डा. मनु सिकरवार

ईकाई I

ठोस अवस्था

1. ठोसों का वर्गीकरण

(a) आणविक, आयनिक, सहसंयोजक, धात्विक ठोस

2. क्रिस्टलीय एवं अक्रिस्टलीय ठोस

3. ब्रैग का नियम एवं अनुप्रयोग

4. एकक इकाई एवं जालक

ठोस अवस्था

आयनिक क्रिस्टल के अभिलक्षण:

ये धन विधुती एवं ऋण विधुती तत्वों के सयोजन से बनते हैं इन क्रिस्टल की ससंजक ऊर्जा अधिक होती है , अत: ये अधिक कठोर होते हैं तथा इनके गलनांक अधिक होते हैं. ये दृश्य प्रकाश के लिए पारदर्शी होते हैं परन्तु इनमें अवरक्त प्रकाश का अधिक अवशोषण होता है.आयनिक जल में विलयशील होते हैं , निम्न तापों पर इनकी चालकता कम होती है ; इसमें उच्च तापों पर अभिवृद्धि हो जाती है , इनमे से अधिकतर क्रिस्टल प्रतिचुम्बकीय होते हैं , इसका अपवाद संक्रमण धातु लवण क्रिस्टल हैं जो की अनुचुम्बकीय व कभी कभी लोहचुम्बकीय होते हैं.

सहसयोंजक क्रिस्टल के अभिलक्षण:

इलेक्ट्रान के स्थायित्व में प्रतिवेशी परमाणु साझेदार होते हैं , इलेक्ट्रान युग्म बंधन के दो इलेक्ट्रान का प्रचकरण प्रति समानांतर होता है , इनकी ससंजक ऊर्जा भी उच्च होती है, ये अर्ध विधुत चालक होते हैं , ये प्रति चुम्बकीय पदार्थ होते हैं , ये दीर्घ तरंगो के लिए पारदर्शी एवं लघु तरंगो के लिए अपारदर्शी होते है.

अणु क्रिस्टल के अभिलक्षण:

ये प्राय: प्रति चुम्बकीय होते हैं तथापि ठोस आक्सीजन अनुचुम्बकीय है , इनकी ससंजक ऊर्जा अत्यल्प होती है, इनके गलनांक एवं क्वथनांक निम्न होते हैं परन्तु ये अत्यधिक सम्पीडय होते हैं , अक्रिय ठोस फलक केन्द्रित घनीय सरंचना में क्रिस्टल बनाते हैं जबकी गंधक वलय बनाता है.

ठोस अवस्था में अवयवी कण (परमाणु, आयन अथवा अणु) निकटतम स्थिति में होते हैं, सघन संरचना बनाते हैं और उनके बीच **मजबूत** बन्ध होते हैं इसीलिए वे बिल्कुल भी गति नहीं कर पाते अतः उनका आकार और आयतन स्थिर होता है। ठोसों को सामान्यतया दो भागों में **विभाजित किया गया है** ।

क्रिस्टलीय एवं अक्रिस्टलीय ठोस

(1) **क्रिस्टलीय ठोस** – कुछ ठोस पदार्थ जैसे पोटेशियम क्लोराईड, सोडियम क्लोराइड, सोडियम सल्फेट, शक्कर, गंधक आदि में असम्पीड्यता, दृढ़ता, कठोरता, **जैसे** गुणों के अतिरिक्त एक और लाक्षणिक गुण पाया जाता है कि, इनका एक निश्चित ज्यामितीय रूप होता है। **ऐसे पदार्थों को** क्रिस्टलीय ठोस **कहते हैं** ।

(2) **अक्रिस्टलीय ठोस** – कुछ ठोस पदार्थ जैसे काँच, प्लास्टिक, रबड़, राल रेजिन **में** कठोरता और असम्पीड्य **गुण** तो होते हैं परन्तु इनमें कोई निश्चित ज्यामितीय रूप नहीं पाया जाता है ये पदार्थ अक्रिस्टलीय ठोस कहलाते हैं। **इनमे** अवयवी कणों की कोई निश्चित व्यवस्थित संरचना नहीं होती है।

क्रिस्टलीय एवं अक्रिस्टलीय ठोसों में अन्तर

ठोसों की ज्यामिति – क्रिस्टलीय ठोसों का एक निश्चित ज्यामितीय रूप होता है तथा अवयवी कणों की नियमित एवं निश्चित आन्तरिक व्यवस्था होती है। अक्रिस्टलीय ठोसों का कोई निश्चित ज्यामितिय रूप नहीं होता तथा अवयवी कणों की कोई नियमित आन्तरिक व्यवस्था नहीं होती है।

गलनांक – क्रिस्टलीय ठोसों का एक निश्चित एवं तीक्ष्ण गलनांक होता है जबकि अक्रिस्टलीय ठोसों का कोई निश्चित एवं तीक्ष्ण गलनांक नहीं होता है।

समदैशिकता एवं विषमदैशिकता – अक्रिस्टलीय ठोसों के गुणों के अध्ययन से ज्ञात होता है कि उनके कुछ भौतिक गुण जैसे ऊष्मा विद्युत चालकता, याँत्रिक सार्मथ्य, कठोरता, तनन आदि मापन की प्रत्येक दिशा में समान रहते हैं। उदाहरणार्थ काँच एक ऐसा ठोस है जिसका अपवर्तनांक प्रत्येक दिशा में समान होता है। ऐसे पदार्थ को "समदैशिक" पदार्थ कहते हैं उनका यह गुण समदैशिकता कहलाता है। सभी अक्रिस्टलीय पदार्थ तथा घनीय समुदाय से सम्बंधित क्रिस्टलीय ठोस समदैशिक होते हैं।

यदि ऊष्मा, विद्युत चालकता, कठोरता, अपवर्तनांक, तनन आदि गुणों को क्रिस्टलीय पदार्थ में अलग अलग दिशाओं में मापा जाता है तो उसके मान भिन्न–भिन्न प्राप्त होते हैं। ये पदार्थ विषमदैशिक कहलाते हैं। सभी क्रिस्टलीय पदार्थों की प्रकृति विषमदैशिक होते हैं।

क्रिस्टल संरचना

(1) क्रिस्टल– क्रिस्टल वह पिंड होता है जो कि एक निश्चित ज्यामितीय आकृति के लिए आवश्यक समतल पृष्ठों से घिरा हो , और जो अवयवी कणों की आन्तरिक व्यवस्था स्पष्ट कर सके।

(2) फलक – वे पृष्ठ जिनसे क्रिस्टल बंधा होता है, फलक कहलाते हैं,एक धनीय क्रिस्टल के छः फलक होते हैं।

(3) किनारा– जिस रेखा पर दो फलक मिलते हैं अर्थात् दो निकटवर्ती फलकों का प्रतिच्छेदन किनारा बनाता है। एक घनीय क्रिस्टल में **कुल** 12 किनारे होते हैं।

(4) अतंराफलक कोण – किसी क्रिस्टल के दो फलकों के बीच बना कोण अंतराफलक कोण कहलाता है।

(5) धन कोण – वह कोण जिस पर दो से अधिक फलक एक दूसरे को काटते हैं, धन कोण कहलाता है।

त्रिविम जालक

एक क्रिस्टल में परमाणुओं, आयनों अथवा अणुओं की आपेक्षिक स्थिति सामान्यतया बिन्दुओं द्वारा व्यक्त की जाती है। इन बिन्दुओं द्वारा एक निश्चित ज्यामितीय रचना का निर्माण होता है जिसे जालक कहते हैं। त्रिविम में इन बिन्दुओं की क्रमिक व्यवस्थित रचना त्रिविम जालक कहलाती हैं।

एकक कोष्टिका या इकाई सैल

अतः एकक कोष्ठिका वह इकाई है जिसे त्रिविम में बार–बार दोहराने पर क्रिस्टल की बाह्य संरचना प्राप्त होती है।

त्रिविम जालकों के प्रकार

त्रिविम जालकों को निम्नलिखित चार भागों में **विभाजित किया गया है** –

सरल जालक – **ऐसे जालक जिनमे** अवयवी **कण** एकक कोष्ठिका के कोनों पर स्थित हो, सरल जालक कहलाते हैं। एक कोने के कण के एकक कोष्ठिका में केवल 1/8 भाग होगा। घनीय संरचना के 8 कोने होते हैं अतः सम्पूर्ण घनीय एकक कोष्ठिका में कणों की संख्या 1 होगी।

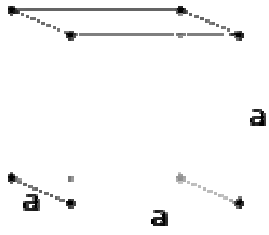
क्रिस्टल समूह एवं विभिन्न प्रारूपों के त्रिविम जालक

क्रम संख्या	क्रिस्टल समूह	विभिन्न त्रिविम जालकों का वितरण	विभिन्न त्रिविम जालकों की संख्या
1.	घनीय	सरल, कायकेन्द्रीय, तथा फलक केन्द्रीय	3
2.	चतुष्कोणीय	सरल तथा कायकेन्द्रीय	2
3.	समचतुर्भुजी	सरल, बेस–केन्द्रीय, कायकेन्द्रीय तथा फलक–केन्द्रीय	4
4.	एकनताक्ष	सरल तथा बेस–केन्द्रीय	2
5.	त्रिनताक्ष	सरल	1
6.	षट्कोण	बेस–केन्द्रीय	1
7.	त्रिकोणीय	सरल	1
		कुल	**14**

बेस–केन्द्रीय जालक– वे जालक जिनमें अवयवी कण एकक कोष्ठिका के कोनों के अतिरिक्त समान्तर फलकों के केन्द्रों पर स्थित होते हैं, **को** बेस केन्द्रीय जालक कहलाते हैं।

एकक कोष्ठिका में कणों की संख्या **8x1/8+2x1/2 = 2**

समान्तर तलों के केन्द्र का कण दो एकक कोष्ठिकाओं में सम्मिलित है।

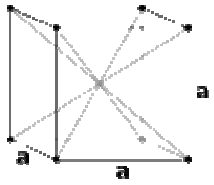


बेस–केन्द्रीय जालक

कायकेन्द्रीय जालक – वे जालक जिनमें अवयवी कण एकक कोष्ठिका के कोनों के **अलावा** एकक कोष्ठिका के केन्द्रों पर स्थित होता है, कायकेन्द्रीय जालक अथवा अन्तः केन्द्रीय जालक कहलाता है।

एकक कोष्ठिका में कणों की संख्या **8x1/8+1 = 2**

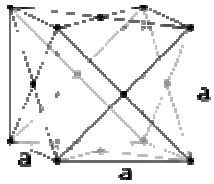
केन्द्र का कण केवल उसी एकक कोष्ठिका का होता है।



कायकेन्द्रीय जालक

फलक केन्द्रीय जालक – वे जालक जिनमें अवयवी कण एकक कोष्ठिका के कोनों के **अलावा** प्रत्येक फलक के केन्द्र पर भी स्थित होते हैं, फलक केन्द्रीय जालक कहलाते हैं।

एकक कोष्ठिका में कणों की संख्या **8x1/8+6x1/2 = 4**



फलक केन्द्रीय जालक

जालक तल

एक क्रिस्टल में उपस्थित दो बिन्दुओं (अवयवी कणों) से एक सीधी रेखा खींची जाती है तो वह रेखा समान दूरी पर अन्य समान बिन्दुओं से गुजरती है। **अलग अलग** दिशाओं में ये रेखाएँ तल का निर्माण करती है। क्रिस्टल संरचना को इन तलों के रूप में भी देखा जा सकता है। **इन तलों को जालक तल कहते है।**

क्रिस्टल में सामान्य फलक उस जालक तल को माना जाता है जिसमें बिन्दुओं की संख्या अधिकतम हो।

क्रिस्टल विज्ञान के नियम

क्रिस्टल विज्ञान मुख्य **नियम निम्न हैं** –

अन्तराफलक कोण की स्थिरता का नियम

इस नियम के अनुसार एक पदार्थ के विभिन्न क्रिस्टलों के संगत फलकों के मध्य कोण या अन्तराफलक कोण हमेशा स्थिर रहता है। चाहें क्रिस्टल का विकास किसी भी परिस्थिति में हुआ हो**, इस नियम को सबसे पहले स्टेनो ने दिया** अतः इसे स्टेनो नियम भी कहते हैं।

परिमेय घातांक का नियम

"एक क्रिस्टल के **अलग अलग** फलकों द्वारा क्रिस्टलोग्राफिक अक्ष पर बनाये गये अन्तः खण्ड या तो अनन्त होते हैं यह उनके छोटे परिमेय गुणज होते हैं।" **इस नियम को** परिमेय घातांक का नियम **कहते हैं** । **इस नियम के द्वारा** किसी क्रिस्टल में अणुओं की व्यवस्था को **प्रदर्शित करते हैं** ।

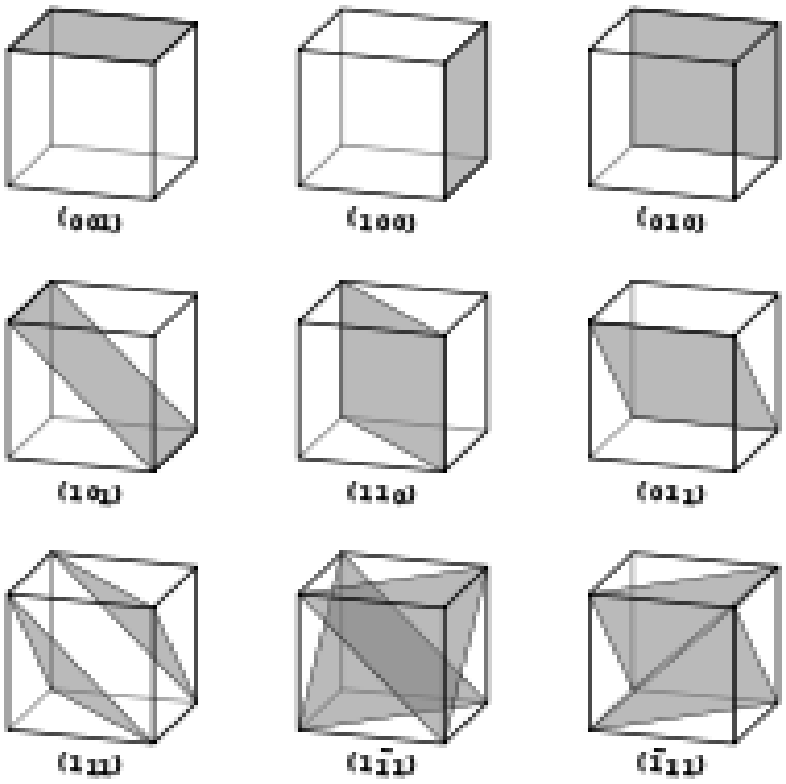
क्रिस्टलोग्राफिक अक्ष

किसी क्रिस्टल की ज्यामिति को व्यक्त करने के लिये तीन अक्षों की **जरुरत** होती है, ये तीनों अक्ष क्रिस्टल के सममिति अक्षों में से स्वेच्छा से **होने चाहिए**, परन्तु इन अक्षों तथा क्रिस्टल के लाक्षणिक गुणों **का आपस में** सम्बन्ध होना आवश्यक है। ये अक्ष क्रिस्टलोग्राफिक अक्ष कहलाते हैं।

क्रिस्टल के फलक एवं उनके प्रतीक या क्रिस्टल प्रतीक प्रणाली

किसी क्रिस्टल के फलक व क्रिस्टलीय अक्षों में सम्बन्ध बताने की संक्षिप्त प्रणाली को क्रिस्टलीय प्रतीक प्रणाली **कहा जाता है** । प्रतीक लिखने **के लिए अलग अलग प्रणालियाँ प्रचलित हैं जिनमे वाइस और मिलर प्रमुख हैं** ।

वाइस की पैरामीटर पद्धति– फलक द्वारा केन्द्र से क्रिस्टलीय अक्षों पर प्रतिच्छेदित दूरियों के अनुपात को क्रिस्टल फलक के वाइस पैरामीटर कहते हैं। वाइस की पैरामीटर पद्धति में क्रिस्टल में एक फलक चुना जाता है जिसके क्रिस्टलोग्राफिक अक्ष पर काटे गये अन्तःखण्डों को एकांक लम्बाई का माना जाता है। इस चयनित फलक को एकांक फलक कहते हैं। । मिलर सूचकांक पद्धति या मिलर सूचकांक पद्धति के अनुसार **वाइस** प्रतीक के व्युत्क्रम को छोटी से छोटी संख्या से गुना करके पूर्ण संख्या प्राप्त कर लेते हैं , मिलर अंक कहलाते हैं .



घनीय जालक तल में मिलर सूचकांक

क्रिस्टलों में सममिति

यह क्रिस्टलों का एक लाक्षणिक गुण होता है। यदि किसी क्रिस्टल पर कुछ ज्यामितीय संक्रिया, जैसे एक अक्ष पर घूर्णन, क्रिस्टल के तलों से परावर्तन आदि किये जाते हैं तो क्रिस्टल की दिखावट में कोई अन्तर नहीं आता। अतः क्रिस्टलों में ज्यामितीय सममिति पायी जाती है। सममिति तत्वों के रूप में व्यक्त की जाती हैं। सममिति तत्व निम्नलिखित होते हैं।

सममिति तल– वह काल्पनिक तल जो क्रिस्टल को ऐसे दो भागों में विभाजित करें कि एक भाग दूसरे भाग का दर्पण प्रतिबिम्ब हो सममिति तल कहलाता है।

(1) आयताकार सममिति तल– इस प्रकार के तल घनीय क्रिस्टल को दो आयताकार भागों में बाँटते हैं जो कि दूसरे के समतल दर्पण प्रतिबिम्ब होते हैं ये आमने सामने के दोनों फलकों के किनारों के मध्य बिन्दुओं को मिलाने से प्राप्त होते हैं।

(2) विकर्ण सममिति तल– घन के विकर्णतः किनारों को मिलाने से जो तल बनते हैं उन्हें विकर्ण सममिति तल कहा जाता है। यह तल घन को दो प्रिज्मों में बाँटता है जो कि एक दूसरे के समतल दर्पण प्रतिबिम्ब हैं।

सममिति अक्ष– क्रिस्टल के केन्द्र से गुजरने वाली वह काल्पनिक अक्ष जिस पर यदि क्रिस्टल को घुमाया जाये तो एक पूर्ण घूर्णन में अर्थात् 360^0 घुमाने पर एक से अधिक बार क्रिस्टल दिक् में एक सा दिखाई देता है, सममिति अक्ष कहलाती हैं।

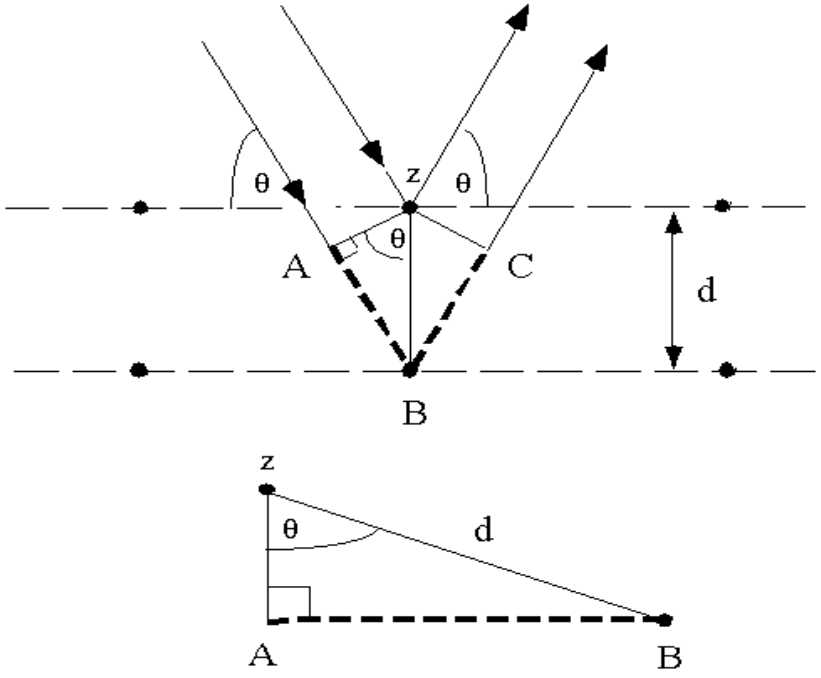
सममिति केन्द– क्रिस्टल के अन्दर वह बिन्दु जिससे होकर यदि कोई रेखा खींची जाती है तो वह क्रिस्टल की सतह को दोनों ओर समान दूरी पर काटती है। सममिति केन्द्र कहलाता है। एक क्रिस्टल में एक से अधिक

सममिति तल या सममिति अक्ष हो सकते हैं जबकि एक क्रिस्टल में सममिति केन्द्र एक से अधिक नहीं होता।

एक घनीय क्रिस्टल में 9 सममिति तल, 13 सममिति अक्ष तथा एक सममिति केन्द्र कुल, 23 सममिति तत्त्व होते हैं।

ब्रैग समीकरण: ब्रैग के अनुसार क्रिस्टल में परमाणुओ के समतलों का व्यवहार आदर्श परावर्तकों के समान ही होता है , इस सिदांत के अनुसार क्रिस्टल समतलों द्वारा बहुल परिवर्तन व्यतिकरण परिघटना के कारण ही

ब्रैग प्रभाव के लिए आवश्यक है $\lambda \leq 2\,d$



दोनों किरणों के मध्य पथानंतर = (AB+BC) होगा

$\frac{AB}{BZ}$=Sinθ, $\frac{CB}{BZ}$=Sinθ

चूँकि BZ = d अत: CB= d Sinθ

इस प्रकार = (AB+BC)= d Sinθ + d Sinθ =2d Sinθ

संपोषि व्यतिकरण की शर्त के अनुसार

पथानंतर = nλ

nλ= 2d Sinθ

बहुचयनात्मक प्रश्न

1. निम्न में से आभासी या छद्म ठोस का चुनाव करिए

   (i) CaF_2 (ii) काँच (iii) NaCl (iv) उपरोक्त सभी

2. निम्न ठोसों में से उच्चतम गलनांक किसके द्वारा प्रदर्शित किया जाता है

   (i) सहसंयोजी ठोस (ii) आयनिक ठोस(iii) छद्म ठोस(iv) आण्विक ठोस

3. सोडियम क्लोराइड निम्न में से किसका उदाहरण है

   (i) सह–संयोजक ठोस का (ii) आयनिक ठोस का

   (iii) आण्विक ठोस का (iv) धात्विक ठोस का

4. प्रक्कथन (Assertion) : क्रिस्टलीय ठोसों की लघु परास कोटि के होते हैं

   कारण (Reason) : अक्रिस्टलीय ठोसों की कोटि दीर्घ परास होती है

   (a) प्रक्कथन व कारण दोनों सही हैं एवं कारण प्रक्कथन का सही स्पष्टीकरण है

   (b) प्रक्कथन व कारण दोनों सही हैं और कारण प्रक्कथन का सही स्पष्टीकरण नहीं है

   (c) प्रक्कथन सही है परन्तु कारण गलत कथन है

   (d) प्रक्कथन व कारण दोनों गलत कथन है

   (e) प्रक्कथन गलत है लेकिन कारण सही है

5. निम्न में से कौन विषमदैशिकता प्रदर्शित की जाती है

(i) पेपर (ii) बेरियम क्लोराइड (iii) लकड़ी (iv) काँच

6. विभिन्न क्रिस्टल तंत्रों में जालक व्यवस्थाओं की कुल संख्या का मान है

(i) 8 (ii) 7 (iii) 3 (iv) 14

7. षट्कोणीय बन्द गठित व्यवस्था में आयनों का वितरण किस व्यवस्था के द्वारा दिखाया जाता है

(i) ABCABA ..... (ii) ABCABC .....

(iii) ABABA..... (iv) ABBAB .....

8. (i) अन्तः केन्द्रित घन इकाई सेल में एवं (ii) फलक केन्द्रित घन इकाई सेल में, अन्तर्विष्ट गोलकों की संख्या का मान है

(a) (i) में 2 और (ii) में 4 (b) (i) में 3 और (ii) में 2

(c) (i) में 4 और (ii) में 2 (d) (i) में 2 और (ii) में 3

9. फ्लोराइट संरचना में Ca^{2+} आयनों की समन्वय संख्या होनी चाहिए

(i) 4 (ii) 6 (iii) 8 (iv) 2

10. पौटेशियम किस जालक में क्रिस्टलित होता है

(i) फलक–केन्द्रित घनाकृति जालक में

(ii) अन्तः केन्द्रित घनाकृति जालक में

(iii) साधारण घनाकृति जालक में

(iv) समचतुर्भुजी जालक में

11. यदि CaF_2 में Ca^{2+} की समन्वय संख्या का मान 8 है तो F^- आयन की समन्वय संख्या का मान होगा

(i) 3 (ii)6 (iii) 4 (iv) 8

12. घनीय सघन संकुलन में बंद संकुलित परमाणु तथा चतुष्फलकीय छिद्र का अनुपात होगा

(i) 1:1 (ii) 1:2 (iii) 1:3 (iv) 2:1

13. **सोडियम क्लोराइड** की संरचना के बारे में निम्न में से कौनसा कथन सही नहीं है

(i) Cl^- आयन **की** fcc व्यवस्था **होती है**

(ii) Na^+ आयन की समन्वय संख्या 4 होती है

(iii) Cl^- आयन की समन्वय संख्या 6 होती है

(iv) प्रत्येक इकाई सेल में 4 NaCl अणु होते हैं

14. निम्न में से किसकी सामान्य स्पाइनल संरचना **होगी**

(i) CsCl (ii) CaF_2 (iii) FeO (iv) $MgAl_2O_4$

15. **सोडियम क्लोराइड** क्रिस्टल की संरचना **होगी**

(i) फलक केन्द्रित घनीय (fcc) (ii) अंतःकेन्द्रित घनीय (bcc)

(iii) (a) तथा (b) दोनों (iv) उपरोक्त में से कोई नहीं

16. **जिंक सल्फाइड** की संरचना है

(i) अंतः केन्द्रित घनीय (b) फलक केन्द्रित घनीय

(iii) सरल घन (d) फ्लोराइट संरचना