જ્યારે ફોસ્ફીનને કૉપર સલ્ફેટ અથવા

મરક્યુરિક ક્લોરાઇડ દ્રાવણમાં અવશોષવામાં આવે ત્યારે અનુવર્તી ફૉસ્ફાઇડ સંયોજનો બને છે.

$$3CuSO_4 + 2PH_3 \rightarrow Cu_3P_2 + 3H_2SO_4$$

$$3HgCl_2 + 2PH_3 \rightarrow Hg_3P_2 + 6HCl$$

ફોસ્ફીન નિર્બળ બેઇઝ છે અને તે એમોનિયાની જેમ ઍસિડ સંયોજનો સાથે ફોસ્ફોનિયમ બનાવે છે દા.ત.,

$$PH_3 + HBr \rightarrow PH_4Br$$

ઉપયોગો : ફોસ્ફીનના સ્વયંસ્ફૂરિત દહનનો તકનિકી રીતે ઉપયોગ હોલ્મ સિગ્નલોમાં થાય છે. કૅલ્શિયમ કાર્બાઇડ અને કૅલ્શિયમ ફૉસ્ફાઇડના પાત્રોને છિદ્રિત કરીને સમુદ્રમાં ફેંકવામાં આવે છે, જ્યારે તેમાંથી ઉત્પન્ન થતો વાયુ સળગે છે ત્યારે તે સિગ્નલ તરીકે કાર્ય કરે છે. તે ધૂમ્ર પડદા (smoke screens) તરીકે પણ ઉપયોગી થાય છે.

કોયડો 7.6 કેવી રીતે સાબિત કરી શકાય કે PH_3 સ્વભાવે બેઝિક છે ?

ઉકેલ : PH_3, HI જેવા ઍસિડ સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરીને PH_4I બનાવે છે જે દર્શાવે છે કે તે સ્વભાવે બેઝિક છે.

$PH_3 + HI \rightarrow PH_4I$

ફૉસ્ફરસ પરમાણુ પરના અબંધકારક ઇલેક્ટ્રૉનયુગ્મના કારણે PH_3 ઉપરની પ્રક્રિયામાં લુઈસ બેઇઝ તરીકે વર્તે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.7 (a) PH_3 કરતાં PH_4^+માં બંધકોણ વધારે હોય છે. શા માટે ?

(b) જ્યારે PH_3 ઍસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ત્યારે કઈ નીપજ મળે છે ?

7.8 CO_2ના નિષ્ક્રિય વાતાવરણમાં સફેદ ફૉસ્ફરસને સાંદ્ર NaOH સાથે ગરમ કરતા શું થાય છે ?

7.8 ફૉસ્ફરસ હેલાઇડ સંયોજનો (Phosphorus Halides)

ફૉસ્ફરસ બે પ્રકારના હેલાઇડ સંયોજનો -PX_3 (X = F, Cl, Br, I) અને PX_5 (X = F, Cl, Br) બનાવે છે.

7.8.1 ફૉસ્ફરસ ટ્રાયક્લોરાઇડ (Phosphorus Trichloride)

બનાવટ

ગરમ કરેલા સફેદ ફૉસ્ફરસ પર શુષ્ક ક્લોરિન પસાર કરવાથી ફૉસ્ફરસ ટ્રાયક્લોરાઇડ મળે છે.

$$P_4 + 6Cl_2 \rightarrow 4PCl_3$$

સફેદ ફૉસ્ફરસ સાથેની થાયોનિલ ક્લોરાઇડની પ્રક્રિયાથી પણ ફૉસ્ફરસ ટ્રાયક્લોરાઇડ મેળવી શકાય છે.

$$P_4 + 8SOCl_2 \rightarrow 4PCl_3 + 4SO_2 + 2S_2Cl_2$$

ગુણધર્મો

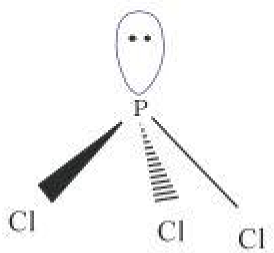
તે રંગવિહીન તૈલી પ્રવાહી છે અને ભેજની હાજરીમાં તે જળવિભાજન પામે છે.

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

તે -OH સમૂહ ધરાવતા કાર્બનિક સંયોજનો જેવા કે CH_3COOH, C_2H_5OH સાથે પ્રક્રિયા કરે છે.

$$3CH_3COOH + PCl_3 \rightarrow 3CH_3COCl + H_3PO_3$$

$$3C_2H_5OH + PCl_3 \rightarrow 3C_2H_5Cl + H_3PO_3$$



તે બંધારણમાં દર્શાવ્યા મુજબ પિરામિડલ આકાર ધરાવે છે, જેમાં ફૉસ્ફરસ sp^3 સંકૃત છે.

7.8.2 ફૉસ્ફરસ પેન્ટાક્લોરાઇડ (Phosphorus Pentachloride)

બનાવટ

સફેદ ફૉસ્ફરસની વધુ પડતા શુષ્ક ક્લોરિન સાથેની પ્રક્રિયા દ્વારા ફૉસ્ફરસ પેન્ટાક્લોરાઇડ બનાવવામાં આવે છે.

$$P_4 + 10Cl_2 \rightarrow 4PCl_5$$

SO_2Cl_2ની ફૉસ્ફરસ સાથેની પ્રક્રિયાથી પણ તે બનાવાય છે.

$$P_4 + 10SO_2Cl_2 \rightarrow 4PCl_5 + 10SO_2$$

ગુણધર્મો

PCl_5 પીળાશ પડતો સફેદ પાઉડર છે અને ભેજવાળી હવામાં તે $POCl_3$માં જળવિભાજન પામે છે અને અંતે ફૉસ્ફોરિક ઍસિડમાં રૂપાંતર પામે છે.

$$PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$$

$$POCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3HCl$$

જ્યારે તેને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે તે ઉર્ધ્વપાતન પામે છે પરંતુ વધારે ગરમ કરવાથી તે વિઘટન પામે છે.

$$PCl_5 \xrightarrow{\text{ગરમી}} PCl_3 + Cl_2$$

તે-OH સમૂહ ધરાવતા કાર્બનિક સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરી તેમને ક્લોરો વ્યુત્પન્નોમાં પરિવર્તિત કરે છે.

$$C_2H_5OH + PCl_5 \rightarrow C_2H_5Cl + POCl_3 + HCl$$

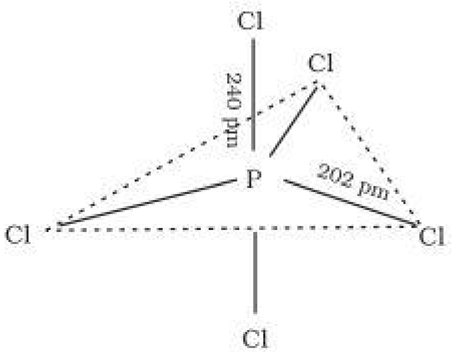
$$CH_3COOH + PCl_5 \rightarrow CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

સૂક્ષ્મ વિભાજિત ધાતુઓને PCl_5 સાથે ગરમ કરવાથી અનુવર્તી ક્લોરાઇડ સંયોજનો બને છે.

$$2Ag + PCl_5 \rightarrow 2AgCl + PCl_3$$

$$Sn + 2PCl_5 \rightarrow SnCl_4 + 2PCl_3$$

તે કેટલાક કાર્બનિક સંયોજનોના સંશ્લેષણમાં ઉપયોગી છે. દા.ત., C_2H_5Cl, CH_3COCl.



વાયુમય અને પ્રવાહી અવસ્થામાં તે આકૃતિમાં દર્શાવ્યા મુજબ ત્રિકોણીય દ્વિપિરામિડલ બંધારણ ધરાવે છે. ત્રણ નિરક્ષીય (equatorial) P-Cl બંધો સમતુલ્ય હોય છે, જ્યારે બે અક્ષીય (axial) બંધો, નિરક્ષીય બંધો કરતા લાંબા હોય છે. આમ થવાનું કારણ એ છે કે નિરક્ષીય બંધ યુગ્મો કરતા અક્ષીય બંધ યુગ્મો વધુ અપાકર્ષણ અનુભવે છે.

કોયડો 7.7 PCl_3 ભેજમાં શા માટે ધૂમ્ર ઉત્પન્ન કરે છે ?

ઉકેલ : ભેજની હાજરીમાં PCl_3 જળવિભાજન પામીને HClની ધૂમ્ર ઉત્પન્ન કરે છે.

$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$

કોયડો 7.8 PCl_5 અણુમાંના બધા પાંચ બંધો સમતુલ્ય છે ? તમારા જવાબનું વાજબીપણુ જણાવો.

ઉકેલ : PCl_5 ત્રિકોણીય દ્વિપિરામિડલ બંધારણ ધરાવે છે, તેમાં ત્રણ નિરક્ષીય P-Cl બંધો સમતુલ્ય હોય છે, જ્યારે બે અક્ષીય બંધો જુદા જુદા હોય છે અને નિરક્ષીય બંધો કરતા લાંબા હોય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.9 જ્યારે PCl_5ને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે શું થાય છે ?

7.10 પાણીમાં PCl_5ની જળવિભાજનીય પ્રક્રિયા માટેનું સમતોલિત સમીકરણ લખો.

7.9 ફૉસ્ફરસના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો (Oxoacids of Phosphorus)

ફૉસ્ફરસ અનેક ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો બનાવે છે. ફૉસ્ફરસના કેટલાક ઓક્સોઍસિડ સંયોજનોને તેમના સૂત્રો, બનાવટની પદ્ધતિઓ અને તેમના બંધારણોમાં રહેલા કેટલાક લાક્ષણિક બંધો સહિત કોષ્ટક 7.5માં દર્શાવવામાં આવ્યા છે.

કોષ્ટક 7.5 : ફૉસ્ફરસના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો

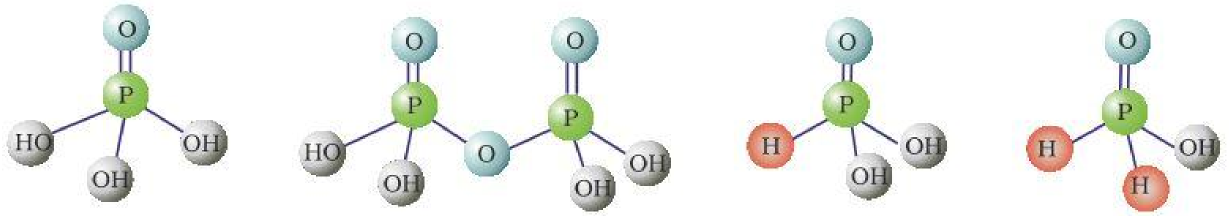
નામ	સૂત્ર	ફૉસ્ફરસની ઑક્સિડેશન અવસ્થા	લાક્ષણિક બંધો અને તેમની સંખ્યા	બનાવટ
હાઈપોફૉસ્ફરસ (ફૉસ્ફિનિક)	H_3PO_2	+1	એક P - OH બે P - H એક P = O	સફેદ P_4 + આલ્કલી
ઓર્થોફૉસ્ફરસ (ફૉસ્ફોનિક)	H_3PO_3	+3	બે P - OH એક P - H એક P = O	$P_2O_3 + H_2O$
પાયરોફૉસ્ફરસ	$H_4P_2O_5$	+3	બે P - OH બે P - H બે P = O	$PCl_3 + H_3PO_3$
હાઈપોફૉસ્ફોરિક	$H_4P_2O_6$	+4	ચાર P - OH બે P = O એક P - P	લાલ P_4 + આલ્કલી
ઓર્થોફૉસ્ફોરિક	H_3PO_4	+5	ત્રણ P - OH એક P = O	$P_4O_{10} + H_2O$
પાયરોફૉસ્ફોરિક	$H_4P_2O_7$	+5	ચાર P - OH બે P = O એક P - O - P	ફૉસ્ફોરિક ઍસિડને ગરમ કરવાથી
મેટાફૉસ્ફોરિક*	$(HPO_3)_n$	+5	ત્રણ P - OH ત્રણ P = O ત્રણ P - O - P	ફોસ્ફરસ ઍસિડ + Br_2ને બંધ નળીમાં ગરમ કરવાથી

* *માત્ર પોલિમેરિક સ્વરૂપમાં અસ્તિત્વ ધરાવે છે. $(HPO_3)_3$ ના લાક્ષણિક બંધોને કોષ્ટકમાં દર્શાવેલા છે.*

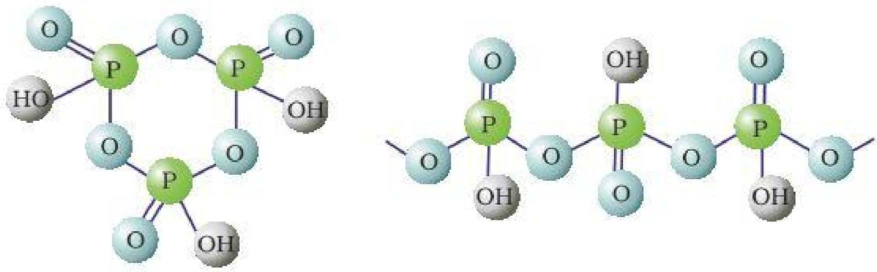
ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોના સંઘટન H_2O અણુ અથવા O પરમાણુના પ્રાપ્ત થવાના અથવા ગુમાવાના સંદર્ભે આંતરસંબંધિત હોય છે. કેટલાક અગત્યના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોના બંધારણો નીચે દર્શાવ્યા છે.

ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોમાં ફૉસ્ફરસ અન્ય પરમાણુઓ દ્વારા સમચતુષ્ફલકીય રીતે ઘેરાયેલો હોય છે. આ બધા ઍસિડ સંયોજનો ઓછામાં ઓછો એક P = O અને એક P -OH બંધ ધરાવે છે. એવા ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો કે જેમાં ફૉસ્ફરસની નીચી ઑક્સિડેશન અવસ્થા (+5 કરતાં ઓછી) હોય છે તે P = O અને P - OH બંધો ઉપરાંત ક્યાં તો P - P (દા.ત. $H_4P_2O_6$માં) અથવા P - H (દા.ત., H_3PO_2માં) બંધ ધરાવે છે, પરંતુ બંને બંધો ધરાવતા નથી. ફૉસ્ફરસની +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થાવાળા આ ઍસિડ સંયોજનોની વૃત્તિ ઊંચી અને નીચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં વિષમીકરણ પામવાની વૃત્તિ ધરાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે ઓર્થોફૉસ્ફરસ ઍસિડ (અથવા ફૉસ્ફરસ ઍસિડ)ને ગરમ કરવાથી તે વિષમીકરણ પામીને ઓર્થોફૉસ્ફોરિક ઍસિડ (અથવા ફૉસ્ફોરિક ઍસિડ) અને ફોસ્ફીન બનાવે છે.

$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$



H_3PO_4 ઑર્થોફૉસ્ફોરિક ઍસિડ | $H_4P_2O_7$ પાયરોફૉસ્ફોરિક ઍસિડ | H_3PO_3 ઑર્થોફૉસ્ફરસ ઍસિડ | H_3PO_2 હાઇપોફૉસ્ફરસ ઍસિડ



સાયક્લોટ્રાયમેટાફૉસ્ફોરિક ઍસિડ $(HPO_3)_3$ | પોલિમેટાફૉસ્ફોરિક ઍસિડ $(HPO_3)_n$

આકૃતિ 7.4 : કેટલાક અગત્યના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોના બંધારણો

જે ઍસિડ સંયોજનોમાં P - H બંધ હોય છે તે પ્રબળ રિડક્શનકર્તા ગુણધર્મો ધરાવે છે. આમ, હાઇપોફૉસ્ફરસ ઍસિડ બે P - H બંધ ધરાવતો હોવાથી તે એક સારો રિડક્શનકર્તા છે. ઉદાહરણ તરીકે તે $AgNO_3$નું ધાત્વીય સિલ્વરમાં રિડક્શન કરે છે.

$$4AgNO_3 + 2H_2O + H_3PO_2 \rightarrow 4Ag + 4HNO_3 + H_3PO_4$$

આ P-H બંધો આયનીકરણ પામીને H^+ આપતા નથી તથા બેઝિકતામાં કોઈ ભૂમિકા ભજવતા નથી. માત્ર તે જ H પરમાણુ કે જે P-OH સ્વરૂપમાં ઑક્સિજન પરમાણુ સાથે જોડાયેલા હોય તે આયનીકરણ પામી શકે છે અને બેઝિકતા ઉત્પન્ન કરે છે. આમ, H_3PO_3 અને H_3PO_4 અનુક્રમે દ્વિ-બેઝિક અને ત્રિ-બેઝિક છે કારણ કે H_3PO_3ના બંધારણમાં બે P-OH બંધો અને H_3PO_4માં ત્રણ P-OH બંધો હોય છે.

કોયડો 7.9 તમે H_3PO_2ની સંરચનાના આધારે તેની રિડક્શનકર્તા વર્તણૂક કેવી રીતે સ્પષ્ટ કરી શકશો ?

ઉકેલ : H_3PO_2માં બે H પરમાણુઓ સીધા જ P પરમાણુ સાથે બંધથી જોડાયેલા હોય છે, જે આ ઍસિડને રિડક્શન લક્ષણ આપે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.11 H_3PO_4ની બેઝિકતા કેટલી છે ?

7.12 જ્યારે H_3PO_3ને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે શું થાય છે ?

7.10 સમૂહ 16ના તત્ત્વો (Group 16 Elements)

આવર્તકોષ્ટકના સમૂહ 16માં ઑક્સિજન, સલ્ફર, સેલેનિયમ, ટેલુરિયમ, પોલોનિયમ અને લિવરમોરિયમ તત્ત્વોનો સમાવેશ થાય છે. કેટલીક વખત આ સમૂહ ચાલ્કોજન સમૂહ તરીકે ઓળખાય છે. આ નામ પિત્તળ માટે ગ્રીક ભાષાના શબ્દથી વ્યુત્પિત થયો છે તથા સલ્ફર અને તેના સમવંશીઓના (congeners) કૉપર સાથેના જોડાણને દર્શાવે છે. મોટા ભાગની કૉપર ખનીજોમાં ક્યાં તો ઑક્સિજન અથવા સલ્ફર અને મોટા ભાગે આ સમૂહના અન્ય સભ્યો હોય છે.

7.10.1 પ્રાપ્તિસ્થાન (Occurrence)

પૃથ્વી પર બધા તત્ત્વોમાં ઑક્સિજન સૌથી વધુ પ્રચુરતામાં પ્રાપ્ત થાય છે. પૃથ્વીના પોપડાના દળનો લગભગ 46.6 % ભાગ ઑક્સિજન દ્વારા બને છે. શુષ્ક હવામાં કદથી 20.946 % ઑક્સિજન રહેલો હોય છે.

જોકે પૃથ્વીના પોપડામાં સલ્ફરની પ્રચુરતા માત્ર 0.03 - 0.1 % હોય છે. સંયોજિત સ્વરૂપમાં સલ્ફર મુખ્યત્વે સલ્ફેટ સંયોજનો તરીકે જેવા કે જિપ્સમ $CaSO_4.2H_2O$, ઈપ્સમ સોલ્ટ $MgSO_4.7H_2O$, બેરાઈટ $BaSO_4$ અને સલ્ફાઈડ સંયોજનો તરીકે જેવા કે ગેલિના PbS, ઝિંક બ્લેન્ડ ZnS, કૉપર પાઈરાઈટ્સ $CuFeS_2$ અસ્તિત્વ ધરાવે છે. જવાળામુખીમાં સલ્ફરની અલ્પમાત્રા હાઈડ્રોજન સલ્ફાઈડ સ્વરૂપે હોય છે. કાર્બનિક પદાર્થો જેવા કે ઈંડા, પ્રોટીન, લસણ, ડુંગળી, રાઈ, વાળ અને ઊન સલ્ફર ધરાવે છે.

સલ્ફાઈડ ખનીજોમાં સેલેનિયમ અને ટેલુરિયમ પણ ધાતુ સેલેનાઈડ સંયોજનો અને ધાતુ ટેલુરાઈડ સંયોજનો તરીકે મળી આવે છે. કુદરતમાં થોરિયમ અને યુરેનિયમ ખનીજોની ક્ષયિત નીપજ તરીકે પોલોનિયમ મળી આવે છે. લિવરમોરિયમ એક સાંશ્લેષિત રેડિયોસક્રિયતત્ત્વ છે.તેની સંજ્ઞા Lv, પરમાણ્વીય ક્રમાંક 116, પરમાણ્વીય દળ 292 અને ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $[Rn]\ 5f^{14}6d^{10}7s^27p^4$ છે. તેનું ઉત્પાદન ખૂબજ ઓછા પ્રમાણમાં થાય છે અને તે ખૂબ ટૂંકો અર્ધઆયુષ્ય સમય (માત્ર એક સેકન્ડનો નાનો ભાગ) ધરાવે છે. આ બાબત Lvના ગુણધર્મોના અભ્યાસની મર્યાદા બાંધે છે.

અહીં, લિવરમોરિયમ સિવાયના સમૂહ 16ના તત્ત્વોના અગત્યના પરમાણ્વીય અને ભૌતિક ગુણધર્મો તેની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના સહિત કોષ્ટક 7.6માં દર્શાવેલા છે. કેટલાક પરમાણ્વીય, ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મો તથા તેમના વલણો નીચે ચર્ચવામાં આવ્યા છે.

કોષ્ટક 7.6 : સમૂહ 16ના તત્ત્વોના કેટલાક ભૌતિક ગુણધર્મો

ગુણધર્મ	O	S	Se	Te	Po
પરમાણ્વીય ક્રમાંક	8	16	34	52	84
પરમાણ્વીય દળ/g mol^{-1}	16.00	32.06	78.96	127.60	210.00
ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના	$[He]2s^22p^4$	$[Ne]3s^23p^4$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
સહસંયોજક ત્રિજ્યા/(pm)[a]	66	104	117	137	146
આયનીય ત્રિજ્યા/E^{2-}/pm	140	184	198	221	230[b]
ઈલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી / $\Delta_{eg}H$ kJ mol^{-1}	-141	-200	-195	-190	-174
આયનીકરણ એન્થાલ્પી (Δ_iH_1) / kJ mol^{-1}	1314	1000	941	869	813
વિદ્યુતઋણતા	3.50	2.58	2.55	2.01	1.76
ઘનતા/ g cm^{-3} (298 K)	1.32[c]	2.06[d]	4.19[e]	6.25	-----
ગલનબિંદુ / K	55	393[f]	490	725	520
ઉત્કલનબિંદુ / K	90	718	958	1260	1235
ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ*	-2,-1,1,2	-2,2,4,6	-2,2,4,6	-2,2,4,6	2,4

*[a] એકલબંધ; [b] અંદાજિત મૂલ્ય; [c] ગલનબિંદુએ; [d] રહોમ્બિક સલ્ફર; [e] હેક્ઝાગોલન રાખોડી, [f] મોનોક્લિનિક સ્વરૂપ 673 K ; * ઑક્સિજન ફ્લોરાઈડ સંયોજનો OF_2 અને O_2F_2માં ઑક્સિજન અનુક્રમે +2 અને +1 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે.*

7.10.2 ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના (Electronic Configuration)

સમૂહ 16ના તત્ત્વોની બાહ્યત્તમ કોશમાં છ ઈલેક્ટ્રૉન રહેલા હોય છે અને તેમની સામાન્ય ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના ns^2np^4 છે.

7.10.3 પરમાણ્વીય અને આયનીય ત્રિજ્યા (Atomic and Ionic Radii)

સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં કોશની સંખ્યામાં વધારો થવાથી પરમાણ્વીય અને આયનીય ત્રિજ્યા વધે છે. જોકે અપવાદ રૂપે ઑક્સિજન પરમાણુનું કદ નાનું હોય છે.

7.10.4 આયનીકરણ એન્થાલ્પી (Ionisation Enthalpy)

સમૂહમાં નીચેની તરફ જતા આયનીકરણ એન્થાલ્પી ઘટે છે. તેનું કારણ કદમાં થતો વધારો છે. આ સમૂહનાં તત્ત્વોની આયનીકરણ એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય, સમૂહ 15ના અનુવર્તી આવર્તનાં તત્ત્વોની સરખામણીમાં ઓછું હોય છે. આમ થવાનું કારણ સમૂહ 15ના તત્ત્વો અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી p-કક્ષકોવાળી વિશેષ સ્થાયી ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ધરાવે છે.

7.10.5 ઇલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી (Electron Gain Enthalpy)

ઑક્સિજનની સુબદ્ધ (compact) સ્વભાવના કારણે તેની ઇલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી સલ્ફર કરતાં ઓછી ઋણ હોય છે. જોકે સલ્ફરથી પોલોનિયમ સુધી ફરીથી તેના મૂલ્યો ઓછા ઋણ થતા જાય છે.

7.10.6 વિદ્યુતઋણતા (Electronegativity)

બધાં તત્ત્વોમાં ફ્લોરિન તત્ત્વ પછી ઑક્સિજન તત્ત્વની વિદ્યુતઋણતા સૌથી વધુ છે. સમૂહમાં પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે વિદ્યુતઋણતામાં ઘટાડો થતો જાય છે. આ દર્શાવે છે કે ઑક્સિજનથી પોલોનિયમ સુધી ધાત્વીય લક્ષણ વધે છે.

કોયડો 7.10 સામાન્ય રીતે સમૂહ 16ના તત્ત્વોની પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય, સમૂહ 15ના અનુવર્તી આવર્તોનાં તત્ત્વોની સરખામણીમાં ઓછું હોય છે. શા માટે ?

ઉકેલ : સમૂહ 15ના તત્ત્વોની અર્ધભરાયેલ p-કક્ષકોની વિશેષ સ્થાયી ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાના કારણે સમૂહ 16ના તત્ત્વોની સરખામણીમાં તેમાંથી ઇલેક્ટ્રૉન દૂર કરવા માટે બહુ વધુ પ્રમાણમાં ઊર્જાની જરૂર પડે છે.

7.10.7 ભૌતિક ગુણધર્મો (Physical Properties)

સમૂહ 16ના તત્ત્વોના કેટલાક ભૌતિક ગુણધર્મો કોષ્ટક 7.6માં દર્શાવેલા છે. ઑક્સિજન અને સલ્ફર અધાતુઓ, સેલેનિયમ અને ટેલુરિયમ અર્ધધાતુઓ, જ્યારે પોલોનિયમ ધાતુ છે. પોલોનિયમ રેડિયોસક્રિય છે અને ટૂંકુ આયુષ્ય ધરાવે છે (અર્ધઆયુષ્ય 13.8 દિવસ). આ બધાં તત્ત્વો અપરરૂપતા દર્શાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે ગલન અને ઉત્કલન બિંદુઓ વધે છે. ઑક્સિજન અને સલ્ફરના ગલન અને ઉત્કલનબિંદુઓ વચ્ચેના મોટા તફાવતને તેમની પરમાણુકતા આધારે સમજાવી શકાય છે. ઑક્સિજન દ્વિ-પરમાણ્વીય અણુ (O_2) તરીકે જ્યારે સલ્ફર બહુપરમાણ્વીય અણુ (S_8) તરીકે અસ્તિત્વ ધરાવે છે.

7.10.8 રાસાયણિક ગુણધર્મો (Chemical Properties)

ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતામાં વલણ

સમૂહ 16ના તત્ત્વો અનેક ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ પ્રદર્શિત કરે છે (કોષ્ટક 7.6). (-2) ઑક્સિડેશન અવસ્થાનું સ્થાયીત્વ સમૂહમાં નીચેની તરફ જતા ઘટે છે. પોલોનિયમ ભાગ્યેજ (-2) ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે. ઑક્સિજનની ઘણી ઊંચી વિદ્યુતઋણતાના કારણે તે OF_2 સિવાયના સંયોજનોમાં માત્ર ઋણ ઑક્સિડેશન અવસ્થા (-2) દર્શાવે છે, OF_2માં તેની ઑક્સિડશન અવસ્થા (+2) હોય છે. સમૂહનાં અન્ય તત્ત્વો +2, +4, +6 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે, પરંતુ +4 અને +6 વધુ સામાન્ય છે. સલ્ફર, સેલેનિયમ અને ટેલુરિયમ સામાન્ય રીતે ઑક્સિજન સાથેના તેમના સંયોજનોમાં +4 ઑક્સિડેશન અવસ્થા અને ફ્લોરિન સાથેના સંયોજનોમાં +6 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા +6 ઑક્સિડેશન અવસ્થાની સ્થાયીતા ઘટે છે અને +4 ઑક્સિડેશન અવસ્થાની સ્થાયીતા વધે છે (નિષ્ક્રિયયુગ્મ અસર). +4 અને +6 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં બંધન પ્રાથમિક રીતે સહસંયોજક હોય છે.

ઑક્સિજનની અનિયમિત વર્તણૂક

દ્વિતીય આવર્તમાં રહેલા p-વિભાગના અન્ય સભ્યોની જેમ ઑક્સિજનની અનિયમિત વર્તણૂક તેના નાના કદ અને ઊંચી વિદ્યુતઋણતાના કારણે હોય છે. નાના કદ અને ઊંચી વિદ્યુતઋણતાની અસરોનું એક વિશિષ્ટ ઉદાહરણ પાણીમાં પ્રબળ હાઇડ્રોજનબંધની હાજરી છે જે H_2Sમાં જોવા મળતો નથી.

ઑક્સિજનમાં *d* કક્ષકોની ગેરહાજરીના કારણે તેની સહસંયોજકતા ચાર સુધી મર્યાદિત હોય છે અને વ્યવહારમાં તે ક્યારેક જ બેથી વધુ હોય છે. બીજી તરફ સમૂહના અન્ય તત્ત્વોના કિસ્સામાં સંયોજકતા કોશોનું વિસ્તરણ થઈ શકે છે અને સહસંયોજકતા 4થી વધુ હોય છે.

(i) *હાઈડ્રોજન સાથેની પ્રતિક્રિયાત્મકતા :* સમૂહ 16ના બધાં તત્ત્વો H_2E (E = O, S, Se, Te, Po) પ્રકારના હાઈડ્રાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. હાઈડ્રાઈડ સંયોજનોના કેટલાક ગુણધર્મો કોષ્ટક 7.7માં દર્શાવેલા છે. તેમના ઍસિડિક લક્ષણ H_2O થી H_2Te તરફ વધે છે. ઍસિડિક લક્ષણમાં થતા વધારાને સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા H-E બંધના વિયોજન માટેની બંધન એન્થાલ્પીમાં થતાં ઘટાડા દ્વારા સમજાવી શકાય. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા H-E બંધની વિયોજન એન્થાલ્પીમાં થતા ઘટાડાના કારણે હાઈડ્રાઈડ સંયોજનોની તાપીય સ્થાયીતા(thermal stability)માં H_2Oથી H_2Po તરફ જતા ઘટાડો થાય છે. પાણી સિવાયના બધા હાઈડ્રાઈડ સંયોજનો રિડક્શનકર્તા ગુણધર્મ ધરાવે છે અને આ લક્ષણ H_2S થી H_2Te તરફ વધતું જાય છે.

કોષ્ટક 7.7 : સમૂહ 16ના તત્ત્વોના હાઈડ્રાઈડ સંયોજનોના ગુણધર્મો

ગુણધર્મ	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
ગ.બિં/K	273	188	208	222
ઉ.બિં/K	373	213	232	269
H-E અંતર/pm	96	134	146	169
HEH ખૂણો (°)	104	92	91	90
$\Delta_f H$ / kJ mol^{-1}	-286	-20	73	100
$\Delta_{diss}H$ (H-E)/kJ mol^{-1}	463	347	276	238
વિયોજન અચળાંક[a]	1.8×10^{-16}	1.3×10^{-7}	1.3×10^{-4}	2.3×10^{-3}

[a] *જલીય દ્રાવણ, 298 K*

(ii) *ઑક્સિજન સાથેની પ્રતિક્રિયાત્મકતા :* આ બધા તત્ત્વો EO_2 અને EO_3 પ્રકારના ઑક્સાઈડ સંયોજનો બનાવે છે જ્યાં E = S, Se, Te અથવા Po. ઓઝોન (O_3) અને સલ્ફર ડાયૉક્સાઈડ (SO_2) વાયુસ્વરૂપે હોય છે. જ્યારે સેલેનિયમ ડાયૉક્સાઈડ (SeO_2) ઘન સ્વરૂપે હોય છે. ડાયૉક્સાઈડનો રિડક્શનકર્તા ગુણધર્મ SO_2 થી TeO_2 તરફ ઘટે છે; SO_2 રિડક્શનકર્તા છે, જ્યારે TeO_2 ઑક્સિડેશનકર્તા છે. સલ્ફર, સેલેનિયમ અને ટેલુરિયમ પણ EO_2 પ્રકારના ઑક્સાઈડ સંયોજનો ઉપરાંત EO_3 પ્રકારના ઑક્સાઈડ સંયોજનો (SO_3, SeO_3, TeO_3) બનાવે છે. બંને પ્રકારના ઑક્સાઈડ સંયોજનો સ્વભાવે ઍસિડિક હોય છે.

(iii) *હેલોજન તત્ત્વો પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા :* સમૂહ 16ના તત્ત્વો મોટી સંખ્યામાં EX_6, EX_4 અને EX_2 પ્રકારના હેલાઈડ સંયોજનો બનાવે છે, જ્યાં E આ સમૂહનું તત્ત્વ છે અને X હેલોજન તત્ત્વ છે. હેલાઈડ સંયોજનોની સ્થાયીતાનો ઉતરતો ક્રમ $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ છે. હેક્ઝાહેલાઈડ સંયોજનો પૈકી માત્ર હેક્ઝાફ્લોરાઈડ સંયોજનો જ સ્થાયી હેલાઈડ સંયોજનો છે. બધા હેક્ઝાફ્લોરાઈડ સંયોજનો વાયુ સ્વરૂપે હોય છે. તેઓ અષ્ટફલકીય બંધારણ ધરાવે છે. સલ્ફર હેક્ઝાફ્લોરાઈડ, SF_6 અવકાશીય કારણોસર વિશિષ્ટરીતે (અપવાદ) સ્થાયી છે.

ટેટ્રાફ્લોરાઈડ સંયોજનો પૈકી SF_4 વાયુ, SeF_4 પ્રવાહી અને TeF_4 ઘન સ્વરૂપે હોય છે. આ ફ્લોરાઈડ સંયોજનો sp^3d સંકરણ ધરાવે છે અને તેથી તેઓ ત્રિકોણીય દ્વિપિરામિડલ બંધારણો ધરાવે છે, જેમાં એક અબંધકારક ઈલેક્ટ્રૉનયુગ્મ દ્વારા એક નિરક્ષીય સ્થાન રોકાયેલ હોય છે. આ ભૌમિતિક આકારને *ચીચવો (see-saw)* ભૌમિતિક આકાર પણ કહે છે.

ઑક્સિજન સિવાયનાં બધાં તત્ત્વો ડાયક્લોરાઈડ સંયોજનો અને ડાયબ્રોમાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. આ ડાયહેલાઈડ સંયોજનો sp^3 સંકરણ દ્વારા બને છે અને તેથી તેઓ સમચતુષ્ફલકીય બંધારણ ધરાવે છે. ખૂબ જાણીતા મોનોહેલાઈડ સંયોજનો સ્વભાવમાં