

रसायन विज्ञान



माध्यमिक शिक्षा बोर्ड राजस्थान, अजमेर

रसायन विज्ञान

(CHEMISTRY)

कक्षा 12



माध्यमिक शिक्षा बोर्ड राजस्थान, अजमेर

पाठ्यपुस्तक निर्माण समिति

रसायन विज्ञान

(CHEMISTRY)

कक्षा 12

संयोजक

डॉ. रामेश्वर आमेटा

प्राचार्य

राजकीय कन्या महाविद्यालय, उदयपुर

लेखकगण

डॉ. ज्योति चौधरी

सहायक आचार्य

मोहनलाल सुखाड़िया विश्वविद्यालय, उदयपुर

पुष्कर राज मीणा

व्याख्याता एवं विभागाध्यक्ष, रसायन शास्त्र

श्री प्र. सि. बा. राजकीय महाविद्यालय,

शाहपुरा (भीलवाड़ा)

डॉ. मुकेश पारख

प्रधानाचार्य

राजकीय उ.मा. विद्यालय

झाड़ोली तह. गोगुन्दा (उदयपुर)

पाठ्यक्रम समिति

रसायन विज्ञान

(CHEMISTRY)

कक्षा 12

संयोजक

प्रो. बी. एल. हिरण

रसायन विज्ञान विभाग

एम.एल.एस.यू. उदयपुर

लेखकगण

डॉ. हरसुख छरंग

राजकीय महाविद्यालय

नागौर

डॉ. टी. एन. ओझा

राजकीय एस. के. महाविद्यालय

सीकर

डॉ. चन्द्रशेखर चौबीसा

अति. जिला शिक्षा अधिकारी

उदयपुर

डॉ. शंकर लाल ाली

प्रधानाचार्य

राजकीय उच्च माध्यमिक विद्यालय

सुवाणा (भीलवाड़ा)

श्रीमती रंजना माचीवाल

प्रधानाध्यापक

आर.पी.एस.एस.ए.

झोटवाड़ा, जयपुर

दयाराम

व्याख्याता

राजकीय सरदार उच्च माध्यमिक विद्यालय

कोटपूतली (जयपुर)

दो शब्द

विद्यार्थी के लिए पाठ्यपुस्तक क्रमबद्ध अध्ययन, पुष्टीकरण, समीक्षा और आगामी अध्ययन का आधार होती है। विषय-वस्तु और शिक्षण-विधि की दृष्टि से विद्यालयी पाठ्यपुस्तक का स्तर अत्यन्त महत्त्वपूर्ण हो जाता है। पाठ्यपुस्तकों को कभी जड़ या महिमामण्डित करने वाली नहीं बनने दी जानी चाहिए। पाठ्यपुस्तक आज भी शिक्षण-अधिगम-प्रक्रिया का एक अनिवार्य उपकरण बनी हुई है, जिसकी हम उपेक्षा नहीं कर सकते।

पिछले कुछ वर्षों में माध्यमिक शिक्षा बोर्ड के पाठ्यक्रम में राजस्थान की भाषागत एवं सांस्कृतिक स्थितियों के प्रतिनिधित्व का अभाव महसूस किया जा रहा था, इसे दृष्टिगत रखते हुए राज्य सरकार द्वारा कक्षा-9 से 12 के विद्यार्थियों के लिए माध्यमिक शिक्षा बोर्ड, राजस्थान द्वारा अपना पाठ्यक्रम लागू करने का निर्णय लिया गया है। इसी के अनुरूप बोर्ड द्वारा शिक्षण सत्र 2016-17 से कक्षा-9 व 11 तथा सत्र 2017-18 से कक्षा-10 व 12 की पाठ्यपुस्तकें बोर्ड के निर्धारित पाठ्यक्रम के आधार पर ही तैयार कराई गई हैं। आशा है कि ये पुस्तकें विद्यार्थियों में मौलिक सोच, चिंतन एवं अभिव्यक्ति के अवसर प्रदान करेंगी।

प्रो. बी.एल. चौधरी

अध्यक्ष

माध्यमिक शिक्षा बोर्ड राजस्थान, अजमेर

पाठ्यक्रम

रसायन विज्ञान

(CHEMISTRY)

कक्षा 12

- ठोस अवस्था:**— विभिन्न बन्धन बलों के आधार पर ठोसों का वर्गीकरण— आण्विक, आयनिक, सह संयोजक, धात्विक ठोस, क्रिस्टलीय व अक्रिस्टलीय ठोस (प्रारम्भिक परिचय) क्रिस्टल, जालक एवं एकक कोष्ठिकाएँ, एकक कोष्ठिका के घनत्व का परिकलन, ठोसों में संकुलन, रिक्तियाँ, घनीय एकक कोष्ठिका में प्रति एकक कोष्ठिका में अवयवी कणों की संख्या, ठोसों में अपूर्णता, ठोसों का विद्युतीय चुम्बकीय एवं परावैद्युत गुण।
- विलयन:**— विलयनों के प्रकार, विलयन की सान्द्रता की ईकाइयाँ, गैसों की द्रवों में विलेयता, आदर्श एवं अनादर्श विलयन, आदर्श व्यवहार से विचलन, स्थिरकवाथी मिश्रण, ठोस विलयन, अणुसंख्य गुणधर्म—वाष्पदाब का आपेक्षिक अवनमन, क्वथनांक उन्नयन, हिमांक अवनमन, परासरण दाब, अनुसंख्य गुणधर्मों द्वारा विलय का आण्विक द्रव्यमान ज्ञात करना, असामान्य आण्विक द्रव्यमान, वाण्टहॉफ गुणांक।
- वैद्युत रसायन:**— वैद्युत अपघट्य, वैद्युत अपघटन, और वैद्युत अपघटन के नियम, विद्युत अपघटनी सेल, विद्युत रासायनिक सेल, डेनियल सेल, प्राथमिक एवं द्वितीयक सेल, ईंधन सेल, इलेक्ट्रोड विभव, मानक इलेक्ट्रोड विभव, सेल का विद्युत वाहक, विद्युत वाहक बल एवं इसका मापन, विद्युत वाहक बल एवं गिब्स ऊर्जा में सम्बन्ध, नेन्स्ट समीकरण एवं विद्युत रासायनिक सेलों में इसका अनुप्रयोग। वैद्युत अपघटनी विलयनों का चालकता, विशिष्ट तुल्यांकी एवं मोलर चालकता, सान्द्रता के साथ चालकता में परिवर्तन। कोलराऊश नियम एवं अनुप्रयोग, संक्षारण सिद्धान्त एवं बचाव के उपाय।
- रासायनिक बलगतिकी:**— अभिक्रिया वेग एवं प्रकार, अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक, अभिक्रिया की कोटि एवं अणुसंख्यता, वेग नियम और विशिष्ट वेग स्थिरांक, समाकलित वेग समीकरण, अर्द्धआयुकाल (शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के लिए) अभिक्रिया वेग पर ताप का प्रभाव (सक्रियण ऊर्जा, आरेनियस सिद्धान्त) अभिक्रिया के वेग सिद्धान्त (प्रारम्भिक परिचय) मध्यवर्ति यौगिक एवं संघट्ट सिद्धान्त।
- पृष्ठ रसायन:**— अधिशोषण, अधिशोषण एवं अवशोषण में विभेद, अधिशोषण के प्रकार, ठोसों पर गैसों के अधिशोषण को प्रभावित करने वाले कारक, उत्प्रेरण एवं उसके प्रकार, ठोस उत्प्रेरकों की महत्वपूर्ण विशेषताएँ, एन्जाइम उत्प्रेरण एवं इसकी क्रियाविधि। कोलॉइड—कोलाइडों का वर्गीकरण, वास्तविक विलयन, कोलाइडी विलयन व निलंबन में अन्तर, कोलाइडों के गुणधर्म, (टिण्डल प्रभाव, ब्राउनी गति, कोलाइडी कणों पर आवेश वैद्युत कण संचलन, स्कंदन) कोलॉइडी विलयनों का शुद्धिकरण, कोलॉइडों का रक्षण, कोलॉइडों का अनुप्रयोग, पॉयस व पॉयसों के प्रकार।
- तत्वों के निष्कर्षण के सिद्धान्त एवं प्रक्रम:**— अयस्क, धातुओं के निष्कर्षण के सिद्धान्त एवं विधियाँ—सान्द्रण, ऑक्सीकरण, अपचयन, वैद्युत अपघटनी विधि और शोधन। एल्यूमिनियम, कॉपर, जिंक, और आयरन उपलब्धता एवं निष्कर्षण का सिद्धान्त।

7. P-ब्लॉक के तत्व:- वर्ग-15 के तत्व-

- (I) सामान्य परिचय, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, उपलब्धता, गुणों में आवर्तिता, ऑक्सीकरण अवस्था, रासायनिक क्रियाशीलता में प्रवृत्ति
- (II) नाइट्रोजन- विरचन, गुणधर्म और उपयोग, अमोनिया व नाइट्रिक अम्ल का विरचन व गुणधर्म, नाइट्रोजन के ऑक्साइडों की संरचना
- (III) फास्फोरस व उसके अपररूप, फॉस्फीन व फास्फोरस के हैलाइडों का विरचन एवं गुणधर्म, फास्फोरस के ऑक्सी अम्लों की संरचना

वर्ग-16 के तत्व :-

- (I) सामान्य परिचय, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, उपलब्धता, गुणों में आवर्तिता, ऑक्सीकरण अवस्था, रासायनिक क्रियाशीलता में प्रवृत्ति
- (II) डाइऑक्सिजन एवं ओजोन का विरचन, गुणधर्म एवं उपयोग
- (III) सल्फर व उसके अपररूप, सल्फर डाइऑक्साइड एवं सल्फ्यूरिक अम्ल का विरचन, गुणधर्म एवं उपयोग, सल्फर के ऑक्सी अम्लों की संरचना।

वर्ग-17 के तत्व :-

- (I) सामान्य परिचय, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, उपलब्धता, गुणों में आवर्तिता, ऑक्सीकरण अवस्था, रासायनिक क्रियाशीलता में प्रवृत्ति।
- (II) क्लोरीन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का विरचन, गुणधर्म व उपयोग
- (III) अन्तरा हैलोजन यौगिक (केवल परिचय)
- (IV) हैलोजन के ऑक्सी अम्लों की संरचना

वर्ग-18 के तत्व:-

- (I) सामान्य परिचय, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, उपलब्धता, गुणों में आवर्तिता ऑक्सीकरण अवस्था, रासायनिक क्रियाशीलता में प्रवृत्ति।
- (II) जीनॉन के यौगिक

8. d- एवं f- ब्लॉक के तत्व:-

- (I) d- ब्लॉक के तत्व- सामान्य परिचय, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, संक्रमण धातुओं के अभिलक्षण व उपलब्धता, प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के गुणधर्म में सामान्य प्रवृत्तियाँ-धात्विक अभिलक्षण, आयनन एन्थेल्पी, ऑक्सीकरण अवस्थाएँ, आयनिक त्रिज्या. रंग, उत्प्रेरकीय गुण, चुम्बकीय गुण, अंतराकाशी यौगिक तथा मिश्र धातु निर्माण
- (II) f- ब्लॉक के तत्व- सामान्य परिचय, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्थाएँ, रासायनिक अभिक्रियाशीलता, लेन्थेनाइड संकुचन व इसके प्रभाव, लेन्थेनाइड व ऐक्टिनाइड की तुलना

9. उपसंहसंयोजक यौगिक- सामान्य परिचय, लिगेण्ड एवं उनका वर्गीकरण, उपसंहसंयोजन संख्या, समन्वय मण्डल, उपसंहसंयोजक यौगिकों का (आई.यू.पी.ए.सी) नामकरण व सूत्रीकरण, समावयता, उपसंहसंयोजक यौगिकों में बन्धन (VBT एवं CFT), संक्रमण धातु अवयवों तथा संकुलों के रंग, उपसंहसंयोजक यौगिकों का

स्थायित्व एवं स्थायित्व को प्रभावित करने वाले कारक, गुणात्मक विश्लेषण एवं जैविक निकायों में उपसंयोजक यौगिकों का महत्व।

10. हैलोजन व्युत्पन्न :-

- (i) हैलो एल्केन— नाम पद्धति, आबंध की प्रकृति, भौतिक रासायनिक गुणधर्म, प्रतिस्थापन, अभिक्रियाओं की क्रियाविधि (SN^1, SN^2) विलोपन अभिक्रियाएँ
- (ii) हैलोएरीन— नाम पद्धति, c-x आबंध की प्रकृति प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ, मोनोप्रतिस्थापित यौगिकों में हैलोजन का देशिक भाव, ट्राइक्लोरो मेथेन, आयाडोफॉर्म, फिऑन, डी.डी.टी. बी.एच.सी. के उपयोग एवं पर्यावरण पर प्रभाव

11. ऑक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह :- (भाग-1)

एल्कोहल:— नाम पद्धति विरचन की विधियाँ भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म, एल्कोहल में कार्बन श्रृंखला आरोहण एवं अवरोहण, प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक एल्कोहॉल में विभेद, निर्जलीकरण की क्रियाविधि, उपयोग, मेथेनॉल एवं एथेनॉल का औद्योगिक उत्पादन

फिनॉल:— नाम पद्धति, विरचन, भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म, फिनॉल की अम्लीय प्रकृति, फिनॉल के उपयोग।

ईथर:— नाम पद्धति, विरचन, भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म, उपयोग।

12. आक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह (भाग-2)

एल्डिहाइड एवं कीटोन— नाम पद्धति, कार्बोनिल समूह की प्रकृति, विरचन की विधियाँ, भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म,

नाभिक स्नेही— योगात्मक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि, एल्डिहाइडों के हाइड्रोजन की क्रियाशीलता, एल्डिहाइड एवं कीटोन में समानता एवं भिन्नता उपयोग।

कार्बोक्सिलिक अम्ल:— नाम पद्धति, विरचन की विधियाँ भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म, अम्लीय प्रकृति एवं इस पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव, उपयोग।

13. नाइट्रोजन युक्त क्रियात्मक समूह वाले कार्बनिक यौगिक:-

(i) एमीन एवं नाइट्रो यौगिक:— नाम पद्धति, वर्गीकरण, विरचन की विधियाँ, भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म, उपयोग प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक एमीन में विभेद

(ii) सायनाइड एवं आइसोसायनाइड के विरचन की विधियाँ, भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म, उपयोग।

(iii) डाइएजोनियम लवण— विरचन, रासायनिक अभिक्रियाएँ, संश्लेषणात्मक रसायन में महत्व

(iv) यूरिया— विरचन की विधियाँ, भौतिक एवं रासायनिक गुण, उपयोग

14. जैव अणु :- कोशिका, एवं ऊर्जा चक्र

कार्बोहाइड्रेट— वर्गीकरण, (एल्डोस, कीटोस) मोनोसैकेराइड (ग्लूकोज, फ्रुक्टोज) ओलिगोसैकेराइड (सूक्रोस, लेक्टोस, माल्टोस) पॉलीसैकेराइड (स्टार्च, सैलूलोस)

प्रोटीन:— प्रोटीन का संघटन, एमीनो अम्ल एवं वर्गीकरण, आवश्यक एमीनो अम्ल भौतिक गुण, पेप्टाइड आबंध, पॉलीपेप्टाइड, प्रोटीन की प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक एवं चतुष्क संरचना, प्रोटीन का विकृतिकरण एन्जाइम, हार्मोन्स (केवल परिचय)

विटामिन— वर्गीकरण एवं कार्य

न्यूक्लिक अम्ल—DNA एवं RNA

15. बहुलक:— वर्गीकरण— प्राकृतिक संश्लेषित बहुलीकरण की विधियाँ (योगात्मक, संघनन)

सहबहुलीकरण एवं विषम बहुलीकरण

कुछ महत्वपूर्ण प्राकृतिक संश्लेषित बहुलक

पॉलीथीन, नॉयलान, पोलिऐस्टर, बेकलाइट, रबर, बहुलकों का आण्विक द्रव्यमान, औद्योगिक महत्व के कुछ प्रमुख बहुलक (PVC, टेरीलीन, नायलॉन 66 टेफलॉन)

जैव निम्नीकृत एवं अजैवनिम्नीकृत बहुलक

16. त्रिविम रसायन:— समावयता— परिभाषा एवं प्रकार (विन्यास एवं संरूपण)

ज्यामितिय समावयता— नामकरण एवं ज्यामितिय समावयवीयों के गुण

प्रकाशिक समावयता—ध्रुवित प्रकाश

ध्रुवण घूर्णकता, किरेलता, किरेल अणु, सममिति के तत्त्व, किरेल अणु का विन्यास तथा फिशर प्रक्षेप सूत्र, सापेक्ष एवं निरपेक्ष विन्यास, रेसेमिक मिश्रण, रेसेमीकरण, दो किरेल केन्द्र युक्त यौगिक, रेसेमिक मिश्रण का पृथक्करण।

संरूपण समावयता:— साहार्स प्रक्षेप एवं न्यूमेन प्रक्षेप एथेन का संरूपणीय विश्लेषण, संरूपण के प्रकार, वलयतंत्र में संरूपण समावयता।

त्रिविम रसायन का महत्व

17. दैनिक जीवन में रसायन:—

1. औषधि एवं मानव स्वास्थ्य में रसायन

(पीड़ाहारी, प्रशान्तक प्रतिरोधी, प्रतिसूक्ष्मजीवी, प्रतिजैविक प्रतिहिस्टामीन, प्रतिनिषेचक औषधियाँ, प्रतिअम्ल

2. रंजक :— वर्णक एवं रंजक, रंजकों के संरचनात्मक/सामान्य लक्षण, वर्णमूलक की उपस्थिति, रंजकों का वर्गीकरण संरचना एवं उपयोगिता के आधार पर।

3. खाद्य पदार्थों में रसायन:— परिरक्षक, कृत्रिममधुकरणकर्मक, प्रतिऑक्सीकारक, खाद्य रंग।

4. अपमार्जक:— अपमार्जक, साबुन, अपमार्जक एवं साबुन में अन्तर, अपमार्जकों का वर्गीकरण।

5. कीट प्रतिकर्षी, फीरोमोन:— लैंगिक आकर्षी रॉकेट प्रणोदक उन्नत या अग्रणत पदार्थ

विषय सूची

1.	ठोस अवस्था (The Solid State)	1-26
2.	विलयन (Solution)	27-41
3.	वैद्युत रसायन (Electro Chemistry)	42-67
4.	रासायनिक बल गतिकी (Chemical Kinetics)	68-85
5.	पृष्ठ रसायन (Surface Chemistry)	86-108
6.	तत्वों के निष्कर्षण के सिद्धान्त एवं प्रक्रम (Principles and Processes of Isolation of Elements)	109-129
7.	P-ब्लॉक के तत्व (P-Block Elements)	130-163
8.	d और f-ब्लॉक तत्व (d and f-Block Elements)	164-172
9.	उपसहसंयोजक यौगिक (Coordination Compounds)	173-187
10.	हैलोजन व्युत्पन्न (Halogen Derivatives)	188-216
11.	ऑक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह (भाग-1) (Organic Compounds with Functional Group Containing Oxygen (Part-1))	217-244
12.	ऑक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह (भाग-2) (Organic Compounds with Functional Group Containing Oxygen (Part-2))	245-272
13.	नाइट्रोजन युक्त क्रियात्मक समूह वाले कार्बनिक यौगिक (Organic Compounds with Functional Group Containing Nitrogen)	273-293
14.	जैव अणु (Bio Molecules)	294-329
15.	बहुलक (Polymer)	330-349
16.	त्रिविम रसायन (Stereo Chemistry)	350-365
17.	दैनिक जीवन में रसायन (Chemistry in Daily Life)	366-384

ठोस अवस्था (The Solid State)

हम सामान्यतः गैसों एवं द्रवों की तुलना में ठोस पदार्थों के अधिक सम्पर्क में रहते हैं। व्यापक रूप से हम भिन्न-भिन्न गुणों वाले ठोस पदार्थों का उपयोग करते हैं। ये गुण ठोस पदार्थों के अवयवी कणों की प्रकृति, ज्यामितीय व्यवस्था एवं कणों के मध्य उपस्थित बन्धन बलों पर निर्भर करते हैं। वैज्ञानिक दृष्टिकोण से भी ठोसों के गुणधर्म तथा संरचना का व्यवस्थित अध्ययन एक महत्वपूर्ण विषय है। इसी अध्ययन के आधार पर हम वांछित गुणधर्म युक्त नवीन ठोसों का संश्लेषण अथवा खोज करते हैं जो हमारे लिए उपयोगी होते हैं जैसे उच्च तापीय अति चालक, वैद्युत सक्रिय, चुम्बकीय, जैवनिम्निकृत बहुलक, अंग-प्रत्यारोपण हेतु जैव सुनम्य बहुलक इत्यादि।

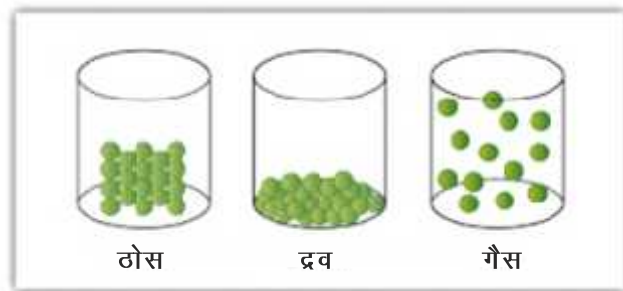
पूर्व अध्ययन से हम समझ चुके हैं कि गैसों एवं द्रवों को हम तरल पदार्थ कहते हैं क्योंकि उनमें बहने का गुण धर्म पाया जाता है। इनके विपरीत ठोस पदार्थ दृढ़ होते हैं तथा इनका आकार भी निश्चित होता है। ठोसों में यह दृढ़ता इनके अवयवी कणों के निश्चित स्थितियों में होने के कारण होती है, जहाँ ये कण अपनी माध्य स्थिति के इर्द गिर्द कम्पन्न रहते हैं।

इस अध्याय में हम विभिन्न प्रकार के ठोस पदार्थों के सामान्य लक्षणों का अध्ययन करेंगे एवं क्रिस्टलीय ठोसों में अवयवी कणों की ज्यामितीय व्यवस्थाओं का विस्तार पूर्वक अध्ययन करेंगे। इस अध्ययन में क्रिस्टल जालक तथा इकाई कोष्ठिका में अवयवी कणों की संख्या, संकुलन तथा व्यवस्था की जानकारी प्राप्त करेंगे। अवयवी कणों की अन्योन्य क्रियाओं तथा ठोसों के गुणधर्मों के मध्य सहसम्बन्धों का अध्ययन करेंगे। साथ ही अशुद्धियों की उपस्थिति से क्रिस्टल जालकों में उत्पन्न संरचनात्मक अपूर्णताओं का आरम्भिक ज्ञान प्राप्त करेंगे।

1.1 ठोस अवस्था के सामान्य अभिलक्षण (General Characteristics of Solid State) :-

जैसा कि आप पिछली कक्षा में जान चुके हैं कि पदार्थ ठोस, द्रव एवं गैस तीन अवस्थाओं में पाये जाते हैं। सामान्य ताप दाब पर किसी भी पदार्थ की एक निश्चित प्रावस्था होती है। जैसे कमरे के ताप पर नमक ठोस, जल द्रव एवं ऑक्सीजन

गैसीय प्रावस्था में पायी जाती है। पदार्थ की अवस्था परस्पर विपरीत दिशाओं में कार्यरत दो बलों के परिणामी प्रभाव पर निर्भर करती है। पहला अन्तर आणविक आकर्षण बल जो अवयवी कणों को परस्पर निकट लाने का प्रयास करते और दूसरा ऊष्मीय ऊर्जा जो उन्हें परस्पर दूर ले जाने का प्रयास करती है। ठोस प्रावस्था में अवयवी कण अपनी निश्चित स्थितियों में स्थिर होते हैं और अपनी माध्य स्थिति के इर्द-गिर्द कम्पन्न करते रहते हैं। इस प्रकार ठोस प्रावस्था में अन्तर आणविक (अथवा अन्तरआयनिक) आकर्षण बल प्रबल होते हैं। अब यदि पदार्थ के ताप में वृद्धि की जाती है तो ऊष्मीय ऊर्जा में वृद्धि होती है जिससे अन्तरआणविक बल क्षीण होने लगते हैं। फलस्वरूप अवयवी कण परस्पर दूर-दूर जाने लगते हैं। पर्याप्त दूरी बढ़ जाने पर पदार्थ ठोस से द्रव प्रावस्था में रूपान्तरित हो जाता है। ऊष्मीय ऊर्जा में और वृद्धि करने पर कणों में परस्पर दूरीयों और भी अधिक हो जाती है जिससे वह गैसीय प्रावस्था में रूपान्तरित हो जाता है। चित्र (1) में प्रदर्शित है।



चित्र (1) पदार्थ की अवस्थाएँ

उदाहरणार्थ 0°C से नीचे जल ठोस (बर्फ) अवस्था में होता है और 0°C से ऊपर द्रव (जल) एवं 100°C पर गैस (वाष्प) प्रावस्था में रूपान्तरित है जहाँ ये प्रावस्थाएँ क्रमशः जल के गलनांक एवं क्वथनांक पर परिवर्तित होती हैं।

हम ठोसों के अभिलाक्षणिक गुणधर्मों से भलि-भॉति परिचित हैं जिनके द्वारा हम ठोस प्रावस्था को पदार्थ की अन्य प्रावस्थानाओं से विभेदित करते हैं। उनमें से कुछ निम्न हैं—

सारणी-1.1

1. ठोस दृढ़ होते हैं और उनके आकार एवं दृढ्यमान निश्चित होते हैं।
2. उनके आयतन निश्चित होते हैं और जिस पात्र में रखे हैं उस पात्र के आकार एवं आकृति पर निर्भर नहीं करते हैं।
3. ठोसों में अन्तरआणविक दूरीयाँ कम होती हैं तथा अन्तरआणविक बल प्रबल होते हैं।
4. ठोसों के अवयवी कणों (परमाणु, अणु या आयन) की स्थितियाँ निश्चित होती हैं और ये कण अपनी माध्य दूरीयाँ के इर्द-गिर्द कम्पन्नशील रहते हैं।
5. ठोस पदार्थ लगभग असम्पीड्य होते होते हैं।
6. ठोसों का घनत्व द्रवों एवं गैसों की तुलना में अधिक होता है।
7. गैसों व द्रवों की तुलना में ठोसों में विसरण का गुण प्रायः कम पाया जाता है।
8. अधिकांश ठोसों को गर्म करने पर द्रव अवस्था प्राप्त करते हैं। यह प्रक्रम गलनांक कहलाता है और जिस ताप पर ठोस से द्रव अवस्था प्राप्त होती है वह गलनांक बिन्दु कहलाता है।

1.2. विभिन्न बन्धन बलों के आधार पर ठोसों का वर्गीकरण :-

ठोस पदार्थों को चार श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है जो उनके अवयवी कणों के मध्य आरोपित अन्तरआणविक या अन्तरआयनिक बलों की प्रकृति पर निर्भर करते हैं।

- (1) आणविक ठोस (2) आयनिक ठोस
(3) धात्विक ठोस (4) सहसंयोजक या नेटवर्क ठोस

1.2.1.आणविक ठोस (Molecular Solid) –

ऐसे ठोस विविक्त आणविक इकाईयाँ से बने होते हैं जिनमें अणु परस्पर दुर्बल वाण्डरवाल आकर्षण बलों या हाइड्रोजन बन्धन द्वारा जुड़े होते हैं। इनके गलनांक एवं क्वथनांक कम होते हैं तथा प्रत्येक प्रावस्था में अणुओं के रूप में ही पाये जाते हैं। इन्हें पुनः तीन श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है—

(i) अध्रुवी आणविक ठोस— इस श्रेणी में आणविक या परमाणविक (उत्कृष्ट गैस) पदार्थों को रखा गया है जिनमें अणुओं के मध्य परिक्षेपण या लण्डन वाण्डर वाल बल उपस्थित होते हैं। ये बल अत्यन्त दुर्बल प्रकृति के भौतिक बल होते हैं अतः इस प्रकार के ठोस पदार्थों के गलनांक-क्वथनांक बहुत न्यून होते हैं तथा ये अतिवाष्पशील होते हैं। ये वैद्युत के कुचालक होते हैं तथा जल जैसे ध्रुवीय विलायकों में अविलेय होते हैं। इस कारण ये निम्न तापों पर ही प्रायः ठोस अवस्था में प्राप्त होते हैं जबकि कमरे के ताप पर सामान्यतः द्रव या गैस प्रावस्था में होते हैं। उदाहरणार्थ अति न्यून तापों पर O_2 , N_2 , Cl_2 , CH_4 , CCl_4 , Ar, Kr, Xe इत्यादि ठोस अवस्था में लाये जा सकते हैं। इस श्रेणी के कुछ पदार्थ जैसे I_2 कमरे के ताप पर भी ठोस अवस्था में होते हैं।

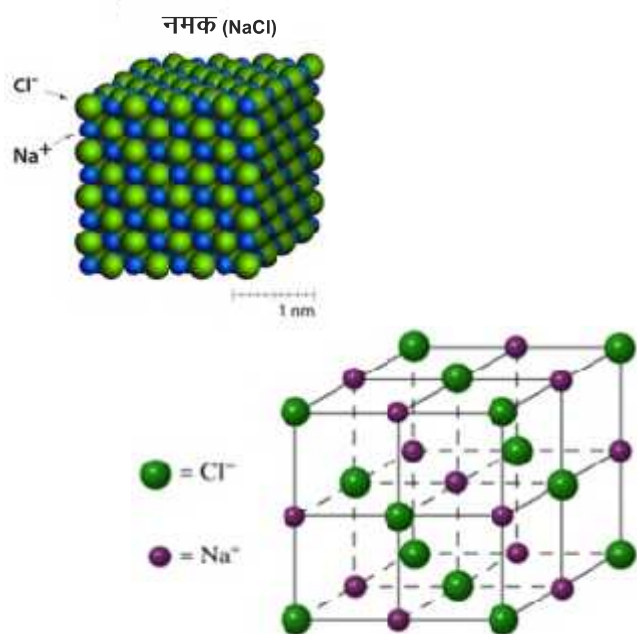
(ii) ध्रुवीय आणविक ठोस— इस प्रकार के आणविक ठोसों में अणु ध्रुवीय प्रकृति के होते हैं जो परस्पर प्रबल वाण्डरवाल भौतिक बलों द्वारा बन्धे होते हैं। अणुओं में द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रियाये होती हैं जिससे अपेक्षाकृत अधिक मजबूत वाण्डर वाल बल पाये जाते हैं। ये ठोस भी सामान्यतः मुलायम होते हैं एवं वैद्युत के कुचालक होते हैं। जल जैसे ध्रुवीय विलायक में विलयशील होते हैं तथा इनका जलीय विलयन वैद्युत का सुचालक होता है। ये भी प्रायः कमरे ताप पर द्रव या गैसीय अवस्था में होते हैं, जिन्हें निम्न तापों पर ठोस प्रावस्था में प्राप्त किया जा सकता है। HCl , SO_2 , $CHCl_3$ इत्यादि इस श्रेणी में लिये जाते हैं। कुछ पदार्थ जैसे मोम, उच्चतर हाइड्रोकार्बन कमरे के ताप पर मृदु ठोस होते हैं।

(iii) हाइड्रोजन बन्धयुक्त आणविक ठोस— F, N एवं O जैसे प्रबल विद्युतऋणी परमाणुओं के हाइड्रोजन यौगिकों को इस श्रेणी में रखा गया है जैसे H-F, H_2O , NH_3 , CH_3COOH इत्यादि यौगिक में H-परमाणु एक विशिष्ट प्रकार का सेतु बन्ध बनाता है जिसमें एक H-परमाणु दो विद्युतऋणी तत्वों के मध्य जुड़ जाता है। प्रायः सामान्य तापों पर ये भी द्रव होते हैं परन्तु निम्न तापों पर ठोस हो जाते हैं। ये कम वाष्पशील एवं वैद्युत के कुचालक होते हैं परन्तु इनकी द्रव अवस्था में आयनिक लवण जैसे $NaCl$ को विलेय कर दिया जाये तो ये वैद्युत चालकता प्रदर्शित करते हैं।

1.2.2.आयनिक ठोस (Ionic Solids) :-

ये उच्च गलनांक-क्वथनांक वाले दृढ़ ठोस होते हैं तथा इनके अवयवी कण आयन होते हैं। धनायनों एवं ऋणायनों से निर्मित इन यौगिकों में आयनों के मध्य प्रबल स्थिरवैद्युत आकर्षण बल पाये जाते हैं। ये ठोस भंगुर प्रकृति के होते हैं तथा जल जैसे ध्रुवीय विलायकों में तुरन्त विलय हो जाते हैं। इनका जलीय विलयन वैद्युत का सुचालक होता है परन्तु स्वयं ठोस

अवस्था में वैद्युत के कुचालक होते हैं। इन यौगिकों में आणविक इकाइयां नहीं पायी जाती है वरन ये एक क्रिस्टल जालक का निर्माण करते हैं। इन्हें मूलानुपाती सूत्रों से प्रदर्शित किया जाता है जैसे NaCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaSO_4 इत्यादि। गैसीय अवस्था में लाये जाने पर ये अपने मूल स्वरूप को छोड़कर अन्य पदार्थों में रूपान्तरित हो जाते हैं—जैसे NaCl की वाष्प से NaOH एवं HCl प्राप्त हो जाते हैं जो वायु में उपस्थित जलवाष्प अभिक्रिया के परिणामस्वरूप प्राप्त होते हैं। इस अध्याय में विस्तारपूर्वक आयनिक ठोसों का अध्ययन करेंगे। ये क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। चित्र (2) में NaCl की संरचना प्रदर्शित की गई है।



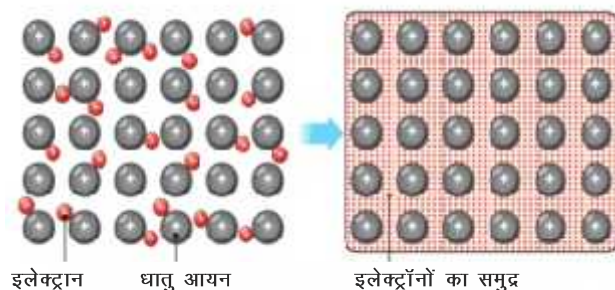
चित्र (2) सोडियम क्लोराइड की संरचना

अवस्था में वैद्युत के कुचालक होते हैं। इन यौगिकों में आणविक इकाइयां नहीं पायी जाती है वरन ये एक क्रिस्टल जालक का निर्माण करते हैं। इन्हें मूलानुपाती सूत्रों से प्रदर्शित किया जाता है जैसे NaCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaSO_4 इत्यादि। गैसीय अवस्था में लाये जाने पर ये अपने मूल स्वरूप को छोड़कर अन्य पदार्थों में रूपान्तरित हो जाते हैं—जैसे NaCl की वाष्प से NaOH एवं HCl प्राप्त हो जाते हैं जो वायु में उपस्थित जलवाष्प अभिक्रिया के परिणामस्वरूप प्राप्त होते हैं। इस अध्याय में विस्तारपूर्वक आयनिक ठोसों का अध्ययन करेंगे। ये क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। चित्र (2) में NaCl की संरचना प्रदर्शित की गई है।

1.2.3. धात्विक ठोस (Metallic Solids) :-

धात्विक ठोस एक प्रकार के धनानयों (कर्नेल) से बने होते हैं जो मुक्त इलेक्ट्रॉनों से बने एक समुद्र में व्यवस्थित क्रम में फेले होते हैं। ठोस अवस्था में भी ये मुक्त इलेक्ट्रॉन विचरण करने के लिए स्वतंत्र होते हैं अतः धातुएँ विद्युत की सुचालक

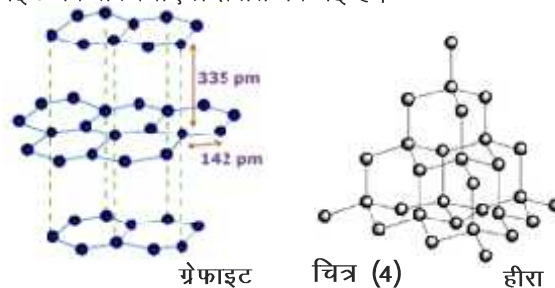
होती है। प्रत्येक धातु आयन अपना एक या अधिक इलेक्ट्रॉन त्याग करता है जिसमें इलेक्ट्रॉनों का यह समुद्र बनता है। जैसे ही वैद्युत क्षेत्र आरोपित किया जाता है निम्न विभव से उच्च विभव की ओर इन मुक्त इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह होने लगता है और विपरीत दिशा में विद्युत धारा प्रवाहित होने लगती है। धातुएँ तन्य, आघातवर्धन्य एवं धात्विक चमक के विशेष गुण धर्म प्रदर्शित करती है। मुक्त इलेक्ट्रॉनों के कारण ही धातुओं में ऊष्मा का संवहन भी होता है। चित्र (3) में प्रदर्शित है।



चित्र (3) धात्विक ठोस

1.2.4. सहसंयोजक अथवा नेटवर्क ठोस (Covalent or Network Solids)–

नेटवर्क ठोस अधातु परमाणुओं से बनते हैं जिन्हें विशाल अणु क्रिस्टल कहा जा सकता है। इनमें अधातु परमाणु परस्पर सहसंयोजक बन्धों का एक विशाल नेटवर्क बनाते हैं जिससे विशिष्ट गुणों वाले दृढ़ ठोस पदार्थ बन जाते हैं। सहसंयोजक बन्ध दिशात्मक होते हैं जिससे ये भी निश्चित ज्यामितीय व्यवस्था के क्रिस्टलों का निर्माण करते हैं। हीरा, सिलिकन कार्बाइड, क्वार्टज, ग्रेफाइट इत्यादि इसी श्रेणी के ठोस हैं। निम्न चित्रों में हीरा एवं ग्रेफाइट की संरचनाएं प्रदर्शित की गई हैं। हीरा कार्बन का शुद्ध अपरूप है जिसमें प्रत्येक कार्बन sp^3 संकरित होकर परस्पर एक विशाल नेटवर्क बनाते हैं। इसी कारण हीरा सबसे कठोर पदार्थों की श्रेणी में रखा गया है। ग्रेफाइट में तीन बन्ध परस्पर कार्बन-कार्बन से जुड़े होने से एक भाट्कोणीय परतों का निर्माण करते हैं जबकि प्रत्येक कार्बन पर परतों के मध्य एक मुक्त इलेक्ट्रॉन होता है। इसी कारण ये परतें एक दूसरे पर सरलता से खिसक जाती है और ग्रेफाइट को मुलायम एवं चिकनाईयुक्त ठोस बनाती हैं। मुक्त इलेक्ट्रॉनों के कारण ही ग्रेफाइट विद्युत का सुचालक है। चित्र (4) में हीरा एवं ग्रेफाइट की संरचनाएँ प्रदर्शित की गई है।



उक्त चारों प्रकार के ठोसों को उदाहरण सहित सारणी बद्ध किया गया है—

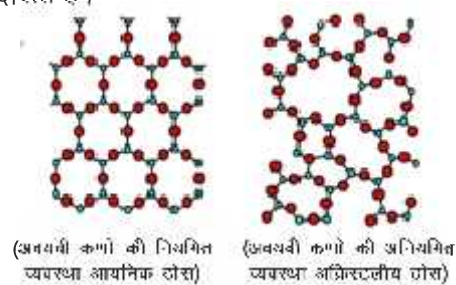
ठोस का प्रकार	अवयवी कण	बन्धन-आकर्षण बल	उदाहरण	भौतिक प्रकृति	वैद्युत चालकता	गलनांक
1. आणविक ठोस (क) अणुवीय	छोटे सह संयोजक अणु	परिक्षेपण या लण्डन बल	Ar, CH ₄ , CCl ₄ , H ₂ , O ₂ , N ₂ , I ₂	मुलायम	विद्युतरোধी	निम्न
(ख) ध्रुवीय	अणु	द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रियाये	HCl, SO ₂ , H ₂ S, CHCl ₃	मुलायम	विद्युतरোধी (जलीय विलयन सुचालक)	निम्न
(ग) हाइड्रोजन बन्ध युक्त	अणु	हाइड्रोजन बन्ध	H ₂ O, NH ₃ , HF	मुलायम	विद्युतरोध (अत्यल्प चालक)	निम्न
2. आयनिक ठोस	आयन	कूलॉमी बल या स्थिर वैद्युत आकर्षण	NaCl, MgO, ZnS, CaF ₂	कठोर एवं भंगुर	विद्युतरोध परन्तु जलीय विलयन या संगलित अवस्था में चालकता प्रदर्शित	उच्च
3. धात्विक ठोस	इलेक्ट्रॉनों के समुद्र में वितरित धन आयन (कर्नेल)	धात्विक बन्ध	Fe, Cu, Al, Ag, Au, Pt	कठोर परन्तु तन्य एवं आघात वर्धन्य	ठोस एवं संगलित अवस्था में सुचालक	उच्च
4. सहसंयोजक अथवा नेटवर्क ठोस	परमाणु	सहसंयोजक बन्ध	C (हीरा), SiC, AlN, SiO ₂ (क्वार्ट्ज), C (ग्रेफाइट)	कठोर मुलायम	विद्युत रोधी चालक (अपवाद)	अत्यधिक उच्च

1.3 क्रिस्टलीय एवं अक्रिस्टलीय ठोस (परिचय) (Crystaliline and Amorphus Solids) —

ऐसे ठोस पदार्थ जिनमें अवयवी कण (परमाणु, आयन या अणु) त्रिविम में एक निश्चित ज्यामितीय व्यवस्था में होते हैं वे क्रिस्टलीय ठोस कहलाते हैं। इनमें दीर्घपरासी व्यवस्था होती है जिनमें अवयवी कणों की व्यवस्था का एक नियमित पैटर्न होता है जिसका सम्पूर्ण क्रिस्टल में एक से नियमित अन्तराल में पुनरावृत्ति होती है। क्रिस्टलीय ठोसों का एक निश्चित तीक्ष्ण गलनांक होता है। सोडियम क्लोराइड, क्वार्ट्ज इत्यादि इसके उदाहरण हैं।

ऐसे ठोस पदार्थ जिनमें अवयवी कण त्रिविम में किसी निश्चित ज्यामितीय व्यवस्था में नहीं होते हैं अक्रिस्टलीय ठोस कहलाते हैं। इन्हें अमोर्फोस ठोस (ग्रीक में अमोर्फोस का तात्पर्य आकृति नहीं होना) भी कहते हैं क्योंकि इनकी निश्चित आकृति नहीं होती है। हालांकि इन ठोसों में एक लघुपरासी व्यवस्था होती है परन्तु ऐसी व्यवस्था नियमित पुनरावृत्ति पैटर्न में नहीं होती वरन् केवल अल्प दूरियों में ही व्यवस्थित क्रम देखा जा सकता है। इस प्रकार अनियमित पैटर्न में ये व्यवस्थित भाग

बिखरे होते हैं। क्वार्ट्जकॉच, रबर, प्लास्टिक, टेपलोन इत्यादि अक्रिस्टलीय या अमोर्फोस ठोसों के उदाहरण हैं। निम्न चित्र (5) में प्रदर्शित है।

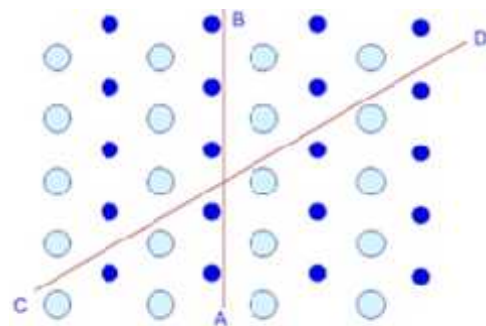


चित्र (5) क्रिस्टलीय एवं अक्रिस्टलीय ठोसों का प्रदर्शन

अवयवी कणों की व्यवस्था में अन्तर के कारण दोनों प्रकार के ठोसों के गुण भिन्न होते हैं। क्रिस्टलीय ठोसों के गलनांक तीक्ष्ण एवं निश्चित होते हैं परन्तु अक्रिस्टलीय ठोसों के गलनांक निश्चित नहीं होते हैं। अक्रिस्टलीय ठोसों को जब गर्म किया जाता है तो ताप के एक निश्चित परास में ये नरम होने लगते हैं और अन्त में पिघल जाते हैं। गलाकर इन्हें सांचे में ढाला जा सकता है और विभिन्न आकृतियाँ बनाई जा सकती हैं। गर्म करने पर किसी ताप पर ये क्रिस्टलीय भी बन जाते हैं।

इसी कारण प्राचीन काल की कुछ कोंच की वस्तुओं में दुधियापन देखा जा सकता है। अक्रिस्टलीय ठोस अत्यन्त मंद गति से प्रवाहित होने के कारण इन्हें अतिशीतित द्रव भी कहा जाता है। उदाहरणार्थ खिड़की दरवाजों में वर्षों से लगे कोंच को यदि ध्यान से देखा जाये तो उनके नीचले छोर अपेक्षाकृत मोटे होते जाते हैं, जो धीरे-धीरे ऊपर से नीचे की ओर कोंच के प्रवाह के कारण होता है।

क्रिस्टलीय ठोसों में विषमदैशिकता का एक महत्वपूर्ण गुणधर्म पाया जाता है अर्थात् उनके भौतिक गुणधर्म जैसे अपवर्तनांक, वैद्युत-प्रतिरोधकता, तापीय चालकता, यांत्रिक सामर्थ्य इत्यादि के मान एक ही क्रिस्टल में भिन्न-भिन्न दिशाओं में भिन्न-भिन्न प्राप्त होते हैं। इसके विपरीत अक्रिस्टलीय ठोस में इन गुणों के मापन में सभी दिशाओं में समान मान प्राप्त होते हैं अर्थात् समदैशिकता पायी जाती है। चित्र (6) में स्पष्ट है कि क्रिस्टलीय ठोस AB दिशा एवं CD दिशा में कणों की व्यवस्था भिन्न-भिन्न है अतः दोनों ही दिशाओं में किसी गुण का मापन किया जाये तो भिन्न-भिन्न परिणाम प्राप्त होंगे। अक्रिस्टलीय ठोस में AB एवं CD दिशा में



चित्र (6) क्रिस्टल में विषम देशिकता

कणों की व्यवस्था समान है अतः दोनों ही दिशाओं में किसी गुण के मापन में समान मान प्राप्त होंगे। इसी गुण के कारण क्रिस्टलीय ठोस के कण सदैव सदृश प्राप्त होते हैं जबकि अक्रिस्टलीय ठोस के कण सदृश दिखाई नहीं देते हैं।

क्रिस्टलीय एवं अक्रिस्टलीय दोनों ही प्रकार के पदार्थ हमारे दैनिक जीवन में बहुत उपयोगी हैं। सारणी 1.3 में संक्षेप में भिन्नताएँ दी गई हैं—

सारणी 1.3

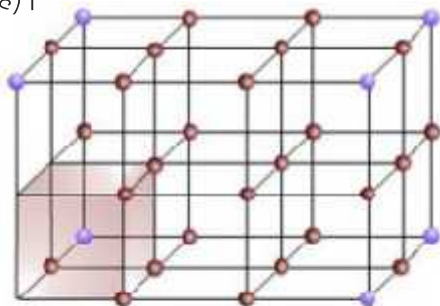
क्रिस्टलीय एवं अक्रिस्टलीय ठोसों में विभेद

क्र.सं.	गुण	क्रिस्टलीय ठोस	अक्रिस्टलीय ठोस
1.	आकार	निश्चित अभिलाक्षणिक ज्यामितीय आकार	अनियमित आकार
2.	अवयवी कणों की व्यवस्था का क्रम	एक निश्चित क्रम में व्यवस्थित होते हैं अर्थात् दीर्घ परासी ज्यामितीय व्यवस्था	अवयवी कणों की कोई निश्चित क्रमिक व्यवस्था नहीं होती परन्तु एक सीमित क्षेत्र में व्यवस्थित होते हैं अर्थात् केवल लघुपरासी व्यवस्था पायी जाती है।
3.	गलनांक	तीक्ष्ण एवं निश्चित गलनांक	अनिश्चित गलनांक, पहले ताप के साथ नरम होने लगते हैं और उसके बाद पिघलते हैं।
4.	दैशिकता	विषमदैशिक प्रकृति के होते हैं।	समदैशिक प्रकृति के होते हैं।
5.	प्रकृति	वास्तविक ठोस	आभासी ठोस या अतिशीतित द्रव
6.	सामान्य उदाहरण	NaCl, Na ₂ SO ₄ , ZnS और लगभग सभी धातुओं के लवण।	कोंच, रबर, प्लास्टिक पदार्थ इत्यादि

क्रिस्टल जालक एवं एकक कोष्ठिका (Crystal Lattice and Unit Cell)–

क्रिस्टलीय ठोसों का मुख्य अभिलक्षण यह है कि उसके अवयवी कण त्रिविम में एक नियमित ज्यामितीय व्यवस्था में होते हैं। क्रिस्टल में इन अवयवी कणों को, एक दूसरे के सापेक्ष, बिन्दुओं द्वारा चित्रित किया जा सकता है। यही व्यवस्था क्रिस्टल जालक कहलाती है। क्रिस्टल जालक अनन्त तक फैला हुआ होता है, जिसके एक भाग को निम्न चित्र (7) द्वारा प्रदर्शित किया गया है। अर्थात् “क्रिस्टल जालक क्रिस्टलीय ठोस के अवयवी कणों (परमाणु, आयन या अणुओं) की त्रिविम में एक नियमित ज्यामितीय व्यवस्था को कहते हैं।”

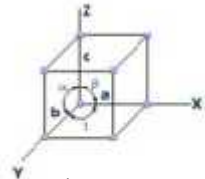
(क) इकाई कोष्ठिका :- यदि क्रिस्टल जालक का ध्यानपूर्वक अवलोकन किया जाये तो उसमें एक सबसे छोटा त्रिविम भाग प्राप्त होता है। यह सूक्ष्मतम त्रिविम भाग ही सम्पूर्ण जालक में पुनरावृत होता है, इकाई या एकक कोष्ठिका कहलाता है। अन्य शब्दों में एकक कोष्ठिका क्रिस्टल जालक का लघुतम भाग है, जो विभिन्न दिशाओं में पुनरावृत होकर विशाल क्रिस्टल जालक का निर्माण करती है। (चित्र (7) में प्रदर्शित है)।



चित्र (7) क्रिस्टल जालक एवं एकक कोष्ठिका का प्रदर्शन

(ख) इकाई कोष्ठिका के पैरामीटर :-

1. उसके तीनों किनारों की विमाओं को a, b , और c के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है, जो कि परस्पर लम्बवत हो भी सकते हैं अथवा नहीं भी।
2. किनारों के युग्मों के मध्य कोण क्रमशः α, β तथा γ द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। जहाँ b व c के मध्य α और a व b के मध्य γ कोण द्वारा अभिलक्षित किया गया। एक इकाई कोष्ठिका में चित्र में उक्त छः पैरामीटरों a, b, c, α, β व γ दर्शाया गया है।



चित्र (8) एकक कोष्ठिका का वीमीय प्रदर्शन

(ग) क्रिस्टलजालक के अभिलक्षण :-

एक क्रिस्टल जालक के मुख्य अभिलक्षण निम्नांकित होते हैं—

1. क्रिस्टलजालक में प्रत्येक बिन्दु जालक बिन्दु या जालक स्थल कहलाता है।
2. प्रत्येक जालक बिन्दु क्रिस्टल जालक में अवयवी कण को निरूपित करता है, जो एक परमाणु, एक अणु या एक आयन हो सकता है।
3. जालक बिन्दुओं का त्रिविम प्रतिदर्श (त्रिविम व्यवस्था) से क्रिस्टल ज्यामिति निर्धारित होती है।
4. निश्चित ज्यामितीय व्यवस्था का निर्धारण इन जालक बिन्दुओं पर सीधी रेखाओं से जोड़कर निर्धारित की जाती है।

क्रिस्टल तंत्रों के प्रकार (Types of Crystal System) –

सरल या मूल (आद्य) एवं केन्द्रित एकक कोष्ठिका –

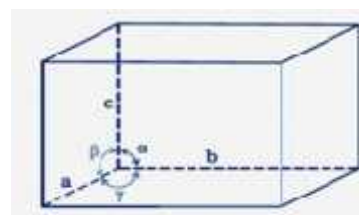
मुख्य रूप से इकाई कोष्ठिकाओं द्वारा निर्मित क्रिस्टलों का दो श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है—

(क) मूल (आद्य) एकक कोष्ठिकाएँ—

ये सामान्य इकाई कोष्ठिकाएँ भी कहलाती हैं। इनमें अवयवी कण अर्थात् बिन्दु इकाई कोष्ठिका के केवल कोनों पर ही स्थित होते हैं।

(ख) केन्द्रित एकक कोष्ठिकाएँ—

जब एकक कोष्ठिकाओं में एक या अधिक अवयवी कण, कोनों के अवयवी कणों के अतिरिक्त स्थितियों पर भी उपस्थित होते हैं, तो उन्हें “केन्द्रित एकक कोष्ठिकाएँ” कहते हैं। केन्द्रित एकक कोष्ठिकाएँ तीन प्रकार की हो सकती हैं जो निम्न चित्र (9) में प्रदर्शित की गई हैं।



चित्र (9) इकाई कोष्ठिका के अवयव

(i) काय-केन्द्रित एकक कोष्ठिका – ऐसी एकक कोष्ठिका जिसमें एक अवयवी कण कोनों पर उपस्थित कणों के अतिरिक्त कोष्ठिका के केन्द्र में भी उपस्थित होता है, काय केन्द्रित एकक कोष्ठिका कहलाती है।

(ii) फलक-केन्द्रित एकक कोष्ठिका – ऐसी एकक कोष्ठिका जिसमें कोनों पर उपस्थित अवयवी कणों के साथ ही प्रत्येक फलक के केन्द्रों पर भी एक-एक अवयवी कण उपस्थित होता है, फलक-केन्द्रित

एकक कोष्ठिका कहलाती है।

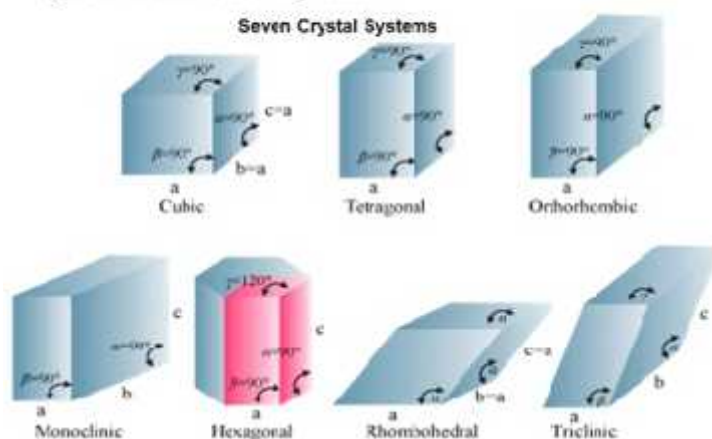
(iii) अंत्य-केन्द्रित एकक कोष्ठिका – ऐसी एकक कोष्ठिका जिसमें कानों पर उपस्थित अवयवी कणों साथ ही किन्हीं दो आमने-सामने के फलकों के केन्द्रों पर भी अवयवी कण उपस्थित होते हैं, अंत्य-केन्द्रित एकक कोष्ठिका कहलाती है।

सात क्रिस्टल तंत्र (Seven Crystal System)–

यदि किसी क्रिस्टल जालक में जालक बिन्दु केवल

कोनो पर हो तो ऐसे क्रिस्टल सरल या मूल (आद्य) क्रिस्टल एकक कोष्ठिकाएँ कहते हैं। इस प्रकार के सरल या मूल क्रिस्टलों को सात प्रकार की व्यवस्थाओं में विभाजित किया जा सकता है जिन्हें “सात क्रिस्टल तंत्र” कहते हैं। निम्न चित्र में इन्हें प्रदर्शित किया गया है जो क्रिस्टलों के छः अभिलक्षणों a , b , c , α , β व γ पर निर्भर करते हैं।

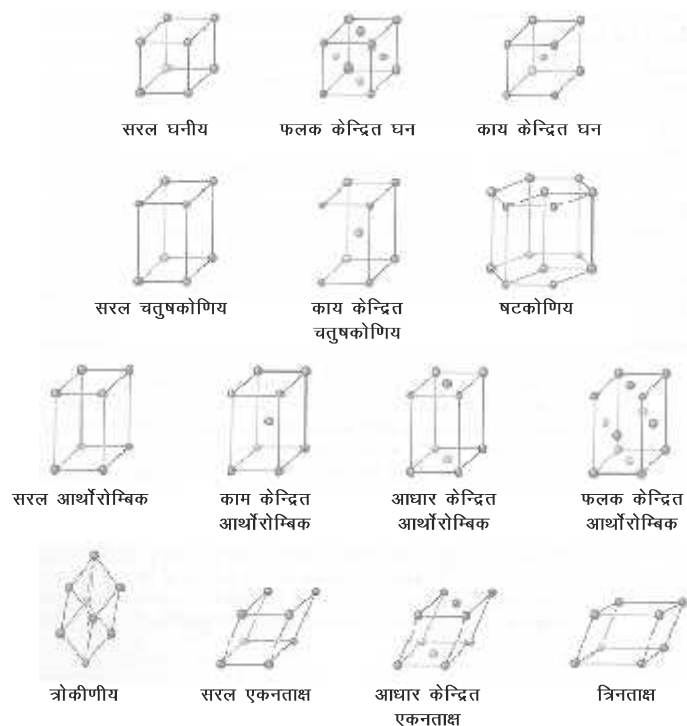
सारणी-1.4 सात सरल (या मूल) कोष्ठिकाएँ तथा केन्द्रित कोष्ठिकाओं के रूप में उनकी संभव विविधताएँ।



क्रिस्टल समुदाय	अक्षीय दूरीयों	अक्षीय कोण	इकाई कोष्ठिका का संभावित प्रकार	उदाहरण
घनीय	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		KCl, NaCl
चतुष्फलकीय	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		SnO_2 , TiO_2
विषमलम्बाक्ष	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		KNO_3 , BaSO_4
षटकोणीय	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$		Mg, ZnO
त्रिकोणीय	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		CaCO_3 कैल्साइट (सिनेबार) HgS सिनेबार
एकनताक्ष	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$		एकनताक्ष गन्धक, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
त्रिनताक्ष	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_3BO_3

इसी प्रकार यदि सरल (मूल) या आद्य क्रिस्टल जालकों के साथ अन्य क्रिस्टल जालकों को सम्मिलित किया जाये तो कुल 14 प्रकार के स्पेश जालक प्राप्त होते हैं। इन 14 विधियों को 1848 में फ्रेच गणितज्ञ ब्रेवीज (Bravais) ने विकसित किया था। अतः इन व्यवस्थाओं को 'ब्रेवे क्रिस्टल

जालक' कहते हैं। निम्न चित्र (12) में इन्हें संक्षिप्त में प्रदर्शित किया गया है। प्रत्येक ब्रेवे जालक में उसकी एकक कोष्ठिकाओं की इकाई विमाओं a, b, c तथा अन्तराफलक कोण α, β व γ को भी दर्शाया गया है।



चित्र (12) चौदह ब्रेवे क्रिस्टल जालकों का सात क्रिस्टल समुदायों में वर्गीकरण

घनीय एकक कोष्ठिकाओं में अवयवी कणों की संख्या (Number of Atoms in a Unit Cell)–

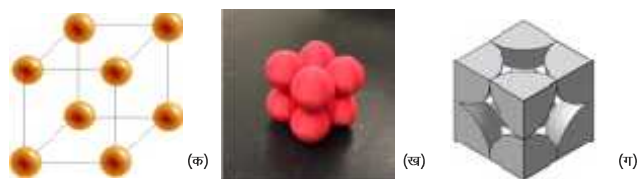
हम जानते हैं कि एक क्रिस्टल जालक का निर्माण अत्यधिक संख्या में एकक कोष्ठिकाओं से होता है तथा प्रत्येक जालक बिन्दु पर एक अवयवी कण विद्यमान होता है। भिन्न-भिन्न प्रकार की एकक कोष्ठिकाओं में ये अवयवी कण कोनों पर, फलकों के केन्द्रों पर या काय केन्द्रित होते हैं। साथ ही यह भी स्पष्ट है कि क्रिस्टलीय ठोस की प्रत्येक एकक कोष्ठिका निकटतम दूसरी एकक कोष्ठिकाओं से सटी हुई है। इस प्रकार किसी कोष्ठिका के अवयवी कण निकटवर्ती कोष्ठिकाओं द्वारा भी सहभाजित होते हैं। फलस्वरूप अवयवी कण का कुछ भाग ही किसी एकक कोष्ठिका से सम्बद्ध होता है जिसे आगे चित्रों के माध्यम से स्पष्ट किया गया है।

1. सरल (आद्य) घनीय एकक कोष्ठिका (Simple Cubic)–

सरल या (आद्य) घनीय एकक कोष्ठिका प्रत्येक कोने पर अवयवी कण उपस्थित होता है। चित्रानुसार कोने का कोई भी एक अवयवी कण आठ सरल घनीय एकक कोष्ठिकाओं में

वितरित होता है जिनमें से चार नीचे की ओर तथा चार ऊपर की ओर स्थित है। अतः वास्तव में एक अवयवी कण का केवल $1/8$ वाँ भाग ही एक विशिष्ट एकक कोष्ठिका से सम्बन्धित रहता है।

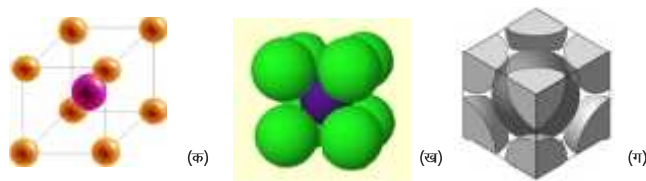
चित्र (13) में सरल घनीय एकक कोष्ठिका को भिन्न-भिन्न प्रकार से निरूपित किया गया है। चित्र (क) में अवयवी कणों के केवल नाभिकों को प्रदर्शित किया गया है जो कार्नर पर स्थित है। चित्र (ख) में अवयवी कणों को वास्तविक आकार में प्रदर्शित किया गया है, जबकि चित्र (ग) में अवयवी कणों के उन भागों को दर्शाया गया है जो वास्तव में उस कोष्ठिका के हिस्से में आते हैं। इस प्रकार प्रति कोष्ठिका $x \cdot 8 = 1$ अवयवी कण आता है।



चित्र (13) सरल एकक घटीय कोष्ठिका का प्रदर्शन

2. काय केन्द्रित घनीय एकक कोष्ठिका (Body Centerd Cubic)–

काय केन्द्रित घनीय (bcc) एकक कोष्ठिका में एक-एक अवयवी कण प्रत्येक कॉर्नर पर तो होता ही है और एक घन के केन्द्र में भी स्थित होता है। निम्न चित्र (14) में इस कोष्ठिका को भिन्न-भिन्न प्रकार से चित्रित किया गया है। चित्र (क) में केवल अवयवी कणों के केन्द्र, चित्र (ख) में वास्तविक आकार में तथा चित्र (ग) में एक काय केन्द्रित घनीय एकक कोष्ठिका के हिस्से में आये अवयवी कणों के कुल भाग को



चित्र (14) काय केन्द्रित घनीय कोष्ठिका का प्रदर्शन

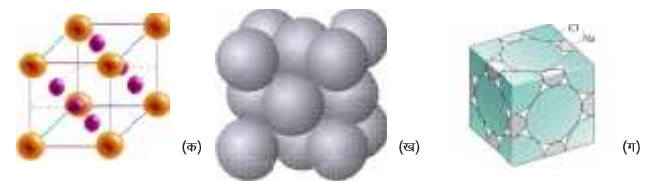
$$1) 8 \text{ कोने} \times \frac{1}{8} \text{ कण प्रति कोना} = 1 \text{ कण}$$

$$2) 1 \text{ कण कायम-केन्द्रित है} = 1 \text{ कण}$$

∴ प्रति एकक कोष्ठिका कुल कणों की संख्या = 2 कण

3. फलक-केन्द्रित घनीय एकक कोष्ठिका (Face Centerd Cubic)–

इस संरचना को घनीय निबिड़ संकुलन भी कहते हैं। फलक केन्द्रित घनीय एकक कोष्ठिका में सभी कॉर्नर पर अवयवी कण उपस्थित होते हैं साथ ही साथ कोष्ठिका के सभी फलकों (छ: फलक) के केन्द्रों पर भी एक-एक अवयवी कण विद्यमान होता है। चित्र (15) में इस कोष्ठिका को भिन्न-भिन्न प्रकार से प्रदर्शित किया गया है। चित्र (क) में अवयवी कणों के केवल केन्द्र दर्शाये गये हैं। चित्र (ख) में इनका वास्तविक आकार तथा चित्र (ग) में प्रत्येक कोष्ठिका के हिस्से में आने वाले अवयवी कणों के कुल भाग दर्शाये गये हैं।



चित्र (15) फलक केन्द्रित घनीय कोष्ठिका का प्रदर्शन

$$1) 8 \text{ कोने} \times \frac{1}{8} \text{ कण प्रति कोष्ठिका} = 1 \text{ परमाणु या कण}$$

$$2) 6 \text{ फलक-केन्द्रित परमाणु} \times \frac{1}{2} \text{ है} = 3 \text{ परमाणु या कण}$$

∴ प्रति एकक कोष्ठिका कुल संख्या = 4 परमाणु या कण

ठोस में निबिड़ संकुलन (Close Packed Structures)–

ठोसों के क्रिस्टल निर्माण में अवयवी कण (परमाणु, आयन या अणु) परस्पर एक दूसरे निकटतम दूरियों पर पहुँच कर दी गई क्रिस्टलीय व्यवस्था के लिए अधिकतम संकुलन

अवस्था प्राप्त करते हैं। ऐसी संकुलित व्यवस्था को “निबिड़ संकुलन” कहते हैं। स्पष्ट है कि निबिड़ संकुलन वह व्यवस्था है जिसमें क्रिस्टल का अधिकतम भाग अवयवी कणों द्वारा धारित होता है एवं न्यूनतम भाग ही रिक्त बचता है। ऐसी स्थिति में अवयवी कण परस्पर चारों ओर से एक दूसरे को स्पर्श करते हैं। निबिड़ संकुलन अवस्था से ही अधिकतम स्थायित्व प्राप्त होता है।

हम जानते हैं कि अवयवी कणों का आकार भिन्न-भिन्न होता है। इस कारण कणों के निबिड़ संकुलन ही व्यवस्थाएँ भी आकार के अनुसार भिन्न-भिन्न होती हैं। इसे समझने के लिए हम समान आकार के ठोस गोलों के (अवयवी कणों) निबिड़ संकुलन पर विचार करते हैं जिसमें त्रिविम संरचना को तीन पदों से समझेंगे।

(क) एक विमा में निबिड़ संकुलन –

एकविमीय निबिड़ संकुलन अवस्था प्राप्त करने के लिए चित्रानुसार ठोस गोलों को परस्पर स्पर्श करते हुए एक पंक्ति में व्यवस्थित किया जाता है। इस व्यवस्था में प्रत्येक गोला निकटवर्ती दो गोलों को स्पर्श करता है जो उसकी समन्वय संख्या है। अतः स्पष्ट है कि एकविमीय निबिड़ संकुलन में समन्वय संख्या दो होती है। चित्र (16) में प्रदर्शित है।

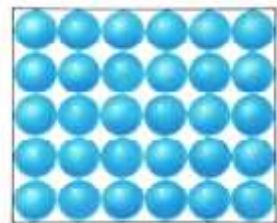


चित्र (16) एकविमीय निबिड़ संकुलन

(ख) द्विविमीय निबिड़ संकुलन –

द्विविमीय निबिड़ संकुलित अवस्था गोलों को पास-पास सटी हुई पंक्तियों में रखकर प्राप्त की जा सकती है। इस व्यवस्था को भी दो भिन्न प्रकार से व्यवस्थित किया जा सकता है।

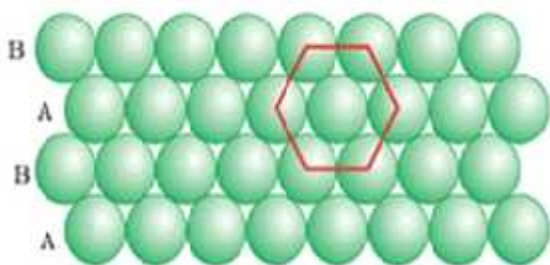
(1) वर्गीय निबिड़ संकुलन – इसमें गोलों को इस प्रकार से व्यवस्थित किया जाता है कि क्षैतिज (Horizontal) एवं ऊर्ध्वाधर (Vertical) पंक्तियाँ प्राप्त हो जाये। अतः प्रथम पंक्ति के पूर्ण सृदश द्वितीय, तृतीय, चतुर्थ इत्यादि पंक्तियाँ व्यवस्थित हो जैसा कि चित्र (17) में प्रदर्शित है। इस व्यवस्था में प्रत्येक गोला चार गोलों से गिरा होता है और उन चारों गोलों के केन्द्रों को रेखाओं से चित्रानुसार मिलाया जाय तो एक वर्ग का निर्माण होता है। अतः यह “वर्गीय निबिड़ संकुलन” कहलाता है जिसकी समन्वय संख्या चार है।



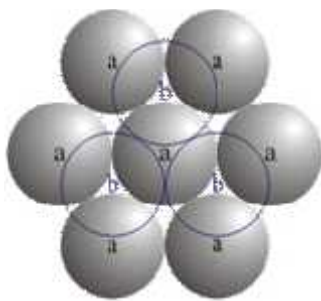
चित्र (17) वर्गीय निबिड़ संकुलन

(2) षट्कोणीय निबिड़ संकुलन—

प्रथम पंक्ति के साथ द्वितीय पंक्ति को इस प्रकार व्यवस्थित किया जाये कि प्रथम पंक्ति के अवनमनों (ढलानों) में द्वितीय पंक्ति को गोले स्थान ग्रहण कर सके। इसी प्रकार द्वितीय पंक्ति के अवनमनों में तृतीय पंक्ति के गोले स्थान ग्रहण करे। इस व्यवस्था में प्रथम एवं तृतीय पंक्तियाँ संरेखण में होंगी तथा द्वितीय एवं चतुर्थ पंक्तियाँ अलग संरेखण में होंगी। इस प्रकार द्विविमीय तल में ABABAB.....प्रकार की व्यवस्था प्राप्त होती है जो चित्र में प्रदर्शित है। स्पष्ट है कि षट्कोणीय निबिड़ संकुलन में प्रत्येक गोला द्वितीय तल में छः गोलों से गिरा होता है अर्थात् इस व्यवस्था की समन्वय संख्या छः होती है। इन छः गोलों के केन्द्रों को संरेखित किया जाये तो एक समतल षट्कोण प्राप्त होता है जो चित्र (18) में स्पष्ट है।



(क)



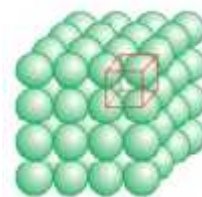
(ख)

चित्र (18) षट्कोणीय निबिड़ संकुलन

(ग) त्रिविमीय निबिड़ संकुलन—

क्रिस्टलीय संरचनाएँ वास्तविक रूप में त्रिविमीय ही होती हैं। यदि द्विविमीय परतों पर उसी पैटर्न रखी जाये तो त्रिविमीय क्रिस्टल संरचनाएँ प्राप्त होती हैं। हमने देखा है कि द्विविमीय तल में वर्गीय तथा षट्कोणीय दो प्रकार की व्यवस्थाएँ संभव हैं। यहाँ अब हमें देखना है कि इन दो व्यवस्थाओं को त्रिविम में हम कितने प्रकार से सम्पन्न कर सकते हैं। माना कि प्रथम परत के गोलों को A द्वारा प्रदर्शित किया जाये।

(1) द्विविमीय वर्गीय निबिड़ संकुलित पर द्वितीय परत को इस प्रकार रखा जाये कि तल के भीतर की तरह ही तल से ऊपर की ओर भी वैसी ही व्यवस्था स्थापित हो जाये। इस व्यवस्था में द्वितीय परत के गोले प्रथम परत के गोलों के ठीक ऊपर संरेखण में होते हैं। इसी क्रम में आगे से आगे परत रखते जाये तो एक सरल (आद्य) घनीय एकक कोष्ठिकाओं से बना हुआ क्रिस्टल जालक प्राप्त होता है। चित्र (19) में इस प्रकार से प्राप्त क्रिस्टल जालक को एकक कोष्ठिका के साथ प्रदर्शित किया गया है। इस व्यवस्था को AAA प्रकार का पैटर्न भी कहा जाता सकता है तथा इसकी संकुलन दक्षता सबसे कम 52.4 प्रतिशत होती है। इसमें घनीय रिक्तियाँ प्राप्त होती हैं।



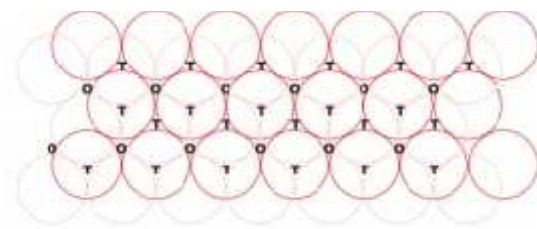
चित्र (19) वर्गीय निबिड़ संकुलन

(2) द्विविमीय-षट्कोणीय निबिड़ संकुलित परतों से त्रिविम निबिड़ संकुलन—

जैसा कि हम जानते हैं कि द्विविम— षट्कोणीय संरचना की संकुलन दक्षता बहुत अधिक होती है। इन परतों को एक दूसरे पर रखकर त्रिविमीय निबिड़ संकुलन प्राप्त किया जा सकता है।

यदि गोलों की प्रथम परत को चित्र में दर्शाया जाये। निम्न चित्र (20) से स्पष्ट है कि प्रथम परत में कुछ स्थान खाली रह जाते हैं जिन्हें रिक्तियाँ या छिद्र कहते हैं। ये छिद्र त्रिकोणीय हैं। इन त्रिकोणीय छिद्रों को T एवं O - दो प्रकार से दर्शाया गया है। हालांकि सभी छिद्र समान हैं। परन्तु जब इस परत पर दूसरी परत बिछायी जाती है तो उसके गोले या तो T छिद्रों को ढकेंगे या O छिद्रों को ढकेंगे। यह जानना आवश्यक है कि T एवं O दोनों को साथ-साथ ढका जाना संभव नहीं है। अन्य

शब्दों में सात गोलों से बने एक षट्क पर ढलानों में केवल तीन ही गोले रखे जा सकते हैं। माना कि O छिद्रों को ढकते हुये द्वितीय परत बनायी जाती है तो जिन छिद्रों को T माना गया है खाली ही रहेंगे। निम्न चित्र में स्पष्ट किया गया है—

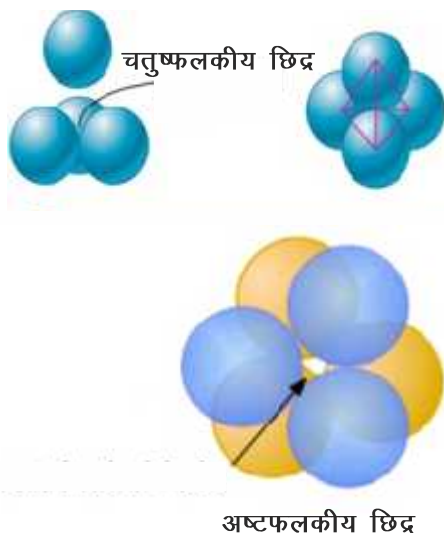


चित्र (20) षट्कोणीय निबिड़ संकुलन में उत्पन्न छिद्र

उक्त चित्र से स्पष्ट है कि दोनों T, O प्रकार के छिद्र समान नहीं हो सकते। प्रथम परत में ये सभी छिद्र त्रिकोणीय हैं। जब प्रथम परत के छिद्रों पर द्वितीय परत का गोला रखा जाता है तो चार गोले मिलकर एक चतुष्फलकीय छिद्र (T) बना लेते हैं। क्योंकि इनसे एक चतुष्फलक बनता है। छिद्र T एक चतुष्फलकीय छिद्र को निरूपित करता है।

यहाँ O प्रकार के छिद्र द्वि-त्रिकोणीय छिद्र हैं। द्वितीय परत का त्रिकोणीय छिद्र प्रथम परत के त्रिकोणीय छिद्र पर स्थित है जो परस्पर एक दूसरे के ढलानों पर स्थित है। इस व्यवस्था से बनने वाला छिद्र अष्टफलकीय छिद्र है तो छः गोलों के संयोजन से बना है अर्थात् इन छः गोलों के केन्द्रों को संरेखित किया जाये तो एक अष्टफलक का निर्माण होता है। चतुष्फलकीय एवं अष्टफलकीय छिद्र निम्न चित्र (21) में प्रदर्शित है।

इस प्रकार तीसरी परत दो प्रकार से बनायी जा सकती है जिससे इस षट्कोणीय निबिड़ संकुलन से दो भिन्न प्रकार की ज्यामितियों वाले क्रिस्टल जालक प्राप्त किये जा सकते हैं।



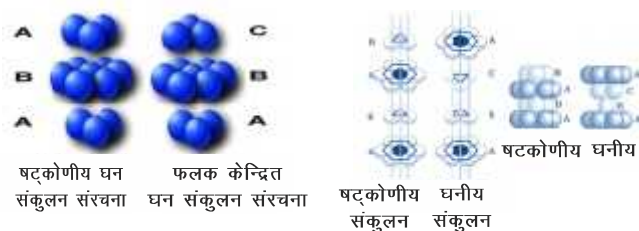
चित्र (21) चतुष्फलकीय एवं अष्टफलकीय छिद्र

(क) चतुष्फलकीय छिद्रों को ढकने से—

एकानार में छिद्रों को ढकते हुए दो परतें बनायी जाती है। अब नीचे की तीसरी परत बनायी जानी है तो इसके लिए दो प्रकार की व्यवस्थाएँ सम्भव है। यदि तीसरी परत भी उन्हीं छिद्रों को ढकती है जिन्हें प्रथम परत द्वारा ढका गया था तो ABAB AB..... व्यवस्था प्राप्त होती है जो निम्न चित्र (22) में प्रदर्शित है। इस व्यवस्था में चतुष्फलकीय छिद्र होती है। तथा इस संकुलन को षट्कोणीय निबिड़ संकुलन (hcp) कहते हैं।

(ख) अष्टफलकीय छिद्रों को ढकने से—

दूसरे विकल्प के रूप में तीसरी परत के गोलों से प्रथम परत के अष्टफलकीय छिद्रों को ढका जा सकता है। ऐसी परत न तो परत A के सदृश और न ही परत B के सदृश होगी अपितु एक भिन्न प्रकार की ही परत बनेगी और ABCABC.....प्रकार की परत संरचना बनायेगी। निम्न चित्र में प्रदर्शित किया गया है। इस प्रकार से प्राप्त संरचना को “धनीय निबिड़ संकुलन” (ccp) भी कहते हैं। चित्र से यह भी स्पष्ट है कि इस प्रकार की व्यवस्था में एक धन के प्रत्येक फलक पर एक-एक गोला उपस्थित है। अतः इसे फलक-केन्द्रित धन संकुलन (fcc) भी कह सकते हैं।

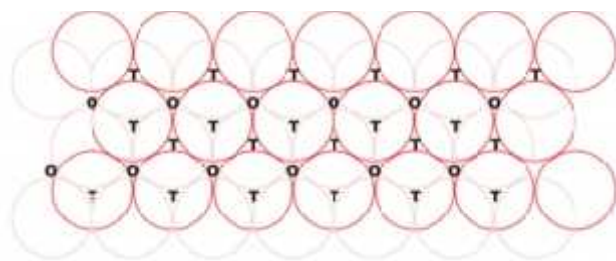


चित्र (22) षट्कोणीय एवं धनीय संकुलन संरचनाएँ

अन्तराकाशी छिद्र या रिक्तियाँ (Interstitial Voids)—

गोलों के निबिड़ संकुलन में कुछ निश्चित रिक्तियाँ या छिद्र बन जाते हैं जिन्हें अन्तराकाशी छिद्र कहते हैं। मुख्य रूप से दो महत्वपूर्ण अन्तराकाशी छिद्र प्राप्त होते हैं जो क्रमशः चतुष्फलकीय छिद्र तथा अष्टफलकीय छिद्र कहलाते हैं। निम्न चित्र (23) में प्रदर्शित है।

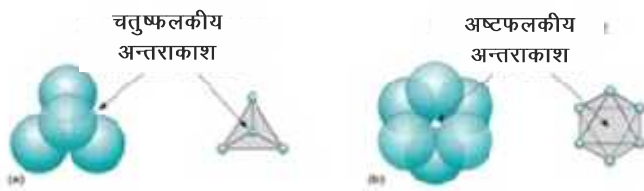
हमने ठोस गोलों के संकुलन के दौरान देखा है कि प्रथम परत के a या द्वितीय परत की रिक्तियों को ढकने से क्रमशः अष्टफलकीय एवं चतुष्फलकीय अन्तराकाशी छिद्र प्राप्त होते हैं।



चित्र (23) अन्तराकाशी छिद्र

(क) चतुष्फलकीय रिक्तियाँ—

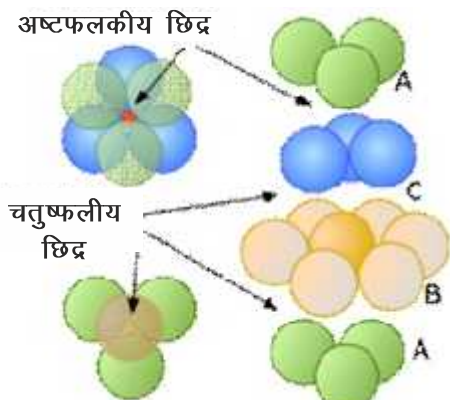
द्वितीय परत का एक गोला इस प्रकार रखा जाये कि प्रथम परत द्वारा बने त्रिकोणीय छिद्र को ढक लेवें और परस्पर चारों गोले एक दूसरे को स्पर्श करे। इनसे बनने वाली रिक्तिका चतुष्फलकीय रिक्तिका कहलाती है क्योंकि चारों गोलों के केन्द्रों के संरेखण से एक समचतुष्फलक प्राप्त होता है जो निम्न चित्र में स्पष्ट है—



चित्र (24) चतुष्फलकीय एवं अष्टफलकीय छिद्र

(ख) अष्टफलकीय रिक्तियाँ—

इस प्रकार की रिक्तियाँ छः गोलों से प्राप्त होती हैं। यदि प्रथम परत से बने त्रिकोणीय छिद्र पर द्वितीय परत के तीन गोले इस प्रकार रखे जाये कि नीचे के दो गोलों के ढलान पर ऊपर वाला गोला आ जाये तो अष्टफलकीय अन्तराकाशी रिक्तिका प्राप्त होती है। निम्न चित्र में स्पष्ट है।



चित्र (25)

प्रत्येक गोले के लिए दो चतुष्फलकीय रिक्तियाँ तथा एक अष्टफलकीय रिक्तिका होती है।

$$\text{चतुष्फलकीय रिक्तियाँ} = 2N$$

$$\text{अष्टफलकीय रिक्तियाँ} = N$$

$$\text{कुल रिक्तियाँ} = 3N$$

आयनिक यौगिकों में इन्हीं रिक्तियों में धनायन स्थान ग्रहण कर लेते हैं जबकि ये बड़े गोले ऋणायनों को प्रदर्शित करते हैं।

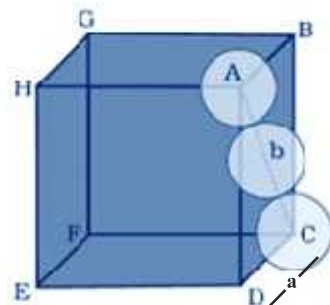
एकक कोष्ठिका के घनत्व का परिकलन —

अवयवी कण (आयन, परमाणु या अणु) किसी भी प्रकार की ज्यामितीय व्यवस्था में जुड़े हो उनके जालकों में निश्चित ही कुछ रिक्तियाँ रहती हैं। "कुल उपलब्ध स्थान का वह प्रतिशत जो क्रिस्टल में अवयवी कणों द्वारा धारित होता है, संकुलन दक्षता कहलाता है।"

1. hcp एवं ccp संरचनाओं में संकुलन क्षमता —

hcp या ccp दो प्रकार की क्रिस्टलीय व्यवस्थाओं में

संकुलन दक्षताएँ समान होती हैं जो 74% है। इनकी गणना एकक कोष्ठिका की ज्यामितीय संरचना द्वारा सरलता पूर्वक ज्ञात की जाती है। चित्र (26) में hcp व्यवस्था के एक भाग को प्रदर्शित किया है जिससे संकुलन दक्षता की गणना की जा सकती है।



चित्र (26) घनीय निबिड़ संकुलन में घनत्व परिकलन

माना कि एकक कोष्ठिका एक किनारे (edge) की लम्बाई = a

एक ठोस गोले की त्रिज्या = r

हम जानते हैं कि इस ज्यामितीय व्यवस्था में 8 गोले कोर्नर पर तथा 6 गोले फलक के केन्द्रों पर हैं।

प्रति एकक कोष्ठिका में गोलों की संख्या = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$
 $= 4$, त्रिभुज ABC एक समकोण त्रिभुज है अतः

$$\begin{aligned} AC^2 &= AB^2 + BC^2 \\ &= a^2 + a^2 \\ AC^2 &= 2a^2 \end{aligned}$$

$$\text{अर्थात् फलक विकर्ण } AC = \sqrt{2} \cdot a = \sqrt{2} \cdot a$$

$$\text{परन्तु चित्र से स्पष्ट है कि, } AC = 4r$$

$$\Rightarrow \sqrt{2} a = 4r \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2}r$$

$$\Rightarrow r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

हम जानते हैं कि इकाई कोष्ठिका आयतन (a^3) = $(2\sqrt{2}r)^3 = 16\sqrt{2}r^3$

$$\text{कुल 4 गोलों का आयतन} = 4 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{16}{3} \pi r^3$$

$$\text{संकुलन दक्षता} = \frac{\text{एकक कोष्ठिका के चारों गोलों का आयतन}}{\text{एकक कोष्ठिका का कुल आयतन}} \times 100$$

$$\Rightarrow \text{संकुलन दक्षता} = \frac{\frac{16}{3} \pi r^3}{16\sqrt{2}r^3} \times 100 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \times 100 = 74\%$$

$$\Rightarrow \text{hcp या ccp की संकुलन दक्षता} = 74\%$$

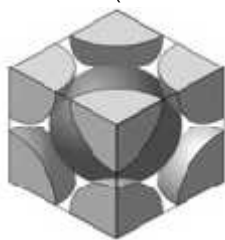
2. काय-केन्द्रित घनीय संरचना में संकुलन दक्षता—

काय-केन्द्रित घनीय (bcc) संरचना की संकुलन दक्षता की गणना निम्न प्रकार की जा सकती है (चित्र 27 में प्रदर्शित है)

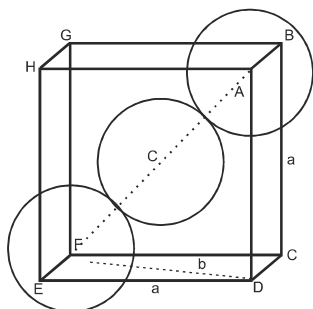
माना कि एक छोर (Edge) की

लम्बाई = a

एक गोले की त्रिज्या = r



हम जानते हैं कि चित्रानुसार इस संरचना में 8 गोले घन के कोर्नर पर हैं तथा एक गोला घन के केन्द्र पर स्थित है। अतः प्रति कोष्ठिका गोलों की संख्या = $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ गोले 1 समकोण त्रिभुज EFD से



चित्र (27) काय केन्द्रित घन संरचना की संकुलन दक्षता का परिकलन

$$b^2 = a^2 + a^2$$

$$b^2 = 2a^2$$

$$b = \sqrt{2} a$$

इसी प्रकार त्रिभुज AFD में

$$c^2 = a^2 + b^2$$

$$c^2 = 2a^2 + a^2 = 3a^2$$

$$c = \sqrt{3} a$$

परन्तु चित्र से स्पष्ट है कि

$$\sqrt{3} a = 4r$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

एक कोष्ठिका का कुल आयतन $(a)^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 = \frac{64}{3\sqrt{3}} r^3$

दो गोलों का आयतन = $2 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{8}{3} \pi r^3$

⇒ संरचना की कुल संकुलन दक्षता =

$$\frac{\text{दो गोलों का कुल आयतन}}{\text{सम्पूर्ण एकक कोष्ठिका का आयतन}} \times 100$$

⇒ संकुलन दक्षता =

$$\frac{\frac{8}{3} \pi r^3}{\frac{64}{3\sqrt{3}} r^3} \times 100 = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} \times 100$$

⇒ संकुलन दक्षता =

$$\frac{3.142 \times 1.732}{8} \times 100 = 68\%$$

इस प्रकार काय केन्द्रित घन (bcc) संरचना की संकुलन दक्षता 68% है।

3. सरल घनीय जालक की संकुलन दक्षता—

हम जानते हैं कि सरल या आद्य घनीय एकक कोष्ठिका में घन के केवल कोनों पर कुल 8 गोले ही स्थित होते हैं, जैसा कि चित्र (28) में प्रदर्शित है—

माना कि एकक कोष्ठिका का एक किनारे (edge) की लम्बाई = a

एक गोले की त्रिज्या = r

प्रति कोष्ठिका गोलों की संख्या

$$= 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ गोला}$$

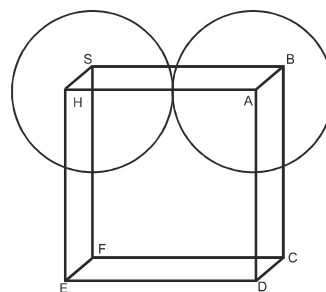
$$\text{एक गोले का आयतन} = \frac{4}{3} \pi r^3$$



सम्पूर्ण कोष्ठिका (घन) का आयतन $(a)^3 = (2r)^3 = 8r^3$

सरल घनीय कोष्ठिका की संकुलन दक्षता

$$= \frac{\text{एक गोले का आयतन}}{\text{घनीय एकक कोष्ठिका का आयतन}} \times 100$$



चित्र (28) सरल घनीय संरचना में संकुलन दक्षता का परिकलन

$$\Rightarrow \text{संकुलन दक्षता} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{8 r^3} \times 100 = \frac{\pi}{6} \times 100$$

$$\Rightarrow \text{संकुलन दक्षता} = \frac{3.142}{6} \times 100 = 52.4 \%$$

अतः सरल (या आद्य) एकक कोष्ठिका की संकुलन दक्षता 52.4% है।

एकक कोष्ठिका का घनत्व (Density of Unit Cell)–

एक कोष्ठिका के घनत्व या आयतन इत्यादि की भी सरलता पूर्वक गणनाएँ की जा सकती हैं। धातु का यदि घनत्व ज्ञात हो तो परमाणुओं के द्रव्यमान की गणना की जा सकती है। एक परमाणु का द्रव्यमान ज्ञात कर आवोगाद्रों संख्या की भी जाँच की जा सकती है। माना कि एक्स-किरण विवर्तन से ज्ञात घनीय क्रिस्टल की एकक कोष्ठिका के कोर (edge) की लम्बाई a , ठोस का घनत्व d तथा मोलर द्रव्यमान M है।

क्रिस्टल में एकक कोष्ठिका का आयतन $= a^3$

$$\text{एक कोष्ठिका का द्रव्यमान} = \frac{\text{एकक कोष्ठिका में परमाणुओं की संख्या}}{\text{एक परमाणु का द्रव्यमान}} \times \text{एक परमाणु का द्रव्यमान} = z \times m$$

[यहाँ z कोष्ठिका में उपस्थित परमाणुओं की संख्या है तथा m एक परमाणु का भार है।]

$$\text{एकक कोष्ठिका में एक परमाणु का भार } m = \frac{M}{N_A}$$

अतः एकक कोष्ठिका का घनत्व (d) =

$$\frac{\text{एकक कोष्ठिका का द्रव्यमान}}{\text{एकक कोष्ठिका का आयतन}} = \frac{zM}{a^3} \Rightarrow d = \frac{zM}{a^3 N_A}$$

इस प्रकार d , z , M , a तथा N_A पाँच पैरामीटर में से किसी भी एक अज्ञात पैरामीटर का परिकलन से मान ज्ञात किया जा सकता है। यहाँ यह भी ज्ञात रहे कि एकक कोष्ठिका का घनत्व ही उस पदार्थ का घनत्व होता है।

ठोसों में अपूर्णताएँ (Imperfections or Defects in Solids)–

आयनिक क्रिस्टलों में अवयवी कण आयन होते हैं जो एक निश्चित क्रम में व्यवस्थित होते हैं। “एक आयनिक क्रिस्टल जिसमें सभी एकक कोष्ठिकाएँ सम्पूर्ण क्रिस्टल में समान जालक बिन्दु युक्त हो, आदर्श क्रिस्टल कहलाता है।” यद्यपि इस प्रकार के आदर्श क्रिस्टल केवल परम शून्य (0 K) ताप पर ही पाये जा सकते हैं। परमशून्य से ऊपर के किसी भी ताप पर क्रिस्टलीय ठोसों की नियमित व्यवस्थाओं में कुछ विचलन आ जाता है। एक ठोस अनेक छोटे-छोटे क्रिस्टल कणों से निर्मित होता है

जहाँ प्रत्येक में विरूपण उत्पन्न हो जाता है। पूर्णतः व्यवस्थित क्रम में थोड़ा विचलन आ जाने से क्रिस्टल त्रुटियाँ उत्पन्न हो जाती हैं और कुछ अशुद्धियों के कारण भी क्रिस्टल में जालक त्रुटियाँ उत्पन्न हो जाती हैं। ये त्रुटियाँ क्रिस्टल के गुणधर्मों को बदलकर उसमें कुछ नये गुण उत्पन्न कर देती हैं।

क्रिस्टल जालक में त्रुटियों को दो प्रकारों में बांटा जा सकता है–

(क) इलेक्ट्रॉनिक त्रुटियाँ

(ख) परमाण्विक या बिन्दु त्रुटियाँ

(क) इलेक्ट्रॉनिक त्रुटियाँ (Electronic defects)–

ये अशुद्धियाँ या त्रुटियाँ इलेक्ट्रॉनों के कारण आयनिक क्रिस्टलों में उत्पन्न होती हैं। परमशून्य (OK) ताप पर पूर्ण आदर्श क्रिस्टल में इलेक्ट्रॉन निम्नतम ऊर्जा स्तरों में होते हैं परन्तु ताप बढ़ने के साथ ही ये उच्च ऊर्जा स्तरों में प्रोन्नत हो जाते हैं। उदाहरणार्थ एक शुद्ध सिलिकन क्रिस्टल के सहसंयोजक से (0 K) के ऊपर के तापों पर कुछ इलेक्ट्रॉन मुक्त हो जाते हैं। ये इलेक्ट्रॉन गतिशील होते हैं जिससे विद्युत चालकता प्रदर्शित होती है। वे बन्ध जिनसे ये इलेक्ट्रॉन मुक्त हुए हैं अर्थात् जो बन्ध इलेक्ट्रॉन न्यून हो गये हैं वे छिद्र (holes) कहलाते हैं। ये छिद्र भी वैद्युत चालकता प्रदर्शित करते हैं परन्तु किसी वैद्युत क्षेत्र में इनकी गति की दिशा इलेक्ट्रॉनों की गति के विपरीत होती है। मुक्त इलेक्ट्रॉनों एवं छिद्रों से उत्पन्न त्रुटियों को इलेक्ट्रॉनिक त्रुटियाँ कहते हैं और इन्हीं त्रुटियों के कारण ऐसे क्रिस्टल विद्युत चालकता प्रदर्शित करते हैं। इन इलेक्ट्रॉनों एवं छिद्रों को क्रमशः e एवं h संकेतों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है तथा इनकी सान्द्रताओं को क्रमशः n एवं p द्वारा दर्शाया जाता है।

सिलिकन, जर्मेनियम इत्यादि में मुक्त इलेक्ट्रॉनों एवं छिद्रों की संख्याएँ समान होती हैं। यद्यपि मुक्त इलेक्ट्रॉनों अथवा छिद्रों की संख्या को कुछ अशुद्धियाँ मिलाकर बढ़ाया जा सकता है। उदाहरणार्थ सिलिकन एवं जर्मेनियम समूह 14 के सदस्य हैं, जहाँ उनके संयोजकता कोष में चार-चार इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं। अतः ये चार बन्ध बनाते हैं। शुद्ध अवस्था एवं निम्न तापों पर ये बहुत कम विद्युत चालकता दर्शाते हैं। समूह संख्या 13 एवं 15 (जैसे AlP , $GaAs$ एवं $InSb$) अथवा 12 एवं 16 (जैसे ZnS , CdS , $CdSe$) के तत्वों के संयोजन से अनेक पदार्थ बनाये जा सकते हैं। ये पदार्थ भी सिलिकन एवं जर्मेनियम के समान चार औसत संयोजकताएँ प्रदर्शित करते हैं। ये पदार्थ अत्यधिक रोचक वैद्युतीय एवं प्रकाशिक गुण धर्म प्रदर्शित करते हैं और अनेकों प्रकार से उपयोग में लिए जा रहे हैं।