

INORGANIC, ORGANIC AND PHYSICAL CHEMISTRY - II

18K2CH03

UNIT – I

CHEMICAL BONDING

QUESTIONS

Two marks

1. What is an ionic bond.
2. Define lattice energy.
3. What is polarisation.
4. Give the limitations of valence bond theory.
5. What is meant by bonding and anti-bonding orbitals .
6. Write the criteria for forming molecular orbitals.
7. Sketch M.O diagram for He_2 .
8. What is meant by hybridization
9. Write the hybridization for PCl_5 and BF_3
10. Draw the structure of H_3O^+ and SF_4 .

Five marks

1. Discussion the formation of ionic bonds.
2. State and explain Fajan's rules.
3. Discuss the formation of H_2 molecule on the basis of VB theory.
4. Sketch M.O. diagram for O_2 molecule. Explain.
5. Discuss the hybridization of atomic orbitals.

Ten marks

1. How lattice energy can be calculated using Born Haber cycle.

2. Describe molecular orbital theory.
3. Explain the shapes of NH_3 , H_3O^+ and ClF_3 molecules on the basis of VSEPR theory.

IONIC BOND

An ionic bond is formed by the complete transference of one or more electrons from the outer energy shell (valence-shell) of one atom to the outer energy shell of the other atom. The atom from which the electrons are transferred i.e., the atom which loses the electrons, acquires a positive charge and becomes cation. The atom which gains the electrons acquires a negative charge and becomes anion. The electrostatic attraction between the oppositely charged ions results in the formation of an ionic bond or electrovalent bond between the two atoms and the compounds are called ionic compounds or electrovalent compounds.

Factors Influencing the Formation of Ionic Bond:

1. Ionization energy:

The lesser the ionization energy, the greater is the ease of the formation of a cation.

2. Electron affinity:

The higher the energy released during this process, the easier will be the formation of an anion. Thus, low ionization energy of a metal atom and high electron affinity of a non-metal atom facilitate the formation of an ionic bond between them.

3. Lattice Energy:

The higher the lattice energy, the greater is the tendency of the formation of an ionic bond. The higher the charges on the ions and smaller the distance between them, the greater is the force of attraction between them.

Lattice Energy:

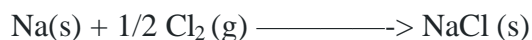
When a cation and an anion get attracted because of having opposite charge, there is a release of energy and the amount of energy released is known as lattice Energy. The value for lattice energy will be negative. Its values are usually expressed with the unit kJ/mol.

Born – Haber cycle-

Max Born and Fritz Haber proposed a thermodynamic cycle which relates the lattice energy of crystal to the other thermochemical data such as sublimation energy (the energy required to convert solid metal ion to gaseous atom, denoted by (ΔH_{sub})), dissociation energy (the energy required to convert gaseous molecule to gaseous atom denoted by D), ionisation

energy(I), electron affinity(E) and heat of formation of crystal (H). This cycle is known as 'Born Haber cycle'.

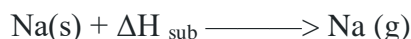
The energy terms involved in building a crystal lattice such as sodium chloride may be taken in steps the elements in their standard state are converted to gaseous atoms, then to ions and finally converted into crystal lattice.



The overall process takes place in following steps-

i) Conversion of metallic sodium into gaseous sodium atoms-

First of all solid sodium atom is converted into gaseous state. The energy required for the conversion of one mole of solid sodium to gaseous sodium is called enthalpy of sublimation (ΔH_{sub}).



ii) Dissociation of chlorine molecules into chlorine atoms-

The energy required to convert gaseous chlorine molecule to atoms is called enthalpy of dissociation (D).



iii) Conversion of gaseous sodium atom into sodium ion –

The amount of energy required to convert one mole of gaseous sodium atom into sodium ion in gaseous state is called ionisation energy.



iv) Conversion of gaseous chlorine atom into gaseous chloride ion

The amount energy released during the conversion of one mole of gaseous chlorine atom into gaseous chloride ion is known as electron gain enthalpy and represented by E_A .

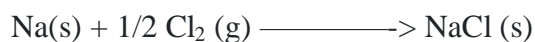


v) Combination of oppositely charged ions to form a solid crystal-

Na^+ and Cl^- attract each other and form solid NaCl crystal. The amount of energy released when one mole of solid crystalline compound is obtained from gaseous ions is called lattice energy (U).

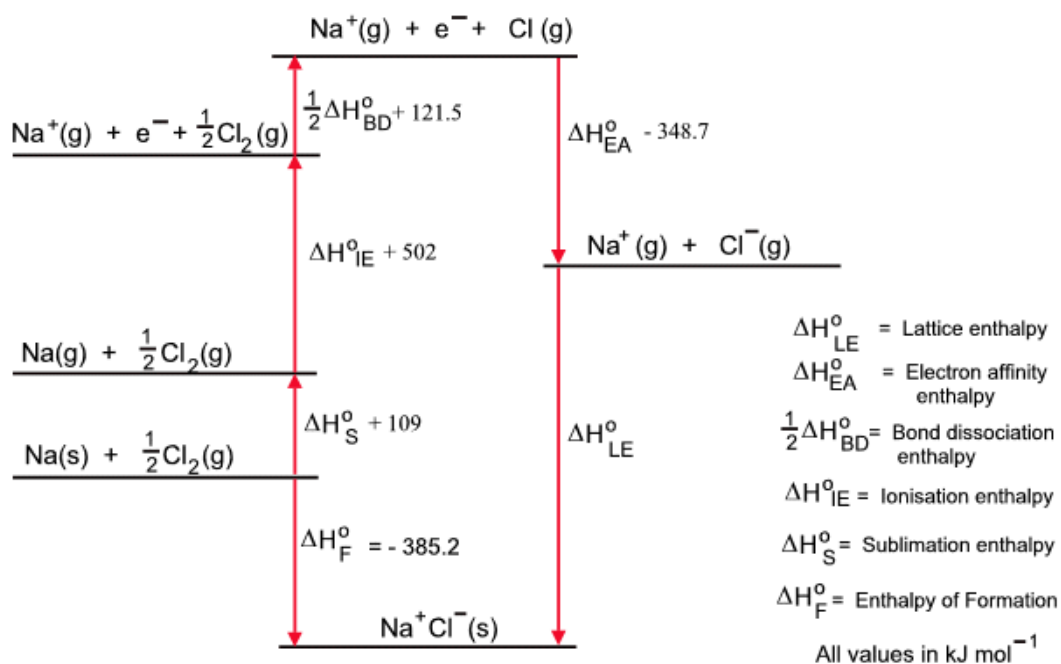


The total reaction is,



The enthalpy change for the above reaction is called enthalpy of formation($\Delta_f H$).

These steps are represented in the form of 'Born – Haber cycle'.



Born-Haber Cycle for Sodium Chloride

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}} + D/2 + IE + E_A + U$$

Applications of Born – Haber cycle-

- It can be used to determine electron gain enthalpy, ionisation energy and lattice energy.
- It can be used to explain the stability of molecules.

Fajan's rule

Fajan's rules were developed based on the concept: **"the greater the polarization of anion, the greater is the covalent nature"**. There are two factors which are crucial in deciding the extent of polarization as mentioned below.

i) Polarizing power of cation:

The ability of a cation to polarize the anion is referred to as polarizing power. It is directly proportional to the charge density, which in turn is directly related to the charge on cation, while inversely related to the size of anion.

The polarizing power increases with increase in the size of cation i.e. smaller cations are very effective in the polarization of anion.

ii) The polarizability of an anion:

It is the tendency of an anion to undergo polarization. It indicates the easiness with which an anion undergoes distortion in presence of a cation. It is directly proportional to the size as well as the negative charge on the anion.

Base on above discussions now we can write Fajan's rules.

FAJAN'S RULES

Rule-1: The smaller the cation or the smaller the anion, the greater is the covalent nature of an ionic compound.

Rule-2: The greater the charge on either cation or anion, the greater is the covalent nature of an ionic compound.

Rule-3: The ionic compound containing cations with octet configuration have greater ionic nature while those containing cations with pseudo-octet configuration have appreciable covalent character.

CONSEQUENCES OF POLARIZATION

Due to polarization of anion and the increase in covalent nature, the ionic compounds exhibit abnormal behavior as mentioned below.

1) Solubility in non-polar solvents:

It is observed that the ionic compounds with covalent nature are appreciably soluble in the non-polar solvents with low dielectric constants.

2) Low melting points:

The melting points of ionic compounds with covalent character are less than anticipated.

3) Stability:

Due to polarization, the anions may undergo easy oxidation when exposed to certain conditions. The polyatomic oxyanions like carbonates, sulfates, etc. are distorted very easily in presence of cations with greater polarizing power and therefore are decomposed very easily upon heating.

1.2 COVALENT BOND

Valence Bond Theory (VBT)

This theory focuses on the concepts of electronic configuration, atomic orbitals (and their overlapping) and the hybridization of these atomic orbitals. Chemical bonds are formed from the overlapping of atomic orbitals wherein the electrons are localized in the corresponding bond region.

The valence bond theory also goes on to explain the electronic structure of the molecules formed by this overlapping of atomic orbitals. It also emphasizes that the nucleus of one atom in a molecule is attracted to the electrons of the other atoms.

Postulates of Valence Bond Theory

The important postulates of the valence bond theory are listed below.

Covalent bonds are formed when two valence orbitals (half-filled) belonging to two different atoms overlap on each other. The electron density in the area between the two bonding atoms increases as a result of this overlapping, thereby increasing the stability of the resulting molecule.

The presence of many unpaired electrons in the valence shell of an atom enables it to form multiple bonds with other atoms. The paired electrons present in the valence shell do not take part in the formation of chemical bonds as per the valence bond theory.

Covalent chemical bonds are directional and are also parallel to the region corresponding to the atomic orbitals that are overlapping.

Sigma bonds and pi bonds differ in the pattern that the atomic orbitals overlap in, i.e. pi bonds are formed from sidewise overlapping whereas the overlapping along the axis containing the nuclei of the two atoms leads to the formation of sigma bonds. It can be noted that sigma bonds involve the head-to-head overlapping of atomic orbitals whereas pi bonds involve parallel overlapping.

Number of Orbitals and Types of Hybridization

According to VBT theory the metal atom or ion under the influence of ligands can use its (n-1)d, ns, np, or ns, np, nd orbitals for hybridization to yield a set of equivalent orbitals of definite geometry such as octahedral, tetrahedral, square planar and so on. These hybrid orbitals are allowed to overlap with ligand orbitals that can donate electron pairs for bonding.

Coordination Number Type of Hybridisation Distribution of Hybrid Orbitals in Space

4	sp^3	Tetrahedral
4	dsp^2	Square planar
5	sp^3d	Trigonalbipyramidal
6	sp^3d^2	Octahedral
6	d^2sp^3	Octahedral

Applications of Valence Bond Theory

The maximum overlap condition which is described by the valence bond theory can explain the formation of covalent bonds in several molecules.

This is one of its most important applications. For example, the difference in the length and strength of the chemical bonds in H₂ and F₂ molecules can be explained by the difference in the overlapping orbitals in these molecules.

The covalent bond in an HF molecule is formed from the overlap of the 1s orbital of the hydrogen atom and a 2p orbital belonging to the fluorine atom, which is explained by the valence bond theory.

Limitations of Valence Bond Theory

The shortcomings of the valence bond theory include

Failure to explain the tetra valence exhibited by carbon.

No insight offered on the energies of the electrons.

The theory assumes that electrons are localized in specific areas.

It does not give a quantitative interpretation of the thermodynamic or kinetic stabilities of coordination compounds.

No distinction between weak and strong ligands.

No explanation for the colour exhibited by coordination compounds.

Molecular Orbital Theory

What is Molecular Orbital Theory?

The Molecular Orbital Theory (MOT) is a theory on chemical bonding developed at the beginning of the twentieth century by F. Hund and R. S. Mulliken to describe the structure and properties of different molecules. The valence-bond theory failed to adequately explain how certain molecules contain two or more equivalent bonds whose bond orders lie between that of a single bond and that of a double bond, such as the bonds in resonance-stabilized molecules. This is where the molecular orbital theory proved to be more powerful than the valence-bond theory (since the orbitals described by the MOT reflect the geometries of the molecules to which it is applied).

The key features of the molecular orbital theory are listed below.

The total number of molecular orbitals formed will always be equal to the total number of atomic orbitals offered by the bonding species.

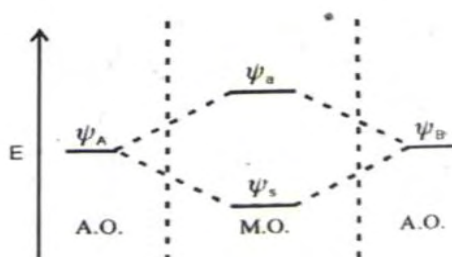
There exist different types of molecular orbitals viz; bonding molecular orbitals, anti-bonding molecular orbitals, and non-bonding molecular orbitals. Of these, anti-bonding molecular orbitals will always have higher energy than the parent orbitals whereas bonding molecular orbitals will always have lower energy than the parent orbitals.

The electrons are filled into molecular orbitals in the increasing order of orbital energy (from the orbital with the lowest energy to the orbital with the highest energy).

The most effective combinations of atomic orbitals (for the formation of molecular orbitals) occur when the combining atomic orbitals have similar energies.

In simple terms, the molecular orbital theory states that each atom tends to combine together and form molecular orbitals. As a result of such arrangement, electrons are found in various atomic orbitals and they are usually associated with different nuclei. In short, an electron in a molecule can be present anywhere in the molecule.

Molecular orbital theory approximation of the molecular orbitals as linear combinations of atomic orbitals can be illustrated as follows.



Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)

Molecular orbitals can generally be expressed through a linear combination of atomic orbitals (abbreviated to LCAO). These LCAOs are useful in the estimation of the formation of these orbitals in the bonding between the atoms that make up a molecule.

The Schrodinger equation used to describe the electron behaviour for molecular orbitals can be written in a method similar to that for atomic orbitals.

It is an approximate method for representing molecular orbitals. It's more of a superimposition method where constructive interference of two atomic wave functions produces a bonding molecular orbital whereas destructive interference produces non-bonding molecular orbital.

Conditions for Linear Combination of Atomic Orbitals

The conditions that are required for the linear combination of atomic orbitals are as follows:

Same Energy of Combining Orbitals

The atomic orbitals combining to form molecular orbitals should have comparable energy. This means that 2p orbital of an atom can combine with another 2p orbital of another atom but 1s and 2p cannot combine together as they have appreciable energy difference.

Same Symmetry about Molecular Axis

The combining atoms should have the same symmetry around the molecular axis for proper combination, otherwise, the electron density will be sparse. For e.g. all the sub-orbitals of 2p have the same energy but still, 2pz orbital of an atom can only combine with a 2pz orbital of another atom but cannot combine with 2px and 2py orbital as they have a different axis of symmetry. In general, the z-axis is considered as the molecular axis of symmetry.

Proper Overlap between Atomic Orbitals

The two atomic orbitals will combine to form molecular orbital if the overlap is proper. Greater the extent of overlap of orbitals, greater will be the nuclear density between the nuclei of the two atoms.

The condition can be understood by two simple requirements. For the formation of proper molecular orbital, proper energy and orientation are required. For proper energy, the two atomic orbitals should have the same energy and for the proper orientation, the atomic orbitals should have proper overlap and the same molecular axis of symmetry.

The space in a molecule in which the probability of finding an electron is maximum can be calculated using the molecular orbital function. Molecular orbitals are basically mathematical functions that describe the wave nature of electrons in a given molecule.

These orbitals can be constructed via the combination of hybridized orbitals or atomic orbitals from each atom belonging to the specific molecule. Molecular orbitals provide a great model via the molecular orbital theory to demonstrate the bonding of molecules.

Types of Molecular Orbitals

According to the molecular orbital theory, there exist three primary types of molecular orbitals that are formed from the linear combination of atomic orbitals. These orbitals are detailed below.

Anti Bonding Molecular Orbitals

The electron density is concentrated behind the nuclei of the two bonding atoms in anti-bonding molecular orbitals. This results in the nuclei of the two atoms being pulled away from each other. These kinds of orbitals weaken the bond between two atoms.

Non-Bonding Molecular Orbitals

In the case of non-bonding molecular orbitals, due to a complete lack of symmetry in the compatibility of two bonding atomic orbitals, the molecular orbitals formed have no positive or negative interactions with each other. These types of orbitals do not affect the bond between the two atoms.

Formation of Molecular Orbitals

An atomic orbital is an electron wave; the waves of the two atomic orbitals may be in phase or out of phase. Suppose Ψ_A and Ψ_B represent the amplitude of the electron wave of the atomic orbitals of the two atoms A and B.

Case 1: When the two waves are in phase so that they add up and amplitude of the wave is $\Phi = \Psi_A + \Psi_B$

Case 2: when the two waves are out of phase, the waves are subtracted from each other so that the amplitude of the new wave is $\Phi' = \Psi_A - \Psi_B$

Characteristics of Bonding Molecular Orbitals

The probability of finding the electron in the internuclear region of the bonding molecular orbital is greater than that of combining atomic orbitals.

The electrons present in the bonding molecular orbital result in the attraction between the two atoms.

The bonding molecular orbital has lower energy as a result of attraction and hence has greater stability than that of the combining atomic orbitals.

They are formed by the additive effect of the atomic orbitals so that the amplitude of the new wave is given by $\Phi = \Psi_A + \Psi_B$

They are represented by σ , π , and δ .

Characteristics of Anti-bonding Molecular Orbitals

The probability of finding the electron in the internuclear region decreases in the anti-bonding molecular orbitals.

The electrons present in the anti-bonding molecular orbital result in the repulsion between the two atoms.

The anti-bonding molecular orbitals have higher energy because of the repulsive forces and lower stability.

They are formed by the subtractive effect of the atomic orbitals. The amplitude of the new wave is given by $\Phi' = \Psi_A - \Psi_B$

They are represented by σ^* , π^* , δ^*

The energy levels of bonding molecular orbitals are always lower than those of anti-bonding molecular orbitals. This is because the electrons in the orbital are attracted by the nuclei in the case of bonding Molecular Orbitals whereas the nuclei repel each other in the case of the anti-bonding Molecular Orbitals.

Difference between Bonding and Antibonding Molecular Orbital

Molecular orbitals formed by the additive effect of the atomic orbitals is called bonding molecular orbitals. Molecular orbitals formed by the subtractive effect of atomic is called anti-bonding molecular orbitals. Probability of finding the electrons is more in the case of bonding molecular orbitals. Probability of finding electrons is less in antibonding molecular orbitals. There is also a node between the anti-bonding molecular orbital between two nuclei where the electron density is zero. These are formed by the combination of + and + and – with – part of the electron waves. These are formed by the overlap of + with – part. The electron density, in the bonding molecular orbital in the internuclear region, is high. As a result, the nuclei are shielded from each other and hence the repulsion is very less. The electron density in the antibonding molecular orbital in the internuclear region is very low and so the nuclei are directly exposed to each other. Therefore the nuclei are less shielded from each other. The bonding molecular orbitals are represented by σ , π , δ . The corresponding anti-bonding molecular orbitals are represented by σ^* , π^* , δ^* . The lowering of the energy of bonding molecular orbital than the combining atomic orbital is called stabilization energy and similarly increase in energy of the anti-bonding molecular orbitals is called destabilization energy.

Features of Molecular Orbital Theory

The atomic orbitals overlap to form new orbitals called molecular orbitals. When two atomic orbitals overlap they lose their identity and form new orbitals called molecular orbitals.

The electrons in the molecules are filled in the new energy states called the Molecular orbitals similar to the electrons in an atom being filled in an energy state called atomic orbitals.

The probability of finding the electronic distribution in a molecule around its group of nuclei is given by the molecular orbital.

The two combining atomic orbitals should possess energies of comparable value and similar orientation. For example, 1s can combine with 1s and not with 2s.

The number of molecular orbitals formed is equal to the number of atomic orbitals combining.

The shape of molecular orbitals formed depends upon the shape of the combining atomic orbitals.

According to the Molecular Orbital Theory, the filling of orbitals takes place according to the following rules:

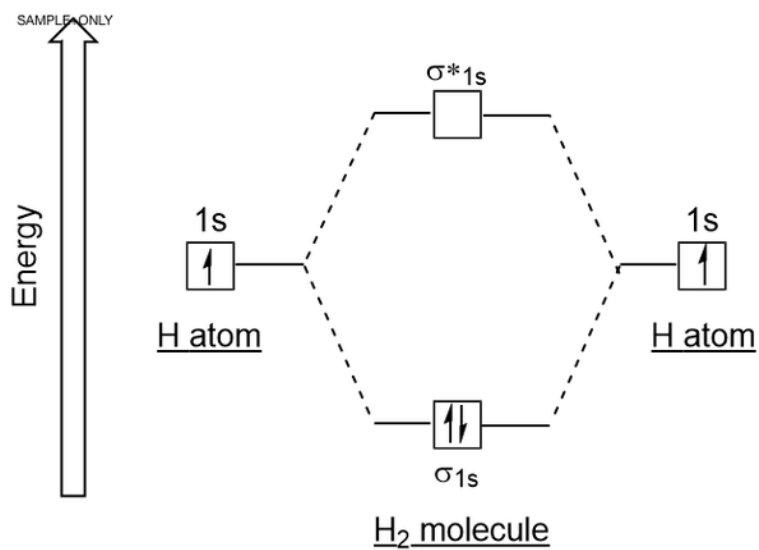
Aufbau's principle: Molecular orbitals are filled in the increasing order of energy levels.

Pauli's exclusion principle: In an atom or a molecule, no two electrons can have the same set of four quantum numbers.

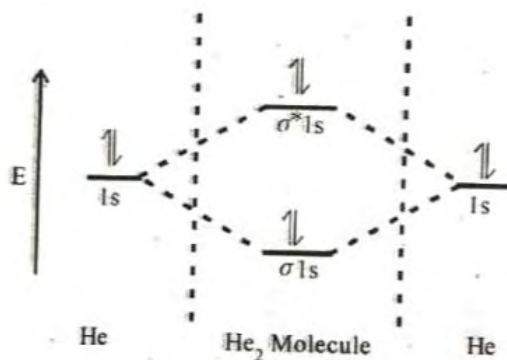
Hund's rule of maximum multiplicity: Pairing of electrons doesn't take place until all the atomic or molecular orbitals are singly occupied.

MOLECULAR ORBITAL DIAGRAMS

H₂:

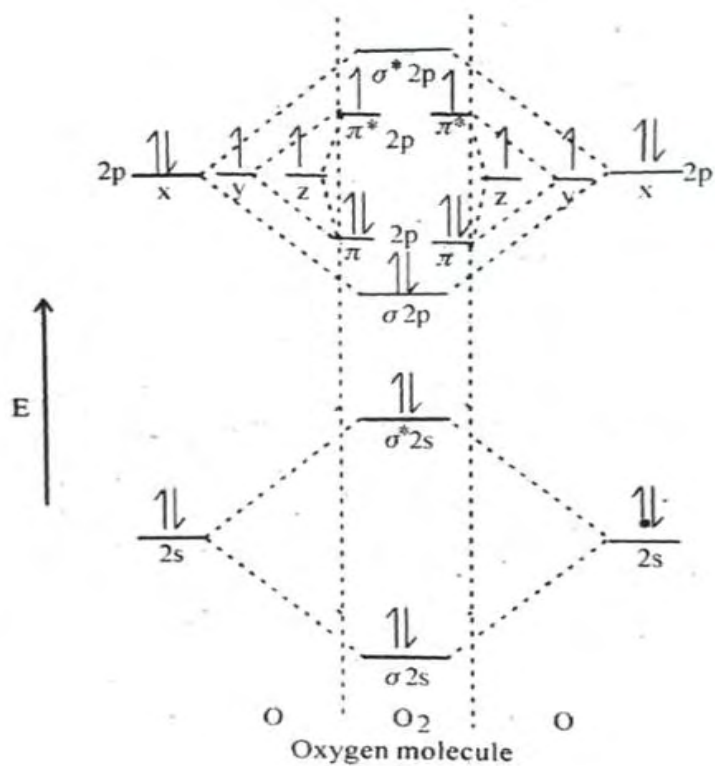


He₂:

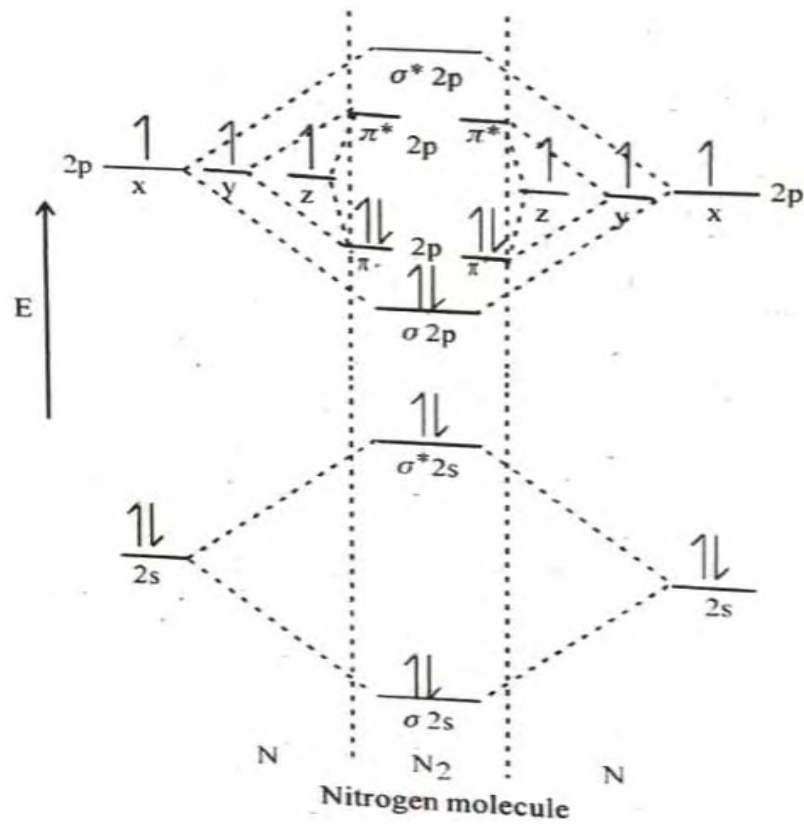


O₂:

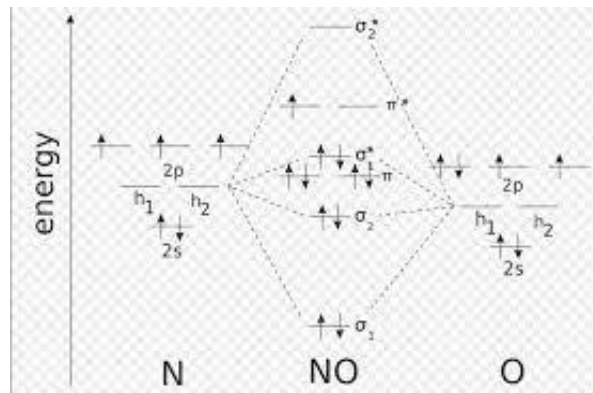
This molecule has twelve electrons, two more than nitrogen - and these extra two are placed in a pair of degenerate π orbitals. The atomic orbitals combine to produce the following molecular orbital diagram:



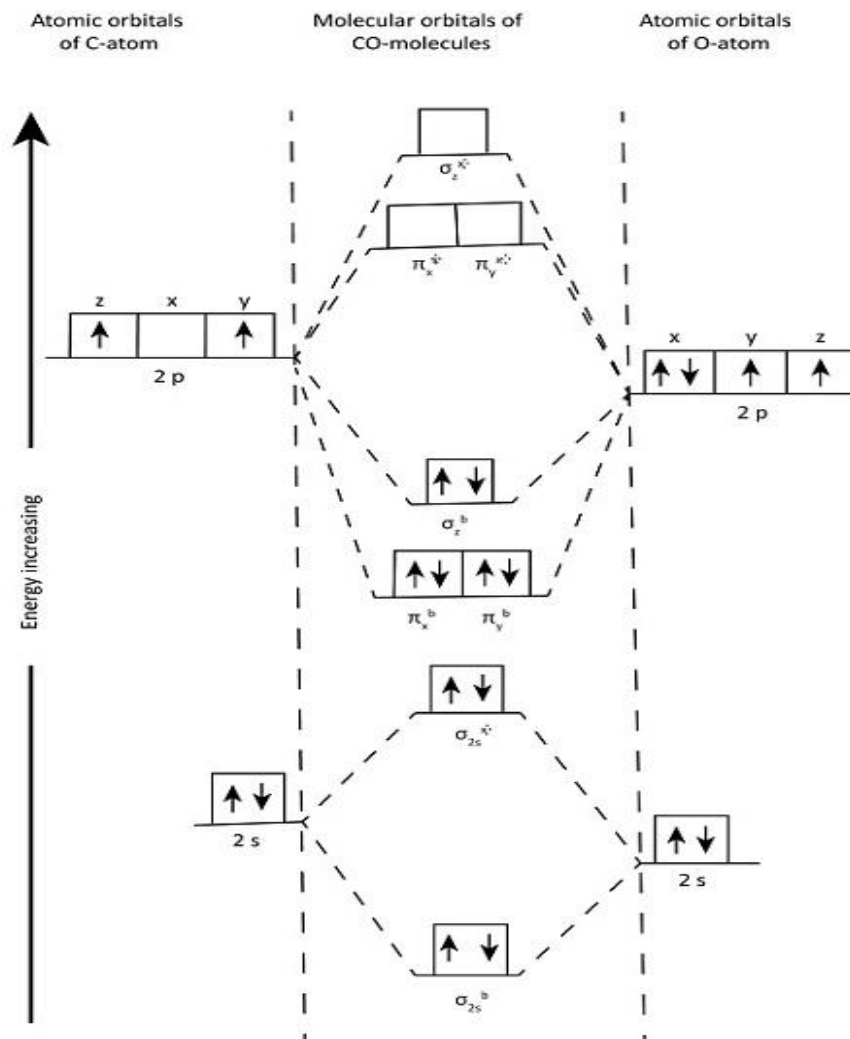
N_2 :



NO:



CO:



Comparison of the above energy level diagram with that for nitrogen - you can see that the 2s level lies lower than p. Here, we are starting to fill the anti-bonding orbitals originating from the p orbital interactions and so the bond order decreases from three to two. The lowest energy arrangement (Hund's rule) - has a single electron, each with parallel spins, in each of the π_{gx} and π_{gy} orbitals. This produces a paramagnetic molecule, with a double bond and has two unpaired electrons.

1.3 HYBRIDIZATION

Hybridization is defined as the concept of mixing two atomic orbitals with the same energy levels to give a degenerated new type of orbitals. This intermixing is based on quantum mechanics. The atomic orbitals of the same energy level can only take part in hybridization and both full filled and half-filled orbitals can also take part in this process, provided they have equal energy.

During the process of hybridization, the atomic orbitals of similar energy are mixed together such as the mixing of two 's' orbitals or two 'p' orbitals or mixing of an 's' orbital with a 'p' orbital or 's' orbital with a 'd' orbital.

Types of Hybridization

Based on the types of orbitals involved in mixing, the hybridization can be classified as sp^3 , sp^2 , sp , sp^3d , sp^3d^2 , sp^3d^3 . Let us now discuss the various types of hybridization, along with their examples.

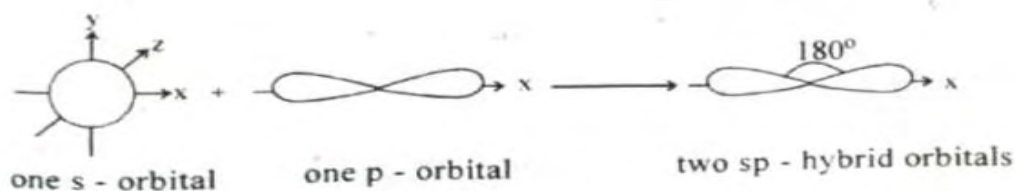
sp hybridization

sp hybridization is observed when one s and one p orbital in the same main shell of an atom mix to form two new equivalent orbitals. The new orbitals formed are called sp hybridized orbitals. It forms linear molecules with an angle of 180°

This type of hybridization involves the mixing of one 's' orbital and one 'p' orbital of equal energy to give a new hybrid orbital known as a sp hybridized orbital.

sp hybridization is also called diagonal hybridization.

Each sp hybridized orbital has an equal amount of s and p character, i.e., 50% s and p character.



Examples of sp Hybridization:

All compounds of beryllium like BeF_2 , BeH_2 , $BeCl_2$

All compounds of carbon-containing triple Bond like C_2H_2 .

sp² Hybridization

sp^2 hybridization is observed when one s and two p orbitals of the same shell of an atom mix to form 3 equivalent orbital. The new orbitals formed are called sp^2 hybrid orbitals.

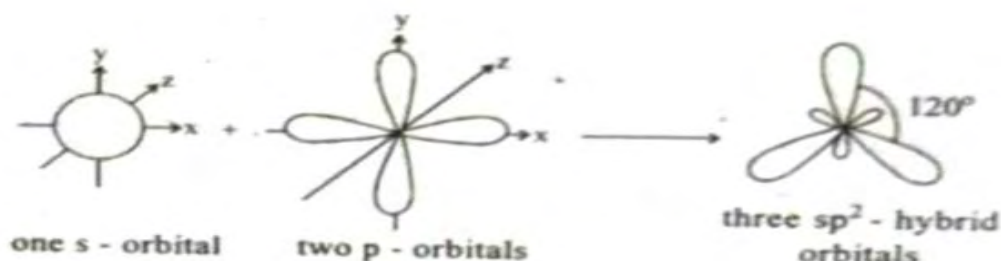
sp^2 Hybridization is also called trigonal hybridization.

It involves mixing of one 's' orbital and two 'p' orbital's of equal energy to give a new hybrid orbital known as sp^2 .

A mixture of s and p orbital formed in trigonal symmetry and is maintained at 120° .

All the three hybrid orbitals remain in one plane and make an angle of 120° with one another. Each of the hybrid orbitals formed has 33.33% s character and 66.66% 'p' character.

The molecules in which the central atom is linked to 3 atoms and is sp^2 hybridized have a triangular planar shape.



Examples of sp^2 Hybridization

All the compounds of Boron i.e. BF_3 , BH_3

All the compounds of carbon containing a carbon-carbon double bond, Ethylene (C_2H_4)

sp^3 Hybridization

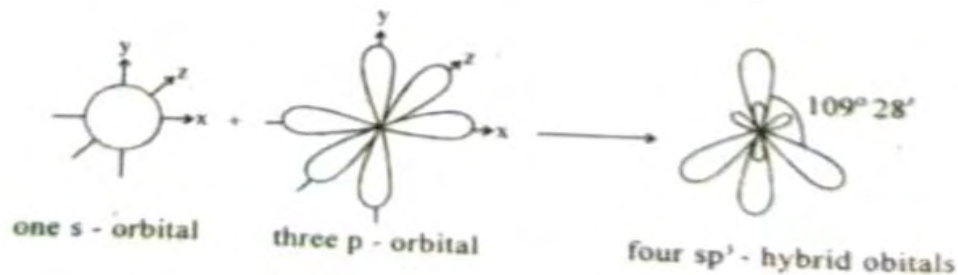
When one 's' orbital and 3 'p' orbitals belonging to the same shell of an atom mix together to form four new equivalent orbital, the type of hybridization is called a tetrahedral hybridization or sp^3 . The new orbitals formed are called sp^3 hybrid orbitals.

These are directed towards the four corners of a regular tetrahedron and make an angle of $109^\circ 28'$ with one another.

The angle between the sp^3 hybrid orbitals is $109^\circ 28'$

Each sp^3 hybrid orbital has 25% s character and 75% p character.

Example of sp^3 hybridization: ethane (C_2H_6), methane.



sp^3d Hybridization

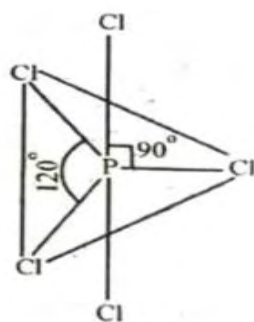
sp^3d hybridization involves the mixing of 3p orbitals and 1d orbital to form 5 sp^3d hybridized orbitals of equal energy. They have trigonal bipyramidal geometry.

The mixture of s, p and d orbital forms trigonal bipyramidal symmetry.

Three hybrid orbitals lie in the horizontal plane inclined at an angle of 120° to each other known as the equatorial orbitals.

The remaining two orbitals lie in the vertical plane at 90 degrees plane of the equatorial orbitals known as axial orbitals.

Example: Hybridization in Phosphorus pentachloride (PCl_5)



sp^3d^2 Hybridization

sp^3d^2 hybridization has 1s, 3p and 2d orbitals, that undergo intermixing to form 6 identical sp^3d^2 hybrid orbitals.

These 6 orbitals are directed towards the corners of an octahedron.

They are inclined at an angle of 90 degrees to one another.

Key Features of Hybridization

Atomic orbitals with equal energies undergo hybridization.

The number of hybrid orbitals formed is equal to the number of atomic orbitals mixing.

It is not necessary that all the half-filled orbitals must participate in hybridization. Even completely filled orbitals with slightly different energies can also participate.

Hybridization happens only during the bond formation and not in an isolated gaseous atom.

The shape of the molecule can be predicted if hybridization of the molecule is known.

The bigger lobe of the hybrid orbital always has a positive sign, while the smaller lobe on the opposite side has a negative sign.

Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory(VSEPR Theory)

The Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory abbreviated as VSEPR theory is based on the premise that there is a repulsion between the pairs of valence electrons in all atoms, and the atoms will always tend to arrange themselves in a manner in which this electron pair repulsion is minimalized. This arrangement of the atom determines the geometry of the resulting molecule.

The different geometries that molecules can assume in accordance with the VSEPR theory can be seen in the illustration provided below.

Number of Electron Dense Areas	Electron-Pair Geometry	Molecular Geometry				
		No Lone Pairs	1 lone Pair	2 lone Pairs	3 lone Pairs	4 lone Pairs
2	Linear	Linear				
3	Trigonal planar	Trigonal planar	Bent			
4	Tetrahedral	Tetrahedral	Trigonal pyramidal	Bent		
5	Trigonal bipyramidal	Trigonal bipyramidal	Sawhorse	T-shaped	Linear	
6	Octahedral	Octahedral	Square pyramidal	Square planar	T-shaped	Linear

The two primary founders of the VSEPR theory are Ronald Nyholm and Ronald Gillespie. This theory is also known as the Gillespie-Nyholm theory to honour these chemists.

According to the VSEPR theory, the repulsion between two electrons is caused by the Pauli exclusion principle that has greater importance than electrostatic repulsion in the determination of molecular geometry.

Postulates of VSEPR Theory:

The postulates of the VSEPR theory are listed below

In polyatomic molecules (i.e. molecules made up of three or more atoms), one of the constituent atoms is identified as the central atom to which all other atoms belonging to the molecule are linked.

The total number of valence shell electron pairs decides the shape of the molecule.

The electron pairs have a tendency to orient themselves in a way that minimizes the electron-electron repulsion between them and maximizes the distance between them.

The valence shell can be thought of as a sphere wherein the electron pairs are localized on the surface in such a way that the distance between them is maximized.

Should the central atom of the molecule be surrounded by bond pairs of electrons, then, the asymmetrically shaped molecule can be expected.

Should the central atom be surrounded by both lone pairs and bond pairs of electrons, the molecule would tend to have a distorted shape.

The VSEPR theory can be applied to each resonance structure of a molecule.

The strength of the repulsion is strongest in two lone pairs and weakest in two bond pairs.

If electron pairs around the central atom are closer to each other, they will repel each other. This results in an increase in the energy of the molecules.

If the electron pairs lie far from each other, the repulsions between them will be less and eventually, the energy of the molecule will be low.

Limitations of VSEPR Theory:

This theory fails to explain isoelectronic species (i.e. elements having the same number of electrons). The species may vary in shapes despite having the same number of electrons.

The VSEPR theory does not shed any light on the compounds of transition metals. The structure of several such compounds cannot be correctly described by this theory. This is because the VSEPR theory does not take into account the associated sizes of the substituent groups and the lone pairs that are inactive.

Another limitation of VSEPR theory is that it predicts that halides of group 2 elements will have a linear structure, whereas their actual structure is a bent one.

Predicting the Shapes of Molecules:

The following steps must be followed in order to decide the shape of a molecule.

The least electronegative atom must be selected as the central atom (since this atom has the highest ability to share its electrons with the other atoms belonging to the molecule).

The total number of electrons belonging to the outermost shell of the central atom must be counted.

The total number of electrons belonging to other atoms and used in bonds with the central atom must be counted.

These two values must be added in order to obtain the valence shell electron pair number or the VSEPR number.

The VSEP number describes the shape of the molecule, as described in the table provided below.

VSEP Number Shape of the Molecule

- 2 Linear
- 3 Trigonal Planar
- 4 Tetrahedral
- 5 Trigonal Bipyramidal
- 6 Octahedral
- 7 Pentagonal Bipyramidal

Each of these corresponding shapes can also be found in the illustration provided earlier. However, the VSEPR theory cannot be used to obtain the exact bond angles between the atoms in a molecule.

Linear Shape of Molecule:

In this type of molecule, we find two places in the valence shell of the central atom.

They should be arranged in such a manner such that repulsion can be minimized (pointing in the opposite direction).

Example: BeF_2

Trigonal Planar Shape of Molecule:

In this type of molecule, we find three molecules attached to a central atom.

They are arranged in such a manner such that repulsion between the electrons can be minimized (toward the corners of an equilateral triangle).

Example: BF_3

Tetrahedral Shape of Molecule:

In two-dimensional molecules, atoms lie in the same plane and if we place these conditions on methane, we will get a square planar geometry in which the bond angle between H-C-H is 90° .

Now, if we consider all these conditions for a three-dimensional molecule, we will get a tetrahedral molecule in which the bond angle between H-C-H is $109^\circ 28'$ (toward the corners of an equilateral triangle) CH_4

Trigonal Bipyramid Shape of Molecule:

Let's take an example of PF_5 . Here, repulsion can be minimized by even distribution of electrons towards the corner of a trigonal pyramid. In trigonal bipyramid, three positions lie along the

equator of the molecule. The two positions lie along an axis perpendicular to the equatorial plane. The strength of the repulsion between a lone pair and a bond pair of electrons lies in between the repulsion between two lone pairs and between two bond pairs. The order of repulsion between electron pairs is as follows:

Lone Pair- lone pair > Lone Pair- bond- pair > Bond Pair- bond pair.

1. Total number of electron pairs around the central atom = $\frac{1}{2}$ (number of valence electrons of central atom + number of atoms linked to central atom by single bonds)

For negative ions, add the number of electrons equal to the units of negative charge on the ions to the valence electrons of the central atom.

For positive ions, subtract the number of electrons equal to the units of positive charge on the ion from the valence electrons of the central atom.

2. The number of Bond pair = Total number of atoms linked to central atom by single bonds.

3. Number of lone pairs = Total number of electron – No of shared pair

The electron pairs around the central atom repel each another and move so far apart from each another that there are no greater repulsions between them. This results in the molecule having minimum energy and maximum stability.

The shape of a molecule with only two atoms is always linear.

For molecules with three or more atoms, one of the atoms is called the central atom and other atoms are attached to the central atom.

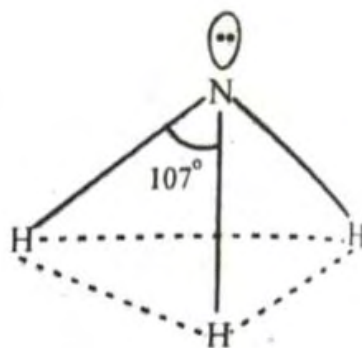
If the central atom is linked to similar atoms and is surrounded by bond pairs of electrons only, the repulsions between them are similar as a result the shape of the molecule is symmetrical and the molecule is said to have regular geometry.

If the central atom is linked to different atoms or is surrounded by bond pair as well as a lone pair of electrons, the repulsion between them is similar. As a result, the shape of the molecule has an irregular or distorted geometry.

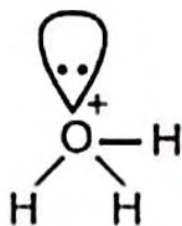
The exact shape of the molecule depends upon the total number of electron pairs present around the central atom.

NH₃ :

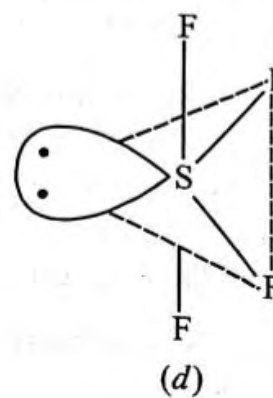
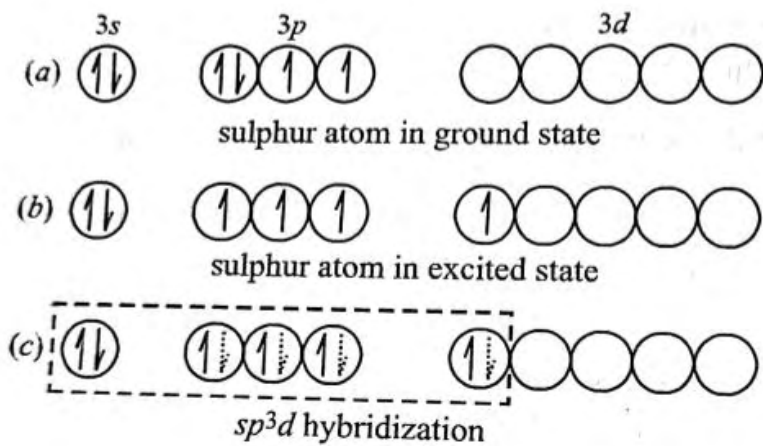
Pyramidal structure:



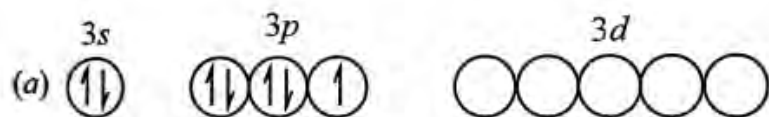
HYDROIUM ION (H_3O^+)



SF_4 :



ClF_3 :



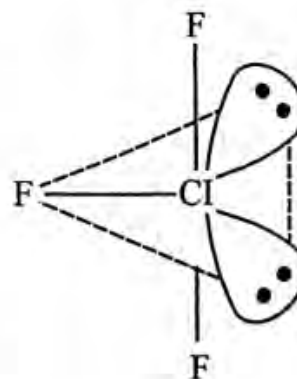
chlorine atom in ground state



chlorine atom in excited state



sp^3d hybridization



UNIT - II

Questions:

Two marks

1. Why are boron halides considered as acids ? Give two chemical reactions to illustrate the acidic behaviour of boron halides.
2. How is (pure) diborane prepared (in the laboratory)? Give necessary equations. Give its important chemical reactions.
3. How do you prepare diborane from 1) lithium aluminium hydride, 2) lithium hydride 3) sodium borohydride
4. How does diborane react with i) water, ii) ammonia
5. What happens when diborane is treated with a concentrated aqueous potassium hydroxide solution at 0°C
6. Why is diborane known as electron deficient compound?
7. Write one method of preparation of hydrazine
8. What are p- block elements.
9. What is diagonal relationship.
10. Write the structure of cyanogen.
11. Mention the uses of hydrocyanic acid.
12. Graphite does conduct electricity but not diamond. Justify.
13. What are p- block elements.
14. What is diagonal relationship
15. Write the structure of cyanogen.
16. Mention the uses of hydrocyanic acid.
17. Graphite does conduct electricity but do not diamond. Justify.

Five marks.

1. Write notes on the structure of / bonding in diborane.
2. Write the various structures assigned to diborane.

3. Give the hydrogen bridge structure of diborane and discuss the bonding. What are the evidences in favour of the above structure.
4. What do you understand by "three centre bond"? Explain taking diborane as an example.
5. Describe / Discuss / Give the important reactions / properties / of borazole.
6. Describe the addition and substitution reaction of borazole (borazine)
7. Give the preparation, properties, uses and the structure of Hydrazoic acid.
8. Explain diagonal relationship.
9. Describe the preparation, properties and uses of CS₂.
10. Sketch and explain the structure of graphite and diamond.
11. Explain diagonal relationship.
12. Describe the preparation, properties and uses of CS₂.
13. Sketch and explain the structure of graphite and diamond.

Ten marks

1. Write / Give the structure of borazole. -
2. Write a note on the structure of borazole (borazine) / Explain the unique structural features observed in borazole.
3. Give a brief account on the comparative study of P- block elements.
4. Compare the properties of carbon family elements.
5. Give a brief account on the comparative study of P- block elements.
6. Compare the properties of carbon family elements.

2.1 General characteristics of p block elements

P block elements are in which the last electron enters any of the three p-orbitals of their respective shells. P block starts from the 13th group and goes till 18th group in the periodic table.

Characteristics of p-Block Elements

- The *general electronic configuration of p-block elements is ns^2np^{1-6} (except He)*. Whereas the inner core electronic configuration may differ. Just because of this difference the inner core, there are changes in both physical and chemical properties of the elements.
- The oxidation state of elements in p – block is maximum when it is equal to a total number of valence electrons i.e. the sum of S and P electrons. One of the most interesting facts about the p-block elements is that it contains both non-metals and metalloids.

The first member of the p block elements differ from other elements in two major respects:

1. First is the size and each and every property which depends upon the size.
2. The second difference applies only to the p-block element which arises from the effects of d-orbitals in the valence shell of heavier elements

Electronic configuration:

1. Boron, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Fluorine and Neon have these groups p block elements. Their valence shell electronic configuration is $ns^2 np^6$ where $n=2-7$.
2. The maximum oxidation state shown by a p block element is equal to the sum of the valence electrons or the group number minus 10. This is called group oxidation state. Beside group oxidation state, p block elements show a number of other oxidation state.
3. In boron, carbon and nitrogen families, the group oxidation state is the most stable for the lighter elements in the group. A lower oxidation state which is 2 units less than the group oxidation state becomes progressively more stable for the heavier elements in each group.
4. The group oxidation state of group 13 elements is +3 but +1 oxidation state is most stable for thallium. The group oxidation state for group 14 elements is +4 but +2 oxidation state is most stable for lead.

Trend of occurrence of oxidation state two less than the group oxidation state is called inert pair effect and becomes more prominent as we move down the group.

Chemical behaviour:

1. P block is the only one which contains metals, non-metals and metalloids. The common metal among p block elements are aluminium, gallium, indium, and thallium(group 13),

tin and lead(group 14) and bismuth(group 15). The common metalloids are silicon, germanium, arsenic, antimony and tellurium while all the remaining elements are non-metals.

2. Non-metals have higher ionisation enthalpies and higher electronegativity than those of metals. Therefore non-metals readily form anions.
3. The compounds formed by the union of highly reactive metals with non-metals are generally ionic because of large differences in their electronegativities.
 - Compounds formed by the union of non-metals themselves are largely covalent in character due to small differences in their electronegativities. Oxides of non-metals are either acidic or neutral, the oxides of metals are always basic in nature.
 - More electropositive the metal, the more basic is its oxide and more electronegative the non-metal, more acidic is its oxide. Among p block elements, the acidic character of the oxides increases or basic character of oxide increases or the acidic character decreases down the group.
 - First member of each group of p block elements differ from its succeeding members of their respective.

Atomic size:

- The atomic radius of the p block elements, generally decreases on moving across a period from left to right in the periodic table. It is because the addition of electrons takes place in the same valence shell and are subjected to an increased pull of the nuclear charge at each step.

Variation in atomic size in a row from boron to fluorine

Element	Boron	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Fluorine
Outer electronic Configuration	$2s^1 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$
Nuclear charge	+5	+6	+7	+8	+9
Effective nuclear charge	+2.60	+3.25	+3.90	+4.55	+5.20

Atomic size	88	77	70	66	64
-------------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

- On moving down a group, the atomic radius of the elements as the atomic number increases. This is due to the increase in the number of shells as we move from one elements to the next down the group. The increase in nuclear charge is more than compensated by the additional shell.

Electronegativity

- Electronegativity is defined as a measure of the ability of an atom to attract the shared electron pair in a covalent bond to itself.
- Electronegativity increases along the period and decreases down the group.
- Fluorine is the most electronegative of all the elements. The second most electronegative element is oxygen followed by nitrogen in the third position.

Diagonal relationship

A diagonal relationship in P block elements exists between adjacent elements which are located in the second and third period of the periodic table. The properties of P block elements vary significantly when compared to the other elements of the sub-group they belong to.

Key points

- The diagonal neighbours show a lot of similarities. Such a relationship is exhibited as you move left to right and down the group; the periodic table has opposing factors.
- Diagonal relationships occur because of the different ways in which many atomic properties vary down groups and across periods of the Periodic Table.
- In addition to the group and period relationships, the elements of s and p-block elements also exhibit diagonal relationships.

Explanation

On moving diagonally across the periodic table, the elements show certain similarities which are however far less pronounced than the similarities within a group. The diagonal relationship is particularly noticeable in the elements of the second and third periods of the periodic table.

Reason

The diagonal relationship is due to the polarizing power, that is, ionic charge/ionic radius, being similar for the diagonally placed elements.

2.3 Carbon family

The group 14 elements are the second group in the p-block of the periodic table. It is also called the carbon group. The members of this group are:

- Carbon (C)
- Silicon (Si)
- Germanium (Ge)
- Tin (Sn)
- Lead (Pb)
- Flerovium (Fl)

Electronic Configuration of Group 14 Elements

The group 14 elements have a general electronic configuration of ns^2np^2 . These elements have 2 electrons in the outermost p orbitals. The electronic configuration of these elements is shown below:

Group 14 Elements			
<i>Period</i>	<i>Element</i>	<i>Atomic No.</i>	<i>Electronic Configuration</i>
2 nd	Carbon (C)	6	[He]2s ² 2p ²
3 rd	Silicon (Si)	14	[Ne]3s ² 3p ²
4 th	Germanium (Ge)	32	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
5 th	Tin (Sn)	50	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
6 th	Lead (Pb)	82	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²

As all the elements in group 14 have 4 electrons in the outermost shell, the valency of group 14 elements is 4. They use these electrons in the bond formation in order to obtain octet configuration.

Oxidation States and Inert pair Effect of Group 14 Elements

- The general oxidation states exhibited by the group 14 elements are +4, and +2.
- As we go down the group, the tendency to form +2 ion increases. This is due to inert pair effect. This effect is exhibited by p-block elements.
- This can be explained using the inert pair effect. It is the non-participation of the s-orbital during bonding due to the poor shielding of the intervening electrons.
- For elements like Sn and Pb, d and f orbitals are filled with electrons. Since the shielding ability of d and f orbitals are very poor, the nuclear charge that seeps through attracts the s orbital closer to the nucleus. This makes the s orbital reluctant to bond, thereby only the p electrons involved in bonding.
- Therefore, Pb^{4+} is a very good oxidizing agent.

Anomalous Behaviour of Carbon

Carbon exhibits different behaviour from the rest of the group due to,

- Small Size
- High Electronegativity
- High Ionization Enthalpy
- Absence of d-orbital in the Valance Shell

Chemical Properties of Group 14 Elements

Covalent Radii

- The radii of group 14 elements are lesser than that of group 13 elements. This can be explained by the increase in the effective nuclear charge.
- The increase in the radii from C to Si is considerable, after which the increase in the radii is less. This can be attributed to the poor shielding of d and f orbitals, which increase the effective nuclear charge, thereby making the radii small.

Ionization Enthalpy

- The ionization energy of group 14 elements is greater than that of group 13 elements. This can be attributed to size.
- Down the group, the Ionization Enthalpy decreases. There is a sharp decrease from C to Si, after which the decrease is nominal.
- The order is as follows, $C > Si > Ge > Pb > Sn$

- Here Pb has a greater Ionization Enthalpy than Sn due to ineffective shielding of d and f orbitals.

Physical Properties:

Metallic Character

- Group 14 elements are less electropositive than group 13 owing to their small size and high ionization enthalpy.
- Down the group, the metallic character increases. C and Si are non-metals, Ge a metalloid, and Sn and Pb are soft metals with low melting points.

Melting and Boiling Points

- The melting and boiling point of carbon, silicon, and germanium is significantly high because they have a very stable solid structure. Sn and Pb have a lower melting point because only two bonds are formed instead of four, due to inert pair effect.
- The melting point of carbon is extremely high. All the elements of group-14 possess diamond-type lattice structure which is highly stable in nature. The process of melting results in the breakage of these highly stable lattice structures.
- Down the group, the melting point decreases as the M-M bonds are reduced as the size of the atoms increases. Since, Tin and lead are metals therefore, the melting points of these elements are much lower.

Compounds formed by Group 14 Elements

Hydrides of Group 14:

- All the elements of group 14 form hydrides. Carbon forms hydrides extensively due to their ability to catenate. The hydrides of carbon are categorized as below
 - Alkanes (paraffin's): General formula: C_nH_{2n+2}
 - Alkenes (olefins): General formula: C_nH_{2n}
 - Alkynes (Acetylenes): General formula: C_nH_{2n-2}
 - Aromatic compounds
- Silicon forms hydrides having the general formula Si_nH_{2n+2} and are called silanes.
- Germanium forms hydrides of the form Ge_nH_{2n+2} , where $n_{max}=5$ and are called germanes.
- Tin forms SnH_4 and are called stannane. It is much less stable.

Oxides of Group 14:

- Group 14 elements form oxides of the type MO and MO₂. Lead also form an oxide Pb₃O₄ which is a mixed oxide of PbO and PbO₂. Among the monoxides, CO is neutral, GeO is basic while SnO and PbO are amphoteric.
- In CO₂, C is sp hybridized. It is different from SiO₂ in which Si is sp³ hybridized. In SiO₂, each O atom is bonded to two Si bonds. This gives rise to a three-dimensional structure for SiO₂. This also attests to the high melting point of SiO₂.
- Among the dioxides, the acidic character decreases down the group. CO₂ is the most acidic and PbO₂ being the most basic among the dioxides.

Halides of Group 14:

- They form tetrahalides of the form MX₄. The central atom is sp³ hybridized and assumes a tetrahedral shape.

Note: Elements below C, have empty d-orbitals, with which they can exhibit back bonding with the halogens (pπ-dπ)

- Carbon does not form dihalides. The dihalides are sp² hybridized and have a bent shape

HYDROCYANIC ACID :

Hydrogen cyanide, sometime called prussic acid is a chemical compound with the chemical formula HCN. It is a colour less extremely poisonous and flammable liquid that boils slight above room temperature at 25.6°C.



Hydrogen cyanide may be isolated in small quantities from plants, where it occurs in combination with sugars. Large quantities of hydrogen cyanide for laboratory and commercial use are synthesized by three principal methods: (1) treatment of sodium cyanide with sulfuric acid; (2) catalytic oxidation of a methane–ammonia mixture; and (3) decomposition of formamide (HCONH₂).

The most important process is the Andrussow oxidation invented by Leonid Andrussow at IG Farben in which methane and ammonia react in the presence of oxygen at about 1,200 °C (2,190 °F) over a platinum catalyst.

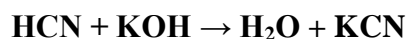


Chemical Properties of Hydrocyanic Acid – HCN

Hydrocyanic acid reacts with base like sodium hydroxide forms sodium cyanide and water. The chemical equation is given below.



Hydrocyanic acid reacts with potassium hydroxide forms potassium cyanide and water. The chemical equation is given below.



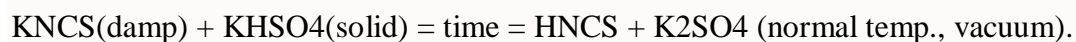
Uses of Hydrocyanic Acid – HCN

- Used as a fumigant to kill pests such as rodents in warehouses, grain storage bins, greenhouses and holds of ships where its high toxicity and ability to penetrate obscure spaces are advantageous.
- Used in the manufacture of cyanide salts, acrylonitrile and dyes. It is also used as a horticultural fumigant.
- Used as a highly valuable precursor in the production of several chemicals.

HNCS - THIOCYANIC ACID

Thiocyanic acid is chemical compound with the formula HSCN which exists as a tautomer with isothiocyanic acid . the iso-form tends to dominate with the material being about 95% isothiocyanic acid in the vapour phase. It is a weak acid, bordering on strong, with a pK_a of 1.1 at 20 °C and extrapolated to zero ionic strength. HSCN is predicted to have a triple bond between carbon and nitrogen. It has been observed spectroscopically but has not been isolated as a pure substance. The salts and esters of thiocyanic acid are known as thiocyanates. The salts are composed of the thiocyanate ion (SCN^-) and a suitable metal cation (e.g., potassium thiocyanate, KSCN). The esters of thiocyanic acid have the general structure R-SCN . Isothiocyanic acid, HNCS, is a Lewis acid whose free energy, enthalpy and entropy changes for its 1:1 association with a variety of Lewis bases in carbon tetrachloride solution at 25°C.

Methods for preparation of thiocyanic acid:

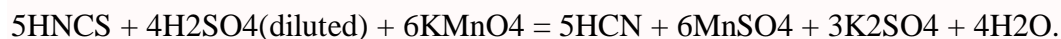
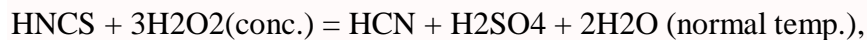
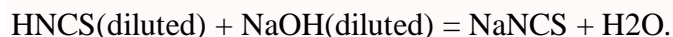
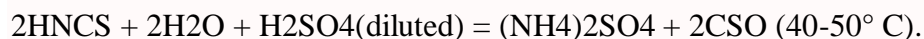
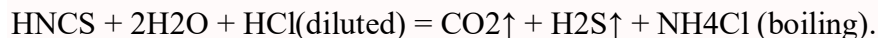


Properties of thiocyanic acid:

It is colorless viscous high-polarity liquid, white solid substance. There is at very low temperatures. It has the structure of $(\text{H-N}=\text{C}=\text{S})$ with possible admixture tautomer $(\text{H-S-C}\equiv\text{N})$. When the temperature rises to -90... -85°C, forms a white polymer. Stable in a dilute solution.

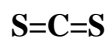
Shows strong acidic properties, it is neutralized by alkalis. At concentration of the solution it is decomposes. It reacts with acids, hydrogen sulfide and typical oxidants.

Chemical reactions with thiocyanic acid:

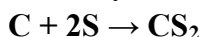


CARBON DI SULPHIDE :

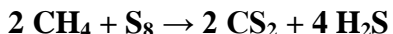
Carbon disulfide (CS₂), also called **Carbon Bisulfide**, a colourless, toxic, highly volatile and flammable liquid chemical compound



Small amounts of carbon disulfide are released by volcanic eruptions and marshes. CS₂ once was manufactured by combining carbon (or coke) and sulfur at high temperatures.

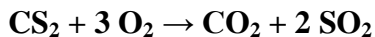


A lower-temperature reaction, requiring only 600 °C, utilizes natural gas as the carbon source in the presence of silica gel or alumina catalysts.



Reactions of Carbon Disulfide

CS₂ is highly flammable. Its combustion affords sulfur dioxide according to this ideal stoichiometry:



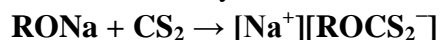
Reacts with oxygen produces carbon dioxide and sulfur dioxide.

With nucleophiles

Compared to the isoelectronic carbon dioxide, CS₂ is a weaker electrophile. While, however, reactions of nucleophiles with CO₂ are highly reversible and products are only isolated with very strong nucleophiles, the reactions with CS₂ are thermodynamically more favored allowing the formation of products with less reactive nucleophiles. For example, amines afford dithiocarbamates:

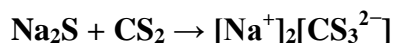


Xanthates form similarly from alkoxides:



This reaction is the basis of the manufacture of regenerated cellulose, the main ingredient of viscose, rayon and cellophane. Both xanthates and the related thioxanthates (derived from treatment of CS₂ with sodium thiolates) are used as flotation agents in mineral processing.

Sodium sulfide affords trithiocarbonate:



Carbon disulfide does not hydrolyze readily, although the process is catalyzed by an enzyme carbon disulfide hydrolase.

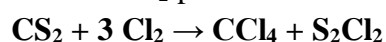
Reduction

Reduction of carbon disulfide with sodium affords sodium 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate together with sodium trithiocarbonate



Chlorination

Chlorination of CS₂ provides a route to produce carbon tetrachloride.



This conversion proceeds via the intermediacy of thiophosgene, CSCl₂.

Coordination chemistry

CS₂ is a ligand for many metal complexes, forming pi complexes. One example is CpCo(η²-CS₂)(PMe₃).

Polymerization

CS₂ polymerizes upon photolysis or under high pressure to give an insoluble material called car-sul or "Bridgman's black", named after the discoverer of the polymer, Percy Williams Bridgman. Trithiocarbonate (-S-C(S)-S-) linkages comprise, in part, the backbone of the polymer, which is a semiconductor.

CS₂ Uses (Carbon Disulfide)

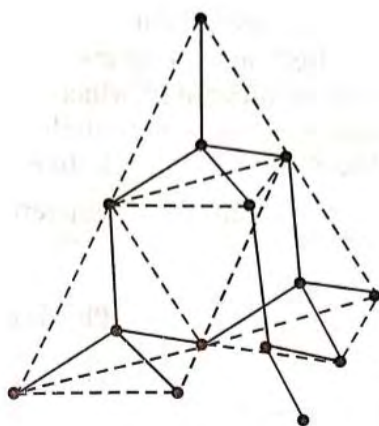
- Carbon Disulfide is used in the production of carbon tetrachloride.
- Used as preparing soil disinfectants.
- Used in the manufacturing of rayon.
- Used as a solvent for iodine, phosphorous, etc.
- Used to manufacture electronic vacuum tubes.
- Used as a solvent in rubber making industries.
- Used in camphor.
- Used in generating petroleum catalysts.
- Used as pesticide intermediate.

Structure of Diamond and Uses

Structure:

All the carbon atoms of Diamond are said to possess strong chemical bonds with that of the four other carbon atoms, thus making a perfect tetrahedron structure and on throughout the crystal. The carbon atoms, here are sp^3 hybridized, and the bond lengths of carbon-carbon atom are equal. Hence Diamond forms a three-dimensional network of strong covalent bonds.

Diamond has a very high melting point of about 3843 K and a high density of about 3.51 g/cm³. It is known to be a poor conductor of electricity since its valence electrons get involved in C-C sigma covalent bonds, and hence they are localized and are not free to conduct the electricity.



Structure of diamond.

Uses:

- Diamond is known to be the hardest substances on the Earth. It is used in making of tools that are utilized for grinding, cutting, drilling, etc.

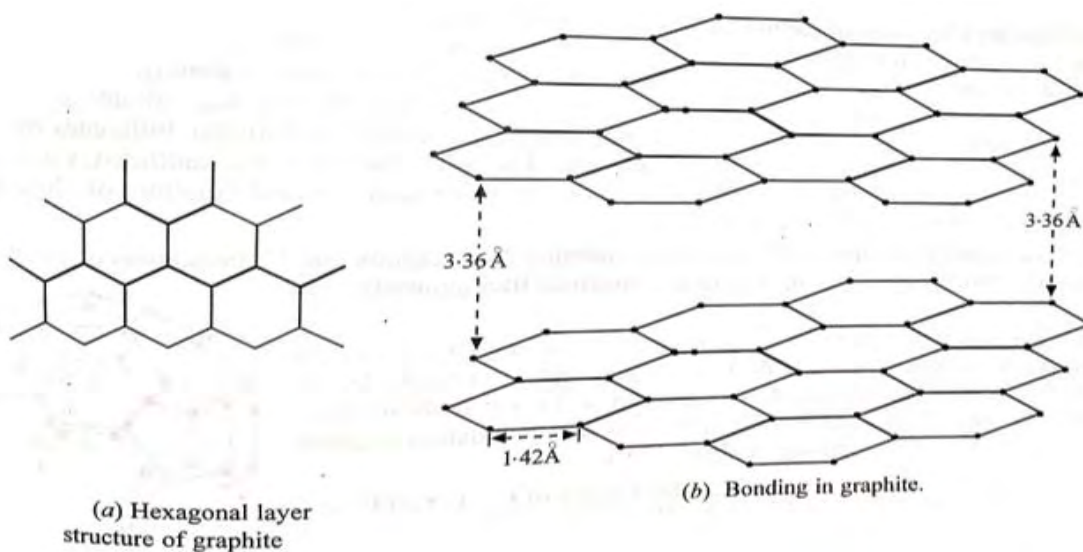
- Diamond is used in the manufacture of filaments made of tungstens used for light bulbs.
- It is used in the making of jewelry.
- Diamonds are used by most of the surgeons in the removal of the cataract from the eyes as a high precision instrument.

Structure of Graphite and Uses

Structure:

All the carbon atoms in Graphite are said to have stable chemical bonds with that of the other three carbon atoms, thus making the sheets that look like chicken wire; the weak form of forces hold the sheet quickly. When you are composing with a pencil on the paper, it is these sheets that slide separately to desert the graphite pieces as a blemish on the Paper.

The carbon atoms in the Graphite structure are sp^2 hybridized and are directed in the same plane thus forming hexagonal rings. The rings have many layers of particles. Graphite is said to exhibit low electrical conductivity with a low density of about 2.26 g/cm^3 .



Uses :

- Graphite powder is utilized as a lubricant in the form of dispersion material or powder.
- Graphite is widely used in lead pencils.
- It is used in the manufacture of electrodes of carbon employed in the electrolytic cells, as it is an excellent conductor of electricity.

- It is utilized in the making of graphite crucibles since it possesses high melting points.
- It is widely used in the nuclear reactors and moderators.

BORON FAMILY

Comparative study of boron group elements

Group III of the periodic table is known as boron group compounds. It contains 5 elements namely, boron (B), aluminium (Al), gallium (Ga), indium (In), and thallium (Tl).

Element	At. No.	Electronic Configuration
Boron (B)	5	(He) $2s^2 2p^1$
Aluminium (Al)	13	(Ne) $3s^2 3p^1$
Gallium (Ga)	31	(Ar) $4s^2 4p^1$
Indium (In)	49	(Kr) $4d^{10} 5s^2 5p^1$
Thallium (Tl)	81	(Xe) $5d^{10} 6s^2 6p^1$

The general electronic configuration of the elements of this group may thus be written as $ns^2 p^1$.

General Characteristics :

General characteristics of boron block elements are listed below. Almost all these elements have same chemical and physical properties.

1. Structure of elements :

The boron group shows considerable structural diversity, and itself for instance, exists in several hard and refractory polymorphs. The three solid phases for which crystal structures are available contain the icosahedral as a building block. Except boron all other elements are metals. Aluminium has fcc lattice, but thallium has hcp lattice. But, indium has a slightly distorted fcc structure.

2. Atomic radii :

From the periodic table, we can understand that, the atomic radii suddenly decrease. This is because in Ga, In and Tl, the 10 d electrons shield the nuclear charge less effectively than the s and p electron, the outer electron is held fairly strongly by the nucleus. So, in spite of the

increase in atomic size, as we move from Al to Ga. In case of Tl, the 14 electrons in 4f orbital the shielding effect of these electrons are less, so the atomic radii still decreases.

3. Ionic radii :

As we move down the group the ionic radii gradually increases. This shows that screening effect is zero.

4. Electronegativity:

As we move down the group the electronegativity gradually decreases from B to Tl.

5. Oxidation State:

Boron shows consistently +3 oxidation state in its compounds. The rest of the elements, however, show +1 as well as +3 oxidation states. The +1 oxidation state becomes more and more stable as we move down the group from B to Tl. The compounds in which thallium is univalent, are more stable than those in which it is trivalent. This is explained by "inert pair" effect. The stability of +1 oxidation state in group III elements increases in the order $Al < Ga < In < Tl$.

6. Tendency to form ionic compounds :

From the electronic configurations of the elements, it might be expected that all of them would form +3 ions. However, the second and third ionisation energies of boron are so high that this element has little tendency to form B^{3+} ion. This ion in any case is not stable and is not important chemically. The other members of the family, because of the comparatively lower values of ionisation energies involved in the change $M \rightarrow M^{3+}$, have a relatively higher tendency to form Al^{3+} , Ga^{3+} and In^{3+} ions under suitable conditions.

Tendency to form covalent compounds :

The trivalent boron ion, B^{3+} is exceedingly small. Such an ion would exert large polarizing effect on neighbouring atoms, i.e., it would tend to pull off electron from neighbouring atoms. This would result in the transference of electrons to the boron ion from its neighbour's resulting in electron sharing and covalent bonding.

According to Fajan's rule also, the smaller the size of the cation, the greater is the tendency for covalent bonding. Thus, boron, generally, forms covalent compounds, the other elements form electrovalent compounds also.

7. Action of air and water :

Pure boron is almost unreactive at ordinary temperature. It reacts with air only when heated. It does not react with water. It is attacked only by hot concentrated acids like sulphuric

acid. Aluminium react readily with air, even at ordinary temperature forming, a protective layer of the oxide. The oxide film protects it from further action of air. The oxide film protects if from further action of air.

Aluminium decomposes cold water. Gallium and indium are attacked neither by cold nor by hot water unless oxygen is present. Thallium is a little more reactive than gallium and forms an oxide on the surface.

8. Reaction with hydrogen :

Elements present in this group do not directly react with hydrogen, but, however, they are capable of forming many number's of hydrides,

Boron gives many number of hydrides, such as B_nH_{n+4} . and B_nH_{n+6} (dihydroborane)

Aluminium, Gallium and Indium gives hydrides, such as $(AlH_3)_n$, $(GeH_3)_2$, and $(In H_3)_n$. But thallium does not give any hydrides, Hydrides such as sodium borohydride ($NaBH_4$), Lithium aluminium hydride ($LiAlH_4$) are used as a good reducing agents in organic chemistry.

9. Reaction with oxygen :

All these elements form oxides with general formula M_2O_3 . As, we move down the group the oxides these elements shows increased basic property.

The acidic property of B_2O_3 , can be explained, this is because, boron is smaller in size, So it has higher positive charge over it when it reacts with water, it form a strong bond with oxygen. But later the O-H gets weakend and H^+ is liberated: So, due to the liberation H^+ ; it possess acidic property.

10. Oxyacids:

Only boron gives various oxyacids. Out of these oxyacids, only orthoboric acid (H_3BO_3), is very much important and it is a monobasic acid. It is capable of accepting a pair of electron and it acts lewis acid.

11. With halogens:

Except Ta, all other elements gives halide with a general formula MX_3 . In case of boronhalides, they are formed by covalent bonding. This is because, the boron has a smaller size.

Trihalides undergo hydrolysis with water.

12. Complex formation:

M^{3+} ion, does not give complexes with NH_3 and NH_2^- . But Aluminium fluoride complexes are important. They are AlF_2^+ to AlF_6^{3-} are well known.

When indium perchlorate or sulphate solution reacts with water they give $[In(H_2O)_6]^{3+}$ an aquated complex.

In case of chloride solution TI gives 6 different complexes from $TiCl^{2+}$ to $TiCl_6^{3-}$

Electron Deficiency and Electron Acceptor Behaviour

The members of boron family have $ns^2 np^1$ configuration in their valency shell and so they exhibit their group valency of 3 while these elements form compounds of the type MX, the central atom will have only six electrons instead the required 8. E.g., Boron in BF₃, has two electrons short of noble gas configuration

Thus the compounds of the type MX, are electron deficient. So they accept a pair of electrons from a suitable donor. E.g.,

We know, according to Lewis definition of acids, electron acceptors are acids. Thus, since, the compounds of the type MX, are electron deficient and are capable of accepting a pair of electrons, such compounds are called Lewis acids. The electron acceptor ability decreases with an increase in the size of the central atom.

DIBORANE, B₂H₆

Preparation :

1. From boron trifluoride :

It can be obtained by reacting lithium hydride, lithium borohydride or sodium borohydride with boron trifluoride.

2. By Silent electric discharge :

It may be prepared by passing silent electric discharge through a mixture of hydrogen and boron trichloride vapour at a low pressure.

3. Using Lithium Aluminium Hydride :

Boron trichloride is reduced with lithium aluminium hydride to give pure diborane

4. Using alkali metal borohydride :

When sodium borohydride or lithium borohydride is treated with HCl we get diborane

Properties :

Diborane is a gas. It is stable only at low temperatures, in the absence of moisture and grease.

1. Action of heat :

When diborane is heated to temperatures between 100 and 250°C it changes into a number of other boranes.

2. With water :

It readily reacts with water forming boric acid and hydrogen,

3. With alkali :

It dissolves in strong alkali solutions giving borates and evolving hydrogen.

4. With ammonia :

It reacts with ammonia at low temperatures to give diammoniate of diborane. At high temperatures it gives borazole low temp.

5. With hydrogen chloride :

It reacts with hydrogen chloride to give chlorodiborane.

6. With chlorine :

It reacts with chlorine at 25°C to give boron trichloride,

7. With carbon monoxide :

It reacts with carbon monoxide under pressure to form the carbonyl

Structure:

The molecular formula of diborane is B_2H_6 . In this molecule there are only 12 electrons (three from each boron atom six from six hydrogen atoms. Comparing this molecule with C_2H_6 ethane) we find that there are 14 electrons in ethane. Thus we find the di borane molecule is electron deficient. This means that there are not enough electrons to form the expected number of covalent bonds. Electron diffraction studies show that in B_2H_6 there are two coplanar BH₂ groups and that the two remaining hydrogen atoms lie centrally above and below the plane linking the BH₂ groups. Thus rotation between the two boron atoms is prevented.

To account for these facts two structures are assigned to diborane.

i) Diborane as a resonance hybrid :

Diborane is considered to be a resonance hybrid of the following two forms

ii) Bridge structure for diborane :

There are two BH₂ groups each with two B-H bonds (normal electron pair covalent bonds). They lie on the same plane. The four hydrogens in these two BH₂ groups are linked by the two remaining hydrogens. These two hydrogens are called bridging hydrogens. The B-H bond length between the boron and bridging hydrogen is 133 Å. The two BH₂ groups are on the same planes. One of the bridging hydrogens lies above the plane in which the two BH₂ groups are located while the second bridging hydrogen lies below the plane of the BH₂ groups.

The bridge structure for diborane may be written as follows:

Evidence in favour of bridge structure:

- i) Specific heat measurements show that the two BH₂ groups cannot rotate as in the case of ethane where as the two CH₃ groups can rotate around the C-C axis.
- ii) NMR and Raman spectra have shown that the four of the six hydrogens present in B₂H₆ are of one type while the remaining two hydrogens are of another type.
- iii) Diborane on methylation gives Me₄B₂H₂. This shows that only four hydrogens could be replaced by four methyl groups. Thus it is confirmed that only four hydrogens in B₂H₆ are similar while the other two different. These are the bridging hydrogens.

Nature of bonds in diborane :

- i) There are two BH₂ groups with a total of four B-H bonds. These are normal two electron covalent bonds.
- ii). There are two hydrogen bridges. The nature of the bonds in these bridges are of special type. Each bridge consists

Only two electrons one from boron and other from hydrogen. Thus TWO electrons bind THREE atoms in a bridge. This is called three centre electron pair bond. This is explained as follows: The outer electronic configuration of boron are given below:

The boron atoms are in a state of sp³ hybridisation, in which one s and three 2p orbitals are involved. The four 'sp' hybridised orbitals have a tetrahedral shape with one vacant orbital. This is shown

Two hybrid orbitals of each boron atom overlap with 1 orbital of two hydrogen atoms and form two B-H bonds (terminal bonds). Now two hybrid orbitals are left on each boron atom. One of these two contains one unpaired electron while the other is vacant. The hybrid orbital containing one unpaired electron of one boron atom and the vacant hybrid orbital of the second

boron atom overlap simultaneously with its orbital of a hydrogen atom to form a B-H-B bridge bond. Since this bond unites three atoms with two electrons, it is called three centre electron pair bond.

On account of the repulsion between the positive charges on the two hydrogen nuclei the bridging orbitals are bent away from each other. The shape of the bridge bonds resembles bananas. So these are also known as banana bonds.

A simple representation of bonds on the paper one B-H-B banana bond above the plane of the paper ; one B-H-B banana bond below the plane of the paper.

BORAZOLE (BORAZINE)

Preparation :

Borazole can be prepared by heating ammonium chloride and boron trichloride. The product obtained namely B chloroborazine is reduced by sodium borohydride in polyether.

Properties :

- 1) Borazole decomposes slowly on standing,
- ii) Hydrolysis : Borazole undergoes hydrolysis at high temperature.
- iii) Borazole has been called "Inorganic benzene" because their structure show some resemblance. Borazole resembles benzene in some physical and chemical properties. It readily adds three molecules of H_2O_2 , CH_3OH , CH_3I or HCl . The more negative group attaches to Boron atom. When the hydrogen chloride derivative is heated as $50^\circ - 100^\circ C$ it loses three moles of H , to give B-trichloro borazine

When treated with bromine it gives the substituted products B tribromo N tribromo borazine (2) at $0^\circ C$ and B-tribromoborazine (3) at

NITROGEN FAMILY

Comparative study of Nitrogen Family elements and their compounds

Nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony and bismuth constitute the nitrogen group, the V group in the periodic table. The following discussion will justify the position of these elements in group V of the periodic table.

1. Occurrence:

Nitrogen forms 75% by weight of the atmosphere. Phosphorus does not occur free in nature. Arsenic, antimony and bismuth also occur in smaller quantities in nature. Phosphorus

occurs in the combined state as phosphates. It is the only abundant element of the group, which, in fact, ranks tenth in abundance amongst all the elements.

2. Electronic configuration

Element	At. No.	Electronic configuration
Nitrogen	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Phosphorus	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Arsenic	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Antimony	51	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$
Bismuth	83	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$ $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$

All the elements of this group have five electrons in their outer shell. They have $ns^2 np^3$ electrons in their respective outer shells. The three p electrons are equally distributed in each case among the three p orbitals in the outer shells are half filled. Since the completely filled or half filled orbitals are most stable, these elements are fairly stable and so less reactive.

3. Physical state / Structure of elements :

Nitrogen is a gas, phosphorus is a volatile solid. It exhibits allotropy. The various allotropic modifications are white or yellow phosphorus, red phosphorus, scarlet phosphorus, violet phosphorus and black phosphorus. White phosphorus exists in two enantiomeric modifications called α - and β -phosphorus. White phosphorus is readily soluble in carbon disulphide and when the solution is evaporated we get phosphorus crystal which has an octohedral structure. Below 800°C the vapour density corresponds to the formula P_4 . Above 800°C P_4 dissociates into P . In P_4 , the four phosphorus atoms lie at the corners of a regular tetrahedron. Each phosphorus atom is linked to each other by covalent bonds so that each completes its valency shell. Red phosphorus has a minute crystalline structure. Arsenic, antimony and bismuth are solids and have rhombohedral or trigonal structures. The densities and boiling points of these elements increase gradually on descending the group.

4. Atomic radii :

The atomic radii increase from N to Bi. But the increase is not regular. This is because the 10 electrons in respective d levels in As, Sb and Bi do not shield the nuclear charge effectively. Therefore, the outer electrons are held more firmly by the nucleus. Thus atoms with inner shells are smaller in size than the expected size. Bi contains level also with 14 electrons which have still less shielding effect. This further reduces atomic size.

5. Ionic radii :

N, P and As form M ions : Sb forms both M^{3+} and M3 ions while Bi form only M ions. The ionic radii also show the same trend as the atomic radii.

6. Metallic and non metallic character:

The first two elements, nitrogen and phosphorus are distinctly non- metals. The elements arsenic and antimony are partly, non-metals and partly non-metals and partly metals (metalloids). Bismuth is a metal.

7. Ionization energy :

The ionisation energy of nitrogen is very high (336 k cal / mole). It decreases as we move down the group.

8. Electronegativity:

Electronegativities, decrease gradually as we move down the group indicating a gradual change from non-metallic character.

9. Electron affinity :

Electron affinities, usually, increase as we move from left to right in a period. But as we go from C to N or Si to P we find the values are decreasing. This is because nitrogen and phosphorus have half filled p sub shells. This gives them extra stability. So these are reluctant to take up extra electrons. Thus electron affinities of these elements are less than the expected values. The other elements in the family have negative electron affinity values suggesting that they are reluctant to accept electrons. They have to be forced to accept electrons.

10. Valency:

Each of these elements possesses two paired s-electrons and three unpaired p electrons in their valency shells. By using three p-electrons they may form three covalent bonds. Except nitrogen, all other elements contain d-orbitals also. As a result their s electrons may be unpaired and one of this promoted to a vacant d-orbital. Thus five unpaired electrons are formed in the valency shell. These can form five covalent bonds. Thus P, As and Sb exhibit 5 covalent state. This is not possible in nitrogen due to absence of d-orbital. (E.g. phosphorus forms PCl_5 , while nitrogen does not form NCI_5).

11. Oxidation states :

The positive oxidation states are expected to become more frequent on moving down the group. They have the electronic configuration ns^2np^3 . They can have two positive oxidation states namely +3 and +5. The +3 state is caused when only p electrons are involved in chemical

bonding, +5 state is caused when both the s and p electrons are involved in bonding. The +3 state becomes more and more common moving down the group. Nitrogen and phosphorus also show an oxidation state of +4. The oxidation state of nitrogen in ammonia is -3. The tendency of elements to pass into oxidation state decrease on moving down from P to Bi.

12. Inert pair effect :

These elements show inert pair effect in that they show the group valency of 5 and also a valency of 3. When all the five valency electrons are used in the formation of a compound, their valency is equal to their group number, E.g., Antimony (V) compounds. When the outer most s - electrons are not used, their valency is three, that is, group number minus two. This is due to inert pair effect E.g., Bismuth (III) compounds. +5 oxidation state becomes less and less common as we move from nitrogen to bismuth. This is due to greater and greater stability of the inert pair. The s - electrons of the valency shell form the inert pair.

13. Catenation :

Nitrogen and phosphorus have a tendency to form M - Mbonds. In hydrazines N - N bonds are found ($\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$). In azides N - N-N skeletons are there. P- P links are limited to only two atoms. E.g., PH As, Sb, Bi form the oxides only on heating.

14. Chemical reactivity :

Nitrogen is chemically non-reactive. It does not combine with any other element at ordinary temperatures. It combines with oxygen only when heated in an electric arc. White phosphorus is extremely reactive. it burns readily, in oxygen forming oxides of phosphorus. As, Sb and Bi form the oxides only on heating.

15. Hydrides :

These elements form hydrides of the type MH, Ammonia, NH_3 , forms an associated and high boiling liquid. It is basic. It forms salts with acids. This is due to its high electronegativity and the presence of a lone pair of electrons on N-atom, which gives rise to hydrogen bonding and the basic character of NH_3 , Phosphine is a much weaker base than NH_3 ,

The size of P is greater than that of N.

The electronegativity of P is lower than that of N

So the lone pair on P could not form hydrogen bonds with H, like N. So PH_3 , is reluctant to form PH_3 . This is why PH_3 , is less basic than NH_3 , Arsine (AsH_3 ,) and stibine (SbH_3 ,) are weaker still. This is due to the lack of hydrogen bonding because of lower electro negativities and greater size of As and Sb. The stability is in the decreasing order. $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3 > \text{BiH}_3$. The hydrides of P, As and Sb are strong reducing agents. They are inflammable and poisonous. Ammonia forms NH_4^+ salts readily. PH_3 , forms salts with HCl and HI under anhydrous conditions only while

other hydrides do not form analogous salts. NH_3 forms complexes with Co, Ni, Cu and Zn group elements, indicating its strong electron pair donor property, while other hydrides do not

16. Halides :

They form trihalides of the type MX_3 . All the possible trihalides are known except NBr_3 and NiI_3 , which have been prepared as ammoniates. Eg. $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ These are covalent. They have a tetrahedral structure like NH_3 , However BiF_3 is ionic while SbF_3 , and other bismuth halides are partially ionic. NF_3 is stable while NCl_3 is explosive and is readily hydrolysed. This is because, during the first stage of hydrolysis an extra bond is formed. This is possible in NCl_3 , because Cl can expand its octet by using d-orbitals while F in NF_3 , cannot do so. Trihalides of P, As and Sb hydrolyse easily because they can expand their octet. N does not form pentahalides while P, As and Sb can. This is because N cannot use its d orbitals, because such usage is energetically not feasible. Other elements can use their d orbitals forming sp^3d hybrid orbitals. The pentahalides have trigonal bipyramidal structure.

17. Oxides :

Nitrogen forms a number of oxides. e.g. N_2O (nitrous oxide), NO (nitric oxide) N_2O_3 (nitrogen sesqui oxide) NO_2 , or N_2O_4 (nitrogen dioxide or dinitrogen tetroxide) N_2O_5 (dinitrogen pentoxide) NO , or N_2O (nitrogen trioxide or dinitrogen hexoxide). The last one mentioned, is very unstable. The first two are neutral. The rest are acidic.

18. Oxyacids :

Excepting bismuth, all others form oxyacids in various oxidation states. The strengths and solubilities of oxyacids, having the element in the same oxidation state, decrease gradually.

19. Sulphides :

Except nitrogen all the elements of nitrogen group form sulphides. The stability of sulphide increases with increase in atomic weight.

20. Complexes :

All of the trichlorides and trifluorides except N and P will take on additional halide ions to form complex halo anions. These are irregular polyhedra since there are unshared electron pairs in the metal valency shells. Several ammine complexes are known where NH_3 is the ligand and N is the donor atom, e.g., Hexamminecobalt (II) chloride, $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_2$, Other complexes with nitrogen donor atoms are known

1. Chemistry of Hydrazine

Preparation :

1. Rasching's Method

Hydrazine is prepared on a commercial as well as laboratory scale by boiling aqueous ammonia with sodium hypochlorite in the presence of a small amount of glue or gelatin.

The hydrazine produced may react with chloramine giving nitrogen. This decreases the yield of hydrazine. The presence of glue or gelatin.

The resulting solution is fractionally distilled we get a concentrated solution of hydrazine hydrate

The hydrazine hydrate solution is cooled with ice and then it is treated with sulphuric acid. Sparingly soluble hydrazine sulphate is precipitated.

It is filtered off and is treated with liquid ammonia. Ammonium sulphate is precipitated. Ammonium sulphate is filtered off. The solution is evaporated, Ammonia escape. Anhydrous hydrazine is obtained.

2. From Nitric oxide :

Hydrazine may be obtained by treating a solution of potassium sulphate saturated with nitric oxide with sodium amalgam.

Properties :

Hydrazine is colourless liquid which is soluble in water all proportions. It is very hygroscopic and on exposure to air it readily absorbs moisture and carbon dioxide. The liquid has a faintly alkaline reaction.

1. Basic Nature :

It may be considered as derived from NH_2 , by the replacement of one H atom by NH_2 group. It behaves as a di-acid base. It reacts with hydrochloric acid to form hydrazine monochloride $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}$ and hydrazine dichloride $\text{ClH}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{Cl}$.

Uses :

- 1) it is used as a rocket fuel (Scientific use). (Its alkylated derivatives are used as potential rocket fuels).
- 2) It is used as a reducing agent.
- 3) It is used as a reagent in organic chemistry.

Example

Carbonyl compounds like aldehydes and ketones give crystalline hydrazones from which they may be identified

2. Chemistry of Hydrazoic Acid

Preparation

1. When hydrazine or its salts are treated with nitrous acid we get hydrazoic acid
2. Dry ammonia is passed over heated sodium. We get fused sodamide. After all the sodium has reacted, nitrous oxide is passed over fused sodamide. We get the sodium salt of hydrazoic acid, i.e., sodium azide. It is heated with 50% H₂SO₄, We get hydrazoic acid.
3. Anhydrous hydrazoic acid is prepared by treating dry potassium azide with 66% H₂SO₄

Properties : It is a colourless, volatile, poisonous liquid with disagreeable odour. It explodes violently on heating or on striking. It is readily soluble in water and alcohol.

Uses :

1. It is used to prepare lead azide [Pb(N₃)₂], which is used as a detonator in percussion caps of firearms in place of mercury fulminate.
2. It is used for some volumetric estimations Ce⁺⁺ ions, KMnO₄, etc

Bonding / Structure :

X-ray and electron diffraction studies have shown that in hydrazoic acid the three N-atoms are in a straight line. So the following resonance structures have been proposed for hydrazoic acid

UNIT – III

Questions

1. What are dienes? Give examples.
2. What are isolated dienes? Give examples.
3. What are conjugated dienes? Give examples.
4. What are cumulative dienes? Give examples.
5. What is meant by thermodynamically controlled and kinetically controlled reactions?
6. How is isoprene prepared?
7. How will you prepare 1,3 butadiene?
8. How is chloroprene prepared?
9. What is polymerisation? Give examples.
10. Explain the terms polymer and monomer?
11. What are homo polymers? Give examples.
12. What are natural polymers? Give two examples.
13. What are synthetic polymers? Give two examples.
14. What are the types of polymerisation?
15. What is condensation polymerisation? Give examples.
16. How is PVC prepared? Mention its uses.
17. Give the preparation of teflon. What are its uses.
18. How is polystyrene prepared?
19. What are cyclo alkanes? Give examples.
20. How would you prepare cyclo propane and cyclo butane by wurtz reaction?
21. How would you prepare cyclo pentane by Dieckmann ring closure method?
22. How is cyclo hexane obtained from benzene?

Five marks

1. Explain the stability of conjugated dienes?
2. Discuss the stability of 1,3 buta diene?
3. Explain the 1,2 and 1,4 addition reaction in butadiene.
4. Discuss the mechanism of 1,4 addition in butadiene?
5. Explain addition polymerisation? Give examples.
6. Explain free radical polymerisation with suitable example.
7. Describe the mechanism of anionic polymerisation.
8. Give the differences between ionic polymerisation and free radical polymerisation
9. What are the limitations of Bayer's strain theory?

Ten marks

1. Discuss the mechanism of free radical addition in conjugated dienes.
2. Explain Diels-Alder reaction with suitable examples.
3. Discuss the manufacture polyethylene, PVC, Polystyrene?
4. How will you prepared the following i) nylon-6 ii) nylon 6.6 iii) terylene

- How will you prepared the following and mention their uses. i) buna rubber ii) butyle rubber iii) neoprene
- Discuss the stability of cyclic compounds on the basis of Bayer's strain theory
- How Sachese's theory expalin the shape of cyclic compounds.

Dienes

Types of dienes

Open chain alkenes which contain two double bonds on the carbon chain are called dienes or di-olefins, E.g. 1,3-butadiene ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), Dienes are classified in to three classes depending upon the arrangement of double bonds on the carbon chain.

1. Conjugated dienes:

The dienes in which the two double bonds are separated by a single bond are called conjugated dienes. Otherwise in conjugated dienes, there is alternate single and double bonds,

Example $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

1, 3 – butadiene

$\text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH}-\text{CHCH}-\text{CH}_2$

2,4 - Hexadiene

2. Isolated dienes:

The dienes in which double bonds are separated by moeg than one single bond are called isolated dienes.

Example:

$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}- \text{CH} = \text{CH}_2$

1, 4 pentadiene

$\text{CH}_2= \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$

1, 5 hexadiene

Dienes with isolated double bonds react like the alkenes, each olefinic double bond acting independantly of the other.

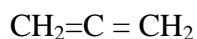
Differences between isolated and conjugated dienes

Reaction	Isolated dienes	Conjugated dienes
1. Addition	They undergo normal addition reaction	They undergo abnormal addition reaction e.g. 1,4 addition of butadiene.
2. Polymerisation	They do not undergo Polymerization	They undergo polymerisation readily.
3. Diel's Alder reaction	They do not undergo Diel's Alder reaction.	They undergo Diel's Alder reaction
4 With SO ₂	They do not give cyclic sulphones	They give cyclic sulphones.

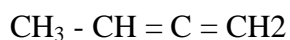
3. Cumulated dienes:

The dienes in which the two double bonds are present between successive carbon atoms are called cumulated double bond compounds. These are called allenes.

Example



1,2-Propadiene or allene



1,2 - butadiene or methyl allene

Cumulative dienes of the following type show optical activity since they are chiral.

Stability and chemical reactivity

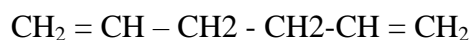
The cumulated diene is the least stable. It isomerises to an alkyne or to a conjugated diene. The conjugated structure is the most stable. If there is a possibility of formation of either the conjugated or isolated structures, usually the conjugated isomer is the one that results. The stability of the dienes differ due to the difference in the relative positions of double bonds. The conjugated double bond compounds are more stable than isolated double bond compounds. This is evident from the observed heats of hydrogenation values. We find that the heats of hydrogenation of alkenes having similar structure are almost constant. For monosubstituted alkenes it is nearly 30 kcal/mole. For disubstituted alkenes it is nearly 28 kcal/mole. For trisubstituted alkenes it is nearly 27 kcal/mole. For a compound containing more than one double bond the heats of hydrogenation is expected to be the sum of heats of hydrogenation of individual double bonds. This is true in the case of isolated double bond compounds,

Example



1,4 - pentadiene

$$\text{AH} = 30 \times 2 = 60 \text{ kcal / mole}$$



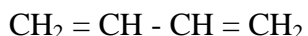
1,5 - hexadiene

$$\text{AH} = 30 \times 2 = 60 \text{ kcal / mole}$$

The experimental value for 1,4- Pentadiene is 60.8 Kcals/mole and for 1,5 hexadiene is 60.5. Kcals/mole This is very close to the calculated values.

For conjugated dienes, the experimental values are lower than the calculated value.

Example:



1,3-butadiene

$$\text{Calculated AH} = 30 \times 2 = 60 \text{ kcal/mole}$$

$$\text{Experimental value} = 57 \text{ kcal/mole}$$



1,3-pentadiene

$$\text{Calculated AH} = 28 + 30 = 58 \text{ kcal/mole.}$$

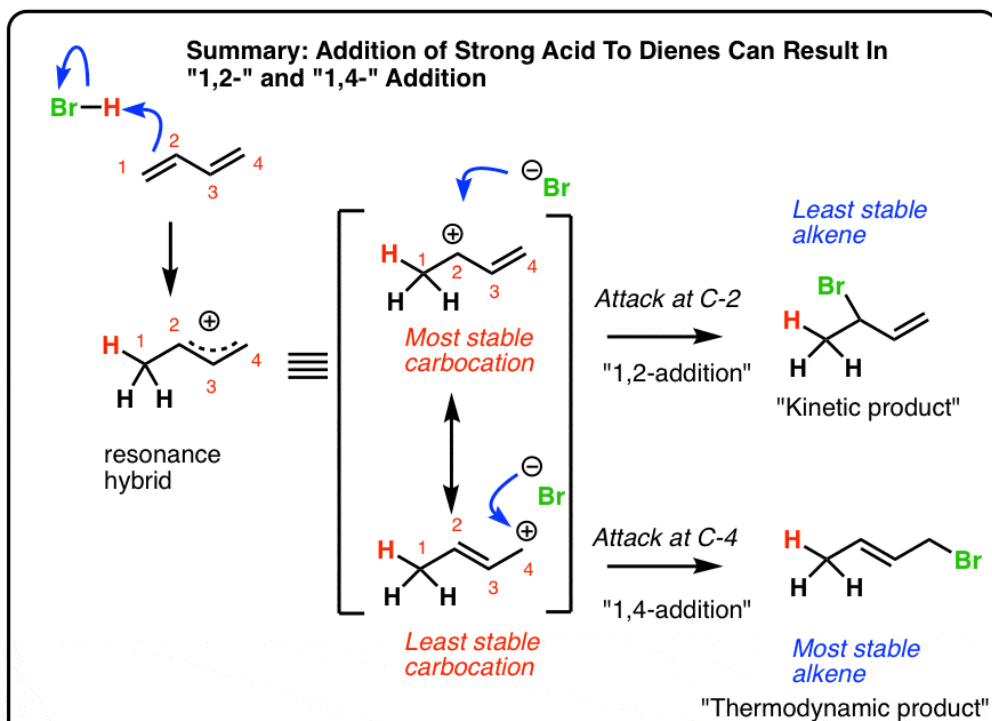
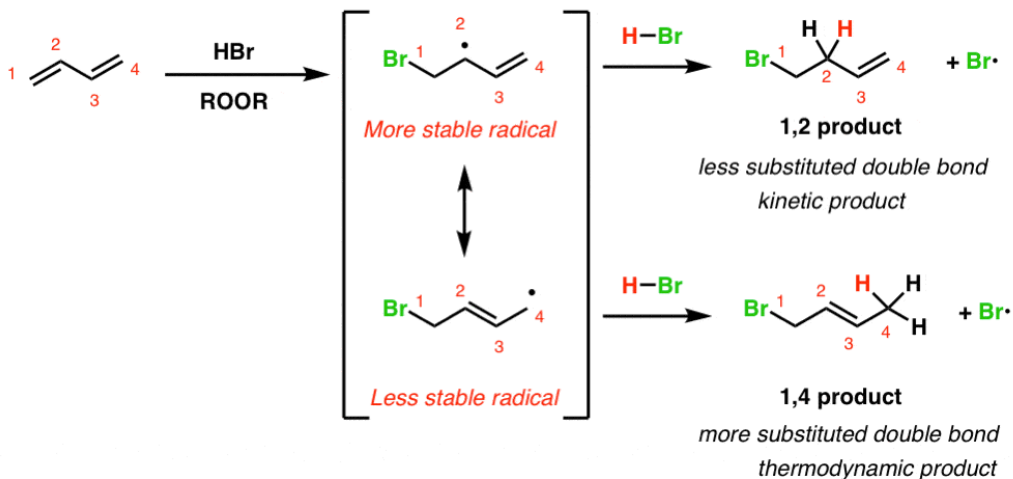
$$\text{Experimental value} = 54 \text{ kcal /mole}$$

1,2 and 1,4 – Additions

The addition of HBr to dienes under free-radical conditions follows a different reaction pathway than that of plain-vanilla addition of HBr. Specifically, heating HBr in the presence of a free-radical initiator (such as di t-butyl peroxide, benzoyl peroxide, AIBN, or just “peroxides”) results in formation of the bromine radical $\text{Br}\cdot$, which adds to alkenes in such a way as to favor the most stable radical intermediate. In practice, this results in “anti-Markovnikov” addition to an alkene, where $\text{Br}\cdot$ adds to the least substituted carbon of the double bond, and the radical ends up on the most substituted (and therefore most stable) carbon.

When $\text{Br}\cdot$ adds to a **diene**, we obtain a resonance-stabilized free radical. This radical will have two important resonance forms, and two products can potentially form, depending on whether the radical abstracts a hydrogen from H–Br at C-2 or C-4.

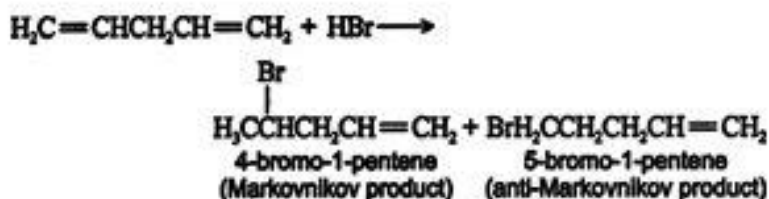
1,2 and 1,4 addition of HBr to butadiene under free-radical conditions



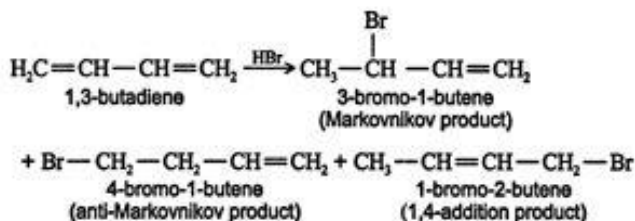
In this case, the major product can be controlled with temperature:

- At low temperatures, the reaction is irreversible and the lowest-energy transition state will determine the major product (i.e. addition to the carbon best able to stabilize positive charge). This is **kinetic control**.
- At higher temperatures, the reaction is reversible and the product distribution will favor the more stable product (the more substituted alkene, in this case). This is called **thermodynamic control**.

Both isolated and conjugated dienes undergo electrophilic addition reactions. In the case of isolated dienes, the reaction proceeds in a manner identical to alkene electrophilic addition. The addition of hydrogen bromide to 1,4-pentadiene leads to two products.



This reaction follows the standard carbocation mechanism for addition across a double bond. The addition of more hydrogen bromide results in addition across the second double bond in the molecule. In the case of conjugated dienes, a 1,4-addition product forms in addition to the Markovnikov and anti-Markovnikov products. Thus, in the addition of hydrogen bromide to 1,3-butadiene, the following occurs.



The 1,4-addition product is the result of the formation of a stable allylic carbocation. An allylic carbocation has the structure

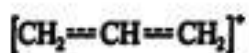


It is very stable because the charge on the primary carbon is delocalized along the carbon chain by movement of the π electrons in the π bond. This delocalization of charge by electron movement is called **resonance**, and the various intermediate structures are called resonance structures. However, according to resonance theory, none of the intermediate resonance structures are correct. The true structure is a hybrid of all the structures that can be drawn. The **hybrid structure** contains less energy and is thus more stable than any of the resonance structures. The more resonance structures that can be drawn for a given molecule, the more

stable it is. The difference in energy between the calculated energy content of a resonance structure and the actual energy content of the hybrid structure is called the **resonance energy**, **conjugation energy**, or **delocalization energy** of the molecule. The allylic carbocation exists as a hybrid of two resonance structures.

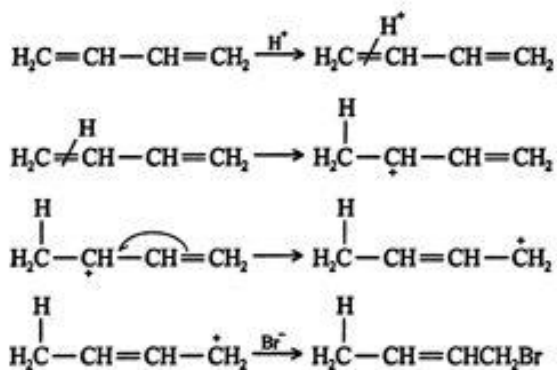


Because it is resonance stabilized, the allylic carbocation is much more stable than an ordinary primary carbocation. Resonance stability always leads to a more stable state than inductive stability. The hybrid structure for this ion is



This structure shows the π -electron movement throughout the conjugated system, with a resulting delocation of the positive charge through the system.

Understanding the allylic carbocation clarifies the mechanism for the addition to 1,3-butadiene.



When other electrophiles are added to conjugated dienes, 1,4 addition also occurs. Many reactants, such as halogens, halogen acids, and water, can form 1,4-addition products with conjugated dienes. Whether more 1,2 addition or 1,4 addition product is created depends largely on the temperature at which the reaction is run. For example, the addition of hydrogen bromide to 1,3-butadiene at temperatures below zero leads mainly to the 1,2-addition product, while addition reactions run at temperatures above 50°C with these chemicals produces mainly the 1,4-addition product. If the reaction is initially run at 0°C and then warmed to 50°C or higher and held there for a period of time, the major product will be a 1,4 addition. These results indicate

that the reaction proceeds along two distinct pathways. At high temperatures, the reaction is thermodynamically controlled, while at low temperatures, the reaction is kinetically controlled.

For the general reaction



the high-temperature, thermodynamically controlled reaction exists in an equilibrium state.



If B is more stable than A, B will be the major product formed. The rate of formation is immaterial because an increase in the forward reaction rate is mirrored by an increase in the reverse reaction rate. In reversible reactions, the product depends only on thermodynamic stability.

At low temperatures, the reaction is irreversible and no equilibrium is established because the products have insufficient energy to overcome the activation energy barrier, which separates them from the initial reactant. If A forms faster than B, it will be the major product. In irreversible reactions, the product depends only on the reaction rate and is therefore said to be kinetically controlled. Figure 1 is a reaction energy diagram that illustrates thermodynamically and kinetically controlled reactions.

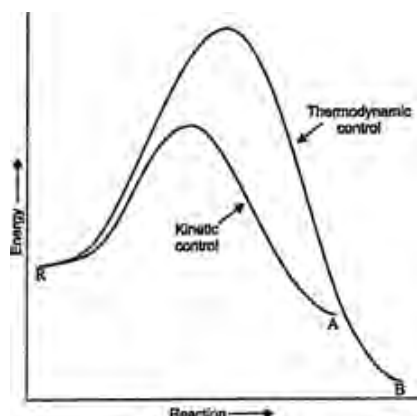


Figure 1

The energy diagram of the reaction of 1,3-butadiene with hydrogen bromide shows the pathways

of the two products generated from the intermediate (Figure 2).

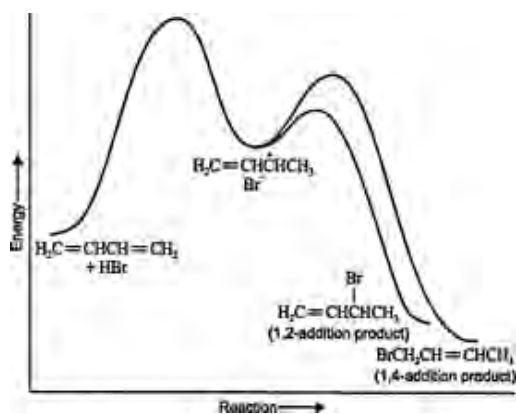
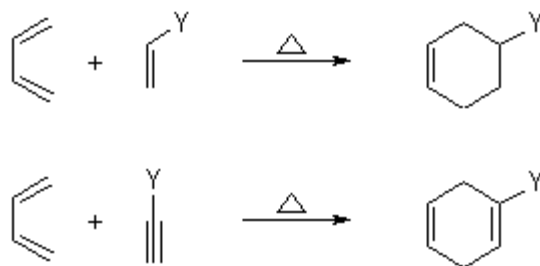


Figure 2

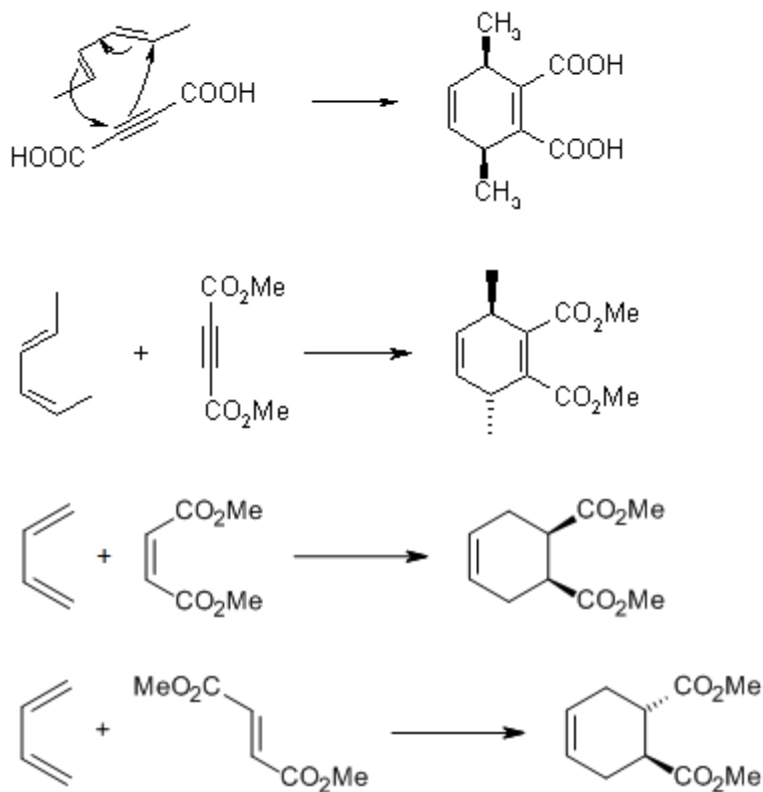
DIELS - ALDER REACTION

The 1,4- addition of the double bond of a suitable vinylic derivative called the dienophile to the two ends of a conjugated diene is called the Diels-Alder reaction. This is an important class of reactions known as cyclo additions. In these addition reactions ring systems are formed without the elimination of any compound. The dienophile is usually an α, β unsaturated carbonyl compound e.g., α, β unsaturated acids, acid anhydrides, esters, aldehydes, ketones or quinones. The diene may be of various types: e.g., acyclic, alicyclic, semicyclic compounds containing two double bonds in conjugation. The Diels-Alder reaction requires no catalyst. The diene and the dienophile are heated together or heated in some solvent like benzene. The product obtained by the condensation of diene with dienophile is known as adduct. The adduct is usually a six-membered ring, the addition taking place in the 1,4-positions.



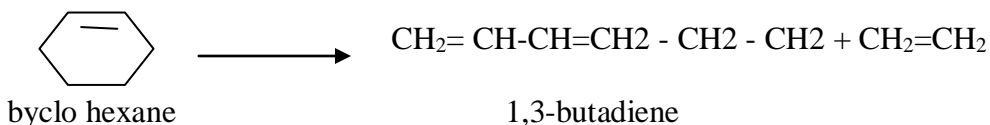
Mechanism: This is a cyclo addition reaction. The product is formed via a transition state. Cyclo addition reaction is an electrocyclic reaction in which old bonds are broken and new bonds are formed by movement of bonded pairs of electrons in a concerted fashion.

Example :

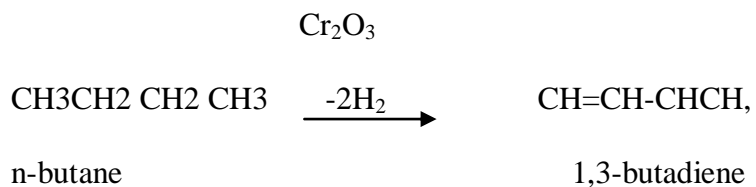


SYNTHESIS OF DIENES

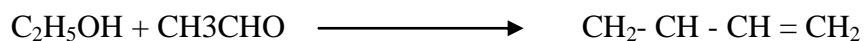
(i) It is prepared by passing cyclohexene over heated nichrome wire.



(ii) It is prepared by passing the vapours of n butane over heated Cr_2O_3 (dehydrogenation)



(iii) It is prepared by passing a mixture of ethanol and acetaldehyde vapours over heated catalyst, tantalum oxide, supported on silica gel

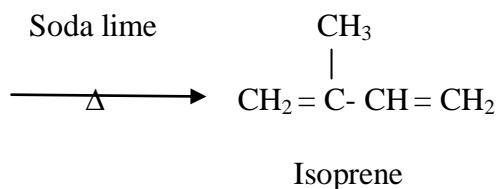
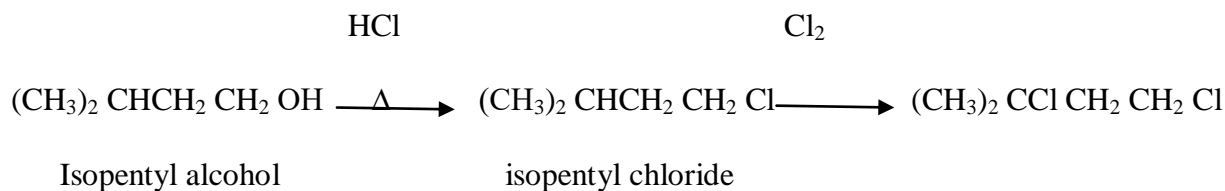


ethyl alcohol

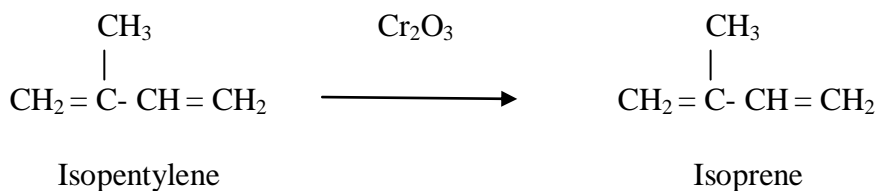
acetaldehyde

2. Isoprene

(i) It is prepared as follows:

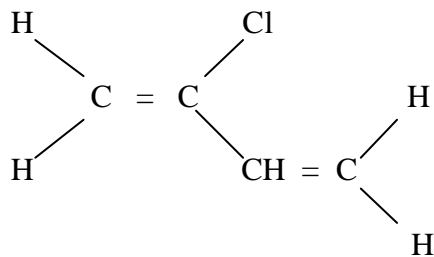


(ii) It is prepared by passing isopentylene over heated Cr_2O_3 on alumina support

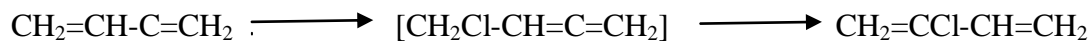


Chloroprene (2 - Chlorobuta 1,3 - diene)

Structural Formula



It is manufactured by passing vinyl acetylene into conc. HCl in the presence of cuprous and ammonium chlorides.



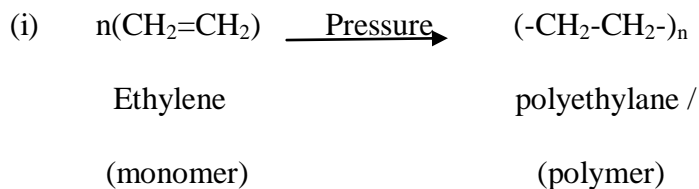
vinyl acetylene

Chloroprene

The reaction proceeds by 1,4 - addition followed by rearrangement under the influence of the catalyst.

Polymerisation

What is it? Polymerisation is a process in which several molecules join together and form very large macro molecules



(ii) Butadiene + Styrene - SBR Rubber

The products of polymerisation are called polymers. Thus polymers are compounds with high molecular weights which are composed of a large number of simple repeating units. The simple repeating units which constitute a polymer are called monomers, In the example (i) given above ethylene is the monomer and Polyethylene or Polythene is the polymer. In the example (ii) given above vinyl chloride is the monomers and PVC is the polymer - Thus every polymer consists of several monomers of the same type or of different types. Thus we can have different types of polymers depending up on the nature of the constituent monomers. Polymers formed by two or more different monomers are called co-polomers. Examples:

Name of the polymers	Monomers
Nylon 6,6	adipic acid and hexamethylene diamine.
Terylene or decron	Methyl terephthalate and ethylene glycol,
SBR Rubber	Butadiene and styrene.

Polymers formed by one type of monomers only are called homo polymers

Examples

Name of the polymer	Monomer
Nylon 6	Caprolactum
Polyethylene	Ethylene
PVC (Polyvinyl chloride)	Vinyl chloride
Styrene (Vinyl benzene)	Polystyrene

Natural and Synthetic Polymers:

Polymers have been classified in another way also, depending upon whether they occur naturally or they are prepared synthetically. Thus the polymers which are found in nature are called natural polymers or bio-polymers. These consist of a large number of the same or different monomer units.

Examples:

1. Proteins or polypeptides:

These are poly amides of α -amino acids. Examples of polypeptides are wool and silk. Wool is a bio polymer made up of 20 different amino acids. Thus it also a copolymer. Silk also a copolymer, made up of 4 amino acids.

2. Polysaccharides :

These are bio polymers. They consist of many mono saccharide units. Examples of polysacchacides are starch and cellulose. They are made up of glucose units. Thus they are examples of homo polymers.

The polymers which are synthesised are called synthetic polymers.

E.g., i) Polyethylene or or polythene. They are made up of several ethylene molecules, ii) P.V.C, or polyvinyl chloride which is made up of several vinylmchloride molecules.

Types of Polmerisation

Polymerisation is, of two types.

(i) Addition polymerisation.

(ii) Condensation polymerisation,

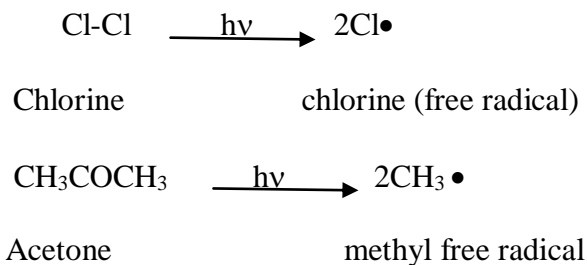
Examples :

Type	Name	Monomer
1. Addition Polymers	Poly vinyl chloride Poly ethylene	Vinyl chloride Ethylene
2. Condensation Polymers Terylene	Nylon 6,6	Adipic acid and hexamethylene diamine Methyl terephthalate and ethylene glycol

Polymerisation can also be classified into three types depending upon the mechanism followed during polymerisation. They are (i) free radicarbon (ii) cationic and (iii) anionic polymerisations. The last two are given a common name, viz., ionic polymerisation,

FREE RADICAL POLYMERISATION

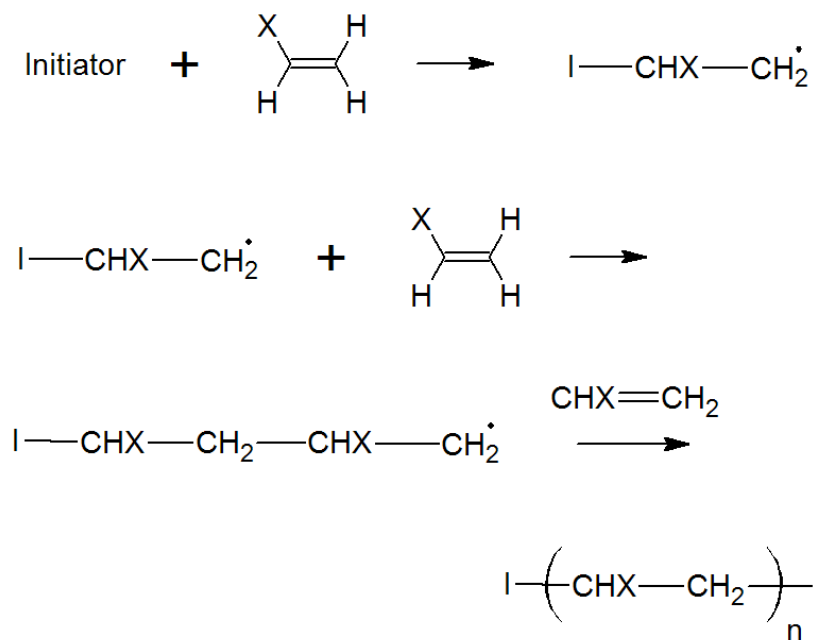
Free radicals are species with one (or more) unpaired electron(s) obtained by the homolytic fission of a covalent bond,



Polymerisation initiated and propagated by free radicals is called free radical polymerisation.

The common initiators used in free radical polymerisation are peroxides.

a) Ethylene to polyethylene :



CATIONIC POLYMERISATION

Polymerisation initiated and propagated by cations is called cationic polymerisation

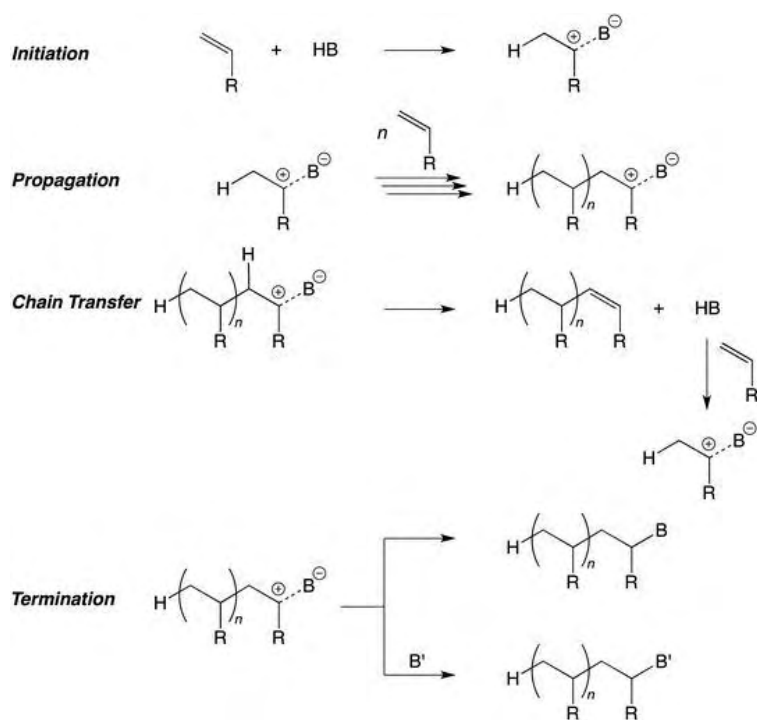
Catalysts used in cationic polymerisation :

"HSO₄ HF, Lewis acids such as AlCl₃, SnCl₄, BF₃, etc.,

These produce electrophilic cations which acquire a share in a pair of electrons from the double bond of the monomer.

Mechanism:

The cationic Polymerisation proceeds via the formation of carbo-cations called carbonium ions as an intermediate as shown below:



i. Polymerisation of isobutene in the presence of sulphuric acid,

ii. Polymerisation of isobutene in the presence of sulphuric acid and a small amount of butadiene giving but rubber.

3. Anionic polymerisation

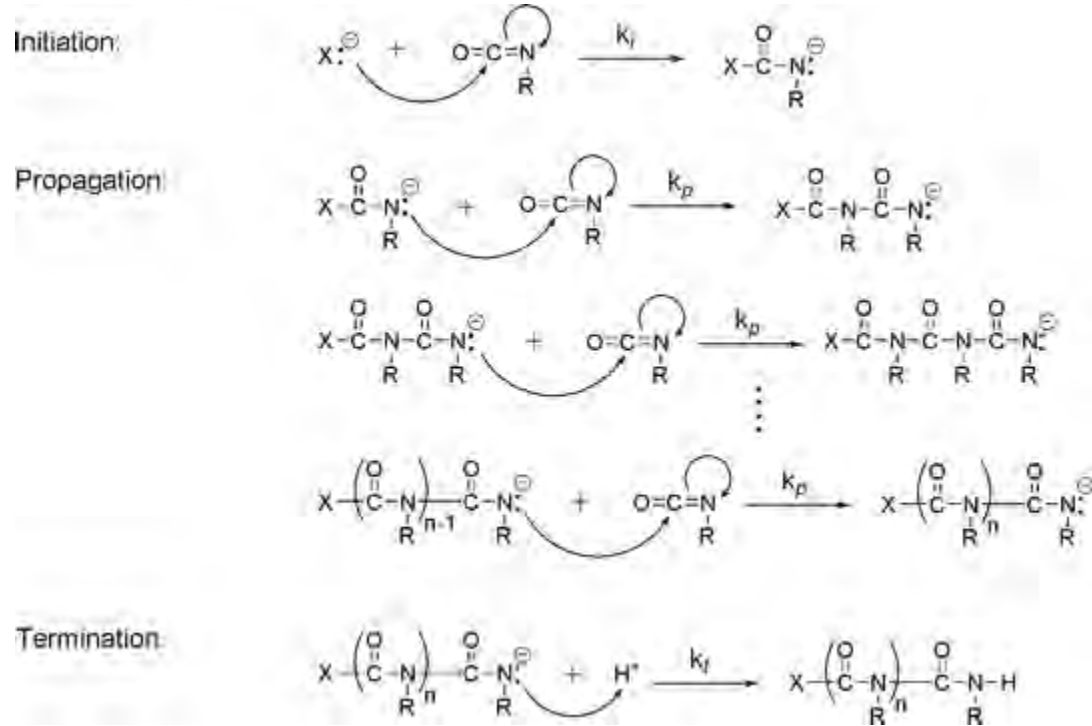
Polymerisation initiated and propagated by an ions is called an ionic polymerisation

Catalyst used in an ionic polymerisation : Sodamide: NaNH₂,

Mechanism :

The an ionic polymerisation proceeds via the formation of carbanions as an intermediate as shown below

Formation of carbanion takes up a phenol-formaldehyde resin, in presence of bases.



Distinctions between ionic and free radical polymerisations

Ionic Polymerisation

1. This is brought about by initiators which produce ions responsible for the chain reaction

The ion produced may be a carbocation or a carbanion.

2. When the concentration of the initiator is increased the rate of polymerisation increases.

Free radical Polymerisation

This is brought about by initiators which produce reactive free radicals at controlled rates

decrease

3.Radical inhibitors do not
arrest ionic polymerization

Arrest free radical polymersation

E.g., N reacts with R. to give R- NO

4.Do not give ESR
spectrum.

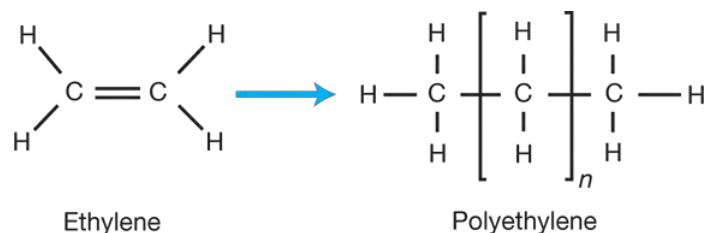
Give ESR spectrum.

PREPARATION OF POLYMERS:

Addition polymers :

1.Polyethylene :

It is prepared by the polymerisation of ethylene at high temperature and pressure,



The polymerisation is done in two ways:

1. High pressure process :

Ethylene is obtained by dehydrating ethanol, or hydrogenating acetylene or by cracking petroleum. it is purified and very pure ethylene is polymerized at a pressure of 1000 to 3000 atm, and at a temperature of 250°C. The reaction is initiated by peroxides or traces of oxygen. Benzene or chlorobenzene is used as a solvent. The reaction is exothermic. The polyethylene obtained in this process is called low density polyethylene or branched polyethylene.

ii.Low pressure process:

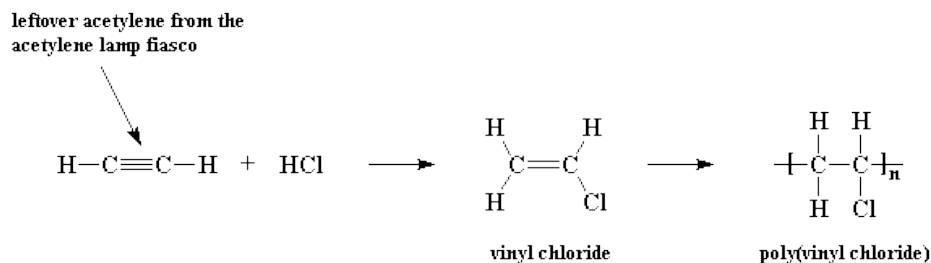
Ethylene is polymerised at ordinary pressure at about 60°C by passing it through suspensions of triethyl aluminium and titanium tetrachloride in an aliphatic oil. The reaction vessel is cooled as the reaction is exothermic,

Advantages:

- 1.High purity of ethylene is not required
2. Yield is good.

2. PVC

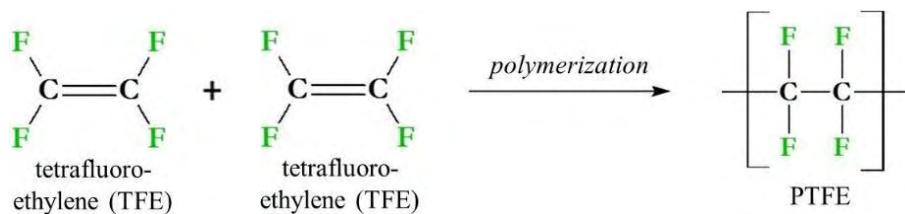
Vinyl chloride is obtained by treating acetylene with HCl in presence of HgCl₂ as catalyst at a pressure of 6 atmospheres and at a temperature of 180°C



Vinyl chloride is polymerised in the presence of acyl or aryl peroxides and aliphatic azo compounds between 30-80°C to give PVC.

3. Teflon:

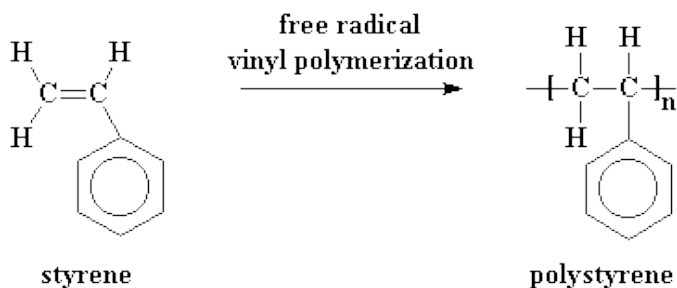
The monomer of teflon is tetrafluoro ethylene, which is prepared by the action of HF on CHCl₃ in the presence of antimony (1) chloride at 1070 K



4. Poly Styrene

Ethyl benzene is dehydrogenated by heating it with ZnO at 870K. We get styrene

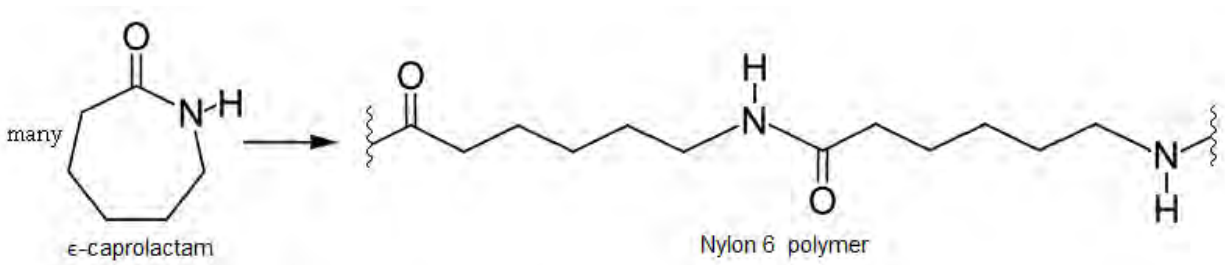
Styrene is polymerised in the presence of peroxides, like dibenzoyl peroxide, or sodium or by exposure to sun light.



Condensation Polymers

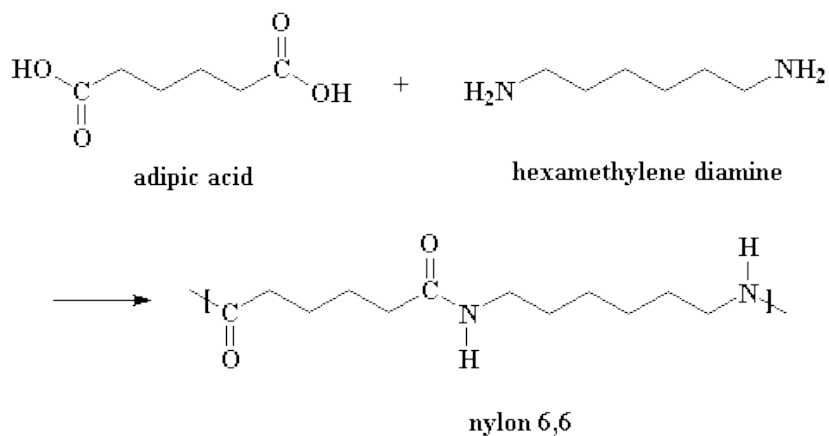
1. Nylon - 6 [- (CH₂)₅ CONH-]_n

It is a condensation homo polymer formed by prolonged heating of caprolactam between 530-540K.



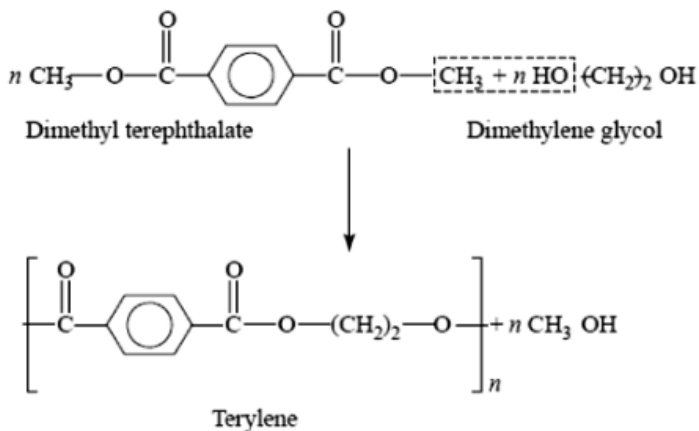
2. Nylon - 6,6

It is a condensation co-polymer formed by the reaction between adipic acid and hexamethylene tetraamine. Since both the monomers have six carbon atoms each it is called nylon 6,6



3. Terylene

It is a polyester. It is prepared by treating methyl terephthalate and ethylene glycol.



Synthetic rubbers

What are they?: Compounds which are similar to natural rubber in properties but prepared synthetically in the laboratory are called synthetic rubbers.

Name of some synthetic rubbers, the compounds from which they are prepared and their uses are given below:

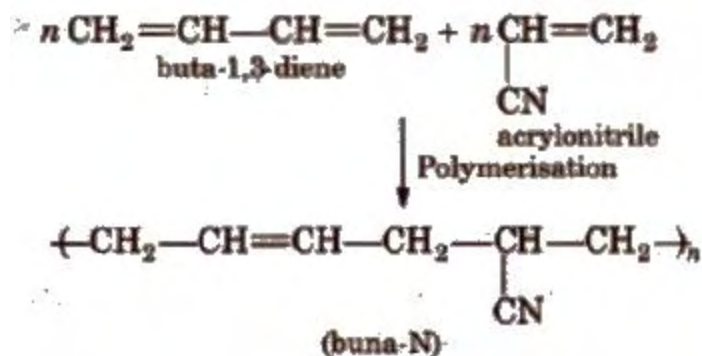
Name	Prepared using	Uses
1. Buna-N-rubber	1,3-butadiene and acrylonitrile	hoses, gloves etc.
2. Butyl rubber	1,3-butadiene and isobutylene	For making inner tubes and tubeless tyres.
3. SBR rubber	1,3-butadiene and styrene	Substitute for natural (superior to natural rubber)
4. Neoprene	Chloroprene	For making tyres, tubes, hoses, gloves, conveyor, belts etc.

1. Buna Rubbers :

Buta diene polymerises in the presence of sodium to give Buna rubber, a rubber substitute - It is of two types:

i. Buna-N Rubber:

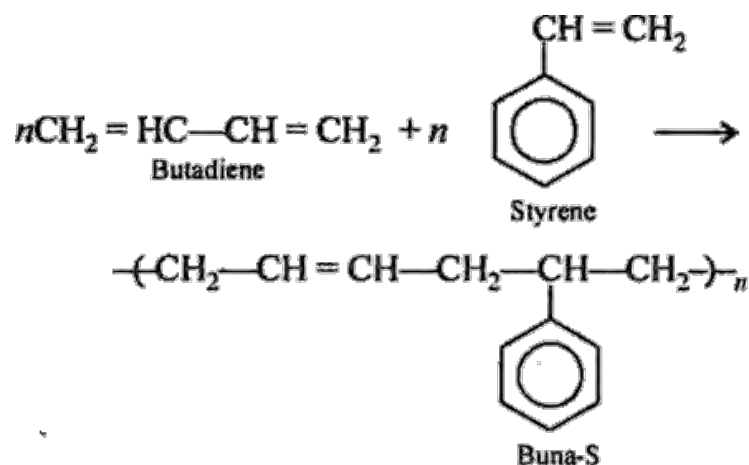
This type of rubber is manufactured by the co-polymerisation of butadiene and acrylonitrile. ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$)



Uses : It is resistant to oils and low temperatures, Hence it is used for oil and hydrolic fluid hoses, rubber gloves etc-

ii. SBR Rubber (Buna - S-rubber) Styrene-butadiene rubber:

This is obtained by co-polymerisation of 1,3-butadiene and styrene in the ratio 1:3. They are emulsified in presence of soap. The emulsion when catalyzed gives SBR rubber heated strongly, under pressure in the presence of organic peroxides as



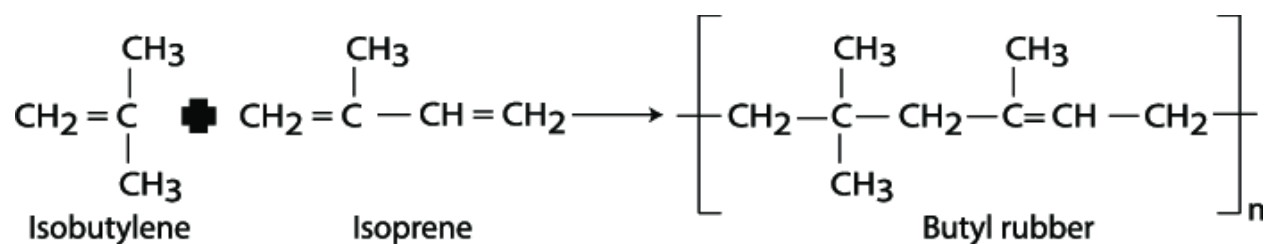
Uses :

1. It is used for the manufacture of tyres

2. It is used for the manufacture of mechanical rubber goods,
3. It is used for manufacture shoe soles
4. It is used in the sidewall of buildings.

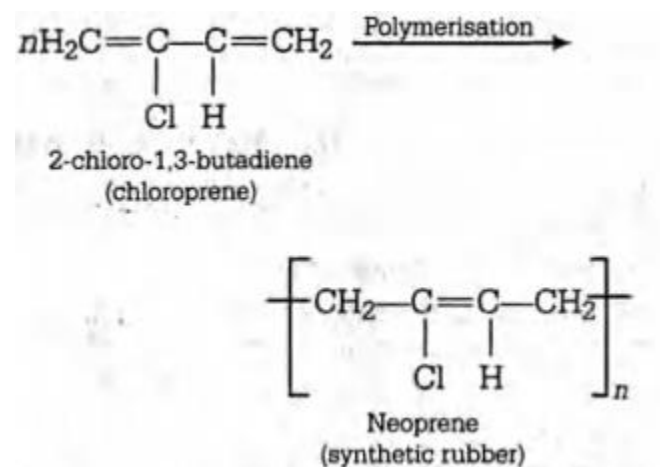
3. Butyl Rubber :

It is a co-polymer made from isobutylene and isoprene, The monomers are dissolved in methyl chloride and are polymerised at -80°C to -100°C in presence of anhydrous aluminium chloride as catalyst.



4. Neoprene Rubber (Polychloroprene)

The monomer for this rubber is chloroprene. Chloroprene is prepared by treating acetylene with Cu,Cl , and NH,Cl when it dimerises and gives vinyl acetylene. This on treatment with HCl gives chloroprene. Chloroprene undergoes free radical polymerisation in presence of radical initiators to give neoprene



It is a thermoplastic. It need not be vulcanised with sulphur. It is normally treated with other suitable ingredients such as magnesia, wood resin, and zinc oxide prior to its use. It is a good general purpose rubber. It is superior to natural rubber because it is resistant to the action of air, heat, light, abrasion, chemicals, ozone, alkalis and 1 : 1 aqueous acids.

Uses :

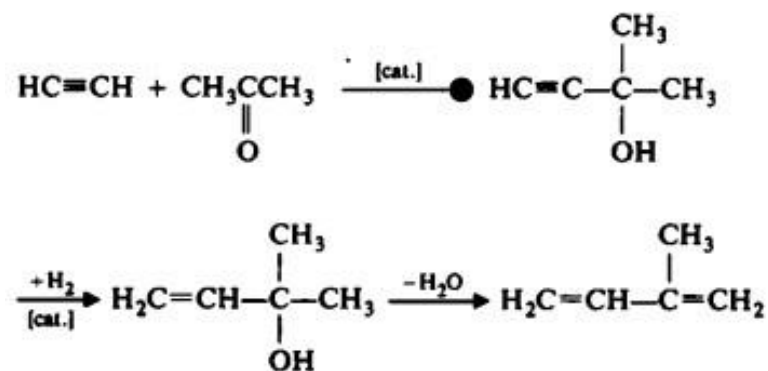
It is used for manufacturing transmission belts, printing rollers and flexible

tubing employed for conveyance of oils and petrol.

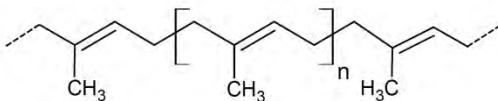
6. Natural Rubber [-CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂-]_n

It is an addition polymer. It is a homopolymer. The monomer is isoprene (2-methyl-1,3-butadiene). It has an average chain length of 5,000 isoprene units

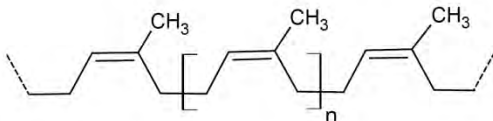
Preparation of monomer



trans-1,4-Isoprene:



cis-1,4-Isoprene:



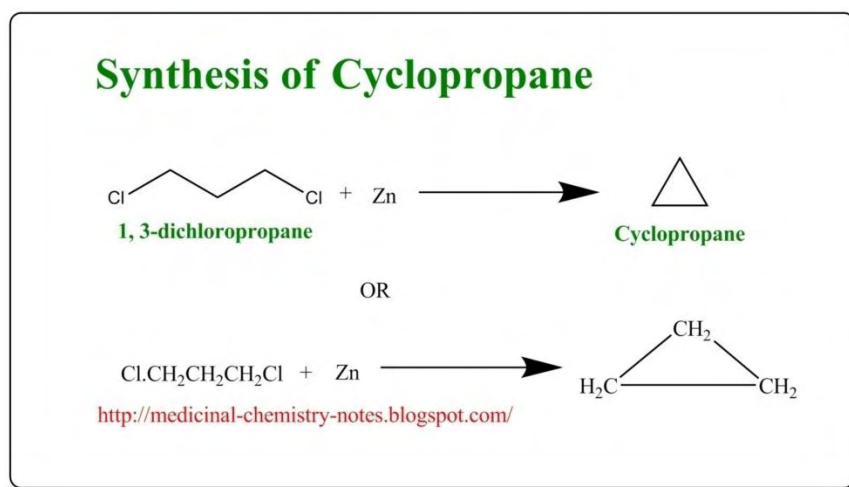
CYCLO ALKANES

A large number of compounds contain closed rings comprising of carbon atoms only. They are called as carbocyclic or homocyclic compounds. This class of compounds resemble aliphatic compounds in many ways and hence they are called alicyclic compounds (aliphatic cyclic) or cycloalkanes, The individual members take the name of the corresponding alkane preceded by the prefix cyclo E.g., C₃H₆- cyclo propane.

They have the general formula C_nH_{2n}. Thus they are isomers of alkenes, But they do not have a double bond.

1. Preparation using wurtz reaction :

Suitable dihalogen compounds on treatment with sodium or zinc give corresponding cycloalkanes. This reaction is called Wurtz reaction, 1,3-dibromopropane reacts with sodium to give cyclopropane.

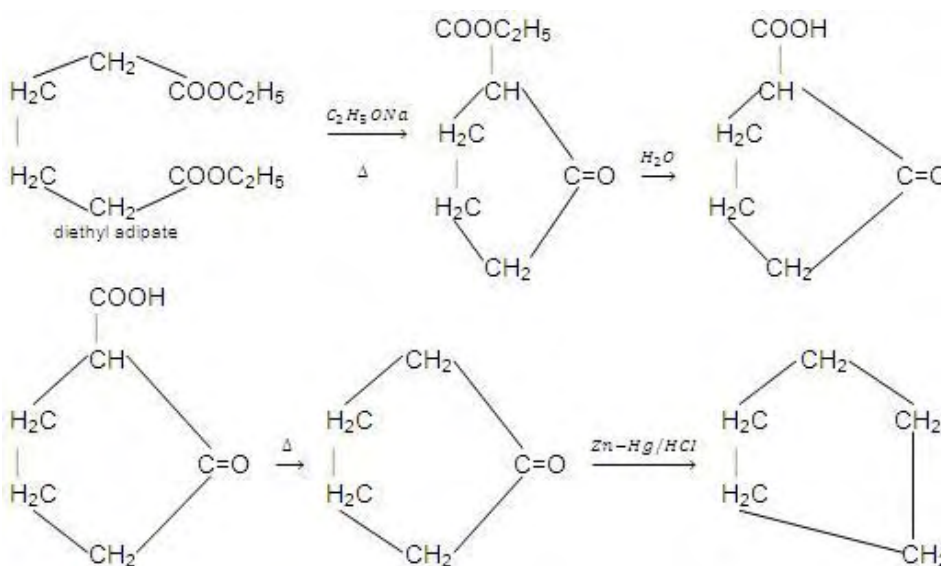


Similarly, 1,4-dibromo butane, on treatment with sodium gives cyclobutane.

This reaction is useful for the preparation of three to six-membered rings

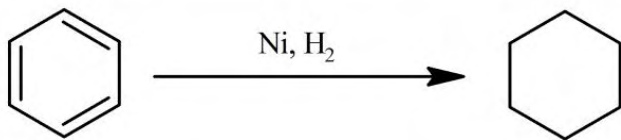
2. Preparation using Dieckmann Ring Closure :

When esters of certain dicarboxylic acid are treated with sodium or sodium ethoxide, they give cyclic ketones. Esters of adipic acid and pimelic acid give this closure reaction. The ketones thus obtained on reduction give cycloalkanes



3. Preparation using reductions of aromatic Hydrocarbons :

Six membered alicyclic compounds may be prepared by catalytic reduction of benzene and its derivatives



Properties :

Physical :

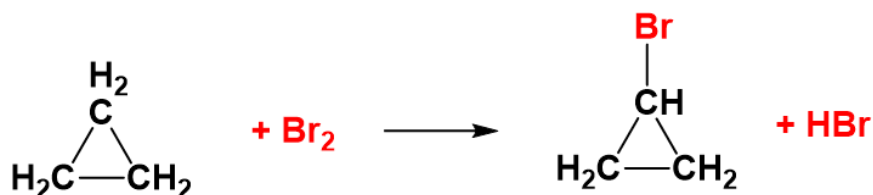
First two members are colourless pleasant smelling gases, the next five members are liquids and higher ones are solids.

Chemical :

They behave like alkanes. However cyclo propane and cyclo butane are very reactive like alkenes. Their rings open easily. So properties are like those of alkanes and alkenes.

1. Substitution reactions :

Cycloalkanes react with Cl, and Br, in the presence of diffused sunlight or UV light to give monochloro and monobromo products respectively



Cyclo pentane and higher members undergo substitution reaction on treatment with Cl, or Br, in diffuse sunlight, or in presence of a catalyst.

2. Ring opening reactions :

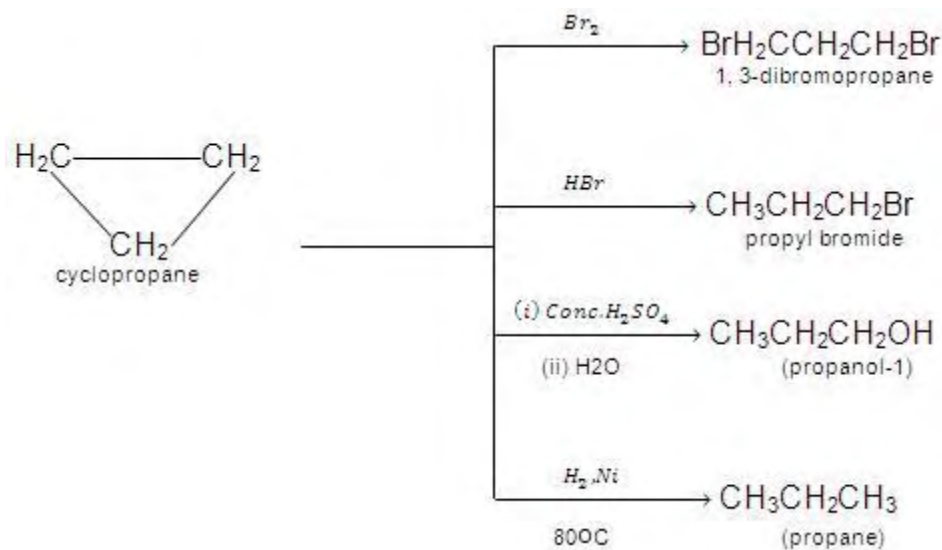
Lower members form addition products with ring opening.

a) With hydrogen;

When cyclopropane is heated with hydrogen in the presence of nickel, the ring opens forming n-propane.

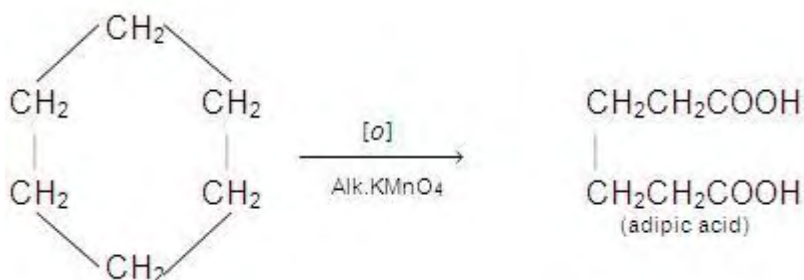
b. With bromine :

Cyclopropane adds a molecule of bromine to form 1,3-dibromopropane in the presence of catalysts like FeCl₃. The same product is obtained when the reaction is carried out in CCl₄ and in the absence of light.



3. Oxidation :

Cycloalkanes are oxidised by alkaline $KMnO_4$. The ring opens and we get dicarboxylic acids.



BAEYER'S STRAIN THEORY

Need for the theory :

Olefins are very reactive. The double bond in them, is very unstable. It readily opens and gives addition products. Cycloalkanes which are isomers of alkenes should also be very reactive. This is true in the case of first two members only. Five and six membered rings form most readily and are the most stable compounds in the series. To account for these observations, Baeyer's strain theory was put forward. This theory is based on the van't Hoff-Le Bel theory, of carbon valencies. According to van't Hoff-Le Bel theory, the four valencies of carbon atom are directed towards the corners of a regular tetrahedron. Therefore the normal valency angle of carbon atom is $109^{\circ} 28'$. The important points of Baeyer's strain theory are as follows:

- 1 In the case of cycloparafins, the carbon atom constituting the ring lie in the same plane. Consequently the bond angle between the adjacent carbon atoms of the ring no longer remain $109^{\circ} 28'$ On the other hand, different rings have different values for this angle,
- 2 Any deviation, positive or negative, from the normal tetrahedral bond angle, produces a strain in the molecule and hence the molecule becomes unstable,
- 3 The greater the deviation from the normal angle the greater is the strain and therefore the lesser is the stability, Baeyer considered ethylene $\text{CH} = \text{CH}$, as a two membered ring in which the distortion is maximum because the valency bonds were bent inward to become two straight parallel lines. The great reactivity of ethylene was attributed to the maximum strain in the molecule. In cyclopropane, the three carbon atoms occupy the corners of an equilateral triangle. The C-C-C angle becomes 60° . The difference from the normal angle is $109^{\circ}28' - 60^{\circ} = 49^{\circ} 28'$ This is the total distortion for two bonds. For one bond = $49^{\circ} 28' = 24^{\circ} 44'$. The angle of distortion is shown in the following figure

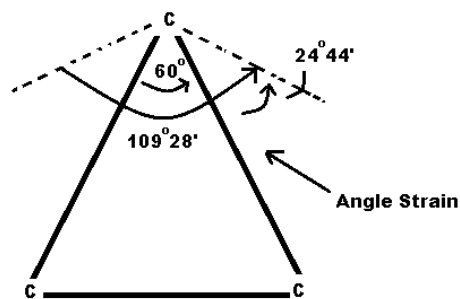


Fig 1.1 Angle Strain In Cyclopropane

As such the angle strain in cyclo butane is $(109^{\circ} 28' - 90^{\circ}) = 19^{\circ} 28'$, table 1 shows the angle of deviation strain for the first six cycloalkanes.

Relative stabilities of cycloalkanes :

The Baeyer's strain theory provides a satisfactory explanation for the relative stabilities cycloalkanes. According to this theory, the greater the strain, the greater the reactivity and the greater the tendency of the ring to open. Thus ethylene which was considered as a two membered ring is the most reactive member. The magnitude of strain goes on decreasing as we proceed from cyclopropane to cyclopentane. Hence the ease of formation and stability should

correspondingly increase. This is actually found to be so. Thus we are able to explain the reactivity of cyclopropane and the stability of cyclopentane,

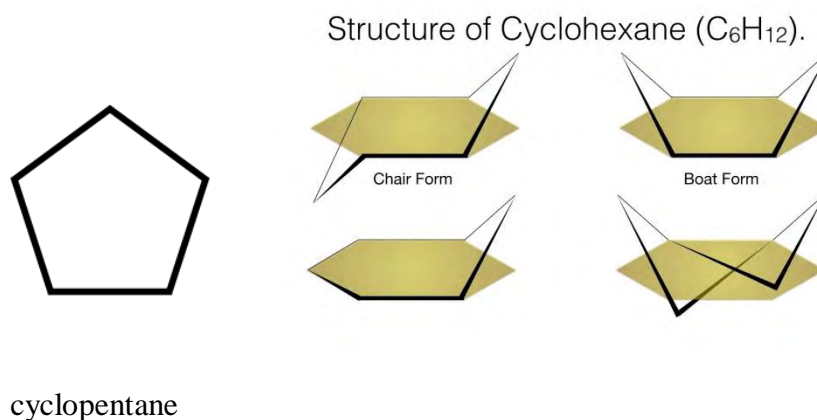
Limitations of Baeyer's strain theory

1) Ethylenic bond can be formed readily in spite of having such a large angle strain
2) Cyclohexane and higher cycloalkanes have been found to be as stable as cyclopentane. This goes against Baeyer's strain theory. Baeyer, in his theory, assumed that the carbon atoms in cycloalkanes lie in a plane. At the time when Baeyer advanced the theory, rings of more than seven carbon atoms were not known. Therefore he concluded that larger rings would be highly unstable. Later, researchers showed that molecules have three dimensional structures and therefore are not necessarily planar. Thus Baeyer's theory was proved to be wrong and ideas about strain-less rings developed.

Sachse's - Mohr Theory of Strainless Rings

According to Baeyer's theory the stability of higher homologues of cyclopentane should decrease progressively. But they are considerably stable. The apparent anomaly was explained by Sachse. He rejected the idea of Baeyer that all rings are planar. He proposed that rings with six atoms or more are not planar. They are puckered. They have three dimensional structures maintaining the normal bond angles so that there is no strain in their molecules. For example in cyclohexane the six carbon atoms lie in different planes, The normal bond angle of $109^{\circ} 28'$ is maintained. So there is no angle strain in the molecules. Thus Sachse's contribution to the shape of cyclic compounds is the concept of strainless rings.

According to Sachse, cyclopentane has a planar structure while cyclohexane exists in two forms boat form and chair form.



Both these forms of cyclohexane are free from angle strain. They can be interconverted just by rotation. Sachse-Mohr theory was confirmed when Huckel isolated two forms of decalin which is a compound composed of two cyclohexane rings, Double bond (ethylene) is no longer considered as a two membered ring. It is now believed that a double bond constitutes two types of bonds, a σ -bond and a π -bond. The high reactivity of ethylene is attributed to the π -bond.

UNIT - 1

வேதியியல்பிணைப்பு

இரண்டு மதிப்பெண்கள்

1. அயனி பிணைப்பு என்றால் என்ன.
2. படிக்கூடு ஆற்றலை வரையறுக்கவும்.
3. துருவமுனைப்பு என்றால் என்ன.
4. வேலன்ஸ் பிணைப்புக் கோட்பாட்டின் வரம்புகளைக் கொடுங்கள்.
5. பிணைப்பு மற்றும் எதிர்ப்பு பிணைப்பு சுற்றுப்பாதைகள் என்றால் என்ன.
6. மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளை உருவாக்குவதற்கான அளவுகோல்களை எழுதுங்கள்.
7. He_2 M.O வரைபடம் வரையவும்.
8. கலப்பினத்தால் என்ன பொருள்.
9. PCl_5 மற்றும் BF_3 கலப்பினத்தை எழுதுங்கள்
10. H_3O^+ மற்றும் SF_4 கட்டமைப்பை வரையவும்.

ஐந்து மதிப்பெண்கள்

1. அயனி பிணைப்புகளை உருவாக்குவது பற்றி விவாதிக்கவும்.
2. ஃபஜனின் விதிகளை குறிப்பிட்டு விளக்குங்கள்.
3. VB கோட்பாட்டின் அடிப்படையில் H_2 மூலக்கூறு உருவாவதைப் பற்றி விவாதிக்கவும்.
4. O_2 மூலக்கூறுக்கான M.O வரைபடம் வரையவும். விவாதிக்கவும்.
5. அணு சுற்றுப்பாதைகளின் கலப்பினத்தைப் பற்றி விவாதிக்கவும்.

பத்து மதிப்பெண்கள்

1. பார்ன் ஹேபர் சுழற்சியைப் பயன்படுத்தி படிக்கூடு ஆற்றலை எவ்வாறு கணக்கிட முடியும்.
-

2. மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக் கோட்பாட்டை விவரிக்கவும்.

3. VSEPR கோட்பாட்டின் அடிப்படையில் NH_3 , H_2O மற்றும் ClF_3 மூலக்கூறுகளின் வடிவங்களை விளக்குங்கள்.

அயனி பிணைப்பு:

ஒரு அணுவின் வெளிப்புற ஆற்றல் கூடுகளிலிருந்து (இணைதிற கூடு) ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எலக்ட்ரான்களை மற்ற அணுவின் வெளிப்புற ஆற்றல் ஷெல்லுக்கு மாற்றுவதன் மூலம் ஒரு அயனி பிணைப்பு உருவாகிறது. எலக்ட்ரான்கள் மாற்றப்படும் அணு, அதாவது எலக்ட்ரான்களை இழக்கும் அணு, நேர்மின் அயனி ஆகிறது. எலக்ட்ரான்களைப் பெறும் அணு எதிர்மறை கட்டணத்தைப் பெற்று அயனியாக மாறுகிறது. எதிரெதிர் மின்சுமை செய்யப்பட்ட அயனிகளுக்கிடையேயான மின்காந்த ஈர்ப்பு இரண்டு அணுக்களுக்கும் சேர்மங்களுக்கும் இடையில் ஒரு அயனி பிணைப்பு அல்லது எதிர் எதிர் மின்சுமை பிணைப்பை உருவாக்குகிறது.

அயனி பிணைப்பின் உருவாக்கத்தை பாதிக்கும் காரணிகள்:

1. அயனியாக்கம் ஆற்றல்:

அயனியாக்கம் ஆற்றல் குறைவாக இருப்பதால், ஒரு நேர்மின் அயனி உருவாவது எளிது.

2. எலக்ட்ரான் தொடர்பு:

இந்த செயல்பாட்டின் போது அதிக ஆற்றல் வெளியிடப்படும், ஒரு அயனியை உருவாக்குவது எளிதாக இருக்கும். ஆகவே, ஒரு உலோக அணுவின் குறைந்த அயனியாக்கம் ஆற்றல் மற்றும் உலோகமற்ற அணுவின் உயர் எலக்ட்ரான் தொடர்பு ஆகியவை அவற்றுக்கிடையே ஒரு அயனி பிணைப்பை உருவாக்க உதவுகின்றன.

3. படிகக்கூடு ஆற்றல்

படிகக்கூடு ஆற்றல் எவ்வளவு அதிகமாக இருக்கிறதோ, அவ்வளவுதான் அயனி பிணைப்பை உருவாக்கும் போக்கு. அயனிகளில் அதிக மின்சுமை மற்றும் அவற்றுக்கிடையேயான தூரம் சிறியதாக இருப்பதால், அவற்றுக்கிடையேயான ஈர்ப்பின் சக்தி அதிகமாகும்.

படிக கூடு ஆற்றல்:

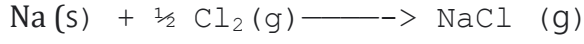
எதிர்மின்சுமை இருப்பதால் ஒரு மின்சுமை மற்றும் ஒரு அயனி ஈர்க்கப்படும் போது, ஆற்றலின் வெளியீடு உள்ளது மற்றும் வெளியிடப்படும் ஆற்றலின் அளவு படிக ஆற்றல் என்று அழைக்கப்படுகிறது. படிக ஆற்றலுக்கானமதிப்பு எதிர்மறையாக இருக்கும். அதன் மதிப்புகள் பொதுவாக kJ/mol அலகுகளுடன் வெளிப்படுத்தப்படுகின்றன.

பார்ன் - ஹேபர் சுழற்சி

மேக்ஸ் பார்ன் மற்றும் ஃபிரிட்ஸ் ஹேபர் ஒரு தெர்மோடைனமிக் சுழற்சியை முன்மொழிந்தனர், இது படிகத்தின் படிக ஆற்றலை பதங்கமாதல் ஆற்றல் (திட உலோக அயனியை வாயு அணுவாக மாற்றுவதற்குத் தேவையான ஆற்றல், (ΔH_{sub}) , விலகல்

ஆற்றல் (தேவைப்படும் ஆற்றல் வாயு மூலக்கூறை வாயுஅணுவாக மாற்ற, D), அயனியாக்கம் ஆற்றல் (I), எலக்ட்ரான் தொடர்பு (E) மற்றும் படிக (H) உருவாகும் வெப்பம் ஆகியவற்றைக் குறிக்கிறது. இந்த சுழற்சியை 'பார்ன்-ஹேபர் சுழற்சி' என்று அழைக்கப்படுகிறது.

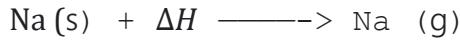
சோடியம் குளோரைடு போன்ற ஒரு படிகலட்டியை உருவாக்குவதில் உள்ள ஆற்றல் சொற்கள் அவற்றின் நிலையான நிலையில் உள்ள கூறுகள் வாயுஅணுக்களாகவும், பின்னர் அயனிகளாகவும் மாற்றப்பட்டு இறுதியாக படிக ஆற்றலாக மாற்றப்படுகின்றன.



ஒட்டுமொத்த செயல்முறை பின்வரும் படிகளில் நடைபெறுகிறது-

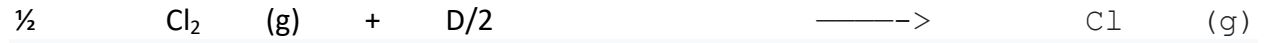
i) உலோக சோடியத்தைவாயு சோடியம் அணுக்களாக மாற்றுவது-

முதலில் திடசோடியம் அணுவாயு நிலைக்கு மாற்றப்படுகிறது. திடசோடியத்தின் ஒரு மோல்வாயுசோடியமாக மாற்றுவதற்குத் தேவையான ஆற்றலை என்தால்பி பதங்கமாதல் (ΔH_{sub}) என்று அழைக்கப்படுகிறது.



ii) குளோரின் மூலக்கூறுகளை குளோரின் அணுக்களாகப் பிரித்தல்-

வாயுகுளோரின் மூலக்கூறை அணுக்களாக மாற்றுவதற்குத் தேவையான ஆற்றலை சிதைவுறுதலின் என்தால்பி (D) என்று அழைக்கப்படுகிறது.



iii) வாயுசோடியம் அணுவை சோடியம்அயனியாக மாற்றுவது-

வாயு நிலையில் ஒரு மோல்வாயுசோடியம் அணுவை சோடியம்அயனியாக மாற்ற தேவையான ஆற்றல் அயனியாக்கம் ஆற்றல் என்று அழைக்கப்படுகிறது.



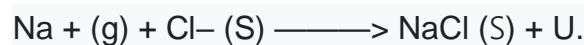
iv) வாயுகுளோரின் அணுவை வாயுகுளோரைடு அயனியாக மாற்றுவது

வாயுகுளோரின் அணுவின் ஒரு மோல்வாயுகுளோரைடு அயனியாக மாற்றும் போது வெளியிடப்படும் ஆற்றல் எலக்ட்ரான் ஆதாய என்தால்பி என அழைக்கப்படுகிறது.

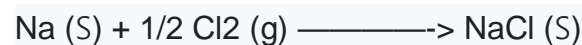


v) திடமான படிகத்தை உருவாக்க எதிரெதிர் மின்சுமை செய்யப்பட்ட அயனிகளின் சேர்க்கை

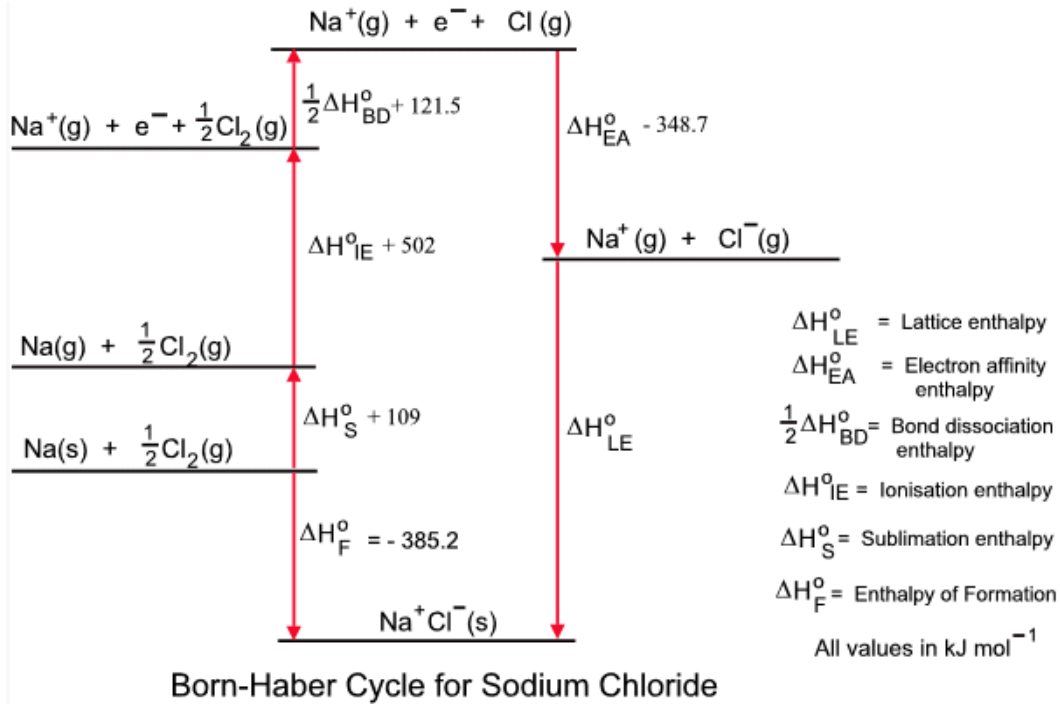
Na + மற்றும் Cl⁻ ஒருவருக்கொருவர் ஈர்க்கின்றன மற்றும் திடமான NaCl படிகத்தை உருவாக்குகின்றன. திடமான படிக கலவை ஒரு மோல்வாயு அயனிகளிலிருந்து பெறும்போது வெளியாகும் ஆற்றலின் அளவு படிக ஆற்றல் (U) என அழைக்கப்படுகிறது.



மொத்த எதிர்வினை,



மேலே உள்ள எதிர் வினைக்கான என்தால்பி மாற்றம் என்தால்பி உருவாக்கம் என அழைக்கப்படுகிறது. இந்த படிகள் 'பார்ன் -ஹேபர் சுழற்சி' வடிவத்தில் குறிப்பிடப்படுகின்றன.



Born-Haber Cycle for Sodium Chloride

$$\Delta H_{\text{F}}^\circ = \Delta H + D / 2 + \text{IE} + \text{EA} + U.$$

பார்ன் -ஹேபர்சுழற்சி. பயன்பாடுகள்

- எலக்ட்ரான் ஆதாய என்டல்பி, அயனியாக்கம் ஆற்றல் மற்றும் படிக ஆற்றலை தீர்மானிக்க இதைப் பயன்படுத்தலாம்.
- மூலக்கூறுகளின் ஸ்திரத்தன்மையை விளக்க இதைப் பயன்படுத்தலாம்.

ஃபஜனின் விதிகள்

"அணிக்கோவை துருவ முனைப்பு எவ்வளவு அதிகமாக இருக்கிறதோ, அவ்வளவு எதிர்மின் இயல்பு" கருத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஃபஜனின் விதிகள் உருவாக்கப்பட்டன. கீழே குறிப்பிடப்பட்டுள்ள படி துருவமுனைப்பின் அளவை தீர்மானிப்பதில் முக்கியமான இரண்டு காரணிகள் உள்ளன.

- நேர்மின் அயனி சக்தியை துருவப் படுத்துதல்: அனாணை துருவப்படுத்த ஒரு நேர்மின் அயனி திறன் துருவமுனைக்கும் சக்தி என குறிப்பிடப்படுகிறது. இது மின்சுமை அடர்த்திக்கு நேரடியாக விகிதாசாரமாகும், இது நேர்மின் அயனி மீதான கட்டணத்துடன் நேரடியாக தொடர்புடையது, அதே நேரத்தில் அணிக்கோவை அளவோடு நேர்மாறாக தொடர்புடையது. நேர்மின் அயனி அளவின் அதிகரிப்புடன் துருவமுனைக்கும் சக்தி

அதிகரிக்கிறது, அதாவது சிறிய நேர்மின் அயனிகள் அணிக்கோவை துருவமுனைப்பில் மிகவும் பயனுள்ளதாக இருக்கும்.

ii) ஒரு அயனியின் துருவமுனைப்பு: இது ஒரு அணிக்கோவை துருவமுனைப்புக்கு உட்படும்போக்கு. ஒரு நேர்மின் அயனி முன்னிலையில் ஒரு அயனி சிதைவுக்கு உட்படுகிறது என்பதை இது குறிக்கிறது. இது நேரடியாக அளவிற்கும், அணிக்கோவை மீதான எதிர்மறை மின்சுமை விகிதாசாரமாகும்.

மேலே விவாதத்தின் அடிப்படையில் இப்போது நாம் ஃபஜனின் விதிகளை எழுதலாம்.

விதி -1: சிறிய நேர்மின் அயனி அல்லது சிறிய அயனி, பெரியது அயனி சேர்மத்தின் சகப்பிணைப்பு தன்மை.

விதி -2: நேர்மின் அயனி அல்லது அணிக்கோவை அதிக மின்சுமை பெறப்படுவதால், அயனி சேர்மத்தின் சகப்பிணைப்பு தன்மை அதிகமாகும்.

விதி -3: என்முகி உள்ளமைவுடன் கூடிய நேர்மின் அயனிகளைக் கொண்ட அயனிகலவை அதிக அயனி தன்மையைக் கொண்டுள்ளது, அதே நேரத்தில் போலி-என்முகி உள்ளமைவுடன் கூடிய நேர்மின் அயனிகளைக் கொண்டிருப்பவர்கள் பாராட்டத்தக்க சகப்பிணைப்பு தன்மையைக் கொண்டுள்ளன.

துருவமுனைப்பு நடவடிக்கைகள்

அயனியின் துருவமுனைப்பு மற்றும் சகப்பிணைப்பு தன்மை அதிகரிப்பு காரணமாக, அயனி கலவைகள் கீழே குறிப்பிட்டுள்ளபடி அசாதாரண நடத்தையை வெளிப்படுத்துகின்றன.

1) துருவமற்ற கரைப்பான்களில் கரைதிறன்:

குறைந்த மின்கடத்தா மாறிலிகளைக் கொண்ட துருவமற்ற கரைப்பான்களில் கோவலன்ட் இயல்புடன் கூடிய அயனி சேர்மங்கள் கணிசமாக கரையக்கூடியவை என்பதைக் காணலாம்.

2) குறைந்த உருகும் புள்ளிகள்:

கோவலன்ட் தன்மையைக் கொண்ட அயனி சேர்மங்களின் உருகும் புள்ளிகள் எதிர்பார்த்ததை விட குறைவாக உள்ளன.

3) நிலைத்தன்மை:

துருவமுனைப்பு காரணமாக, சில நிபந்தனைகளுக்கு ஆளாகும் போது அணிக்கோவை எளிதில் ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு ஆளாகக் கூடும். கார்பனேட்டுகள், சல்பேட்டுகள் போன்ற பாலிடோமிக் ஆக்ஸியானோன்கள் அதிக துருவமுனைக்கும் சக்தியுடன் கூடிய நேர்மின் அயனிகளின் முன்னிலையில் மிக எளிதாக சிதைக்கப்படுகின்றன, எனவே அவை வெப்பமடையும் போது மிக எளிதாக சிதைக்கப்படுகின்றன.

1.2 COVALENT BOND

வேலன்ஸ் பாண்ட் தியரி (VBT)

இந்த கோட்பாடு மின்னணு உள்ளமைவு, அணு சுற்றுப்பாதைகள் (மற்றும் அவற்றின் ஒன்றுடன் ஒன்று) மற்றும் இந்த அணு சுற்றுப்பாதைகளின் கலப்பினமாக்கல் ஆகியவற்றில் கவனம் செலுத்துகிறது. அணு சுற்றுப்பாதைகளின் ஒன்றுடன் ஒன்று இருந்து வேதியியல் பிணைப்புகள் உருவாகின்றன, அதில் எலக்ட்ரான்கள் தொடர்புடைய பிணைப்பு பகுதியில் மொழி பெயர்க்கப் படுகின்றன.

அணு சுற்றுப்பாதைகளின் ஒன்றுடன் ஒன்று உருவாகும் மூலக்கூறுகளின் மின்னணு கட்டமைப்பை வேலன்ஸ் பிணைப்புக் கோட்பாடு விளக்குகிறது. ஒரு மூலக்கூறில் ஒரு அணுவின் கரு மற்ற அணுக்களின் எலக்ட்ரான்களால் ஈர்க்கப்படுகிறது என்பதையும் இது வலியுறுத்துகிறது.

வேலன்ஸ் பாண்ட் கோட்பாட்டின் போஸ்டுலேட்டுகள்

வேலன்ஸ் பிணைப்புக் கோட்பாட்டின் முக்கியமான பதிவுகள் கீழே பட்டியலிடப் பட்டுள்ளன.

இரண்டு வெவ்வேறு அணுக்களைச் சேர்ந்த இரண்டு வேலன்ஸ் சுற்றுப்பாதைகள் (அரைநிரப்பப்பட்டவை) ஒன்றுடன் ஒன்று ஒன்றுடன் ஒன்று சேரும் போது கோவலன்ட் பிணைப்புகள் உருவாகின்றன. இந்த ஒன்றுடன் ஒன்று விளைவாக இரண்டு பிணைப்பு அணுக்களுக்கு இடையில் உள்ள எலக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகரிக்கிறது, இதனால் விளைந்த மூலக்கூறின் நிலைத்தன்மை அதிகரிக்கும். ஒரு அணுவின் வேலன்ஸ் ஷெல்லில் பல இணைக்கப்படாத எலக்ட்ரான்கள் இருப்பதால் மற்ற அணுக்களுடன் பல பிணைப்புகளை உருவாக்க இது உதவுகிறது. வேலன்ஸ் ஷெல்லில் உள்ள ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் வேலன்ஸ் பிணைப்புக் கோட்பாட்டின்படி வேதியியல் பிணைப்புகளை உருவாக்குவதில் பங்கேற்காது.

கோவலன்ட் வேதியியல் பிணைப்புகள் திசை மற்றும் அவை ஒன்றுடன் ஒன்று அணுசுற்றுப் பாதைகளுடன் தொடர்புடைய பகுதிக்கு இணையாக உள்ளன.

சிக்மா பிணைப்புகள் மற்றும் பை பிணைப்புகள் அணுசுற்றுப் பாதைகள் ஒன்றுடன் ஒன்று மாறுபடும் வடிவத்தில் வேறுபடுகின்றன, அதாவது பை பிணைப்புகள் பக்கவாட்டில் ஒன்றுடன் ஒன்று உருவாகின்றன, அதே நேரத்தில் இரண்டு அணுக்களின் கருக்களைக்கொண்ட அச்சுடன் ஒன்றுடன் ஒன்று சிக்மா பிணைப்புகள் உருவாக வழிவகுக்கிறது. சிக்மா பிணைப்புகள் அணுசுற்றுப் பாதைகளின் தலையில் இருந்து தலையில் ஒன்றுடன் ஒன்று ஈடுபடுவதை கவனத்தில் கொள்ளலாம், அதே சமயம் பை பிணைப்புகள் இணையான ஒன்றுடன் ஒன்று அடங்கும்.

சுற்றுப் பாதைகளின் எண்ணிக்கை மற்றும் கலப்பின வகைகள்

விபிடி கோட்பாட்டின் படி, லிகண்ட்களின் செல்வாக்கின் கீழ் உலோக அணு அல்லது அயனி அதன் $(n-1)$ d, ns, np, அல்லது ns, np, nd சுற்றுப் பாதைகளை கலப்பினத்திற்காகப் பயன்படுத்தலாம், இது ஆக்டோஹெட்ரல் போன்ற திட்டவட்டமான வடிவவியலின் சமமான சுற்றுப்பாதைகளின் தொகுப்பை அளிக்கிறது. , டெட்ராஹெட்ரல், சதுரபிளானர் மற்றும் பல. இந்த கலப்பின சுற்றுப்பாதைகள்

பிணைப்புக்கு எலக்ட்ரான் ஜோடிகளை நன்கொடையாக வழங்கக் கூடிய தசைநார் சுற்றுப்பாதைகளுடன் ஒன்றிணைக்க அனுமதிக்கப் படுகின்றன .

ஒருங்கிணைப்பு எண்	கலப்பின வகை விண்வெளியில்	கலப்பின சுற்றுப் பாதைகளின் விநியோகம்
4	sp^3	டெட்ராஹெட்ரல்
4	dsp^2	சதுரபிளானர்
5	sp^3d	முக்கோண இருமுனை
6	sp^3d^2	ஆக்டோஹெட்ரல்
6	d^2sp^3	ஆக்டோஹெட்ரல்

வேலன்ஸ் பாண்ட் கோட்பாட்டின் பயன்பாடுகள்

வேலன்ஸ் பிணைப்புக் கோட்பாட்டின் மூலம் விவரிக்கப்படும் அதிகபட்ச ஒன்றுடன் ஒன்று நிலை பல மூலக்கூறுகளில் கோவலன்ட் பிணைப்புகளை உருவாக்குவதை விளக்குகிறது .

இது அதன் மிக முக்கியமான பயன்பாடுகளில் ஒன்றாகும் . எடுத்துக்காட்டாக, H_2 மற்றும் F_2 மூலக்கூறுகளில் உள்ள வேதியியல் பிணைப்புகளின் நீளம் மற்றும் வலிமையின் வேறுபாட்டை இந்த மூலக்கூறுகளில் ஒன்றுடன் ஒன்று சுற்றுப்பாதையில் உள்ள வேறுபாட்டால் விளக்க முடியும் .

ஒரு HF மூலக்கூறில் உள்ள கோவலன்ட் பிணைப்பு ஹைட்ரஜன் அணுவின் 1S சுற்றுப்பாதையின் மேலெழுதலிலிருந்தும், ஃப்ளோரின் அணுவிற்கு சொந்தமான 2P சுற்றுப் பாதையிலிருந்தும் உருவாகிறது, இது வேலன்ஸ் பிணைப்புக் கோட்பாட்டின் மூலம் விளக்கப்படுகிறது .

வேலன்ஸ் பாண்ட் கோட்பாட்டின் வரம்புகள்

கார்பனால் காட்சிப் படுத்தப்பட்ட டெட்ராவலென்சியை விளக்கத் தவறியது .

எலக்ட்ரான்களின் ஆற்றல்கள் குறித்து எந்த நுண்ணறிவும் வழங்கப் படவில்லை .

எலக்ட்ரான்கள் குறிப்பிட்ட பகுதிகளில் மொழிபெயர்க்கப் பட்டுள்ளன என்று கோட்பாடு கருதுகிறது . இது ஒருங்கிணைப்பு சேர்மங்களின் வெப்ப இயக்கவியல் அல்லது இயக்க நிலைத் தன்மையின் அளவு விளக்கத்தை அளிக்காது . பலவீனமான மற்றும் வலுவான தசைநார்கள் இடையே வேறுபாடு இல்லை . ஒருங்கிணைப்பு சேர்மங்களால் காட்சிப்படுத்தப்பட்ட வண்ணத்திற்கு விளக்கம் இல்லை .

மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக் கோட்பாடு

மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக் கோட்பாடு (MOT) என்பது இருபதாம் நூற்றாண்டின் தொடக்கத்தில் F. ஹண்ட் மற்றும் R.S. முல்லிகென் ஆகியோரால் உருவாக்கப்பட்ட வேதியியல் பிணைப்பு பற்றிய ஒரு கோட்பாடாகும் . சில மூலக்கூறுகள் இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட சமமான பிணைப்புகளை எவ்வாறு கொண்டிருக்கின்றன என்பதை வேலன்ஸ்-பிணைப்புக் கோட்பாடு போதுமானதாக விளக்கத் தவறிவிட்டது ,

அதன் பிணைப்பு உத்தரவுகள் ஒரு பிணைப்புக்கும் இரட்டை பிணைப்புக்கும் இடையில் உள்ளன, அதாவது அதிர்வு-உறுதிப்படுத்தப்பட்ட மூலக்கூறுகளில் உள்ள பிணைப்புகள் போன்றவை. மூலக்கூறு சுற்றுப் பாதைக் கோட்பாடு வேலன்ஸ்-பிணைப்புக் கோட்பாட்டை விட சக்திவாய்ந்தது என்பதை நிரூபித்தது இங்குதான் (MOT விவரித்த சுற்றுப்பாதைகள் அது பயன்படுத்தப்படும் மூலக்கூறுகளின் வடிவவியலை பிரதிபலிப்பதால்) .

மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக் கோட்பாட்டின் முக்கிய அம்சங்கள் கீழே பட்டியலிடப்பட்டுள்ளன .

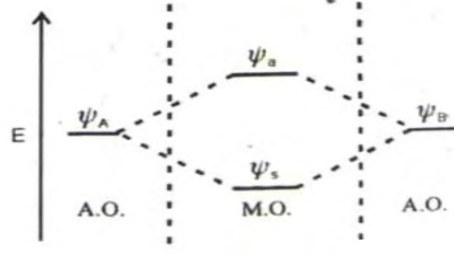
உருவாகும் மொத்த மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் எண்ணிக்கை எப்போதும் பிணைப்பு இனங்கள் வழங்கும் மொத்த அணுசுற்றுப் பாதைகளின் எண்ணிக்கையுடன் சமமாக இருக்கும் .

பல்வேறு வகையான மூலக்கூறு சுற்றுப் பாதைகள் உள்ளன; பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள், பிணைப்பு எதிர்ப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் மற்றும் பிணைப்பு அல்லாத மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள். இவற்றில், பிணைப்பு எதிர்ப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் எப்போதும் பெற்றோர் சுற்றுப்பாதைகளை விட அதிக ஆற்றலைக் கொண்டிருக்கும், அதே சமயம் பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் எப்போதும் பெற்றோர் சுற்றுப்பாதைகளை விட குறைந்த ஆற்றலைக் கொண்டிருக்கும் . எலக்ட்ரான்கள் மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையில் அதிகரிக்கும் சுற்றுப்பாதை ஆற்றலில் (குறைந்த ஆற்றலுடன் சுற்றுப்பாதையில் இருந்து அதிக ஆற்றலுடன் சுற்றுப்பாதை வரை) நிரப்பப்படுகின்றன .

இணைக்கும் அணுசுற்றுப் பாதைகள் ஒத்த ஆற்றல்களைக் கொண்டிருக்கும்போது அணுசுற்றுப் பாதைகளின் மிகவும் பயனுள்ள சேர்க்கைகள் (மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் உருவாக) நிகழ்கின்றன .

எளிமையான சொற்களில், மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக் கோட்பாடு ஒவ்வொரு அணுவும் ஒன்றிணைந்து மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளை உருவாக்க முனைகிறது என்று கூறுகிறது .இத்தகைய ஏற்பாட்டின் விளைவாக, எலக்ட்ரான்கள் பல்வேறு அணுசுற்றுப் பாதைகளில் காணப்படுகின்றன, அவை பொதுவாக வெவ்வேறு கருக்களுடன் தொடர்புடையவை .சுருக்கமாக, ஒரு மூலக்கூறில் ஒரு எலக்ட்ரான் மூலக்கூறில் எங்கும் இருக்க முடியும் .

அணுசுற்றுப் பாதைகளின் நேரியல் சேர்க்கைகளாக மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக் கோட்பாடு தோராயமாக பின்வருமாறு விளக்கப்படலாம் .



அணுகூற்றுப் பாதைகளின் நேரியல் சேர்க்கை (LCAO)

மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் பொதுவாக அணுகூற்றுப் பாதைகளின் நேரியல் கலவையின் மூலம் வெளிப்படுத்தப்படலாம் (LCAO என சுருக்கமாக). இந்த LCAO ஒரு மூலக்கூறை உருவாக்கும் அணுக்களுக்கு இடையிலான பிணைப்பில் இந்த சுற்றுப்பாதைகள் உருவாவதை மதிப்பிடுவதில் பயனுள்ளதாக இருக்கும்.

மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளுக்கான எலக்ட்ரான் நடத்தை விவரிக்கப் பயன் படுத்தப்படும் ஷ்ரோடிங்கர் சமன்பாட்டை அணுகூற்றுப்பாதைகளுக்கு ஒத்த முறையில் எழுதலாம்.

இது மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளை குறிக்கும் தோராயமான முறையாகும். இது இரண்டு அணு அலை செயல்பாட்டின் ஆக்கபூர்வமான குறுக்கீடு ஒரு பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையை உருவாக்குகிறது, அதே நேரத்தில் அழிவுகரமான குறுக்கீடு பிணைப்பு அல்லாத மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையை உருவாக்குகிறது.

அணுகூற்றுப்பாதைகளின் நேரியல் சேர்க்கைக்கான நிபந்தனைகள் :

சுற்றுப்பாதைகளை இணைப்பதன் அதே ஆற்றல்மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளை உருவாக்குவதற்கான அணுகூற்றுப்பாதைகள் ஒப்பிடக்கூடிய ஆற்றலைக் கொண்டிருக்க வேண்டும். இதன் பொருள் ஒரு அணுவின் 2p சுற்றுப்பாதை மற்றொரு அணுவின் மற்றொரு 2p சுற்றுப்பாதையுடன் இணைக்க முடியும், ஆனால் 1s மற்றும் 2p ஆகியவை ஒன்றிணைக்க முடியாது, ஏனெனில் அவை ஆற்றல் வேறுபாட்டைக் கொண்டுள்ளன. மூலக்கூறு அச்ச பற்றிய அதே சமச்சீர் நிலை

இணைக்கும் அணுக்கள் சரியான சேர்க்கைக்கு மூலக்கூறு அச்சில் ஒரே சமச்சீர்வைக் கொண்டிருக்க வேண்டும், இல்லையெனில், எலக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைவாகவே இருக்கும். எ.கா. 2p இன் அனைத்து துணை சுற்றுப்பாதைகளும் ஒரே ஆற்றலைக் கொண்டிருக்கின்றன, ஆனாலும், ஒரு அணுவின் 2p_z சுற்றுப்பாதை மற்றொரு அணுவின் 2p_z சுற்றுப்பாதையுடன் மட்டுமே இணைக்க முடியும், ஆனால் அவை வேறுபட்ட சமச்சீர் அச்சைக் கொண்டிருப்பதால் 2p_x மற்றும் 2p_y சுற்றுப்பாதையுடன் இணைக்க முடியாது. பொதுவாக, z-அச்ச சமச்சீரின் மூலக்கூறு அச்சாகக் கருதப்படுகிறது.

அணுகூற்றுப் பாதைகளுக்கு இடையில் சரியான ஒன்றுடன் ஒன்று

ஒன்றுடன் ஒன்று சரியாக இருந்தால் இரண்டு அணுகூற்றுப்பாதைகளும் ஒன்றிணைந்து மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையை உருவாக்கும். சுற்றுப்பாதைகளின் ஒன்றுடன் ஒன்று

அதிகமாக இருந்தால், இரண்டு அணுக்களின் கருக்களுக்கு இடையிலான அணு அடர்த்தி அதிகமாக இருக்கும்.

இந்த நிலையை இரண்டு எளிய தேவைகள் மூலம் புரிந்து கொள்ள முடியும். சரியான மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையை உருவாக்குவதற்கு, சரியான ஆற்றலும் நோக்கு நிலையும் தேவை. சரியான ஆற்றலுக்காக, இரண்டு அணுசுற்றுப்பாதைகள் ஒரே ஆற்றலைக் கொண்டிருக்க வேண்டும் மற்றும் சரியான நோக்கு நிலைக்கு, அணுசுற்றுப்பாதைகள் சரியான ஒன்றுடன் ஒன்று மற்றும் சமச்சீரின் அதே மூலக்கூறு அச்ச ஆகியவற்றைக் கொண்டிருக்க வேண்டும்.

எலக்ட்ரானைக் கண்டுபிடிப்பதற்கான நிகழ்தகவு அதிகபட்சமாக இருக்கும் ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள இடத்தை மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதை செயல்பாட்டைப் பயன்படுத்தி கணக்கிட முடியும். மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் அடிப்படையில் கொடுக்கப்பட்ட மூலக்கூறில் எலக்ட்ரான்களின் அலை தன்மையை விவரிக்கும் கணித செயல்பாடுகளாகும்.

குறிப்பிட்ட மூலக்கூறுக்கு சொந்தமான ஒவ்வொரு அணுவிலிருந்தும் கலப்பின சுற்றுப்பாதைகள் அல்லது அணுசுற்றுப்பாதைகள் ஆகியவற்றின் மூலம் இந்த சுற்றுப்பாதைகளை உருவாக்க முடியும். மூலக்கூறுகளின் பிணைப்பை நிரூபிக்க மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக் கோட்பாடு வழியாக மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் ஒரு சிறந்த மாதிரியை வழங்குகின்றன.

மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் வகைகள்

மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக் கோட்பாட்டின்படி, அணு சுற்றுப்பாதைகளின் நேரியல் கலவையிலிருந்து உருவாகும் மூன்று முதன்மை வகை மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் உள்ளன. இந்த சுற்றுப்பாதைகள் கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ளன.

எதிர்ப்பு பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள்

எலக்ட்ரான் அடர்த்திபிணைப்பு எதிர்ப்புமூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையில் உள்ள இரண்டு பிணைப்பு அணுக்களின் கருக்களுக்கு பின்னால் குவிந்துள்ளது. இதன் விளைவாக இரண்டு அணுக்களின் கருக்கள் ஒருவருக்கொருவர் விலகிச் செல்லப்படுகின்றன. இந்த வகையான சுற்றுப்பாதைகள் இரண்டு அணுக்களுக்கு இடையிலான பிணைப்பை பலவீனப்படுத்துகின்றன.

பிணைப்பு அல்லாத மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள்

பிணைப்பு அல்லாத மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் விஷயத்தில், இரண்டு பிணைப்பு அணுசுற்றுப்பாதைகளின் பொருந்தக் கூடிய தன்மையின் முழுமையான சமச்சீர்மை காரணமாக, உருவாகும் மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் ஒருவருக்கொருவர் நேர்மறையான அல்லது எதிர்மறையான தொடர்புகளைக் கொண்டிருக்கவில்லை. இந்த வகையான சுற்றுப்பாதைகள் இரண்டு அணுக்களுக்கு இடையிலான பிணைப்பை பாதிக்காது.

மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் உருவாக்கம்

ஒரு அணுசுற்றுப்பாதை ஒரு எலக்ட்ரான்அலை; இரண்டு அணுசுற்றுப்பாதைகளின் அலைகள் கட்டத்தில் அல்லது கட்டத்திற்கு வெளியே இருக்கலாம். A மற்றும் B ஆகிய இரண்டு அணுக்களின் அணுசுற்றுப்பாதைகளின் எலக்ட்ரான் அலைகளின் வீச்சுகளை Ψ_A மற்றும் Ψ_B குறிக்கின்றன என்று வைத்துக்கொள்வோம் .

1: இரண்டு அலைகள் கட்டத்தில் இருக்கும்போது அவை சேர்க்கப்பட்டு அலைகளின் வீச்சு $\Phi = \Psi_A + \Psi_B$

எலக்ட்ரான் அலைகளின் சேர்க்கை விளைவு - மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக் கோட்பாடு

2: இரண்டு அலைகள் கட்டத்திற்கு வெளியே இருக்கும் போது, அலைகள் ஒருவருக்கொருவர் கழிக்கப்படுவதால் புதிய அலைகளின் வீச்சு $\Phi' = \Psi_A - \Psi_B$

எலக்ட்ரான் அலையின் கழித்தல் விளைவு - மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக் கோட்பாடு

பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் பண்புகள்

பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையின் உள் அணு பகுதியில் எலக்ட்ரானைக் கண்டுபிடிப்பதற்கான நிகழ்தகவு அணுசுற்றுப்பாதைகளை இணைப்பதை விட அதிகமாகும் .

பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையில் இருக்கும் எலக்ட்ரான்கள் இரண்டு அணுக்களுக்கு இடையிலான ஈர்ப்பை விளைவிக்கின்றன .

பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதை ஈர்ப்பின் விளைவாக குறைந்த ஆற்றலைக் கொண்டுள்ளது, எனவே இணைந்த அணுசுற்றுப்பாதைகளை விட அதிக நிலைத்தன்மையைக் கொண்டுள்ளது .

அவை அணுசுற்றுப்பாதைகளின் சேர்க்கை விளைவால் உருவாகின்றன, இதனால் புதிய அலைகளின் வீச்சு $\Phi = \Psi_A + \Psi_B$ ஆல் வழங்கப்படுகிறது

அவை σ, π, δ குறிப்பிடப்படுகின்றன .

எதிர்ப்பு பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் பண்புகள்

அணுசக்தி பகுதியில் எலக்ட்ரானைக் கண்டுபிடிப்பதற்கான நிகழ்தகவு பிணைப்பு எதிர்ப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையில் குறைகிறது .

பிணைப்பு எதிர்ப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையில் இருக்கும் எலக்ட்ரான்கள் இரண்டு அணுக்களுக்கு இடையில் விரட்டுகின்றன .

விரட்டும் சக்திகள் மற்றும் குறைந்த நிலைத் தன்மையின் காரணமாக பிணைப்பு எதிர்ப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் அதிக ஆற்றலைக் கொண்டுள்ளன .

அவை அணுசுற்றுப்பாதைகளின் கழித்தல் விளைவால் உருவாகின்றன. புதிய அலைகளின் வீச்சு $\Phi = \Psi_A - \Psi_B$ ஆல் வழங்கப்படுகிறது

அவை $\sigma^*, \pi^*, \delta^*$ ஆல் குறிப்பிடப்படுகின்றன

ஆன்டி பாண்டிங் ஆர்பிட்டால்கள் ஆற்றலில் ஏன் அதிகம்

பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் ஆற்றல் அளவுகள் எப்போதும் பிணைப்பு எதிர்ப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளை விட குறைவாக இருக்கும். ஏனென்றால், சுற்றுப்பாதையில் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையில்

கருக்களால் ஈர்க்கப்படுகின்றன, அதே சமயம் பிணைப்பு எதிர்ப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் விஷயத்தில் கருக்கள் ஒருவருக்கொருவர் விரட்டுகின்றன .

பிணைப்பு மற்றும் ஆன்டி பாண்டிங் மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளுக்கு இடையிலான வேறுபாடு

அணுசுற்றுப்பாதைகளின் சேர்க்கை விளைவால் உருவாகும் மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் என அழைக்கப்படுகின்றன அணுக்களின் கழித்தல் விளைவால் உருவாகும் மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் எதிர்ப்பு பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள்

பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் விஷயத்தில் எலக்ட்ரான்களைக் கண்டுபிடிப்பதற்கான நிகழ்தகவு எலக்ட்ரான்களைக் கண்டுபிடிப்பதற்கான நிகழ்தகவு ஆன்டிபாண்டிங் மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையில் குறைவாக உள்ளது. எலக்ட்ரான் அடர்த்தி பூஜ்ஜியமாக இருக்கும் இரண்டு கருக்களுக்கு இடையில் பிணைப்பு எதிர்ப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக்கு இடையே ஒரு முனை உள்ளது .

இவை + மற்றும் + மற்றும் - உடன் - எலக்ட்ரான் அலைகளின் பகுதியால் உருவாகின்றன .இவை + உடன் - பகுதியின் ஒன்றுடன் ஒன்று உருவாகின்றன .

எலக்ட்ரான் அடர்த்தி, உள் அணுமண்டலத்தில் பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையில், அதிகமாக உள்ளது .இதன் விளைவாக, கருக்கள் ஒருவருக்கொருவர் பாதுகாக்கப் படுகின்றன, எனவே விரட்டுவது மிகவும் குறைவு. அணுசக்தி மண்டலத்தில் உள்ள ஆன்டிபாண்டிங் மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையில் எலக்ட்ரான் அடர்த்தி மிகக் குறைவு, எனவே கருக்கள் ஒருவருக்கொருவர் நேரடியாக வெளிப்படும் . எனவே கருக்கள் ஒருவருக்கொருவர் குறைவாக பாதுகாக்கப் படுகின்றன .

பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் σ, π ஆல் குறிப்பிடப்படுகின்றன . தொடர்புடைய பிணைப்பு எதிர்ப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் σ, π, δ ஆல் குறிப்பிடப்படுகின்றன .

இணைக்கும் அணுசுற்றுப்பாதையை விட பிணைப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையின் ஆற்றலைக் குறைப்பது உறுதிப்படுத்தல் ஆற்றல் என்றும் அதே போல் பிணைப்பு எதிர்ப்பு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் ஆற்றலின் அதிகரிப்பு ஸ்திரமின்மை ஆற்றல் என்றும் அழைக்கப்படுகிறது . மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக் கோட்பாட்டின் அம்சங்கள் அணுசுற்றுப்பாதைகள் ஒன்றுடன் ஒன்று மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் எனப்படும் புதிய சுற்றுப்பாதைகளை உருவாக்குகின்றன . இரண்டு அணுசுற்றுப்பாதைகள் ஒன்றுடன் ஒன்று சேரும் போது அவை அடையாளத்தை இழந்து மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் எனப்படும் புதிய சுற்றுப்பாதைகளை உருவாக்குகின்றன .

மூலக்கூறுகளில் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் அணுசுற்றுப்பாதைகள் எனப்படும் ஆற்றல் நிலையில் நிரப்பப்படும் ஒரு அணுவில் உள்ள எலக்ட்ரான்களைப் போன்ற மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் எனப்படும் புதிய ஆற்றல் நிலைகளில் நிரப்பப்படுகின்றன .

அதன் கருக்களின் குழுவைச் சுற்றியுள்ள ஒரு மூலக்கூறில் மின்னணு விநியோகத்தைக் கண்டுபிடிப்பதற்கான நிகழ்தகவு மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதையால் வழங்கப்படுகிறது .

இணைக்கும் இரண்டு அணுசுற்றுப்பாதைகள் ஒப்பிடத்தக்க மதிப்பு மற்றும் ஒத்த நோக்கு நிலையின் ஆற்றல்களைக் கொண்டிருக்க வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, 1 கள் 1 வி உடன் இணைக்கப்படலாம், ஆனால் 2 வி உடன் அல்ல.

உருவாகும் மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் எண்ணிக்கை அணுசுற்றுப்பாதைகளின் எண்ணிக்கையுடன் சமமாகும். உருவாகும் மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளின் வடிவம் இணைக்கும் அணுசுற்றுப்பாதைகளின் வடிவத்தைப் பொறுத்தது.

மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைக் கோட்பாட்டின்படி, சுற்றுப்பாதைகளை நிரப்புவது பின்வரும் விதிகளின்படி நடைபெறுகிறது:

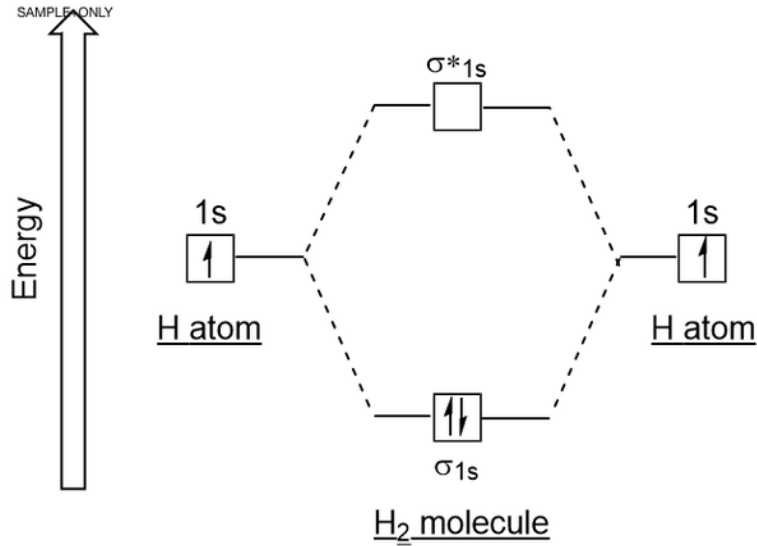
ஆஃபாவின் கொள்கை: ஆற்றல் மட்டங்களின் அதிகரிக்கும் வரிசையில் மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகள் நிரப்பப்படுகின்றன.

பவுலியின் விலக்கு கொள்கை: ஒரு அணு அல்லது ஒரு மூலக்கூறில், இரண்டு எலக்ட்ரான்களும் ஒரே நான்கு குவாண்டம் எண்களைக் கொண்டிருக்க முடியாது.

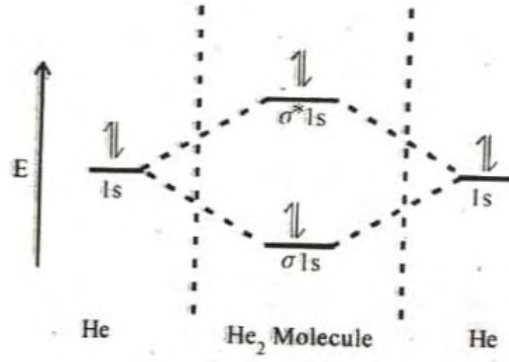
அதிகபட்ச பெருக்கத்தின் ஹண்டின் விதி: அனைத்து அணு அல்லது மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைகளும் தனித்தனியாக ஆக்கிரமிக்கப்படும் வரை எலக்ட்ரான்களை இணைப்பது நடக்காது.

மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் வரைபடம்

H₂:

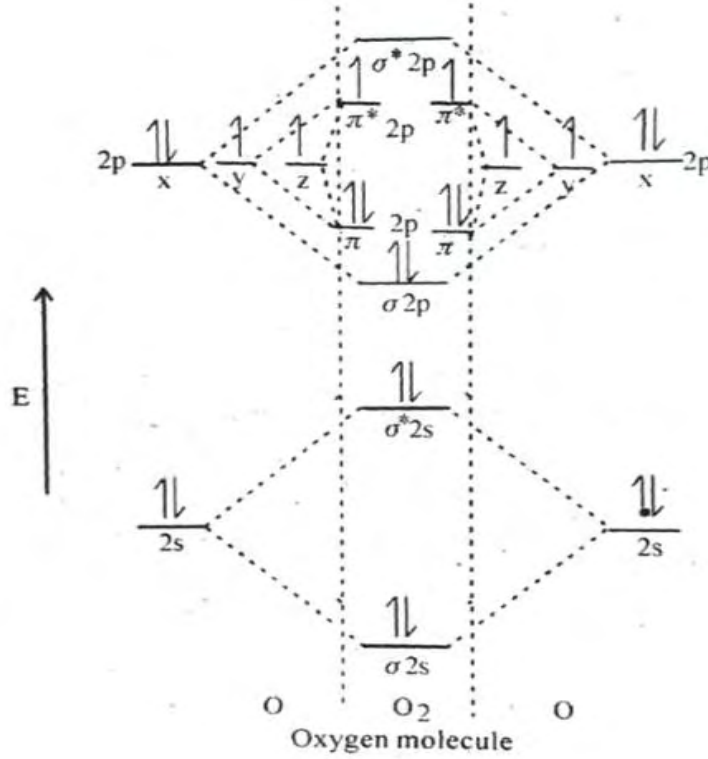


He₂

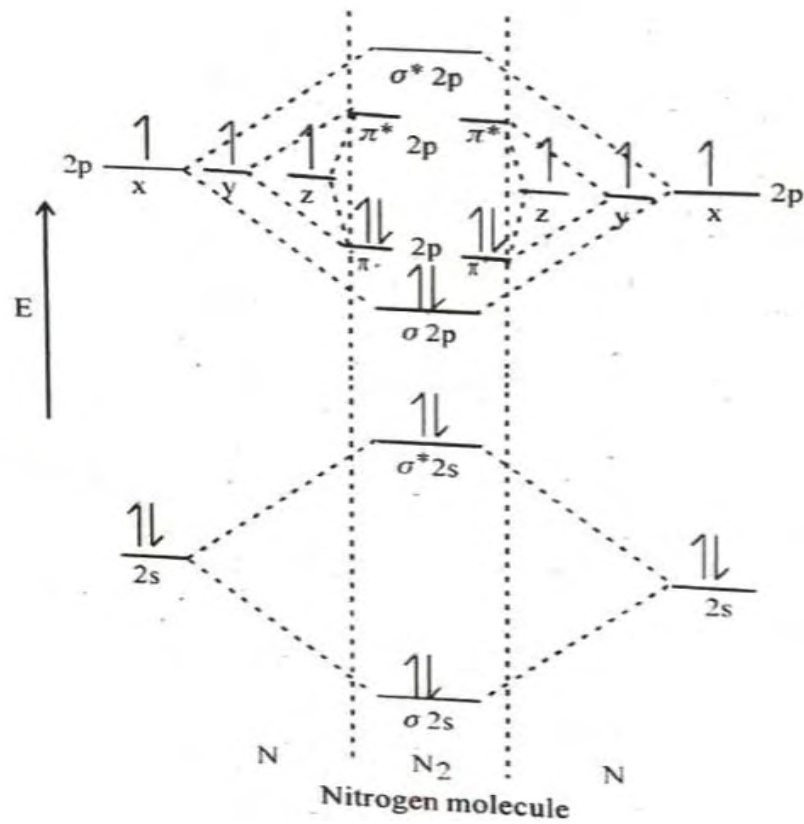


O₂

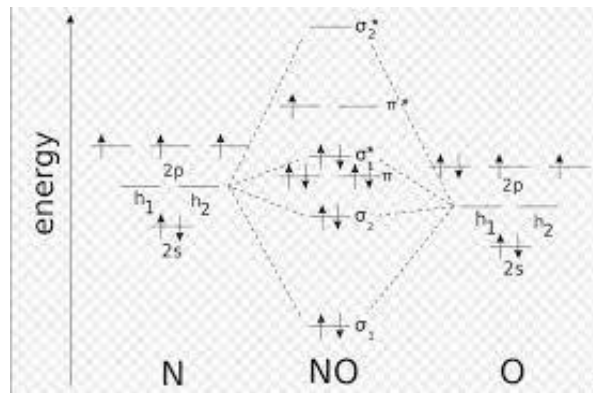
இந்த மூலக்கூறில் பன்னிரண்டு எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன, நைட்ரஜனை விட இரண்டு அதிகம் - இந்த கூடுதல் இரண்டு ஒரு ஜோடி சீரழிந்த p_g ஆர்பிட்டால்களில் வைக்கப்படுகின்றன. அணு சுற்றுப்பாதைகள் ஒன்றிணைந்து பின்வரும் மூலக்கூறு சுற்றுப்பாதைவரைபடத்தை உருவாக்குகின்றன.



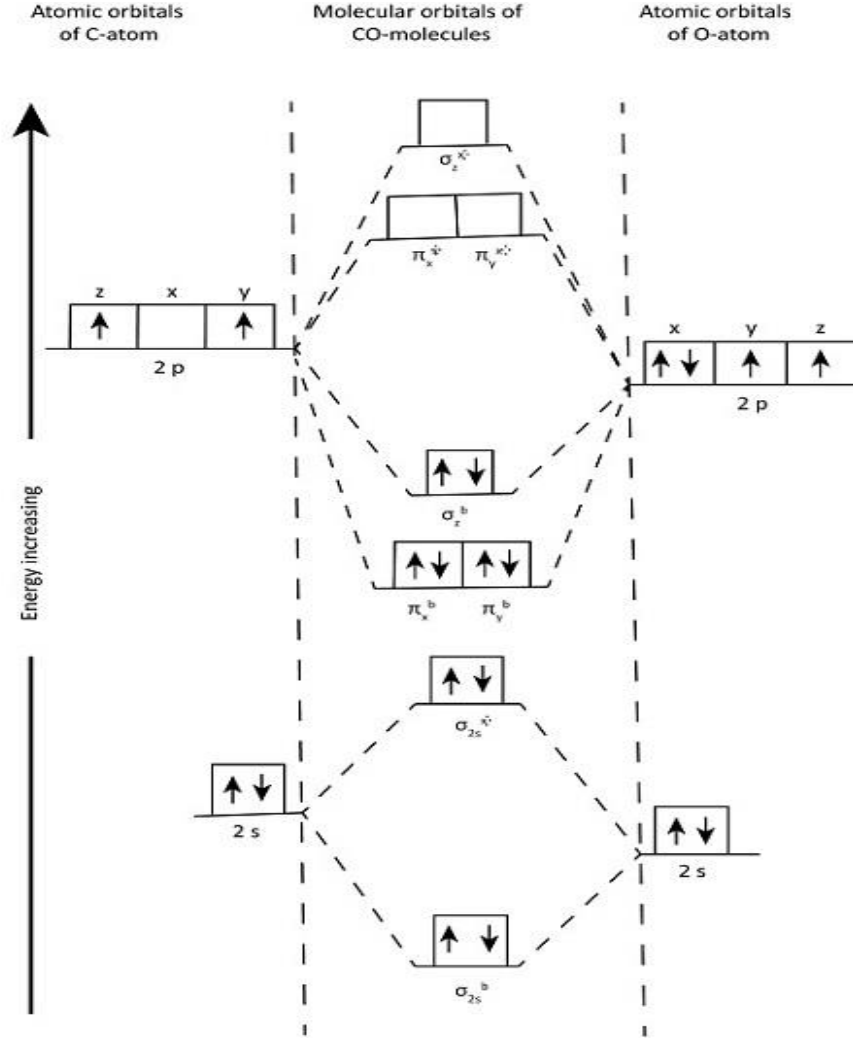
N₂



NO:



CO:



1.3 கலப்பு : சிதைந்த புதிய வகை சுற்றுப்பாதைகளை வழங்க இரண்டு அணுசுற்றுப்பாதைகளை ஒரே ஆற்றல் மட்டங்களுடன் கலக்கும் கருத்தாக கலப்பினப் படுத்தல் வரையறுக்கப்படுகிறது. இந்த இடைச் செருகல் குவாண்டம் இயக்கவியலை அடிப்படையாகக் கொண்டது. ஒரே ஆற்றல் மட்டத்தின் அணுசுற்றுப்பாதைகள் கலப்பினத்தில் மட்டுமே பங்கேற்க முடியும் மற்றும் முழு நிரப்பப்பட்ட மற்றும் அரைநிரப்பப்பட்ட சுற்றுப்பாதைகளும் இந்த செயல்பாட்டில் பங்கேற்க முடியும், அவை சம ஆற்றலைக் கொண்டுள்ளன.

கலப்பின செயல்பாட்டின்போது, ஒத்த ஆற்றலின் அணுசுற்றுப்பாதைகள் இரண்டு 'S' சுற்றுப்பாதைகள் அல்லது இரண்டு 'P' சுற்றுப்பாதைகள் கலத்தல் அல்லது ஒரு 'S' சுற்றுப்பாதையை 'பி' சுற்றுப்பாதை அல்லது 'கள்' சுற்றுப்பாதையுடன் கலப்பது போன்றவை ஒன்றாக கலக்கப்படுகின்றன. ஒரு 'டி' சுற்றுப்பாதையுடன்.

கலப்பின வகைகள்

கலவையில் ஈடுபடும் சுற்றுப்பாதைகளின் வகைகளின் அடிப்படையில், கலப்பினத்தை sp^3 , sp^2 , sp , sp^3d , sp^3d^2 , sp^3d^3 எனவகைப் படுத்தலாம். அவற்றின்

எடுத்துக்காட்டுகளுடன், பல்வேறு வகையான கலப்பினங்களை இப்போது விவாதிப்போம்.

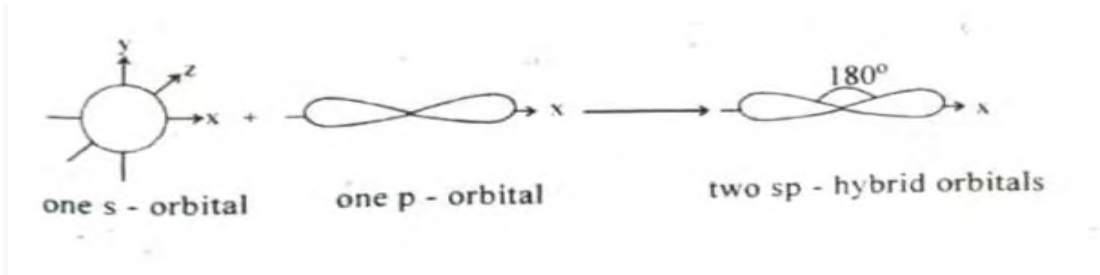
sp கலப்பினமாக்கல்

ஒரு அணுவின் ஒரே பிரதான ஷெல்லில் ஒரு வி மற்றும் ஒரு பி சுற்றுப்பாதை இரண்டு புதிய சமமான சுற்றுப்பாதைகளை உருவாக்கும்போது sp கலப்பினமாக்கல் காணப்படுகிறது. உருவாகும் புதிய சுற்றுப்பாதைகள் எஸ்பி கலப்பின சுற்றுப்பாதைகள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன. இது 180 கோணத்துடன் நேரியல் மூலக்கூறுகளை உருவாக்குகிறது

இந்த வகை கலப்பினமாக்கல் ஒரு 'கலப்புசுற்றுப்பாதை' எனப்படும் புதிய கலப்பின சுற்றுப்பாதையை வழங்க ஒரு 'சுற்றுப்பாதையையும் சம ஆற்றலின் ஒரு 'சுற்றுப்பாதையையும் கலப்பதை உள்ளடக்குகிறது.

sp கலப்பினத்தை மூலைவிட்ட கலப்பு என்றும் அழைக்கப்படுகிறது.

ஒவ்வொரு எஸ்பி கலப்பின சுற்றுப்பாதையிலும் சம அளவு s மற்றும் p எழுத்துக்கள் உள்ளன, அதாவது 50% s மற்றும் p எழுத்து.



Sp கலப்பினத்தின் எடுத்துக்காட்டுகள் :

பெரிலியத்தின் அனைத்து சேர்மங்களும் BeF_2 , BeH_2 , BeCl_2 , C_2H_2 போன்ற கார்பன் கொண்ட டிரிபிள் பாண்டின் அனைத்து சேர்மங்களும்.

sp² கலப்பினமாக்கல்

ஒரு அணுவின் ஒரே ஷெல்லின் ஒரு S மற்றும் இரண்டு P சுற்றுப்பாதைகள் 3 சமமான சுற்றுப்பாதையை உருவாக்கும்போது sp² கலப்பினமாக்கல் காணப்படுகிறது. உருவாக்கப்பட்ட புதிய சுற்றுப்பாதைகள் sp² கலப்பின சுற்றுப்பாதைகள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன.

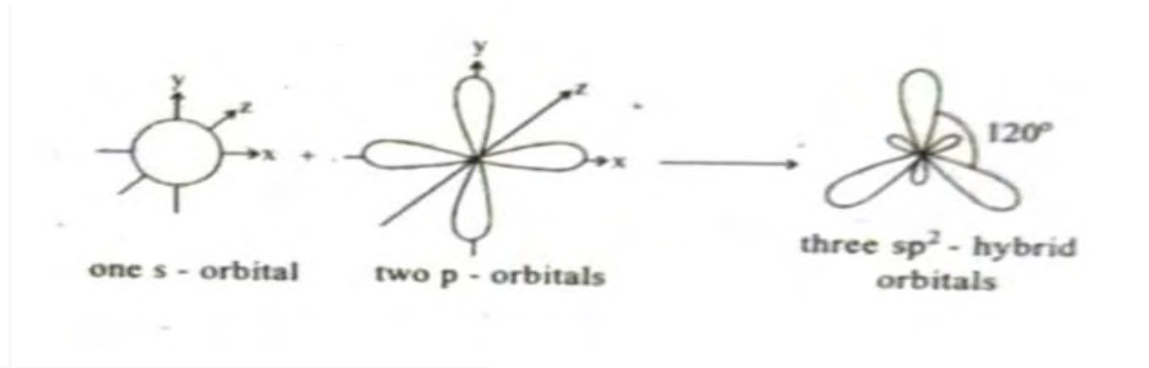
sp² கலப்பினமாக்கல் முக்கோண கலப்பினமாக்கல் என்றும் அழைக்கப்படுகிறது.

இது sp² எனப்படும் புதிய கலப்பின சுற்றுப்பாதையை வழங்க ஒரு 'S' சுற்றுப்பாதையையும் இரண்டு 'P' சுற்றுப்பாதையையும் சம ஆற்றலுடன் கலப்பதை உள்ளடக்குகிறது.

S மற்றும் p சுற்றுப்பாதையின் கலவை முக்கோண சமச்சீரில் உருவாகி 120° இல் பராமரிக்கப்படுகிறது.

மூன்று கலப்பின சுற்றுப்பாதைகளும் ஒரே விமானத்தில் தங்கி 120 கோணத்தை ஒன்றோடு ஒன்று உருவாக்குகின்றன. உருவாக்கப்பட்ட ஒவ்வொரு கலப்பின சுற்றுப்பாதையிலும் 33.33% s எழுத்து மற்றும் 66.66% 'p' எழுத்து உள்ளது.

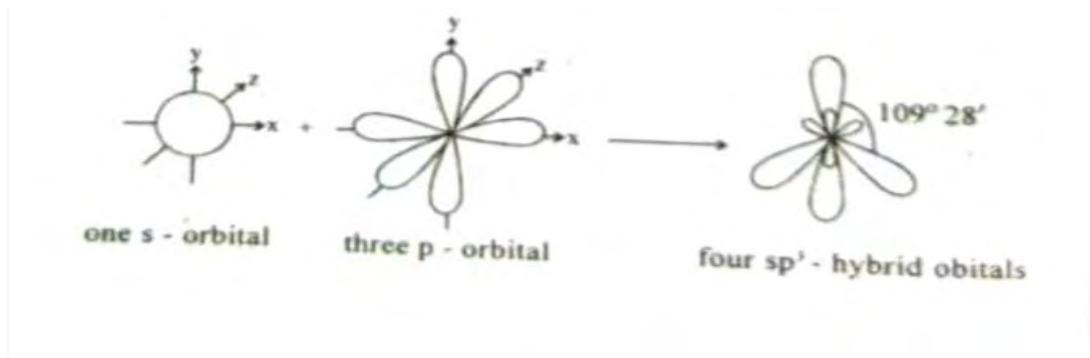
மத்திய அணு 3 அணுக்களுடன் இணைக்கப்பட்டு, SP_2 கலப்பினமாக்கப்பட்ட மூலக்கூறுகள் முக்கோண பிளானர் வடிவத்தைக் கொண்டுள்ளன.



Sp^2 கலப்பினத்தின் எடுத்துக்காட்டுகள்

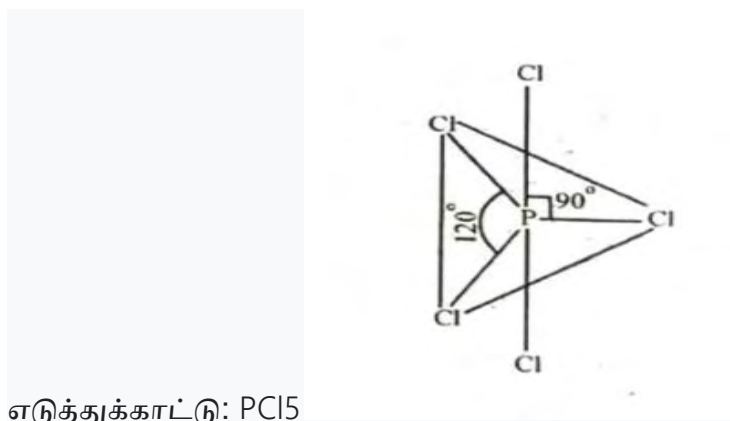
போரனின் அனைத்து சேர்மங்களும் அதாவது BF_3 , BH_3 , கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்ட கார்பனின் அனைத்து சேர்மங்களும், எத்திலீன்

sp^3 கலப்பினமாக்கல் ஒரு அணுவின் ஒரே ஷெல்லைச் சேர்ந்த ஒரு 'S' சுற்றுப்பாதையும் 3 'P' சுற்றுப்பாதைகளும் ஒன்றிணைந்து நான்கு புதிய சமமான சுற்றுப்பாதையை உருவாக்கும்போது, கலப்பினத்தின் வகை டெட்ராஹெட்ரல் கலப்பின அல்லது SP_3 என அழைக்கப்படுகிறது. உருவாக்கப்பட்ட புதிய சுற்றுப்பாதைகள் sp^3 கலப்பின சுற்றுப்பாதைகள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன. இவை வழக்கமான டெட்ராஹெட்ரானின் நான்கு மூலைகளிலும் இயக்கப்பட்டு ஒருவருக்கொருவர் $109^\circ 28'$ கோணத்தை உருவாக்குகின்றன. Sp^3 கலப்பின சுற்றுப்பாதைகளுக்கு இடையிலான கோணம் 109.28° ஆகும் ஒவ்வொரு SP^3 கலப்பின சுற்றுப்பாதையிலும் 25% s மற்றும் 75% p உள்ளது.



SP^3 கலப்பினத்தின் எடுத்துக்காட்டு: ஈத்தேன், மீத்தேன்.

sp³d கலப்பினமாக்கல்: sp³d கலப்பினமானது 3p சுற்றுப்பாதைகள் மற்றும் 1d சுற்றுப்பாதை ஆகியவற்றைக் கலந்து 5 ஆற்றல் கொண்ட சமமான ஆற்றலின் 5 sp³d கலப்பின சுற்றுப்பாதைகளை உருவாக்குகிறது. அவை முக்கோண இருமுனை வடிவியல் கொண்டவை. S, p மற்றும் d சுற்றுப்பாதையின் கலவையானது முக்கோண இருமுனை சமச்சீர் நிலையை உருவாக்குகிறது. மூன்று கலப்பின சுற்றுப்பாதைகள் பூமத்திய ரேகை சுற்றுப்பாதைகள் என அழைக்கப்படும் ஒருவருக்கொருவர் 120° of கோணத்தில் சாய்ந்த கிடைமட்ட விமானத்தில் உள்ளன. மீதமுள்ள இரண்டு சுற்றுப்பாதைகள் செங்குத்து விமானத்தில் 90°-கிரி விமானத்தில் பூமத்திய ரேகை சுற்றுப்பாதையில் அச்சு சுற்றுப்பாதைகள் என அழைக்கப்படுகின்றன.



sp³d² கலப்பினமாக்கல்: Sp³d² கலப்பினத்தில் 1s, 3p மற்றும் 2d சுற்றுப்பாதைகள் உள்ளன, அவை 6 ஒத்த sp³d² கலப்பின சுற்றுப்பாதைகளை உருவாக்க இடைக்கணிப்புக்கு உட்படுகின்றன. இந்த 6 சுற்றுப்பாதைகள் ஒரு ஆக்டோஹெட்ரானின் மூலைகளை நோக்கி இயக்கப்படுகின்றன. அவை ஒன்றுக்கொன்று 90°-கிரி கோணத்தில் சாய்ந்திருக்கும். கலப்பினத்தின் முக்கிய அம்சங்கள் சம ஆற்றல்களைக் கொண்ட அணுசுற்றுப்பாதைகள் கலப்பினத்திற்கு உட்படுகின்றன. உருவாகும் கலப்பின சுற்றுப்பாதைகளின் எண்ணிக்கை அணுசுற்றுப்பாதைகள் கலக்கும் எண்ணிக்கைக்கு சமம். பாதி நிரப்பப்பட்ட சுற்றுப்பாதைகள் அனைத்தும் கலப்பினத்தில் பங்கேற்க வேண்டும் என்பது அவசியமில்லை. சற்று மாறுபட்ட ஆற்றல்களைக் கொண்ட முழுமையாக நிரப்பப்பட்ட சுற்றுப்பாதைகளும் கூட பங்கேற்கலாம். கலப்பினமாக்கல் பிணைப்பு உருவாக்கத்தின் போது மட்டுமே நிகழ்கிறது, தனிமைப்படுத்தப்பட்ட வாயுஅணுவில் அல்ல. மூலக்கூறின் கலப்பினமாக்கல் தெரிந்தால் மூலக்கூறின் வடிவத்தை கணிக்க முடியும். கலப்பின சுற்றுப்பாதையின் பெரிய மடல் எப்போதும் நேர்மறையான அடையாளத்தைக் கொண்டுள்ளது, அதே நேரத்தில் எதிர்மறையில் உள்ள சிறிய மடல் எதிர்மறை அடையாளத்தைக் கொண்டுள்ளது. வேலன்ஸ் ஷெல் எலக்ட்ரான் ஜோடி விரட்டும் கோட்பாடு (VSEPR கோட்பாடு) வி.எஸ்.இ.பி. குறைக்கப்பட்டது. அணுவின் இந்த ஏற்பாடு விளைவாக வரும் மூலக்கூறின் வடிவவியலை தீர்மானிக்கிறது. வி.எஸ்.இ.பி.ஆர் கோட்பாட்டின்படி மூலக்கூறுகள் கருதக்கூடிய வெவ்வேறு வடிவவியல்களை கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள விளக்கத்தில் காணலாம்.

Number of Electron Dense Areas	Electron-Pair Geometry	Molecular Geometry				
		No Lone Pairs	1 lone Pair	2 lone Pairs	3 lone Pairs	4 lone Pairs
2	Linear	Linear				
3	Trigonal planar	Trigonal planar	Bent			
4	Tetrahedral	Tetrahedral	Trigonal pyramidal	Bent		
5	Trigonal bipyramidal	Trigonal bipyramidal	Sawhorse	T-shaped	Linear	
6	Octahedral	Octahedral	Square pyramidal	Square planar	T-shaped	Linear

VSEPR கோட்பாட்டின் இரண்டு முதன்மை நிறுவனர்கள் ரொனால்ட் நைஹோம் மற்றும் ரொனால்ட் கில்லெஸ்பி. இந்த வேதியியலாளர்களை கரவிப்பதற்காக இந்த கோட்பாடு கில்லெஸ்பி-நைஹோம் கோட்பாடு என்றும் அழைக்கப்படுகிறது.

VSEPR கோட்பாட்டின்படி, இரண்டு எலக்ட்ரான்களுக்கு இடையில் விரட்டுவது பாலி விலக்கு கொள்கையால் ஏற்படுகிறது, இது மூலக்கூறு வடிவவியலை நிர்ணயிப்பதில் மின்னியல் விரட்டலை விட அதிக முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது.

VSEPR கோட்பாட்டின் போஸ்டுலேட்டுகள் :

பாலிடோமிக் மூலக்கூறுகளில் (அதாவது மூன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட அணுக்களால் ஆன மூலக்கூறுகள்), மூலக்கூறு அணுக்களில் ஒன்று மூலக்கூறுக்கு சொந்தமான மற்ற அனைத்து அணுக்களும் இணைக்கப் பட்டுள்ள மைய அணுவாக அடையாளம் காணப்படுகிறது. வேலன்ஸ் ஷெல் எலக்ட்ரான் ஜோடிகளின் மொத்த எண்ணிக்கை மூலக்கூறின் வடிவத்தை தீர்மானிக்கிறது. எலக்ட்ரான் ஜோடிகள் தங்களுக்கு இடையேயான எலக்ட்ரான்-எலக்ட்ரான் விரட்டலைக் குறைக்கும் மற்றும் அவற்றுக்கிடையேயான தூரத்தை அதிகரிக்கும் வகையில் தங்களைத் தாங்களே நோக்கு நிலைப்படுத்தும் போக்கைக் கொண்டுள்ளன.

வேலன்ஸ் ஷெல் ஒரு கோளமாக கருதப்படலாம், அதில் எலக்ட்ரான் ஜோடிகள் மேற்பரப்பில் உள்ளூர் மயமாக்கப்பட்டு அவற்றுக்கிடையேயான தூரம் அதிகரிக்கப்படுகிறது. மூலக்கூறின் மைய அணுவானது எலக்ட்ரான்களின் பிணைப்பு ஜோடிகளால் சூழப்பட்டிருக்க வேண்டுமானால், சமச்சீரற்ற வடிவிலான மூலக்கூறு எதிர்பார்க்கப்படுகிறது. மைய அணுவை தனி ஜோடிகள் மற்றும் பிணைப்பு ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் இரண்டையும் சூழ்ந்திருந்தால், மூலக்கூறு சிதைந்த வடிவத்தைக்

கொண்டிருக்கும் .VSEPR கோட்பாடு ஒரு மூலக்கூறின் ஒவ்வொரு அதிர்வு கட்டமைப்பிற்கும் பயன்படுத்தப்படலாம் .விரட்டலின் வலிமை இரண்டு தனி ஜோடிகளில் வலுவானது மற்றும் இரண்டு பிணைப்பு ஜோடிகளில் பலவீனமானது . மத்திய அணுவைச் சுற்றியுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடிகள் ஒருவருக்கொருவர் நெருக்கமாக இருந்தால், அவை ஒருவருக்கொருவர் விரட்டும் .இதனால் மூலக்கூறுகளின் ஆற்றல் அதிகரிக்கும் .எலக்ட்ரான் ஜோடிகள் ஒருவருக்கொருவர் வெகு தொலைவில் இருந்தால், அவற்றுக்கிடையேயான விரட்டல்கள் குறைவாகவும், இறுதியில், மூலக்கூறின் ஆற்றல் குறைவாகவும் இருக்கும் .

VSEPR கோட்பாட்டின் வரம்புகள் :

VSEPR கோட்பாட்டின் சில குறிப்பிடத்தக்க வரம்புகள் பின்வருமாறு:

இந்த கோட்பாடு ஐசோஎலக்ட்ரானிக் இனங்கள் (அதாவது ஒரே எண்ணிக்கையிலான எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட கூறுகள்) விளக்கத் தவறிவிட்டது. ஒரே எண்ணிக்கையிலான எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டிருந்தாலும் இனங்கள் வடிவங்களில் மாறுபடலாம்.VSEPR கோட்பாடு மாற்றம் உலோகங்களின் சேர்மங்களில் எந்த வெளிச்சத்தையும் வெளிப்படுத்தாது. இது போன்ற பல சேர்மங்களின் கட்டமைப்பை இந்த கோட்பாட்டால் சரியாக விவரிக்க முடியாது.ஏனென்றால், VSEPR கோட்பாடு மாற்று குழுக்களின் தொடர்புடைய அளவுகள் மற்றும் செயலற்ற நிலையில் இருக்கும் தனி ஜோடிகளை கணக்கில் எடுத்துக்கொள்ளாது.VSEPR கோட்பாட்டின் மற்றொரு வரம்பு என்னவென்றால், குழு 2 உறுப்புகளின் ஹலைடுகள் ஒரு நேரியல் கட்டமைப்பைக் கொண்டிருக்கும் என்று அது கணித்துள்ளது, அதேசமயம் அவற்றின் உண்மையான கட்டமைப்பு வளைந்த ஒன்றாகும் .

மூலக்கூறுகளின் வடிவங்களை முன்னறிவித்தல் :

ஒரு மூலக்கூறின் வடிவத்தை தீர்மானிக்க பின்வரும் வழிமுறைகளைப் பின்பற்ற வேண்டும் .

குறைந்த எலக்ட்ரோநெக்டிவ் அணுவை மைய அணுவாகத் தேர்ந்தெடுக்க வேண்டும் (இந்த அணுவானது அதன் எலக்ட்ரான்களை மூலக்கூறுக்கு சொந்தமான மற்ற அணுக்களுடன் பகிர்ந்து கொள்ளும் மிக உயர்ந்த திறனைக் கொண்டிருப்பதால்) .

மத்திய அணுவின் வெளிப்புற ஷெல்லுக்கு சொந்தமான எலக்ட்ரான்களின் மொத்த எண்ணிக்கையை கணக்கிட வேண்டும் .

பிற அணுக்களுக்குச் சொந்தமான மற்றும் மத்திய அணுவுடன் பிணைப்புகளில் பயன்படுத்தப்படும் மொத்த எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை கணக்கிடப்பட வேண்டும் .

வேலன்ஸ் ஷெல் எலக்ட்ரான் ஜோடி எண் அல்லது VSEP எண்ணைப் பெற இந்த இரண்டு மதிப்புகள் சேர்க்கப்பட வேண்டும் .

VSEPஎண் மூலக்கூறின் வடிவத்தை விவரிக்கிறது, கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள அட்டவணையில் விவரிக்கப்பட்டுள்ளது .

மூலக்கூறின் VSEP எண் வடிவம்

2 நேரியல்

3 முக்கோண பிளானர்

4 டெட்ராஹெட்ரல்

5 முக்கோண இருமுனை

6 ஆக்டோஹெட்ரல்

7 பென்டகோனல் பைபிரமிடல்

இந்த தொடர்புடைய வடிவங்கள் ஒவ்வொன்றும் முன்னர் வழங்கப்பட்ட விளக்கத்திலும் காணப்படுகின்றன. இருப்பினும், ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்களுக்கு இடையில் சரியான பிணைப்பு கோணங்களைப் பெற VSEPR கோட்பாட்டைப் பயன்படுத்த முடியாது

மூலக்கூறின் நேரியல் வடிவம்:

இந்த வகை மூலக்கூறில், மத்திய அணுவின் வேலன்ஸ் ஷெல்லில் இரண்டு இடங்களைக் காண்கிறோம். விரட்டலைக் குறைக்கக்கூடிய வகையில் அவை ஏற்பாடு செய்யப்பட வேண்டும் (எதிர்திசையில் சுட்டிக்காட்டி).

எடுத்துக்காட்டு: BeF_2

மூலக்கூறின் முக்கோண பிளானர் வடிவம்:

இந்த வகை மூலக்கூறில், ஒரு மைய அணுவுடன் மூன்று மூலக்கூறுகள் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. எலக்ட்ரான்களுக்கு இடையில் விரட்டப்படுவதைக் குறைக்கக்கூடிய வகையில் அவை அமைக்கப்பட்டிருக்கின்றன (ஒரு சமபக்க முக்கோணத்தின் மூலைகளை நோக்கி).

எடுத்துக்காட்டு: BF_3

மூலக்கூறின் டெட்ராஹெட்ரல் வடிவம்:

இரு பரிமாண மூலக்கூறுகளில், அணுக்கள் ஒரே விமானத்தில் அமைந்திருக்கின்றன, இந்த நிலைமைகளை மீத்தேன் மீது வைத்தால், ஒரு சதுர பிளானர் வடிவவியலைப் பெறுவோம், இதில் H-C-H க்கு இடையிலான பிணைப்பு கோணம் 90° ஆகும்.

இப்போது, முப்பரிமாண மூலக்கூறுக்கான இந்த நிபந்தனைகள் அனைத்தையும் நாம் கருத்தில் கொண்டால், ஒரு டெட்ராஹெட்ரல் மூலக்கூறு நமக்குக் கிடைக்கும், இதில் H-C-H க்கு இடையிலான பிணைப்புக் கோணம் $109^\circ 28'$ (ஒரு சமபக்க முக்கோணத்தின் மூலைகளை நோக்கி) CH_4

மூலக்கூறின் முக்கோண இருமுனை வடிவம்:

PF_5 இன் உதாரணத்தை எடுத்துக்கொள்வோம். இங்கே, ஒரு முக்கோண பிரமிட்டின் மூலையில் எலக்ட்ரான்களை விநியோகிப்பதன் மூலம் கூட விரட்டலைக் குறைக்க முடியும். முக்கோண இருமுனையத்தில், மூன்று நிலைகள் மூலக்கூறின் பூமத்தியரேகையுடன் அமைந்துள்ளன. இரண்டு நிலைகளும் பூமத்தியரேகை செங்குத்தாக ஒரு அச்சில் அமைந்துள்ளன.

ஒரு தனி ஜோடி மற்றும் ஒரு பிணைப்பு ஜோடி எலக்ட்ரான்களுக்கு இடையிலான விரட்டலின் வலிமை இரண்டு தனி ஜோடிகளுக்கும் இரண்டு பிணைப்பு ஜோடிகளுக்கும் இடையில் விரட்டப்படுவதற்கு இடையில் உள்ளது. எலக்ட்ரான் ஜோடிகளுக்கு இடையில் விரட்டும் வரிசை பின்வருமாறு:

லோன்ஜோடி-தனிஜோடி>லோன்ஜோடி-பிணைப்பு-ஜோடி>பாண்ட்ஜோடி-
பிணைப்புஜோடி.

1. மத்திய அணுவைச் சுற்றியுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடிகளின் மொத்த எண்ணிக்கை = $\frac{1}{2}$
(மத்திய அணுவின் வேலன்ஸ் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை + ஒற்றை அணுக்களால்
மைய அணுவுடன் இணைக்கப்பட்ட அணுக்களின் எண்ணிக்கை)

எதிர்மறை அயனிகளுக்கு, அயனிகளில் எதிர்மறை மின்சுமை அலகுகளுக்கு சமமான
எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை மத்திய அணுவின் வேலன்ஸ் எலக்ட்ரான்களில்
சேர்க்கவும்.

நேர்மறை அயனிகளுக்கு, மைய அணுவின் வேலன்ஸ் எலக்ட்ரான்களிலிருந்து
அயனியின் நேர்மறை மின்சுமை அலகுகளுக்கு சமமான எலக்ட்ரான்களின்
எண்ணிக்கையைக் கழிக்கவும்.

2. பாண்ட் ஜோடியின் எண்ணிக்கை = ஒற்றை பிணைப்புகளால் மத்திய அணுவுடன்
இணைக்கப்பட்ட மொத்த அணுக்களின் எண்ணிக்கை.

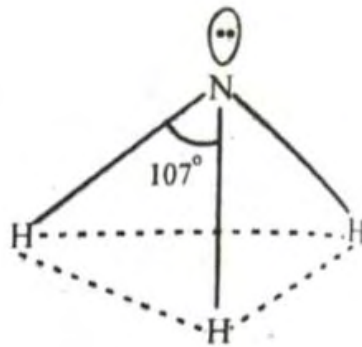
3. தனி ஜோடிகளின் எண்ணிக்கை = மொத்த எலக்ட்ரானின் எண்ணிக்கை -
பகிரப்பட்ட ஜோடிகளின் எண்ணிக்கை

மத்திய அணுவைச் சுற்றியுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடிகள் ஒருவருக்கொருவர்
விரட்டுகின்றன, ஒருவருக்கொருவர் விலகிச் செல்கின்றன, அவற்றுக்கிடையே பெரிய
விரட்டல்கள் இல்லை. இதன் விளைவாக மூலக்கூறு குறைந்தபட்ச ஆற்றலையும்
அதிகபட்ச நிலைத்தன்மையையும் கொண்டுள்ளது. இரண்டு அணுக்கள் மட்டுமே கொண்ட
ஒரு மூலக்கூறின் வடிவம் எப்போதும் நேரியல். மூன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட
அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளுக்கு, அணுக்களில் ஒன்று மத்திய அணு என்றும்
மற்ற அணுக்கள் மத்திய அணுவுடன் இணைக்கப்படுகின்றன. மைய அணு ஒத்த
அணுக்களுடன் இணைக்கப்பட்டு, பிணைப்பு ஜோடி எலக்ட்ரான்களால் மட்டுமே
சூழப்பட்டிருந்தால், அவற்றுக்கிடையேயான விரட்டல்கள் ஒத்ததாக இருக்கும், இதன்
விளைவாக மூலக்கூறின் வடிவம் சமச்சீர் மற்றும் மூலக்கூறு வழக்கமான வடிவவியலைக்
கொண்டிருப்பதாகக் கூறப்படுகிறது.

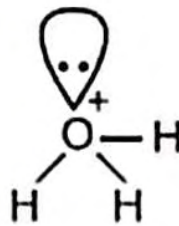
மைய அணு வெவ்வேறு அணுக்களுடன் இணைக்கப்பட்டிருந்தால் அல்லது பிணைப்பு
ஜோடி மற்றும் தனி ஜோடி எலக்ட்ரான்களால் சூழப்பட்டிருந்தால்,
அவற்றுக்கிடையேயான விரட்டல் ஒத்ததாக இருக்கும். இதன் விளைவாக, மூலக்கூறின்
வடிவம் ஒழுங்கற்ற அல்லது சிதைந்த வடிவவியலைக் கொண்டுள்ளது.

மூலக்கூறின் சரியான வடிவம் மத்திய அணுவைச் சுற்றியுள்ள மொத்த எலக்ட்ரான்
ஜோடிகளின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்தது.

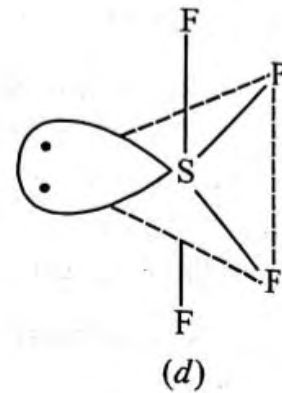
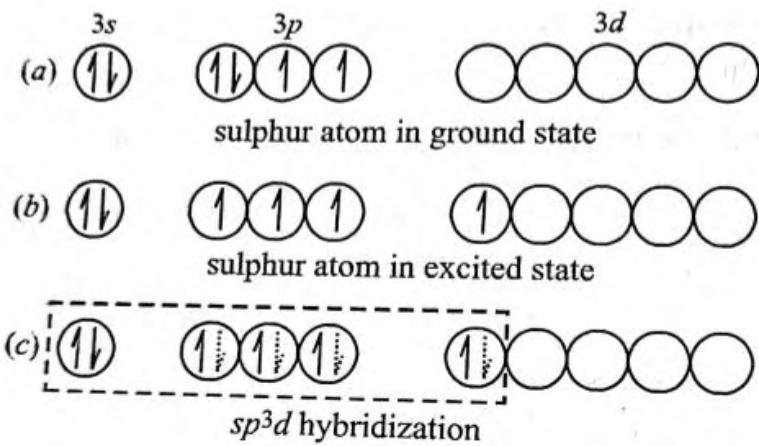
NH₃



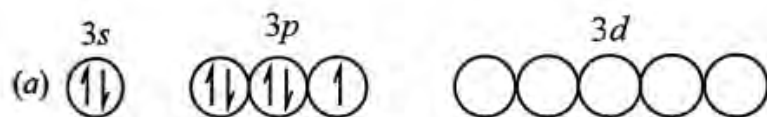
H_3O^+



SF_4



ClF_4



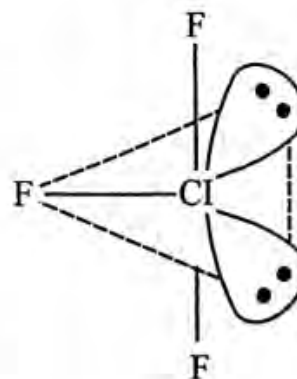
chlorine atom in ground state



chlorine atom in excited state



sp^3d hybridization



UNIT - II

இரண்டு மதிப்பெண்கள்

1. p- தொகுதி என்றால் என்ன.
2. மூலைவிட்ட உறவு என்றால் என்ன.
3. சயனோஜனின் கட்டமைப்பை எழுதுங்கள்.
4. ஹைட்ரோசியானிக் அமிலத்தின் பயன்பாடுகளைக் குறிப்பிடுங்கள்.
5. கிராஃபைட் மின்சாரத்தை நடத்துகிறது, ஆனால் வைரமல்ல. நியாயப்படுத்து.
6. நீர், 2. அம்மோனியா ஆகியவற்றுடன் டைபோரேன் எவ்வாறு வினைபுரிகிறது ?
7. பின்வரும் வினைகளில் நிகழ்வற்றை எழுதுக. டைபோரேன் பொட்டாசியம் யை ஹைட்ராக்ஸைட் டைஹைட்ரேட் நீர்க்கரைசலுடன் 0°C வெப்பநிலையில் சேர்க்கப்படுகிறது?
8. டைபோரேன் டைஹைட்ராக்ஸைட் டைஹைட்ரேட் மூலம் என்னுடன் சேர்ந்து சோல்வாட் டைஹைட்ரேட் உருவாகுகிறதா?
9. போரேன் கள் டைஹைட்ராக்ஸைட் டைஹைட்ரேட் மூலம் என்னுடன் சேர்ந்து சோல்வாட் டைஹைட்ரேட் உருவாகுகிறதா?

ஐந்து மதிப்பெண்கள்

1. மூலைவிட்ட உறவு விவரிக்கவும்.
 2. CS_2 தயாரிப்பு, பண்புகள் மற்றும் பயன்பாடுகளை விவரிக்கவும்.
 3. கிராஃபைட் மற்றும் வைரத்தின் கட்டமைப்பை வரைந்து விளக்குங்கள்.
 4. போரான் III ஹைட்ரேடுகள் ஏன் அமிலங்களாகக் கருதப்படுகின்றன? அவற்றின் அமிலப்பண்புகளை நிரூபிக்க இரு வேதி வினைகள்தருக.
 5. ஆய்வகத்தில் / சோதனைச் சாலையில் (சுத்தமான) டைபோரேன் எவ்வாறு தயாரிக்கப்படுகிறது. தேவையான சமன்பாடுகளைத் தருக.
- இதன் முக்கியமான வேதிப்பண்புகளை / வினைகளைத் தருக ! கொடுக்கவும்.
- பலதடவைகள்

6. டை போரேன்கள்கீழ்க்கண்டவைகளிலிருந்துஎவ்வாறு

தயாரிக்கப்படுகின்றன. 1. லித்தியம்அலுமினியம்ஹைட்ரைடு 2. லித்தியம்

ஹைட்ரைடு 3. சோடியம்போரோஹைட்ரைடு

பத்து மதிப்பெண்கள்

1.பி-தொகுதி கூறுகளின் ஒப்பீட்டு ஆய்வு குறித்து சுருக்கமாக விவரி

2. கார்பன் குடும்ப உறுப்புகளின் பண்புகளை ஒப்பிடுக.

3. டைபோரேனின் (வடிவ) அமைப்பை / டைபோரேனிலுள்ளபிணைப்புகளை

தருக. விவரி / விளக்கு / விவாதி / பற்றிவிரிவாகஆராய்க / குறிப்பு

வரைக. | டைபோரேனுடையஅமைப்பின்சிறப்புஅம்சங்களைவிளக்குக.

4. டைபோரேனுக்குகொடுக்கப்பட்டுள்ளபல்வேறுஅமைப்புகளைஎழுதவும்.

5. டைபோரேனின்ஹைட்ரஜன்இணைப்புக்கொண்டஅமைப்பைத்தருக.

அந்தப்பிணைப்பைஆய்வுசெய்க. அந்தஅமைப்பிற்குச்சாதகமானசான்றுகள்

தருக

6. மூன்றுமையப்பிணைப்புஎன்பதைடைபோரேன்சேர்மத்தைமேற்கோளாக

எடுத்துக்கொண்டுவிளக்குக.

7. போரான்ஹைட்ரைடுஎவ்வாறுதயாரிக்கப்படுகிறது? அதன்முக்கிய

வினைகள்மற்றும்பயன்களைக்கூறவும்..

8. கனிமகிராபைட்என்பதுயாது? அதுஎவ்வாறுதயாரிக்கப்படுகிறது ?

அதன்அமைப்பைவிளக்குக?

9. போராக்ஸிலிருந்துபோரான்ஹைட்ரைடுஎவ்வாறுபெறப்படுகிறது?

10. கிராபைட்போன்றபோரான்ஹைட்ரைடுஎவ்வாறுதயாரிக்கப்படுகிறது.

2.1 P தொகுதிகூறுகளின்பொதுவானபண்புகள்

Pதொகுதிஉறுப்பினர்கள் இதில் கடைசி எலக்ட்ரான் அந்தந்த ஓடுகளின் மூன்று P-சுற்றுப்பாதைகளில் ஏதேனும் நுழைகிறது. P தொகுதி 13 வதுதொகுதிவிலிருந்துதொடங்கி, காலஅட்டவணையில் 18 தொகுதிவரைசெல்கிறது.

P-தொகுதி உறுப்புகளின் பொதுவான மின்னணுஉள்ளமைவு ns^2np^1-6 , உள்மையமின்னணுஉள்ளமைவுவேறுபடலாம். இந்த வேறுபாட்டின் காரணமாக உள்மையத்தில், உறுப்புகளின் வேதியியல் பண்புகளில் மாற்றங்கள் உள்ளன.

P - தொகுதி உள்ள தனிமங்களின்ஆக்சிஜனேற்றநிலைஅதிகபட்ச வேலன்ஸ்எலக்ட்ரான்களுக்கு சமமாக இருக்கும் போதுஅதிகபட்சம், அதாவது S மற்றும் P எலக்ட்ரான்களின் தொகை. P பிளாக்கூறுகளைப் பற்றிய மிகவும்சுவாரஸ்யமானஉண்மை என்னவென்றால், அதில் உலோகங்கள் அல்லாத மற்றும் மெட்டல்லாய்டுகள் இரண்டும் உள்ளன.

P தொகுதி கூறுகளின் முதல் உறுப்பினர் மற்ற உறுப்புகளிலிருந்து இரண்டு முக்கிய விஷயங்களில் வேறுபடுகிறார்:

1. முதலாவது அளவு மற்றும் ஒவ்வொருசொத்தும் அளவைப் பொறுத்தது.

2. இரண்டாவது வேறுபாடு கனமான தனிமங்களின் வேலன்ஸ்ஷெல்லில் டி-ஆர்பிட்டால்களின் விளைவுகளிலிருந்து எழும்பி-பிளாக் உறுப்புக்கு மட்டுமே பொருந்தும்

மின்னணுஉள்ளமைவு:

1. போரான், கார்பன், நைட்ரஜன், ஆக்சிஜன், ஃப்ளோரின்மற்றும்நியான்ஆகியவைஇந்ததொகுதிக்களுக்கு p தொகுதிகளைத்தடுக்கின்றன. அவற்றின்வேலன்ஸ்ஷெல்எலக்ட்ரானிக்உள்ளமைவு ns^2np^6 , அங்கு $n = 2-7$.

2.ஒரு p தொகுதி உறுப்புகாட்டும் அதிகபட்ச ஆக்சிஜனேற்ற நிலை வேலன்ஸ்எலக்ட்ரான்களின் கூட்டுத்தொகை அல்லது தொகுதி எண் கழித்தல் 10. இது தொகுதி ஆக்சிஜனேற்றநிலை என்று அழைக்கப்படுகிறது. பல பிற ஆக்சிஜனேற்றநிலையைக் காட்டுகின்றன.

3. போரான், கார்பன்மற்றும்நைட்ரஜன்குடும்பங்களில், தொகுதில் உள்ள இலகுவான கூறுகளுக்கு தொகுதி ஆக்சிஜனேற்றநிலை மிகவும் நிலையானது. தொகுத

ஆக்ஸிஜனேற்றநிலையை விட 2 அலகுகள் குறைவாக இருக்கும் குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்றநிலை ஒவ்வொருதொகுதிவிலும் உள்ள கனமான உறுப்புகளுக்கு படிப்படியாக மிகவும் நிலையானதாகிறது.

தொகுதி 13 உறுப்புகளின் தொகுதி ஆக்ஸிஜனேற்றநிலை +3 ஆனால் தாலியத்திற்கு +1 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை மிகவும் நிலையானது. தொகுதி 14 உறுப்புகளுக்கான தொகுதி ஆக்ஸிஜனேற்றநிலை +4 ஆனால் +2 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை ஈயத்திற்கு மிகவும் நிலையானது.

தொகுதி ஆக்ஸிஜனேற்றநிலையை விட இரண்டு குறைவான ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை ஏற்படும் போக்கு மந்தஜோடி விளைவு என்று அழைக்கப்படுகிறது, மேலும் நாம் தொகுதிவிலிருந்து கீழே செல்லும் போது மிகவும் முக்கியத்துவம் பெறுகிறது.

வேதியியல் நடத்தை:

1. p பிளாக் மட்டுமே உலோகங்கள், அல்லாத உலோகங்கள் மற்றும் மெட்டல்லாய்டுகளைக் கொண்டுள்ளது. P தொகுதி கூறுகளில் பொதுவான உலோகம் அலுமினியம், காலியம், இண்டியம் மற்றும் தாலியம் (தொகுதி 13), தகரம் மற்றும் ஈயம் (தொகுதி 14) மற்றும் பிஸ்மத் (தொகுதி 15). பொதுவான மெட்டல்லாய்டுகள் சிலிக்கான், ஜெர்மானியம், ஆர்சனிக், ஆண்டிமனி மற்றும் டெல்லூரியம் ஆகும், மீத முள்ள உறுப்புகள் அனைத்தும் உலோகங்கள் அல்லாதவை.

2. உலோகங்கள் அல்லாத உலோகங்களைவிட அதிக அயனியாக்கம் என்டல்பிகள் மற்றும் அதிக எலக்ட்ரோநெக்டிவிட்டி உள்ளன. எனவே உலோகங்கள் அல்லாதவை உடனடியாக அயனிகளை உருவாக்குகின்றன.

3. உலோகங்கள் அல்லாத அதிக எதிர்வினை உலோகங்களின் ஒன்றிணைப்பால் உருவாகும் சேர்மங்கள் பொதுவாக அயனி ஆகும், ஏனெனில் அவற்றின் எலக்ட்ரோநெக்டிவிட்டிஸில் பெரிய வேறுபாடுகள் உள்ளன. உலோகங்கள் அல்லாத ஒன்றியத்தால் உருவாகும் சேர்மங்கள் அவற்றின் எலக்ட்ரோநெக்டிவிட்டிகளில் சிறிய வேறுபாடுகள் காரணமாக பெரும்பாலும் தன்மையைக்கொண்டிருக்கின்றன. அல்லாத உலோகங்களின் ஆக்சைடுகள் அமிலத்தன்மை அல்லது நடுநிலை, உலோகங்களின் ஆக்சைடுகள் எப்போதும் இயற்கையில் அடிப்படை.

• அதிக எலக்ட்ரோபோசிடிவ் உலோகம், மிகவும் அடிப்படை அதன் ஆக்சைடுகள் மற்றும் அதிக எலக்ட்ரோநெக்டிவ் அல்லாத உலோகம், அதிக அமிலமானது அதன் ஆக்சைடுகள். P தொகுதி கூறுகளில், ஆக்சைடுகளின் அமிலத்தன்மை அதிகரிக்கிறது

அல்லது ஆக்சைட்டின் அடிப்படைதன்மை அதிகரிக்கிறது அல்லது அமிலதன்மை தொகுதிவின் கீழ்குறைகிறது.

P தொகுதி உறுப்புகளின் ஒவ்வொரு தொகுதிவின் முதல் உறுப்பினரும் அந்தந்த உறுப்பினர்களைவிட வேறுபடுகிறார்கள்.

அணு அளவு:

p தொகுதி உறுப்புகளின் அணு ஆரம், பொதுவாக கால அட்டவணையில் இடமிருந்து வலமாக ஒரு காலகட்டத்தில் நகரும்போது குறைகிறது. ஏனென்றால் எலக்ட்ரான்களைச் சேர்ப்பது ஒரே வேலன்ஸ் ஷெல்லில் நடைபெறுகிறது மற்றும் ஒவ்வொரு அடியிலும் அணுசக்தி அதிகரிக்கும். எலக்ட்ரோநெக்டிவிட்டி : பகிரப்பட்ட எலக்ட்ரான் ஜோடியை ஒரு கோவலன்ட் பிணைப்பில் ஈர்க்கும் ஒரு அணுவின் திறனை அளவிடுவதாக எலக்ட்ரோநெக்டிவிட்டி வரையறுக்கப்படுகிறது. எலக்ட்ரோநெக்டிவிட்டி காலப்போக்கில் அதிகரிக்கிறது மற்றும் தொகுதிவைக் குறைக்கிறது. ஃவுரூரின் அனைத்து உறுப்புகளிலும் மிகவும் எலக்ட்ரோநெக்டிவ் ஆகும். இரண்டாவது மிக எலக்ட்ரோநெக்டிவ் உறுப்பு ஆக்ஸிஜனையும், மூன்றாவது இடத்தில் நைட்ரஜனையும் கொண்டுள்ளது.

மூலைவிட்ட உறவு

P தொகுதி உறுப்புகளில் ஒரு மூலைவிட்ட உறவு, கால அட்டவணையின் இரண்டாவது மற்றும் மூன்றாவது காலகட்டத்தில் அமைந்துள்ள அருகிலுள்ள உறுப்புகளுக்கு இடையில் உள்ளது. P தொகுதி உறுப்புகளின் பண்புகள் அவை சேர்ந்த துணைக் தொகுதிவின் மற்ற உறுப்புகளுடன் ஒப்பிடும் போது கணிசமாக வேறுபடுகின்றன.

முக்கிய புள்ளிகள்: மூலைவிட்ட அயலவர்கள் நிறைய ஒற்றுமையைக் காட்டுகிறார்கள். நீங்கள் தொகுதி விலிருந்து இடமிருந்து வலமாகவும் கீழேயும் செல்லும் போது அத்தகைய உறவு காட்சிப்படுத்தப்படுகிறது; கால அட்டவணையில் எதிரெதிர்காரணிகள் உள்ளன. பல அணுபண்புகள் தொகுதிக்களிலும், கால அட்டவணையின் காலங்களிலும் மாறுபடும் வெவ்வேறுவழிகளில் மூலைவிட்ட உறவுகள் ஏற்படுகின்றன. தொகுதி மற்றும் கால உறவுகளுக்கு மேலதிகமாக, S மற்றும் P-தொகுதி கூறுகளின் கூறுகளும் மூலைவிட்ட உறவுகளை வெளிப்படுத்துகின்றன.

விளக்கம்

கால அட்டவணையில் குறுக்காக நகரும்போது, உறுப்பினர்கள் சில ஒற்றுமைகளைக் காட்டுகின்றன, அவை ஒரு தொகுதிவின் உள்ள ஒற்றுமையைவிட

மிகக்குறைவாக உச்சரிக்கப்படுகின்றன. காலஅட்டவணையின் இரண்டாவது மற்றும் மூன்றாவது காலகட்டங்களின் கூறுகளில் மூலைவிட்ட உறவு குறிப்பாக கவனிக்கப்படுகிறது.

காரணம்

மூலைவிட்ட உறவு என்பது துருவமுனைக்கும் சக்தி, அதாவது அயனிகட்டணம் / அயனி ஆரம், குறுக்காக வைக்கப்பட்டுள்ள உறுப்புகளுக்கு ஒத்ததாக இருப்பதன் காரணமாகும்.

2.3 கார்பன்கூட்டும்பம்

தொகுதி 14 உறுப்பினர்கள் காலஅட்டவணையின் P-தொகுதியில் இரண்டாவது தொகுதிவாகும். இது கார்பன் தொகுதி என்றும் அழைக்கப்படுகிறது

தொகுதி 14 உறுப்பினர்களின் மின்னணு கட்டமைப்பு

தொகுதி 14 உறுப்பினர்கள் ns²np² பொதுவான மின்னணு உள்ளமைவைக் கொண்டுள்ளன. இந்த உறுப்பினர்கள் வெளிப்புற p ஆர்பிட்டால்களில் 2 எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டுள்ளன.

தொகுதி 14 உள்ள அனைத்து உறுப்புகளும் வெளிப்புற ஷெல்லில் 4 எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டிருப்பதால், தொகுதி 14 உறுப்புகளின் மாறுபாடு 4. ஆக்டெட் உள்ளமைவைப் பெறுவதற்காக அவை இந்த எலக்ட்ரான்களை பிணைப்பு உருவாக்கத்தில் பயன்படுத்துகின்றன. ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள் மற்றும் மந்த ஜோடி விளைவு

14 தொகுதி உறுப்புகள் பொது ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள் +4 மற்றும் +2 ஆகும்.

தொகுதிவிற்குச் செல்லும் போது, +2 அயனியை உருவாக்கும் போக்கு அதிகரிக்கிறது. இது மந்த ஜோடி விளைவு காரணமாகும். இந்த விளைவு p- தொகுதி கூறுகளால் காட்சிப்படுத்தப்படுகிறது. இடைப்பட்ட எலக்ட்ரான்களின் மோசமான கவசம் காரணமாக பிணைப்பின் போது S-சுற்றுப்பாதையில் பங்கேற்காதது .

Sn மற்றும் Pb போன்ற உறுப்புகளுக்கு, d மற்றும் f சுற்றுப்பாதைகள் எலக்ட்ரான்களால் நிரப்பப்படுகின்றன. D மற்றும் f சுற்றுப்பாதைகளின் கேடயதிறன் மிகவும் மோசமாக இருப்பதால், அதன் வழியாக வெளியேறும் அணுசக்தி, சுற்றுப்பாதையை கருவுக்கு நெருக்கமாக ஈர்க்கிறது. இது s சுற்றுப்பாதையை

பிணைப்புக்கு தயங்கவைக்கிறது, இதன் மூலம் பிணைப்பில் ஈடுபடும் p எலக்ட்ரான்கள் மட்டுமே. எனவே, Pb 4 + ஒரு நல்ல ஆக்ஸிஜனேற்றமுகவர்.

கார்பனின் ஒழுங்கற்றநடத்தை

கார்பன் தொகுதிவின் மற்றவர்களிடமிருந்து மாறுபட்டநடத்தையை வெளிப்படுத்துகிறது,

சிறிய அளவு உயர் எலக்ட்ரோநெக்டிவிட்டி

உயர் அயனியாக்கம் என்டல்பி

வேலன்ஸ்ஷெல்லில் டி-சுற்றுப்பாதை இல்லாதது

தொகுதி 14 வேதியியல் பண்புகள்

கோவலன்ட்ரேடி

14 தொகுதி உறுப்புகளின் 13 உறுப்புகளைவிட குறைவாக இருக்கும். அணுசக்தி அதிகரிப்பதன் மூலம் இதை விளக்க முடியும்.

அயனியாக்கம்என்டல்பி

14 தொகுதி 14 உறுப்புகளின் அயனியாக்கம் ஆற்றல் தொகுதி 13 உறுப்புகளை விட அதிகமாக உள்ளது. இதற்கு அளவு காரணமாக இருக்கலாம். தொகுதிவின் கீழே அயனியாக்கம் என்டல்பி குறைகிறது. $C > Si > Ge > Pb > Sn$ இங்கே d மற்றும் f ஆர்பிட்டால்களின் பயனற்ற கேடயம் காரணமாக Pb க்கு Sn ஐவிட அதிக அயனியாக்கம் என்டல்பி உள்ளது.

இயற்பியல் பண்புகள்:

உலோகதன்மை

தொகுதிவின் கீழே, உலோகதன்மை அதிகரிக்கிறது. C மற்றும் Si ஆகியவை உலோகங்கள் அல்லாதவை, Ge ஒரு மெட்டல்லாய்டு, மற்றும் Sn மற்றும் Pb ஆகியவை குறைந்த உருகும் புள்ளிகளைக்கொண்ட மென்மையான உலோகங்கள்.

உருகும் மற்றும் கொதிக்கும் புள்ளிகள்

கார்பன், சிலிக்கான் மற்றும் ஜெர்மானியம் ஆகியவற்றின் உருகும் மற்றும் கொதிநிலை கணிசமாக அதிகமாக உள்ளது, ஏனெனில் அவை மிகவும் நிலையான திடமான அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன. Sn மற்றும் Pb குறைந்த உருகும் புள்ளியைக் கொண்டுள்ளன, ஏனெனில் மந்தஜோடி விளைவு காரணமாக நான்கு பிணைப்புகளுக்கு

பதிலாக இரண்டு பிணைப்புகள் மட்டுமே உருவாகின்றன. தொகுதிவின் கீழே, அணுக்களின் அளவு அதிகரிக்கும் போது. M-M பிணைப்புகள் குறைக்கப்படுவதால் உருகும்புள்ளி குறைகிறது. எனவே, தகரம் மற்றும் ஈயம் உலோகங்கள் என்பதால், இந்த உறுப்புகளின் உருகும்புள்ளிகள் மிகவும் குறைவாக உள்ளன.

ஹைட்ரைடுகள்:

14 தொகுதி ஹைட்ரைடுகளை உருவாக்குகின்றன. கார்பன் ஹைட்ரைடுகளை விரிவாக உருவாக்குகிறது. கார்பனின் ஹைட்ரைடுகள் கீழே வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன

- அல்கேன்ஸ் : C_nH_{2n+2}
- அல்கீன்ஸ் (ஒலிஃபின்ஸ்): C_nH_{2n}
- அல்கைன்ஸ் (அசிட்டிலின்கள்): C_nH_{2n-2}
- நறுமணகலவைகள்
- Si_nH_{2n+2} என்ற பொது சூத்திரத்தைக் கொண்ட ஹைட்ரைடுகளை உருவாக்குகிறது, மேலும் அவை சிலான்கள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன.
- ஜெர்மானியம் Ge_nH_{2n+2} வடிவத்தின் ஹைட்ரைடுகளை உருவாக்குகிறது, அங்கு $n_{max} = 5$ மற்றும் அவை ஜெர்மான்கள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன.
- தகரம் SnH_4 உருவாக்குகிறது மற்றும் அவை ஸ்டானேன் என்று அழைக்கப்படுகின்றன. இது மிகவும் குறைவாக நிலையானது.

ஆக்சைடுகள்:

14 தொகுதி MO மற்றும் MO₂ வகைகளின் ஆக்சைடுகளை உருவாக்குகின்றன. Pb-Pb₃O₄ ஆக்சைடு ஐ உருவாக்குகிறது, இது PbO மற்றும் PbO₂ ஆகியவற்றின் கலப்பு ஆக்சைடு ஆகும். மோனாக்சைடுகளில், CO நடுநிலையானது, ஜியோஅடிப்படைமற்றும் SnO மற்றும் PbO ஆகியவை ஆம்போடெரிக் ஆகும்.

CO , CO₂ இல், C sp கலப்பினமாகும். இது SiO₂ இலிருந்து வேறுபட்டது, இதில் Si sp³ கலப்பினமாகும். SiO₂ இல், ஒவ்வொரு O அணுவும் இரண்டு Si பிணைப்புகளுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது. இது SiO₂ க்கான முப்பரிமாண கட்டமைப்பை உருவாக்குகிறது. இது SiO₂ இன் உயர்உருகும் இடத்திற்கும் சான்றளிக்கிறது.

டைஆக்சைடுகளில், அமிலதன்மை தொகுதிவின் கீழ் குறைகிறது. CO₂ மிகவும் அமிலமானது.

இன்ஹாலைட்ஸ்:

அவை MX4 வடிவத்தின் டெட்ராஹலைடுகளை உருவாக்குகின்றன. மையஅணு sp³ கலப்பின மற்றும் ஒரு டெட்ராஹைட்ரல் வடிவத்தை எடுத்துக்கொள்கிறது.

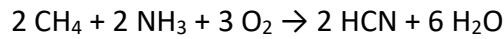
குறிப்பு: C க்குக்கீழே உள்ள உறுப்பினர்கள் , வெற்று d- சுற்றுப்பாதைகளைக்கொண்டுள்ளன, இதன்மூலம் அவை ஆலஜன்களுடன் (pπ-dπ) மீண்டும் பிணைப்பை வெளிப்படுத்தலாம்.

கார்பன் டைஹலைடுகளை உருவாக்குவதில்லை. டைஹலைடுகள் sp² கலப்பின மற்றும் வளைந்த வடிவத்தைக் கொண்டுள்ளன.

ஹைட்ரோசியானிக் அமிலம் (HCN)

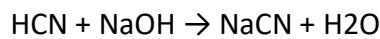
ஹைட்ரஜன்சயனைடு, சிலசமயங்களில் ப்ருசிக் அமிலம் என்று அழைக்கப்படுகிறது. இது மிகவும் குறைவான நச்சு மற்றும் எரியக்கூடிய திரவமாகும், இது அறை வெப்பநிலையை விட 25.6. C க்கு கொதிக்கிறது. ஹைட்ரஜன்சயனைடு தாவரங்களிலிருந்து சிறிய அளவில் தனிமைப்படுத்தப்படலாம், அங்கு இது சர்க்கரைகளுடன் இணைந்து நிகழ்கிறது. ஆய்வக மற்றும் வணிக பயன்பாட்டிற்கான பெரிய அளவிலான ஹைட்ரஜன்சயனைடு மூன்று முக்கிய முறைகளால் ஒருங்கிணைக்கப்படுகிறது: (1) சோடியம்சயனைடு கந்தக அமிலத்துடன் சிகிச்சை; (2) மீத்தேன்-அம்மோனியா கலவையின் வினையூக்க ஆக்ஸிஜனேற்றம்; மற்றும் (3) ஃபார்மைமைட்டின் சிதைவு (HCONH₂).

ஐ.ஜி.பார்பனில்லியோனிட் ஆண்ட்ரஸ்லோ கண்டுபிடித்த ஆண்ட்ரஸ்லோ ஆக்சிஜனேற்றம் மிக முக்கியமான செயல் முறையாகும், இதில் மீத்தேன் மற்றும் அம்மோனியா ஒரு பிளாட்டினம் வினையூக்கியின் மீது சுமார் 1,200 ° C (2,190 ° F) ஆக்சிஜன் முன்னிலையில் செயல்படுகின்றன.

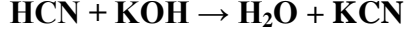


ஹைட்ரோசியானிக் அமிலத்தின் வேதியியல் பண்புகள் :

ஹைட்ரோசியானிக் அமிலம் சோடியம்ஹைட்ராக்சைடுடன் வினை புரிந்து சோடியம் சயனைடு மற்றும் நீரை உருவாக்குகிறது. வேதியியல் சமன்பாடுகீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.



ஹைட்ரோசியானிக் அமிலம் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினை புரிந்து பொட்டாசியம் சயனைடு மற்றும் நீரை உருவாக்குகிறது. வேதியியல் சமன்பாடு கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

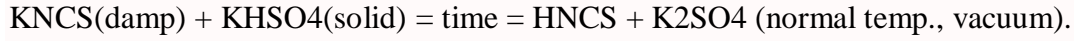


ஹைட்ரோசியானிக் அமிலத்தின் பயன்கள் :

தானியசேமிப்புத் தொட்டிகள், பசுமை இல்லங்கள் மற்றும் கப்பல்களை வைத்திருப்பது போன்ற பூச்சிகளைக் கொல்ல ஒரு தப்பியோடியதாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது, அங்கு அதிக நச்சுத் தன்மையும் தெளிவற்ற இடங்களுக்குள் ஊடுருவக் கூடியதிறனும் சாதகமாக இருக்கும். சயனைடு உப்புகள், அக்ரிலோனிட்ரைல் மற்றும் சாயங்கள் தயாரிப்பில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. பல இரசாயனங்கள் உற்பத்தியில் மிகவும் மதிப்புமிக்க முன்னோடியாக பயன் படுத்தப்படுகிறது..

HNCS – தியோசியானிக் அமிலம்.

தியோசியானிக் அமிலம் தயாரிப்பதற்கான முறைகள்:



தியோசியானிக் அமிலத்தின் பண்புகள்:

இது நிறமற்ற பிசுபிசுப்பு உயர்-துருவமுனைப்பு திரவம், வெள்ளைதிட்பொருள். மிகக்குறைந்த வெப்பநிலையில் உள்ளது. இது சாத்தியமான கலவையான டோமருடன் (H-S-C≡N) (H-N = C = S) அமைப்பைக்கொண்டுள்ளது. வெப்பநிலை -90-85°C ஆக உயரும் போது, ஒரு வெள்ளை பாலிமரை உருவாக்குகிறது. நீர்த்த கரைசலில் நிலையானது. வலுவான அமில பண்புகளைக்காட்டுகிறது, இது காரத்தால் நடுநிலையானது. கரைசலின் செறிவில் அது சிதைகிறது. இது அமிலங்கள், ஹைட்ரஜன் சல்பைடு மற்றும் வழக்கமான ஆக்ஸிஜனேற்றிகளுடன் வினைபுரிகிறது

தியோசியானிக் அமிலத்துடன் வேதியியல் எதிர்வினைகள்:



$\text{HNCS} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}(\text{diluted}) = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{boiling}).$

$2\text{HNCS} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{diluted}) = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{CSO} (40-50^\circ \text{C}).$

$\text{HNCS}(\text{diluted}) + \text{NaOH}(\text{diluted}) = \text{NaNCS} + \text{H}_2\text{O}.$

$\text{HNCS} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}(\text{gas}) = \text{CS}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{normal temp.}).$

$\text{HNCS} + 3\text{H}_2\text{O}_2(\text{conc.}) = \text{HCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{normal temp.}),$

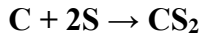
$5\text{HNCS} + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{diluted}) + 6\text{KMnO}_4 = 5\text{HCN} + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}.$

கார்பன்டிஸல்பைட்:

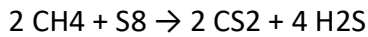
கார்பன்டிஸல்பைடு (CS_2), கார்பன்பிசல்பைடு என்றும் அழைக்கப்படுகிறது, இது நிறமற்ற, நச்சு, அதிக கொந்தளிப்பான மற்றும் எரியக்கூடிய திரவ இரசாயன கலவை

$\text{S} = \text{C} = \text{S}$

எரிமலை வெடிப்புகள் மற்றும் சதுப்பு நிலங்களால் சிறிய அளவிலான கார்பன்டைசல்பைடு வெளியிடப்படுகிறது. CS_2 ஒருமுறை கார்பன் (அல்லது கோக்) மற்றும் கந்தகத்தை அதிக வெப்பநிலையில் இணைப்பதன் மூலம் தயாரிக்கப்பட்டது.

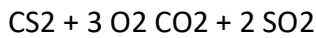


குறைந்த வெப்பநிலை எதிர்வினை, 600°C மட்டுமே தேவைப்படுகிறது, சிலிக்காஜெல் அல்லது அலுமினா வினையூக்கிகள் முன்னிலையில் இயற்கை வாயுவை கார்பன் மூலமாக பயன்படுத்துகிறது.



கார்பன்டிஸல்பைட்டின் எதிர்வினைகள்

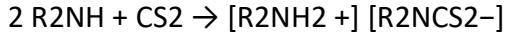
CS_2 மிகவும் எரியக்கூடியது. அதன் எரிப்பு இலட்சியஸ்டோச்சியோமெட்ரிக்கு ஏற்ப சல்பர்டைஆக்சைடைவழங்குகிறது.



ஆக்ஸிஜனுடன் எதிர்வினைகள் கார்பன்டைஆக்சைடு மற்றும் சல்பர்டைஆக்சைடை உருவாக்குகின்றன.

நியூக்ளியோபில்களுடன்

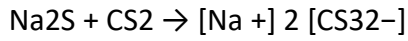
ஐசோஎலக்ட்ரானிக் கார்பன்டைஆக்சைடுடன் ஒப்பிடும்போது, CS₂ பலவீனமான எலக்ட்ரோஃபைல் ஆகும். இருப்பினும், CO₂ உடன் நியூக்ளியோபில்களின் எதிர்வினைகள் மிகவும் மீளக்கூடியவை மற்றும் தயாரிப்புகள் மிகவும் வலுவான நியூக்ளியோபில்களுடன் மட்டுமே தனிமைப்படுத்தப்படுகின்றன, CS₂ உடனான எதிர்வினைகள் வெப்பஇயக்கவியல் ரீதியாக மிகவும் சாதகமானவை, குறைந்த எதிர்வினை நியூக்ளியோபில்கள் கொண்ட தயாரிப்புகளை உருவாக்க அனுமதிக்கின்றன.



சாந்தேட்ஸ் அல்கொக்சைடுகளிலிருந்து இதேபோல் உருவாகின்றன:



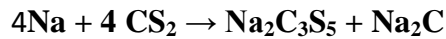
இந்த எதிர்வினை விஸ்கோஸ், ரேயான் மற்றும் செலோபேன் ஆகியவற்றின் முக்கிய மூலப்பொருளான மீளுருவாக்கம் செய்யப்பட்ட செல்லுலோஸ் தயாரிப்பின் அடிப்படையாகும். சாந்தேட்ஸ் மற்றும் அதனுடன் தொடர்புடைய தியாக்சான்டேட்ஸ் சோடியம் சல்பைட்டரித்தியோகார்பனேட்டை வழங்குகிறது:



கார்பன்டிஸல்பைடு ஹைட்ரோலைஸ் ஒரு நொதியால் வினையூக்கப்படுத்தப்பட்டாலும், கார்பன்டிஸல்பைடு உடனடியாக ஹைட்ரோலைஸ் செய்யாது.

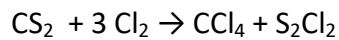
குறைப்பு

சோடியத்துடன் கார்பன்டிஸல்பைட்டை, சோடியம் 1,3-டிதியோல் -2-தியோன் -4,5-டிதியோலைட்டை சோடியம் டிரித்தியோகார்பனேட்டு வழங்குகிறது



குளோரினேஷன்

CS₂, கார்பன்டெட்ராக்ளோரைடை உற்பத்தி செய்வதற்கான வழியை வழங்குகிறது.



இந்த மாற்றம் தியோபோஸ்ஜீன், C₂Cl₂ இடைநிலை வழியாக செல்கிறது.

ஒருங்கிணைப்பு வேதியியல்

CS₂ என்பது பல உலோக வளாகங்களுக்கு ஒருதசை நார் ஆகும், இது பைவளாகங்களை உருவாக்குகிறது. ஒரு உதாரணம் CpCo (η²-CS₂) (PMe₃).

பாலிமரைசேஷன்

பாலிமரைக் கண்டுபிடித்தவர் பெர்சிவில்லியம்ஸ்பிரிட்ஜ்மேன் பெயரிடப்பட்ட கார்-சுல் அல்லது "பிரிட்ஜ்மேனின்கருப்பு" என்று அழைக்கப்படாத கரையாத பொருளைக்கொடுக்க CS_2 ஒளிச்சேர்க்கை அல்லது உயர் அழுத்தத்தின் கீழ் பாலிமரைஸ் செய்கிறது. ட்ரைத்தியோகார்பனைட் (-S-C (S) -S-) இணைப்புகள் ஒரு பகுதியாக, பாலிமரின் முதுகெலும்பாகும், இது ஒரு குறைக்கடத்தி ஆகும்.

CS_2 பயன்கள் (கார்பன்டிஸல்பைடு)

கார்பன்டெட்ராக்களோரைடு உற்பத்தியில் கார்பன்டிஸல்பைடு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

மண்கிருமிநாசினிகளை தயாரிப்பதற்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

ரேயான்உ ற்பத்தியில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

I அயோடின், பாஸ்பரஸ் போன்றவற்றுக்கான கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

மின்னணு வெற்றிட குழாய்களை தயாரிக்க பயன்படுகிறது.

ரப்பர் தயாரிக்கும் தொழில்களில் கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

கற்பூரத்தில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

பெட்ரோலிய வினையூக்கிகளை உருவாக்குவதில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

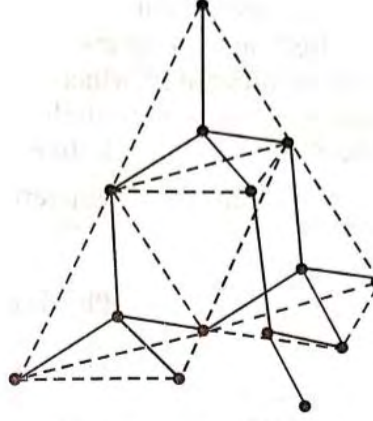
பூச்சிக்கொல்லி இடைநிலையாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

வைரஅமைப்பு மற்றும் பயன்கள்:

அமைப்பு:

டயமண்டின் அனைத்து கார்பன் அணுக்களும் மற்ற நான்கு கார்பன் அணுக்களுடன் வலுவான இரசாயன பிணைப்புகளைக் கொண்டிருப்பதாகக்கூறப்படுகிறது, இதனால் ஒரு சரியான டெட்ராஹெட்ரான் கட்டமைப்பை உருவாக்குகிறது மற்றும் படிகம் முழுவதும். கார்பன் அணுக்கள், இங்கே sp^3 கலப்பினமாக்கப்பட்டுள்ளன, மேலும் கார்பன்-கார்பன் அணுவின் பிணைப்பு நீளம் சமம். எனவே வைரமானது வலுவான கோவலன்ட் பிணைப்புகளின் முப்பரிமாண வலையமைப்பை உருவாக்குகிறது. வைரமானது 3843 K மிக உயர்ந்த உருகும் புள்ளியையும் 3.51 கிராம் / செ.மீ³ அதிகஅடர்த்தியையும் கொண்டுள்ளது. சி-சிசிக்மா கோவலன்ட் பிணைப்புகளில் அதன் வேலன்ஸ்எலக்ட்ரான்கள் ஈடுபடுவதால் இது மின்சாரத்தின் மோசமான கடத்தி

என்று அறியப்படுகிறது, எனவே அவை உள்ளூர் மயமாக்கப்பட்டு மின்சாரத்தை நடத்த சுதந்திரமாக இல்லை.



Structure of diamond.

பயன்கள்:

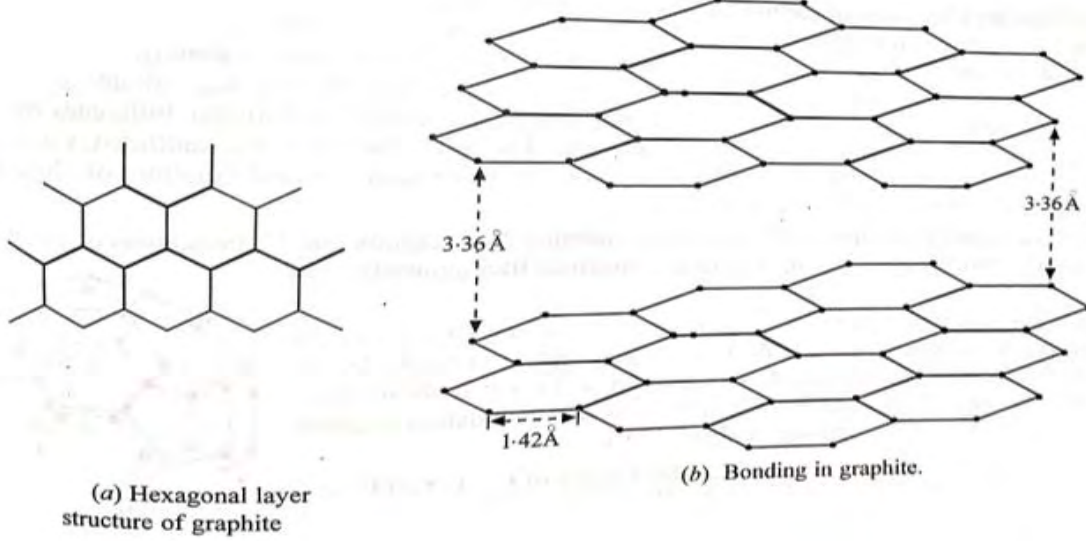
வைரமானது பூமியில் உள்ள கடினமான பொருட்களாக அறியப்படுகிறது. அரைத்தல், வெட்டுதல், துளையிடுதல் போன்றவற்றுக்கு பயன்படுத்தப்படும் கருவிகளை தயாரிப்பதில் இது பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஒளிவிளக்குகளுக்குப் பயன்படுத்தப்படும் டங்ஸ்டன்களால் செய்யப்பட்ட இழைகளை தயாரிப்பதில் வைர பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது நகை தயாரிப்பில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. கண்களில் இருந்து கண்புரை அகற்றுவதில் பெரும்பாலான அறுவைசிகிச்சை நிபுணர்களால் வைரங்கள் அதிக துல்லியமான கருவியாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

கிராஃபைட் அமைப்பு மற்றும் பயன்கள்:

அமைப்பு:

கிராஃபைட்டில் உள்ள அனைத்து கார்பன் அணுக்களும் மற்ற மூன்று கார்பன் அணுக்களுடன் நிலையான இரசாயன பிணைப்புகளைக் கொண்டிருப்பதாகக் கூறப்படுகிறது, இதனால் கோழி கம்பி போல தோற்றமளிக்கும் தாள்கள் உருவாகின்றன; சக்திகளின் பலவீனமான வடிவம் விரைவாகதானை வைத்திருக்கும். நீங்கள் காகிதத்தில் ஒரு பென்சிலுடன் இசையமைக்கும் போது, இந்த தாள்கள்தான் கிராஃபைட் துண்டுகளை காகிதத்தில் ஒரு கறையாகப் பிரிக்க தனித்தனியாக சறுக்குகின்றன. கிராஃபைட் கட்டமைப்பில் உள்ள கார்பன் அணுக்கள் sp^2 கலப்பினமாக்கப்பட்டு ஒரே விமானத்தில்

இயக்கப்பட்டு இதனால் அறுகோணவளையங்களை உருவாக்குகின்றன. மோதிரங்கள் துகள்களின் பல அடுக்குகளைக் கொண்டுள்ளன. கிராஃபைட் குறைந்த மின்கடத்துத்திறனை சுமார் 2.26 கிராம் / செ.மீ 3 அடர்த்தி கொண்டதாகக் கூறப்படுகிறது.



பயன்கள்:

கிராஃபைட்டின்புடர் ஒரு மசகுஎண்ணாக சிதறல் பொருள் அல்லது தூள் வடிவில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

ஈயபென்சில்களில் கிராஃபைட்டின்பரவலாகப்பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது மின்னாற்பகுப்பு உயிரணுக்களில் பயன்படுத்தப்படும் கார்பனின் மின்முனைகளின் உற்பத்தியில் பயன்படுத்தப்படுகிறது, ஏனெனில் இது மின்சாரத்தின் சிறந்த கடத்தி ஆகும்.

இது அதிக உருகும் புள்ளிகளைக் கொண்டிருப்பதால் கிராஃபைட் சிலுவைகளை தயாரிப்பதில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

இது அணுஉலைகள் மற்றும் மதிப்பீட்டாளர்களில் பரவலாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

போரான்குடும்பம்

போரான்தொகுதிதனிமங்களின்பண்புகளைஒப்பிடல் நீள்வடிவத்தனிம வரிசைஅட்டவணையில் 13வது (IIIA) தொகுதியில் போரான் (B), அலுமினியம் (Al), காலியம் (Ga), இண்டியம் (In) மற்றும்தாலியம் (Tl) எனஐந்துதனிமங்கள்உள்ளன.

அட்டவணை

தனிமம்	அணுஎண்	எலக்ட்ரான்கூட்டிமூலக்கமைப்பு
போரான் (B)	5	(He) $2s^2 2p^1$
அலுமினியம் (Al)	13	(Ne) $3s^2 3p^1$
காலியம் (Ga)	31	(Ar) $4s^2 4p^1$
இண்டியம் (In)	49	(Kr) $4d^{10} 5s^2 5p^1$
தாலியம் (Tl)	81	(Xe) $5d^{10} 6s^2 6p^1$

போரான்தொகுதிதனிமங்கள்தங்களதுஇணைதிறன்கூட்டில்மூன்று எலக்ட்ரான்களைக் ($ns^2 np^1$) கொண்டுள்ளன. இவற்றின்ஒத்தஎலக்ட்ரான் அமைப்பினால், இவைஏறத்தாழஒரேஇயற்பியல்மற்றும்வேதிப்பண்புகளைக் கொண்டுள்ளன. இவற்றைவிரிவாகஇங்குகாண்போம்.

1. தனிமங்களின்அமைப்பு :

போரான்மட்டும்அலோகம், மற்றவையாவும்உலோகங்களாகும். போரான் மட்டும் இரண்டு புறவேற்றுமை அமைப்புகளைக் கொண்டுள்ளது.

அவை i) படிகபோரான், ii) படிகஉருவமற்றபோரான், அலுமினியம்

முகப்புமையகனச் சதுரநெருங்கியபொதிப்பிலும் (fcc), தாலியம்அறுங்கோணம் நெருங்கியபொதிப்பிலும் (hcp) காணப்படுகிறது.

2. அணுஆரங்கள் :

அட்டவணையிலிருந்துபோரான்முதல்தாலியம்வரைஅணுக்களின்சகப் பிணைப்புஆரங்கள்சீராகஉயர்வதில்லைஎனத்தெரியவருகிறது. இது

ஏனெனில் Ga, In மற்றும் Tl ஆகியவற்றிலுள்ளபத்து d எலக்ட்ரான்கள் அணுக்கருவின்மின்சுமையைதிறமையுடன்மறைப்பதில்லை. எனவே, அணுக்கருஇணைதிறன்கூட்டிலுள்ளஎலக்ட்ரான்களைவலுவாகபிடித்து வைத்துள்ளது. ஆதலால், எதிர்பார்ப்பதைவிடஇத்தனிமங்கள்உருவில்சிறியதாக உள்ளன. தாலியம்அணுவில் 14 எலக்ட்ரான்கள் 4f ஆர்பிட்டால்களில் இருக்கின்றன. 4f ஆர்பிட்டால்களுக்குமறைக்கும்திறன்மிகக்குறைவாக இருப்பதால்தாலியத்தின்உருவஅளவைஅவைமேலும்குறைக்கின்றன.

3. அயனிஆரங்கள் :

இவைசீராகமேலிருந்துஇறங்கஉயர்கின்றன. இப்பண்புஅயனிகளில் மறைக்கும்விளைவு (screening effect) ஏறத்தாழபூஜ்யம்என்பதைகாட்டுகிறது.

4. எலக்ட்ரான்கவர்திறன் :

அட்டவணையிலிருந்துபோரான்முதல்தாலியம்வரைஎலக்ட்ரான் கவர்திறன்மதிப்புசீராககுறைகிறதுஎனத்தெரியவருகிறது.

5. ஆக்ஸிஜனேற்றநிலை :

போரான்அதன்சேர்மங்களனைத்திலும் +3 ஆக்ஸிஜனேற்றநிலையில் உள்ளது. போரான்தவிர, பிறதனிமங்கள் +1 மற்றும் +3 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளைக்காட்டுகின்றன. தொகுதியில்கீழிறங்கும்போது +1 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைஅதிகநிலைப்புத்தன்மையுடையதாகிறது. இதனைமந்தஜோடிவிளைவு (inert pair effect) விளக்குகிறது.

வரையறை :

ஒருஜோடி s எலக்ட்ரான்கள்இழக்கப்படுவதற்கோஅல்லதுசகப்பிணைப்பு உருவாவதில்பங்குபெறுவதற்கோகாட்டும்எதிர்ப்பு, மந்தஜோடிவிளைவு எனப்படும்.

ஒருதனிமத்தின்இணைதிறன்என்பதுபொதுவாகஅத்தனிமம்இடம்

பெற்றிருக்கும்தொகுதிஎண்ணாகும். ஆனால், III A தொகுதிமற்றும்அதற்கு மேலும்உள்ளதொகுதிதனிமங்கட்கு, தொகுதிஇணைதிறனைவிடஇரண்டு குறைவானஇணைதிறன்மிகநிலைத்ததாகஉள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, Al, Ga மற்றும் In ஆகியவற்றிற்குமுக்கியமானஆக்ஸிஜனேற்றநிலை +3 ஆகும் ஆனால், தாலியத்திற்கு +1 ஆகும். இதற்குக்காரணம்மந்தஜோடிவிளைவு ஆகும். அதாவது, தாலியத்தின் 6s ஆற்றல்மட்டத்திலுள்ளஒருஜோடி எலக்ட்ரான்கள்எளிதில்இழக்கப்படுவதில்லை. சகப்பிணைப்பில்பங்கேற்கவும் இவைஎதிர்ப்புதெரிவிக்கின்றன.

மந்தஜோடிவிளைவு :

மூன்றாவதுதொகுதியில்தான்முன்முதலாகவெளிப்படுகிறது.

இவ்விளைவு, நான்காம்மற்றும்ஐந்தாம்தொகுதிகளில்அதிகரிக்கின்றது.

6. அயனிச்சேர்மங்களைஉருவாக்கும்பண்பு :

எலக்ட்ரான்அமைப்பிலிருந்துஇத்தனிமங்கள்யாவும் +3 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் நிலையான அயனிச் சேர்மங்களை உருவாக்கும் என எதிர்பார்க்கப்படுகிறது. போரானின்இரண்டாம்மற்றும்மூன்றாம்அயனிஆக்கும் ஆற்றல்களின் மதிப்புமிக அதிகமாக இருப்பதால் +3 ஆக்ஸிஜனேற்றநிலையில் அயனிச்சேர்மங்களை உருவாக்காது. பிறதனிமங்கள், +3 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில்நிலைத்தஅயனிச்சேர்மங்களைஉருவாக்கும்.

7. சகப்பிணைப்புச்சேர்மங்களைஉருவாக்கும்பண்பு :

B^+ அயனியின் உருவ அளவு மிகக்குறைவாக இருப்பதால் (பெஜான் விதியின்படி) இதற்குமுனைவுறுத்தும் பண்பு (polarizing effect) அதிகம். ஆதலால், எளிதில்சகப்பிணைப்பு சேர்மங்களை உருவாக்குகின்றது. இத்தொகுதியிலுள்ள பிறதனிமங்கள்அயனிச் சேர்மங்களை அதிக

எண்ணிக்கையில் உருவாக்குகின்றன.

8. காற்றுமற்றும் நீருடன் வினை :

தூயபோரான்குறைந்த வெப்பநிலையில் காற்றுடன் வினைபுரிவதில்லை. உயர்வெப்பநிலைகளில் வினைபுரிகிறது. நீருடன் போரான் வினைபுரிவதில்லை. சாதாரண வெப்பநிலையிலும், அலுமினியம் காற்றுடன் வினைபுரிந்து, ஆக்ஸைடு படலத்தை தோற்றுவிக்கிறது. இப்படலம், அலுமினியம், காற்றுடன் மீண்டும் வினைபுரிவதைத் தடுக்கிறது. அலுமினியம் குளிர்ந்த நீரையும் சிதைவடையச் செய்கிறது.

காலியம் மற்றும் இண்டியம், ஆக்ஸிஜன் உடனிருக்கும் போது மட்டுமே நீருடன் வினைபுரிகின்றன. தாலியம் காற்றுடன் வினைபுரிந்து ஆக்ஸைடு படலத்தை ஏற்படுத்துகிறது.

9. ஹைட்ரைடுகள் :

இத்தொகுதியிலுள்ள எந்தவொரு தனிமமும் நேரடியாக ஹைட்ரஜனுடன் வினைபுரிவதில்லை. இருப்பினும், பல எண்ணிக்கையிலான ஹைட்ரைடுகளை தோற்றுவிக்கின்றன. போரான் பல ஹைட்ரைடுகளைத் தருகிறது. அவை என்ற பொது வாய்ப்பாடு கொண்ட போரேன்களாகவும், என்ற பொது வாய்ப்பாடு கொண்ட ஹைட்ரோபோரேன்களாகவும் வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன.

அலுமினியம், காலியம் மற்றும் இண்டியம் ஆகியவை பலபடி ஹைட்ரைடுகளைத் தருகின்றன.

எ.கா : (AlH₃), (GeH₄), மற்றும் (InH₃). தாலியம் ஹைட்ரைடைத் தருவதில்லை.

இத்தொகுதியிலுள்ள எந்தவொரு தனிமமும், MH, என்ற எளிய மூலக்கூறு வாய்பாடுடைய ஹைட்ரைடைத் தருவதில்லை.

போரான், அலுமினியம் மற்றும் காலியம் எதிர்மின் அயனி அணைவு

ஹைட்ரைடுகளையும் தருகின்றன.

சோடியம் போரோஹைட்ரைடு $\text{Na[BH}_4\text{]}$

லித்தியம் அலுமினம் ஹைட்ரைடு $\text{Li[AlH}_4\text{]}$

லித்தியம் காலியம் ஹைட்ரைடு $\text{Li[GaH}_4\text{]}$ |

முதலிரண்டு ஹைட்ரைடுகள் சிறந்த ஒடுக்கும் கரணிகளாக கரிம

வேதியியலில் பயன்படுகின்றன.

10. ஆக்ஸைடுகள் :

இத்தொகுதியிலுள்ள எல்லாத்தனிமங்களும் தங்களது +3 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில், என்ற பொதுவாய்ப்பாடுடைய ஆக்ஸைடுகளை தருகின்றன.

தொகுதியில் கீழிறங்கும் போது, ஆக்ஸைடுகளின் காரத்தன்மை அதிகரிக்கின்றது.

போரான் அணு உருவில் சிறியதாக இருப்பதால் போரான் அணுவின்

மீதுள்ள நேர்மின் அடர்வு அதிகமாகவுள்ளது. இதுவே, B_2O_3 -ன் அமிலப்

பண்பிற்கு காரணமாகும். மேலும், போரான் நீருடன் தொடர்புகொள்ளும் போது,

அது நீர்மூலக்கூறிலுள்ள ஆக்ஸிஜனுடன் வலுவான பிணைப்பு ஒன்றை

உருவாக்குகிறது. இப்பிணைப்பு O-H பிணைப்பைத் தளர்த்தி ஹைட்ரஜனை

புரோட்டானாக (H^+) வெளியேறச் செய்வதால், அமிலப்பண்பை பெறுகிறது.

தாலியம் மந்த ஜோடி விளைவால், Tl_2O (தாலஸ் ஆக்ஸைடு) என்ற நிலைத்த

ஆக்ஸைடைத் தருகிறது. இது, கார உலோக ஆக்ஸைடுகளின் பண்பை

காட்டுகின்றது. நீரில் கரைந்து வலுவான காரமாகிய தாலஸ் ஹைட்ராக்ஸைடை,

TlOH தருகிறது.

11. ஆக்ஸி அமிலங்கள் :

போரான் மட்டுமே பலவித ஆக்ஸி அமிலங்களைத் தருகின்றது. இவற்றுள்,

ஆர்த்தோ போரிக் அமிலம் H_2BO_4 இன்றியமையாததாகும். இந்த அமிலம் ஒரு

வலுக்குறைந்த அமிலமாகும். ஒற்றைக் காரத்துவமுடையது. மிகச்சிறிதளவே

பிரிகையடைகிறது. எலக்ட்ரான்ஜோடியைஏற்பதாலேயே, லூயிஅமிலகமாகத் திகழ்கிறது. போராக்ஸைதேவையானஅளவுஅடர்ச்சல்பூரிக்அமிலத்துடன்சேர்ந்து வினைப்படுத்திபோரிக்அமிலம்தயாரிக்கப்படுகிறது.

12. அணைவுகள் :

இத்தொகுதியின் M^* அயனிகள், நீர்க்கரைசலில்அணைவுகளைத் தருவதில்லை. நீரிலுள்ளஅயனிகள்எளிதில்நீராற்பகுக்கப்படுவதால்,அம்மோனியா மற்றும்அமீன்களுடனும்அணைவுகளைத்தருவதில்லை.

அலுமினியத்தின்ப்ளுரைடு அணைவுகள்முக்கியமானவை. AlF_3 , முதல் AlF_4^- றானஅனைத்துஇனங்களும்அறியப்பட்டுள்ளன. அலுமினேட்டு களையும்காலேட்டுகளையும்ஹைட்ராக்சோஅணைவுகளாகக்கருதலாம். GaF_3 யும் அறியப்பட்டுள்ளது.

இன்டியம், பெர்குளோரேட்அல்லதுசல்பேட்டுக்கரைசலில், $[In(H_2O)_6]^+$ என்றஅக்குவாஅணைவைத்தருகிறது. சல்பேட்டுகரைசலில் $[In(SO_4)_3]^-$ மற்றும் $(In(SO_4)_2)^-$ என்றஅணைவுகளும்உருவாகின்றன.

குளோரைடுகரைசல்களில்தாலியம் $TlCl^+$ முதல் $TlCl$ வரையிலான ஆறுஅணைவுச்சேர்மங்களைத்தருகின்றது.

13. ஹாலைடுகள்

தாலியம்தவிரபிறதனிமங்கள் MX_3 , என்றவாய்பாடுடையஅனைத்துவகை ஹாலைடுகளையும்தருகின்றன. $TlCl$, $TlBr$, உருவானபோதிலும், அவை முறையே $TlCl$, $TlBr$ எனமாறமுற்படுகின்றன. TlI , அறியப்பட்டுள்ளது.

இதனை Tl_2I_2 , என்றோ $(I-Tl-I)^+$ என்றோகருதலாம்.

போரானின்டிரைஹாலைடுகள்சகப்பிணைப்புடையவை. போரானின்சிறிய உருவளவேஇதற்குக்காரணமாகும்போரானைத்தவிரஏனையவற்றின் புளுரைடுகள்அயனிப்பண்புடையவை. ஏனையஹாலைடுகள்பெரும்பாலும்

சகப்பிணைப்புடையவை. அயனிப்பண்புநேர்மின்அயனியின்உருவளவுடன் அதிகரிக்கிறது.

எலக்ட்ரான்பற்றாக்குறையும்எலக்ட்ரான்ஏற்கும்ஒழுகலாறும் போரான்குடும்பத்தைச்சேர்ந்ததனிமங்கள்அவற்றின்இணைதிறக் கூட்டில் ns' np' ஒழுங்கமைப்பைப்பெற்றுள்ளன. எனவேஅவற்றின்தொகுதி இணைதிறனாகிய 3-ஐக்காட்டுகின்றன. இத்தனிமங்கள் MX, வகைச் சேர்மங்களைத்தந்தபோதிலும்மையஅணுபெற்றிருக்கவேண்டிய 8 எலக்ட்ரான்களுக்குபதில் 6 எலக்ட்ரான்களைமட்டுமேபெற்றிருக்கின்றன. எ.கா. BF₃-யிலுள்ளபோரான்உயர்தரவாயுக்களின்ஒழுங்கமைப்பைவிடஇரு எலக்ட்ரான்களைக்குறைவாகவேபெற்றுள்ளது. எலக்ட்ரான்பற்றாக்க தயாரித்தல் :

1. போரான்ட்டிரைபுளுரைடிலிருந்து:

லித்தியம்ஹைட்ரைடு, லித்தியம்போரோஹைட்ரைடுஅல்லதுசோடியம் போரோஹைட்ரைடுஆகியவற்றைபோரான்ட்டிரைபுளுரைடுடன் வினைபடுத்திஇதைப்பெறலாம்.

2. பொறியற்றமின்னிறக்கம்செய்து :

குறைந்தஅழுத்தத்திலுள்ளஹைட்ரஜன்மற்றும்போரான்ட்டிரை குளோரைடுஆவிஆகியவற்றின்கலவையின்வழியேபொறியற்றமின்னிறக்கம் செய்துஇதைத்தயாரிக்கலாம்.

3. லித்தியம்அலுமினியம்ஹைட்ரைடைப்பயன்படுத்தி :

போரான்ட்டிரைக்குளோரைடைலித்தியம்அலுமினியம்ஹைட்ரைடைக் கொண்டுஒடுக்கித்தூயடைபோரேந்தயாரிக்கப்படுகிறது.

4. காரஉலோகபோரோஹைட்ரைடுகளைர்பயன்படுத்தி :

சோடியம்அல்லதுலித்தியம்போரோஹைட்ரைடை HCL -ல்லுடன் வினைப்படுத்தினால்நமக்குடைபோரேன்கிடைக்கிறது.

பண்புகள் :

டைபோரேன்ஒருவாயு, காற்றில்ஈரம்இல்லாமலும்மசகுப்பசை

போன்றவைஇல்லாமலும்இருந்துகுறைந்தவெப்பநிலைகளும்இருப்பின்இது நிலையாகஇருக்கும்.

அமைப்பு :

டைபோரேனின்மூலக்கூறுவாய்ப்பாடு B₂H₆, இம்மூலக்கூறில் 12 எலக்ட்ரான்கள்மட்டுமேஉள்ளன. (இருபோரான்அணுக்களிலிருந்துதலா மூன்றாகஆறும்ஆறுஹைட்ரஜன்அணுக்களிலிருந்துதலாஒன்றாகஆறும் ஆகமொத்தம் 12). இம்மூலக்கூறைஈத்தேனுடன் (C₂H₂) ஒப்பிடும்போது ஈத்தேனில் 14 எலக்ட்ரான்கள்இருப்பதுதெரியவரும். இவ்வாறாகடைபோரேன் மூலக்கூறுஎலக்ட்ரான்பற்றாக்குறையுள்ளதுஆகும். இதன்பொருள் இம்மூலக்கூறில், தேவையானஎண்ணிக்கையில்சகபிணைப்புகளைஉருவாக்கப் போதுமானஎலக்ட்ரான்கள்இல்லைஎன்பதாகும்.

எலக்ட்ரான்கள்விளிம்புவளைவுஆய்வுகள் B₂H₆ ல்இருசமதள BH₂,

தொகுதிகள்உள்ளனஎன்றும்மீதமுள்ளஇருஹைட்ரஜன்அணுக்கள் BH₂,

தொகுதிகளைஇணைக்கும்தளத்தின்மையத்தில்மேலும்கீழுமாகஉள்ளன

என்றும்காட்டுகின்றன. இவ்வாறாகஇருபோரான்அணுக்களைஇணைக்கும்

அச்சமையமாகக்கொண்டுமூலக்கூறுகமுலுவதுதடுக்கப்பட்டுள்ளது.

இவ்வுண்மையகளைவிளக்கும்வகையில்இருஅமைப்புகள்

டைபோரேனுக்கத்தரப்பட்டுள்ளன.டைபோரேனுக்குஉடனிசைவுஇனக்கலப்பு

அமைப்பு:

2. டைபோரேனுக்குபாலஅமைப்பு :

ஒவ்வொன்றிலும் இரு B-H பிணைப்புகள்கொண்ட இரு BH, தொகுதிகள் டைபோரேனில் உள்ளன. இவை சாதாரணமான எலக்ட்ரான் - இணை சகபிணைப்புகள், இவை ஒரே தளத்தில் அமைந்துள்ளன.

நைட்ரஜன் குடும்பம்

நைட்ரஜன் குடும்பத்தனிமங்கள் மற்றும் அவற்றின் சேர்மங்கள் பற்றி ஒப்பு ஆய்வு. தனிம அட்டவணையில் V ம் தொகுதியாகிய நைட்ரஜன் தொகுதியில் நைட்ரஜன், பாஸ்பரஸ், ஆர்செனிக் ஆண்ட்டிமணி மற்றும் பிஸ்மத் ஆகியவை உள்ளன. பின்வரும் ஆய்வு இத்தனிமங்கள்தனிம அட்டவணையில் V ஆம் தொகுதியாக வைக்கப்பட்டுள்ளமையை நியாயப்படுத்துகிறது.

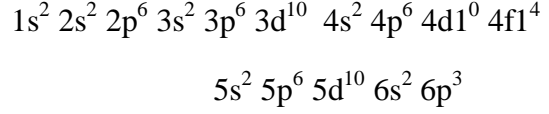
1. தோற்றம் :

வளிமண்டலத்தின் எடையில் 75% நைட்ரஜன் ஆகும். பாஸ்பரஸ் இயற்கையில் தனியாகக் கிடைப்பதில்லை. ஆர்செனிக், ஆண்ட்டிமணி மற்றும் பிஸ்மத் ஆகியவை இயற்கையில் சிறிதளவு கிடைக்கின்றன. பாஸ்பரஸ் இணைந்த நிலையில் பாஸ்பேட்டுகளாகக் காணப்படுகிறது. இத்தொகுதியிலேயே இதுதான் மிக அதிகமாகக் காணப்படுகிறது. உண்மையில் அனைத்து தனிமங்களிலும் இது மலினத்தில் (in abundance) பத்தாவது இடம் வகிக்கிறது.

2. எலக்ட்ரான்

ஒழுங்கமைப்பு

தனிமம்	அணுஎண்	எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு
நைட்ரஜன்	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
பாஸ்பரஸ்	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
ஆர்செனிக்	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
ஆண்ட்டிமணி	51	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$



இத்தொகுதியிலுள்ள அனைத்து தனிமங்களும் அவற்றின் வெளிக்கூட்டில் ஐந்து எலக்ட்ரான்கள் பெற்றுள்ளன. அவை அவற்றின் வெளிக்கூட்டில் $ns^2 np^1$ ஒழுங்கமைப்பு பெற்றுள்ளன. இந்த மூன்று p எலக்ட்ரான்களும் மூன்று p ஆர்பிட்டல்களிலும் தலா ஒரு எலக்ட்ரான் வீதம் என்று அமைந்துள்ளன. இவ்வாறாக P ஆர்பிட்டல்கள் பாதி நிரம்பியுள்ளன. முழுதுமாக அல்லது பாதி நிரம்பிய ஆர்பிட்டல்கள் உச்சபட்ச நிலைப்புத்தன்மை **தத்தம்**

கொண்டவையாகையால், இந்த தனிமங்கள் ஓரளவு நிலையாகவே உள்ளன. வினையாற்றல்குறைவு.

3. இயற்புநிலை | தனிமங்களின் அமைப்பு :

பாஸ்பரஸ் வாயுவாகக் கூடிய திண்மம். அது நைட்ரஜன் ஒரு வாயு. புறவேற்றுமை காட்டுகிறது. பல்வேறு புறவேற்றுமை உருவங்களாவன : வெள்ளை அல்லது மஞ்சள் பாஸ்பரஸ் சிவப்பு பாஸ்பரஸ், ஒண்சிவப்பு (scarlet) பாஸ்பரஸ், ஊதா பாஸ்பரஸ் மற்றும் கருப்பு பாஸ்பரஸ் a - மற்றும் B - பாஸ்பரஸ் எனப்படும் இரு எதிர்வேற்றுமை யுள்ள (enantiotropic) உருவங்களாக வெள்ளைப் பாஸ்பரஸ் உள்ளது. வெள்ளை பாஸ்பரஸ் கார்பன்டை சல்பைடில் உடனடியாகக் கரைகிறது. இக்கரைசலை ஆவியாக்கினால் எண்முகி அமைப்புள்ள படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. 800°C க்குக் கேழே ஆவியடர்த்தி P. என்ற வாய்பாட்டிற்கு ஈடானதாக உள்ளது. P. 800°C க்கு மேல் P, வாகச் சிதைகிறது. P, ல் நான்கு பாஸ்பரஸ் அணுக்களும் ஒழுங்கான நான்முகி ஒன்றின் முனைகளில் அமைந்துள்ளன. ஒவ்வொரு பாஸ்பரஸ் அணுவும் ஏனைய ஒவ்வொன்றுடனும், இணைதிறக் கூடுநிரம்பும் வகையில், சகபிணைப்பினால்

இணைக்கப்பட்டுள்ளன. சிவப்புப்பாஸ்பரஸ்நுண்ணியபடிகஅமைப்பைக் கொண்டுள்ளது. ஆர்சினிக், ஆண்டிமணிமற்றும் பிஸ்மத் ஆகியவை சாய்சதுர அல்லது முக்கோண அமைப்புகள்பெற்றுள்ளன. தொகுதியில் கீழிறங்கிவரும் போது இத்தனிமங்களின் அடர்வுகளும்கொதிநிலைகளும்சீராகஉயருகின்றன.

4. அணுஆரங்கள் :

N லிருந்து Bi வரைஅணுஆரங்கள்அதிகரிக்கின்றன. ஆனால்இந்த உயர்வுஒழுங்காகஇல்லை. இதுஏனெனில் As, Sb மற்றும் Bi யிலுள்ள 10d எலக்ட்ரான்கள்அணுக்கருமின்சுமையைபயனுறுதியுடன்மறைப்பதில்லை. வைக்கப்பட்டுள்ளன.

எனவே, வெளிஎலக்ட்ரான்கள்அணுக்கருவினால்கெட்டியாகப்பிடித்து இவ்வாறாகஉட்கூடுகளில் d^{10} ஒழுங்கமைப்புள்ள அணுக்களின் உருவளவுகள் எதிர்பார்க்கப்படும் உருவளவுகளைவிடக்குறைவாகஉள்ளன. Bi -ல் 14 எலக்ட்ரான்களைகொண்ட f மட்டமும்உள்ளது. குறைக்கிறது. இதன் மறைக்கும் திறன் மேலும் குறைவு. இதுஅணுவின்உருவளவைமேலும்

5. அயனிஆரங்கள் :

M^+ அயனிகளை N, P மற்றும் AS ஆகியவைதருகின்றன. M^{3+} மற்றும் M^{2+} ஆகியஇருஅயனிகளையும் Sb தருகிறது. M^+ அயனிகளைமட்டுமே காட்டுகின்றன. Bi தருகிறது. அணு ஆரங்கள் காட்டும் போக்கினையே அயனி ஆரங்களும் உலோகமற்றும் அலோகத்தன்மை :

முதலிரண்டுதனிமங்களாகியநைட்ரஜனும்பாஸ்பரகம்நிச்சயமான அலோகங்கள். ஆர்செனிக்கும்ஆண்டிமணியும்பகுதியளவுஅலோகங்கள். பகுதியளவுஉலோகங்கள் (உலோகப்போலிகள்) பிஸ்மத்ஒருஉலோகம்.

7. அயனியாகுஆற்றல் :

நைட்ரஜனின்அயனியாகுஆற்றல்மிகஅதிகம் (336 கி. கலோரி / மோல்).

தொகுதியில் கீழிறங்கும்போது இது குறைகிறது.

8. எலக்ட்ரான்கவர்தன்மை :

தொகுதியில் மேலிருந்து கீழிறங்கும்போது எலக்ட்ரான்கவர்தன்மை சீராகக் குறைகிறது. அலோகத்தன்மை உலோகத்தன்மையாக மாறுவதை இது சுட்டுகிறது.

9. எலக்ட்ரான் நாட்டம் :

ஒரு வரிசையில் இடமிருந்து வலமாக நகரும்போது, பொதுவாக, எலக்ட்ரான் நாட்டங்கள் அதிகரிக்கின்றன. ஆனால் C-யிலிருந்து N-க்கோ அல்லது Si-யிலிருந்து P-க்கோ செல்கையில் இம்மதிப்புக்குறைவதைக் காண்கிறோம். இது ஏனெனில் நைட்ரஜனும் பாஸ்பரனும் பாதிநிரம்பிய -உட்கூடுகளைக் கொண்டுள்ளன. இது இவற்றிற்குக் கூடுதல் நிலைத்தன்மையை அளிக்கிறது. எனவே இவை கூடுதலாக எலக்ட்ரான்களை ஏற்கத்தயங்குகின்றன. இவ்வாறாக இவற்றின் எலக்ட்ரான் நாட்டமதிப்புகள் எதிர்பார்க்கும் மதிப்புகளை விடக் குறைவாக உள்ளன. இக்குடும்பத்திலுள்ள ஏனைய தனிமங்களின் எலக்ட்ரான் நாட்டமதிப்புகள் எதிர்க்குறி கொண்டுள்ளன. இவை எலக்ட்ரான்களை ஏற்கத்தயங்குகின்றன என்பதையே இது காட்டுகிறது. எலக்ட்ரான்களை ஏற்க இவை நிர்பந்திக்கப்பட வேண்டும்.

10. இணைதிறன் :

இத்தனிமங்கள் ஒவ்வொன்றும் இணையான இரு S- எலக்ட்ரான்களையும் இணையாகாத மூன்று d-எலக்ட்ரான்களையும் அவற்றின் இணைதிறன் கூட்டில் மூன்று P-எலக்ட்ரான்களைப் பயன்படுத்தி இவை மூன்று கொண்டுள்ளன. சகபிணைப்புகள் உருவாக்கக்கூடும். நைட்ரஜன் தவிர ஏனைய தனிமங்கள் இதன் விளைவாக, 'அவற்றின் d-ஆர்பிட்டல்களையும் பெற்றுள்ளன. S-எலக்ட்ரான்கள் இணைபிரிக்கப்பட்டு அவற்றில் ஒன்று காலியாக உள்ள ஒரு

d-ஆர்பிட்டலுக்கு உயர்த்தப்படலாம். இவ்வாறாக இணைதிறன்கூட்டில் ஐந்து இணையாகாத எலக்ட்ரான்கள் உருவாகலாம். இவை ஐந்து சகபிணைப்புகளை உருவாக்கலாம். இவ்வாறாக P, As, மற்றும் Sb ஆகியவை 5 சகபிணைப்பு ஏனெனில் அதில் நிலையைக்காட்டுகின்றன. இது நைட்ரஜனில் இயலாது.

6-ஆர்பிட்டல் இல்லை (எ.கா. பாஸ்பரஸ் PCls-தரும் போது நைட்ரஜன் NCl தருவதில்லை),

11. ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள் :

தொகுதியில் கீழிறங்கும் போது நேர் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை காட்டும் போக்கு அதிகரிக்குமென எதிர்பார்க்கப்படுகிறது. இவை ns np' எலக்ட்ரான் அமைப்பு கொண்டுள்ளன. இவற்றிற்கு இரு நேர் ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகள், +3 மற்றும் +5 இருக்கக்கூடும். p-எலக்ட்ரான்கள் மட்டும் ஈடுபடும் வேதிப்பிணைப்புகளில் +3 நிலை காட்டப்படுகிறது. S மற்றும் p-எலக்ட்ரான்கள் இரண்டுமே பிணைப்பில் ஈடுபடும் போது +5 நிலைக்காட்டப்படுகிறது. தொகுதியில் கீழிறங்கும் போது +3 நிலை அதிகம் தென்படுகிறது. நைட்ரஜனும் பாஸ்பரஸில் +4 ஆக்சிஜனேற்ற நிலையையும் காட்டுகின்றன. அம்மோனியாவில் நைட்ரஜனின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை -3 இத்தனிமங்கள் 3 ஆக்சிஜனேற்ற நிலை காட்டும் போக்கு P-யிலிருந்து Bi-க்குச் செல்கையில் குறைகிறது.

12. மந்தஜோடி விளைவு :

இவை தம் தொகுதி இணைதிறனாகிய 5 - உடன் இணைதிறன் 3 - ஐயும் காட்டுவதில் இவை மந்தஜோடி விளைவைக்காட்டுகின்றன. இணைதிற எலக்ட்ரான்கள் ஐந்தையும் ஒரு சேர்மம் உருவாகும் போது இவை பயன்படுத்தும் போது இவற்றின் இணைதிறன் இவற்றின் தொகுதி எண்ணிற்குச் சம்மாகிறது.

ஆண்ட்ரிமனி (V) சேர்மங்கள். இவற்றின் வெளிக்கூட்டு

S - எலக்ட்ரான்கள் பயன்படுத்தப்படாத போது இவற்றின் இணைதிறன் 3 அதாவது,

(தொகுதிஎண் 2). இதுமந்தஜோடிவிளைவினாலேற்பட்டதாகும். எ.கா.)

Bi(III) சேர்மங்கள்நைட்ரஜனிலிருந்துபிஸ்மத்துக்குச்செல்லும்போது, தனிமங்கள் + 5 ஆக்ஸிஜனேற்றநிலைகாட்டுவதுகுறைந்துகொண்டேசெல்கின்றது.

இதற்குக்காரணம்இணைதிறக்கூட்டின் S எலக்ட்ரான்கள்மந்தஜோடியாக மாறுவதும்இந்தமந்தஜோடியின்நிலைப்புத்தன்மைஅதிகரித்துக்கொண்டே செல்வதும்ஆகும்.

13. தொடுப்பு :

நைட்ரஜனும்பாஸ்பரஸும் M - M பிணைப்புகள்ஏற்படுத்தும்போக்குக் கொண்டுள்ளன. ஹைட்ரஜனில்-N - N பிணைப்புகளும் (H,N - NH, அசைடுகளில் N-N- N பிணைப்புகளும்காணப்படுகின்றன. இருஅணுக்கள் வரையில்மட்டுமே P - P பிணைப்புதருகின்றன. (எ.கா. P,H) As, Sb மற்றும் Bi தொடுப்புப்பண்புகாட்டுவதில்லை.

14. வேதிவினையாற்றல் :

வேதிநோக்கில்நைட்ரஜன்வினையாற்றல்பெற்றிருக்கவில்லை. சாதாரண வெப்பநிலைகளில்அதுவேறெந்தத்தனிமத்துடனும்இணைவதில்லை. மின் வில்லில்வெப்பப்படுத்தும்போதுமட்டுமேஇதுஆக்சிஜனுடன்இணைகிறது. வெள்ளைப்பாஸ்பரஸ்அதிகமானவினைவீரியம்மிக்கது. இதுஆக்சிஜனில் எரிந்தபாஸ்பரஸின்ஆக்சைடுகளைத்தருகிறது. As, Sb மற்றும் Bi ஆகியவை வெப்பப்படுத்தும்போதுமட்டுமேஆக்சைடுகள்தருகிறது.

15. ஹைட்ரைடுகள் :

இவை MH, வகைஹைட்ரைடுகளைத்தருகின்றன. அம்மோனியா NH, இனக்கமடைந்த, உயர்கொதிநிலைஉடையநீர்மத்தைதருகிறது. காரத்தன்மையுடையது. இதுஅமிலங்களுடன்உப்புகளைத்தருகின்றது. இதற்குக்காரணம் N - ன்எலக்ட்ரான்கவர்தன்மைஅதிகமாயிருப்பதும்,

N - அணுவின்மீது ஒரு ஜோடி தனி எலக்ட்ரான்கள் இருப்பதுமாகும். இதனால் ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் உருவாகின்றன. அம்மோனியாவும் காரத்தன்மை பெறுகிறது. NH₃, ஐவிடப்பாஸ்பீன்குறைந்த காரத்தன்மையுடையது.

காரணம் :

1. P - யின் உருவளவு N - ன் உருவளவை விட அதிகம்.

2. P - யின் எலக்ட்ரான்கவர்தன்மை N - னினுடையதை விடக் குறைவு.

எனவே N போன்று P யின்தனி ஜோடி எலக்ட்ரான்களால் H உடன்குறைந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஏற்படுத்த இயலவில்லை. எனவே, PH₃, PH₃. அயனியைத் தரத் தயங்குகிறது. இதனால்தான் PH₃. NH₃, ஐவிடவலுக்குறைந்த காரமாக உள்ளது.

இதையும் விட ஆர்சீனம் (AsH₃) ஸ்டைபீனம் (SbH₃) வலுக்குறைந்தவை.

இதற்குக் காரணம் As மற்றும் Sb யின் உருவளவு அதிகரித்துக்கொண்டே

செல்வதும், அவற்றின் எலக்ட்ரான்கவர்தன்மை குறைந்து கொண்டே செல்வதும் ஆகும். இதனால் இவற்றில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் ஏற்படுவதில்லை.

பின்வரும் வரிசையில் நிலைப்புத் தன்மை குறைகிறது.

NH₃, PH₃, AsH₃, SbH₃, BiH₃, P. As மற்றும் Sb ஆகியவற்றின் ஹைட்ரைடுகள்

வலுமிக்க குறைக்கும் காரணிகள் ஆகும். இவை தீப்பற்றக்கூடியவை.

நச்சுத்தன்மை வாய்ந்தவை.

அம்மோனியா எளிதாக NH₃, உப்புக்களைத் தருகிறது. நீரற்ற

நிபந்தனைகளில் மட்டுமே HCl மற்றும் HI ஆகியவற்றுடன் PH₃, உப்புக்களைத்

தருகிறது. இவற்றிற்கிடான உப்புக்களை ஏனைய ஹைட்ரைடுகள்தருவதில்லை.

NH₃, தன் எலக்ட்ரான் ஜோடி வழங்குதிறனைக்காட்டும் வகையில் Co, Ni, Cu

மற்றும் Zn தொகுதித் தனிமங்களுடன் அணைவுகளைத் தருகிறது. ஏனையவை

தருவதில்லை.

UNIT - III

1. டையின்கள் என்றால் என்ன ? எ.கா தருக
2. தனித்த டையின்கள் என்றால் என்ன எ.கா தருக
3. ஒன்றுவிட்ட டையின்கள் என்றால் என்ன? எ.கா தருக
4. ஐசொபிரின் எவ்வாறு தயாரிப்பாய்?
5. பலபடியாக்கள் என்றால் என்ன ? எ.கா தருக
6. இயற்கை ரப்பர் என்றால் என்ன? எ.கா தருக
7. செயற்கை ரப்பர் என்றால் என்ன? எ.கா தருக
8. சைக்ளோஹெக்சேன் என்றால் என்ன? எ.கா தருக
9. டெப்லான் எவ்வாறு தயாரிப்பாய்?
10. மோனோ பலபடியாக்கள் என்றால் என்ன? எ.கா தருக
11. குளோரோபிரின் எவ்வாறு தயாரிப்பாய்?

டயன்ஸ்

டயன்ஸ்வகைகள் கார்பன் சங்கிலியில் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகளைக் கொண்ட திறந்த சங்கிலி அல்கீன்களை டைன்ஸ் அல்லது டி-ஓலிஃபின்ஸ், ஈ, ஜி., 1, 3-பியூட்டாடியன் கார்பன் சங்கிலியில் இரட்டைப் பிணைப்புகளின் ஏற்பாட்டைப் பொறுத்து டயன்கள் மூன்று வகுப்புகளாக வகைப்படுத்தப்படுகின்றன.

1. இணைந்த டயன்கள்:

இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகளை ஒரு பிணைப்பால் பிரிக்கும் டயன்கள் இணைந்த டயன்கள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன. இல்லையெனில் இணைந்த டயன்களில், மாற்று ஒற்றை மற்றும் இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ளன.

எடுத்துக்காட்டு: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

1, 3 – butadiene

$\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2$

2,4 - Hexadiene

தனிமைப்படுத்தப்பட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகளைக் கொண்ட 1,5 ஹெக்ஸாடின்கள் அல்கீன்களைப் போலவே செயல்படுகின்றன, ஒவ்வொன்றும் ஓலிஃபினிக் இரட்டைப் பிணைப்பின் மற்றவற்றிலிருந்து சுயாதீனமாக செயல்படுகிறது.

2. தனிமைப்படுத்தப்பட்ட மற்றும் இணைந்த டயன்களுக்கு இடையிலான வேறுபாடுகள் எதிர்வினை தனிமைப்படுத்தப்பட்ட டயன்கள் ஒருங்கிணைந்த டயன்கள் அவை இயல்பான கூட்டல் எதிர்வினைக்கு உட்படுகின்றன அவை அசாதாரண கூட்டல் எதிர்வினைக்கு உட்படுகின்றன 1. கூட்டல் எ.கா., 1,4 பியூட்டாடின்கூடுதலாக. 2.

பாலிமரைசேஷன் அவை பாலிமரைசாட்டிப்பின் கீழ் இல்லை அவை பாலிமரைசேஷனுக்கு உடனடியாக உட்படுகின்றன. 3,

டயலின்ஆல்டர்அவர்கள்டயலின்ஆல்டர்எதிர்வினைக்குஆளாகமாட்டார்கள்.

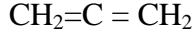
அவைடயலின்ஆல்டர்எதிர்வினைஎதிர்வினைக்குஉட்படுகின்றன 4. SO உடன்,

அவைசிலிக்சல்போன்களைக்கொடுக்கவில்லைஅவைசுழற்சிசல்போன்களைக்கொடுக்கின்றன.

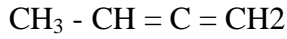
3. திரட்டப்பட்டடயன்கள்:

அடுத்தடுத்தகார்பன்அணுக்களுக்குஇடையில்இரண்டுஇரட்டைபிணைப்புகள்இருக்கும்டயன்கள்ஒட்டுமொத்தஇரட்டைபிணைப்புகலவைகள்என்றுஅழைக்கப்படுகின்றன.

இவைஅலீன்கள்எனஅழைக்கப்படுகின்றன, எடுத்துக்காட்டு:



1,2-Propadiene or allene



1,2 - butadiene or methyl allene

ஸ்திரத்தன்மை மற்றும் வேதியியல் வினைத்திறன் ஒட்டுமொத்தடைன்மிகக்குறைவானது, இது ஒரு அல்கைன்அல்லது ஒரு ஒருங்கிணைந்த டயனுக்கு ஐசோமரைஸ்செய்கிறது. இணைந்த அமைப்பு மிகவும் நிலையானது.

இணைந்தஅல்லதுதனிமைப்படுத்தப்பட்டகட்டமைப்புகளைஉருவாக்குவதற்கானசாத்தியம்இருந்தால், யு.எஸ்.

ஒருங்கிணைந்தஐசோமரேஇதன்விளைவாகும்.

இரட்டைபிணைப்புகளின்உறவினர்நிலைகளில்உள்ளவேறுபாடுகாரணமாகடயன்களின்நிலைத்தன்மைவேறுபடுகிறது.

தனிமைப்படுத்தப்பட்டஇரட்டைபிணைப்புகலவைகளைவிடஇணைந்தஇரட்டைபிணைப்புகலவைகள்மிகவும்நிலையானவை.

ஹைட்ரஜனேற்றமதிப்புகளின்கவனிக்கப்பட்டவெப்பங்களிலிருந்துஇது தெளிவாகிறது. ஒத்தஅமைப்பைக்கொண்டஆல்கீன்களின்ஹைட்ரஜனேற்றத்தின்வெப்பங்கள்கிட்டத்தட்டநிலையானவைஎன்பதைக்காண்கிறோம்

. மோனோசப்ஸ்டிடியூட்ஆல்கீன்களுக்குஇதுகிட்டத்தட்ட 30 கிலோகலோரி / மோல்ஆகும். மாற்றப்படாதஅல்கீன்களுக்குஇதுகிட்டத்தட்ட 28

கிலோகலோரி

/

மோல் ஆகும்.

ட்ரைசப்ஸ்டிட்யூட்டீஆல்கீன்களுக்கு இது கிட்டத்தட்ட 27 கிலோகலோரி / மோல் ஆகும்.

ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகளைக் கொண்ட ஒரு சேர்மத்திற்கு,

ஹைட்ரஜனேற்றத்தின் வெப்பங்கள்தனிப்பட்ட இரட்டை எல்லைகளின் ஹைட்ரஜனேற்றத்தின் வெப்பங்களின் தொகையாக இருக்கும் என்று எதிர்பார்க்கப்படுகிறது.

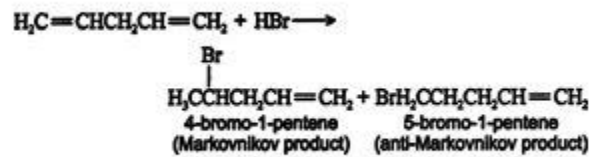
தனிமைப்படுத்தப்பட்ட இரட்டை பிணைப்பு சேர்மங்களின் விஷயத்தில் இது உண்மை, எடுத்துக்காட்டு: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, 1,4 - பென்டாடின் $\text{AH} = 30 \times 2 = 60 \text{ k cal}$ / மோல் $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, 1,5 - ஹெக்ஸாடின் $\text{AH} = 30 \times 2 = 60 \text{ k cal}$ / mole மற்றும் 1,5 hexadiene க்கு 60.5 ஆகும். கேகால்ஸ் மோல் இதுகணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளுக்கு மிக அருகில் உள்ளது.

இணைந்த டயன்களுக்கு,

சோதனை மதிப்புகள் கால்குலேட்டிவ் மதிப்பை விட குறைவாக இருக்கும்.

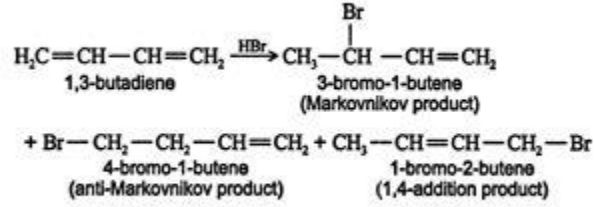
1,2 மற்றும் 1,4 சேர்த்தல்கள்

தனிமைப்படுத்தப்பட்ட மற்றும் இணைந்த டயன்கள் இரண்டும் எலக்ட்ரோஃபிலிக் கூட்டல் எதிர்வினைகளுக்கு உட்படுகின்றன. தனிமைப்படுத்தப்பட்ட டயன்களின் விஷயத்தில், எதிர்வினை அல்கீன் எலக்ட்ரோஃபிலிக் சேர்த்தலுடன் ஒத்த முறையில் தொடர்கிறது. ஹைட்ரஜன் புரோமைடை 1,4 - பென்டாடீனின் சேர்ப்பது இரண்டு தயாரிப்புகளுக்கு வழிவகுக்கிறது.



இந்த எதிர்வினை இரட்டை பிணைப்பு முழுவதும் சேர்ப்பதற்கான நிலையான கார்போகேஷன் பொறிமுறையைப் பின்பற்றுகிறது. அதிக ஹைட்ரஜன் புரோமைடு சேர்ப்பது மூலக்கூறின் இரண்டாவது இரட்டை பிணைப்பில் கூடுதலாகிறது. இணைந்த டயன்களின் விஷயத்தில், மார்கோவ்னிகோவ் மற்றும் எதிர்ப்பு - மார்கோவ்னிகோவ் தயாரிப்புகளுக்கு கூடுதலாக 1,4 - கூடுதலாக தயாரிப்பு

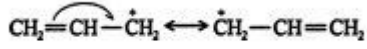
உருவாகிறது. இவ்வாறு, ஹைட்ரஜன் புரோமைடை 1,3 - பியூட்டாடினுடன் சேர்ப்பதில், பின்வருபவை நிகழ்கின்றன.



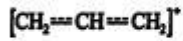
1,4 - கூட்டல் தயாரிப்பு ஒரு நிலையான அல்லிக் கார்போகேஷன் உருவாவதன் விளைவாகும். ஒரு அல்லிக் கார்போகேஷன் கட்டமைப்பைக் கொண்டுள்ளது



இது மிகவும் நிலையானது, ஏனெனில் முதன்மை கார்பன் மீதான கட்டணம் கார்பன் சங்கிலியுடன் ஈ பிணைப்பில் உள்ள ஈ எலக்ட்ரான்களின் இயக்கத்தால் டிலோகலைஸ் செய்யப்படுகிறது. எலக்ட்ரான் இயக்கத்தால் கட்டணம் வசூலிக்கப்படுவது **அதிர்வு** என அழைக்கப்படுகிறது, மேலும் பல்வேறு இடைநிலை கட்டமைப்புகள் அதிர்வு கட்டமைப்புகள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன. இருப்பினும், அதிர்வு கோட்பாட்டின் படி, இடைநிலை அதிர்வு கட்டமைப்புகள் எதுவும் சரியானவை அல்ல. உண்மையான கட்டமைப்பு என்பது வரையக்கூடிய அனைத்து கட்டமைப்புகளின் கலப்பினமாகும். **கலப்பு அமைப்பு** குறைந்த ஆற்றலைக் கொண்டிருக்கிறது, இதனால் எந்த அதிர்வு கட்டமைப்பையும் விட நிலையானது. கொடுக்கப்பட்ட மூலக்கூறுக்கு எவ்வளவு அதிர்வு கட்டமைப்புகள் வரையப்படுமோ, அவ்வளவு நிலையானது. ஒரு அதிர்வு கட்டமைப்பின் கணக்கிடப்பட்ட ஆற்றல் உள்ளடக்கம் மற்றும் கலப்பின கட்டமைப்பின் உண்மையான ஆற்றல் உள்ளடக்கம் ஆகியவற்றுக்கு இடையேயான ஆற்றலில் உள்ள வேறுபாடு **அதிர்வு ஆற்றல்**, **இணை ஆற்றல்** அல்லது மூலக்கூறின் **டிலோகலைசேஷன் ஆற்றல்** என அழைக்கப்படுகிறது. அல்லிலிக் கார்போகேஷன் இரண்டு அதிர்வு கட்டமைப்புகளின் கலப்பினமாக உள்ளது.

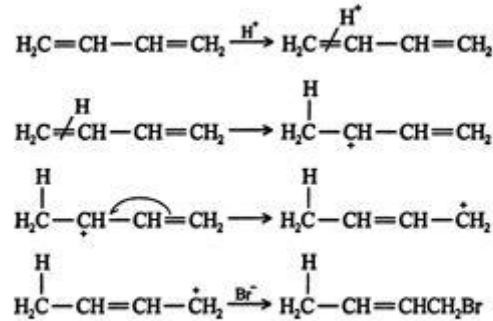


இது அதிர்வு உறுதிப்படுத்தப்பட்டிருப்பதால், அல்லிக் கார்போகேஷன் ஒரு சாதாரண முதன்மை கார்போகேஷனை விட மிகவும் நிலையானது. தூண்டல் நிலைத்தன்மையை விட அதிர்வு நிலைத்தன்மை எப்போதும் நிலையான நிலைக்கு இட்டுச் செல்லும். இந்த அயனிக்கான கலப்பின அமைப்பு



இந்த அமைப்பு ஒருங்கிணைந்த அமைப்பு முழுவதும் - - எலக்ட்ரான் இயக்கத்தைக் காட்டுகிறது, இதன் விளைவாக கணினி மூலம் நேர்மறை கட்டணம் குறைகிறது.

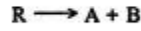
அல்லிலிக் கார்போகேஷனைப் புரிந்துகொள்வது 1,3 - பியூட்டாடின் சேர்ப்பதற்கான வழிமுறையை தெளிவுபடுத்துகிறது.



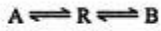
இணைந்த டயன்களில் மற்ற எலக்ட்ரோஃபில்கள் சேர்க்கப்படும்போது, 1,4 சேர்த்தலும் நிகழ்கிறது. ஆலஜன்கள், ஆலசன் அமிலங்கள் மற்றும் நீர் போன்ற பல எதிர்வினைகள், 1,4 - கூட்டல் தயாரிப்புகளை இணைந்த டயன்களுடன் உருவாக்கலாம். மேலும் 1,2 கூட்டல் அல்லது 1,4 கூட்டல் தயாரிப்பு உருவாக்கப்படுகிறது என்பது பெரும்பாலும் எதிர்வினை இயங்கும் வெப்பநிலையைப் பொறுத்தது. எடுத்துக்காட்டாக, பூஜ்ஜியத்திற்கும் குறைவான வெப்பநிலையில் ஹைட்ரஜன் புரோமைடை 1,3 - பியூட்டாடின் சேர்ப்பது முக்கியமாக 1,2 - கூட்டல் தயாரிப்புக்கு வழிவகுக்கிறது, அதே நேரத்தில் இந்த

வேதிப்பொருட்களுடன் 50°C க்கும் அதிகமான வெப்பநிலையில் கூடுதல் எதிர்வினைகள் இயங்குகின்றன 1,4 - கூடுதலாக தயாரிப்பு. எதிர்வினை ஆரம்பத்தில் 0°C க்கு இயக்கப்பட்டு பின்னர் 50°C அல்லது அதற்கும் அதிகமாக வெப்பமடைந்து ஒரு குறிப்பிட்ட காலத்திற்கு அங்கே வைத்திருந்தால், முக்கிய தயாரிப்பு 1,4 கூடுதலாக இருக்கும். இந்த முடிவுகள் எதிர்வினை இரண்டு தனித்துவமான பாதைகளில் செல்கிறது என்பதைக் குறிக்கிறது. அதிக வெப்பநிலையில், எதிர்வினை வெப்ப இயக்கவியல் முறையில் கட்டுப்படுத்தப்படுகிறது, அதே நேரத்தில் குறைந்த வெப்பநிலையில், எதிர்வினை இயக்கவியல் முறையில் கட்டுப்படுத்தப்படுகிறது.

பொது எதிர்வினைக்கு

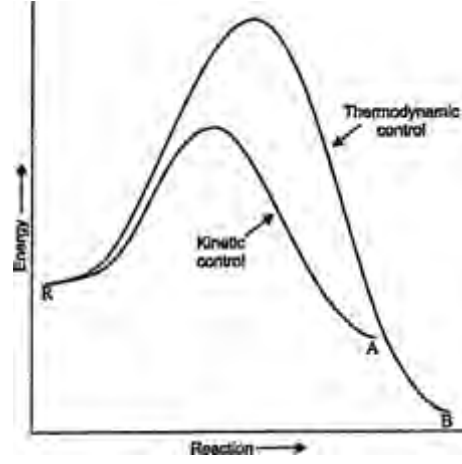


உயர் - வெப்பநிலை, வெப்ப இயக்கவியல் கட்டுப்படுத்தப்பட்ட எதிர்வினை ஒரு சமநிலை நிலையில் உள்ளது.



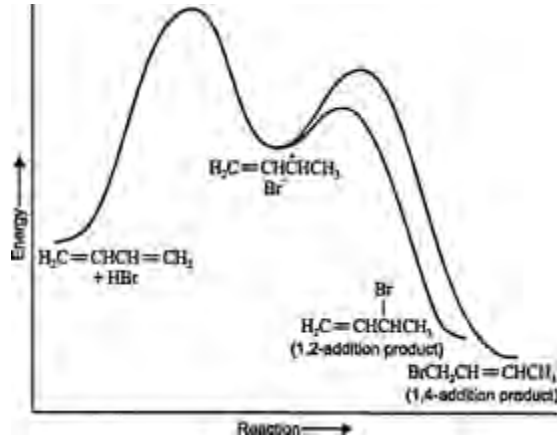
B ஐ A ஐ விட நிலையானதாக இருந்தால், B ஆனது முக்கிய தயாரிப்பு ஆகும். முன்னோக்கு எதிர்வினை வீதத்தின் அதிகரிப்பு தலைகீழ் எதிர்வினை வீதத்தின் அதிகரிப்பால் பிரதிபலிக்கப்படுவதால் உருவாக்கம் விகிதம் முக்கியமற்றது. மீளக்கூடிய எதிர்வினைவுகளில், தயாரிப்பு வெப்ப இயக்கவியல் நிலைத்தன்மையை மட்டுமே சார்ந்துள்ளது.

குறைந்த வெப்பநிலையில், எதிர்வினை மீளமுடியாதது மற்றும் எந்த சமநிலையும் நிறுவப்படவில்லை, ஏனெனில் செயலாக்க ஆற்றல் தடையை கடக்க தயாரிப்புகளுக்கு போதுமான ஆற்றல் இல்லை, இது ஆரம்ப எதிர்வினையிலிருந்து பிரிக்கிறது. A ஐ B ஐ விட வேகமாக உருவாக்கினால், அது முக்கிய தயாரிப்பு ஆகும். மாற்ற முடியாத எதிர்வினைவுகளில், தயாரிப்பு எதிர்வினை வீதத்தை மட்டுமே சார்ந்துள்ளது, எனவே இயக்கவியல் கட்டுப்பாட்டில் இருப்பதாகக் கூறப்படுகிறது. படம் 1 வெப்ப இயக்கவியல் மற்றும் இயக்கவியல் கட்டுப்பாட்டு எதிர்வினைகளை விளக்கும் ஒரு எதிர்வினை ஆற்றல் வரைபடம்.



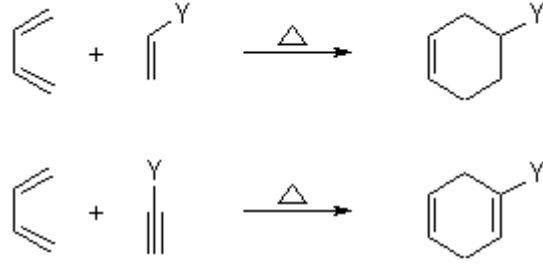
படம் 1

ஹைட்ரஜன் புரோமைடுடன் 1,3 - பியூட்டாடின் எதிர்வினையின் ஆற்றல் வரைபடம் இடைநிலையிலிருந்து உருவாக்கப்படும் இரண்டு தயாரிப்புகளின் பாதைகளைக் காட்டுகிறது (படம் 2).



படம் 2

டயல்ஸ்-ஆல்டர் எதிர்வினை



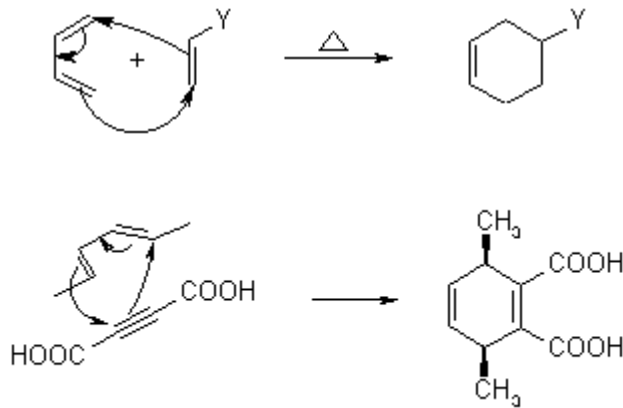
[4 + 2] - ஒரு ஒருங்கிணைந்த டயீன் மற்றும் ஒரு டைனோபில் (ஒரு அல்கீன் அல்லது அல்கைன்), ஒரு எலக்ட்ரோசைக்ளிக் எதிர்வினை, இது டயனின் 4 π - எலக்ட்ரான்கள் மற்றும் டைனோபிலின் 2 π - எலக்ட்ரான்களை உள்ளடக்கியது. எதிர்வினையின் உந்துசக்தி புதிய σ - பிணைப்புகளை உருவாக்குவதாகும், அவை π - பிணைப்புகளை விட ஆற்றல்மிக்க நிலையானவை.

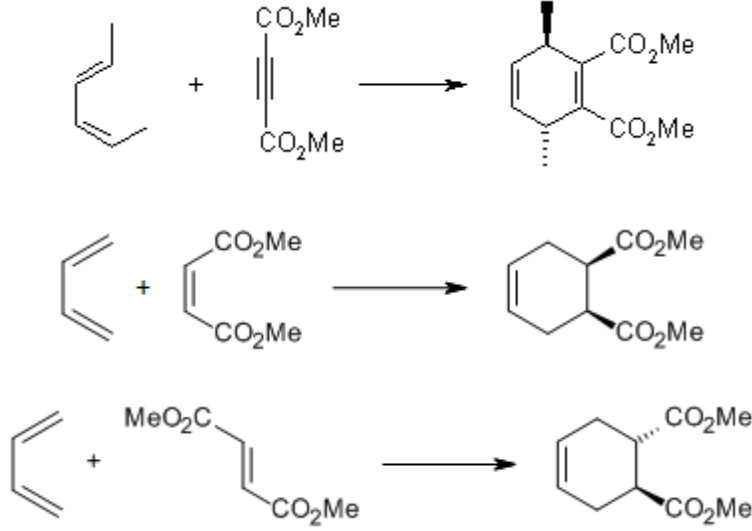
ஒரு அல்கைனைல் டைனோபில் விஷயத்தில், ஆரம்ப அடிமையாக்குதல் ஒரு டைனோபிலாக செயல்படக்கூடும். கூடுதலாக, டயீன் அல்லது டைனோபில் ஆகியவற்றை மாற்று அலீன்ஸ் போன்ற ஒட்டுமொத்த இரட்டை பிணைப்புகளுடன் மாற்றலாம்.

அதன் பரந்த நோக்கம் மற்றும் செயல்பாட்டின் எளிமை ஆகியவற்றைக் கொண்டு, டீல்ஸ்-ஆல்டர் நிறைவுறாத ஆறு-குறிக்கப்பட்ட மோதிரங்களுக்கு மிகவும் சக்திவாய்ந்த செயற்கை முறையாகும்.

ஒரு மாறுபாடு ஹீட்டோரோ-டயல்ஸ்-ஆல்டர் ஆகும், இதில் டயீன் அல்லது டைனோபில் ஒரு ஹீட்டோரோடோம், பெரும்பாலும் நைட்ரஜன் அல்லது ஆக்ஸிஜனைக் கொண்டுள்ளது. இந்த மாற்று ஆறு-குறிக்கப்பட்ட மோதிர ஹீட்டோரோசைக்கிள்களின் சக்திவாய்ந்த தொகுப்பாகும்.

டயல்ஸ்-ஆல்டர் எதிர்வினையின் வழிமுறை

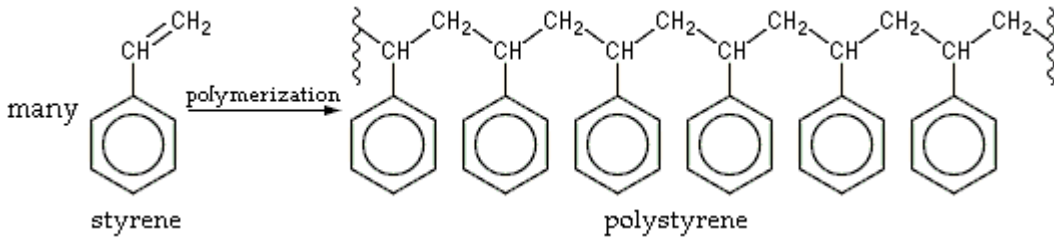




பாலிமரைசேஷன்

பாலிமரைசேஷன் என்பது ஒரு செயல்முறையாகும், இதன் மூலம் ஏராளமான மோனோமர் மூலக்கூறுகள் ஒன்றிணைந்து பாலிமரை உருவாக்குகின்றன. பாலிமரைசேஷனில் இருந்து உற்பத்தி செய்யப்படும் மேக்ரோமிகுலூல்கள் ஒரு நேரியல் அல்லது கிளைத்த அமைப்பைக் கொண்டிருக்கலாம். அவர்கள் ஒரு சிக்கலான, முப்பரிமாண வலையமைப்பின் வடிவத்தையும் எடுத்துக் கொள்ளலாம். பாலிமரைசேஷன் எதிர்வினைகளில் பல்வேறு வகைகள் உள்ளன, அவற்றில் குறிப்பிடத்தக்கவை படி-வளர்ச்சி பாலிமரைசேஷன், சங்கிலி-வளர்ச்சி பாலிமரைசேஷன் (இவை இரண்டும் கூட்டல் பாலிமரைசேஷன் வகையின் கீழ் வருகின்றன), மற்றும் மின்தேக்கி பாலிமரைசேஷன்.

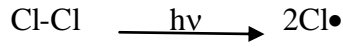
பாலிமர் என்பது ஒரு பொருள், இது மிகப் பெரிய மூலக்கூறுகளால் ஆனது, அவை மோனோமர்கள் எனப்படும் பல தொடர்ச்சியான அலகுகளால் ஆனவை. பாலிமரைசேஷன் என்பது இந்த மோனோமர்கள் ஒன்றிணைந்து பாலிமர்களை உருவாக்கும் மேக்ரோமிகுலூல்களை உருவாக்குகின்றன. பாலிஸ்டீரீன் எனப்படும் பாலிமரில் மோனோமர் ஸ்டைரின் பாலிமரைசேஷனை விவரிக்கும் ஒரு விளக்கம் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.



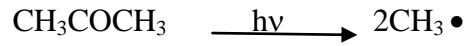
வினைபுரியும் மோனோமர்களில் உள்ள செயல்பாட்டுக் குழுக்களைப் பொறுத்து, பாலிமரைசேஷன் எதிர்வினையின் பொறிமுறையின் சிக்கலானது மாறுபடலாம். மிகவும் எளிமையான பாலிமரைசேஷன் எதிர்வினைகள் ஃப்ரீ-ரேடிக்கல் எதிர்வினை வழியாக அல்கின்களிலிருந்து பாலிமர்களை உருவாக்குவதை உள்ளடக்குகின்றன. வணிக ரீதியாக மிக முக்கியமான பாலிமர்களில் ஒன்றான பாலிஎதிலீன் அத்தகைய பாலிமரைசேஷன் செயல்முறை மூலம் தயாரிக்கப்படுகிறது (இங்கு பயன்படுத்தப்படும் எதிர்வினை மோனோமர் எத்திலீன் ஆகும்).

ஒரு வகை மோனோமரை மட்டுமே உள்ளடக்கிய பாலிமரைசேஷன்கள் ஹோமோபாலிமரைசேஷன்கள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன, அதே நேரத்தில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட வகை மோனோமர்களை உள்ளடக்கியவை கோபாலிமரைசேஷன் செயல்முறைகள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன. எளிமையான வடிவத்தில் பாலிமரைசேஷன் என்பது ஒரு வேதியியல் செயல்முறை என்று விவரிக்கப்படலாம், இதன் விளைவாக பாலிமர்கள் உருவாகின்றன. எளிமையான சொற்களில், பாலிமரைசேஷனை பாலிமர்களை உருவாக்கும் செயல்முறையாக நாம் அடிப்படையில் விவரிக்கலாம். பாலிமரைசேஷன் நிகழும்போது, வேதியியல் எதிர்வினை வழியாக மோனோமர்கள் என அழைக்கப்படும் சிறிய மூலக்கூறுகள் ஒன்றிணைந்து பெரிய மூலக்கூறுகளை உருவாக்குகின்றன. இந்த பெரிய மூலக்கூறுகளின் தொகுப்பு ஒரு பாலிமரை உருவாக்குகிறது. பாலிமர் என்ற சொல்லுக்கு பொதுவாக அதிக மூலக்கூறு நிறை கொண்ட "பெரிய மூலக்கூறுகள்" என்று பொருள். அவை மேக்ரோமோலிகுல்ஸ் என்றும் குறிப்பிடப்படுகின்றன.

தனி உறுப்பு பலபடியாக்கள்

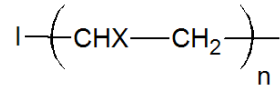
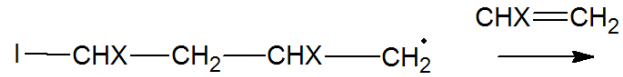
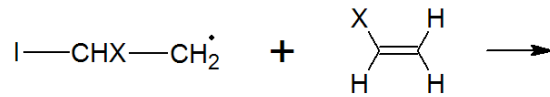
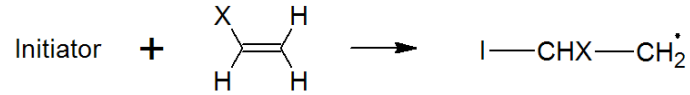


Chlorine chlorine (free radical)



Acetone methyl free radical

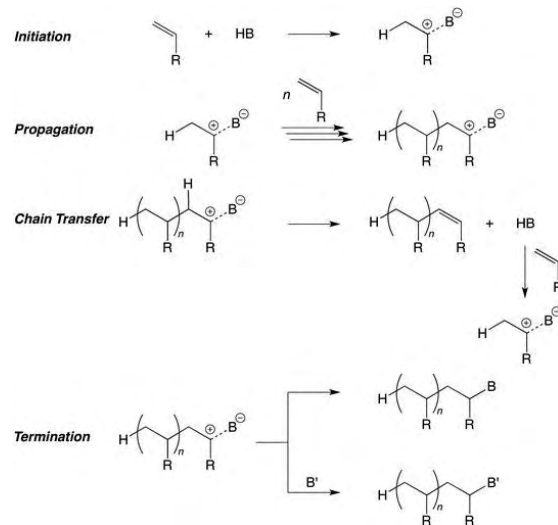
a) எத்தீலீன் - பாலீத்தின்:



கேடயானிக் பாலிமரைசேஷன்

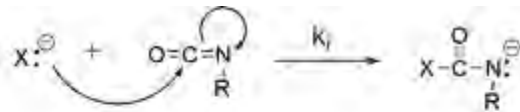
"HSO₄ HF, Lewis acids such as AlCl₃, SnCl₄, BF₃, etc.,

Mechanism:

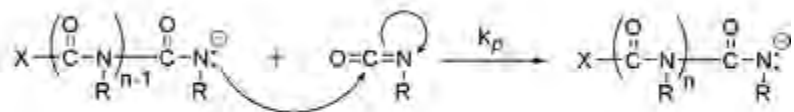
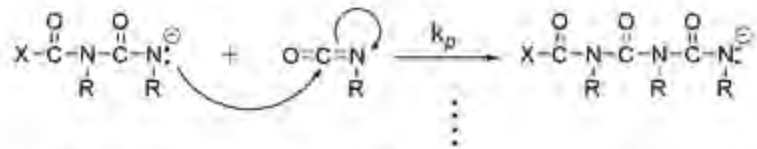
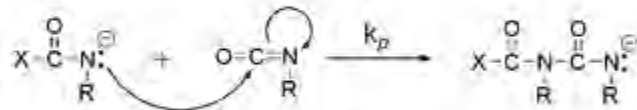


3. அனானிக் பாலிமரைசேஷன்

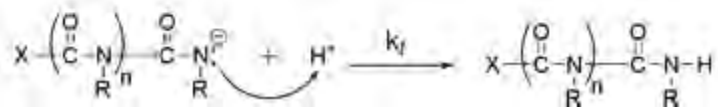
Initiation:



Propagation:

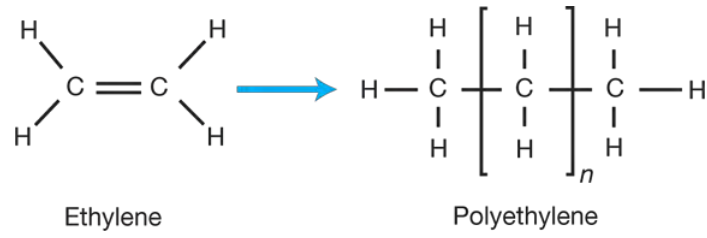


Termination:



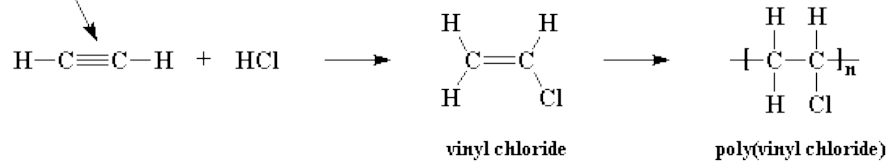
பலபடி :

1. பாலிஎதிலீன்:

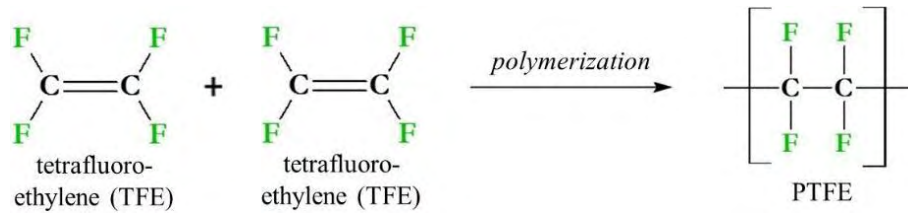


2. PVC

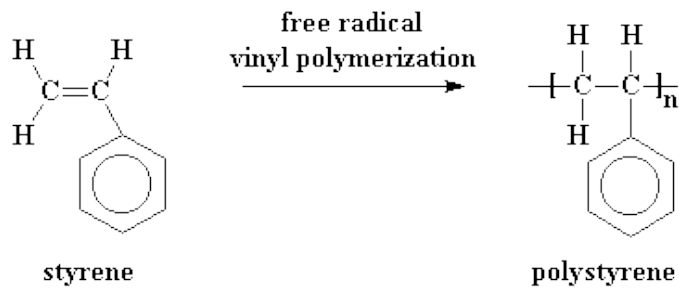
leftover acetylene from the acetylene lamp fiasco



3. டெப்லான்:

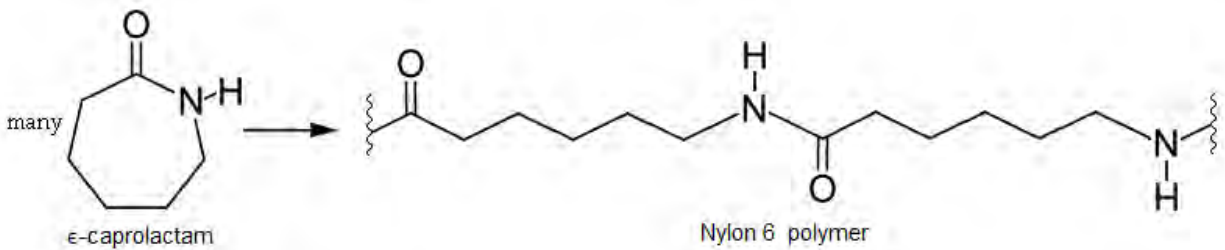


4. பாலிஸ்டிரீன்

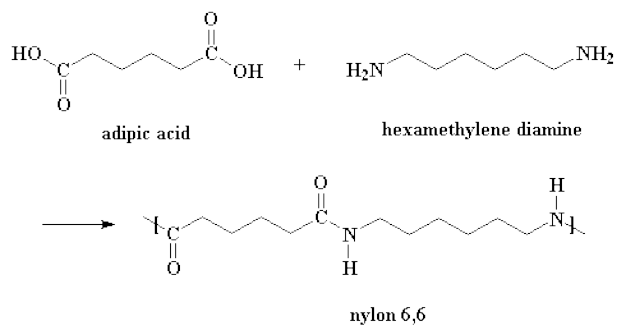


Condensation Polymers

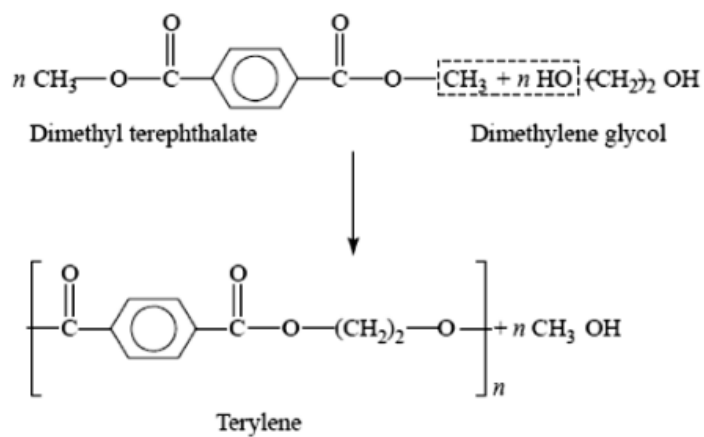
1. நைலான் - 6 [- (CH₂)₅ CONH-)_n



2. நைலான் - 6,6

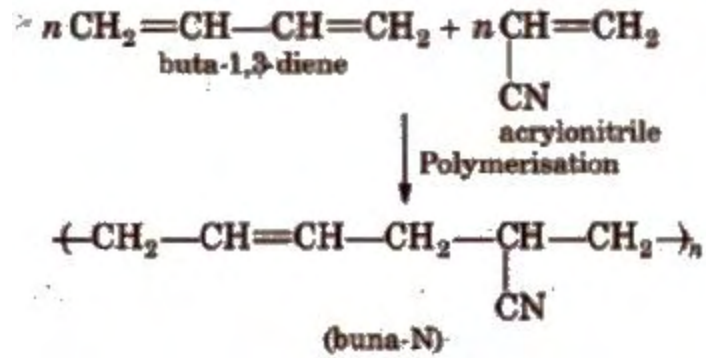


3. டெரிலீன்

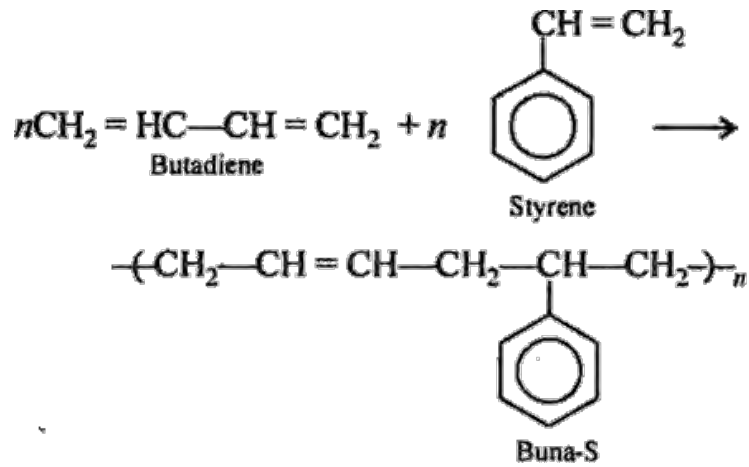


1. Buna Rubbers :

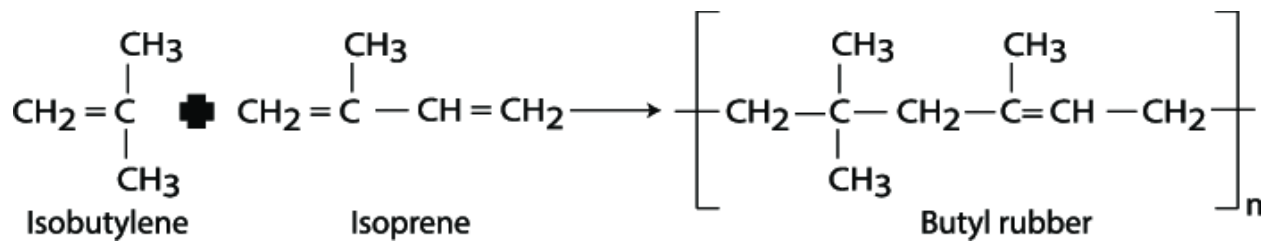
i. Buna-N Rubber:



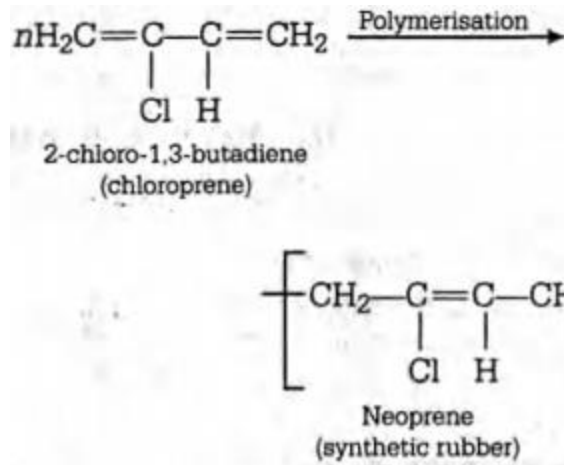
ii. SBR ரப்பர் (Buna - S-rubber);



3. Butyl ரப்பர் :



4. நியோபிரின் ரப்பர் (Polychloroprene)



6. இயற்கை ரப்பர் $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$

