7
अध्याय

p-ब्लाक के तत्व
The p-Block Elements

पाठ्यनिहित प्रश्न

प्रश्न 1. ट्राइहैलाइडों की अपेक्षा पेंटाहैलाइड अधिक सहसंयोजी क्यों होते हैं?

हल केन्द्रीय परमाणु की जितनी अधिक धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था होगी उसकी ध्रुवण क्षमता उतनी ही अधिक होगी। जिसके कारण केन्द्रीय परमाणु और हैलोजन परमाणु के मध्य बने बन्ध का सहसंयोजी लक्षण बढ़ जाता है। पेन्टाहैलाइड में केन्द्रीय परमाणु + 5 ऑक्सीकरण अवस्था में है जबकि ट्राइहैलाइड में यह + 3 ऑक्सीकरण अवस्था में है। अतः ट्राइहैलाइडों की अपेक्षा से पेन्टाहैलाइड अधिक सहसंयोजी होते है।

प्रश्न 2. वर्ग-15 के तत्वों के हाइड्राइडों में BiH_3 सबसे प्रबल अपचायक क्यों है?

हल वर्ग-15 के सभी तत्वों में Bi परमाणु सबसे बड़ा है। अतः Bi—H आबन्ध दूरी सबसे अधिक और Bi—H बन्ध वियोजन एन्थैल्पी सबसे कम है। यही कारण है कि Bi—H बन्ध, वर्ग के दूसरे हाइड्राइडों की तुलना में आसानी से वियोजित (टूट) हो जाता है जिसके कारण BiH_3 सबसे प्रबलतम अपचायक है।

प्रश्न 3. डाइनाइट्रोजन (N_2) कमरे के ताप पर कम क्रियाशील क्यों है?

हल N≡N बन्ध की उच्च बन्ध एन्थैल्पी के कारण डाइनाइट्रोजन कमरे के ताप पर काफी अक्रिय है।

प्रश्न 4. अमोनिया की लब्धि को बढ़ाने के लिये आवश्यक स्थितियों का वर्णन कीजिए।

हल व्यापक स्तर पर अमोनिया हैबर प्रक्रम द्वारा बनाई जाती है।

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

ला-शातेलिए नियम के अनुसार उच्च दाब अमोनिया निर्मित करने के लिए अनुकूल होता है। अमोनिया उत्पादन के लिए अन्य अनुकूलतम परिस्थितियाँ निम्न प्रकार हैं

(i) ताप लगभग 700 K

(ii) दाब 200 वायुमण्डलीय दाब या 200×10^5 Pa

(iii) उत्प्रेरक आयरन ऑक्साइड

(iv) वर्धक मोलिबिडनम, MO या K_2O तथा Al_2O_3

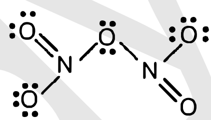
प्रश्न 5. **Cu^{2+} विलयन के साथ अमोनिया कैसे क्रिया करती है?**

हल जब अमोनिया, (जलीय विलयन अमोनियम हाइड्रॉक्साइड है) Cu^{2+} आयनों के विलयन से क्रिया करती है तो टेट्राऐमीन कॉपर (II) आयन नामक संकर बनने के कारण गहरा नीला विलयन प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{नीला}}{Cu^{2}(aq)} + 4NH_3(aq) \longrightarrow \underset{\text{गहरा नीला}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)}$$

प्रश्न 6. **N_2O_5 में नाइट्रोजन की सहसंयोजकता क्या है?**

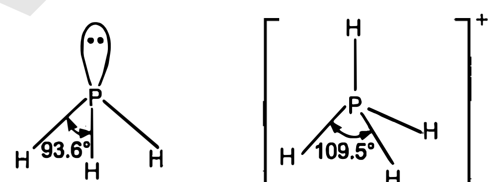
हल N_2O_5 की आकृति इस प्रकार है।



क्योंकि N परमाणु के पास 4 साझे के इलेक्ट्रॉन युग्म है, अतः इसकी सहसंयोजकता 4 है।

प्रश्न 7. **PH_3 से PH_4^+ का आबन्ध कोण अधिक है क्यों?**

हल PH_3 तथा PH_4^+ दोनों में फॉस्फोरस परमाणु sp^3- संकरित है। PH_4^+ में चार बन्धन युग्म हैं जबकि PH_3 में तीन बन्धन युग्म तथा एक एकाकी युग्म है। PH_3 में एकाकी और बन्धन युग्म के मध्य प्रतिकर्षण के कारण बन्धन कोण 109.5° से कम होता है।



PH_3 (पिरैमिडीय) PH_4^+ (चतुष्फलकीय)

evidyarthi

प्रश्न 8. **क्या होता है जब श्वेत फॉस्फोरस को CO_2 के अक्रिय वातावरण में सान्द्र कॉस्टिक सोडा विलयन के साथ गर्म करते हैं?**

हल श्वेत फॉस्फोरस को CO_2 के अक्रिय वातावरण में सान्द्र कॉस्टिक सोडा विलयन के साथ गर्म करने पर PH_3 (फॉस्फीन) उत्पन्न होती है।

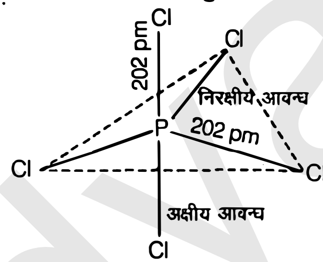
$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \longrightarrow \underset{\text{फॉस्फीन}}{PH_3\uparrow} + \underset{\text{सोडियम हाइपोफॉस्फाइट}}{3NaH_2PO_2}$$

प्रश्न 9. **क्या होता है जब PCl_5 को गर्म करते हैं?**

हल PCl_5 में 5 P—Cl बन्ध है जिसमें तीन निरक्षीय P—Cl आबन्ध (लम्बे) तथा दो अक्षीय आबन्ध छोटे हैं। दोनों अक्षीय आबन्ध, निरक्षीय आबन्धों से बड़े होते हैं क्योंकि निरक्षीय आबन्ध युग्मों की तुलना में अक्षीय आबन्ध युग्मों पर अधिक प्रतिकर्षण होता है। जब PCl_5 को गर्म किया जाता है तो कम स्थायी दोनों अक्षीय आबन्ध टूट जाते हैं तथा PCl_3 बनता है।

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

हल्का गर्म करने पर PCl_5 उर्ध्वपातित हो जाता है परन्तु अधिक गर्म करने से वियोजित हो जाता है।



PCl_5 का संरचना आरेख

प्रश्न 10. **PCl_5 की भारी जल में जल-अपघटन अभिक्रिया का सन्तुलित समीकरण लिखिए।**

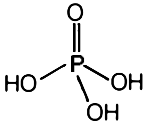
हल

$$PCl_5 + D_2O \longrightarrow POCl_3 + 2DCl$$
$$POCl_3 + 3D_2O \longrightarrow D_3PO_4 + 3DCl$$
$$\overline{\underset{\text{फॉस्फोरस पेन्टा क्लोराइड}}{PCl_5} + \underset{\text{भारी जल}}{4D_2O} \longrightarrow \underset{\text{ड्यूटीरियों फॉस्फोरिक अम्ल}}{D_3PO_4} + \underset{\text{ड्यूटीरियम क्लोराइड}}{5DCl}}$$

evidyarthi

प्रश्न 11. H_3PO_4 **की क्षारकता क्या है?**

हल H_3PO_4 का संरचना आरेख निम्न प्रकार है



संरचना से साफ है कि इसमें 3 P—OH आबन्ध हैं जो जलीय विलयन में आयनित होकर तीन H^+ आयन प्रतिअणु देते हैं अतः H_3PO_4 की क्षारकता तीन है।

$$\underset{\text{ऑर्थोफॉस्फोरिक अम्ल}}{H_3PO_4} \xrightleftharpoons{H_2O} 3H^+ + PO_4^{3-}$$

प्रश्न 12. **क्या होता है जब** H_3PO_3 **को गर्म करते हैं?**

हल H_3PO_3 में P की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है (माध्यमिक ऑक्सीकरण अवस्था)। अतः जब आर्थोफॉस्फोरस अम्ल को गर्म किया जाता है तो यह असमानुपातित होकर आर्थोफॉस्फोरिक अम्ल (या फॉस्फोरिक अम्ल) तथा फॉस्फीन देता है।

$$\underset{\text{आर्थोफॉस्फोरस अम्ल}}{4H_3\overset{+3}{P}O_3} \xrightarrow{\text{गर्म}} \underset{\text{फॉस्फोरिक अम्ल}}{3H_3\overset{+5}{P}O_4} + \underset{\text{फॉस्फीन}}{\overset{-3}{P}H_3}$$

eVidyarthi

प्रश्न 13. सल्फर के महत्वपूर्ण स्रोतों को सूचिबद्ध कीजिए।

हल सल्फर की उपलब्धता तथा स्रोत भूपर्पटी में सल्फर की उपलब्धता केवल 0.03 से 0.1% है। संयुक्त अवस्था में निम्न रूपों में पाई जाती है

(i) सल्फेटों के रूप में, **उदाहरण**, जिप्सम ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), एप्सम लवण ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), बेराइट ($BaSO_4$)

(ii) सल्फाइडों के रूप में, **उदाहरण**, गेलेना (PbS), यशद ब्लैंड (ZnS), कॉपर पाइराइट ($CuFeS_2$)

सल्फर की सूक्ष्म मात्रा ज्वालामुखी में हाइड्रोजन सल्फाइड के रूप में पाई जाती है। कार्बनिक पदार्थों जैसे–अंडे, प्रोटीन, लहसुन, प्याज, सरसों, बाल तथा ऊन में सल्फर होती है।

प्रश्न 14. वर्ग-16 के तत्वों के हाइड्राइडों के तापीय स्थायित्व के क्रम को लिखिये।

हल वर्ग-16 के तत्वों के हाइड्राइडों का तापीय स्थायित्व H—*E* आबन्ध वियोजन एन्थैल्पी के अनुक्रमानुपाती होता है। वर्ग में नीचे जाने पर, आबन्ध वियोजन एन्थैल्पी घटती है क्योंकि आबन्ध लम्बाई बढ़ती है। अतः आबन्ध वियोजन एन्थैल्पी का घटता हुआ क्रम निम्न है

$$H_2O > H_2S > H_2Se > H_2Te > H_2Po$$

तापीय स्थायित्व का क्रम भी इसी प्रकार है।

प्रश्न 15. H_2O द्रव तथा H_2S गैस क्यों है?

हल H (2.1) और O (3.5) की विद्युतऋणात्मकताओं में अन्तर, H (2.1) और S (2.5) की विद्युतऋणात्मकताओं में अन्तर से अधिक है अतः O—H बन्ध S—H बन्ध के अपेक्षाकृत अधिक ध्रुवीय है। यही कारण है कि हाइड्रोजन बन्ध H_2O अणुओं के बीच पाया जाता है लेकिन H_2S में यह अनुपस्थित है। इस प्रकार अपेक्षाकृत मजबूत अन्तराअणुक बलों के कारण H_2O द्रव रूप में तथा कमजोर (दुर्बल) वांडरवाल्स बलों के कारण H_2S गैस रूप में पाई जाती है।

```
H—O - - - H—O - - - H—O - - -
  |         |         |
  H         H         H
```

प्रश्न 16. निम्नलिखित में से कौन-सा तत्व ऑक्सीजन के साथ सीधे अभिक्रिया नहीं करता है? Zn, Ti, Pt, Fe

हल प्लेटिनम

eVidyarthi

प्रश्न 17. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए।

(i) $C_2H_4 + O_2 \longrightarrow$ (ii) $4\,Al + 3\,O_2 \longrightarrow$

हल (i) $\underset{\text{एथीन}}{C_2H_4} + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O$

(ii) $4\,Al + 3\,O_2 \longrightarrow \underset{\text{ऐलुमिनियम ऑक्साइड}}{2\,Al_2O_3}$

प्रश्न 18. O_3 एक प्रबल ऑक्सीकारक की तरह क्रिया क्यों करती है?

हल O_3 एक प्रबल ऑक्सीकारक है क्योंकि यह आसानी से नवजात ऑक्सीजन मुक्त करती है।

$$\underset{\text{ओजोन}}{O_3} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{डाइऑक्सीजन}}{O_2} + \underset{\text{नवजात ऑक्सीजन}}{[O]}$$

प्रश्न 19. O_3 का मात्रात्मक आकलन कैसे किया जाता है?

हल जब ओजोन, बोरेट बफर (उभय प्रतिरोधी), (pH 9.2) युक्त उभय प्रतिरोधित पोटैशियम आयोडाइड विलयन के आधिक्य से अभिक्रिया करती है तो आयोडीन मुक्त होती है। जिसका मानक सोडियम थायोसल्फेट विलयन के साथ अनुमापन किया जा सकता है। यह O_3 गैस के आकलन की मात्रात्मक विधि हैं।

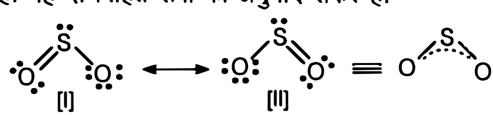
प्रश्न 20. तब क्या होता है जब सल्फर डाइऑक्साइड को Fe(III) लवण के जलीय विलयन में से प्रवाहित करते हैं?

हल जब SO_2, Fe(III) (फेरिक लवण) के जलीय विलयन में प्रवाहित की जाती है तो इसका अपचयन Fe (II) (फेरस लवण) में हो जाता है। यहाँ SO_2 एक अपचायक का कार्य करती है।

$$\underset{\substack{\text{फेरिक आयन} \\ \text{(ऑक्सीकारक)}}}{2Fe^{3+}} + \underset{\text{(अपचायक)}}{SO_2} + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{फेरस आयन}}{2Fe^{2+}} + SO_4^{2-} + 4H^+$$

प्रश्न 21. दो S—O आबन्धों की प्रकृति पर टिप्पणी कीजिए जो SO_2 अणु बनाते हैं क्या SO_2 अणु के ये दोनों S—O आबन्ध समतुल्य हैं?

हल SO_2 अणु में दोनों S—O बन्धों की प्रकृति सहसंयोजी है। दोनों की आबन्ध लम्बाई (143 pm) समान है। यह दो विहित रूपों का अनुनाद संकर है।



eVidyarthi

प्रश्न 22. SO_2 **की उपस्थिति का पता कैसे लगाया जाता है?**

हल यह तीखी गंध वाली रंगहीन गैस है। इसकी उपस्थिति का पता निम्न दो परीक्षणों द्वारा किया जाता है।

(i) यह अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट (VII) विलयन को रंगहीन कर देती है।

$$5\,SO_2 + \underset{\text{बैंगनी}}{2MnO_4^-} + 2H_2O \longrightarrow 5\,SO_4^{2-} + 4H^+ + \underset{\text{रंगहीन}}{2Mn^{2+}}$$

(ii) यह अम्लीय पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन का रंग नारंगी से हरा कर देती है।

$$3\,SO_2 + \underset{\text{नारंगी}}{Cr_2O_7^{2-}} + 2H^+ \longrightarrow 3\,SO_4^{2-} + \underset{\text{हरा}}{2Cr^{3+}} + H_2O$$

प्रश्न 23. उन तीन क्षेत्रों का उल्लेख कीजिए जिनमें H_2SO_4 **महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाता है।**

हल H_2SO_4 **के उपयोग**

(i) इसका उपयोग वर्णकों, प्रलेपों तथा रंजकों के मध्यवर्त्तियों के उत्पादन में किया जाता है।

(ii) यह पेट्रोलियम के शोधन में प्रयोग किया जाता है।

(iii) इसका उपयोग उर्वरकों के उत्पादन में किया जाता है।

प्रश्न 24. संस्पर्श प्रक्रम द्वारा H_2SO_4 **की मात्रा में वृद्धि करने के लिए आवश्यक परिस्थितियों को लिखिए।**

हल सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में V_2O_5 उत्प्रेरक की उपस्थिति में, ऑक्सीजन द्वारा SO_2 गैस का SO_3 में उत्प्रेरकी ऑक्सीकरण, मूल पद है।

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \underset{720K,\ 2bar}{\overset{V_2O_5}{\rightleftharpoons}} 2\,SO_3(g); \qquad \Delta_rH^\circ = -196.6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

यह अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी तथा उत्क्रमणीय है एवं अग्र अभिक्रिया में आयतन में कमी आती है। अतः ले-शातेलिए सिद्धान्त के अनुसार **निम्न ताप और उच्च दाब** अग्र अभिक्रिया में सहायक है लेकिन ताप बहुत कम नहीं होना चाहिये वरना अभिक्रिया की गति धीमी हो जायेगी।

वास्तव में H_2SO_4 का निर्माण 720 K ताप, 2 bar दाब और उत्प्रेरक V_2O_5 की उपस्थिति में किया जाता है।

प्रश्न 25. जल में H_2SO_4 **के लिए** $K_{a_2} << K_{a_1}$ **क्यों हैं?**

हल H_2SO_4 एक प्रबल अम्ल है जल में घुलने पर यह आसानी से H_3O^+ आयन देता है। अतः K_{a_1} का मान बहुत अधिक है। परन्तु HSO_4^- आयन में अनुनादी स्थायित्व अधिक है। अतः, दूसरा H_3O^+ आयन मुश्किल से प्राप्त होता है। जिसके कारण K_{a_1} का मान बहुत कम होता है। अतः ($K_{a_2} << K_{a_1}$)

जलीय विलयन में सल्फ्यूरिक अम्ल का आयनन दो चरणों में होता है

(a) $H_2SO_4\,(aq) + H_2O\,(l) \longrightarrow H_3O^+\,(aq) + HSO_4^-\,(aq);$

(K_{a_1} = बहुत अधिक > 10)

(b) $HSO_4^-\,(aq) + H_2O\,(l) \longrightarrow H_3O^+\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq);$

$(K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-2})$

प्रश्न 26. आबन्ध वियोजन एन्थैल्पी, इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी तथा जलयोजन एन्थैल्पी जैसे प्राचलों को महत्व देते हुए F_2 तथा Cl_2 की ऑक्सीकारक क्षमता की तुलना कीजिए।

हल F_2 तथा Cl_2 के तुलनात्मक परमाण्विक गुण

(यूनिट = kJ mol^{-1})	$\Delta_{\text{आबन्ध वियोजन}}H$	$\Delta_{\text{इलेक्ट्रॉन लब्धि}}H$	$\Delta_{\text{जलयोजन}}H$
F_2	158.8	–333	515
Cl_2	242.6	–349	381

उपरोक्त आँकड़ों से स्पष्ट है कि आबन्ध वियोजन एन्थैल्पी तथा इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी के मान क्लोरीन के लिए उच्च हैं लेकिन जलयोजन एन्थैल्पी का मान फ्लुओरीन के लिए बहुत उच्च है। यह दोनों के प्रभावों की क्षतिपूर्ति करता है। यह मान ही फ्लुओरीन को क्लोरीन की तुलना में प्रबल ऑक्सीकारक बनाता है।

$$\frac{1}{2}X_2\,(g) \xrightarrow{\frac{1}{2}\Delta_{\text{वियोजन}}H^\circ} X\,(g) \xrightarrow{\Delta_{\text{इले० लब्धि}}H^\circ} X^-(g) \xrightarrow{\Delta_{\text{जलयोजन}}H^\circ} X^-(aq)$$

हैलोजनों की तुलनात्मक ऑक्सीकारक सामर्थ्य को उनकी जल के साथ अभिक्रिया से और अधिक समझा जा सकता है।

$$2\,F_2\,(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4H^+\,(aq) + 4F^-\,(aq) + O_2(g)$$

$$Cl_2\,(g) + H_2O\,(l) \longrightarrow HCl(aq) + HOCl\,(aq)$$

प्रश्न 27. दो उदाहरणों द्वारा फ्लुओरीन के असामान्य व्यवहार को दर्शाइये।

हल फ्लुओरीन के दो असामान्य व्यवहार इस प्रकार हैं

1. यह केवल एकमात्र ऑक्सी-अम्ल बनाती है जबकि अन्य हैलोजन अनेक ऑक्सी-अम्ल बनाते हैं।
2. प्रबल हाइड्रोजन बन्ध के कारण हाइड्रोजन फ्लुओराइड (HF) द्रव है (क्वथनांक 293 K) जबकि दूसरे हाइड्रोजन हैलाइड गैस हैं।

प्रश्न 28. समुद्र कुछ हैलोजन का मुख्य स्रोत है। टिप्पणी कीजिए।

हल समुद्री पानी में सोडियम पोटैशियम, मैग्नीशियम तथा कैल्सियम के क्लोराइड, ब्रोमाइड तथा आयोडाइड उपस्थित होते हैं। वास्तव में यह मुख्यतः सोडियम क्लोराइड विलयन (द्रव्यमान द्वारा

2.5%) है। कुछ समुद्री जीवों के तंत्र में आयोडीन होती है। बहुत से समुद्री पादपों में 0.5% आयोडीन तथा चिली साल्टपीटर में 0.2% तक सोडियम आयोडेट पाया जाता है। शुष्क समुद्री निक्षेपों में NaCl तथा कार्नेलाइट ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) जैसे यौगिक उपस्थित होते हैं।

प्रश्न 29. Cl_2 की विरंजक क्रिया का कारण बताइये।

हल क्लोरीन की विरंजन क्रिया ऑक्सीकरण के कारण है। जब क्लोरीन जल से क्रिया करती है तो यह नवजात ऑक्सीजन देती है जो रंगीन पदार्थों को विरंजित करती है।

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + [O]$$

$$\text{रंगीन पदार्थ} + [O] \longrightarrow \text{रंगहीन पदार्थ}$$

क्लोरीन का विरंजक प्रभाव स्थायी होता है। यह नमी की उपस्थिति में वानस्पतिक अथवा कार्बनिक पदार्थों को विरंजित करती है।

प्रश्न 30. उन कुछ विषैली गैसों के नाम बताइये जो क्लोरीन गैस से बनाई जाती है।

हल (i) फॉस्जीन ($COCl_2$)

(ii) अश्रुगैस (CCl_3NO_2)

(iii) मस्टर्ड गैस ($ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$)

प्रश्न 31. I_2 की अपेक्षा ICl अधिक क्रियाशील क्यों है?

हल ICl में उपस्थित, I—Cl आबन्ध, I_2 में उपस्थित I—I आबन्ध की तुलना में दुर्बल होते हैं। अतः ICl, I_2 की तुलना में अधिक क्रियाशील है।

प्रश्न 32. हीलियम को गोताखोरी के उपकरणों में उपयोग क्यों किया जाता है?

हल रूधिर में बहुत कम विलेयता के कारण हीलियम का उपयोग गोताखोरी के उपकरणों में किया जाता है।

प्रश्न 33. निम्नलिखित समीकरण को सन्तुलित कीजिए

$$XeF_6 + H_2O \longrightarrow XeO_2F_2 + HF$$

हल $XeF_6 + 2H_2O \longrightarrow XeO_2F_2 + 4HF$

प्रश्न 34. रेडॉन के रसायन का अध्ययन करना क्यों कठिन है?

हल रेडॉन अति लघु अर्द्ध-आयु (3.82 दिन) वाला एक रेडियोधर्मी तत्व है। अतः इसके रसायन का अध्ययन करना कठिन है।

अभ्यास

प्रश्न 1. **वर्ग-15 के तत्वों के सामान्य गुणधर्मों को उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्था, परमाण्विक आकार, आयनन एन्थैल्पी तथा विद्युतऋणात्मकता के सन्दर्भ में विवेचना कीजिए।**

हल **वर्ग-15 के तत्वों के सामान्य गुणधर्म**

(i) **इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** इन तत्वों के संयोजी कोश का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ns^2np^3 होता है। इन तत्वों के s-कक्षक पूर्णतया भरे होते हैं तथा p-कक्षक अर्द्धभरित होते हैं जो इनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को अतिरिक्त स्थायित्व देते हैं।

उदाहरण नाइट्रोजन $({}_7N) = [He]\,2s^2 2p^3$

फॉस्फोरस $({}_{15}P) = [Ne]\,3s^2 3p^3$

आर्सेनिक $({}_{33}As) = [Ar]\,3d^{10} 4s^2 4p^3$

ऐन्टिमनी $({}_{51}Sb) = [Kr]\,4d^{10} 5s^2 5p^3$

बिस्मथ $({}_{83}Bi) = [Xe]\,4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$

(ii) **ऑक्सीकरण अवस्थाएँ** इन तत्वों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ, –3, + 3 तथा +5 हैं। आकार तथा धातु लक्षणों में वृद्धि के कारण वर्ग में नीचे की ओर जाने पर –3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने की प्रवृत्ति घटती है। वास्तव में Bi –3 ऑक्सीकरण अवस्था में शायद ही कोई यौगिक बनाता हो।

वर्ग में नीचे जाने पर + 5 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व घटता है। जबकि +3 ऑक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व में वृद्धि होती है। (अक्रिय युग्म प्रभाव के कारण)। ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया करने पर नाइट्रोजन + 1, + 2, + 4 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ भी प्रदर्शित करती है। फॉस्फोरस भी कुछ ऑक्सीअम्लों में, + 1 तथा + 4 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करता है।

(iii) **परमाणु आकार** वर्ग में नीचे जाने पर सहसंयोजक तथा आयनी (किसी एक विशेष अवस्था में) त्रिज्याओं के आकार में वृद्धि होती है। N से P तक सहसंयोजक त्रिज्या में विचारणीय वृद्धि होती है। केवल As से Bi तक सहसंयोजक त्रिज्या में बहुत कम वृद्धि प्रेक्षित होती है। यह भारी सदस्यों से पूर्ण भरे d तथा/या f कक्षकों की उपस्थिति के कारण है।

(iv) **आयनन एन्थैल्पी** वर्ग में नीचे जाने पर आयनन एन्थैल्पी परमाण्विक आकार में लगातार वृद्धि के कारण घटती है। अर्द्धभरित p-कक्षीय इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के अतिरिक्त स्थायित्व एवं छोटे आकार के कारण संगत आवर्तों में वर्ग संख्या 15 के तत्वों की आयनन एन्थैल्पी, वर्ग-14 के तत्वों की अपेक्षा बहुत अधिक है। विभिन्न आयनन एन्थैल्पियों का आपेक्षित क्रम निम्न प्रकार है

$$\Delta_i H_1 < \Delta_i H_2 < \Delta_i H_3$$

(v) **विद्युतऋणात्मकता** सामान्यतः वर्ग में नीचे जाने पर परमाण्विक आकार में वृद्धि के साथ विद्युतऋणात्मकता का मान घटता है। हालाँकि भारी तत्वों में यह अन्तर बहुत अधिक नहीं है।

प्रश्न 2. नाइट्रोजन की क्रियाशीलता फॉस्फोरस से भिन्न क्यों है?

हल नाइट्रोजन द्विपरमाणुक रूप में पाया जाता है। नाइट्रोजन के दो परमाणुओं के बीच त्रिबन्ध (N≡N) की उपस्थिति के कारण इसकी आबन्ध वियोजन एन्थैल्पी ($941.4\ kJmol^{-1}$) अधिक है। इस प्रकार नाइट्रोजन अपने तत्व रूप में अक्रिय है।

इसके विपरीत फॉस्फोरस (श्वेत या पीला) P_4 अणु से बना होता है क्योंकि N≡N त्रिबन्ध की अपेक्षा ($941.4\ kJmol^{-1}$), P—P एकल बन्ध काफी दुर्बल ($213\ kJmol^{-1}$) होता है। अतः फॉस्फोरस, नाइट्रोजन की अपेक्षा बहुत अधिक क्रियाशील है।

प्रश्न 3. वर्ग -15 के तत्वों की रासायनिक क्रियाशीलता की प्रवृत्ति की विवेचना कीजिए।

हल वर्ग 15 के तत्वों की रासायनिक क्रियाशीलता में क्रमिक परिवर्तन निम्न है

(i) **ऑक्सीकरण अवस्थाएँ** प्रश्न (1) का उत्तर देखें।

(ii) **हाइड्रोजन के प्रति क्रियाशीलता** ये सभी तत्व EH_3 प्रकार के हाइड्राइड बनाते हैं। जहाँ, E = N, P, As, Sb हैं।

(a) हाइड्राइडों का ऊष्मीय स्थायित्व वर्ग में नीचे जाने पर घटता है।

(b) हाइड्राइडों का अपचायी गुण वर्ग में नीचे जाने पर बढ़ता है।

(c) हाइड्राइडों की क्षारकता वर्ग में नीचे जाने पर घटती है।

(d) NH_3 का क्वथनांक हाइड्रोजन आबन्ध के कारण PH_3 से अधिक है। दूसरे हाइड्राइडों के क्वथनांक PH_3 से BiH_3 तक बढ़ते हैं।

हल्के तत्व जैसे नाइट्रोजन E_2H_4 प्रकार के हाइड्राइड भी बनाता हैं (**उदाहरण**–N_2H_4)

(iii) **हैलोजन के प्रति क्रियाशीलता** वर्ग-15 के सभी तत्व EX_3 तथा EX_5 श्रेणी के हैलाइड बनाते हैं।

(a) NBr_3 और NI_3 को छोड़कर सभी EX_3 तथा EX_5 श्रेणी के हैलाइड स्थायी तथा पिरैमिडीय हैं। इनका जल द्वारा जल अपघटन हो जाता है।

(b) N को छोड़कर इस वर्ग के सभी तत्व EX_5 श्रेणी के हाइड्राइड बनाते हैं, इनकी संरचना sp^3d -संकरण के साथ त्रिसमनताक्ष द्विपिरैमिडी होती है।

(iv) **ऑक्सीजन के प्रति क्रियाशीलता** ये सभी तत्व दो प्रकार के ऑक्साइड E_2O_3 तथा E_2O_5 बनाते हैं। हालाँकि नाइट्रोजन $p\pi-p\pi$ बहुआबन्ध बनाने की प्रवृत्ति के कारण विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं (+1 से +5) के अनेक ऑक्साइड बनाती है।

(उदाहरण N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4, N_2O_5।)

E_2O_5 की अम्लीयता E_2O_3 से अधिक होती है। ऑक्साइडों का अम्लीय गुण वर्ग के नीचे जाने पर घटता है।

प्रश्न 4. NH_3 हाइड्रोजन बन्ध बनाती है। परन्तु PH_3 नहीं बनाती क्यों?

हल N तथा P की विद्युतऋणात्मकताओं के मान क्रमश : N = 3.0, P = 2.1, H = 2.1 है।

नाइट्रोजन और हाइड्रोजन की विद्युतऋणात्मकताओं में अपेक्षाकृत अधिक अन्तर होने से इनके बीच बने सहसंयोजी बन्ध की प्रकृति ध्रुवीय है। यही कारण है कि NH_3 अणुओं के बीच H-आबन्ध बनता है।

फॉस्फोरस तथा हाइड्रोजन की विद्युतऋणात्मकताएँ समान हैं यही कारण है कि P—H सहसंयोजी बन्ध अध्रुवीय होता है। अतः PH_3 अणुओं के बीच H-आबन्ध नहीं बनते हैं।

प्रश्न 5. प्रयोगशाला में नाइट्रोजन कैसे बनाते हैं? संपन्न होने वाली अभिक्रिया की रासायनिक समीकरणों को लिखिए।

हल नाइट्रोजन गैस बनाने की प्रयोगशाला विधि

1. प्रयोगशाला में डाइनाइट्रोजन बनाने के लिए अमोनियम क्लोराइड के जलीय विलयन की सोडियम नाइट्राइट के साथ अभिक्रिया कराई जाती है।

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

इस अभिक्रिया में थोड़ी मात्रा में NO तथा HNO_3 भी बनते हैं। इन्हें गैस को पोटैशियम डाइक्रोमेट युक्त सल्फ्यूरिक अम्ल के जलीय विलयन में से प्रवाहित कर दूर किया जा सकता है।

2. डाइनाइट्रोजन गैस को अमोनियम डाइक्रोमेट के तापीय अपघटन से भी प्राप्त किया जा सकता है।

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

3. अति शुद्ध अवस्था में नाइट्रोजन सोडियम या बेरियम एजाइड के तापीय अपघटन से भी प्राप्त की जा सकती है।

$$Ba\,(N_3)_2 \longrightarrow Ba + 3\,N_2$$

प्रश्न 6. अमोनिया का औद्योगिक उत्पादन कैसे किया जाता है?

हल अमोनिया का औद्योगिक उत्पादन नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन से हैबर प्रक्रम द्वारा किया जाता है।

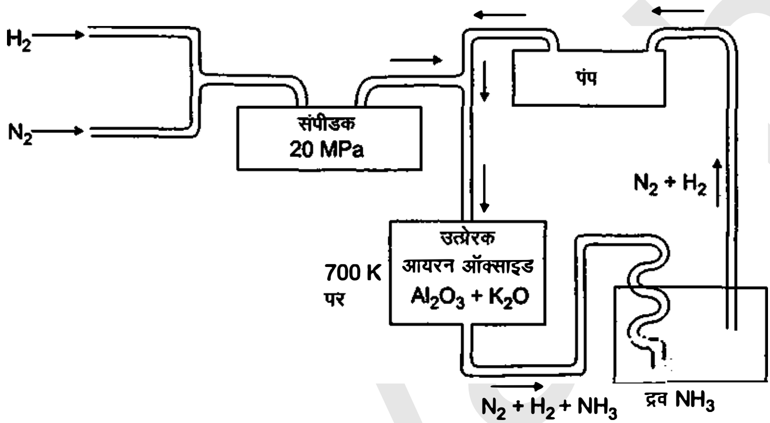
$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \underset{}{\overset{Fe_2O_3/K_2O \text{ और } Al_2O_3,\ 700\,K,\ 200 \text{ वायुमंडल}}{\rightleftharpoons}} 2\,NH_3(g)$$

$$\Delta_f H^\circ = -46.1\,kJ\,mol^{-1}$$

ला-शातेलिए सिद्धांत के अनुसार, उच्च दाब अमोनिया निर्मित करने के लिए अनुकूल होता है। अमोनिया के उत्पादन के लिए अनुकूलतम परिस्थितियाँ इस प्रकार हैं

eVidyarthi

1. ताप ~700 K
2. दाब ~200×10^5 Pa (या 200 वायुमण्डल)
3. उत्प्रेरक ~Fe_2O_3
4. वर्धक ~K_2O और Al_2O_3



अमोनिया उत्पादन के लिए प्रवाह चित्र

प्रश्न 7. उदाहरण देकर समझाइये कि कॉपर धातु HNO_3 के साथ अभिक्रिया करके किस प्रकार भिन्न उत्पाद दे सकती है?

हल कॉपर धातु की HNO_3 के साथ अभिक्रिया के उत्पाद, प्रयुक्त HNO_3 की प्रयोग की जाने वाली सान्द्रता पर निर्भर करते हैं।

(i) कॉपर धातु, तनु HNO_3 के साथ अभिक्रिया करके नाइट्रोजन (II) ऑक्साइड देता है।

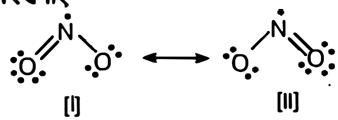
$$3Cu + 8HNO_3 \text{ (तनु)} \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

(ii) कॉपर धातु, सान्द्र HNO_3 के साथ अभिक्रिया करके नाइट्रोजन (IV) ऑक्साइड या नाइट्रोजन डाइऑक्साइड (NO_2) देता है।

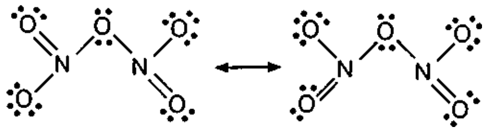
$$Cu + 4HNO_3 \text{ (सान्द्र)} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

प्रश्न 8. NO_2 तथा N_2O_5 की अनुनादी संरचनाओं को लिखिए।

हल NO_2 की अनुनादी संरचनाएँ

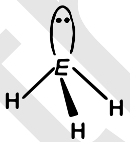


N_2O_5 की अनुनादी संरचनाएँ



प्रश्न 9. **HNH कोण का मान, HPH, HAsH तथा HSbH कोणों की अपेक्षा अधिक क्यों है?**

हल वर्ग-15 के हाइड्राइडों में केन्द्रीय परमाणु *E* (जहाँ *E* = N, P, As, Sb, Bi) sp^3 -संकरित है। वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर इसकी विद्युतऋणात्मकता घटती है परन्तु आकार बढ़ता है। जिससे केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर बन्धन इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण बलों में निरन्तर कमी आती है। इस प्रकार वर्ग के नीचे जाने पर आबन्ध कोण घटता जाता है।



अणु	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
आबन्ध कोण	107.8°	93.6°	91.8°	91.3°	90°

प्रश्न 10. **$R_3P{=}O$ पाया जाता है जबकि $R_3N{=}O$ नहीं, क्यों (*R* = ऐल्किल समूह)?**

हल नाइट्रोजन ऑक्सीजन के साथ $d\pi-p\pi$ बन्ध नहीं बना पाता है क्योंकि इसके संयोजकता कोश में *d*-कक्षक अनुपस्थित होते हैं। अतः इसकी सहसंयोजकता 3 तक सीमित है। परन्तु, $R_3N{=}O$ में नाइट्रोजन की संयोजकता 5 होनी चाहिये। अतः यह यौगिक नहीं पाया जाता। फॉस्फोरस में *d*-कक्षक उपस्थित होता है जिसके कारण यह $d\pi - p\pi$ बन्ध बना सकता है तथा अपनी सहसंयोजकता 4 से अधिक दिखा सकता है। अतः, फॉस्फोरस $R_3P{=}O$ बनाता है जिसमें इसकी सहसंयोजकता 5 है।

प्रश्न 11. **समझाइए कि क्यों NH_3 क्षारकीय है जबकि BiH_3 केवल दुर्बल क्षारक है।**

हल नाइट्रोजन का आकार बिस्मथ की तुलना में कम होता है (परमाणु त्रिज्याएँ : N = 70 pm, Bi = 148 pm)। जिसके कारण बिस्मथ परमाणु की तुलना में नाइट्रोजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉनों का घनत्व अधिक होता है। इसका अर्थ है कि BiH_3 की तुलना में NH_3 की इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति अधिक है। अतः अमोनिया क्षारकीय है जबकि BiH_3 केवल दुर्बल क्षारक है।

प्रश्न 12. नाइट्रोजन द्विपरमाणुक अणु के रूप में पाया जाता है तथा फॉस्फोरस P_4 के रूप में। क्यों?

हल नाइट्रोजन छोटे आकार, उच्च विद्युतऋणात्मकता के कारण स्वयं के साथ $p\pi - p\pi$ बहुआबन्ध बनाती है। अतः यह दो परमाणुओं के बीच एक त्रिबन्ध के साथ एक द्विपरमाणुक अणु रूप में पाया जाता है। परंतु फॉस्फोरस का आकार बड़ा है तथा विद्युतऋणात्मकता का मान कम है। अतः यह $p\pi - p\pi$ बहुआबन्ध न बनाकर केवल एकल बन्ध बनाता है। इस प्रकार तत्व रूप में फॉस्फोरस, P_4 अणु के रूप में पाया जाता है।

प्रश्न 13. श्वेत फॉस्फोरस तथा लाल फॉस्फोरस के गुणों की मुख्य भिन्नताओं को लिखिए।

हल श्वेत फॉस्फोरस तथा लाल फॉस्फोरस के गुणों में अन्तर

क्र. सं.	श्वेत (पीला) फॉस्फोरस	लाल फॉस्फोरस
1.	यह एक पारभासी श्वेत मोमी ठोस है।	यह कठोर और क्रिस्टलीय ठोस है।
2.	इसकी गंध लहसुन के समान है।	यह गंधहीन है।
3.	यह विषैला है।	यह विषैला नहीं है।
4.	यह बहुत अधिक क्रियाशील है।	इसकी क्रियाशीलता कम है।
5.	P_4 अणु, दुर्बल वान्डरवाल्स बलों के द्वारा जुड़े हैं।	P_4 अणु, शृंखला के रूप में सहसंयोजी आबन्ध से जुड़े है।
6.	श्वेत फॉस्फोरस अंधेरे में दीप्त होता है। (रसोसंदीप्ति)	यह अंधेरे में दीप्त नहीं होता है।
7.	इसका ज्वलन ताप कम है (303 K)। अतः आसानी से वायु में जलता है।	इसका ज्वलन ताप उच्च है (543 K)। अतः आसानी से वायु में नहीं जलता है।
8.	क्लोरीन में आसानी से जलकर PCl_3 और PCl_5 बनाता है।	केवल गर्म करने पर क्लोरीन से संयोग करता है।
9.	CS_2 में विलेय है।	CS_2 में अविलेय है।

प्रश्न 14. फॉस्फोरस की तुलना में नाइट्रोजन शृंखलन गुणों को कम प्रदर्शित करता है, क्यों?

हल N—N बन्ध, एक P—P बन्ध की तुलना में दुर्बल होता है क्योंकि इसमें आबन्धी इलेक्ट्रॉनों में उच्च अन्तरा इलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण के कारण बन्ध लम्बाई कम है। परिणामतः नाइट्रोजन में फॉस्फोरस के अपेक्षाकृत शृंखलन प्रवत्ति कम है।

प्रश्न 15. H_3PO_3 की असमानुपातन अभिक्रिया दीजिए।

हल ऑर्थोफॉस्फोरस अम्ल गर्म करने पर असमानुपातित होकर आर्थोफॉस्फोरिक अम्ल तथा फॉस्फीन देता है।

$$\underset{\text{ऑर्थो फॉस्फोरस अम्ल}}{4\overset{+3}{H_3PO_3}} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{ऑर्थो फॉस्फोरिक अम्ल}}{3\overset{+5}{H_3PO_4}} + \underset{\text{फॉस्फीन}}{\overset{-3}{PH_3}}$$

प्रश्न 16. क्या PCl_5 ऑक्सीकारक और अपचायक दोनों कार्य कर सकता है तर्क दीजिए।

हल PCl_5 में, P की ऑक्सीकरण संख्या + 5 है जो अधिकतम है। इसे यह और नहीं बढ़ा सकता। अतः, PCl_5 अपचायक का कार्य नहीं कर सकता है। परंतु यह अपनी ऑक्सीकरण संख्या + 5 से घटाकर + 3 कर सकता है अतः यह ऑक्सीकारक का कार्य कर सकता है।
उदाहरण

$$2\,Ag + \overset{+5}{PCl_5} \longrightarrow 2AgCl + \overset{+3}{PCl_3}$$

$$Sn + 2\overset{+5}{PCl_5} \longrightarrow SnCl_4 + 2\overset{+3}{PCl_3}$$

प्रश्न 17. O, S, Se, Te और Po को इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्था, तथा हाइड्राइड निर्माण के सन्दर्भ में आवर्त सारणी के एक ही वर्ग में रखने का तर्क दीजिए।

हल **इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** ऊपर दिये गये तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न प्रकार हैं।

तत्व	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	ऑक्सीकरण अवस्था
$_8O$	[He] $2s^2\,2p^4$	−2, −1, 1
$_{16}S$	[Ne] $3s^2\,3p^4$	− 2, + 2, + 4, + 6
$_{34}Se$	[Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^4$	− 2, + 2, + 4, + 6
$_{52}Te$	[Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^4$	− 2, + 2, + 4, + 6
$_{84}Po$	[Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^4$	+2, + 4

इन सभी तत्वों के बाह्य कोश का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास समान (ns^2np^6) है। अतः इनको वर्ग-16 में एक दूसरे के साथ रखना उचित है।

ऑक्सीकरण अवस्था ऑक्सीकरण अवस्थायें भी ऊपर सारणी में दी गई है। वर्ग-16 के सभी तत्वों की सामान्य ऑक्सीकरण संख्या −2 है। S, Se और Te, +4 और + 6 ऑक्सीकरण अवस्थायें, Po, + 4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। *d*-कक्षकों की अनुपस्थिति के कारण ऑक्सीजन +4 और +6 ऑक्सीकरण अवस्थायें नहीं दर्शाती है। अतः इन सभी का स्थान वर्ग-16 में उचित है।

हाइड्राइडों का बनना ये सभी तत्व H_2E (E = O, S, Se, Te, Po) प्रकार के हाइड्राइड बनाते हैं। **उदाहरण** H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te तथा H_2Po जल के अतिरिक्त सभी हाइड्राइड अपचायक गुण वाले होते हैं। इनका अम्लीय गुण H_2O से H_2Te तक बढ़ता है परंतु वर्ग में नीचे जाने पर तापीय स्थायित्व में कमी आती है।

उपरोक्त समानताओं के आधार पर भी इन तत्वों को वर्ग -16 में रखना उचित है।

प्रश्न 18. क्यों डाइऑक्सीजन एक गैस है जबकि सल्फर एक ठोस है?

हल लघु आकार वाले ऑक्सीजन अणु में अन्तरा इलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण के कारण O—O आबन्ध, S—S आबन्ध की तुलना में दुर्बल होता है। उच्च विद्युतऋणात्मकता और आकार छोटा होने के कारण, ऑक्सीजन $p\pi - p\pi$ बहुआबन्ध बनाती है। अतः यह द्विपरमाणुक अणु के रूप में विद्यमान है जो एक-दूसरे से दुर्बल वाण्डर वाल्स बलों द्वारा जुड़े होते हैं। इस प्रकार ऑक्सीजन कमरे के ताप पर गैस रूप में उपस्थित है। सल्फर की $p\pi - p\pi$ बहुआबन्ध बनाने की प्रवृत्ति कम है। परमाणु आकार बड़ा तथा कम विद्युतऋणात्मकता होने के कारण यह मजबूत S—S एकल आबन्ध बनाती है। यही कारण है कि सल्फर शृंखलन गुण दर्शाती है तथा बहुपरमाणुक अणु S_8 रूप में विद्यमान होती है। अतः सल्फर कमरे के ताप पर ठोस रूप में विद्यमान होती है।

प्रश्न 19. यदि $O \to O^-$ तथा $O \to O^{-2}$ के इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान पता हो, जो क्रमशः 141 तथा 702 kJ mol^{-1} है, आप कैसे स्पष्ट कर सकते हैं कि O^{2-} स्पीशीज़ वाले ऑक्साइड अधिक बनते हैं न कि O^- वाले?

हल प्रश्नानुसार,

$$O + e^- \longrightarrow O^-, \qquad \Delta e_g H = -141 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$O + 2e^- \longrightarrow O^{2-}, \qquad \Delta e_g H = +702 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ऊपर दिये गये आँकड़ों से स्पष्ट है कि एक संयोजी ऋणायन (O^-) बनने की तुलना में द्विसंयोजी ऋणायन (O^{2-}) बनने में अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। (एकसंयोजी ऋणायन बनने में ऊर्जा मुक्त होती है।) परंतु O^{2-} स्पीशीज़ वाले ऑक्साइड जैसे Na_2O, K_2O आदि संख्या में अधिक है। इसका कारण यह है कि एक संयोजी ऋणायन वाले ऑक्साइडों की तुलना में द्विसंयोजी ऋणायन वाले ऑक्साइडों में प्रबल वैद्युत आकर्षण बलों के कारण क्रिस्टल जालक अधिक स्थायी है।

प्रश्न 20. कौन-से एरोसोल्स ओजोन का क्षय करते हैं?

हल क्लोरोफ्लुओरो कार्बन या फ्रीऑन, नाइट्रोजन और सल्फर के ऑक्साइड आदि ओजोन से अभिक्रिया करके इसका क्षय करते हैं।

प्रश्न 21. संस्पर्श प्रक्रम द्वारा H_2SO_4 के उत्पादन का वर्णन कीजिए।

हल सल्फ्यूरिक अम्ल का उत्पादन (संस्पर्श प्रक्रम)

यह निम्न चरणों में सम्पन्न होता है।

(i) **सल्फर डाइऑक्साइड का बनना** सल्फर तथा सल्फाइड अयस्कों को वायु में जलाकर SO_2 प्राप्त करते है।

$$S_8 + 8O_2 \longrightarrow 8SO_2$$

$$4\,FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8SO_2$$

(ii) **सल्फर डाइऑक्साइड का सल्फर ट्राइऑक्साइड में ऑक्सीकरण**

$$2\,SO_2\,(g) + O_2(g) \underset{1.5-2\text{ atm}}{\overset{400-450°C,}{\rightleftharpoons}} 2\,SO_3\,(g) + \text{उष्मा}$$

यह संस्पर्श का मुख्य पद है।

SO_3 की उच्च लब्धि के लिए आवश्यक स्थितियाँ निम्न हैं

ताप – 720 K

दाब – 1.5 से 2 bar

उत्प्रेरक वेनेडियम पेन्टाऑक्साइड, V_2O_5 या Pt एसबेस्टॉस

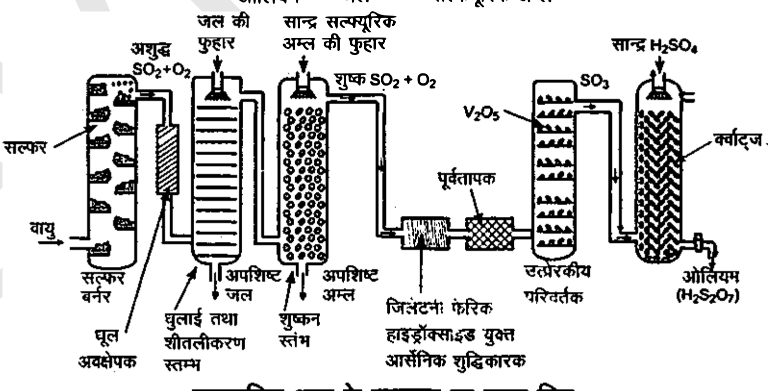
(iii) **SO_3 का H_2SO_4 में परिवर्तन** SO_3 को सल्फ्यूरिक अम्ल में अवशोषित करके ओलियम ($H_2S_2O_7$) प्राप्त करते हैं।

$$SO_3 + H_2SO_4(\text{सान्द्र}) \longrightarrow \underset{\text{ओलियम या पायरोसल्फ्यूरिक अम्ल}}{H_2S_2O_7}$$

SO_3 का जल में अवशोषण उच्च ऊष्माक्षेपी है तथा अम्ल कणों से युक्त धुंध बनती हैं जिससे संयंत्र का संचालन कठिन हो जाता है।

(iv) **ओलियम का तनुकरण तथा H_2SO_4 का उत्पादन** जल द्वारा ओलियम का तनुकरण करके वांछित सान्द्रता वाला सल्फ्यूरिक अम्ल प्राप्त कर लिया जाता है।

$$\underset{\text{ओलियम}}{H_2S_2O_7} + \underset{\text{जल}}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{सल्फ्यूरिक अम्ल}}{2H_2SO_4}$$



सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन का प्रवाह चित्र

प्रश्न 22. SO_2 किस प्रकार से एक वायु प्रदूषक है?

हल निम्न हानिकारक प्रभावों के कारण SO_2 एक वायु प्रदूषक है

(i) SO_2 श्वसन नली में जलन उत्पन्न करने वाली गैस है। 5 ppm की सान्द्रता में भी यह गले तथा आँखों में जलन करती है। इसके कारण कफ तथा आँखों में लाली तथा आँसू आते हैं। यह स्वर यंत्र को भी प्रभावित करती है तथा इसके कारण दम घुटने जैसी स्थिति आ जाती है।

(ii) कम सान्द्रता में भी यह पौधों के लिए हानिकारक है। यह क्लोरोफिल बनने की प्रक्रिया को मंद करती है। पत्तियों का कटना फटना तथ. हरे रंग का क्षय (क्लोरोसिस) इसके कारण है।

(iii) SO_2 वायु में उपस्थित नमी से क्रिया करके सल्फ्यूरस अम्ल बनाती है जो अम्ल वर्षा का कारण है। यह इमारतों के संगमरमर को नष्ट करती है तथा पौधों, जानवरों तथा मनुष्यों में अनेक रोग उत्पन्न करती है।

प्रश्न 23. हैलोजन प्रबल ऑक्सीकारक क्यों होते हैं?

हल एक इलेक्ट्रॉन तत्काल प्रतिग्रहण कर लेने की प्रवृत्ति के कारण हैलोजनों की प्रबल ऑक्सीकारक प्रकृति होती है। कम आबन्ध वियोजन एन्थैल्पी, उच्च विद्युतऋणात्मकता तथा अधिक ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि के कारण हैलोजन प्रबलता से इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति रखते हैं।

$$X + e^- \longrightarrow X^-$$

इस प्रकार ये एक अच्छे ऑक्सीकारक है।

प्रश्न 24. स्पष्ट कीजिए कि फ्लुओरीन केवल एक ही ऑक्सी-अम्ल, HOF क्यों बनाता है?

हल उच्च विद्युतऋणात्मकता, छोटे आकार तथा *d*-कक्षकों की अनुपस्थिति के कारण फ्लुओरीन ऑक्सी-अम्लों में केवल +1 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाती है। यह अन्य सदस्यों की तरह +3, + 5 और +7 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित नहीं करती। यही कारण है कि अन्य हैलोजनों की अपेक्षा यह केवल एकमात्र ऑक्सीअम्ल HOF बनाती है। HOFO, $HOFO_2$ और $HOFO_3$ नहीं।

प्रश्न 25. व्याख्या कीजिए कि क्यों लगभग एक समान विद्युतऋणात्मकता होने के पश्चात् भी नाइट्रोजन हाइड्रोजन आबन्ध निर्मित करता है जबकि क्लोरीन नहीं।

हल नाइट्रोजन तथा क्लोरीन दोनों की विद्युतऋणात्मकता समान (3.0) है। परंतु नाइट्रोजन हाइड्रोजन आबन्ध निर्मित करता है जबकि क्लोरीन नहीं। इसका कारण यह है कि नाइट्रोजन परमाणु का आकार क्लोरीन की तुलना में छोटा है।

(परमाणु त्रिज्याएँ : N = 70 pm, Cl = 90 pm)। अतः Cl—H आबन्ध में Cl की तुलना में, N—H आबन्ध में N अधिक ध्रुवणन उत्पन्न करता है। अतः जिसके कारण नाइट्रोजन हाइड्रोजन आबन्ध बनाता है, क्लोरीन नहीं।

प्रश्न 26. ClO_2 के दो उपयोग लिखिए।

हल (i) इसका उपयोग कागज तथा टैक्सटाइल (कपड़ा) उद्योग में विरंजक के रूप में होता है।
(ii) पीने के जल को निर्जम (जीवाणुरहित) बनाने में इसका उपयोग किया जाता है।

प्रश्न 27. हैलोजन रंगीन क्यों होते हैं?

हल हैलोजन दृश्य प्रक्षेत्र से विकिरणों का अवशोषण करने के कारण रंगीन होते हैं। इनके बाह्यतम कोश के इलेक्ट्रॉन, विकिरणों का अवशोषण करके उत्तेजित होकर उच्च ऊर्जा स्तर में चले जाते हैं। विकिरण के भिन्न-भिन्न क्वांटम अवशोषित करने के कारण वे अलग-अलग रंग प्रदर्शित करते हैं।

उदाहरण फ्लुओरीन–पीला, क्लोरीन-हरापन लिए पीला, ब्रोमीन-लाल तथा आयोडीन-बैंगनी।

प्रश्न 28. जल के साथ F_2 तथा Cl_2 की अभिक्रियाएँ लिखिए।

हल (i) फ्लुओरीन जल से अभिक्रिया करके ऑक्सीजन तथा ओजोन उत्पन्न करती है।

$$2F_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4HF(aq) + O_2(g)$$

$$3F_2(g) + 3H_2O(l) \longrightarrow 6HF(aq) + O_3(g)$$

(ii) क्लोरीन सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में जल से अभिक्रिया करके नवजात ऑक्सीजन उत्पन्न करती है।

$$Cl_2 + H_2O \xrightarrow{\text{सूर्य का प्रकाश}} 2HCl + [O]$$

प्रश्न 29. आप HCl से Cl_2 तथा Cl_2 से HCl कैसे प्राप्त करोंगे? केवल अभिक्रियाएँ दीजिए।

हल (i) **हाइड्रोजन क्लोराइड से क्लोरीन का निर्माण** सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को मैंगनीज डाइऑक्साइड के साथ गर्म करके क्लोरीन गैस बनाई जाती है।

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

(ii) **क्लोरीन से हाइड्रोजन क्लोराइड का निर्माण** सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरीन जल से अभिक्रिया करके HCl बनाती है।

$$Cl_2 + H_2O \xrightarrow{\text{सूर्य का प्रकाश}} 2HCl + O_2$$

प्रश्न 30. एन–बार्टलेट Xe तथा PtF_6 के बीच अभिक्रिया कराने के लिए कैसे प्रेरित हुए?
Xe तथा O_2 (आण्विक O_2) की प्रथम आयनन एन्थैल्पी लगभग समान हैं।

हल एन-बार्टलेट ने निम्न अभिक्रिया द्वारा एक लाल रंग के यौगिक $O_2^+[PtF_6]^-$ को बनाने में सफलता प्राप्त की

$$O_2(g) + PtF_6(g) \longrightarrow O_2^+[PtF_6]^-$$

उन्होंने अनुभव किया कि ऑक्सीजन और जिनॉन की प्रथम आयनन एन्थैल्पी लगभग समान हैं।

$$O_2 \text{ की } IE_1 = 1175 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$Xe \text{ की } IE_1 = 1170 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इससे उन्होंने $O_2^+ [PtF_6]^-$ जैसा ही जिनॉन का यौगिक बनाने पर विचार किया तथा Xe और PtF_6 को मिलाकर लाल रंग के एक दूसरे यौगिक $Xe^+PtF_6^-$ के विरचन में सफलता प्राप्त की।

$$Xe + PtF_6 \xrightarrow{278K} Xe^+ [PtF_6]^-$$

प्रश्न 31. निम्नलिखित अणुओं में फॉस्फोरस की ऑक्सीकरण अवस्थायें क्या हैं?

(i) H_3PO_3 (ii) PCl_3 (iii) Ca_3P_2

(iv) Na_3PO_4 (v) POF_3

हल माना फॉस्फोरस की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

(i) H_3PO_3 $(3 \times + 1) + x + (3 \times - 2) = 0$

$x = + 3$

(ii) PCl_3 $x + (3 \times - 1) = 0$

$x = + 3$

(iii) Ca_3P_2 $(3 \times + 2) + 2x = 0$

$x = - 3$

(iv) Na_3PO_4 $(3 \times 1) + x + (4 \times - 2) = 0$

$x = + 5$

(v) POF_3 $x + (-2) + (3 \times - 1) = 0$

$x = + 5$

प्रश्न 32. निम्नलिखित के लिए संतुलित समीकरण दीजिए।

(i) जब NaCl को MnO_2 की उपस्थिति में सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म किया जाता है।

(ii) जब क्लोरीन गैस को NaI के जलीय विलयन में से प्रवाहित किया जाता है।

हल (i) $NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl] \times 4$ ...(i)

$4HCl + MnO_2 \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$ ...(ii)

सम्पूर्ण अभिक्रिया

$$4 NaCl + MnO_2 + 4H_2SO_4 \longrightarrow MnCl_2 + 4NaHSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$$

(ii) $Cl_2 + 2NaI \longrightarrow 2NaCl + I_2$

प्रश्न 33. जीनॉन फ्लुओराइड, XeF_2, XeF_4 तथा XeF_6 कैसे बनाए जाते हैं?

हल विभिन्न प्रायोगिक परिस्थितियों में जीनॉन और फ्लुओरीन की प्रत्यक्ष क्रिया द्वारा तीन प्रकार के जीनॉन फ्लुओराइड प्राप्त किये जाते हैं।

eVidyarthi

(i) **XeF_2** $\quad Xe(g) + F_2(g) \xrightarrow{673K;\ 1bar} XeF_2(s)$

जीनॉन आधिक्य में $\quad$ फ्लुओरीन $\quad\quad$ जीनॉन डाइफ्लुओराइड

(ii) **XeF_4** $\quad Xe(g) + 2F_2(g) \xrightarrow{873K;\ 7bar} XeF_4(s)$

(1 भाग) $\quad$ (5 भाग) $\quad\quad$ जीनॉन

ट्रेट्राफ्लुओराइड

(iii) **XeF_6** $\quad Xe(g) + 3F_2(g) \xrightarrow{573K;\ 60-70\ bar} XeF_6(s)$

(1 भाग) $\quad$ (20 भाग) $\quad\quad$ जीनॉन हेक्साफ्लुओराइड

प्रश्न 34. किस उदासीन अणु के साथ ClO^- समइलेक्ट्रॉनी है? क्या एक अणु लुईस क्षारक है?

हल ClO^- में $(17 + 8 + 1 = 26)$ 26 इलेक्ट्रॉन हैं, यह दो उदासीन अणुओं के साथ समइलेक्ट्रॉनी है। ये हैं (i) ऑक्सीजन डाइफ्लुओराइड, OF_2 (ii) क्लोरीन फ्लुओराइड, ClF इनमें से ClF लुईस क्षारक है क्योंकि यह और अधिक फ्लुओरीन के परमाणुओं को इलेक्ट्रॉन दान कर सकता है।

प्रश्न 36. निम्नलिखित प्रत्येक समुच्चय को सामने लिखे गुणों के अनुसार सही क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

(i) F_2, Cl_2, Br_2, I_2 — **आबन्ध वियोजन एन्थैल्पी बढ़ते क्रम में**

(ii) HF, HCl, HBr, HI — **अम्ल सामर्थ्य बढ़ते क्रम में**

(iii) $NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3$ — **क्षारक सामर्थ्य बढ़ते क्रम में**

हल (i) I_2 (151.1 $kJmol^{-1}$) < F_2 (158.8 kJ mol^{-1}) < Br_2 (192.8 kJ mol^{-1}) < Cl_2 (242.6 kJ mol^{-1})

$\xrightarrow{\hspace{4cm}}$

सआबन्ध वियोजन एन्थैल्पी (kJmol ¹ में) बढ़ते क्रम में

eVidyarthi

(ii) $\xrightarrow[\text{अम्ल सामर्थ्य बढ़ते क्रम में}]{HF < HCl < HBr < HI}$

(iii) $\xrightarrow[\text{क्षारक सामर्थ्य बढ़ते क्रम में}]{BiH_3 < SbH_3 < AsH_3 < PH_3 < NH_3}$

प्रश्न 37. **निम्नलिखित में कौन-सा एक यौगिक अस्तित्व में नहीं है?**

(i) $XeOF_4$ (ii) NeF_2

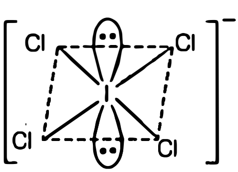
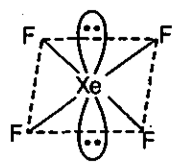
(iii) XeF_2 (iv) XeF_6

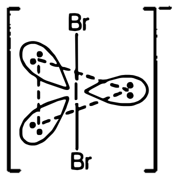
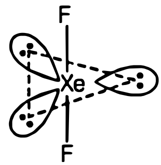
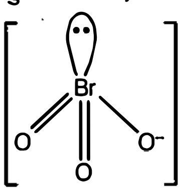
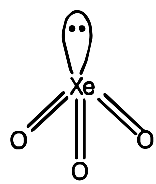
हल निऑन की उच्च आयनन एन्थैल्पी ($2080\ kJ\ mol^{1}$) के कारण, NeF_2 का अस्तित्व नहीं है। जीनॉन की आयनन एन्थैल्पी ($1170\ kJ\ mol^{1}$) कम है। अतः इसके यौगिक $XeOF_4$, XeF_2 तथा XeF_6 अस्तित्व में है।

प्रश्न 38. **उस उत्कृष्ट गैस स्पीशीज़ का सूत्र देकर संरचना की व्याख्या कीजिए जोकि निम्न के साथ सम संरचनीय है**

(i) ICl_4^- (ii) IBr_2^- (iii) BrO_3^-

हल

क्र.सं.		दी गई स्पीशीज़		समसंरचनीय उत्कृष्ट गैस स्पीशीज़
(i)	(a)	ICl_4^-	(a)	XeF_4
	(b)	वर्ग समतलीय संरचना	(b)	वर्ग समतलीय संरचना
	(c)	संयोजी इलेक्ट्रॉन = 36	(c)	संयोजी इलेक्ट्रॉन = 36
	(d)	I के साथ 2 एकाकी तथा 4 बन्धन इलेक्ट्रॉन युग्म	(d)	Xe के साथ 2 एकाकी तथा 4 बन्धन इलेक्ट्रॉन युग्म
	(e)	संरचना 	(e)	संरचना 
(ii)	(a)	IBr_2^-	(a)	XeF_2
	(b)	रेखीय	(b)	रेखीय
	(c)	संयोजी इलेक्ट्रॉन = 22	(c)	संयोजी इलेक्ट्रॉन = 22
	(d)	3 एकाकी युग्म तथा 2 बन्धन युग्म	(d)	3 एकांकी युग्म तथा 2 बन्धन युग्म

	(e)	संरचना 	(e)	संरचना 
(iii)	(a)	BrO_3^-	(a)	XeO_3
	(b)	पिरैमिडी	(b)	पिरैमिडी
	(c)	संयोजी इलेक्ट्रॉन = 26	(c)	संयोजी इलेक्ट्रॉन = 26
	(d)	3 बन्धन युग्म तथा 1 एकांकी युग्म	(d)	3 बन्धन युग्म तथा 1 एकाकी युग्म
	(e)	संरचना 	(e)	संरचना 

प्रश्न 39. उत्कृष्ट गैसों के परमाण्विक आकार संगत आर्वत में तुलनात्मक रूप से बड़े क्यों होते हैं?

हल उत्कृष्ट गैसों के परमाण्विक आकार तुलनात्मक रूप से बड़े होते हैं क्योंकि इनकी त्रिज्याएँ, वाण्डरवाल्स त्रिज्याएँ होती हैं जिनका मान सहसंयोजी त्रिज्याओं तथा धात्विक त्रिज्याओं से अपेक्षाकृत अधिक होता है। जबकि एक ही आवर्त में दूसरे सदस्यों की त्रिज्याएं सहसंयोजक त्रिज्याएँ या धात्विक त्रिज्याएँ होती हैं जिनका मान कम होता है।

प्रश्न 40. निऑन तथा आर्गन गैसों के उपयोग सूचीबद्ध कीजिए।

हल निऑन के उपयोग

1. इसका उपयोग विसर्जन ट्यूब तथा प्रदीप्त बल्बों में विज्ञापन प्रदर्शन हेतु किया जाता है।
2. निऑन बल्बों का उपयोग वनस्पति उद्यान तथा ग्रीन हाऊस में किया जाता है।
3. निऑन का उपयोग वोल्टेज रेग्युलेटर और सूचकों में किया जाता है।

आर्गन के उपयोग

1. आर्गन विद्युत बल्ब को भरने में प्रयुक्त की जाती है।
2. इसका उपयोग उच्च ताप धातुकर्मीय प्रक्रमों में अक्रिय वातावरण उत्पन्न करने में किया जाता है।
3. प्रयोगशाला में इसका उपयोग वायु सुग्राही पदार्थों के प्रबन्धन में भी किया जाता है।