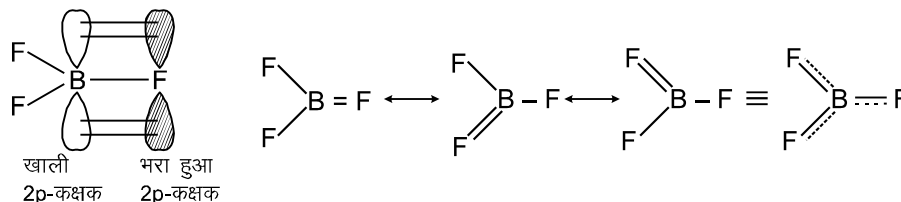




## रासायनिक बन्ध-III

### खण्ड (A) : पश्च बन्ध

सामान्यतः पश्च बंध तभी बनता है जब दो बंधित परमाणुओं में से एक परमाणु रिक्त कक्षक रखता है। (सामान्यतः यह परमाणु दूसरे तथा तीसरे आवर्त से होते हैं।) तथा दूसरा बंधित परमाणु कुछ अबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म रखता है। (सामान्यतः यह परमाणु दूसरे आवर्त से होते हैं।) पश्च बंधन के कारण बंध सामर्थ्य में वृद्धि तथा बंध लम्बाई में कमी होती है। उदाहरण के लिए  $\text{BF}_3$  में बोरॉन परमाणु फ्लोरीन के दो  $2p$ -इलेक्ट्रॉनों को अपने रिक्त  $2p$  कक्षकों में ग्रहण करके अपना अष्टक पूर्ण करता है।

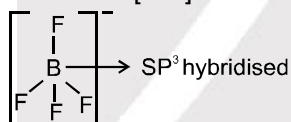


- $\text{F}$  परमाणु के पूर्णपूरित  $p$ -कक्षक तथा  $\text{B}$  परमाणु के रिक्त  $p$ -कक्षक के मध्य  $p\pi-p\pi$  बंधन के विस्थानीकरण के कारण  $\text{B}-\text{F}$  बंध लम्बाई में कमी आती है।  
यदि पश्च बंधन में सम्मिलित कक्षक सामान आकार के हैं तब पश्च बंधन की परास बहुत अधिक होती है। उदाहरण के लिए बोरॉन ट्राईहाइलाइड में पश्च बंधन की परास का क्रम निम्न है :  
 $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$   
बोरॉन ट्राईहाइलाइड में  $p\pi-p\pi$  पश्च बंधन पाया जाता है।  $\text{BF}_3$  से  $\text{BI}_3$  तक पश्च बंधन की परास में कमी आती है क्योंकि पश्च बंधन में भाग लेने वाले  $p$ -कक्षकों के आकार में  $2p(\text{F में})$  से  $4p(\text{Br में})$  वृद्धि होती है।
- यदि रिक्त कक्षक रखने वाला परमाणु भी कुछ अबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म अपने पास रखता है, तब पश्च बंधन के परास में कमी आती है। इसलिए तीसरे आवर्त के परमाणुओं में पश्च बंधन की परास का क्रम निम्न है :  
 $\text{Si} > \text{P} > \text{S} > \text{Cl}$
- $p\pi-p\pi$  अतिव्यापन की परास  $\propto \frac{1}{\text{लुईस अम्ल अभिलक्षण}}$

### Solved Examples

उदा-1.  $\text{BF}_3$  तथा  $[\text{BF}_4]^-$  में  $\text{B}-\text{F}$  बंध लम्बाई की तुलना कीजिए।

हल.  $\text{BF}_3 + \text{KF} \longrightarrow \text{K}^+ [\text{BF}_4]^-$



[कोई पश्च बंधन नहीं]

$\text{B}-\text{F}$  बंध लम्बाई का (क्रम)  $[\text{BF}_4]^- > \text{BF}_3$

उदा-2. समझाइए सभी बोरॉन ट्राईहाइलाइड लुईस अम्ल हैं तथा इनका क्रम भी समझाइए।

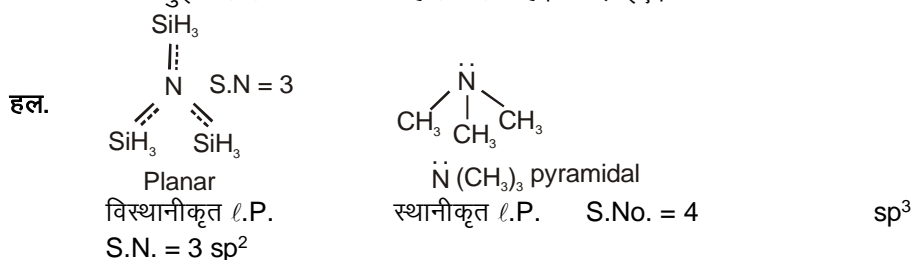
हल. बोरॉन ट्राईहाइड, इलेक्ट्रॉन न्यून है तथा लुईस अम्ल समान व्यवहार करते हैं।

परन्तु  $\text{BCl}_3$  में  $\equiv \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{B} \\ / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$   $\text{B}$  के  $2p$  व  $\text{Cl}$  के  $3p$  में  $P\pi-P\pi$  पश्च बंधन कम प्रभावी है।

L.P. ग्रहण करने की प्रवृत्ति  $\text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ , लुईस अम्ल सामर्थ्यता  $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ .

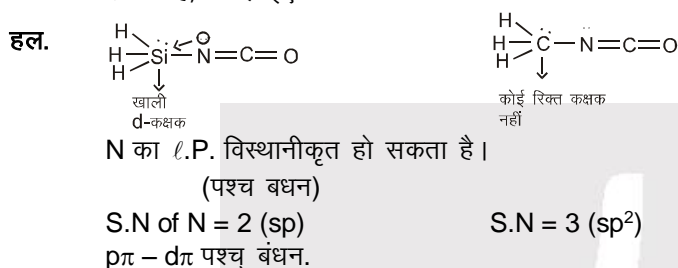


उदा-3. ट्राईसिलाइल एमीन समतलीय है तथा लुईस क्षार के समान व्यवहार नहीं करता है। जबकि ट्राई मेथिल एमीन पिरामिडल है तथा लुईस क्षार के समान व्यवहार करता है। समझाइए।



परन्तु समान प्रकार के यौगिक  $\text{N}(\text{PH}_3)_3$  की आकृति पिरामिडल है तथा रिक्त P कक्षकों में कम पश्च बंध होने के कारण N परमाणु  $sp^3$  संकरीत है।

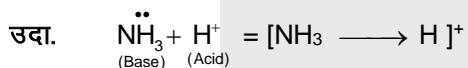
उदा-4. गैसीय सिलाइल आइसोसायनेट ( $\text{SiH}_3\text{NCO}$ ) रेखीय है किन्तु गैसीय मेथिल आइसोसायनेट ( $\text{CH}_3\text{NCO}$ ) मुड़ी हुई संरचना रखता है, समझाइए?



### खण्ड (B) : इलेक्ट्रॉनन्यून बन्ध

लुईस अम्ल तथा क्षार की परिभाषा :

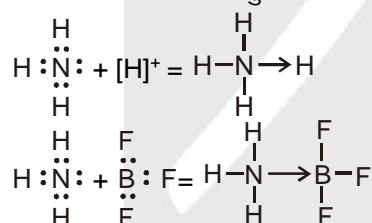
- एक लुईस अम्ल इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही होता है तथा एक लुईस क्षार इलेक्ट्रॉन युग्म दाता होता है।



प्रोटॉन एक लुईस अम्ल है तथा अमोनिया एक लुईस क्षार है। चूंकि नाइट्रोजन परमाणु के इलेक्ट्रॉन का एकाकी युग्म प्रोटॉन को दान किया जा सकता है।

उपसहसंयोजक बन्ध :

ऐसा बन्ध जिसमें दो परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन के युग्म का साझा होता है, जहाँ दोनों इलेक्ट्रॉन एक परमाणु से उत्पन्न होते हैं तथा अन्य परमाणु से उत्पन्न नहीं होते हैं, उपसहसंयोजक बन्ध कहलाता है।



इलेक्ट्रॉन न्यून बंध (Electron deficient bonding) :

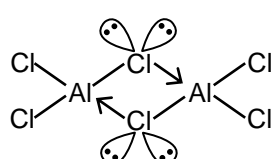
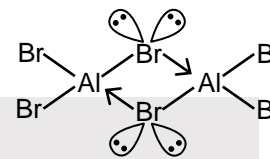
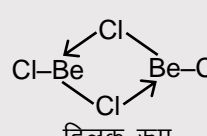
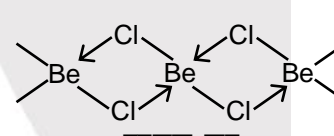
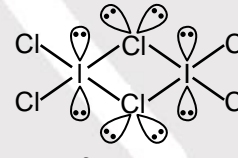
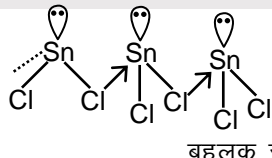
ऐसे बहुत से यौगिक हैं जिनमें सामान्य सहसंयोजी बंध या उपसहसंयोजक बंध जो कि 2c-2e बंध होते हैं (दो केन्द्र दो इलेक्ट्रॉन बंध) के अतिरिक्त कुछ इलेक्ट्रॉन न्यून बंध उपस्थित होते हैं। यह इलेक्ट्रॉन न्यून बंध अनुमान से कम इलेक्ट्रॉन की संख्या रखते हैं। जैसे कि डाइबोरेन ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ),  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ,  $\text{BeH}_2(\text{s})$  तथा सेतु धातु कार्बोनिलों में उपस्थित तीन केन्द्र दो इलेक्ट्रॉन बंध।

$\text{B}_2\text{H}_6$  (डाइबोरेन)  $\Rightarrow$  यह (3 केन्द्र - 2 इलेक्ट्रॉन) बन्ध/(कैला जैसा बन्ध) / (इलेक्ट्रॉन न्यून बन्ध) रखता है।



| यौगिक            | सेतु बंध   | संकरण            | समतलीय/<br>असमतलीय | संरचना |
|------------------|--|------------------|--------------------|--------|
| $B_2H_6$         | $3c - 2e^-$  | $sp^3-s-sp^3$    | असमतलीय            |        |
|                  | <p><math>B_2H_6</math> में 4, 2c-2e बंध तथा 2, 3c-2e बंध है। सेतु बंध शीषस्त बंध की तुलना में लम्बे होता है। शीषस्त बंधों के मध्य कोण, सेतु बंधों के मध्य बंध कोण की तुलना में अधिक होते है। यदि चार शीषस्त बंध समान तल में है तब सेतु बंध लम्बवत् तल में होते है।</p> |                  |                    |        |
| $Al_2H_6$        | $3c - 2e^-$  | $sp^3-s-sp^3$    | असमतलीय            |        |
| $Be_2H_4$        | $3c - 2e^-$  | $sp^2-s-sp^2$    | समतलीय             |        |
| $(BeH_2)_n$      | $3c - 2e^-$  | $sp^3-s-sp^3$    | असमतलीय            |        |
|                  | शीषस्त की अतिरिक्त सभी बंध $3C - 2e^-$ बंध है।   |                  |                    |        |
| $Al_2(CH_3)_6$   | $3c - 2e^-$  | $sp^3-sp^3-sp^3$ | असमतलीय            |        |
|                  |  |                  |                    |        |
| $Al_2(C_6H_5)_6$ | $3c - 2e^-$  | $sp^3-sp^2-sp^3$ | असमतलीय            |        |



| यौगिक                        | सेतु बंध    | संकरण                        | समतलीय/<br>असमतलीय | संरचना  |
|------------------------------|-------------|------------------------------|--------------------|---|
| $\text{Al}_2\text{Cl}_6$     | $3c - 4e^-$ | $sp^3-sp^3-sp^3$             | असमतलीय            |  <p>अष्टक की पूर्ति,<br/>प्रेरक बल है।</p> <p>केवल सहसंयोजक बंध, कोई इलेक्ट्रॉन न्यून बंध<br/>उपस्थित नहीं।</p> |
| $\text{Al}_2\text{Br}_6$     | $3c - 4e^-$ | $sp^3-sp^3-sp^3$             | असमतलीय            |  <p>द्विलक रूप</p>  |
| $\text{Be}_2\text{Cl}_4$     | $3c - 4e^-$ | $sp^2-sp^3-sp^2$             | समतलीय             |  <p>द्विलक रूप</p>  |
| $(\text{BeCl}_2)_n$<br>(टोस) | $3c - 4e^-$ | $sp^3-sp^3-sp^3$             | असमतलीय            |  <p>बहुलक रूप</p>   |
| $\text{I}_2\text{Cl}_6$      | $3c - 4e^-$ | $sp^3d^2-sp^3-$<br>$sp^3d^2$ | समतलीय             |  <p>द्विलक रूप</p>   |
| $\text{SnCl}_2$ (टोस)        | $3c - 4e^-$ | $sp^3-sp^3-sp^3$             | असमतलीय            |  <p>अष्टक की पूर्ति,<br/>प्रेरक बल है।</p> <p>बहुलक रूप</p>   |

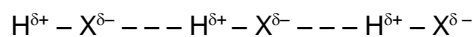


### खण्ड (C) : हाइड्रोजन बन्ध तथा अन्तरआण्विक आकर्षण बल

#### हाइड्रोजन बन्ध :

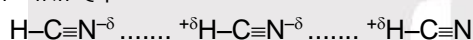
ह्यूगीस, लेटिमार तथा रोडबुश द्वारा खोजा गया।

जब हाइड्रोजन उच्च विद्युतऋणता तत्व 'X' से जुड़ा होता है। साझित इलेक्ट्रॉन युग्म हाइड्रोजन से दूर स्थित होता है। इस प्रकार हाइड्रोजन परमाणु, अन्य परमाणु 'X' की तुलना में उच्च विद्युत धनात्मक हो जाता है। चूंकि यहाँ इलेक्ट्रॉन युग्म का विस्थापन X की ओर होता है। अतः हाइड्रोजन आंशिक धनावेश ग्रहण ( $\delta^+$ ) करता है। जबकि 'X' परमाणु आंशिक ऋणावेश ग्रहण ( $\delta^-$ ) करता है। इसके परिणाम स्वरूप निर्मित ध्रुवीय अणुओं के मध्य स्थिर वैद्युत आकर्षण बल लगता है। जिसे निम्न प्रकार दर्शा सकते हैं।

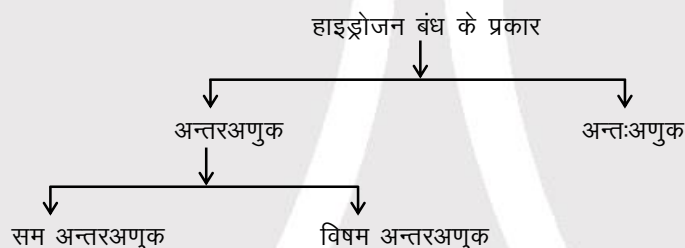


#### H-बन्ध के लिए आवश्यक परिस्थितियाँ :

- हाइड्रोजन, उच्च विद्युतऋणता तत्वों जो से F, O, N द्वारा सहसंयोजक रूप से बंधित होना चाहिए।
- विद्युतऋणता तत्व का आकार छोटा होना चाहिए।  
परमाणु आकार का घटता क्रम:  $N > O > F$   
विद्युतऋणता का घटता क्रम:  $F (4.0) > O (3.5) > N (3.0)$
- हाइड्रोजन बंध की सामर्थ्यता  $\propto$  तत्व की विद्युतऋणता  $\propto \frac{1}{\text{तत्व का परमाणुआकार}}$
- HCN में हाइड्रोजन बंध पाया जाता है, क्योंकि ( $-C \equiv N$ ) त्रिबंध (sp संकरित है) से नाइट्रोजन व कार्बन की विद्युतऋणता अधिक हो जाती है।



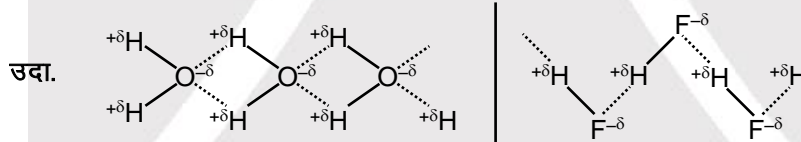
#### H-बंध के प्रकार:



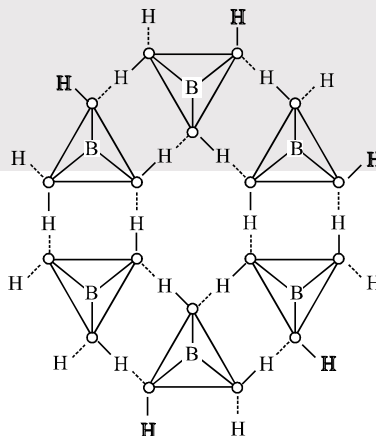
#### (A) अन्तर अणुक हाइड्रोजन बंध :

समान अथवा भिन्न यौगिकों के दो या दो से अधिक अणुओं के मध्य निर्मित हाइड्रोजन बंध अन्तरअणुक हाइड्रोजन बंध है।

- समअन्तर अणुक :** समान यौगिकों के अणुओं के मध्य हाइड्रोजन बन्ध



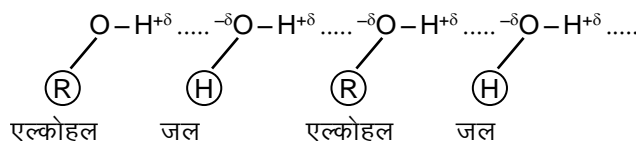
उदा. बोरिक अम्ल





$B(OH)_3$  इकाईयां, ठोस अवस्था में, हाइड्रोजन बंध द्वारा, लगभग, षट्भुजीय सममिति की द्विविमीय परतीय संरचना बनती है। परन्तु परस्पर पर्याप्त दूरी ( $3.18 \text{ \AA}$ ) पर रहती है।

- (ii) **विषम अन्तरअणुक** : हाइड्रोजन बंध विभिन्न यौगिकों के भिन्न-भिन्न अणुओं के मध्य हाइड्रोजन बंध उदाहरण एल्कोहल व जल



(B) **अन्तःअणुक हाइड्रोजन बन्ध** : यह एक ही अणु के अन्दर पाया जाता है।

(i) क्रियात्मक समूह को उच्च विद्युतऋणीय तत्व से बंधित H-परमाणु, समान अणु में निकटतम स्थिति उपस्थित उच्च विद्युतऋणीय तत्व के साथ H-बंध बनाता है।

(ii) इसप्रकार का हाइड्रोजन बंध सामान्यतः कार्बनिक यौगिक में पाया जाता है।

(iii) इसके परिणाम स्वरूप वलय निर्माण होता है। (वलयकरण)

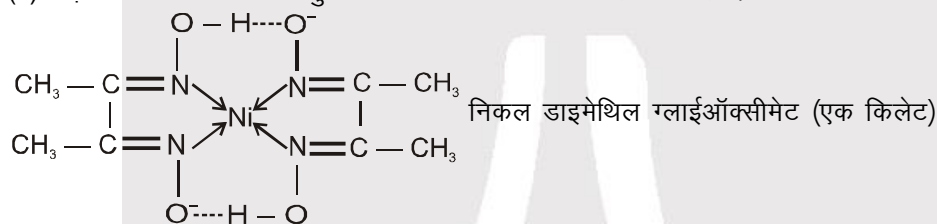
**अन्तःआणविक हाइड्रोजन बन्ध बनने के लिए आवश्यक शर्तें :**

(a) H-बंध के कारण बनने वाला वलय समतल होना चाहियें।

(b) 5- या 6- सदस्य वाला वलय बनना चाहियें।

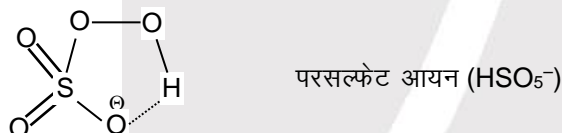
(c) चक्रीय बन्ध बनने में परमाणु के मध्य कम से कम तनाव होना चाहियें।

उदा-1.



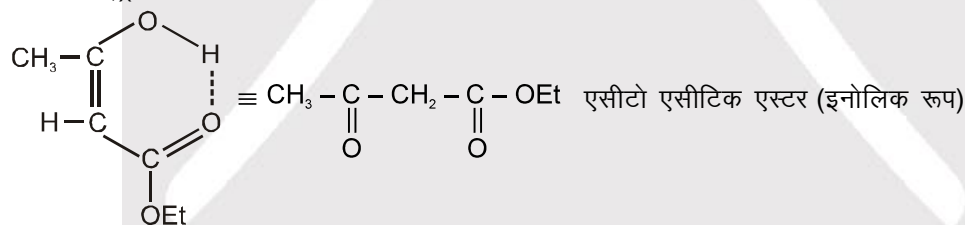
किलेट प्रभाव के अतिरिक्त अन्तः-आणविक हाइड्रोजन बंध के कारण संकुल अधिक स्थायी होता है।

उदा-2.



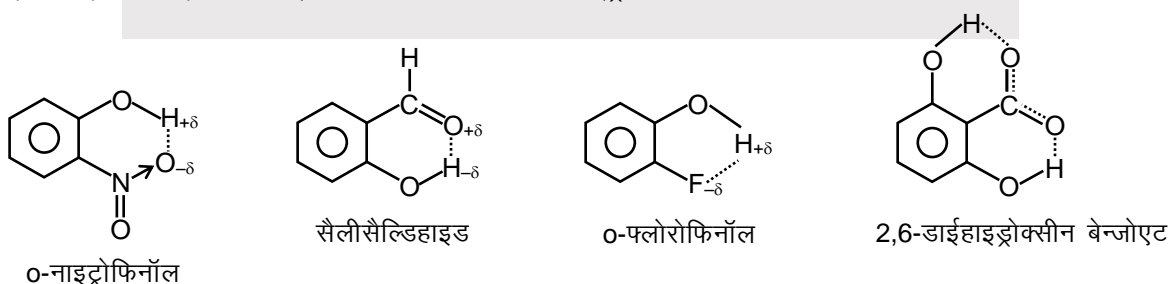
परऑक्सोमोनो सल्फ्यूरिक अम्ल (अर्थात् केरोस अम्ल) का  $K_1$ ,  $K_2$  की तुलना में अधिक होता है। एक हाइड्रोजन ( $H^+$ ) निकलने के पश्चात् परसल्फेट आयन प्राप्त होते हैं। अन्तःआणविक हाइड्रोजन बंध के कारण यह स्थायी होते हैं। अतः द्वितीय हाइड्रोजन को हटाना कठिन होता है।

उदा-3.



एसीटो एसीटिक एस्टर का इनोलिक रूप अन्तःआणविक हाइड्रोजन बंध के कारण स्थायी होता है।

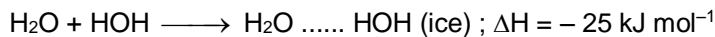
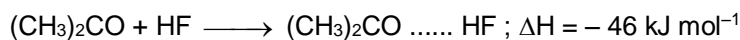
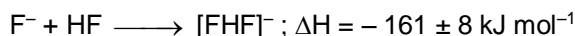
उदा-4.





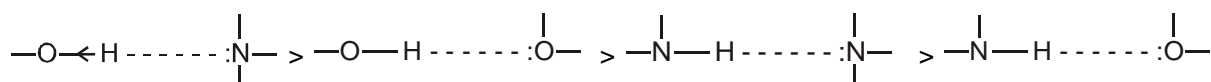
**H-बंध सामर्थ्य :**

सामान्यतः H-बंध सामर्थ्य कम होती है। (5-10 kJ/mol) परन्तु कुछ परिस्थितियों में यह बहुत अधिक होती है। 50 kJ/mol, F परमाणु द्वारा प्रबलतम H बंध बनाया जाता है। ड्यूटेरीयम, H-परमाणु से अधिक विद्युत धनात्मक है। इस कारण यह प्रबल H-बंध बनाता है। H-बंध की सामर्थ्यता की तुलना, सापेक्ष बंध ऊर्जा तथा विभिन्न यौगिकों की ज्यामिति द्वारा निम्न प्रकार की जा सकती है—

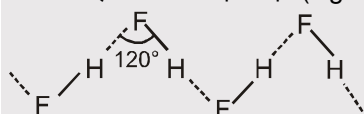


H-बंध का परिमाण, यौगिक की भौतिक अवस्था पर निर्भर करता है H-बंध ठोस अवस्था में प्रबल तथा गैसीय अवस्था में दुर्बलतम होते हैं। इस प्रकार हाइड्रोजन बंध यौगिक के गुणों तथा संरचना को प्रबलता से प्रभावित करता है।

○ H-बंध सामर्थ्यता का क्रम:

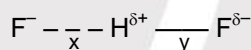


H-बंध, सहसंयोजक बंध से दुर्बल होते हैं। HF में H-बंध एक अणु के F परमाणु तथा अन्य अणु के H-परमाणु को संयोजित करता है। इस प्रकार टेढ़ी मेढ़ी (zig-zag) शृंखला (HF)<sub>n</sub> बनाती है। ठोस तथा द्रव दोनों प्रावस्थाओं दोनों में।



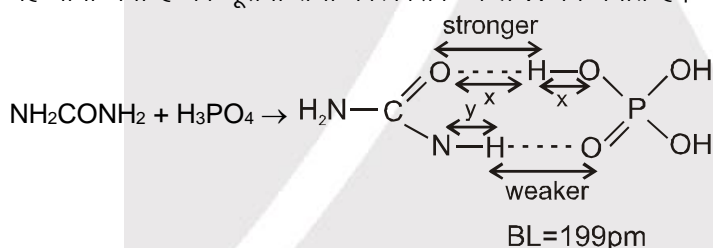
कुछ H-बंध गैस अवस्था में भी अस्तित्व रखते हैं। जोकि चक्रिय (HF)<sub>6</sub> बहुलक, द्विलक (HF)<sub>2</sub> तथा एकलक HF का मिश्रण रखते हैं।

प्रबलतम H-बंध, क्षारीय धातु के हाइड्रोजन क्लोराइड सूत्र M[HF<sub>2</sub>]; KHF<sub>2</sub> में पाया जाता है उदाहरण के लिए एक न्यूट्रोन विवर्तन अध्ययन के साथ X-किरण विवर्तन अध्ययन दर्शाता है की एक सममित ऋणायन पाया जाता है जो की F-H-F की सम्पूर्ण दूरी 2.26 Å रखता है, जो की हाइड्रोजन क्लोराइड फलक में H-F की बंध लम्बाई 0.92Å के तुलनात्मक है।



बंध लम्बाई x = y

यह पाया गया है की यूरीया तथा फास्फोरिक अम्ल H-बंध बनाते हैं।



2 प्रकार के H-बंध हैं।

B.L.OH ⇒ x = 122 pm ;

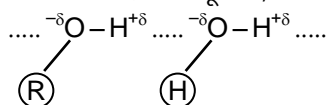
B.L. N-H ⇒ y = 100 pm

**H-बंध का भौतिक गुणों पर प्रभाव :**

(i) विलेयता :

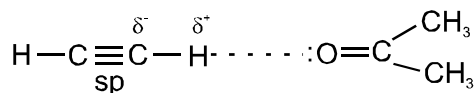
**(A) अन्तर आणविक हाइड्रोजन बंध**

(a) कुछ कार्बनिक (अघुवीय) यौगिक जल में (ध्रुवीय विलायक) में H-बंध के कारण विलय है। उदा. एल्कोहल, एसीटिक अम्ल, जल में विलय अन्य उदाहरण: ग्लूकोस, फ्रक्टोस आदि जल में विलेय



(b) किटोन, ईथर, एल्केन आदि जल में अविलेय है। (H-बंध नहीं है।)

परन्तु एसीटीलीन एसीटोन में विलेय है। H-बंध के कारण।



दोनों व्यक्तिगत रूप से H-बंध नहीं बनाते हैं।  $\text{C}_2\text{H}_2$  जल में अविलय है। क्योंकि जल अणु H-बंध पहले से ही सगुणित रहते हैं।  $\text{C}_2\text{H}_2$  अणुओं द्वारा इन्हे पृथक करण असंभव होता है। इस प्रकार यह  $\text{H}_2\text{O}(l)$  में अविलय है।

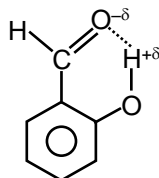
(c) विलेयता का क्रम -  $\text{CH}_3\text{OCH}_3 < \text{CH}_3\text{OH}$

प्राथमिक एमीन > द्वितीयक एमीन > तृतीयक एमीन

**(B) अन्तःअणुक हाइड्रोजन बंध :**

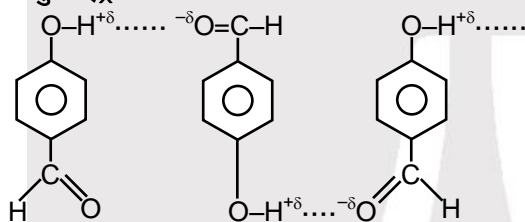
(a) हाइड्रोजन बंध के कारण निर्मित वलय के कारण यह विलेयता में कमी करता है। अतः H-बंध के कारण परमाणु अन्य के लिए मुक्त नहीं रहता है।

(b) यह जल के साथ H-बंध नहीं बनाता है। अतः जल में विलय नहीं है।



सैलिसैल्लीहाइड

**(C) अन्तरअणु हाइड्रोजन बंध**

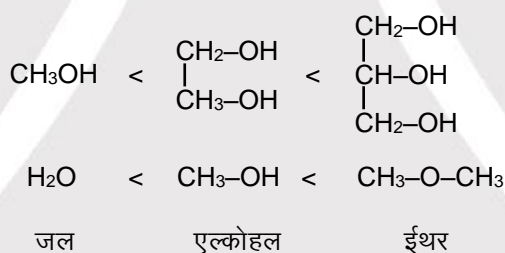


p-हाइड्रोक्सी बेन्जेल्लीहाइड

यह जल के साथ H-बंध बनाता है। अतः यह जल में विलेय है।

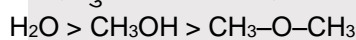
**(ii) श्यानता :**

H-बंध अणुओं को संयोजित करता है। अतः श्यानता बढ़ती है।



**(iii) गलनांक तथा क्वथनांक :**

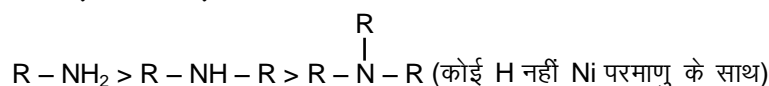
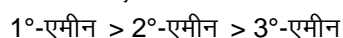
(a) अन्तरअणुक H-बंध के कारण यौगिकों के गलनांक तथा क्वथनांक में वृद्धि होती है।



(b) ट्राईहाइड्रिक एल्कोहल > डाईहाइड्रिक एल्कोहल > मोनोहाइड्रिक एल्कोहल

मोनोकार्बोक्लीक अम्ल, समान अणुभार वाले एल्कोहल की तुलना में प्रबल H-बंध बनाते हैं।

(c) समावयवी एमीन के गलनांक व क्वथनांक का घटता हुआ क्रमः







(d) VA, VIA, VIIA के हाइड्राइडो के क्वथनांक, अणुभार कमी के साथ घटते हैं।

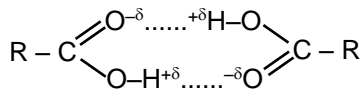
| VA               | VIA              | VIIA | क्वथनांक |   |
|------------------|------------------|------|----------|---|
| NH <sub>3</sub>  | H <sub>2</sub> O | HF   |          | HF > HI > HBr > HCl   |
| PH <sub>3</sub>  | H <sub>2</sub> S | HCl  |          | H <sub>2</sub> O > TeH <sub>2</sub> > SeH <sub>2</sub> > H <sub>2</sub> S |
| AsH <sub>3</sub> | SeH <sub>2</sub> | HBr  |          | NH <sub>3</sub> > SbH <sub>3</sub> > AsH <sub>3</sub> > PH <sub>3</sub>   |
| SbH <sub>3</sub> | TeH <sub>2</sub> | HI   |          |   |

परन्तु H-बंध निर्माण के कारण NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O तथा HF के क्वथनांक में अपवाद स्वरूप वृद्धि होता है।



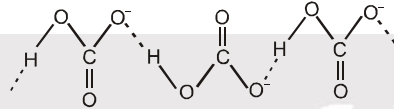
(e) अन्तःअणुक H-बंध वलय निर्माण करते हैं। अतः अणुओं के मध्य केवल वाण्डरवाल बल ही लगते हैं। अतः गलनांक व क्वथनांक में कमी होती है।

(iv) **आण्विक द्रव्यमान** : CH<sub>3</sub>COOH के आण्विक सूत्र का अणुभार दुगना हो जाता है। जिसका कारण अन्तःअणुक H-बंध निर्माण के द्वारा द्विलक निर्माण है।



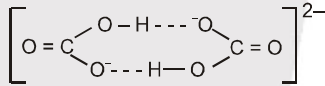
NaHCO<sub>3</sub> तथा KHCO<sub>3</sub> दोनों की क्रिस्टल संरचना H-बंध दर्शाती है परन्तु भिन्न है।

(a) NaHCO<sub>3</sub>, में HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> आयन अनन्त श्रृंखला के रूप में पाये जाते हैं।



(b) KHCO<sub>3</sub>, RbHCO<sub>3</sub>, CsHCO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> द्विलक के रूप में रहते हैं।

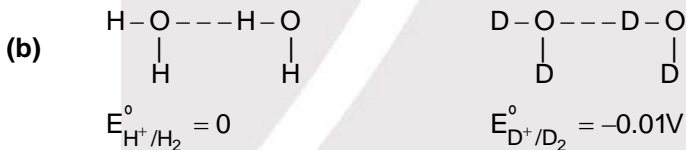
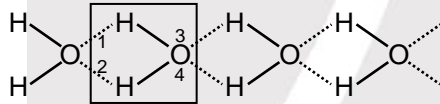
जल में विलेयता का क्रम NaHCO<sub>3</sub> < KHCO<sub>3</sub> < RbHCO<sub>3</sub> < CsHCO<sub>3</sub>



(v) **भौतिक अवस्था** : H<sub>2</sub>O व H<sub>2</sub>S गैस है जबकी

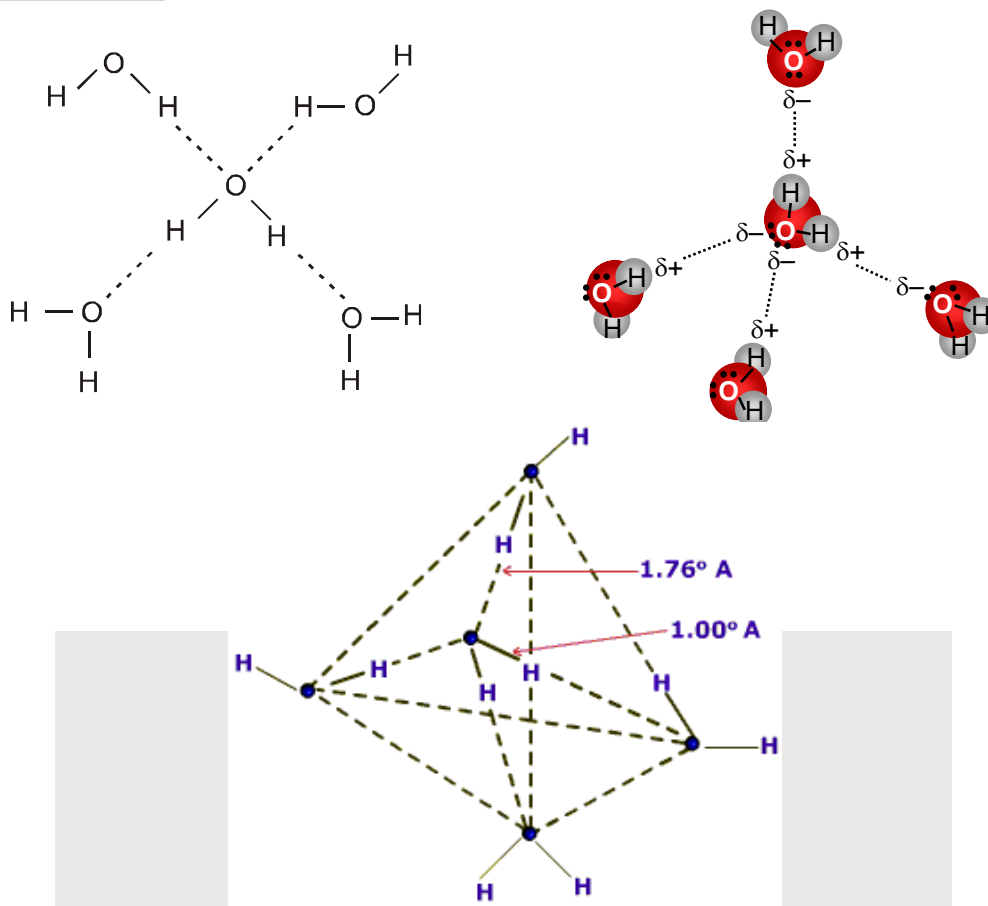
(a) **जल तथा बर्फ** : दोनों H-बंध रखते हैं फिर भी बर्फ का घनत्व जल से कम होता है। खुले पिंजरे समान क्रिस्टल संरचना के कारण, बर्फ का आयतन जल से अधिक होता है। यह H-बंध के द्वारा जल अणुओं के संयोजन द्वारा होता है।

H<sub>2</sub>O (बर्फ) ठोस अवस्था में जल अणु के चारो ओर H-बंध द्वारा चार जल के अणु चतुष्फलकीय रूप से पाये जाते हैं।



D, H की तुलना में प्रबल H-बंध बनाने की सामर्थ्यता रखता है। इस कारण D<sub>2</sub>O अणु अधिक संगुणित होते हैं तथा इसका क्वथनांक H<sub>2</sub>O की तुलना में अधिक होता है।

(c) बर्फ जल पर तैरती है।



1 H<sub>2</sub>O अणु से संयोजित जल अणुओं की संख्या = 4

एक अणु में H-बंधों की संख्या = 2

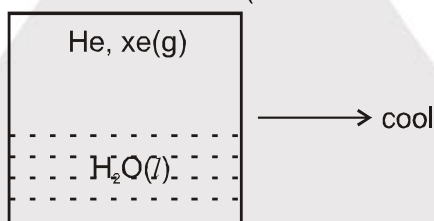
अन्तर अणुक स्थान में वृद्धि होती है। अतः घनत्व में कमी होती है।

**(d) D<sub>2</sub>O(s)**

D<sub>2</sub>O(s) का घनत्व > H<sub>2</sub>O(l) का घनत्व

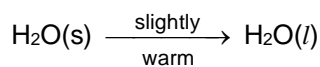
अतः यह H<sub>2</sub>O(l) में नीचे बैठ जाता है। परन्तु D<sub>2</sub>O(l) में तैरता है।

खुली संरचना के कारण बर्फ, कलेथरेट यौगिक बनाता है। (पिंजरे समान यौगिक)



Xe बर्फ द्वारा अवशोषित कर ली जाती है। बर्फ की संरचना में H<sub>2</sub>O अणुओं से निर्मित खुले पिंजरे समान संरचना में Xe(g) अपने बड़े आकार के कारण, बंधित हो जाती है। He(g) छोटे आकार के कारण बंधित नहीं होता है। इस प्रकार के यौगिक कलेथरेट यौगिक कहलाता है।

**(e) 4°C पर जल का घनत्व अधिकतम होता है—**



बर्फ  $T < 4^\circ\text{C}$

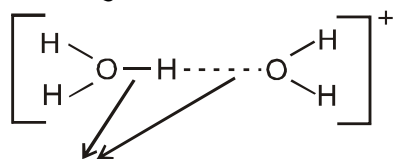
घनत्व कम  $> 0^\circ\text{C}$

तप के इस क्षेत्र में कुछ बर्फ पिघल जाती है तथा यह H<sub>2</sub>O अणु बर्फ के क्रिस्टल संरचना में चले जाते हैं। अतः आयतन में कमी व घनत्व में वृद्धि हो जाती है



4°C पर यह अधिकतम होती है। 4°C से अधिक ताप पर तापीय प्रभाव प्रभावी हो जाता है तथा आयतन वृद्धि होती है व घनत्व कम हो जाता है।

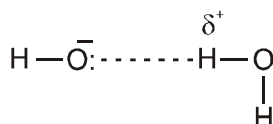
(f) जलयोजित हाइड्रोनियम आयन में H<sub>2</sub>O अणु H-बंध के साथ सूत्र H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> के रूप में रहते हैं। कुछ छोटी इकाईयां H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> भी प्रेक्षित हैं। जहाँ 2H<sub>2</sub>O अणु 3 H-बंध द्वारा बंधित होते हैं।



Bond strength 100-150 kJ/mole

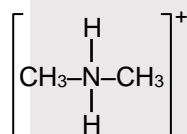
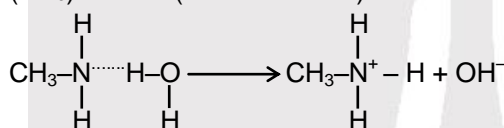
(Proton transfer takes place)

इसी प्रकार H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> आयन भी प्रेक्षित है जो की वास्तव में जलयोजित OH<sup>-</sup> आयन है।



(vi) क्षारीय सामर्थ्यता :

CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N जल के साथ H-बंध बनाते हैं अतः कम जल अपघटन दर्शाते हैं। यह OH<sup>-</sup> आयन देता है जबकि (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> OH<sup>-</sup> (अमोनियम यौगिक) अधिक मात्रा में OH<sup>-</sup> आयन देते हैं। (H-बंध के कारण)



(अमोनियम यौगिक)

कोई हाइड्रोजन परमाणु, नाइट्रोजन से सीधा बंधित नहीं है।

अतः कोई H-बंध नहीं है।

उदा. कौन सा प्रबलतम क्षार है क्यों ?

(a) ट्राईएथिल एमोनियम हाइड्रॉक्साइड [N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]OH

(b) टेट्रा मेथिल अमोनियम हाइड्रॉक्साइड [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>

b अधिक क्षारीय है।

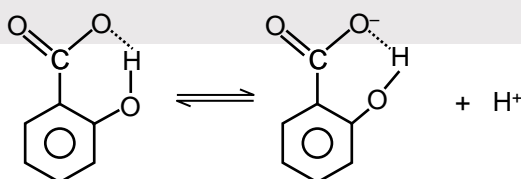


अन्तरअणुक H-बंधक कारण, OH<sup>-</sup> का अधिक कठीनाई से मुक्त करते हैं। यह दुर्बल क्षार है।

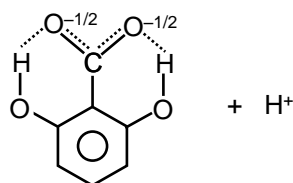
अन्तःअणुक H-बंध के प्रभाव

(i) अम्लीय सामर्थ्य

(a) अन्तः अणुक H-बंधक निर्माण, संयुग्मीक्षार को अतिरिक्त स्थाइत्व प्रदान करता है। अतः अम्ल की अम्लीय सामर्थ्यता अधिक होती है। सैलिसिलिक अम्ल, बेन्जोईक अम्ल की तुलना में तथा 2, 6-डाईहाइड्रोक्सी बेन्जोईक अम्ल सैलिसिलिक अम्ल की तुलना में अधिक अम्लीय है।



संयुग्मी क्षार



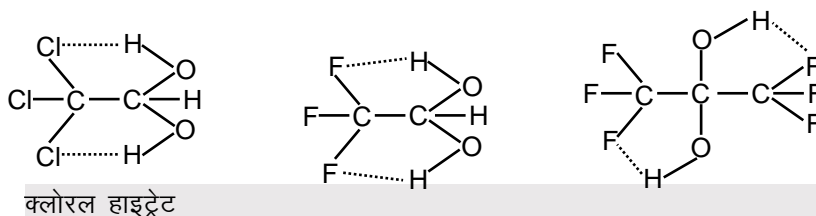
2,6-डाई हाइड्रोक्सीबेन्जीन

(b)  $C_2H_5SH$ ,  $C_2H_5OH$  से अधिक अम्लीय है।  $C_2H_5OH$  में H-बंध बनते हैं। अतः  $H^+$  आयन मुक्त नहीं होते हैं।

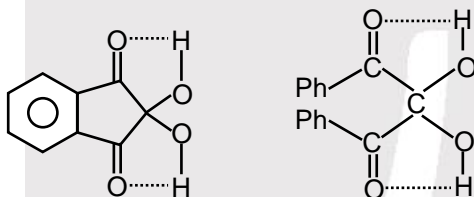
(c) HF, HI की तुलना में कम अम्लीय है। H-F में H-बंध पाया जाता है। अतः  $H^+$  मुक्त नहीं है।

(ii) क्लोरल हाइड्रेट का स्थाईत्व :

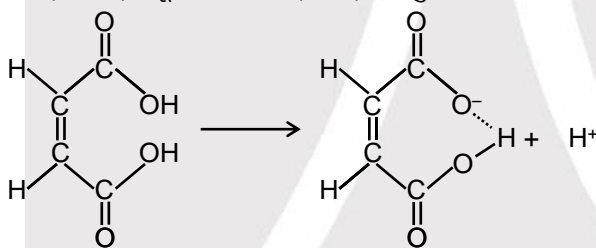
यदि एक परमाणु पर 2 या 2 से अधिक OH समूह उपस्थित हैं। तब यौगिक अस्थायी होता है। (परन्तु क्लोरल हाइड्रेट स्थायी है। (H-बंध के कारण)



क्लोरल हाइड्रेट

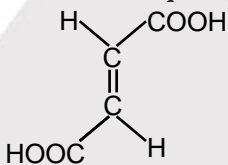


(iii) मैलेइक अम्ल (समपक्ष) फ्यूमेरिक अम्ल (विपक्ष) की तुलना में प्रबल अम्ल है।

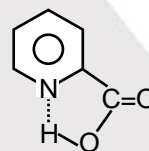


(मैलेइक अम्ल)

मैलेइक अम्ल का स्थायी संयुग्मी क्षार



फ्यूमेरिक अम्ल, (अन्तःअणुक H-बंध नहीं)

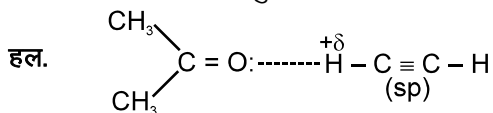


नोट : विभिन्न बंध की सामर्थ्यता का क्रम निम्न है:

आयनिक बंध > सहसंयोजक बंध > धात्विक बंध > हाइड्रोजन बंध > वान्डर वॉल बंध

### Solved Examples

उदा-5.  $C_2H_2$  जल में घुलनशील नहीं होती लेकिन एसीटोन में अधिक घुलनशील है।

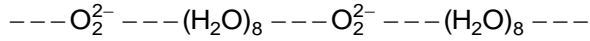




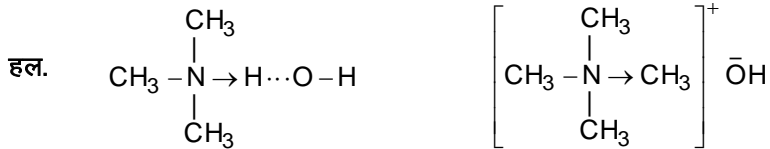
संकरण में % s लक्षण बढ़ता है। जिससे विद्युत ऋणात्मकता बढ़ती है अतः  $C_2H_2$  एसीटोन के O-परमाणु के साथ H-बन्ध का निर्माण करता है और उसमें घुल जाता है। जबकि जल में  $C_2H_2$ ,  $H_2O$  के मध्य बने हाइड्रोजन बन्ध को तोड़ नहीं पाता। अतः  $H_2O$  में  $C_2H_2$  घुलनशील नहीं होती।

**उदा-6.** क्रिस्टलीय सोडियम परॉक्साइड उच्च आर्द्रताग्राही होता है क्यों ?

**हल.**  $Na_2O_2$ , H-बंधन के द्वारा स्थायी हाइड्रेट्स बनाता है।



**उदा-7.** व्याख्या कीजिए कि टेट्रामेथिल अमोनियम हाइड्रॉक्साइड, ट्राइमेथिल अमोनियम हाइड्रॉक्साइड की तुलना में प्रबल क्षार है।



ट्राइमेथिल यौगिक में O-H समूह  $Me_3NH$  समूह से हाइड्रोजन बन्ध बनाता है तथा OH समूह का आयनन अधिक कठिन होता है। अतः यह दुर्बल क्षार है।

टेट्रामेथिल यौगिक में, हाइड्रोजन बन्धन नहीं होता है, इसलिए  $OH^-$  समूह सरलता से आयनित हो जाता है तथा यह अधिक प्रबल क्षार है।

